



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Procedimentos de soldadura de materiais exóticos

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Autor

Victor das Neves Rolo

Orientadores

Altino de Jesus Roque Loureiro

Manuel Bexiga

Júri

	Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins
Presidente	Amaro Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
	Professora Doutora Dulce Maria Esteves Rodrigues
Vogais	Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra Professor Doutor Rui Manuel Ferreira Leal Professor Adjunto do Instituto Politécnico de Leiria
	Professor Doutor Altino de Jesus Roque Loureiro
Orientador	Professor associado com agregação da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional



Coimbra, Julho, 2015

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém
ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê. “

Arthur Schopenhauer

Aos meus pais, irmã e à Fátima

Agradecimentos

Finalizado o trabalho é altura de agradecer a algumas pessoas que ajudaram a tornar este sonho possível.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Altino de Jesus Roque Loureiro, pela disponibilidade, orientação, motivação, exigência e boa disposição que apresentou durante todo o trabalho. Desde já, os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço também aos meus pais e avós pela paciência, por toda a ajuda nos bons e maus momentos, por tudo o que me ensinaram e transmitiram para que hoje estivesse aqui. Muito, muito obrigado. Devo tudo a vocês. Agradeço também à minha irmã por ser a pessoa que é e por todos os ensinamentos dados até à data.

À Fátima, um grandioso obrigado, por todos os bons e maus momentos, pelos ensinamentos dados na época de exames, pelo companheirismo, pela motivação, pois sem ti este momento não chegaria tão rapidamente. Muito obrigado Fatinha.

Aos meus amigos, quer os que cá conheci, quer aos que já trazia, pelo companheirismo, boa disposição e amizade apresentada durante todo o percurso académico.

À Arsopi, pela disponibilidade e execução para a realização das soldaduras.

À Doutora Nataliya Sakharova e ao Eng.º Joel Alexandre da Silva de Jesus pela ajuda dada em alguns ensaios.

A todos,

MUITO OBRIGADO.

Resumo

O objetivo deste trabalho é desenvolver um método que viabilize a soldadura fora de câmara de metais reativos e refratários sem que estes sejam contaminados pelo oxigénio e azoto do ar. Por isso, foi desenvolvido na ARSOPI S. A. um sistema de proteção da soldadura que deve permitir realizar soldaduras fora de câmara, sem contaminação.

No seguimento de trabalho anterior, foi realizado um estudo acerca do efeito da energia adicionada e do tipo de soldadura utilizado (TIG corrente contínua e TIG corrente pulsada) na microestrutura e resistência mecânica das soldaduras. Para além dos estudos anteriormente referidos, foram realizados ensaios de corrosão de forma a perceber o comportamento das soldaduras em dois meios ácidos, ácido sulfúrico (96%) e hidróclorídrico (37%).

No caso das soldaduras em metais refratários, nióbio e tântalo, observou-se que a diminuição da energia adicionada, através do processo TIG com corrente contínua, tinham como efeito diminuição do tamanho de grão na zona fundida e na zona afetada pelo calor, bem como aumento da eficiência das soldaduras à tração, 90% no caso do nióbio e 96% no caso do tântalo. Nestes materiais, verificou-se excelente resistência à corrosão em ambos os meios.

Para as soldaduras realizadas em zircónio, metal reativo, também se observou que a diminuição da energia adicionada, neste caso através do processo TIG com corrente pulsada, tinha como efeito a diminuição das agulhas da estrutura de *Widmanstätten* na zona fundida e zona afetada pelo calor e o aumento da eficiência das soldaduras à tração, que é de 100% para as duas frequências de pulsação utilizadas, 10 e 50 Hz. Nos ensaios de corrosão realizados nas amostras de zircónio, verificou-se excelente resistência à corrosão em ácido clorídrico (37%) e pobre resistência à corrosão em ácido sulfúrico (96%), essencialmente no material base do provete.

No entanto, nas soldaduras dos três materiais não é perceptível que a frequência de pulsação permita obter melhores resultados, quer ao nível da resistência mecânica quer ao nível da microestrutura.

Palavras-chave: TIG, Nióbio, Tântalo, zircónio, Energia adicionada, Micrografia, Resistência à tração, Resistência à corrosão.

Abstract

The purpose of this work is to develop a viable method for TIG welding outside chamber reactive and refractory metals free of contamination by oxygen and nitrogen. A new shielding system was designed and manufactured at ARSOPI S. A., in order to do welds free of contamination outside of the chamber.

Following the previous work, it was developed a study about the effect of heat input and type of welding current, continuous or pulsed (10Hz or 50Hz), on the microstructure and mechanical properties of the welds. In addition, corrosion tests were performed in order to study the corrosion behavior of the welds in two acid environments, sulfuric acid (96%) and hydrochloric acid (37%).

Regarding the welding of the refractory metals niobium and tantalum, it was found that the decrease in heat input, by using TIG with single direct current, improves tensile efficiency of welds, 90% for niobium and 96% for tantalum, and decreases the grain size in weld metal and heat-affected zone. The welds done using these parameters displayed excellent corrosion resistance in both environments.

Regarding the welds done in zirconium, a reactive metal, the decrease in heat input, by using pulsed current, reduced the coarsening of the needles of *Widmanstätten* structure and increased the efficiency of welds up to 100% for both frequencies. Corrosion tests on zirconium showed that welds displayed excellent corrosion resistance in hydrochloric acid and poor corrosion resistance in sulfuric acid, mainly for the base material. The frequency of pulsed current has no effect either on the microstructure or in the tensile strength of welds.

Keywords TIG, Niobium, Tantalum, Zirconium, Heat input, Micrography, Tensile strength, Corrosion resistance.

Índice

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	x
Siglas	xi
Siglas	xi
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. Materiais Reativos e refratários	3
2.2. Soldadura destas ligas	4
2.2.1. Soldadura TIG (Tungsten Inert Gas)	6
2.3. Comportamento à Corrosão	8
2.4. Conclusão	11
3. Procedimento experimental	12
3.1. Material base	12
3.2. Soldadura	12
3.3. Análise metalográfica	15
3.4. Dureza	15
3.5. Ensaios de tração e dobragem	16
3.6. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	17
3.7. Microscopia eletrónica de transmissão (TEM)	17
3.8. Corrosão	18
4. Apresentação e análise de resultados	20
4.1. Metalografia	20
4.1.1. Macrografia	20
4.1.2. Micrografia	21
4.2. Dureza	25
4.2.1. Nióbio	25
4.2.2. Tântalo	26
4.2.3. Zircónio	27
4.3. SEM	28
4.4. TEM	30
4.5. Dobragem	32
4.5.1. Nióbio	32
4.5.2. Tântalo	32
4.5.3. Zircónio	33
4.6. Tração	34
4.6.1. Nióbio	34
4.6.2. Tântalo	37
4.6.3. Zircónio	39
4.7. Corrosão	43

5. Conclusões.....	46
6. Referências Bibliográficas.....	48
Apêndice A.....	50
Apêndice B.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de funcionamento do processo de soldadura TIG [4].....	6
Figura 2.2. Esquema soldadura TIG corrente pulsada [16].....	7
Figura 2.3. Comportamento à corrosão dos materiais exóticos em função da concentração do ácido e da temperatura deste, (a) ácido sulfúrico, (b) ácido clorídrico [20].....	10
Figura 3.1. Esquema do procedimento de soldadura.....	13
Figura 3.2. Esquematização do procedimento utilizado na medição de dureza.....	16
Figura 3.3. Geometria do provete “osso de cão” usado no ensaio de tração.....	16
Figura 3.4. Representação do ensaio de dobragem.....	17
Figura 4.1. Macroestrutura das amostras de nióbio, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada- frequência de 10 Hz, c) soldadura corrente pulsada- frequência de 50 Hz.....	20
Figura 4.2. Macroestrutura das amostras de tântalo, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada- frequência de 10 Hz, c) soldadura corrente pulsada- frequência de 50 Hz.....	20
Figura 4.3. Macroestrutura das amostras de zircónio, a) soldadura corrente contínua, uma passagem, b) soldadura corrente contínua duas passagens, c) soldadura corrente pulsada- frequência de 10 Hz, d) soldadura corrente pulsada- frequência de 50 Hz.....	21
Figura 4.4. Microestrutura da soldadura de nióbio- corrente contínua, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	22
Figura 4.5. Microestrutura da soldadura de nióbio- corrente pulsada com 10 Hz de frequência, a) material de base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	22
Figura 4.6. Microestrutura da soldadura de nióbio- corrente pulsada com 50 Hz de frequência, a) material de base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	22
Figura 4.7. Microestrutura da soldadura de tântalo- corrente contínua, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	23
Figura 4.8. Microestrutura da soldadura de tântalo- corrente pulsada com 10 Hz de frequência, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	23
Figura 4.9. Microestrutura da soldadura de tântalo- corrente pulsada com 50 Hz de frequência, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	24
Figura 4.10. Microestrutura da soldadura de zircónio- corrente contínua de uma passagem, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	24
Figura 4.11. Microestrutura da soldadura de zircónio- corrente contínua de duas passagens, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	25

Figura 4.12. Microestrutura da soldadura de zircónio- corrente pulsada com 10 Hz de frequência, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	25
Figura 4.13. Microestrutura da soldadura de zircónio- corrente pulsada com 50 Hz de frequência, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.....	25
Figura 4.14. Gráfico dos perfis de dureza nas amostras de nióbio.....	26
Figura 4.15. Gráfico dos perfis de dureza nas amostras de tântalo.	27
Figura 4.16. Gráfico dos perfis de dureza nas amostras de zircónio.	28
Figura 4.17. Superfície da zona fundida de tântalo, soldadura em corrente contínua.....	29
Figura 4.18. Espectro em área do precipitado.	29
Figura 4.19. Espectro em área da matriz da zona fundida.	30
Figura 4.20. Imagem de TEM, campo brilhante, na zona fundida de nióbio.	31
Figura 4.21. Imagem de TEM, campo brilhante, no material de base de zircónio.....	31
Figura 4.22. Provetes de dobragem de face (linha de cima) e de raiz (linha de baixo) em nióbio, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada com frequência de 10Hz, c) soldadura corrente pulsada com frequência de 50 Hz.	32
Figura 4.23. Provetes de dobragem de face (linha de cima) e de raiz (linha de baixo) em tântalo, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada com frequência de 10Hz, c) soldadura corrente pulsada com frequência de 50 Hz.	33
Figura 4.24. Provetes de dobragem de face (linha de cima) e de raiz (linha de baixo) em zircónio, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada com frequência de 10Hz, c) soldadura corrente pulsada com frequência de 50 Hz.	34
Figura 4.25. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de nióbio soldadura em corrente contínua.	35
Figura 4.26. Mapa de distribuição da deformação do provete de nióbio, soldadura em corrente contínua.	35
Figura 4.27. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de nióbio soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.	36
Figura 4.28. Mapa de distribuição da deformação do provete de nióbio, soldadura em corrente pulsada, 10 Hz de frequência.	36
Figura 4.29. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de nióbio soldadura em corrente pulsada com 50 Hz de frequência.	37
Figura 4.30. Mapa de distribuição da deformação do provete de nióbio, soldadura em corrente pulsada, 50 Hz de frequência.	37
Figura 4.31. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de tântalo soldadura em corrente contínua.	38
Figura 4.32. Mapa de distribuição da deformação do provete de tântalo, soldadura em corrente contínua.	38
Figura 4.33. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de tântalo soldadura em corrente pulsada com 50 Hz de frequência.	39

