

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA
ESCOLA POLITÉCNICA

ANTONIO CARLOS STRABELLI JUNIOR

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE
ELETROPOLIMENTO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS DE TUBOS
DE AÇO INOXIDÁVEL

São Paulo

2014

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

ANTONIO CARLOS STRABELLI JUNIOR

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE
ELETROPOLIMENTO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS DE
TUBOS DE AÇO INOXIDÁVEL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado para obtenção do bacharelado em engenharia metalúrgica na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, área de engenharia metalúrgica e de materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros

Co-orientadora: Dra. Clarice Terui Kunioshi

São Paulo

2014

Dedico a Deus que me deu forças para a conclusão desta caminhada, a minha família, a Daiana, amigos, funcionários e professores da Escola Politécnica da USP.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece:

- À Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros, pela paciência na orientação deste trabalho, e, sobretudo, pelas palavras de incentivo e de amizade durante toda a minha graduação.
- À Dra. Clarice Terui Kunioshi, pela orientação deste trabalho, pela grande oportunidade que tive em fazer parte das pesquisas no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) durante estes quase quatro anos e em especial, pela amizade, confiança e respeito à minha pessoa.
- Ao CTMSP, que possibilitou a realização deste estudo, em particular o Laboratório de Desenvolvimento de Instrumentação e Combustível Nuclear (LADICON).
- Ao Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli/USP).
- Ao técnico Sr. Antônio Lívio da Silva Nunes, pela grande ajuda nos ensaios laboratoriais, pelos momentos de risos e pelo entusiasmo contagiate.
- Aos alunos de pós-graduação Sr. José Wilmar Calderón Hernández e Sr. Duberney Hincapié Ladino, pela ajuda nos ensaios potenciodinâmicos, risadas e xícaras de café
- Ao técnico Mario Guilherme Pedroni.
- Ao Eng. Renato Rezende.
- Aos funcionários do LADICON.
- Ao técnico Rafael Rocha Maia do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

(Albert Einstein)

RESUMO

A necessidade em se implantar uma etapa industrial de eletropolimento de varetas combustíveis pela Marinha do Brasil resultou na criação de um maquinário específico para tal atividade, culminando na necessidade de se determinar as condições ótimas de funcionamento deste, de modo que as varetas combustíveis de aço UNS S34800 pudessem ser polidas quimicamente e, se possível, viessem a adquirir maior resistência à corrosão por pite.

Estudos de diferença de potencial entre os eletrodos da célula eletrolítica da máquina e de tempos de exposição das varetas ao eletrólito, solução composta de ácido sulfúrico e fosfórico, resultaram em medições de perda de massa, rugosidade e ensaios potenciodinâmicos de modo a determinar a melhor condição de eletropolimento entre algumas previamente selecionadas.

Os procedimentos de eletropolimento aplicados, dependendo dos parâmetros, foram capazes de diminuir a rugosidade, mas não modificaram a resistência à corrosão por pite.

Palavras chave: eletropolimento, aço inoxidável, varetas combustível, rugosidade, corrosão por pite

ABSTRACT

The Brazilian Navy aim in set an industrial electropolishing of fuel rods resulted in the creation of a specific machine for this step, carrying to the necessity to establish an optimal operational condition for this process, in a way that the fuel rods, made of stainless steel UNS S34800, might be chemically polished and also reach an improvement at their pitting corrosion resistance.

Studies in potential difference between electrodes of the machine's electrolytic cell and times of exposition of rods into the electrolyte, solution made of sulfuric and phosphoric acids, resulted in measures of weight loss, rugosity and potentiodynamic tests in a way to choose the best condition between a group that had already being previously selected.

The procedures for electropolishing applied, depending on the parameters were used, were able to decrease the roughness, but did not modify the resistance to pitting corrosion.

Keywords: electropolishing, stainless steel, fuel rods, rugosity, pitting corrosion

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Superfície eletropolida apresentando característica de espelho. (Lee e Lai, 2003)</i>	17
<i>Figura 2: Configuração do eletropolimento e as reações no ânodo. Adaptado de (Durney, 1984, p.112)</i>	19
<i>Figura 3: Curva de tensão voltaga em função da densidade de corrente aplicada na célula composta por dois eletrodos de cobre imersos em eletrólito de 900 g/L de ácido ortofosfórico. Adaptado de (Tegart, 1959, p. 3)</i>	20
<i>Figura 4: Eletropolimento: a) Perfil original de um ânodo de cobre, o qual foi mecanicamente usinado, obtendo perfil triangular. b) Anodo após eletropolimento em região de dissolução anódica sem ocorrência de abrillantamento. c) Anodo após eletropolimento realizado no platô de corrente limite, demonstrando o nivelamento do perfil e o abrillantamento da superfície. Fonte: (Landolt, 1987)</i>	21
<i>Figura 5: Diferentes espessuras da camada líquida na superfície metálica</i>	23
<i>Figura 6: Gráfico das diferentes densidades de corrente limite anódicas para com diferentes concentrações de ácido ortofosfórico em uma mesma temperatura, tendo cobre como ânodo. Adaptado de (Tegart, 1959, p. 10)</i>	26
<i>Figura 7: Curva de polarização característica de aço inoxidável. Modificado de (Lee e Lai, 2003)</i>	28
<i>Figura 8: Liberação de gás oxigênio na superfície do anodo e gás hidrogênio na superfície do catodo. Em detalhes, observa-se um sistema onde se vê um tubo (anodo) com inserção de um catodo dentro deste. Adaptado de (Lee, 2000)</i>	29
<i>Figura 9:Curva de polarização de eletrodo, característica de metal passivado em ensaio potenciodinâmico. Adaptado de (Revie e Uhlig, 2011, p. 158)</i>	32
<i>Figura 10: Efeito da temperatura sobre o potencial de pite (Ep), em milivolts do eletrodo de calomelano saturado (mV(ECS)) de aço 304 em solução de 0,1 M NaCl com diferentes concentrações de enxofre. Adaptado de (Revie e Uhlig, 2011, p. 159)</i>	33
<i>Figura 11: Variação dos principais elementos químicos em diferentes seções de um aço inoxidável austenítico. O óxido representa a composição do filme passivo que se forma em regiões de alto potencial de passivação em</i>	

<i>solução de 0,1 M de HCl + 0,4 M de NaCl. A interface corresponde à porção do aço que se mantém próxima à camada passiva, e o metal representa a composição nominal desta liga. Resultados obtidos por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS-“X-ray photoelectron spectroscopy”). Adaptado de (Olsson e Landolt, 2003).</i>	35
<i>Figura 12: Curvas de polarização de aço 316L em uma mesma solução sob diferentes temperaturas. (Nazneen et al., 2012)</i>	37
<i>Figura 13: Reator do tipo PWR: (Peruzzo, 2012, p. 149)</i>	40
<i>Figura 14: Reator do tipo BWR(Peruzzo, 2012, p. 149)</i>	41
<i>Figura 15: Desenho de elemento combustível de um reator do tipo BWR</i>	43
<i>Figura 16: Representação da célula eletrolítica em funcionamento. O catodo é o tubo de aço, em azul claro. O barramento é para o contato e aplicação de diferença de potencial (ddp). Fonte: O Autor.</i>	47
<i>Figura 17: Detalhe do corpo de prova durante ensaio potenciodinâmico para averiguação da resistência à corrosão por pite. As letras indicam os componentes da célula de ensaio, onde A é o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado); B, contra eletrodo de platina e C, amostra ensaiada, estando a mesma envolta em fita de teflon de modo a expor um anel de 1 cm² de área em solução. Fonte: O Autor.</i>	52
<i>Figura 18: Gráfico mostrando a variação da massa dos tubos com as condições de eletropolimento. Dados da Tabela 4.</i>	54
<i>Figura 19: Gráfico das rugosidades das superfícies dos tubos com a condição de eletropolimento. Dados da Tabela 4.</i>	54
<i>Figura 20: Superfície do tubo sem eletropolimento. 50x.</i>	56
<i>Figura 21: Tubo eletropolido (2,5V - vel.1). 50x.</i>	56
<i>Figura 22: Tubo eletropolido (2,5V - vel.2). 50x.</i>	56
<i>Figura 23: Tubo eletropolido (3,0V - vel.1). 50x.</i>	57
<i>Figura 24: Tubo eletropolido (3,0V - vel.2). 50x.</i>	57
<i>Figura 25: Tubo eletropolido (3,5V - vel.1). 50x.</i>	57
<i>Figura 26: Tubo eletropolido (3,5V - vel.2). 50x.</i>	57
<i>Figura 27: Tubo eletropolido (4,0V - vel.1). 50x.</i>	57
<i>Figura 28: Tubo eletropolido (4,0V - vel.2). 50x.</i>	57
<i>Figura 29: Gráfico das curvas de ensaio potenciodinâmico do material sem eletropolimento.</i>	58

<i>Figura 30: Curvas potenciodinâmicas das amostras nas diversas condições de eletropolimento.</i>	59
<i>Figura 31: Gráfico dos potenciais de pites das diversas condições de eletropolimento.</i>	61
<i>Figura 32: Superfície de um tubo eletropolido na condição 4,0V - velocidade de 200 mm.min⁻¹.</i>	62
<i>Figura 33: Imagem da superfície de tubo sem eletropolimento. As setas demarcam defeitos na superfície. Em detalhe, um destes defeitos em forma de pequeno buraco. Aumento de 50x.</i>	62
<i>Figura 34: Detalhe de pites formados durante o ensaio de corrosão. Superfície de amostra da condição de 4 V e velocidade de 200 mm.min⁻¹. Aumento de 50x.</i>	63
<i>Figura 35: Micrografia do tubo de aço UNS S34800 após ataque eletrolítico em solução de NaOH. Nota-se estrutura de grãos de austenita recristalizados e algumas inclusões (pontos brancos). Não se observa a presença de ferrita δ. Fotografia de campo escuro. Aumento de 200x.</i>	63
<i>Figura 37: Micrografia da seção longitudinal do tubo. Ataque eletrolítico de ácido oxálico. Aumento de 100x.</i>	64
<i>Figura 38: Micrografia da seção transversal do tubo. Ataque eletrolítico de ácido oxálico. Aumento de 100x.</i>	65

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Composição química do aço inoxidável 348 (% peso).</i>	50
<i>Tabela 2: Dimensões nominais de tubos e amostras do material deste estudo, além das dimensões da célula de eletropolimento.</i>	50
<i>Tabela 3: Condições de Eletropolimento.</i>	51
<i>Tabela 4: Médias de comprimento, massa e rugosidade de cada condição de eletropolimento.</i>	53
<i>Tabela 5: Médias dos Potenciais de Pite por Condição de Eletropolimento</i>	60
<i>Tabela 6: Tamanho de Grão.</i>	65

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

<i>Equação 1 - Decomposição radiolítica da água.....</i>	44
<i>Equação 2 - Tamanho de Grão ASTM (G).....</i>	65
<i>Equação 3 - Intersecções por contorno de grão.....</i>	65

Sumário

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 ELETROPOLIMENTO	16
2.1.1 O mecanismo do polimento eletrolítico	19
2.1.1.1 As camadas de eletrólito na superfície do anodo.....	22
2.1.1.2 Efeito das diferentes condições de eletrólise	25
2.1.1.3 Determinação de eletrólitos para eletropolimento de metais específicos	26
2.1.2 O eletropolimento de aços inoxidáveis.....	27
2.1.2.1 A camada passiva e a corrosão por pite	31
2.1.3 Equipamentos e condições de eletropolimento	35
2.2 O MEIO NUCLEAR.....	37
2.2.1 Funcionamento e componentes de reatores nucleares.....	37
2.2.1.1 Reator PWR (<i>Pressured Water Reactor</i>).....	39
2.2.1.2 Reator BWR (<i>Boiling Water Reactor</i>)	40
2.2.2 Benefícios do eletropolimento no meio nuclear.....	41
2.2.3 Corrosão no reator BWR	41
2.2.4 Corrosão no reator PWR	43
2.2.5 O efeito da radiação na corrosão.....	44
3. OBJETIVO.....	46
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
4.1 MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1 PERDA DE MASSA, RUGOSIDADE E APARÊNCIA VISUAL	53
5.2 ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS – RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE	58
5.3 ANÁLISE METALOGRÁFICA E OS EFEITOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO	64
6. CONCLUSÃO.....	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Programa Nuclear da Marinha teve início em 1979, visando capacitar o Brasil a dominar o ciclo do combustível nuclear e a desenvolver e construir uma planta nuclear de geração de energia elétrica, incluindo a confecção do reator nuclear. A primeira parte desse programa - domínio do ciclo do combustível - já foi atingida, restando ainda o esforço de conclusão da segunda parte - a planta nuclear.

O Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) é o responsável pelo desenvolvimento e fabricação do Elemento Combustível (EC) do primeiro núcleo do Laboratório de Geração Núcleoelétrica (LABGENE).

Para concluir esta etapa com sucesso, é necessário que o projeto seja desenvolvido de acordo com as normas vigentes da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), utilizando um processo de fabricação qualificado, testado e passível de produção, que atenda aos limites de segurança e critérios de desempenho. Desta maneira, pode-se garantir que o EC seja licenciado e opere de forma segura e confiável.

Dentro desse projeto do EC, em especial a fabricação da vareta combustível (VC) - componente responsável pela contenção do material físsil - está prevista uma etapa de preparação superficial dos tubos de aço inoxidável, que serão utilizados como revestimento, por meio de um processo de eletropolimento. Esse processo, basicamente uma reação eletroquímica, consiste na remoção anódica de metal em um eletrólito (solução ácida ou básica), que é realizada de forma controlada. O resultado é a obtenção de uma superfície mais plana, com a remoção de rugosidades e riscos, e a formação de uma camada passiva. Com isso, alcançam-se melhores resistências à corrosão, à fadiga, além de diminuir a ancoragem de bolhas de gás nas paredes das varetas combustível, tendo estas como origem a movimentação do fluido no interior do reator e sendo as mesmas responsáveis por um superaquecimento localizado na superfície do metal.

O presente trabalho visa implantar e estabelecer os efeitos e parâmetros do processo de eletropolimento, aplicado de forma industrial com a

utilização de maquinário específico, que produza melhores condições de acabamento superficial (rugosidade, camada passiva, uniformidade na remoção de material etc.) dos tubos de aço inoxidável UNS S34800, material que será utilizado na fabricação das VC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O eletropolimento de materiais metálicos apresenta-se como um processo polivalente para com inúmeras atividades, seja como processo de acabamento, de substituição de retífica ou até mesmo como revelador de trincas e de descontaminação superficial. Tamanha funcionalidade pode ser relacionada a diferentes mecanismos e reações que ocorrem na interface metal eletrólito.

Nesta revisão bibliográfica serão apresentados diferentes mecanismos que contribuem para a ocorrência do eletropolimento (seção 2.1), podendo dividir estes em dois grupos- aqueles responsáveis pelo nivelamento da superfície e aqueles responsáveis pela aparência e composição da camada externa superficial, estando esta última relacionada a aumentos na resistência à corrosão de aço inoxidável. Na segunda etapa desta revisão, seção 2.2, é apresentado um texto que comprehende o funcionamento de reatores nucleares e descreve o meio nuclear e as principais causas de falhas correlacionadas ao tema deste texto e que justificam a ocorrência deste trabalho.

2.1 ELETROPOLIMENTO

O eletropolimento é um processo eletroquímico no qual um artefato metálico vem a ser o anodo em uma eletrólise, resultando na remoção controlada de metal de suas superfícies. Partindo do princípio que a superfície metálica apresenta rugosidade composta por picos e vales, o processo deve ocorrer com a dissolução dos picos e uma mínima, ou nenhuma, dissolução dos vales, de modo a gerar uma superfície lisa ou plana. Isso dependerá da formação de íons de metais nos picos e sua remoção pela agitação, que sempre deve estar presente no processo; e no caso dos vales, ocorre a formação de íons de metais, mas sem sua remoção, o que acarreta um processo de passivação do vale.

Segundo Durney (1984), quando o eletropolimento é realizado constata-se a formação de um filme sobre a superfície deste objeto, sendo o mesmo

mais espesso em regiões de micro depressões e mais fino em regiões de micro projeções. A resistência elétrica nas regiões de película mais fina torna-se menor e, assim, estas localidades de micro projeções irão sofrer maior dissolução de material ao longo do processo, caracterizando o eletropolimento como um processo de remoção seletiva de materiais, já que a remoção de metal é maior nas saliências do que nos vales superficiais.

O filme que se forma tem participação nos resultados de brilho e alisamento da superfície metálica, sendo tais características visíveis a olho nu após o tratamento, já que a superfície vem a se tornar uma forma de espelho, refletindo os raios de luz de forma paralela, situação que pode ser vista na Figura 1. (Durney, 1984, p. 101)

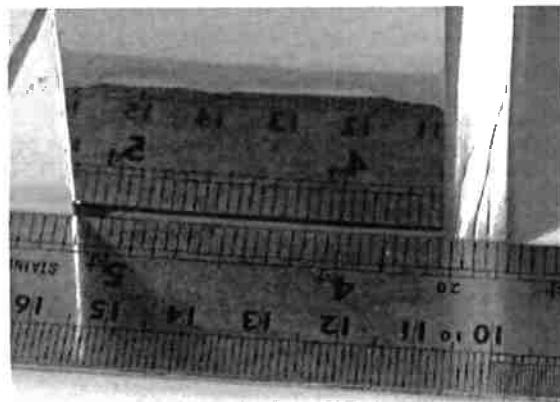


Figura 1: Superfície eletropolida apresentando característica de espelho.
(Lee e Lai, 2003)

Inclusões não metálicas, decapagem exacerbada, grãos grandes e encruamento excessivo são alguns dos fatores inerentes ao material que podem prejudicar o eletropolimento. Por outro lado, a composição do eletrólito assume papel importante no processo, sendo responsável pela aparência da superfície, além da velocidade do processo. (Durney, 1984, p.101)

Dependendo das condições de operação e do tipo de solução utilizada, um metal, ocupando posição de anodo em determinado processo, pode ser tanto quanto dissolvido, polido ou passivado. (Evans, U. R., 1948, apud Tegart, 1959)

O eletropolimento, quando comparado ao polimento mecânico, apresenta vantagens de não realizar riscos e deformações na superfície do material, além de conferir maior resistência à corrosão do mesmo. Entre suas limitações, destacam-se o fato do mesmo não se apresentar uniforme sobre inclusões não metálicas e sobre fases resistentes à dissolução anódica de ligas multifásicas. (Durney, 1984, p. 101)

De acordo com Durney (1984), muitos metais podem ser eletropolidos com sucesso, porém, os melhores resultados são obtidos com aqueles que possuem contornos de grão finos e que são livres de inclusões não metálicas e soldas. Os aços inoxidáveis são os mais frequentes a passarem por tal processo, principalmente os que são utilizados em hospitais como ferramentas de cirurgia, juntas de implantes médicos, além de maquinários e partes de plantas destinadas à produção de laticínios, bebidas e comidas. O eletropolimento possui importância adicional ao meio nuclear, sendo utilizado como processo de descontaminação de equipamentos, além de revelador de inclusões e fendas, entre outras falhas.

As soluções de eletropolimento podem ser divididas em soluções infinitas e finitas (quanto à saturação iônica), sendo as primeiras caracterizadas pela formação de sais do metal dissolvido que se precipitam no fundo do tanque, formando uma espécie de lama, mantendo a composição química do eletrólito constante durante todo o processo (o que impede, por exemplo, alteração da resistividade elétrica do eletrólito e a ocorrência de correntes limites); as segundas, por sua vez, formam íons que permanecem dissolvidos na solução. A escolha da solução a ser utilizada tem como fundamento a dissolução do metal, levando à formação de oxigênio no anodo e hidrogênio no catodo. (Durney, 1984, p. 112)

A Figura 2 apresenta um esquema do processo de eletropolimento. Como esses íons metálicos são removidos da superfície do metal, mais átomos metálicos serão expostos, ocorrendo, então, o polimento. O processo, por ser inverso à galvanização, utiliza-se também de um retificador de corrente contínua. (Durney, 1984, p. 112)

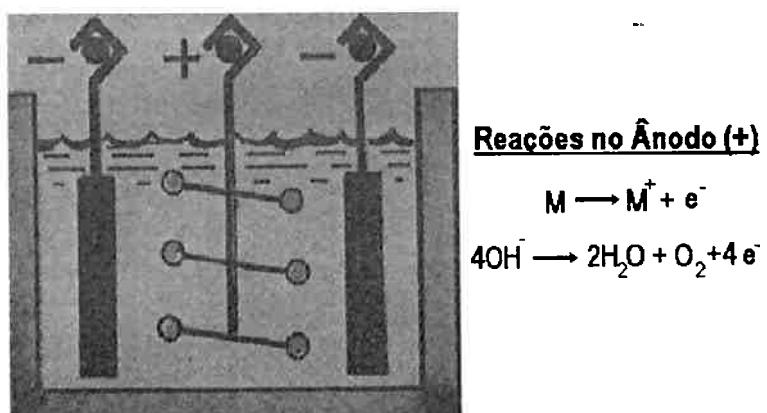


Figura 2: Configuração do eletropolimento e as reações no ânodo.
Adaptado de (Durney, 1984, p.112).

Tegart (1959) caracteriza o eletropolimento como sendo resultado de dois processos distintos- o nivelamento, caracterizado pela redução de irregularidades superficiais maiores que 1 μm e o abrillantamento, remoção de irregularidades menores que centésimos de μm .

Landolt (1987) reforça a existência destes dois mecanismos distintos que ocorrem no eletropolimento e que se vêem presentes na literatura moderna - os agora chamados macro nivelamento, também conhecido por nivelamento anódico, e o micro nivelamento, conhecido por abrillantamento anódico, estando o primeiro relacionado à eliminação de rugosidades superiores a 1 μm e o último a valores menores de perfis.

2.1.1 O mecanismo do polimento eletrolítico

Uma descrição do processo, bastante explicativa, pode ser realizada através do sistema composto por eletrodos de cobre em meio diluído de ácido ortofosfórico, experiência bastante conhecida e creditada ao francês P. A. Jacquet no ano de 1936, também conhecido por ser um dos primeiros profissionais a patentear um processo de eletropolimento. A Figura 3 destaca a curva de tensão volálica da célula em função da densidade de corrente do sistema elaborado por Jacquet.

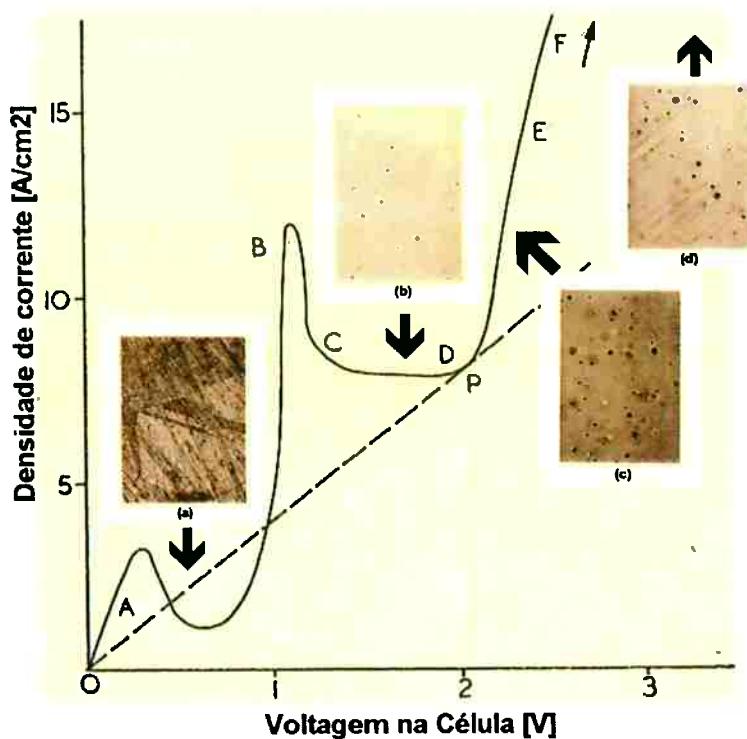


Figura 3: Curva de tensão voltagica em função da densidade de corrente aplicada na célula composta por dois eletrodos de cobre imersos em eletrólito de 900 g/ L de ácido ortofosfórico.

Adaptado de (Tegart, 1959, p. 3).

Nota: As imagens (a) à (d) representam as micrografias dos polimentos realizados nas diferentes faixas da curva.

A curva presente na Figura 3 é característica de células que venham a apresentar uma corrente limite produzida pela sobretensão nos eletrodos. As imagens presentes nesta figura representam quatro estágios principais de eletropolimento - ao longo do trecho AB da curva, a superfície foi atacada, mas não ocorreu eletropolimento (micrografia [a]); ao longo do trecho CD, o polimento eletrolítico ocorre à densidade de corrente constante, também conhecida por densidade de corrente limite, sendo melhor o eletropolimento com o aumento da voltagem até o ponto D (micrografia [b]); no trecho DE ocorre intensa formação de gás com surgimento de pites (micrografia [c]); em tensões voltaicas bastante superiores, p. ex. 8 a 10 V aplicadas nessa célula, a superfície obtida é atacada irregularmente e eletropolida (micrografia [d]), sendo um resultado insatisfatório como eletropolimento. (Tegart, 1959, p. 4)

Popov, Djokić e Grgur (2002), abrangendo o eletropolimento dos mais variados metais, salientam que em trechos semelhantes ao AB da curva da

Figura 3, além da dissolução do metal, observa-se o não desaparecimento da microrugosidade superficial. Soma-se o fato de que abrillantamento das superfícies ocorre somente nas proximidades do ponto P da curva, final do patamar de densidade de corrente limite (na Figura 3, representada pela tangente da reta tracejada com a curva anódica).

A participação de camadas passivas de óxidos desempenham papel crucial no eletropolimento metálico, sendo comum a formulação de eletrólitos com agentes passivantes, como CrO_3 , que participam da formação do filme passivo. Além dos agentes passivadores, os eletrólitos contêm substâncias que devam dissolver este filme passivador, como ácidos, destaque para com H_3PO_4 e H_2SO_4 , comuns no eletropolimento de ligas de cobre, alumínio e aços inoxidáveis. (Popov, Djokić e Grgur, 2002, p. 227).

A Figura 4 apresenta um exemplo de eletropolimento para superfície de cobre, inicialmente usinada.

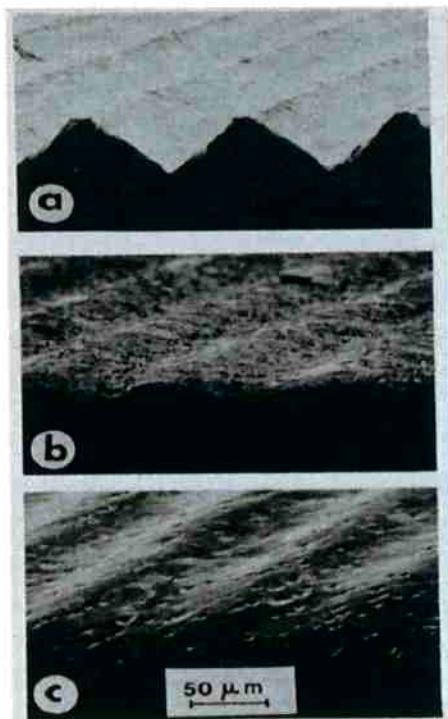


Figura 4: Eletropolimento: a) Perfil original de um ânodo de cobre, o qual foi mecanicamente usinado, obtendo perfil triangular. b) Anodo após eletropolimento em região de dissolução anódica sem ocorrência de abrillantamento. c) Anodo após eletropolimento realizado no platô de corrente limite, demonstrando o nivelamento do perfil e o abrillantamento da superfície.

Fonte: (Landolt, 1987).

Deve-se atentar para o fato de que os processos mencionados anteriormente podem não ocorrer simultaneamente, logo, é possível obter uma superfície polida sem ser brilhante, ou o vice-versa, como pode ser visto na Figura 4, situações observadas e que demonstram a diferença entre uma superfície polida e uma corroída (uniformemente).

A dissolução metálica, comumente observada na região ativa de potencial e característica de corrosão uniforme, envolve uma remoção mais intensa de átomos localizados nos planos mais compactos do reticulado cristalino; por exemplo, o cobre, metal de estrutura cúbica de face centrada (CFC), tem em seus planos [111] a maior taxa de dissolução, ao contrário de seus planos [100], de forma que, se uma esfera monocrystalina deste metal fosse dissolvida em um potencial ativo, a mesma se transformaria em um octágono com faces planas paralelas aos planos mais compactos, no caso, os planos [111]. (Landolt, 1987)

2.1.1.1 As camadas de eletrólito na superfície do anodo

Segundo Tegart (1959), p 2) a teoria formulada, bem como os processos envolvidos, pode ser resumida à formação de duas camadas na superfície do anodo, sendo uma caracterizada por espessura maior que a segunda, oriunda dos produtos das reações que correm na superfície anódica e responsável diretamente pelo nivelamento anódico, e a segunda, mais fina, que controla a ação de abrillantamento. Estas camadas têm como origem os fenômenos anódicos de sobrepotencial e passivação metálica, termos oriundos da eletroquímica clássica.

Faust (1949) relata a existência destes tipos de camadas que podem se formar na superfície do metal durante o eletropolimento, sendo que a existência de um tipo não exclui a possível participação do outro, podendo ambas coexistirem e sendo esta situação a mais comum. O autor também cita que as camadas anódicas poderiam ser um líquido viscoso (gelatinoso) saturado de produtos oriundos da dissolução anódica do metal e/ou um próprio filme de gás originado na reação eletroquímica e que envolve a composição do eletrólito (dissolução de gases no

mesmo), sendo que ambas desempenham papéis fundamentais na aparência da superfície polida.

O nivelamento da superfície se realiza graças à participação da camada líquida saturada, sendo a mesma caracterizada como uma camada de difusão, na qual se percebem espessuras maiores da mesma em depressões frente a saliências da superfície, como pode ser visto na Figura 5. A camada líquida que se forma possui característica resistiva, sendo tal propriedade correlacionada à espessura da camada sobre a superfície do metal, com isto, espessuras maiores, como a observada na região "D" da Figura 5, de espessura " t_2 ", irá apresentar maior resistência em relação à região "R", de espessura " t_1 ", logo, esta primeira irá apresentar menor dissolução do metal, produzindo assim o polimento. (Faust, 1949)

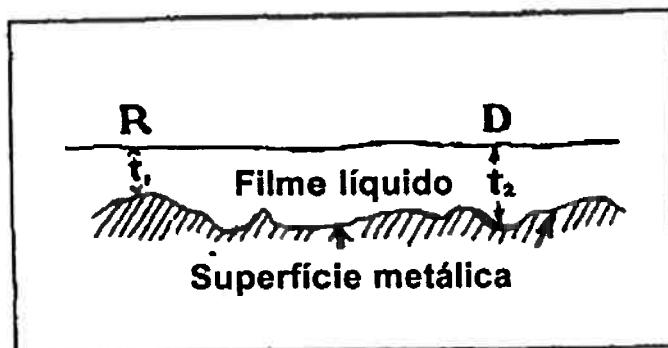


Figura 5: Diferentes espessuras da camada líquida na superfície metálica.
Adaptado de (Faust, 1949).

Melhora considerável foi observada no nivelamento anódico da superfície com a participação da camada gasosa no processo, já que esta, nas palavras de Faust (1949), realiza um efeito de micropolimento por aumentar a resistência elétrica superficial, porém, esta participação leva a uma queda do brilho superficial devido à agitação que o gás promove na camada líquida, já que tal efeito é fruto do material dissolvido e que se vê presente nesta última.

A participação de uma camada superficial na etapa de abrillantamento anódico foi mais bem elaborada por Hoar *et al.* (1965, apud Landolt, 1987), sugerindo tal efeito de acabamento à participação de uma camada sólida, compacta e fina, constituída de óxidos e ânions da solução, sendo que a remoção dos átomos metálicos se concretizava através de lacunas catiônicas presentes nesta

camada. Estudos futuros a este trabalho foram concretizados, os quais convergiram para a existência de uma película superficial de pequena espessura, porém, os mesmos divergiram quanto à natureza desta película, podendo a mesma ser de óxido ou um tipo de filme anidro viscoso.