Figura 4.34. Mapa de distribuição da deformação do provete de tântalo, soldadura em corrente pulsada, 50 Hz de frequência.	39
Figura 4.35. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de zircónio soldadura em corrente contínua.	40
Figura 4.36. Mapa de distribuição da deformação do provete de zircónio, soldadura em corrente contínua.	41
Figura 4.37. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de zircónio soldadura em corrente pulsada com 50 Hz de frequência.	41
Figura 4.38. Mapa de distribuição da deformação do provete de zircónio, soldadura em corrente pulsada, 50 Hz de frequência.	42
Figura 4.39. Gráfico da evolução da corrosão em ácido hidrocloreídrico (HCl).	43
Figura 4.40. Amostras após 3333 horas submersas em ácido hidrocloreídrico. a) nióbio, b) tântalo, c) zircónio.	43
Figura 4.41. Gráfico da evolução da corrosão em ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄).	44
Figura 4.42. Amostras após 3333 horas submersas em ácido sulfúrico, a) nióbio, b) tântalo, c) zircónio.	44
Figura A. 1 Curvas tensão/deformação convencionais do provete de tântalo soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.	50
Figura A. 2 Tabela de dados do ensaio de tração do provete de tântalo soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.	50
Figura B. 1 Curvas tensão/deformação convencionais do provete de zircónio soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.	51
Figura B. 2 Tabela de dados do ensaio de tração do provete de zircónio soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição química da liga de nióbio R04210 (ppm).	12
Tabela 3.2. Composição química da liga de tântalo R05200 (ppm).....	12
Tabela 3.3. Composição química da liga de zircónio R60702 (wt%).	12
Tabela 3.4. Parâmetros de soldadura utilizados na primeira série de soldadura.	13
Tabela 3.5. Parâmetros de soldadura utilizados na segunda série de soldadura, para a frequência de 10 Hz.....	14
Tabela 3.6. Parâmetros de soldadura utilizados na segunda série de soldadura, para a frequência de 50 Hz.....	14
Tabela 4.1. Medições da espessura dos provetes antes e depois do ensaio de corrosão.	45
Tabela B. 1 Propriedades de provetes estudados.....	52

SIGLAS

Siglas

DRX – Difração raioX

EB – Soldadura de feixe de eletrões

EDS – Detetor de energia dispersiva

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

GTAW – Gas tungsten arc welding

HCl – Ácido hidroclorídrico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

Nb – Nióbio

RX – Raio X

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento

Ta – Tântalo

TEM – Microscopia eletrónica de transmissão

Th – Tório

TIG – Tungsten inert gas

W – Tungsténio

ZAC – Zona afetada pelo calor

Zr – Zircónio

ZF – Zona fundida

1. INTRODUÇÃO

Os materiais exóticos são, tal como é indicado pelo nome, materiais raros, que possuem algumas particularidades. São exemplo destes, os materiais refratários, como o nióbio e o tântalo, e os materiais reativos, como o zircónio. Estes materiais têm em comum o facto de possuírem elevados pontos de fusão e grande afinidade ao oxigénio e azoto quando aquecidos acima dos 350°C. Uma vez aquecidos acima dos 350°C e em contato com o ar, estes materiais tornam-se frágeis, pelo que a sua soldadura é correntemente realizada por LASER, feixe de eletrões ou TIG dentro de câmara de gás inerte ou câmara de vácuo. No entanto, na presença de equipamentos de grandes dimensões, torna-se impossível a realização das soldaduras dentro de câmara, ou seja, é necessário desenvolver meios de proteger estas soldaduras do ar, sendo este o primeiro objetivo da investigação.

O outro objetivo passa por otimizar os parâmetros de soldadura TIG destes materiais, de modo a restringir o crescimento de grão na zona fundida e zona afetada pelo calor, e a melhorar a eficiência de soldadura.

Desta forma foram realizadas três séries de soldaduras, a primeira em corrente contínua simples e as restantes em corrente contínua pulsada de 10 e 50 Hz, todas sob proteção de um sistema de injeção de argon, desenvolvido para o efeito, quer do lado da face quer do lado da raiz. Estas soldaduras foram caracterizadas com recurso a ensaios micro estruturais e mecânicos.

Este trabalho está dividido em seis capítulos, onde se procura descrever de forma sintética o trabalho realizado e as conclusões extraídas.

No presente capítulo faz-se o enquadramento do tema a abordar e apresenta-se a estrutura da tese. No segundo capítulo apresenta-se a pesquisa bibliográfica, com ênfase nos materiais e os processos de soldadura utilizados correntemente nas ligas em estudo. No terceiro capítulo é feita uma descrição dos materiais, métodos e equipamentos utilizados no procedimento experimental. No capítulo quatro são apresentados e discutidos os resultados obtidos na análise metalográfica, dureza, tração e corrosão. No capítulo cinco são

apresentadas as conclusões retiradas do trabalho e no capítulo seis são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais Reativos e refratários

Os materiais reativos caracterizam-se pela elevada resistência à corrosão a baixas temperaturas e pela grande afinidade ao oxigénio e azoto a temperaturas moderadas. Esta afinidade é prejudicial, pois dá origem à formação de óxidos e nitretos frágeis quando estes metais são aquecidos a temperaturas acima de 350 °C, na presença destes gases. São considerados metais reativos o zircónio (Zr), o titânio (Ti) e o berílio (Be) [1]. O zircónio, descoberto pelo alemão Martin Heinrich Klaproth em 1789, possui uma densidade de 6,50 g/cm³ e um ponto de fusão de 1852 °C. Este apresenta ainda, propriedades mecânicas semelhantes ao titânio e aço inoxidável, pelo que, devido à sua resistência à corrosão, tem grande aplicação na indústria nuclear, como revestimento de reatores nucleares [2].

Os materiais refratários possuem grande capacidade de suportar elevadas temperaturas sem fundir. São exemplos destes metais o nióbio (Nb), tântalo (Ta), tungsténio (W) e o molibdénio (Mo) [1].

O nióbio, descoberto em 1801 pelo Inglês Charles Hatchett, também conhecido como columbium, é um material metálico que possui características idênticas ao zircónio [3]. Este apresenta uma temperatura de fusão de 2648 °C e uma densidade de 8,57 g/cm³ [2].

O tântalo, Ta, descoberto em 1802 por Anders Gustaf Ekeberg, assemelha-se ao nióbio, de tal forma que durante muitos anos pensaram que seriam o mesmo elemento [3]. O tântalo é um material com densidade de 16,6 g/cm³ e ponto de fusão de 2996 °C [2].

Os materiais refratários inicialmente foram aplicados apenas no fabrico de filamentos para lâmpadas e em componentes sujeitos a elevadas temperaturas. Mais recentemente, estes começaram a ser utilizados na produção de ligas metálicas que são utilizadas na indústria aeroespacial, nuclear e eletrónica. A vasta aplicação destes materiais deve-se ao elevado ponto de fusão dos materiais e à sua boa resistência à corrosão [2].

2.2. Soldadura destas ligas

A soldadura de materiais reativos e refratários pode ser obtida através de diversos processos de soldadura, tais como, a soldadura laser, a soldadura por feixe de elétrons (EB) e o processo TIG (*Tungsten Inert Gas*), sendo que o zircónio apresenta ainda a possibilidade de ser ligado pelo processo de soldadura MIG (*Metal Inert Gas*) [4]. A soldadura TIG e MIG são processos de soldadura por arco elétrico e adicionam às peças usualmente maior energia específica que os processos de alta densidade de energia, como o laser ou o feixe de elétrons [5].

A soldadura de zircónio é por vezes realizada pelo processo de TIG. Uma vez que este material possui uma grande afinidade ao oxigénio e azoto a alta temperatura é necessário proteger a zona fundida (ZF) e a zona afetada pelo calor (ZAC) para que não se formem compostos que tornem o material frágil à temperatura ambiente e que podem diminuir a sua resistência à corrosão [4]. Para além das dificuldades anteriormente apresentadas, nas soldaduras deste material existe crescimento do grão na zona afetada pelo calor e na zona fundida [6].

Na soldadura de materiais refratários (nióbio e tântalo) pode ocorrer crescimento de grão na zona fundida e na zona afetada pelo calor. A soldadura destes materiais, realizada pelo processo de TIG permite uma boa relação entre a resistência do material base e da própria soldadura, no entanto apresenta o inconveniente de apresentar perdas de ductilidade e de tenacidade, que são causadas pela presença de compostos frágeis [4]. De forma a evitar ou minorar estes efeitos deve-se limpar os materiais a unir, de forma cuidada [7], e ainda, proteger a soldadura durante a sua execução, utilizando câmaras de gás inerte ou atmosfera controlada [4]. A utilização destas câmaras limita contudo a dimensão das peças que podem ser soldadas. No caso de equipamentos de processo de grandes dimensões é necessário desenvolver outros meios que sejam flexíveis e permitam fazer essa proteção durante a soldadura.

O aumento do tamanho de grão na zona afetada pelo calor e na zona fundida tem o inconveniente de estar associado à redução de resistência mecânica, de acordo com a lei de Hall e Petch [8]. Este aumento de grão poderia ser diminuído com a redução do calor fornecido pelo processo convencional ou utilizando um processo de soldadura de alta densidade de energia, que permite reduzir o ciclo térmico induzido. A segunda hipótese pode

ser obtida, com a utilização do processo de soldadura a laser ou pelo processo de feixe de elétrons, embora estes processos requeiram elevado investimento.

No caso do zircónio o processo EB e o processo laser não apresentam geralmente muitos defeitos, e não apresentam aumento significativo de tamanho de grão, devido à menor energia adicionada por estes processos em relação ao processo TIG [9]. Em elementos mais espessos estes processos podem originar poros na raiz [10]. O processo TIG proporciona cordões de soldadura sem poros nem fendas, mas ocasiona algum crescimento de grão nas soldaduras, conforme referido.

Na soldadura dos materiais refratários, obtém-se, por norma, soldaduras TIG com melhor aspeto do que com o processo de soldadura EB [11], mas tal como na soldadura de zircónio, nos materiais refratários é observado crescimento de grão na ZF e ZAC. No processo EB este crescimento é menor uma vez que a energia adicionada por este processo é inferior [4] [11]. Utilizando soldadura a laser é possível verificar que o tamanho de grão na ZF e ZAC aumenta com a diminuição da velocidade de soldadura, quando se mantêm os restantes parâmetros de soldadura, isto é, quando há aumento da energia adicionada à soldadura [10].

Numa liga de alumínio, Al-0,8%Mg-0,5%Si [12], titânio, Ti-6%Al-4%V [13] e em tântalo puro [14] foi observado que utilizando o processo de soldadura TIG com corrente pulsada era possível obter refinamento de grão na zona fundida, controlando os parâmetros de soldadura pulsada, tais como a corrente de pico, a corrente de base, a frequência de pulso e o tempo de pulso. Para estes materiais foi possível reduzir o tamanho de grão utilizando o processo TIG corrente pulsada, sendo observado que o aumento da frequência da soldadura, a diminuição do tempo de pulsação e a diminuição da corrente de pico reduziram o tamanho de grão, principalmente na zona fundida.