Nos dias atuais, os mecanismos superficiais que envolvem o processo de eletropolimento ainda continuam sem conhecimento total, porém, grandes avanços foram feitos. Nazneen *et al.* (2012) apresentam, em seu trabalho, uma explicação mais técnica e moderna para os resultados obtidos com o eletropolimento, onde o efeito de nivelamento superficial é determinado em escala descendente de importância graças à polarização por queda ôhmica, seguida pela polarização de ativação e, por último, pela polarização controlada pelo transporte de massa (polarização por concentração); diferente do brilho superficial, determinado exclusivamente pelo controle de transporte de massa associado à deposição de sal metálico na superfície do anodo.

Esta deposição de sal metálico na superfície irá formar um filme superficial composto por cátions metálicos e íons complexos da solução. Estes aparecem em várias regiões de potencial, destacando-se a faixa na qual caracteriza o eletrodo como sendo de segundo tipo¹, fato que estabelece a formação de um filme estável termodinamicamente sobre a superfície. Estes filmes são estabilizados pelas suas estruturas ou pela ação de forças na interface eletrodo/filme. (Koryta, DvořáK e Kavan, 1993, p.377)

Estes filmes podem ser divididos em dois grupos - filmes descontínuos e contínuos. Os primeiros são porosos, de baixa resistividade e normalmente são originados em potenciais próximos ao de equilíbrio dos eletrodos de segundo tipo. Os contínuos possuem alta resistividade e podem alcançar até 10^{-4} cm de espessura, sendo que, durante a sua formação, os cátions anódicos não entram em solução, sendo oxidados na interface metal/filme. Estes filmes, em especial os contínuos, tornam a superfície mais brilhante, além de retardar a reação

¹ Eletrodos que consistem de três partes. O metal é coberto por uma camada de seu sal de solubilidade restrita, normalmente, com característica de um eletrólito sólido e então, o mesmo é imerso em solução que contenha os ânions deste sal. Devido às duas interfaces, o equilíbrio é estabelecido entre átomos do metal e os ânions em solução por meio de duas reações parciais de equilíbrio: o metal e seus cátions do sal e entre o ânion no sal e o ânion em solução (Koryta, DvořáK e Kavan, 1993, p. 170).

de oxidação do metal, deixando este em seu estado passivado. (Koryta, Dvořák e Kavan, 1993, p. 377)

A nucleação deste filme contínuo, para alguns metais, pode acontecer em potenciais menores do que o potencial de dissolução, caso de alumínio e tântalo; para outros, como ferro e níquel, este ocorre em potenciais superiores, regiões na curva de Evans que caracterizam estes como metais passivados. Atenta-se ao fato de ocorrer em uma faixa de potencial que apresenta patamar, mais precisamente na transição da região de densidade de corrente limite, que as melhores condições de eletropolimento se estabelecem, logo, tal processo, além do brilho e melhoria da rugosidade superficial, poderia conferir maior resistência à corrosão do metal.

2.1.1.2 Efeito das diferentes condições de eletrólise

Nas décadas posteriores à publicação do experimento de Jacquet (1936), muitos estudos foram realizados em sistemas semelhantes de eletrodos de cobre em soluções de ácido ortofosfórico, tendo estes como diferenças as variações das condições de eletrólise, como temperatura, concentração e viscosidade do eletrólito. Tais estudos permitiram o levantamento dos diferentes efeitos do eletropolimento de um metal sob alteração de certos parâmetros de suma importância ao processo.

Honeycombe e Hughan (1947, apud Tegart, 1959, p. 4) determinaram, sob diferentes temperaturas de eletrólito (solução de 522 g.L⁻¹ de ácido ortofosfórico), que os comprimentos dos platôs presentes nas curvas de Evans dos anodos de cobre não se alteram de forma significativa, porém, estes ocorrem em diferentes densidades de corrente (este assunto está melhor apresentado mais adiante - Figura 12), logo, aumentando-se a temperatura do eletrólito, tem-se o aumento da densidade de corrente, por consequência, o aumento da densidade de corrente limite do processo.

Outro ponto observado no trabalho de Honeycombe e Hughan (1947, apud Tegart, 1959, p. 5) se refere à concentração do eletrólito, no qual, para

diferentes concentrações de ácido ortofosfórico, os platôs das curvas se mantiveram em uma mesma faixa de potencial anódico, porém houve variação da densidade de corrente, ocorrendo um máximo de densidade de corrente limite em determinada concentração da faixa de estudo, como pode ser visto no gráfico da Figura 6.

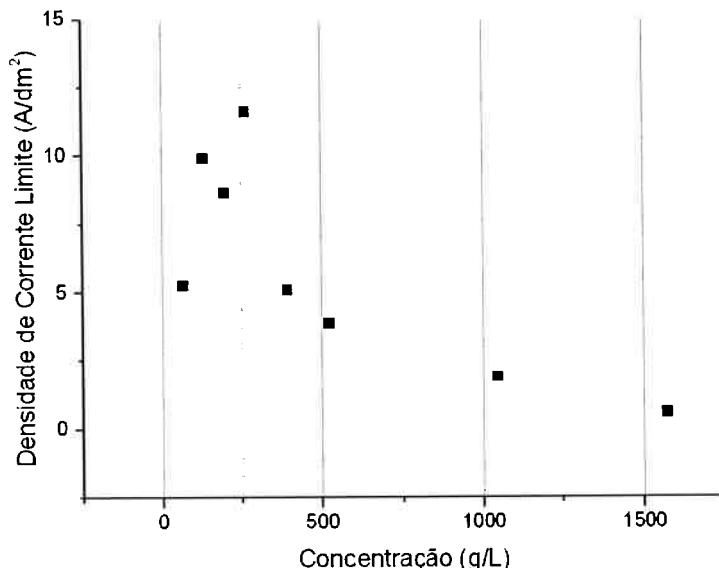


Figura 6: Gráfico das diferentes densidades de corrente limite anódicas para com diferentes concentrações de ácido ortofosfórico em uma mesma temperatura, tendo cobre como ânodo.
Adaptado de (Tegart, 1959, p. 10).

Hickling e Higgins (1953, apud Tegart, 1959, p. 5), em sistema de eletrodos de cobre e solução de ácido ortofosfórico, demonstraram que a densidade de corrente limite se comporta inversamente à viscosidade do eletrólito, para isto, foi adicionada glicerina na solução. Somada a tal informação, os mesmos demonstraram que a agitação mecânica do meio aumenta a densidade de corrente limite, sendo obtidos valores cinco vezes maiores que os iniciais.

2.1.1.3 Determinação de eletrólitos para eletropolimento de metais específicos

As reações que ocorrem no anodo metálico nem sempre são conhecidas, porém, algumas observações podem ser utilizadas a fim de se determinar as soluções a serem empregadas no polimento eletrolítico. A construção do sistema anodo e eletrólito que venha a apresentar curva de Evans semelhante à

da Figura 3 é um dos sinais de que tal solução possa ser apropriada para tal ação, porém, os eletrólitos a serem utilizados devem cumprir três requisitos iniciais, os quais são enumerados por Palmieri (2003):

1. O eletrólito deve conter íons complexos;
2. O eletrólito deve conter ânions grandes e de pouca carga, p. ex. ClO_4^- , H_2PO_4^- , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$;
3. Durante o processo, uma camada líquida viscosa deve se formar no anodo.

2.1.2 O eletropolimento de aços inoxidáveis

Durney (1984) afirma que 90% de todo eletropolimento aplicado em escala industrial é realizado em aços inoxidáveis, sendo os mesmos realizados da mesma maneira, onde tanto soluções ácidas quanto básicas são utilizadas como eletrólito. A maior parte das soluções utilizadas com aços inoxidáveis é formulada com alguma composição envolvendo ácido fosfórico e algum outro tipo de ácido.

O eletropolimento deve ocorrer na faixa delimitada pelo final do patamar de passivação e início da curva de transpassivação dos aços inoxidáveis, mais precisamente, na faixa que corresponde à região entre “d” e “e” da Figura 7. A determinação de cada curva de polarização é realizada para cada tipo de material (composição) e de acordo com o meio que o mesmo é exposto, sendo necessário o levantamento prévio da mesma para se determinar a faixa de operação do eletropolimento. Normalmente, para aços se utilizam soluções ácidas compostas por ácido fosfórico e por outra substância, como mencionadas por Landolt (1987), onde soluções de ácido sulfúrico e misturas entre estes dois últimos são fortemente empregadas, além de misturas de ácido perclórico e acético.

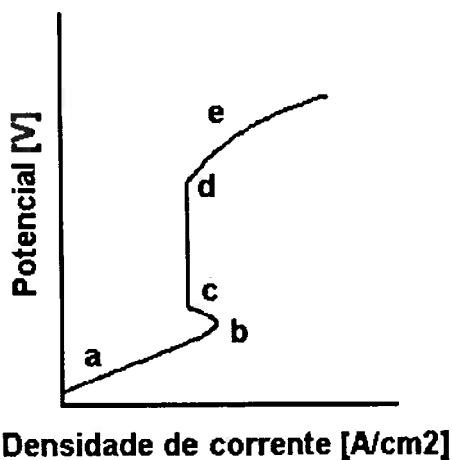


Figura 7: Curva de polarização característica de aço inoxidável. Modificado de (Lee e Lai, 2003).

Nota: Curva fora de escala e utilizada exclusivamente para fins explicativos.

A faixa de eletropolimento é caracterizada pelo controle de transferência de massa da dissolução anódica do aço. Potenciais próximos da região passiva, e maiores daqueles da região transpassiva devem ser evitados pelo fato de na primeira ocorrer formação da camada de óxido que diminui a atividade do processo, e pelo fato de na segunda, ocorrer elevada formação de gás no anodo, o que pode causar pites superficiais e a obstrução da passagem da corrente elétrica. (Nazneen et al., 2012)

Diversos estudos demonstram que o eletropolimento vem a conferir maior resistência a determinados tipos de corrosão em aços inoxidáveis. Lee e Lai (2003), em seu trabalho, demonstram que o aço (no caso, AISI 316L) vem a obter melhor resistência à corrosão uniforme e à corrosão intergranular pelo fato do processo conferir melhor uniformidade da camada passiva sobre o metal e, principalmente, pelo fato do teor de cromo aumentar consideravelmente na película que se forma, chegando o composto Cr_2O_3 a se tornar o principal componente da camada.

Hocheng, Kao e Chen (2001) reforçam em, seus estudos, esta melhoria na resistência à corrosão, enumerando, além dos efeitos citados, o aumento da espessura da camada passiva e a maior oxidação de cromo em comparação ao ferro. No próprio estudo destes autores, o qual teve como material de ensaio o aço AISI 316L, os mesmos determinam a forte influência da temperatura

e da densidade de corrente submetida a esta liga, fatores determinantes para com o nível de passivação obtida durante o eletropolimento. No mesmo trabalho, utilizando-se de eletrólito uma solução composta por ácido fosfórico e sulfúrico, os autores determinaram uma condição ótima para passivação do aço AISI 316L - o emprego do eletrólito composto em 10% em volume de água (volumes menores apresentaram maiores quantidades de pontos de corrosão por pite no aço, enquanto que volumes maiores aceleraram o crescimento destes), proporção de 4:6 de H_2SO_4 : H_3PO_4 , temperatura de 85°C e densidade de corrente de 1 A.cm⁻².

Não se observa no eletropolimento de aços a remoção de carbono, já que o mesmo é eletricamente neutro nesta liga, os elementos cromo e níquel, presentes nos aços inoxidáveis, permanecem na superfície durante o processo. Grande quantidade de cromo reage com o oxigênio liberado no processo (gás que se forma na própria superfície do eletrodo de trabalho), como pode ser visto na Figura 8, formando óxido de cromo. (Lee, 2000)



Figura 8: Liberação de gás oxigênio na superfície do anodo e gás hidrogênio na superfície do catodo. Em detalhes, observa-se um sistema onde se vê um tubo (anodo) com inserção de um catodo dentro deste. Adaptado de (Lee, 2000).

Focando no eletropolimento, Hoar (1967 apud Landolt, 1987) correlacionou os processos de abrillantamento, passivação e formação de pites durante o processo de eletropolimento, destacando em seu trabalho a importância do potencial aplicado no anodo e a razão ânion/água na composição do eletrólito, deixando claro em seus resultados que, os altos valores para tal razão favorecem a quebra uniforme da película passiva, diminuindo a ocorrência de pites no processo e favorecendo o brilho superficial.

No interior dos pites, produzidos durante o eletropolimento, pode-se observar dois panoramas - um ataque cristalográfico ou um brilho superficial nas paredes da cavidade. O brilho está associado com a formação de uma película de sais que precipita dentro do pite, dando a entender que a quebra uniforme da camada passiva e abrillantamento da superfície tenha correlação com este mecanismo de corrosão. Alguns estudos defendem que, após alcançar certos valores de potenciais, o filme passivo se rompe através de um mecanismo semelhante à formação de pites, o que gera uma corrosão uniforme. O brilho seria alcançado somente após se obter certa densidade de corrente limite que caracteriza o transporte de massa no eletrodo. (Landolt, 1987)

O mecanismo abordado envolve a ação do potencial aplicado sobre o transporte de massa das espécies envolvidas, seus efeitos sobre a nucleação e o crescimento dos pites. Observa-se que o número de núcleos de pite aumenta com o potencial aplicado, por sua vez, o crescimento destes núcleos dependem tanto da taxa de dissolução metálica dentro da cavidade quanto fora desta, mais precisamente, na superfície do metal. (Landolt, 1987)

Esta dissolução metálica que se estabelece gera sais que precipitam sobre as superfícies, diminuindo a dissolução e tornando esta ação controlada sob a visão de transporte de massa, o que resultaria no nivelamento anódico, porém, a explicação se concretiza ao se estabelecer que atingindo certo potencial, formam-se vários pites que de certa forma competem entre si para crescerem, mas que devido à alta dissolução anódica e, consequentemente, deposição de sais superficiais, tornam este mecanismo de dissolução uniforme sobre a superfície metálica e confere, assim, melhor acabamento superficial. O potencial mencionado seria correspondente ao final do platô de densidade de corrente limite da curva de Evans do processo, a faixa ótima de eletropolimento. (Landolt, 1987)

A explicação do surgimento de pites durante o processo se mostra bastante fundamentada nesta hipótese, mas a mesma não explica por completo a melhor resistência à corrosão obtida após o eletropolimento. Na literatura, observa-se que a resistência à corrosão aumenta drasticamente com pequenas quantidades de elementos em liga. Isto é possível pelo fato do filme passivo depender diretamente da composição do aço, principalmente de cromo, na forma de Cr_2O_3 .

Soma-se, nos dias de hoje, o conhecimento do fato de que os filmes passivos se adaptam às mudanças de potencial e às mudanças de concentração de ânions no eletrólito ao qual são expostos.

2.1.2.1 A camada passiva e a corrosão por pite

É comum a observação de estudos que visam analisar os efeitos do eletropolimento sobre a resistência à corrosão, bem como o surgimento de corrosão localizada no metal, sobretudo nos aços inoxidáveis. Alguns parágrafos anteriores citam tais relações, mencionando a existência de uma condição ótima que venha a contribuir para com esta melhoria na resistência à corrosão dos aços.