A segunda dificuldade na soldadura destes materiais é o facto de possuírem grande afinidade ao oxigénio e azoto e serem facilmente contaminados por estes. De forma a precaver a soldadura da ação dos contaminantes é essencial, durante a soldadura, utilizar atmosfera controlada. Além disso, é necessário tomar algumas medidas antes de iniciar a soldadura, tais como eliminar todos os óxidos, produtos orgânicos e outros contaminantes que se poderão encontrar na superfície do metal base. Após esta fase o material deve ser limpo com água, seco e guardado em local apropriado (Câmara de vácuo ou câmara de gás inerte), até ao momento da soldadura.

2.2.1. Soldadura TIG (Tungsten Inert Gas)

Soldadura TIG, também conhecida como GTAW (Gas Tungsten Arc Welding), é um processo de ligação de materiais metálicos em que um arco elétrico é estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e os materiais a soldar, produzindo a fusão destes. Este processo recorre à proteção gasosa de gás inerte, argon (Ar) ou hélio (He) ou uma mistura de ambos, que tem como função isolar a soldadura do meio envolvente. Apesar de no processo ser utilizado um eletrodo não consumível como condutor da corrente elétrica, é possível adicionar, manualmente ou automaticamente, material de adição ao banho de fusão [15]. Este processo está representado esquematicamente na Figura 2.1.

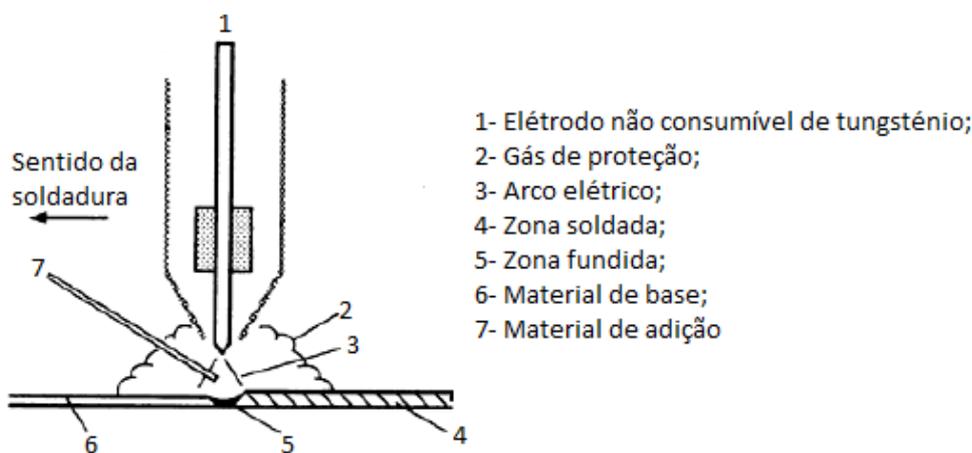


Figura 2.1. Esquema de funcionamento do processo de soldadura TIG [4].

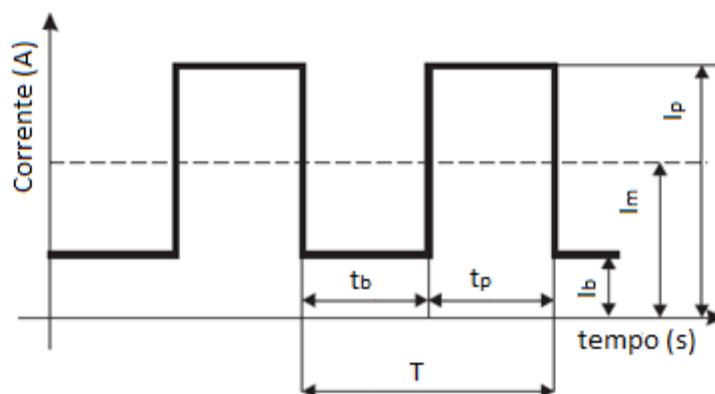
Este processo de soldadura utiliza normalmente uma fonte de corrente contínua, podendo também usar uma fonte de corrente alternada, principalmente quando se soldam ligas de alumínio.

Os fatores que influenciam a qualidade da soldadura TIG são o tipo de corrente de soldadura, contínua ou alternada, a polaridade no caso da corrente contínua, a tensão e intensidade de corrente, a composição do eletrodo não consumível e do gás de proteção [4] [15]. A adição de tório (Th) ou Zr aos eletrodos de W proporciona a estes um conjunto de vantagens. A adição de Th aos eletrodos de W tem como vantagens o facto de apresentarem maior capacidade de condução de corrente, proporciona arco eléctrico mais estável, maior vida aos eletrodos e elevada resistência à contaminação. Por outro lado, apresentam a desvantagem de o tório ser um material radioativo e por isso prejudicial à saúde do operador. Os eletrodos de W com adição de Zr têm a vantagem de garantir boa estabilidade do arco

elétrico e de possuírem elevada resistência à contaminação, sendo o tipo de eletrodo aconselhado para a realização de soldaduras em corrente pulsada [4] [15]. Relativamente ao gás de proteção, a adição de He ao Ar permite aumentar a penetração da soldadura, pois o primeiro tem um potencial de ionização mais elevado, mas aumenta o preço da mistura. Na soldadura TIG de materiais reativos e refratários usa-se habitualmente CC (-) com eletrodos de W toriado [4]. As principais vantagens do processo estão relacionadas com a elevada qualidade das soldaduras produzidas, a penetração perfeita e regular, devido ao bom controlo da energia adicionada, a baixa introdução de hidrogénio e a ausência de escória. É contudo um processo caro, pois é lento, e requer pessoal muito qualificado [4] [15].

A utilização de corrente contínua pulsada proporciona um controlo ainda mais perfeito da quantidade de calor adicionado à peça, o que permite a soldadura de peças mais finas [4].

Nesta variante do processo a intensidade de corrente é variada ciclicamente entre um valor elevado (intensidade de pico) e um valor baixo (intensidade de base), tal como se representa esquematicamente na Figura 2.2. Além disso os equipamentos de soldadura modernos permitem a variação de todos os parâmetros de pulsação, incluindo a frequência [4] [15].



I_p - Intensidade de pico;
 I_b - Intensidade de base;
 I_m - Intensidade média;
 t_p - Tempo pico;
 t_b - Tempo base;
 T - Período

Figura 2.2. Esquema soldadura TIG corrente pulsada [16].

A utilização de corrente pulsada adiciona menos calor à peça pois permite usar intensidades médias mais baixas do que as que são usadas com corrente convencional.

A intensidade média é definida através da equação (1).

$$I_m = \frac{I_p \times t_p + I_b \times t_b}{t_p + t_b} \quad (1)$$

2.3. Comportamento à Corrosão

O comportamento à corrosão dos materiais refratários e reativos é um tema importante, pois estes são muito utilizados na indústria, sendo sujeitos a diversos ambientes corrosivos (a diferentes temperaturas e concentrações), por exemplo os ácidos minerais, ácidos orgânicos, metais no estado líquido, sais e soluções alcalinas. O comportamento à corrosão dos metais referidos é uma matéria extensa e complexa, pelo que este resumo vai centrar-se apenas nos materiais envolvidos no presente estudo, Ta, Nb e Zr.

Primeiramente é importante perceber como ocorre a corrosão nestes materiais, para isso é necessário conhecer os principais tipos de corrosão, como por exemplo, a corrosão galvânica, a corrosão alveolar, a corrosão intersticial e ainda, a corrosão sob tensão.

Resumidamente, a corrosão galvânica é um tipo de corrosão que ocorre quando existem diferentes materiais metálicos em contato elétrico e com um mesmo eletrólito. Desta forma, o material com maior potencial eletroquímico funciona como cátodo, onde ocorre uma reação de redução e o material com menor potencial eletroquímico funciona como ânodo e ocorre uma reação de oxidação, ou seja, ocorre corrosão deste [17] [18].

A corrosão alveolar, também conhecida como *pitting corrosion*, é um tipo de corrosão localizada em que cavidades são formadas, devido à localização do fenómeno descrito no parágrafo anterior em zonas específicas do material. Esta forma de corrosão é considerada perigosa, uma vez que torna-se difícil a sua deteção e previsão [17].

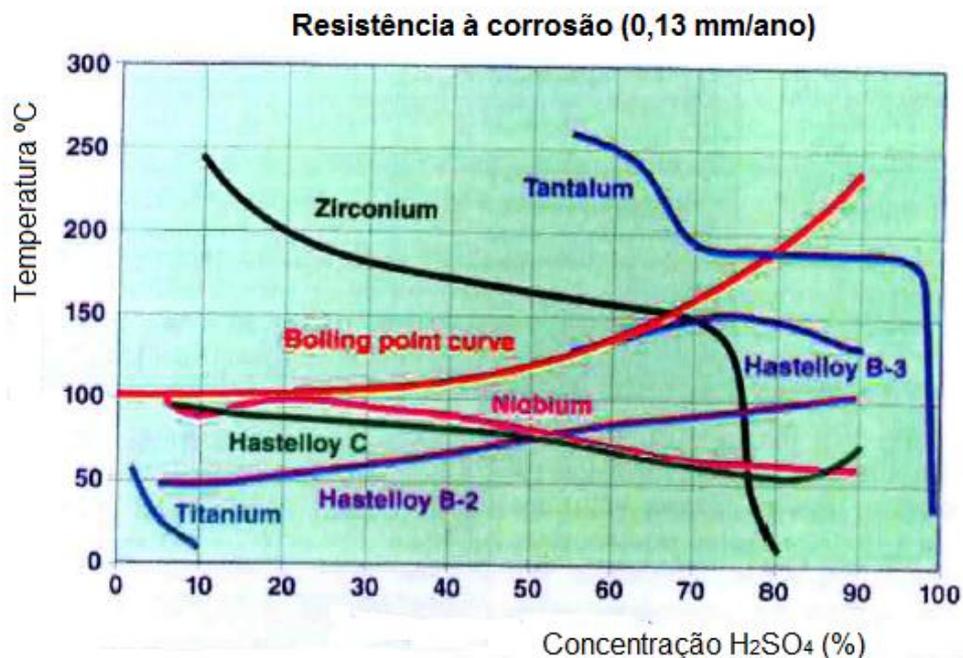
A corrosão intersticial é também, um tipo de corrosão localizada causada, normalmente, pela estagnação de pequenas porções de eletrólito em fendas ou depósitos que existam na superfície dos materiais [17].

Por fim, corrosão sob tensão, conhecida por SCC, do Inglês, *stress corrosion cracking*, é um tipo de corrosão induzido pela combinação de tensões (residuais ou aplicadas) conjugado com ambiente corrosivo. Este tipo de corrosão é conhecido por formar fendas que proporcionam a fratura do material [17] [18].