A corrosão localizada inclui vários tipos de fenômenos, como corrosão por pite, corrosão em fresta, ataque intergranular e trinca por corrosão sob tensão, estando esta última relacionada às mais variadas formas de corrosão localizada. (Revie e Uhlig, 2011, pg 157)

A corrosão por pite ocorre com a dissolução localizada do metal, levando a formação de cavidades dentro de uma área de superfície passivada, sendo um fenômeno comum de ser observado em metais passivados que estão em meios que contenham cloreto e/ou haletos, embora haja relatos de ocorrência em aços carbono em água pura a elevadas temperaturas ou em alumínio em soluções de nitratos. (Revie e Uhlig, 2011, p. 157)

Estudos eletroquímicos apontam a ocorrência de tal fenômeno apenas dentro de uma faixa ou acima de determinado potencial de eletrodo. A ocorrência de corrosão por pite de um metal é estudada por meio de métodos eletroquímicos, sendo mais comum a aplicação de ensaios potencios estáticos e potenciodinâmicos sobre amostra do metal, gerando assim curvas de potencial vs. densidade de corrente, como da Figura 9. (Revie e Uhlig, 2011, p. 158)

As amostras de metais passivados apresentam uma curva típica de polarização de eletrodo, exibindo regiões de transição de trechos ativos e passivos de corrosão, sendo observados na Figura 9, na qual a densidade de corrente crítica,

i_{crit} , caracteriza a região de transição de corrosão ativa-passiva do metal, o potencial de pite, ϵ_p , determina a faixa de potencial na qual os pites iniciam o crescimento contínuo, e o potencial de repassivação, também chamado de potencial de proteção, determinado pelo ponto ϵ_{rep} , determina o valor máximo no qual os pites são impedidos de crescerem, consequentemente, sendo estes repassivados. (Revie e Uhlig, 2011, pg. 158)

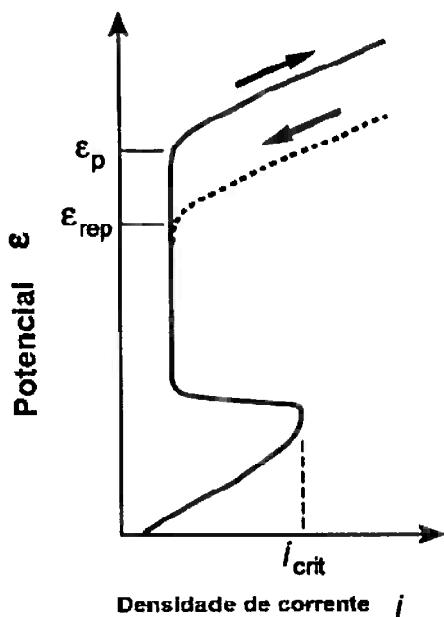


Figura 9:Curva de polarização de eletrodo, característica de metal passivado em ensaio potenciodinâmico. Adaptado de (Revie e Uhlig, 2011, p. 158).

A composição da liga, bem como a sua microestrutura possuem papel importante na resistência à corrosão por pite. O potencial de pite nos aços inoxidáveis aumenta drasticamente com a maior participação de cromo na liga (valores maiores que 20% em massa), ocorrendo o mesmo efeito com poucas quantidades de molibdênio (entre 2 a 6% em massa) na presença de cromo.

As explicações do comportamento de resistência à corrosão por pite de aços com molibdênio são da possibilidade deste elemento ser adsorvido na superfície na forma de molibdato ou na simples participação deste, agindo como bloqueador de sítios ativos na superfície do metal, inibindo a dissolução metálica e favorecendo a repassivação da liga, outros modelos defendem que este elemento, assim como outros, aumentam as propriedades de seleção catiônica da camada

passiva, dificultando a migração de ânions agressivos, como cloreto, à superfície do metal, ou até mesmo reduzindo o fluxo de lacunas de cátions na camada passiva, porém, a real participação deste elemento ainda não é bem definida. (Revie e Uhlig, 2011, p.158)

A corrosão localizada de metais passivados quase sempre ocorre em locais de heterogeneidades, como inclusões, contornos de grão, discordâncias, imperfeições ou locais de danos mecânicos. No caso de aços inoxidáveis, a formação dos pites se iniciam quase que exclusivamente em inclusões de sulfeto de manganês (MnS). A prevenção destas inclusões, precipitados, e formações de fases heterogêneas envolvem ações especiais de preparação do material. (Revie e Uhlig, 2011, p. 159)

O aumento de temperatura leva ao aumento na tendência de ocorrência de pites, fato que culmina com maiores potenciais de pite em temperaturas menores frente às maiores, por exemplo, em aços inoxidáveis, temperaturas de extremos de 0 a 70°C acarretam em variação de 0,5 V, como pode ser visto na Figura 10.

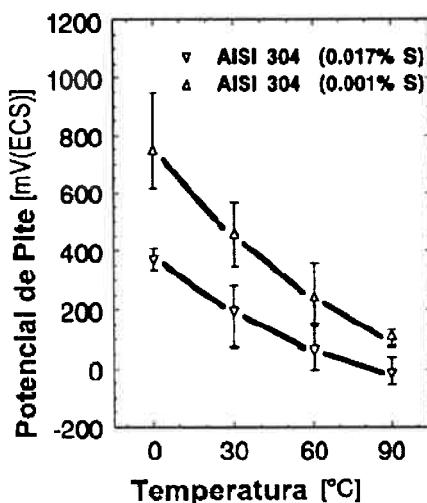


Figura 10: Efeito da temperatura sobre o potencial de pite (Ep), em milivolts do eletrodo de calomelano saturado (mV(ECS)) de aço 304 em solução de 0,1 M NaCl com diferentes concentrações de enxofre. Adaptado de (Revie e Uhlig, 2011, p. 159).

Baseado nas análises de superfície, foi proposto para os aços inoxidáveis austeníticos em meio ácido um modelo de filme passivo composto por 3 camadas, como pode ser observado na Figura 11, sendo a parte mais externa

composta por uma camada de hidróxidos, a qual se estabelece sobre uma camada de óxidos. É nesta camada mais externa que ocorre a oxidação seletiva de ferro e cromo durante a polarização anódica. (Olsson e Landolt, 2003)

Analizando a Figura 11, constata-se que a camada passiva que se forma (óxido) é rica em cromo e que, na região de interface com o metal, ocorre um forte enriquecimento de níquel, mas que esta mesma porção ainda se mantém com composição próxima à do metal. Esses fatos fundamentam a teoria de que o enriquecimento do óxido em cromo seja causado pela dissolução do ferro, panorama que se modifica em soluções alcalinas, as quais conferem menor solubilidade ao ferro e maior ao cromo, o que afeta a participação deste elemento no filme de proteção. (Olsson e Landolt, 2003)

Olsson e Landolt (2003) também relatam em seu trabalho a influência do potencial sobre a formação da camada passiva de um aço inoxidável em meio ácido. Na faixa de passivação, a camada passiva aumenta linearmente com o potencial aplicado, sendo que este aumento se deve principalmente ao aumento da camada de óxido (composta por cromo), outro ponto de extrema importância se deve às alterações químicas e de composição que o filme passivo sofre com variações de potencial.

Em ligas Fe-Cr, o maior enriquecimento da camada passiva em cromo ocorre em potenciais da região de passivação. Em relação aos elementos puros, o aumento de potencial leva a alterações nas valências dos cátions de ferro e cromo, sendo que, este primeiro tem sua valência alterada de 2 para 3 e, concomitantemente, sua solubilidade diminuída; por sua vez, o cromo, principal elemento da camada passiva, passa de valência 3 para 6 e assim se torna mais solúvel, porém, quando estes dois elementos se vêem presentes em liga, o ferro vem a exercer função de estabilizador do cromo trivalente em potenciais maiores, o qual constitui o óxido Cr_2O_3 . (Olsson e Landolt, 2003)

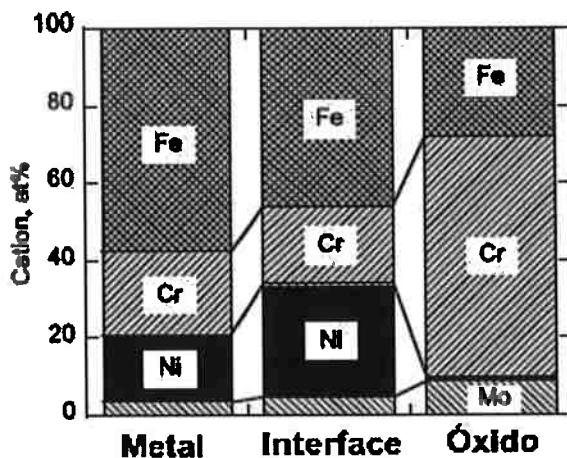


Figura 11: Variação dos principais elementos químicos em diferentes seções de um aço inoxidável austenítico. O óxido representa a composição do filme passivo que se forma em regiões de alto potencial de passivação em solução de 0,1 M de HCl + 0,4 M de NaCl. A interface corresponde à porção do aço que se mantém próxima à camada passiva, e o metal representa a composição nominal desta liga. Resultados obtidos por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS-“X-ray photoelectron spectroscopy”). Adaptado de (Olsson e Landolt, 2003).

2.1.3 Equipamentos e condições de eletropolimento

- o **Fonte de Potência**

A potência requerida é determinada pela área a ser eletropolida, sendo a mesma calculada em $A.cm^{-2}$. O eletropolimento dos metais mais comuns ocorre entre 5 e 12 V, embora haja materiais que ficam fora de tal intervalo. A necessidade de aplicação de correntes contínuas faz-se por meio de retificadores, os quais necessitam de criterioso controle de voltagem. A maioria dos metais são eletropolidos no intervalo de 5,4E-2 a 5,4 $A.cm^{-2}$.

- o **Tanques**

Além, do retificador de corrente continua, o processo se utiliza de tanques, como de aço com revestimento polimérico ou tanques de plástico, sendo o material e o tamanho destes determinados pelo tipo de solução e peças que irão armazenar. Há necessidade de tanques robustos e adoção de técnicas de proteção contra corrosão, tanto na face interna e externa destes, devido os mesmos comportarem soluções extremamente perigosas e pesadas, além de comportarem mecanismos de aquecimento e agitação do líquido.

- o Barramentos e cátodos

Na escala industrial, Durney (1984) relata a utilização de um barramento de trabalho para dois de catodo ou dois barramentos de trabalho para três de catodo, sendo estes normalmente de cobre devido à alta densidade de corrente aplicada no processo. Os catodos aplicados são geralmente confeccionados em cobre, aço inoxidável, carbono e até mesmo chumbo, os quais, no decorrer do processo, irão ficar incrustados de sais metálicos, demandando limpezas periódicas dos mesmos para que a condutividade e a velocidade do processo se mantenham satisfatórias. O aumento da voltagem aplicada constitui um dos principais sinais da ineficiência do processo devido à formação de crosta metálica nos catodos.

É desejável que no mínimo, a área do catodo seja o dobro da do anodo (peça), porém, tal condição pode não ser satisfeita por questões de viabilidade econômica, de volume do tanque disponível para o processo ou pelo próprio formato da peça, como inserção de eletrodo no interior de um tubo para o eletropolimento da área interna deste.

- o Agitação

“Durante o eletropolimento, o oxigênio é liberado no anodo e tal fato, quando sob altas densidades de corrente e por longos períodos de ciclo, pode causar pequenos buracos superficiais na peça. A agitação ameniza tal problema, já que a mesma realiza uma reposição contínua do filme que se estabelece na superfície metálica. Salienta-se que a mesma deva ser controlada, de modo que, altas turbulências no líquido contribuem para a destruição do próprio filme polarizado”. (Durney, 1984, p. 112, tradução nossa)

- o Aquecimento

Devido à alta resistência elétrica da maioria das soluções, as mesmas apresentam aquecimento com a passagem de corrente, porém, o aquecimento das mesmas contribui para a cinética da reação eletroquímica e interfere diretamente na solubilidade de compostos nos eletrólitos, além de interferir no tipo de camada (filme) polarizado que irá se formar sobre a superfície metálica.

Utiliza-se para tal finalidade bobinas de carbono, tântalo, titânio e de aço austenítico do tipo 316.

A Figura 12 demonstra a influência da temperatura sobre a curva de polarização anódica de um aço AISI 316L em solução de 4,5 M H_2SO_4 e 11 M H_3PO_4 , na qual se observa que a densidade de corrente aumenta em proporção ao aumento de temperatura para um mesmo potencial elétrico aplicado.

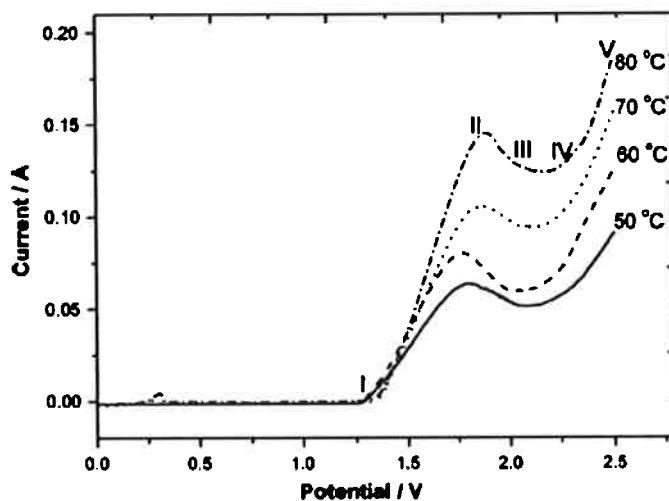


Figura 12: Curvas de polarização de aço 316L em uma mesma solução sob diferentes temperaturas. (Nazneen et al., 2012)

2.2 O MEIO NUCLEAR

2.2.1 Funcionamento e componentes de reatores nucleares

Os reatores nucleares, em uma definição bastante corriqueira, nada mais são que sistemas geradores de vapor que movimentam turbinas, gerando, assim, energia elétrica. A produção de energia térmica, a qual será convertida em energia elétrica, é obtida por meio do controle do número de nêutrons emitidos por uma dada quantidade de material físsil. (Peruzzo, 2012, p.142)

Entre os diferentes componentes de um reator, destacam-se para com este texto, os seguintes equipamentos que compõem o circuito primário (que tem contato com o meio radioativo):

- Vaso do reator: “também chamado de vaso de pressão é o recipiente que contém o combustível e onde ocorrem as reações nucleares”. (Peruzzo, 2012, p.143)
- Elemento combustível: estrutura rígida composta, normalmente, por varetas de zircaloy ou aço inoxidável, dentro das quais pastilhas de UO_2 são confinadas.
- Moderador de nêutrons: material sólido ou líquido que tem a finalidade de reduzir a energia dos nêutrons, favorecendo, assim, a fissão. Este fica em contato com os elementos combustíveis, podendo ser grafite, água leve (normal) ou água pesada. (Peruzzo, 2012, p.143)
- Barra de controle: normalmente compostas por boro e cádmio, têm a finalidade de controlar a quantidade de nêutrons no reator por meio da captura destes.
- Fluído refrigerante: conduz o calor gerado no reator para o gerador de vapor, tendo como função adicional a manutenção da faixa de temperatura ótima do mesmo. Nos reatores do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*), o fluido refrigerante também é o moderador. Emprega-se água, água pesada, sódio e potássio fundido para tal aplicação. (Peruzzo, 2012, p.144)
- Gerador de Vapor: constituído por dois sistemas que não possuem material em comum - no primeiro, o calor do fluido refrigerante é transferido para a água; no segundo, água em ebulição gira a turbina.

O funcionamento de um reator nuclear tem como base o conceito de criticalidade, sendo esta propriedade representada pela variável k . Nas palavras de Peruzzo (2012), tal conceito “... pode ser considerado como o número médio de nêutrons resultante de cada fissão”. Em reatores nucleares, deseja-se que a potência gerada permaneça constante, o que impõe que o mesmo esteja em estado crítico, no qual a taxa de produção de nêutrons se mantenha em equilíbrio com a taxa de perda destes últimos.

“Para que seja mantida uma reação autossustentável em um reator, é necessário controlar a perda de nêutrons no processo. Iniciada a reação, os nêutrons produzidos precisam ser absorvidos por outros núcleos físsveis. [...] onde k é o número de nêutrons liberados em cada fissão que causarão novas fissões”. (Peruzzo, 2012, p.139-140)

As fissões geram fragmentos, partículas e radiação γ que, colidindo com os componentes do reator, transformam suas energias cinéticas em energia térmica, sendo esta transferida pelo fluido refrigerante aos geradores de vapor, que por sua vez, serão os responsáveis por gerar a força que movimentarão as turbinas da planta, gerando assim energia elétrica.