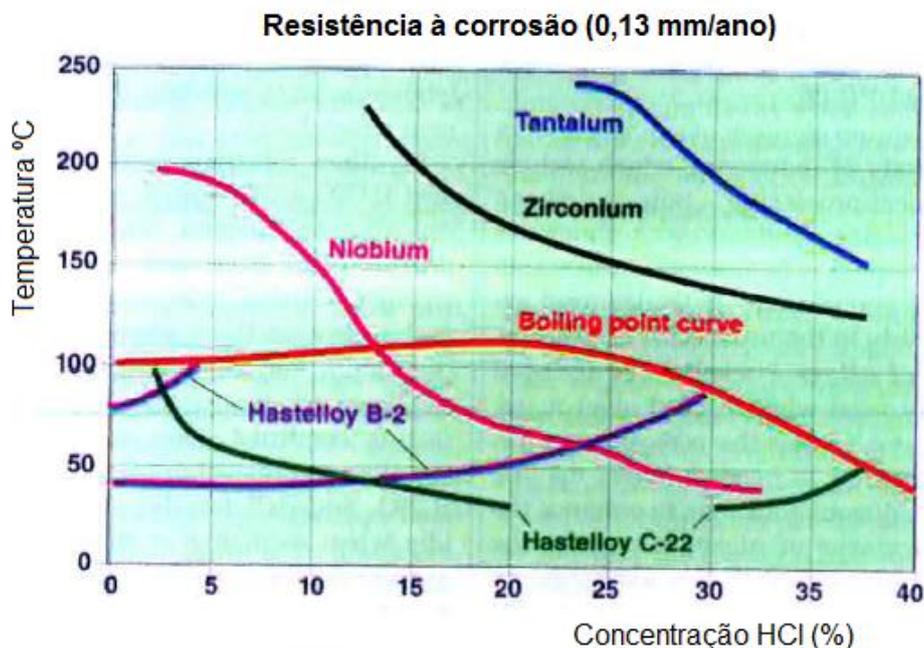
Dentro dos ácidos minerais o ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico são exemplos dos mais utilizados na indústria. Importa então perceber qual a resistência à corrosão dos materiais referidos quando sujeitos a estes ácidos.

O tântalo é dos três materiais aquele que apresenta maior resistência à corrosão por estes ácidos, sendo seguido pelo zircónio, que possui excelente resistência ao ácido nítrico [9] e clorídrico e muito boa resistência ao ácido sulfúrico. Por fim, o nióbio apresenta excelente resistência à corrosão ao ácido nítrico, no entanto é dos três materiais (zircónio, tântalo, nióbio), aquele que apresenta menor resistência à corrosão ao ácido sulfúrico e clorídrico [19].

A resistência à corrosão destes materiais em função da temperatura e da concentração do ácido, para corrosão de 0,13mm/ano, é ilustrada na Figura 2.3. Através da observação da figura podemos verificar que o aumento da concentração do ácido requer uma diminuição da temperatura de serviço para que a corrosão se mantenha em 0,13 mm/ano, ou seja, de forma a manter bom comportamento à corrosão [20].



a)



b)

Figura 2.3. Comportamento à corrosão dos materiais exóticos em função da concentração do ácido e da temperatura deste, (a) ácido sulfúrico, (b) ácido clorídrico [20].

A resistência à corrosão do tântalo, nióbio e zircônio para os ácidos orgânicos, como por exemplo o ácido acético, é excelente. Estes materiais praticamente não são corroídos por estes ácidos, quer para elevadas temperaturas, quer para elevadas concentrações de ácido [17].

Em relação à presença de metais líquidos em contato com estes materiais, verifica-se que o nióbio e o tântalo apresentam uma boa resistência à corrosão, por outro lado o zircônio apresenta uma boa resistência à maioria dos materiais exceto ao bismuto, zinco e magnésio. A presença de impurezas, tal como o oxigénio e azoto, podem reduzir a resistência destes materiais aos diversos metais líquidos [17].

Na presença de sais, tântalo e nióbio são excelentes resistentes à corrosão. No entanto estes podem tornar-se frágeis no caso de haver hidrólise dos sais [19]. O zircônio, por sua vez, possui uma excelente resistência à corrosão destes [17].

Tântalo e nióbio são resistentes à corrosão da maioria das soluções alcalinas, à temperatura ambiente, no entanto a temperaturas elevadas estes são atacados e tornam-se frágeis, devido à sua grande afinidade ao oxigénio e azoto a temperaturas elevadas. Por outro

lado, o zircónio apresenta uma boa resistência a maioria das soluções alcalinas, tais como, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio [17].

A resistência destes materiais à corrosão é devida à capacidade que estes possuem em formar uma camada de óxidos aderente e tenaz sobre a sua superfície [9] [19] [21].

Esta informação refere-se ao comportamento dos materiais base contudo, a informação sobre o comportamento à corrosão de juntas soldadas nestes materiais é muitíssimo escassa. Apenas se encontrou informação sobre soldaduras em zircónio onde a resistência à corrosão das soldaduras é idêntico ao material de base [9]

2.4. Conclusão

Os processos de soldadura que nos permitem ligar os materiais exóticos são, essencialmente, o processo de soldadura laser, soldadura por feixe de eletrões e soldadura TIG. Nestes materiais, os processos mais estudados até ao presente momento foram o processo de soldadura laser e soldadura por feixe de eletrões, sendo que para o processo TIG a bibliografia existente é praticamente nula. Refira-se que para estes materiais a bibliografia é na generalidade muito escassa, e até muito antiga e com pouca informação.

A soldadura TIG é realizada em câmara com atmosfera controlada contudo, quando é necessário soldar estruturas de grandes dimensões torna-se complicado realizar dentro de câmara, quer por dimensão insuficiente da própria câmara, quer por dificuldade em criar a atmosfera ideal para a soldadura. Neste caso a informação disponível na literatura sobre soldadura TIG destas ligas em ambiente atmosférico praticamente não existe. Por outro lado o comportamento à corrosão em ambiente ácido das soldaduras nestas ligas também não está convenientemente estudado.

Desta forma, foi proposto estudar o processo de soldadura TIG destes materiais fora da câmara, isto é, apenas com proteção local da soldadura, com auxílio de difusores desenvolvidos para o projeto.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Material base

No presente estudo foram utilizados como material base nióbio R04210, tântalo R05200 e zircónio R60702 comercialmente puros, na forma de chapa com 2 mm de espessura. As suas composições químicas estão resumidas na Tabela 3.1, Tabela 3.2 e Tabela 3.3, respetivamente.

Tabela 3.1. Composição química da liga de nióbio R04210 (ppm).

C	N	O	H	Zr	Ta	Fe	Si	W	Ni	Mo	Hf	Ti	Nb
39	34	83	3	<5	120	20	50	<10	<5	<10	<20	7	Rem.

Tabela 3.2. Composição química da liga de tântalo R05200 (ppm).

C	O	N	H	Mo	Nb	Ni	Si	W	Ta
7	32	18	2	<10	133	3	10	63	Rem.

Tabela 3.3. Composição química da liga de zircónio R60702 (wt%).

C	Fe+Cr	H	Hf	N	O	Zr+Hf
0,01	0,08	0,0004	1,3	0,004	0,14	>99,2

3.2. Soldadura

As soldaduras foram efetuadas nas instalações da empresa Arsopi S.A. utilizando o processo TIG em ambiente atmosférico, onde a face e a raiz das soldaduras foram protegidas com difusores de argón desenvolvidos para o projeto, como é ilustrada na Figura 3.1. O equipamento utilizado para a realização das soldaduras foi o *Kemppi Master*

TIG *MLS 4000*. O material de adição, sob a forma de vareta, tinha composição química idêntica ao metal base.

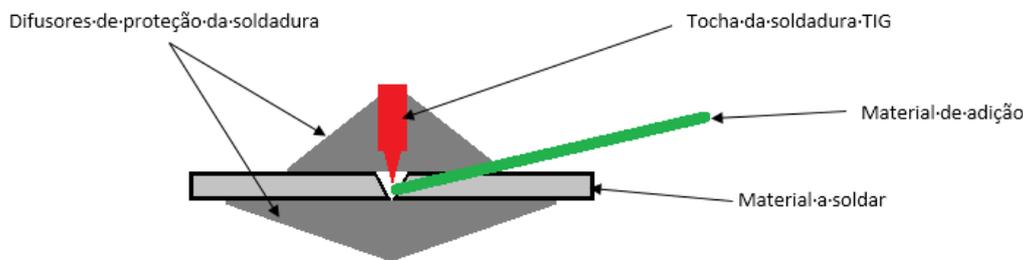


Figura 3.1. Esquema do procedimento de soldadura.

Numa primeira fase, as soldaduras foram realizadas pelo processo TIG com corrente contínua, identificadas como soldadura 2. Na Tabela 3.4 são indicados os parâmetros de soldadura utilizados para cada material. Na generalidade as soldaduras foram realizadas de um só lado. Para o zircónio foram realizadas duas soldaduras, a primeira apenas com uma passagem e uma segunda com duas passagens, uma de face e outra de raiz.

Numa segunda fase, foram realizadas soldaduras utilizando o processo TIG com corrente contínua pulsada, com duas frequências distintas; com os parâmetros descritos na Tabela 3.5 para a frequência de 10 Hz e com os parâmetros da Tabela 3.6, para a frequência de 50 Hz. No caso das soldaduras realizadas em corrente contínua pulsada a referência 3.1 é referente à soldadura realizada com 10 Hz de frequência e 3.5 para a soldadura com 50 Hz.

Tabela 3.4. Parâmetros de soldadura utilizados na primeira série de soldadura.

	Nb	Ta	Zr	
Identificação da soldadura	Nb ₂	Ta ₂	Zr _{2.1}	Zr _{2.2}
Intensidade de corrente (A)	150	178	70	70
Tensão (V)	13,5	13,5	11,2	11,2
Velocidade de soldadura (mm/min)	12	12	12	12
Energia adicionada (kJ/mm)	1,7	2,5	0,7	0,7
Caudal tocha (l/min)	17	17	17	17
Caudal dos difusores (l/min)	30	30	30	30
Diâmetro do bocal (mm)	20	20	30	30

Tabela 3.5. Parâmetros de soldadura utilizados na segunda série de soldadura, para a frequência de 10 Hz.

	Nb	Ta	Zr
Identificação da soldadura	Nb _{3.1}	Ta _{3.1}	Zr _{3.1}
Intensidade média de corrente (A)	140	200	65
Intensidade de pico (A)	172	246	80
Intensidade de base (A)	106	152	49
Tensão (V)	13	15	9,5
Velocidade de soldadura (mm/min)	50	51,3	85,6
Energia adicionada (kJ/mm)	2,2	3,5	0,4
Caudal tocha (l/min)	18	18	18
Caudal do difusor de proteção da face (l/min)	40	40	40
Caudal do difusor de proteção da raiz (l/min)	30	30	30
Diâmetro do bocal (mm)	18	18	18

Tabela 3.6. Parâmetros de soldadura utilizados na segunda série de soldadura, para a frequência de 50 Hz.

	Nb	Ta	Zr
Identificação das soldaduras	Nb _{3.5}	Ta _{3.5}	Zr _{3.5}
Intensidade média de corrente (A)	140	200	60
Intensidade de pico (A)	170	246	73
Intensidade de base (A)	107	152	45
Tensão (V)	12,3	14,5	9,2
Velocidade de soldadura (mm/min)	58,23	51,3	52,6
Energia adicionada (kJ/mm)	1,8	3,0	0,6
Caudal tocha (l/min)	18	18	18
Caudal do difusor de proteção da face (l/min)	40	40	40
Caudal do difusor de proteção da raiz (l/min)	30	30	30
Diâmetro do bocal (mm)	18	18	18

3.3. Análise metalográfica

A análise metalográfica tem como objetivo a visualização da microestrutura das soldaduras, para posterior análise e caracterização das transformações induzidas pelo processo de soldadura.

Na análise metalográfica foram utilizados dois microscópios óticos, das marcas *Leica DM 4000 M LED* e *Zeiss Axiotech 100HD*, com ampliações de 50x, 100x, 200x e 500x sendo o registo fotográfico das soldaduras efetuado com recurso às máquinas fotográficas das marca *Leica MC 120 HD* e *Canon Powershot G5*, respetivamente.

Para ser possível realizar esta análise microestrutural são necessários alguns passos importantes. Desde logo, após a soldadura, foram cortadas amostras com 12×40×2 mm de cada soldadura. Posteriormente, estas foram colocadas em resina e polidas com lixas de carboneto de silício com granulometria decrescente (P180, P320, P600, P1000, P2500), seguido de um polimento com recurso a uma solução de suspensão de diamante de 1 µm.

Por último, de modo a ser possível revelar a microestrutura e as fronteiras de grão, as amostras foram submetidas a dois ataques químicos. O reagente utilizado no primeiro ataque químico do zircónio é composto por 45 ml H₂O, 45 ml HNO₃ (70%) e 10 ml HF (48%) e é aplicado na amostra durante 30 a 60 segundos; o reagente utilizado no segundo ataque é composto por 25 ml de ácido láctico, 15 ml HNO₃ (70%) e 5ml de HF (48%), sendo este aplicado durante 10 a 20 segundos [22]. Para as amostras de tântalo e nióbio o reagente utilizado no primeiro ataque é composto por 25 ml de ácido láctico, 15 ml HNO₃ (70%) e 5ml de HF (48%) durante 120 segundos e o segundo ataque é realizado com um reagente composto por 10ml HNO₃ (70%), 10 ml HF (48%) e 30 ml H₂SO₄ durante 5 a 15 segundos.

3.4. Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados no equipamento *Struers Duramin*, onde foram aplicadas cargas de 200 gramas, com um tempo de indentação de 15 segundos, para os três materiais.

Cada indentação dista da adjacente 500 µm na zona fundida e zona afetada pelo calor, sendo que no material de base as indentações consecutivas distam 1000µm, entre si.

Estas indentações foram realizadas segundo duas linhas perpendiculares entre si, tal como se pode verificar na Figura 3.2.

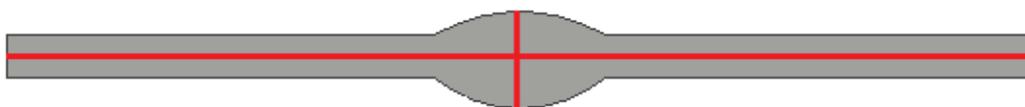


Figura 3.2. Esquematização do procedimento utilizado na medição de dureza.

3.5. Ensaios de tração e dobragem

Os ensaios de tração foram realizados num equipamento de ensaios mecânicos *Instron 4206*, com recurso a um extensómetro ótico *Aramis da GOM- Optical measuring Techniques*, com o objetivo de registar a deformação local nas diferentes zonas de soldadura.

Para a realização deste ensaio procedeu-se à preparação das amostras que foram maquinadas com as dimensões apresentadas pela Figura 3.3. Foi, ainda, aplicada tinta branca, salpicadas de tinta preta, sobre a superfície das amostras, com o intuito de obter um padrão que permitisse ao extensómetro ótico fazer a leitura do deslocamento. Esta leitura é feita pela comparação de fotografias retiradas em instantes consecutivos.

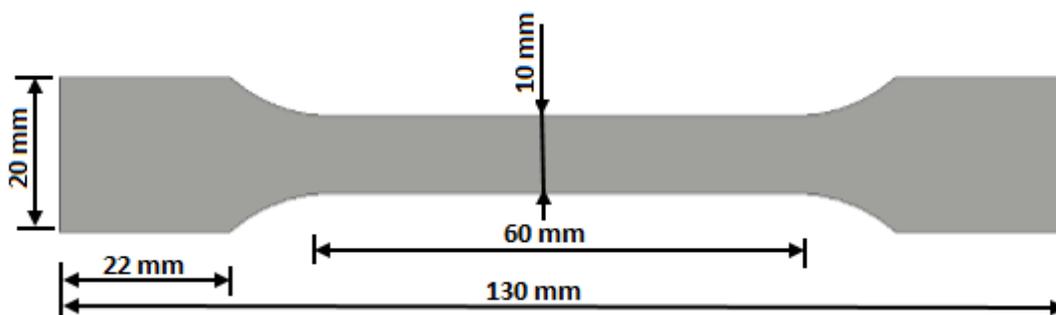


Figura 3.3. Geometria do provete "osso de cão" usado no ensaio de tração.

Para a realização dos ensaios de dobragem foi utilizado o mesmo equipamento do ensaio de tração, *Instron 4206*, equipado com rolos de 10 mm de diâmetro e espaçamento entre rolos de 16 mm, como ilustra a Figura 3.4. Inicialmente, os provetes foram dobrados a 90°, sendo posteriormente feito um fechamento a 120°. Este ensaio foi ainda realizado colocando a face e a raiz da soldadura à tração.

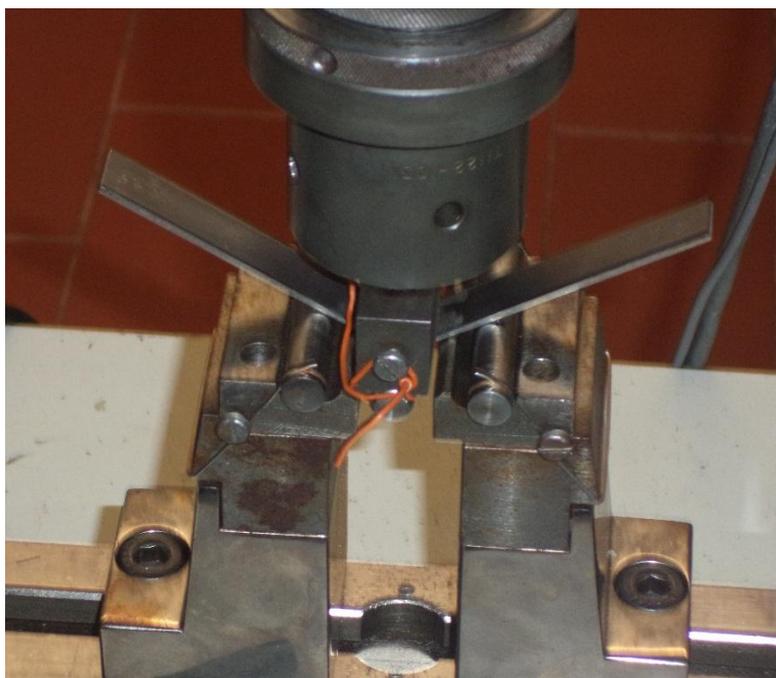


Figura 3.4. Representação do ensaio de dobragem.

3.6. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento, conhecida pela abreviatura SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy* foi realizada no equipamento da marca *Zeiss*, modelo *Gemini 2*, equipado com espectrometria de RX de energia dispersiva (EDS). Este equipamento visualizar a superfície das amostras e determinar de forma semi-quantitativa a composição química de fases presentes.

3.7. Microscopia eletrónica de transmissão (TEM)

Microscopia eletrónica de transmissão, vulgarmente conhecida pela abreviatura TEM, do inglês *transmission electron microscopy* foi realizada no equipamento *FEI TECNAI G²*. Esta análise pretendia visualizar em ampliações elevadas o interior dos grãos, em particular a existência de precipitados e deslocações. Para o efeito foi necessário preparar lâminas finas, para facilitar a passagem da luz através das amostras.

Partindo-se de amostras com dimensão 50×12×2 mm, contendo ZF, ZAC e MB, iniciou-se a preparação das amostras com um polimento com uma lixa de carboneto de silício mais rugosa, P320, de forma a reduzir a espessura e obter superfícies aproximadamente paralelas. Depois, as amostras foram continuamente polidas com lixas mais finas, como

P600, P1000 e P2500, com o objetivo de continuar a redução de espessura até um valor próximo de 0,1 mm.

Em seguida, foram retirados da amostra anteriormente polida discos com 3 mm de diâmetro, de forma a realizar um eletropolimento; estes foram retirados do MB, ZAC e ZF dos três materiais presentes em estudo, de forma a serem observadas em TEM.

Por fim, realizou-se o eletropolimento, este procedimento realizado no equipamento da marca Struers, modelo Tenupol- 2, tem como objetivo a realização de um polimento nos discos anteriormente preparados, para que estes possuam a espessura adequada à sua observação no TEM. O eletropolimento é um processo de remoção eletroquímica de metal numa solução iónica (eletrólito) quando aplicada uma determinada tensão e corrente elétrica [23]. Neste caso, para o nióbio foi utilizado um eletrólito composto por 600 ml CH₃OH, 30 ml H₂SO₄ e 7,5 ml HF [24], aplicando uma tensão entre 30 e 35 V, uma corrente de aproximadamente 0,4 A durante 30 segundos. Para o tântalo o eletrólito utilizado foi o mesmo do nióbio, no entanto a tensão aplicada foi de 25 V-30 V, corrente de 0,3 A durante aproximadamente 45 segundos. Por fim, para o zircónio utilizou-se um eletrólito composto por 600 ml C₂H₆O e 200 ml HClO₄ [25] aplicando uma tensão de aproximadamente 9 V e uma corrente de 60 mA durante aproximadamente 70 segundos.

3.8. Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados apenas na primeira série de soldaduras. Este ensaio consiste em mergulhar as amostras, constituídas por placas soldadas retangulares com 40×20 mm, em ambientes corrosivos, que neste caso foram o ácido hidrocloreídrico (HCl) a 37% e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 96%. O objetivo deste ensaio é estudar o comportamento à corrosão dos materiais soldados em meio ácido, a evolução temporal da corrosão nos materiais e ainda de perceber onde, preferencialmente, ocorre a corrosão. Para a avaliação foram utilizadas duas técnicas diferentes, na primeira procedeu-se periodicamente à pesagem das amostras numa balança *Mettler Toledo* modelo *MS204S*, com precisão à décima milésima de miligrama. Este método indica a perda de massa que ocorreu, mas não em que zona ocorreu (ZF, ZAC ou MB). No segundo método, procedeu-se à medição da espessura dos provetes no momento anterior à sua colocação em ácido e no

momento após a retirada dos provetes do ácido, após 3333 horas, com recurso a um micrómetro.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1. Metalografia

4.1.1. Macrografia

Após observar as macrografias das soldaduras realizadas em Nb, Ta e Zr, que estão representadas na Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3, respetivamente, pode observar-se que, na maioria destas soldaduras há uma sobre espessura reduzida da ZF e um aspeto regular da soldadura. No nióbio e tântalo observa-se um elevado crescimento de grão da ZAC e ZF em relação ao MB, sendo que, apesar de as três zonas serem facilmente diferenciáveis, não é distinguível a fronteira entre estas.