2.2.1.1 Reator PWR (*Pressured Water Reactor*)

Reator pertencente ao grupo dos reatores de água leve e o mais utilizado no mundo, responsável por 48% das plantas mundiais (Figura 13). Caracteriza-se pelo fato do líquido refrigerante também ser o moderador do mesmo e utilizar como combustível urânio levemente enriquecido, o qual se apresenta em pastilhas confinadas em varetas de zircaloy ou aço inoxidável, formando, assim, o elemento combustível. A água do circuito primário tem sua temperatura entre os valores de 290 a 350°C e está sob pressão de 150 atm, evitando, assim, a sua ebulação. O fluxo de água entre o núcleo do reator e o trocador de calor pode alcançar incrível valor de $1.200.000 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ em usinas nucleares com 1.000 MW de potência elétrica instalada. (Peruzzo, 2012, p. 148)

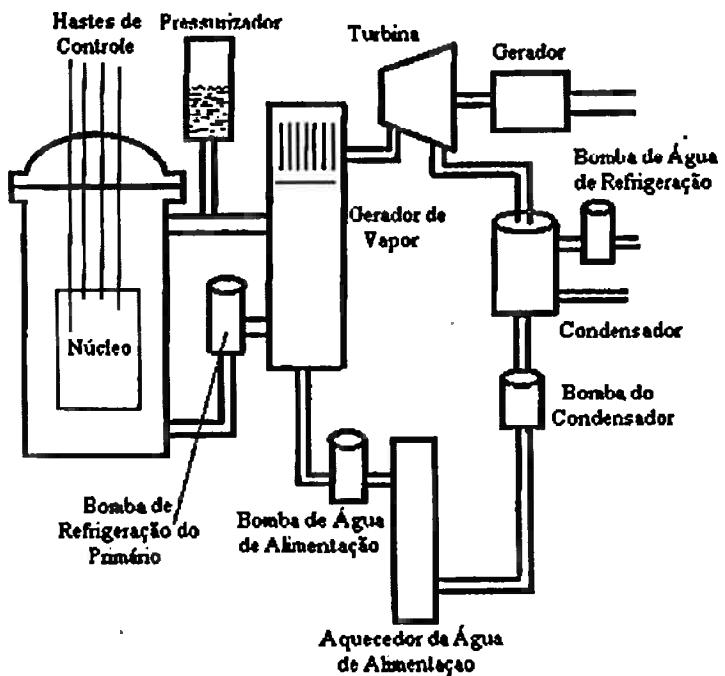


Figura 13: Reator do tipo PWR: (Peruzzo, 2012, p. 149).

2.2.1.2 Reator BWR (*Boiling Water Reactor*)

Desenvolvido a partir dos reatores PWR, possui um sistema mais simples e de eficiência térmica maior, onde a água (leve) de refrigeração ferve no próprio núcleo do reator originando vapor que move diretamente a turbina. O combustível utilizado também é o urânio de baixo enriquecimento, porém, o encapsulamento destes ocorre em elementos combustíveis menores que formam canais independentes, por entre os quais flui o líquido refrigerante. (Peruzzo, 2012, p. 150)

Este tipo de reator tem como característica o fato das barras de controle serem inseridas na parte inferior do núcleo, o que demanda eletricidade, fato que traz certa preocupação, caso o sistema de emergência venha a apresentar algum tipo de pane. Outro ponto a ser abordado está no fato da temperatura e pressão da água no núcleo do reator serem menores frente ao que é encontrado nos reatores do tipo PWR. (Peruzzo, 2012, p.150) A Figura 14 mostra, de forma simplificada, este tipo de reator.

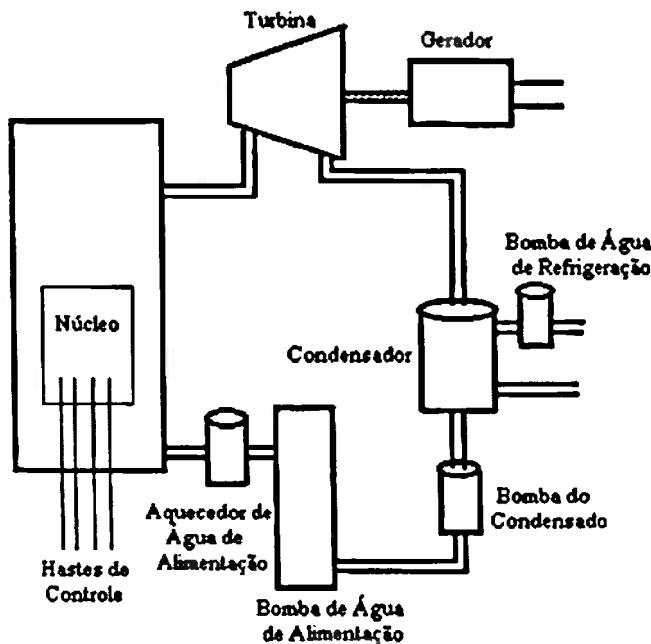


Figura 14: Reator do tipo BWR (Peruzzo, 2012, p. 149).

2.2.2 Benefícios do eletropolimento no meio nuclear

Entre os benefícios, podemos citar:

- ◆ Melhor refletividade de calor;
- ◆ Menor ancoramento de bolhas de gás na superfície do metal;
- ◆ Melhor emissividade em tubos eletrônicos;
- ◆ Melhora na resistência ao desgaste superficial;
- ◆ Eliminação de camadas superficiais incrustadas;
- ◆ Aumento da resistência a determinados tipos de corrosão;
- ◆ Ferramenta para detecção de trincas e inclusões;
- ◆ Diminuição de turbulências aplicadas nos líquidos, principalmente na circulação do fluido refrigerante no sistema primário do reator.

2.2.3 Corrosão no reator BWR

Nos reatores do tipo BWR, o vapor de água se encontra entre temperaturas de 230 a 290°C e sob pressão de 2,8 a 7,2 MPa. (Roberge, 2008,

p.299). A água a ser utilizada no mesmo deve apresentar a mais alta pureza, com o objetivo de se evitar a deposição de materiais sobre os componentes do reator e evitar condições que possam iniciar falhas dos mesmos, como certos tipos de corrosão, sendo a mesma de composição semelhante àquela encontrada nos sistemas primários dos reatores do tipo PWR (a ser mencionada no próximo subitem).

Roberge (2008) menciona que, embora haja apreciáveis quantidades de oxigênio dissolvido, aços carbonos e aços inoxidáveis apresentam resistência à corrosão equivalente ou superior em sistemas pressurizados para mesma faixa de temperatura de outras condições de aplicação, porém, salienta que o principal problema de corrosão observado são devido às trincas relacionadas à corrosão sob tensão, principalmente nos invólucros de aço inoxidável dos combustíveis (varetas do elemento combustível, podendo ser observada na Figura 15).

A corrosão sob tensão é um processo químico-mecânico que resulta na ruptura de uma liga abaixo dos seus valores de resistência à tensão, sendo uma falha bastante comum nos aços inoxidáveis sensitizados, resultado do aquecimento dos mesmos entre temperaturas de 425 a 825°C e que são comuns de ocorrer em processos de solda e tratamentos para alívios de tensões e em meios que contenham cloretos. Fato que contribui para a utilização de zircaloy na confecção de varetas combustíveis. (Roberge, 2008,p. 299)



Figura 15: Desenho de elemento combustível de um reator do tipo BWR.

Fonte: <http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Conversion-Enrichment-and-Fabrication/Fuel-Fabrication> (acessado em 17/11/2013).

2.2.4 Corrosão no reator PWR

Semelhante aos reatores do tipo BWR, a água utilizada neste deve ser a mais pura possível.

“A água que circula no núcleo é chamada de água primária. Esta é usualmente tratada com hidrazina, para remoção do oxigênio, com hidróxido de lítio ou hidróxido de amônia, para manter pH 10 a 11, e, assim, minimizar o transporte dos produtos de corrosão, e com 25 a 50 cm³ de hidrogênio por kg de água para suprimir a decomposição radiolítica da água (e, assim, minimizar o transporte do produto de corrosão)”. (Roberge, 2008, p. 300, tradução nossa)

A decomposição radiolítica da água consiste da reação de equação (1), sendo o oxigênio produzido o principal causador de problemas, já que o mesmo

pode ocasionar corrosão por cavitação, além da participação sobre trincas causadas por corrosão sob tensão.



Cahn, Haasen e Kramer (1994) enumeram outras substâncias a serem utilizadas, como ácido bórico ($\leq 2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de água), utilizado como absorvedor de nêutrons e o hidróxido de potássio (muito utilizado no leste europeu), utilizado para aumentar o pH da água, em substituição aos hidróxidos previamente mencionados, já que a solubilidade do ferro e níquel é diminuída com a diminuição da acidez.

O combustível (pastilhas de UO_2) é armazenado em varetas de aços inoxidáveis ou em ligas de zircaloy, tendo estes materiais a necessidade de serem resistentes à corrosão. As ligas de zircaloy contaminam menos a água primária do que o aço, tendo estes materiais uma vida aceitável de dois a três anos no núcleo do reator, quando o material sendo exposto por longos períodos vem a ter um aumento da taxa de corrosão e quando se forma sobre a superfície do mesmo um filme branco que se destaca facilmente. Os aços inoxidáveis, em compensação, formam uma camada superficial composta por um filme opaco e por um filme de pó metálico, os quais possuem composição M_3O_4 , sendo M os elementos Fe, Ni ou Cr, e não apresentam ação semelhante à camada superficial do zircaloy. (Roberge, 2008, p. 301)

Os índices de cloretos e hidróxidos (estes últimos, prejudiciais ao zircaloy) devem permanecer abaixo de 0,1 ppm, de modo a evitar a corrosão sob tensão. Os fluxos de água ocorrem a velocidades de 7 a 10 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, fato que determina a necessidade de menor rugosidade superficial dos elementos em contato com esta corrente fluidodinâmica.

2.2.5 O efeito da radiação na corrosão

Um dos principais problemas causados no meio são as trincas relacionadas à corrosão sob tensão. No meio nuclear, a corrosão sob tensão

apresenta como agravante a ação da emissão de nêutrons sobre o material, originando a trinca de corrosão sob tensão assistida pela irradiação (*irradiation assisted stress corrosion cracking - IASCC*), que representa uma forma de trinca que se inicia com a corrosão intergranular de aços inoxidáveis, seguida da propagação desta, sendo muito comum nos reatores PWR e BWR.

"Aços inoxidáveis recozidos e irradiados se tornam suscetíveis à trinca de corrosão sob tensão assistida pela irradiação ("IASCC") quando certo critério é alcançado ou ultrapassado (critério relacionado ao nível de irradiação sofrido pelo material ao longo dos anos)". (Agency, 2011,p.1)

Entre os efeitos da irradiação no material, pode-se citar o aumento da dureza, a diminuição da sua ductilidade à fratura, a criação de microcavidades na matriz e a segregação de elementos nos contornos de grão do material (principalmente Cr, Mo, Fe, Ni e Si). Efeitos que, em conjunto, favorecem a ocorrência da IASCC.

No caso dos aços, o eletropolimento destes confere resultados apreciáveis à resistência a corrosão intergranular, como observado no texto de (Lee e Lai (2003)), que consiste de uma forma de corrosão pela qual a corrosão sob tensão se "expressa" nos aços inoxidáveis. A menor rugosidade da superfície também implica na diminuição da incidência de corrosão causada por efeitos dinâmicos, como é o caso da corrosão por erosão.

3. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivos a implantação de um processo de eletropolimento e a determinação de seus efeitos na resistência à corrosão de tubos de aço UNS S34800, bem como determinar a influência de alguns parâmetros do processo de eletropolimento, como densidade de corrente, taxa de perda de material e rugosidade superficial antes e após tratamento, sob diferentes condições de processo. Os tubos de aço UNS S34800 têm como aplicação a confecção de varetas de elementos combustíveis de reatores nucleares, sendo esta a principal razão deste trabalho.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho teve como objeto de estudo tubos de aço UNS S34800 (designado no presente texto como 348), os quais foram eletropolidos somente externamente. No subcapítulo “Materiais, métodos e equipamentos” (item 4.1 deste texto) podem ser encontradas as especificações técnicas do tubo, bem como a sua composição química, além de dados do eletrólito utilizado, parâmetros de eletropolimento e informações e regulagens dos equipamentos utilizados, como potenciómetro, rugosímetro e microscópio, entre outros.

Os eletropolimentos foram realizados em uma máquina de eletropolimento projetada e montada pela própria Marinha do Brasil e exclusiva para essa finalidade, sendo que a mesma foi elaborada visando a produção em série de tubos eletropolidos, de forma a garantir a reprodutibilidade do processo. A mesma é constituída por duas cadeias de células eletrolíticas, dispostas em paralelo, e pode operar com duas linhas de produção ao mesmo tempo. Estas células são cilíndricas e confeccionadas em aço inoxidável de composição diferente dos tubos, por dentro das quais passam os tubos de aço 348, bem centralizados, sendo que estes são movimentados por um sistema automatizado de roldanas emborrachadas. A Figura 16 mostra uma representação da mesma.

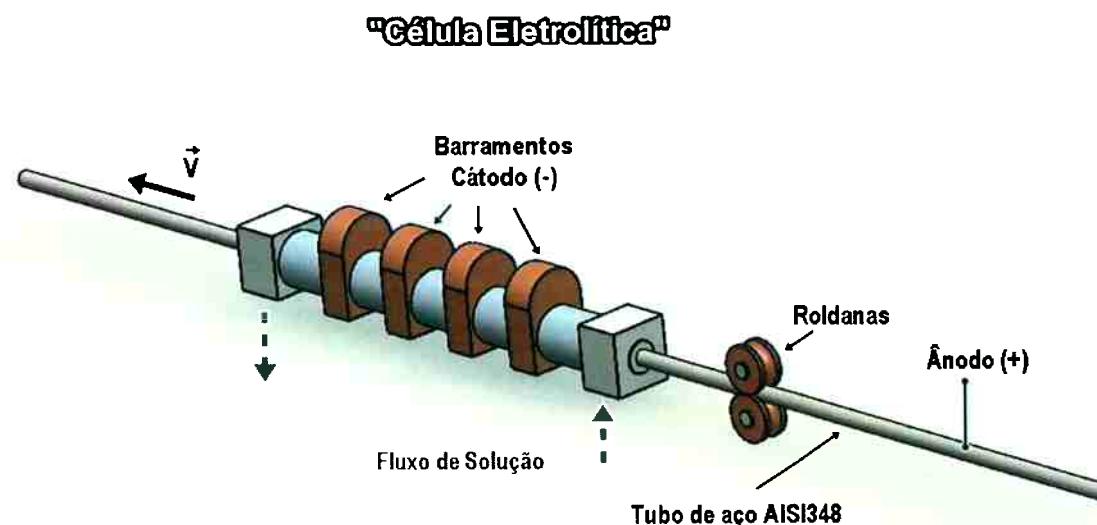


Figura 16: Representação da célula eletrolítica em funcionamento. O catodo é o tubo de aço, em azul claro. O barramento é para o contato e aplicação de diferença de potencial (ddp).
Fonte: O Autor.

A própria carcaça da célula eletrolítica (tubo de aço) atua como cátodo no processo, sendo que a mesma é fechada em suas extremidades por bases de teflon que contêm orifícios centralizados. Estes orifícios possuem diâmetro próximo aos dos tubos a serem eletropolidos, de modo que permita a entrada e saída destes, evitando, assim, a saída do eletrólito por meio de um sistema de o-rings. Para que este sistema de vedação funcione, os tubos são enfileirados em seus sentidos longitudinais e conectados em suas extremidades por pequenos cilindros maciços de aço, evitando, deste modo, a entrada de eletrólito dentro dos tubos de aço 348 e conferindo a linearização da cadeia de eletropolimento, pois exercem também a função de conexão entre os tubos.

Após a passagem pela eletrólise, os tubos de aço 348 passam sequencialmente por duas câmaras similares à da célula eletrolítica, as quais contêm soluções alcalinas de NaOH e água corrente, visando, assim, a neutralização e lavagem da superfície das amostras, respectivamente.

Outras características da máquina são:

- a) A mesma trabalha com a circulação contínua das soluções, tanto para com o eletrólito, quanto para com as demais, sendo que há sistemas independentes de dutos e bombas para cada tipo de solução.
- b) A máquina trabalha com dois volumes de aproximadamente 70 L cada, de solução de eletrólito e de solução alcalina, utilizando para isto dois tambores de aço revestidos com teflon. O reservatório de eletrólito ainda possui resistências para aquecimento da solução, o que permite a realização do eletropolimento a temperaturas próximas de 70°C.
- c) As células eletrolíticas são alimentadas por correntes elétricas contínuas fornecidas por um variac independente dos demais circuitos elétricos da máquina, sendo que o controle, tanto da corrente e voltagem na célula como todos os demais parâmetros do processo, é realizado por um sistema automatizado.
- d) Além da voltagem da célula, outro parâmetro que pode ser utilizado é a velocidade de passagem dos tubos por dentro da célula eletrolítica, sendo tal variável regulada pelo sistema automatizado do aparelho.