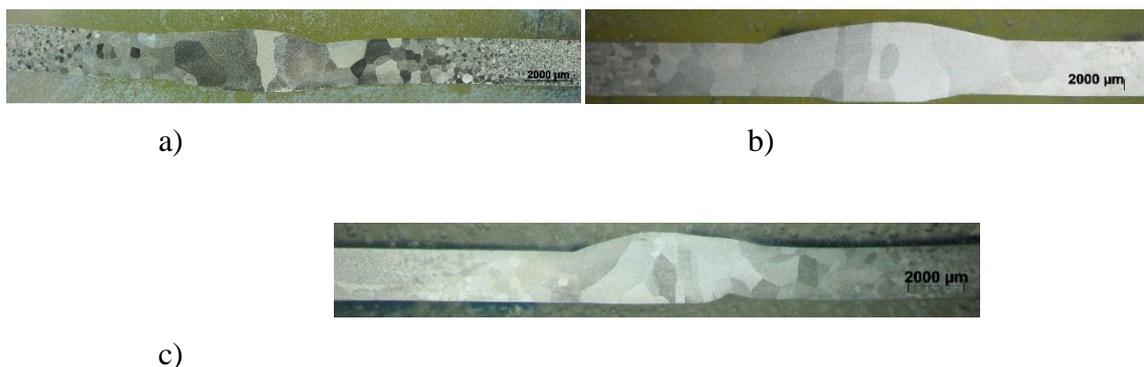


Figura 4.1. Macroestrutura das amostras de nióbio, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada- frequência de 10 Hz, c) soldadura corrente pulsada- frequência de 50 Hz.

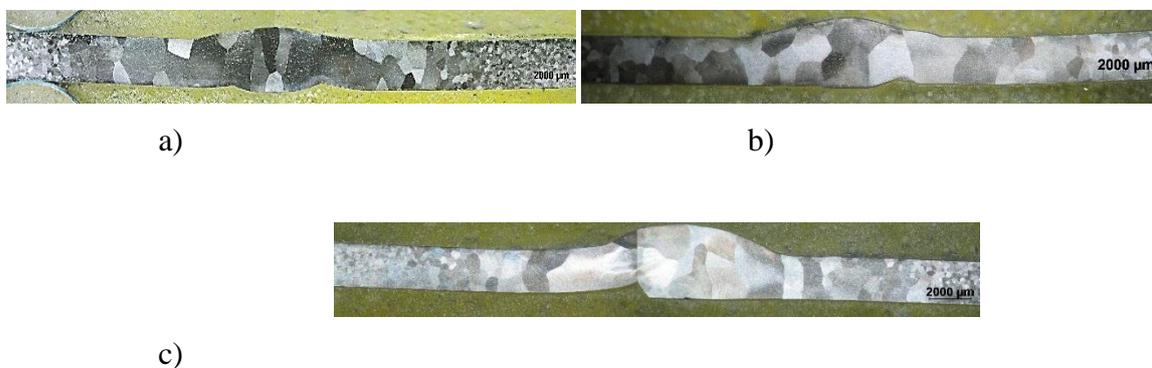


Figura 4.2. Macroestrutura das amostras de tântalo, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada- frequência de 10 Hz, c) soldadura corrente pulsada- frequência de 50 Hz.

No caso do zircônio, não é possível evidenciar o tamanho de grão das diferentes zonas de soldadura. De salientar, que a contrastação química neste material foi realizada diversas vezes, sem conseguir um bom resultado, no entanto, a micrografia foi possível observar, como é demonstrado na seção seguinte.

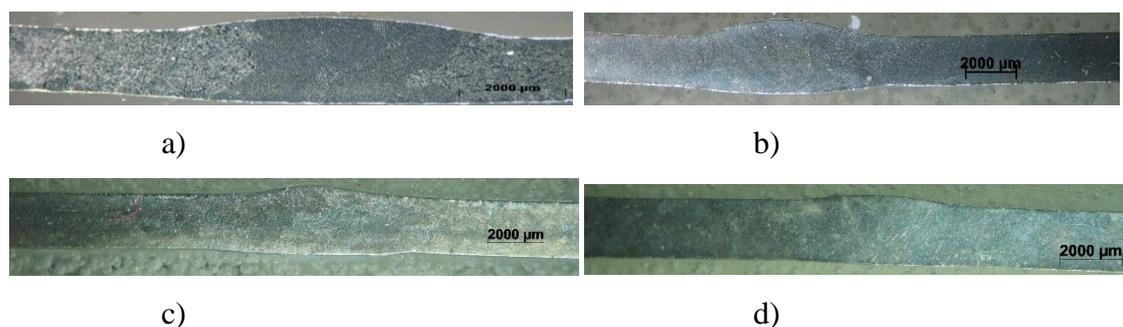


Figura 4.3. Macroestrutura das amostras de zircônio, a) soldadura corrente contínua, uma passagem, b) soldadura corrente contínua duas passagens, c) soldadura corrente pulsada- frequência de 10 Hz, d) soldadura corrente pulsada- frequência de 50 Hz.

4.1.2. Micrografia

4.1.2.1. Nióbio

Na Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6 são representadas as zonas de soldadura de três amostras diferentes, que foram soldados em TIG corrente contínua, TIG corrente pulsada com frequência de 10 Hz e TIG corrente pulsada com frequência de 50 Hz, respetivamente. Em todas as amostras é evidente o crescimento de grão quer da ZAC, quer da ZF, sendo este crescimento superior na ZF. O material de base, representado na alínea a) das figuras mencionadas acima, é constituído por um grão aproximadamente equiaxial, com tamanho entre os 40 e 50 μm .

Na ZAC é observável um aumento de grão, tanto maior quanto a sua aproximação à ZF. Esta zona também apresenta um grão aproximadamente equiaxial, com um tamanho máximo de aproximadamente 1000 μm , para as três soldaduras, sendo que a amostra da Figura 4.5 b) possui grão ligeiramente maior.

Na ZF os grãos crescem ainda mais, em relação aos da ZAC, sendo que o grão nesta zona apresenta uma dimensão máxima de, aproximadamente 2000×1500 μm para as soldaduras em corrente contínua, 2000×2500 μm para as soldaduras em corrente pulsada com frequência de 10 Hz e 2000×1000 μm para as soldaduras realizadas em corrente pulsada

com frequência de 50 Hz, tal como é possível observar na alínea c) da Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6, respetivamente.

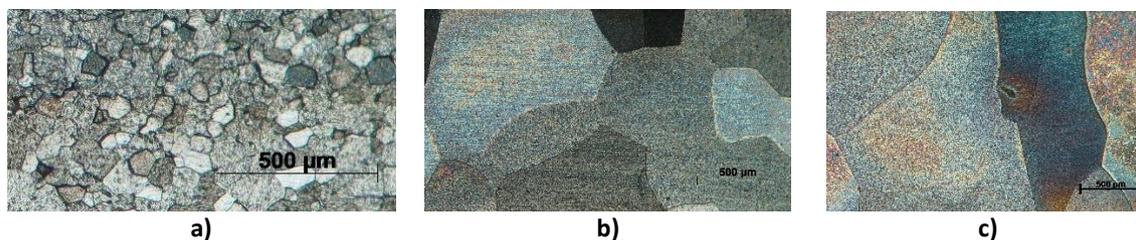


Figura 4.4. Microestrutura da soldadura de nióbio- corrente contínua, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

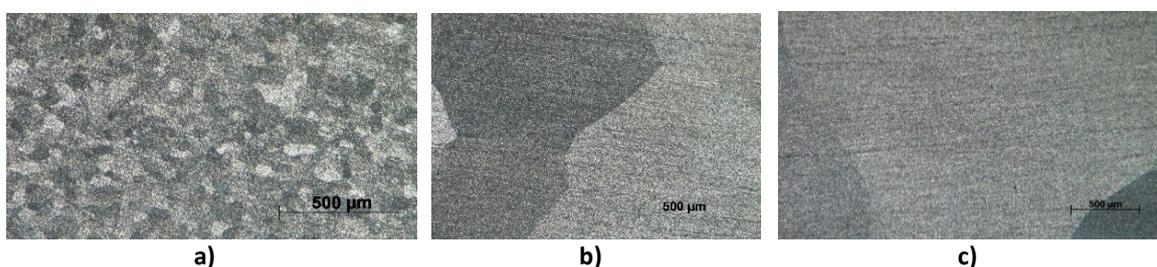


Figura 4.5. Microestrutura da soldadura de nióbio- corrente pulsada com 10 Hz de frequência, a) material de base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

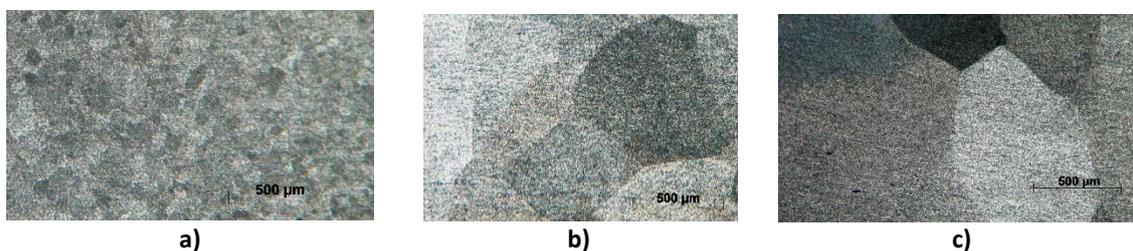


Figura 4.6. Microestrutura da soldadura de nióbio- corrente pulsada com 50 Hz de frequência, a) material de base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

Das figuras anteriores parece que o Nb no caso da soldadura em corrente pulsada de 10Hz tem maior tamanho de grão, o que está de acordo com a maior energia adicionada nestas soldaduras.

4.1.2.2. Tântalo

Tal como as soldaduras em nióbio observa-se um crescimento acentuado do grão na ZAC e ZF. No material de base de tântalo, que está representado na alínea a) da Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9, os grãos são aproximadamente equiaxiais, com dimensões entre os 160 e os 200 µm.

Na ZAC os grãos possuem a mesma forma, sendo que a dimensão destes é variável com o método da soldadura utilizado. Na soldadura TIG corrente contínua, os grãos da ZAC possuem entre 600 e 1000 μm para a soldadura TIG corrente pulsada com frequência de 10 Hz a sua dimensão varia entre 700 e 1000 μm e para a soldadura TIG corrente pulsada com frequência de 50 Hz o grão tem, aproximadamente, entre 500 e 1000 μm , tal como se pode verificar na alínea b) da Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9, respetivamente. Mais uma vez os grãos da soldadura realizada com 10 Hz parecem ter grão maior, o que está de acordo com a energia adicionada, que é superior nesse caso.

Na zona fundida do tântalo o grão continua o crescimento, sendo que por vezes, o grão pode ocupar a totalidade da espessura de soldadura. Neste caso, o grão possui dimensões aproximadas de 2000 \times 1700 μm no caso da soldadura TIG corrente contínua, 2500 \times 2500 μm para a soldadura TIG corrente pulsada com frequência de 10 Hz e de 2000 \times 1400 μm para a soldadura TIG corrente pulsada com frequência de 50 Hz, como se pode verificar na alínea c) da Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9.

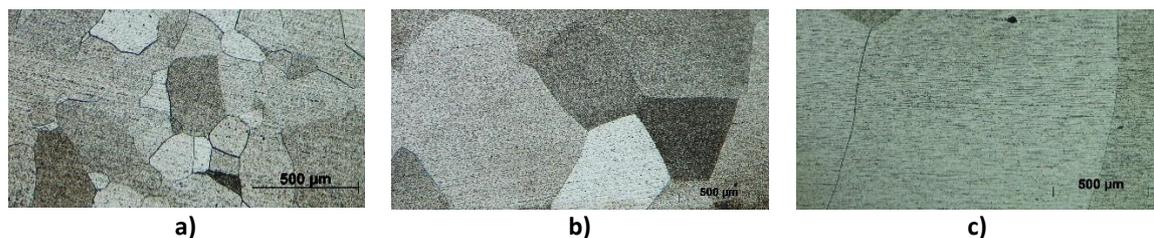


Figura 4.7. Microestrutura da soldadura de tântalo- corrente contínua, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

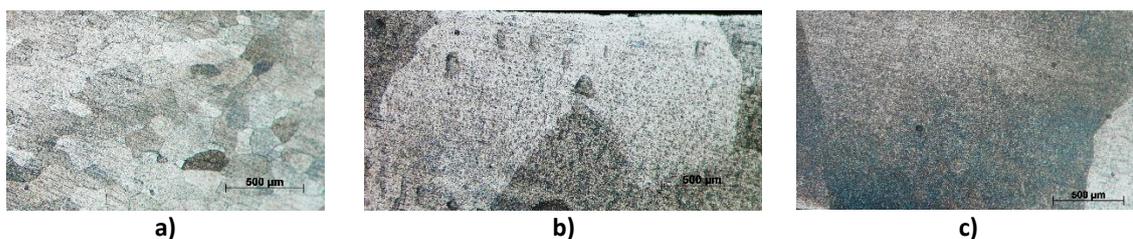


Figura 4.8. Microestrutura da soldadura de tântalo- corrente pulsada com 10 Hz de frequência, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

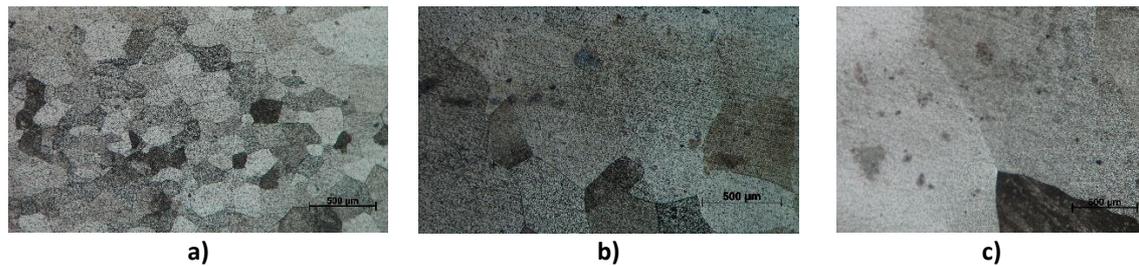


Figura 4.9. Microestrutura da soldadura de tântalo- corrente pulsada com 50 Hz de frequência, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

4.1.2.3. Zircônio

Nas soldaduras realizadas em zircônio é importante referir que não são observáveis diferenças na morfologia das soldaduras realizadas em TIG corrente contínua de uma ou duas passagens, Figura 4.10 e Figura 4.11 e nas soldaduras realizadas em TIG corrente pulsada de 10 e 50 Hz, Figura 4.12 e Figura 4.13. No caso do zircônio, o material base apresenta grãos idênticos aos dos materiais anteriores, porém com um tamanho entre 20 e 30 µm. Na ZAC e ZF deste material é muito difícil distinguir a fronteira de grão e por isso torna-se impossível a medição do seu tamanho. No entanto, é possível observar a morfologia em agulha presente nestas zonas da soldura, sem orientação preferencial, morfologicamente similar à estrutura Widmanstätten. Fica ainda evidenciado que as agulhas aparentam ser mais grosseiras na ZF do que na ZAC. Repare-se por outro lado que as agulhas das Fig.4.11b) e c) são mais grossas que as outras, o que mais uma vez é coerente com a energia adicionada no processo, que é maior nesse caso. O efeito da frequência de pulsação parece ser nulo.

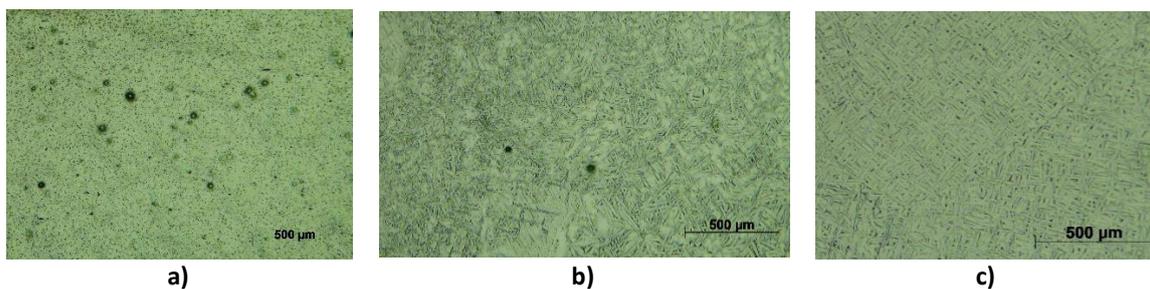


Figura 4.10. Microestrutura da soldadura de zircônio- corrente contínua de uma passagem, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

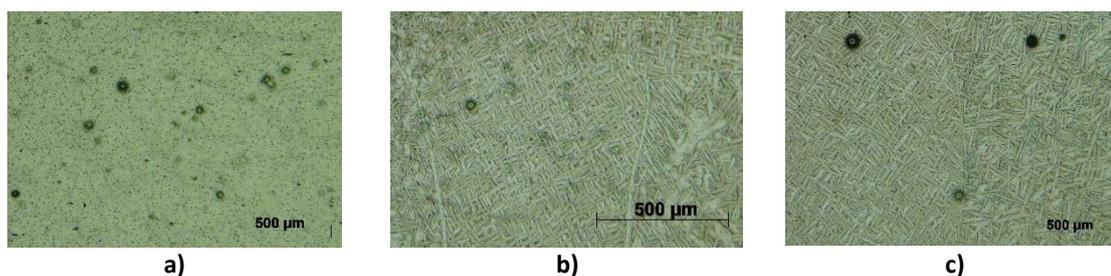


Figura 4.11. Microestrutura da soldadura de zircônio- corrente contínua de duas passagens, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

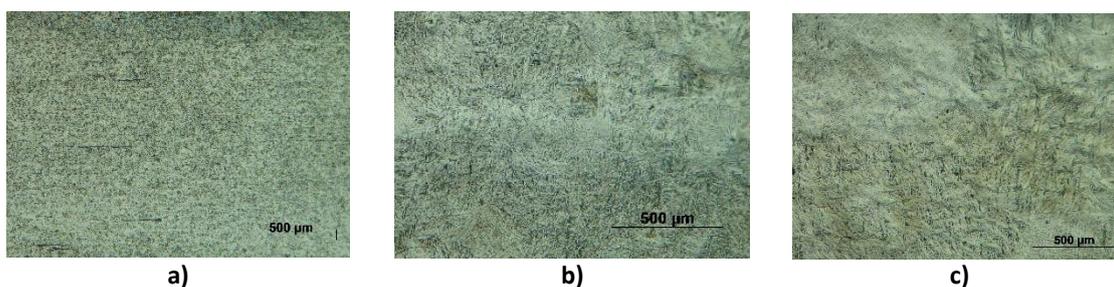


Figura 4.12. Microestrutura da soldadura de zircônio- corrente pulsada com 10 Hz de frequência, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

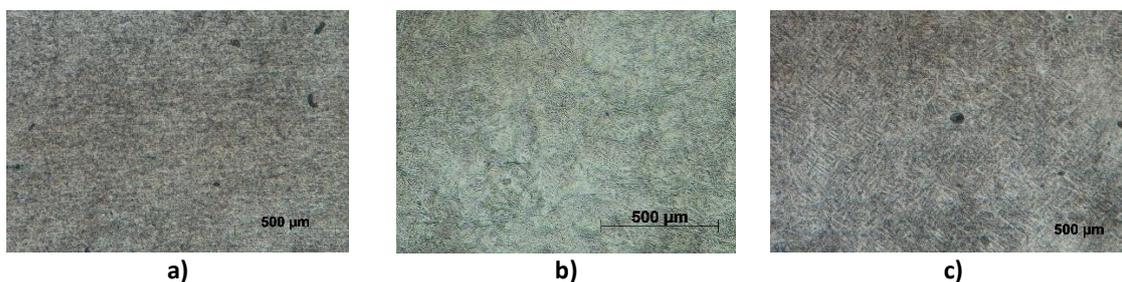


Figura 4.13. Microestrutura da soldadura de zircônio- corrente pulsada com 50 Hz de frequência, a) material base, b) zona afetada pelo calor, c) zona fundida.

4.2. Dureza

4.2.1. Nióbio

Na Figura 4.14 estão representados os perfis de dureza registrados para as soldaduras realizadas em nióbio.

Estes perfis mostram que há um elevado aumento de dureza na ZF, cerca de 100% na soldadura em corrente contínua e na soldadura corrente alternada com 50 Hz de frequência. Sendo que na ZAC não se observa praticamente nenhuma alteração significativa em relação ao material de base. Este aumento de dureza pode talvez ser explicado pela existência de precipitados endurecedores na zona fundida, conforme se refere mais à frente

para o Ta, já que, segundo a relação de Hall-Petch [8] a dureza diminui, com o aumento do tamanho de grão e, neste caso, há um elevado crescimento de grão conjugado com um elevado aumento de dureza.

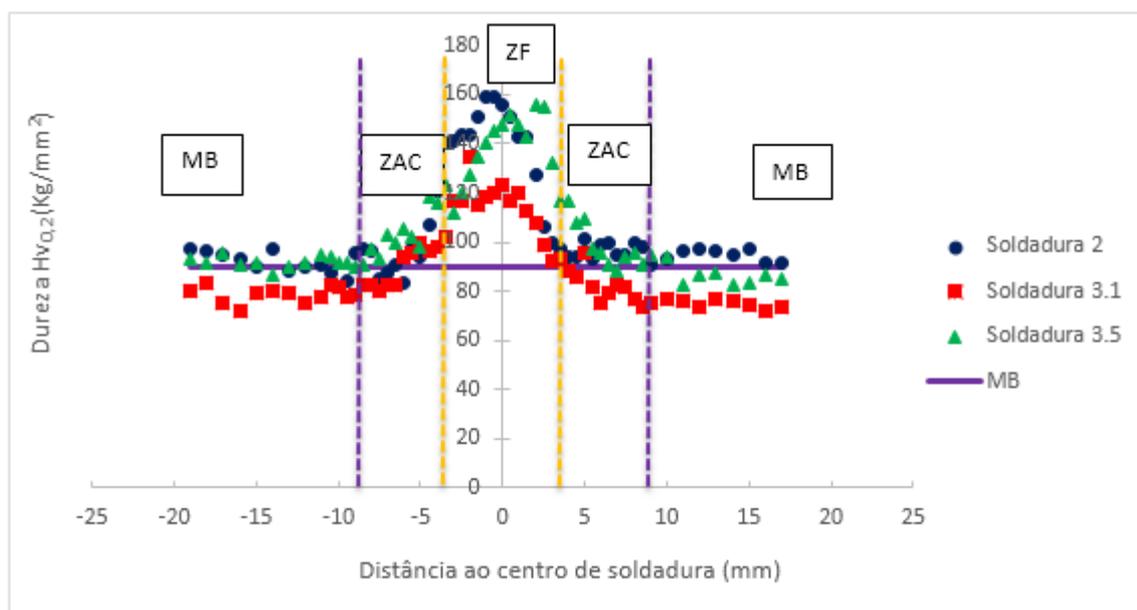


Figura 4.14. Gráfico dos perfis de dureza nas amostras de nióbio.