A fim de estudar as condições de eletropolimento, foram selecionados 32 tubos, distribuídos por entre as condições de eletropolimento (Tabela 3), os quais foram pesados e tiveram suas rugosidades superficiais medidas antes e após o processo. Vale salientar que os tubos a serem eletropolidos são somente limpos por ultrassom em banho contendo *Extran*[®] e secos em estufa, não ocorrendo outra ação prévia junto a estes, ou seja, o eletropolimento ocorre com o material como recebido do fornecedor.

Após os passos do parágrafo anterior, foi selecionado um exemplar de cada condição de eletropolimento que veio a apresentar a melhor rugosidade e um tubo sem passar pelo processo de estudo (material como recebido do fornecedor). Os tubos selecionados foram, então, cortados em pequenos pedaços de comprimento médio de 2,5 cm para serem utilizados em ensaios potenciodinâmicos para averiguação da resistência à corrosão por pite. Foram confeccionadas amostras do material para realização de exame metalográfico, estando representada cada etapa da produção - amostras do material em seu estado de recebimento, após eletropolimento e exemplares dos corpos de prova que foram submetidos a exame morfológico dos pites. A metalografia objetivou o estudo da condição superficial dos tubos, análise de inclusões e fases secundárias, microestrutura de grãos e comprovação de pites após o ensaio de corrosão.

Os resultados obtidos durante as etapas mencionadas podem ser conferidos no capítulo "Resultados e Discussões" (capítulo 5 deste texto).

4.1 MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

Os tubos de aço inoxidável UNS S34800, de composição presente na Tabela 1, foram produzidos pela empresa Tubacex e não apresentam costura. Os mesmos têm suas dimensões de acordo com a Tabela 2 e massa média de 167 g.

A célula de eletropolimento é um cilindro de aço inoxidável de dimensões presentes na Tabela 2. As amostras para os ensaios potenciodinâmicos possuem comprimento médio de 2,5 cm, porém, estas tiveram suas extremidades isoladas por tampões e fitas de teflon (fita veda-rosca), de modo que fosse demarcada uma área superficial de 1 cm² (faixa de 3 mm de extensão na amostra) para realização do ensaio, sendo o contato elétrico realizado por fios de cobre na superfície interna das amostras e evitando-se que os corpos de prova ficassem submersos por completo. A Figura 17 ilustra o arranjo experimental feito nos corpos de prova para delimitar a área especificada. A Tabela 2 apresenta especificações dos materiais em aço que são mencionados ao longo do texto.

Tabela 1: Composição química do aço inoxidável 348 (% peso).

Elemento	C _{max}	Mn _{max}	Si _{max}	P _{max}	S _{max}	Ni	Cr	Nb+Ta	Ta _{max}	Co _{max}
Especificado pela ASTM A240/A240M – 14 ²	0,08	2,00	0,75	0,045	0,030	9,00 -13,00	17,00- 19,00	10xC - 1,10	0,10	0,20
Analisado	0,046 ± 0,001	1,93 ± 0,03	0,67 ± 0,06	0,025 ± 0,001	0,003 ± 0,001	9,90 ± 0,04	18,4 ± 0,7	0,20 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,01

Tabela 2: Dimensões nominais de tubos e amostras do material deste estudo, além das dimensões da célula de eletropolimento.

Dimensão	Tubos UNS S34800 a serem eletropolidos	Célula de Eletropolimento	Amostras de ensaios potenciodinâmicos
Comprimento (mm)	1250	300,3	25
Diâmetro Interno (mm)	7,8	31	7,8
Diâmetro Externo (mm)	9,7	33,9	dependente do eletropolimento

² Norma ASTM A240/A240M – 14 ("Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications")

As pesagens dos 32 tubos foram realizadas em uma balança analítica, de modo a fornecer maior precisão quanto à massa perdida nos diferentes processos de eletropolimento. A rugosidade em cada tubo foi determinada pela média de 3 medições, sendo feita uma medida no centro do tubo e as outras duas em suas extremidades, e para esta etapa foi utilizada uma mesa de medição e um rugosímetro portátil digital modelo Surtronic 3p da fabricante *Taylor Robson*[®], sendo que a unidade de medida desta grandeza foi o Ra (rugosidade média)³.

Na etapa de eletropolimento, foram estudadas 8 condições de processos - arranjo entre duas velocidades de passagem dos tubos (varetas) pela célula de eletropolimento e quatro voltagens aplicadas na célula (ddp medida entre os barramentos do catodo e a própria vareta, anodo - vide Figura 16). A Tabela 3 contém as condições analisadas, bem como a composição do eletrólito e sua temperatura.

Tabela 3: Condições de Eletropolimento.

Condição	Voltagem na célula [V]	Velocidade dos tubos [mm.min ⁻¹]	Eletrólito (composição volumétrica)	Temperatura do eletrólito		
1	2,5	200	60% de ácido fosfórico (H_3PO_4); 30% de ácido sulfúrico (H_2SO_4); 10% de água	$(70 \pm 5)^\circ C$		
3	3,0					
5	3,5					
7	4,0					
2	2,5	300				
4	3,0					
6	3,5					
8	4,0					

Os ensaios potenciodinâmicos foram realizados em um potencioscômetro *EG&G Princeton Applied Research*[®] modelo 273, utilizando-se célula eletrolítica com 1 L de solução de 0,6 M NaCl naturalmente aerada, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado. Os dados foram registrados em computador utilizando o software *Electrochemistry Power Suite* V2.58, de propriedade da mesma fabricante do potencioscômetro. O aparelho foi configurado por meio do software para realizar varreduras de potencial de 0 a 1600

³ Parâmetro mais utilizado para medição de rugosidade no mundo. É a média aritmética dos valores absolutos das cotas dos pontos do perfil em relação a uma linha média dentro do percurso de medição.

mV com velocidade de 1 mV.s^{-1} . Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 a 27°C).

Salienta-se que os corpos de prova dos ensaios de corrosão por pite, ilustrados na Figura 17, passaram por limpeza antes e após os mesmos serem envelopados em teflon, utilizando-se para isto: algodão e sabão, desengraxe por ultrassom em álcool por período de um minuto, imersão em água destilada e secagem com soprador térmico. O manuseio destes corpos de prova foi realizado com luvas cirúrgicas, de modo a se evitar qualquer contaminação das superfícies a serem ensaiadas. Após os ensaios, os corpos de prova foram observados em microscópio óptico.

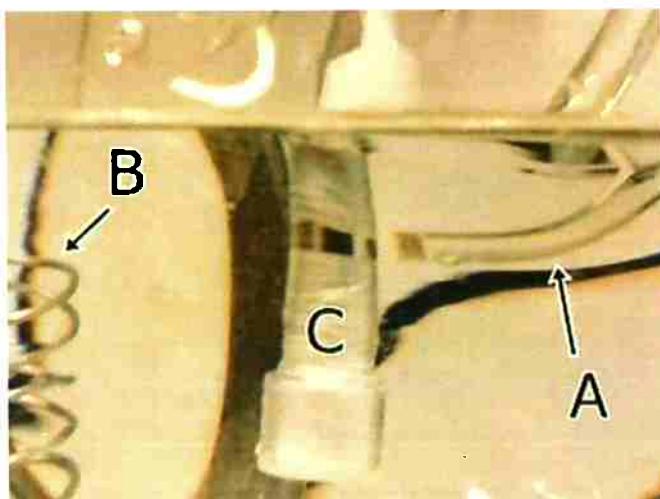


Figura 17: Detalhe do corpo de prova durante ensaio potentiodinâmico para averiguação da resistência à corrosão por pite. As letras indicam os componentes da célula de ensaio, onde A é o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado); B, contra eletrodo de platina e C, amostra ensaiada, estando a mesma envolta em fita de teflon de modo a expor um anel de 1 cm² de área em solução. Fonte: O Autor.

As imagens de microscopia deste trabalho foram obtidas nas direções longitudinal e transversal dos tubos. A preparação metalográfica dos corpos de prova foi realizada por meio do lixamento das amostras, com lixas de granulometria de #220 a #1200, seguido do polimento das mesmas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm . Os ataques utilizados para revelar as microestruturas foram: ataque eletroquímico com ácido oxálico 10% vol., à densidade de corrente de 1 A.cm^{-2} por período de 15 s; ataque eletrolítico em solução de 20 g de NaOH e 100

mL de H₂O, 20 V por período entre 5 a 10 segundos, sendo este último destinado à revelação de ferrita δ .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Visando melhor organização, os resultados serão apresentados e discutidos como subitens desta seção.

5.1 PERDA DE MASSA, RUGOSIDADE E APARÊNCIA VISUAL

Os tubos de aço a serem eletropolidos foram examinados antes e após o eletropolimento, sendo que na Tabela 4, podemos encontrar os dados para as diferentes condições de eletropolimento aplicadas.

Tabela 4: Médias de comprimento, massa e rugosidade de cada condição de eletropolimento.

Material como Recebido			Material Eletropolido		
Comprimento dos Tubos [mm]	Massa [g]	Rugosidade Ra- [μm]	Condição (Voltagem - Velocidade)	Massa [g] (% perda de massa)	Rugosidade Ra- [μm]
1250,92 \pm 0,41	167 \pm 2	0,32 \pm 0,06	1 (2,5V - vel.1)	163 \pm 2 (1,05%)	0,25 \pm 0,02
			2 (2,5V - vel.2)	166 \pm 1 (0,60%)	0,32 \pm 0,02
			3 (3,0V - vel.1)	166 \pm 1 (0,88%)	0,28 \pm 0,02
			4 (3,0V - vel.2)	167 \pm 3 (0,94%)	0,23 \pm 0,03
			5 (3,5V - vel.1)	164 \pm 1 (1,98%)	0,19 \pm 0,03
			6 (3,5V - vel.2)	165 \pm 2 (1,16%)	0,24 \pm 0,02
			7 (4,0V - vel.1)	165 \pm 2 (2,42%)	0,16 \pm 0,03
			8 (4,0V - vel.2)	163 \pm 2 (1,54%)	0,18 \pm 0,02
			vel.1 = 200 mm.min ⁻¹		vel.2 = 300 mm.min ⁻¹

Os gráficos das Figura 18 e Figura 19 foram obtidos com os dados apresentados na Tabela 4.

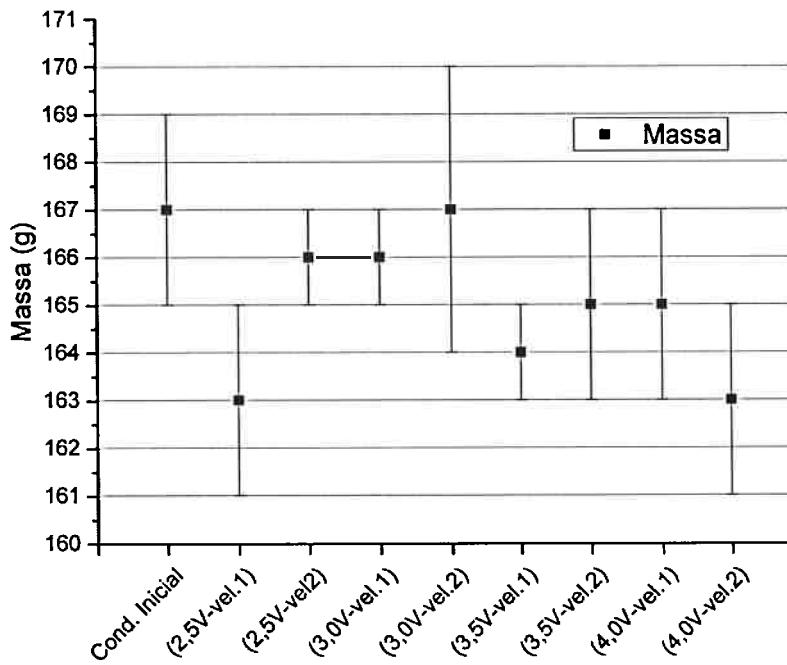


Figura 18: Gráfico mostrando a variação da massa dos tubos com as condições de eletropolimento. Dados da Tabela 4.

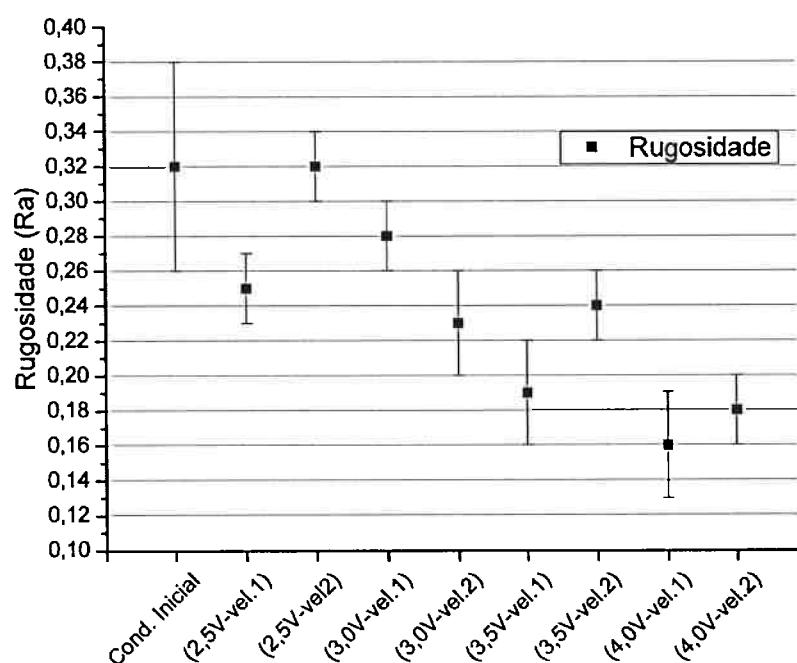


Figura 19: Gráfico das rugosidades das superfícies dos tubos com a condição de eletropolimento. Dados da Tabela 4.

Analisando o gráfico da Figura 18, percebe-se a influência da velocidade do tubo no processo, fator que pode ser relacionado ao tempo de eletropolimento e à agitação, a qual determina a espessura das camadas de eletrólito próximas à superfície do anodo, apresentadas na Revisão Bibliográfica. O efeito do tempo pode ser observado nas condições 2,5V, 3,0V e 3,5V, onde a massa média apresentou maior perda para as velocidades menores, devido, justamente, ao fato do tubo permanecer maior tempo em imersão e sofrendo o processo de corrosão característico do eletropolimento. Já para a condição de ddp igual a 4,0V obteve-se um comportamento inverso, o que demonstra que o maior tempo de exposição (velocidade 1) promoveu uma camada de eletrólito mais espessa, onde se concentram íons metálicos e oxigênio, levando a uma menor perda de massa, e, como está mostrado mais adiante, a uma melhor condição de eletropolimento. Por outro lado, deve-se mencionar que a perda de massa para qualquer uma das condições examinadas é satisfatória para as aplicações futuras, pois não ultrapassa 3% da massa inicial.

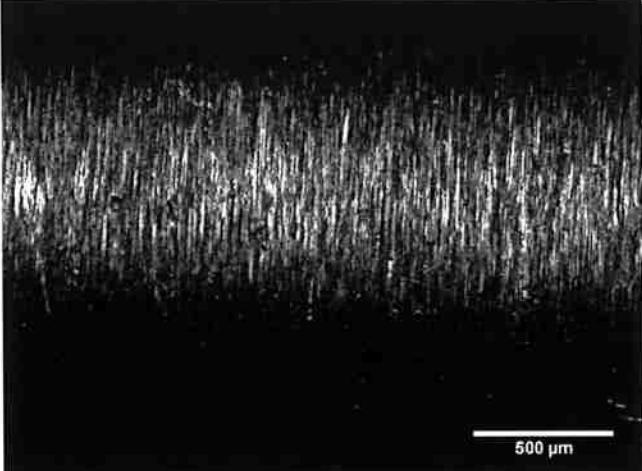
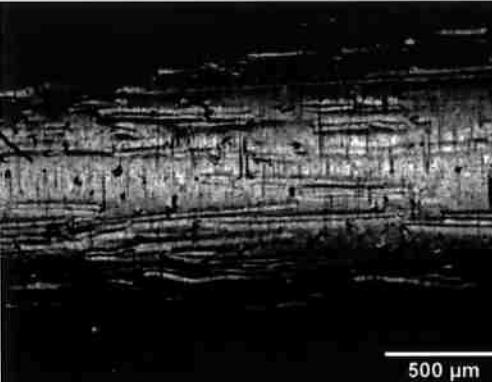
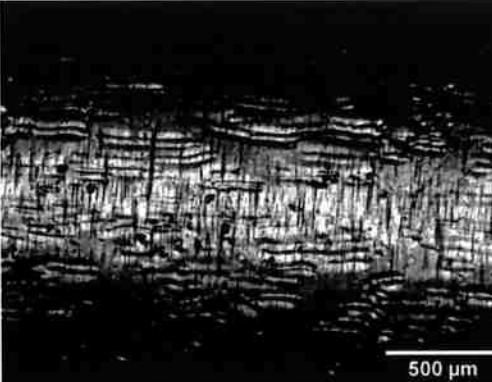
Analizando as médias de rugosidade da Figura 19, percebe-se a tendência em diminuição destes valores e o maior nivelamento superficial, já que as barras de desvios diminuem em todas as condições se comparadas à inicial. Destaque para com as condições de 4,0 V, as quais apresentaram as menores rugosidades e maior sobreposição de valores, o que leva a crer que a condição ótima de eletropolimento desta célula esteja próxima desta tensão aplicada. O Quadro 1 apresenta, a fim de comparação, imagens de 50x de aumento em microscópio óptico das diferentes condições das superfícies eletropolidas.

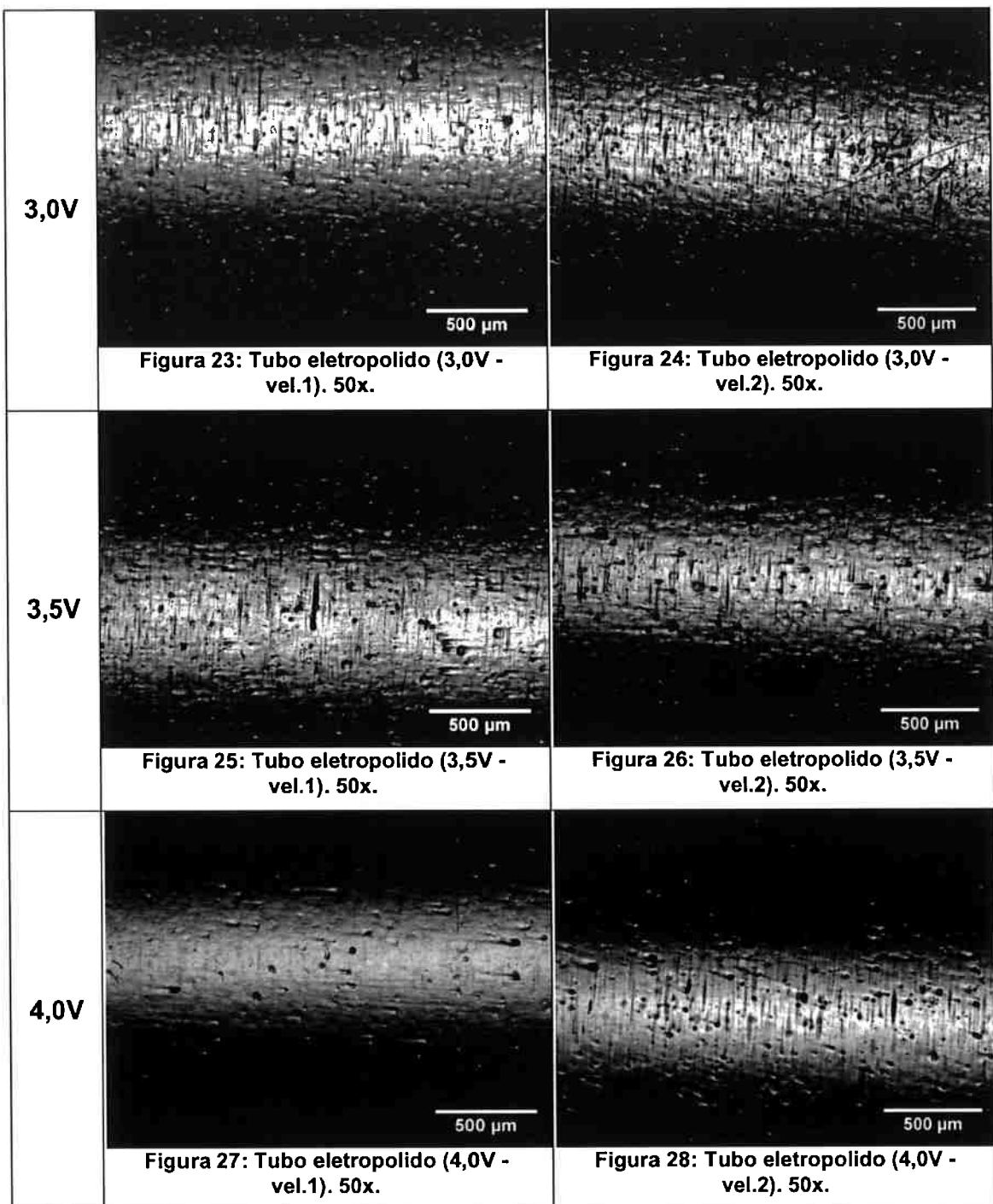
Exceção feita à faixa de valores de tensão 3,0 V, a adoção de uma menor velocidade confere melhores aspectos superficiais (o que pode ser constatado também pelo gráfico da Figura 19), já que, conforme já mencionado, permite tempo maior para ocorrência do nivelamento superficial e possibilita melhores condições para a estabilização das camadas de eletrólito superficiais (menor agitação), as quais são responsáveis diretas pelos resultados.

Comparando as imagens presentes no Quadro 1, fica clara a melhoria da superfície com o aumento da tensão aplicada na célula eletrolítica e a sua combinação com a menor velocidade.

Estes resultados guardam correlação com o já citado resultado de perda de massa do tubo após eletrodeposição (Figura 18). A discussão da perda de massa permitiu elencar como melhor condição de eletropolimento a de 4,0 V, velocidade 1, o que coincide com o critério de rugosidade.

Quadro 1: Imagens das superfícies eletropolidas.

Cond. Inicial		
Figura 20: Superfície do tubo sem eletropolimento. 50x.		
	Velocidade 1 (200 mm.min⁻¹)	Velocidade 2 (300 mm.min⁻¹)
2,5V	 Figura 21: Tubo eletropolido (2,5V - vel.1). 50x.	 Figura 22: Tubo eletropolido (2,5V - vel.2). 50x.



5.2 ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS – RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE

Visando estudar os efeitos do eletropolimento sobre a resistência à corrosão dos tubos de 348, foram realizados ensaios potenciodinâmicos em amostras de todas as condições de eletropolimento e do tubo em seu estado inicial, os resultados podem ser vistos nas Figura 29 e Figura 30. Vale salientar que o principal parâmetro utilizado neste estudo foi o potencial de pite de cada condição.

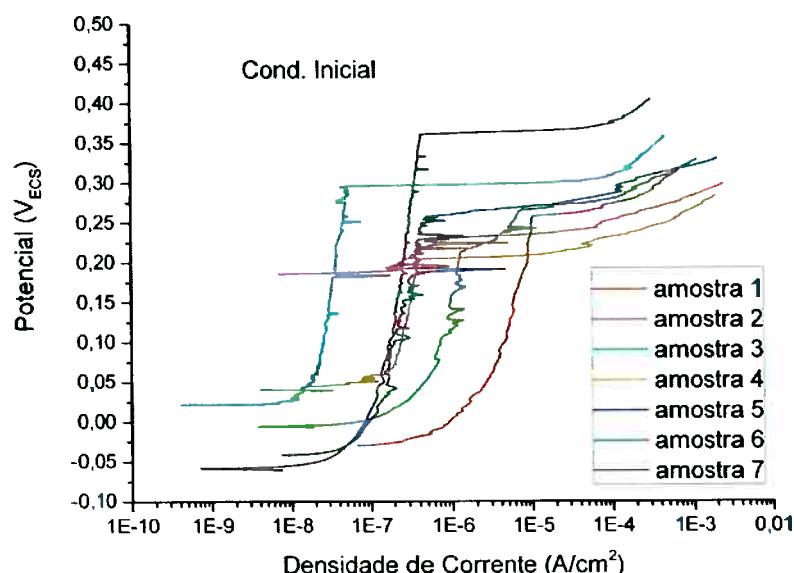


Figura 29: Gráfico das curvas de ensaio potenciodinâmico do material sem eletropolimento.

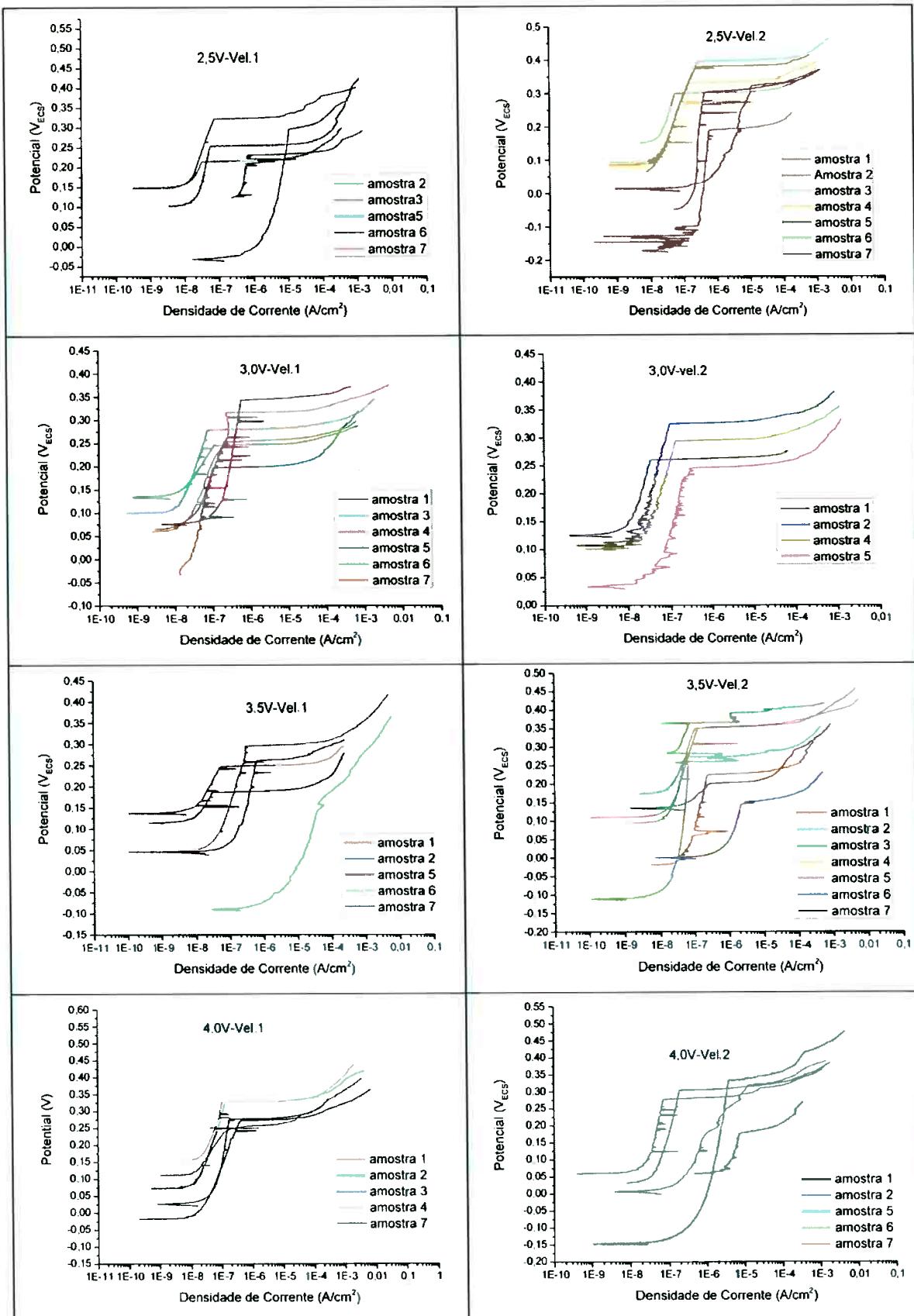


Figura 30: Curvas potenciodinâmicas das amostras nas diversas condições de eletropolimento.

As curvas das Figuras 29 e 30 apresentaram trecho passivo e ótima definição do potencial de pite, tornando relativamente fácil a sua determinação. Convém notar que, considerando a mesma condição do material, há dispersão nos valores de densidade de corrente passiva de um ensaio para outro, e também dispersão do potencial de pite. No entanto, o formato das curvas de polarização mostram que esse material (aço 348) se mantém passivo em 0,6M NaCl para qualquer uma das condições ensaiadas e, com o aumento do potencial de eletrodo, ocorre a nucleação de pelo menos um pite, o qual cresce continuamente. Convém notar que nos trechos passivos foram observadas oscilações da densidade de corrente, as quais podem estar relacionadas a pites instáveis (nucleiam e repassivam) ou à ocorrência de corrosão em fresta, no local onde foi colocada a fita vedada rosca, necessária para a delimitação da área. Quando a corrosão em fresta foi verificada, a curva foi descartada.

Tabela 5: Médias dos Potenciais de Pite por Condição de Eletropolimento

Condição	Potencial [V _{ECS}]	Desvio-Padrão [V _{ECS}]
Inicial	0,26	0,05
2,5V Vel1	0,27	0,05
2,5V Vel2	0,31	0,07
3,0V Vel1	0,27	0,05
3,0V Vel2	0,28	0,04
3,5V Vel1	0,23	0,05
3,5V Vel2	0,27	0,08
4,0V Vel1	0,29	0,04
4,0V Vel2	0,28	0,06

Por meio das curvas obtidas, foi possível a construção do gráfico da Figura 31 (valores da Tabela 5) que contém as médias dos potenciais de pite de cada condição, bem como seus respectivos desvios padrão.

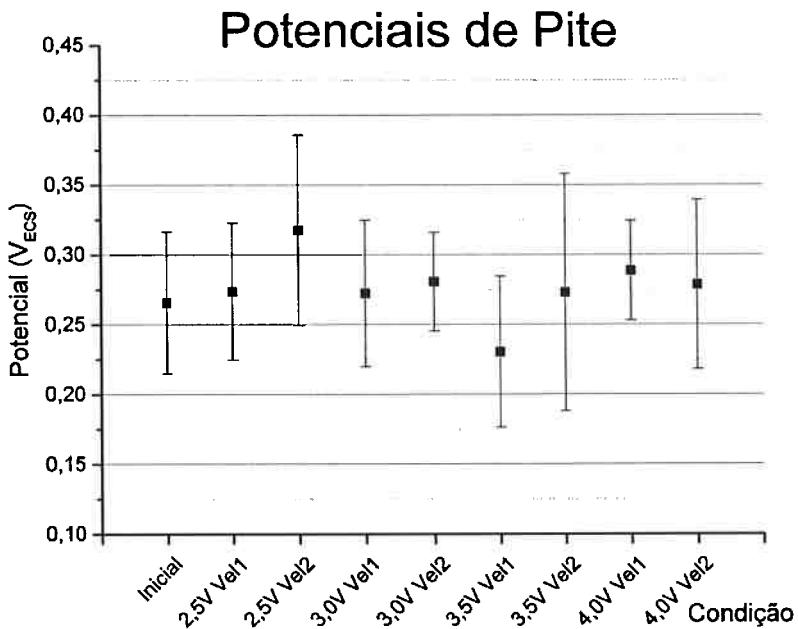


Figura 31: Gráfico dos potenciais de pites das diversas condições de eletropolimento.

Analizando os dados da Figura 31, não se observa uma variação significativa da resistência à corrosão por pite com os diferentes processos aplicados, já que ocorre uma sobreposição de valores de potenciais de pite nas faixas de 0,22 a 0,32 V.

A dispersão dos potenciais de pite, dentro de uma mesma condição, é outro ponto interessante, já que as amostras de uma mesma condição têm como origem o mesmo tubo eletropolido. Nesta mesma linha de raciocínio, a condição 4,0V - vel.1 é a que apresenta menor dispersão, de modo que, apesar de não ser observado um aumento da resistência à corrosão por pite propriamente dito, nota-se que esta condição apresenta melhor reproduzibilidade de processo.

Visando melhor compreensão dos resultados, todas as amostras foram fotografadas em microscópio óptico, tendo como foco da observação os pites e a procura de algum fator comum que pudesse explicar o porquê da não melhoria da resistência superficial. Analisando a Figura 32, na qual se vê presente a superfície de um tubo apenas eletropolido na melhor condição de rugosidade superficial (4,0V - vel.1), observa-se imperfeições em sua superfície, que podem ter participação na formação dos pites.

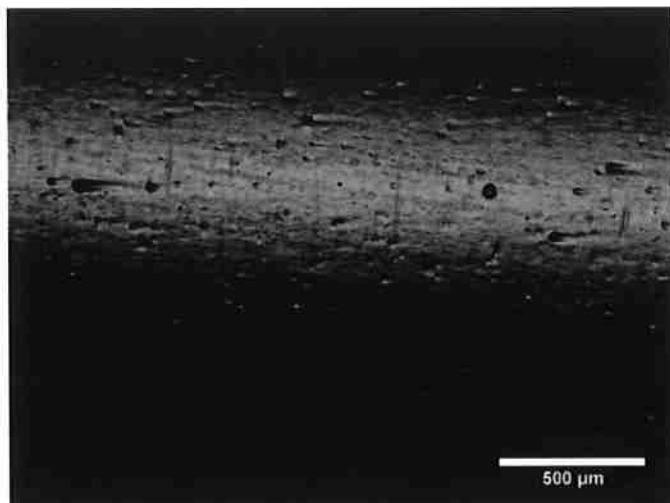


Figura 32: Superfície de um tubo eletropolido na condição 4,0V - velocidade de 200 mm·min⁻¹.

Estas imperfeições podem ter como origem a dissolução de precipitados e inclusões e/ou serem frutos do próprio processo de polimento eletrolítico (originados com a formação de bolhas de oxigênio sobre a superfície), além destas hipóteses, podem ter como origem a própria fabricação dos tubos, sendo imperfeições de fábrica e remanescentes de algum processo de conformação ou acabamento, como pode ser comprovado na Figura 33, onde as setas apontam para pequenos defeitos na superfície do material sem eletropolimento.

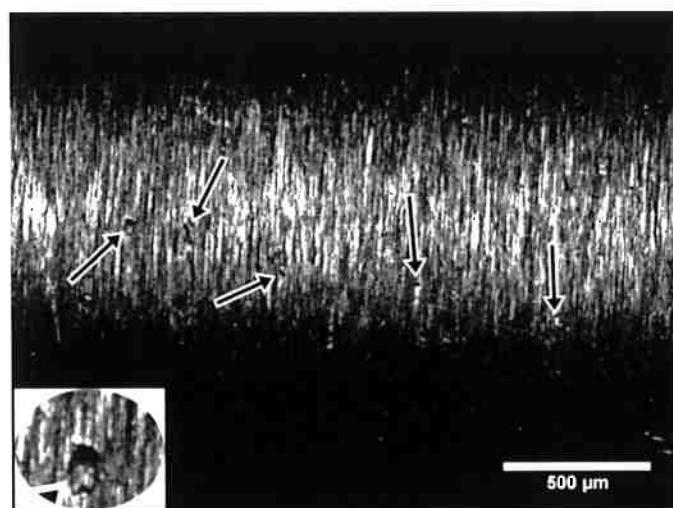


Figura 33: Imagem da superfície de tubo sem eletropolimento. As setas demarcam defeitos na superfície. Em detalhe, um destes defeitos em forma de pequeno buraco. Aumento de 50x.

Na Figura 34 se observam três pites que se formaram durante o ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica.

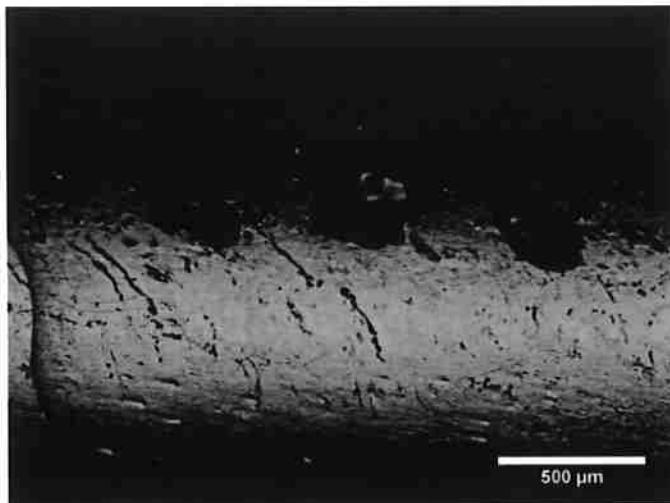


Figura 34: Detalhe de pites formados durante o ensaio de corrosão. Superfície de amostra da condição de 4 V e velocidade de $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Aumento de 50x.

Outro fator que pode agir como sítios de nucleação de pites é a presença de segunda fase. No caso de aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer a presença de ferrita δ . Esta fase pode ser identificada através de ataque metalográfico com solução 20% NaOH. Este procedimento foi realizado e o resultado está apresentado na Figura 35. Não foram encontradas ilhas de ferrita nesse material, portanto, não é possível associar a ocorrência dos pites à esta fase.

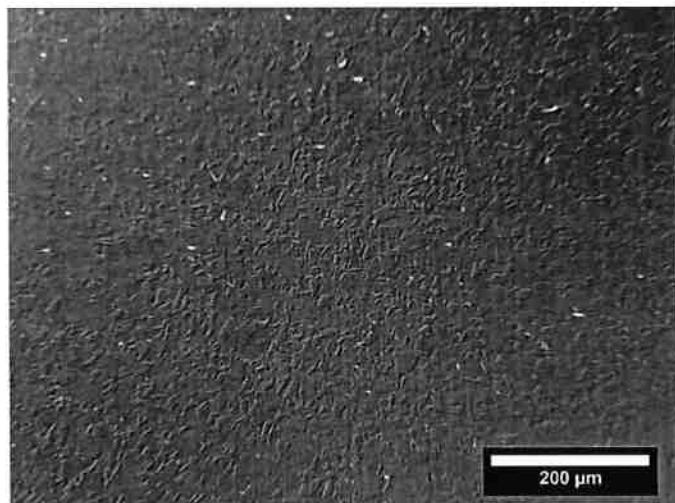


Figura 35: Micrografia do tubo de aço UNS S34800 após ataque eletrolítico em solução de NaOH. Nota-se estrutura de grãos de austenita recristalizados e algumas inclusões (pontos brancos). Não se observa a presença de ferrita δ . Fotografia de campo escuro. Aumento de 200x.

5.3 ANÁLISE METALOGRÁFICA E OS EFEITOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO

As Figura 36 e Figura 37 contêm imagens da metalografia das seções longitudinais e transversais do tubo, respectivamente. Por meio destas, foi possível realizar a medida de tamanhos de grão de acordo com a norma ASTM E112-10 (método de intersecção linear média) e observar a presença de alguns precipitados e maclas no material. O material é constituído por grãos quase equiaxiais, sendo que estes apresentam tamanho médio de grão ASTM (G) de 10,8 para a seção longitudinal e 10,1 para a seção transversal. O tamanho de grão ASTM (G) pode ser obtido por meio das equações 4 e 5 e com os dados da Tabela 6.

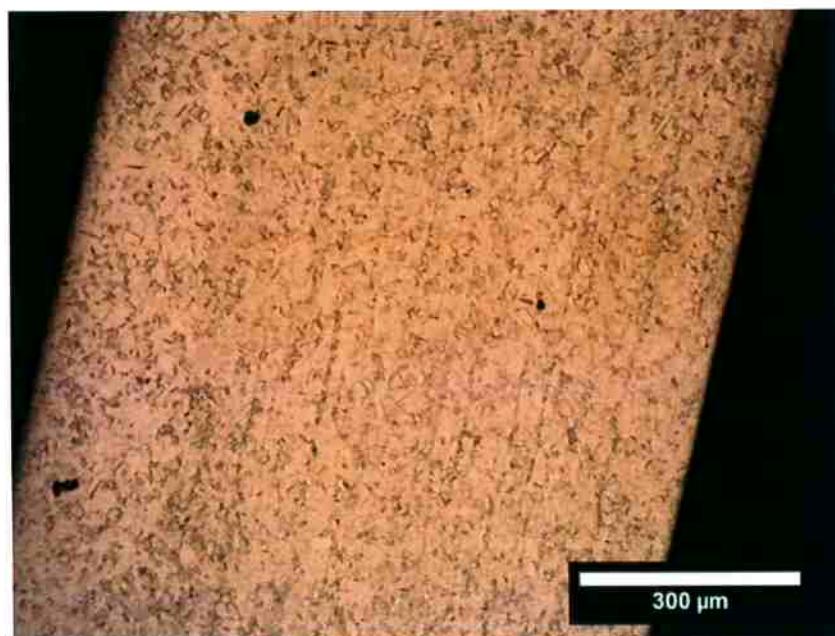


Figura 36: Micrografia da seção longitudinal do tubo. Ataque eletrolítico de ácido oxálico. Aumento de 100x.

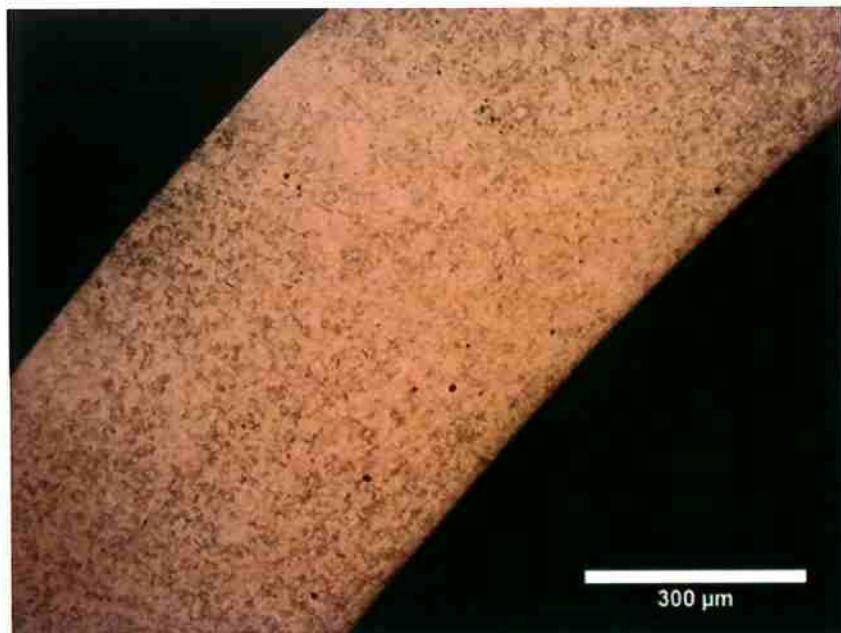


Figura 37: Micrografia da seção transversal do tubo. Ataque eletrolítico de ácido oxálico.
Aumento de 100x.

- Equações do método de intersecção linear média para determinação do tamanho de grão (ASTM E112-10):

$$\text{Tamanho de grão ASTM (G)} = 6,644 * \log(\text{NI}) - 3,288 \quad (2)$$

onde: $\text{NI} = (\text{Nº de Intersecções}) / (\text{comprimento da linha, "l"})$ (3)

Tabela 6: Tamanho de Grão.

Seção Longitudinal			Seção Transversal		
Nº de Intersecções	I (cm)	NI (cm ⁻¹)	Nº de Intersecções	I (cm)	NI (cm ⁻¹)
9	71,2 E-3	126,6	19	188,9 E-3	100,6
18	128,1 E-3	140,5	17	170,8 E-3	99,41
27	186,9 E-3	144,5	21	193,5 E-3	108,5
18	146,2 E-3	123,0	19	186,4 E-3	101,9
G = 10,8 ± 0,2			G = 10,1 ± 0,1		

A composição química deste aço apresenta uma menor quantidade de carbono em relação a sua norma e o mesmo é estabilizado com nióbio, o que o torna resistente ao fenômeno de sensitização (precipitação de carbonetos de cromo no contorno de grão) e ao surgimento de trincas de corrosão sob tensão assistida pela irradiação (veja a página 44) ou em meios que contenham cloretos, sendo um

bom material a ser soldado (possui ótima soldabilidade), aplicado em meios com temperaturas que variam entre 427 a 899°C e utilizado no meio nuclear.

O aço UNS S34800 tem como restrição o valor máximo de 0,10% em tântalo em sua composição, sendo esta medida tomada devido a suas aplicações nucleares, já que este elemento apresenta baixa seção de choque, o que diminui a ocorrência da reação nuclear (Schweitzer, 2007, pg. 175-176).

6. CONCLUSÃO

Entre as diferentes condições de eletropolimento, a que se mostrou mais favorável foi àquela realizada com voltagem de 4,0 V na célula e velocidade de $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ de passagem dos tubos. O desempenho desta condição foi superior às demais com relação à melhor rugosidade superficial e menor perda de massa.

Em todas as condições ensaiadas de eletropolimento, não houve detimento da resistência à corrosão por pite deste material, sendo que a inserção de uma etapa de passivação pode ser aplicada ao final do processo, de modo a aumentar a camada passiva desta liga e, assim, torná-la mais resistente. Outro ponto a ser discutido seria a mudança de eletrólito por algum outro que apresente em sua composição ácido crômico ou perclórico, já que na literatura encontram-se muitos relatos de melhoria de resistência à corrosão com estas soluções. A escolha do material, bem como a sua composição, se mostram muito propícias à sua aplicação, sendo um aço comum ao meio nuclear.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY, I. A. E. **Stress corrosion cracking in light water reactors : good practices and lessons learned.** Viena, Austria: International Atomic Energy Agency 2011.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials science and technology : a comprehensive treatment.** Weinheim ; New York: VCH, 1994. <v. 1, 2A, pt. 1 2B, pt. 2 3A-B, 4-9, 10A, pt. 1 10B 11-15, 17A-B, 18-20 > ISBN 3527268138 (set acid-free paper).

DURNEY, L. J. **Electroplating engineering handbook.** 4th. New York: Van Nostrand Reinhold, 1984. x, 790 p. ISBN 0442220022.

FAUST, C. L. Surface Preparation by Electropolishing. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 95, n. 3, p. 62C-72C, March 1, 1949 1949.

INTERNATIONAL, A. **ASTM E112-10. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size:** ASTM International 2010.

KORYTA, J. I.; DVORÁK, J. I.; KAVAN, L. **Principles of electrochemistry.** 2nd. Chichester ; New York: Wiley, 1993. xv, 486 p. ISBN 0471937134.

LANDOLT, D. Fundamental aspects of electropolishing. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 1, p. 1-11, 1// 1987. ISSN 0013-4686.

LEE, E. S. Machining Characteristics of the Electropolishing of Stainless Steel (STS316L). **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 16, n. 8, p. 591-599, 2000/07/01 2000. ISSN 0268-3768.

LEE, S. J.; LAI, H. J. The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 140, p. 206-210, Sep 2003. ISSN 0924-0136.

NAZNEEN, F. et al. Electropolishing of medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 4, p. 1389-1397, Apr 2012. ISSN 1432-8488.

OLSSON, C. O. A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1093-1104, 4/20/ 2003. ISSN 0013-4686.

PERUZZO, J. **Física & Energia Nuclear**. 1a. Edição. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012. 376 ISBN 978-85-7861-159-0.

POPOV, K. I.; DJOKIĆ, S. S.; GRGUR, B. N. **Fundamental aspects of electrometallurgy**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. xviii, 305 p. ISBN 0306472694.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Uhlig's corrosion handbook**. 3rd. Hoboken, N.J.: Wiley, 2011. xxvii, 1253 p. ISBN 9780470080320 (hardback)
0470080329 (hardback).

ROBERGE, P. R. **Corrosion engineering : principles and practice**. New York: McGraw-Hill, 2008. xiv, 754 p. ISBN 9780071482431 (alk. paper)
0071482431 (alk. paper).

SCHWEITZER, P. A. **Corrosion engineering handbook. Fundamentals of metallic corrosion : atmospheric and media corrosion of metals**. 2nd. Boca Raton: CRC Press, 2007. 727 p. ISBN 0849382432 (alk. paper)
9780849382437 (alk. paper).

TEGART, W. J. M. **The electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry**. 2d rev. London, New York,: Pergamon Press, 1959.