Através das linhas verticais desenhadas na Figura 4.14 é possível perceber a largura aproximada de cada zona da soldadura. No caso das soldaduras em nióbio, a ZF possui 6mm de largura e a ZAC 10mm. Da figura é possível verificar, ainda, que na soldadura realizada com corrente pulsada de 10 Hz de frequência, as durezas apresentadas ao longo do provete apresentam um valor, constante, relativamente inferior às restantes soldaduras. Isto poderá ser explicado por uma falta de calibração do equipamento.

4.2.2. Tântalo

Na Figura 4.15 está representado o perfil de dureza das amostras de soldadura de tântalo. Tal como na situação anterior é observado um elevado crescimento de dureza na ZF, superior a 100 % no caso da soldadura em corrente contínua. Mais uma vez, na ZAC não se observa variações significativas de dureza em relação ao MB.

Na análise deste gráfico, importa realçar o facto da soldadura realizada em corrente continua ser a que proporciona maior dureza, sendo que é o processo realizado com menor quantidade de calor adicionada ao processo, 2,5 kJ/mm. Por outro lado, tal como verificado anteriormente, há um aumento de dureza associado a um aumento do tamanho de grão na ZF, o que uma vez mais, sugere a existência de precipitados nesta zona. Contudo a

maior dureza desta soldadura parece compatível com maior fração de precipitados, o que não foi possível verificar, e não parece coerente com a menor energia adicionada. Neste caso, a ZF tem 7 mm de largura e a ZAC 10 mm, aproximadamente.

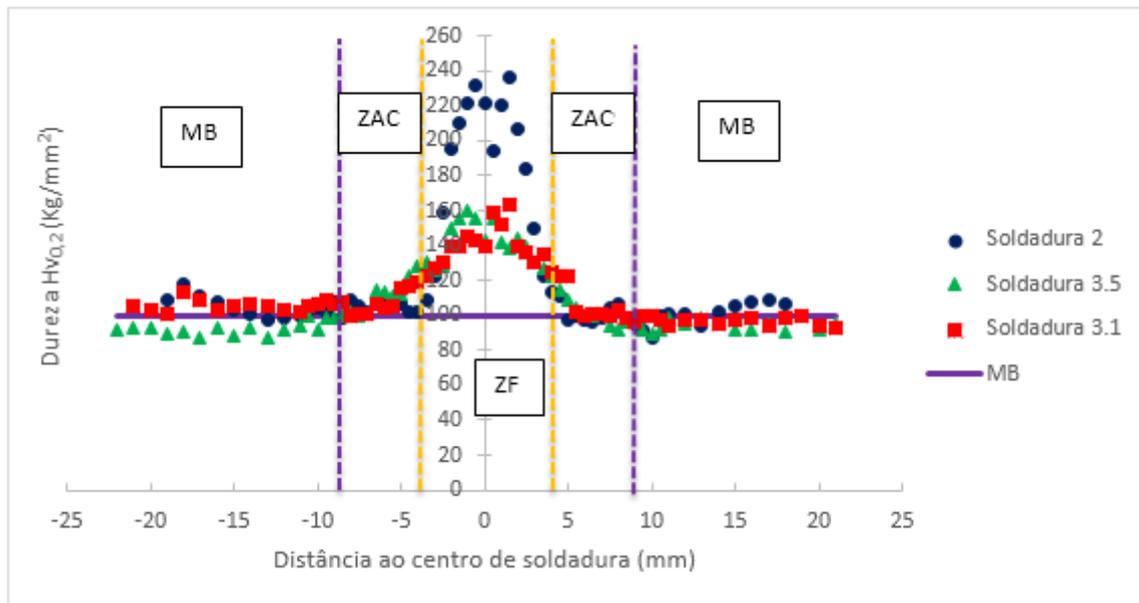


Figura 4.15. Gráfico dos perfis de dureza nas amostras de tântalo.

4.2.3. Zircónio

Na Figura 4.16 estão representados os perfis de dureza das soldaduras realizadas em zircónio. Pela análise dos gráficos, pode-se observar que, neste caso, existe um ligeiro aumento de dureza, cerca de 30 a 40% na ZF e ZAC. Não se observa contudo diferença sensível entre as três soldaduras, no entanto a diferença entre a energia adicionada nos três casos seja muito menor. O mecanismo de endurecimento deverá ser idêntico embora, como se refere no parágrafo seguinte, não fosse possível observar os precipitados. No zircónio a ZF apresenta uma largura de 6 mm e na ZAC 10 mm, como mostram as linhas verticais desenhadas na Figura 4.16.

De salientar que neste caso não foram apresentados os resultados da soldadura de zircónio de duas passagens, uma vez que estes eram idênticos aos da soldadura de uma única passagem.

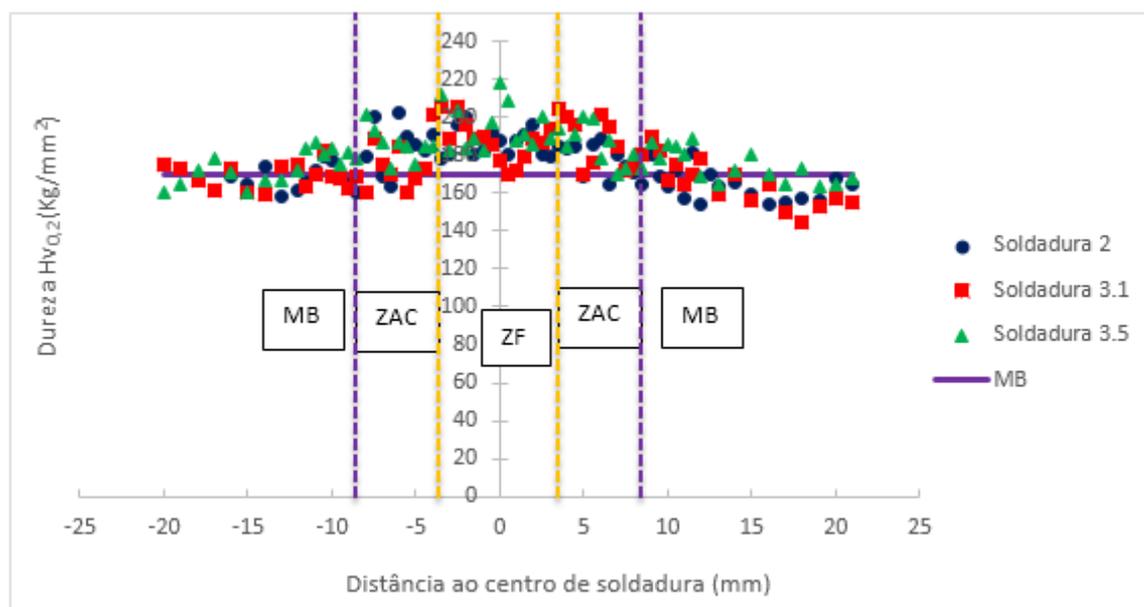


Figura 4.16. Gráfico dos perfis de dureza nas amostras de zircônio.

4.3. SEM

Os ensaios de SEM foram realizados nos três materiais, em provetes da série de soldadura realizada em corrente contínua com o objetivo de identificar a razão para existir um elevado aumento de dureza na ZF em relação ao MB. No entanto, apenas foi possível observar a superfície de tântalo, uma vez que no caso do nióbio e do zircônio as superfícies estavam já revestidas com uma camada de óxidos.

A Figura 4.17 representa a superfície da zona fundida de tântalo, da soldadura em corrente contínua, onde houve um maior aumento de dureza. Nesta zona parecem existir alguns precipitados, por isso foi feita uma análise quantitativa da composição, quer dos precipitados, quer da matriz da zona fundida como mostra a Figura 4.18 e Figura 4.19, respetivamente.

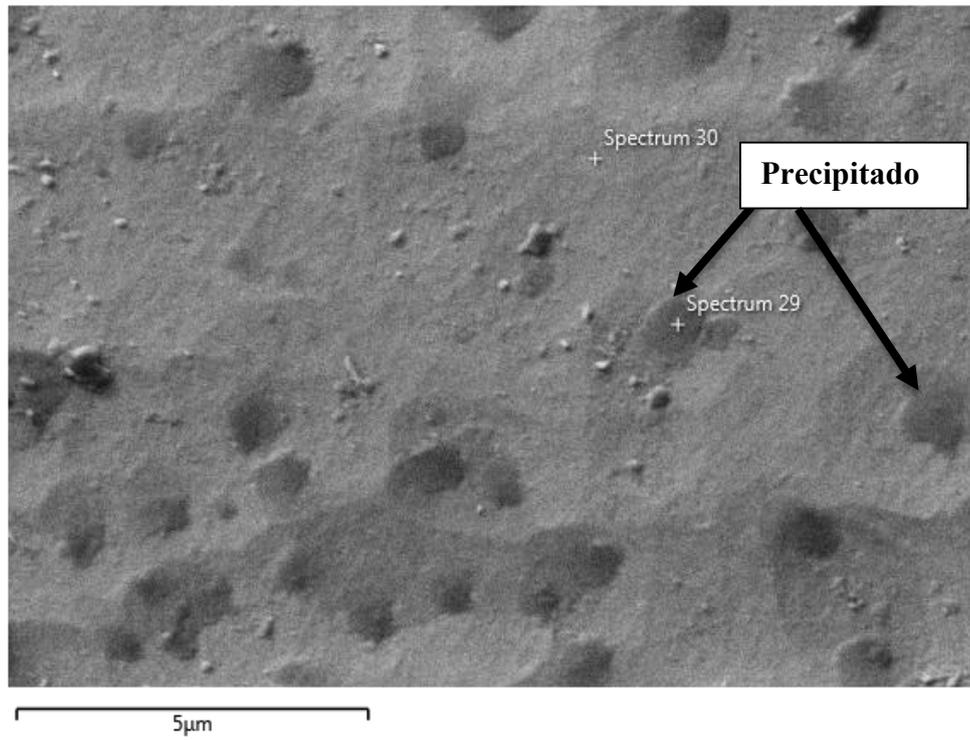


Figura 4.17. Superfície da zona fundida de tântalo, soldadura em corrente contínua.

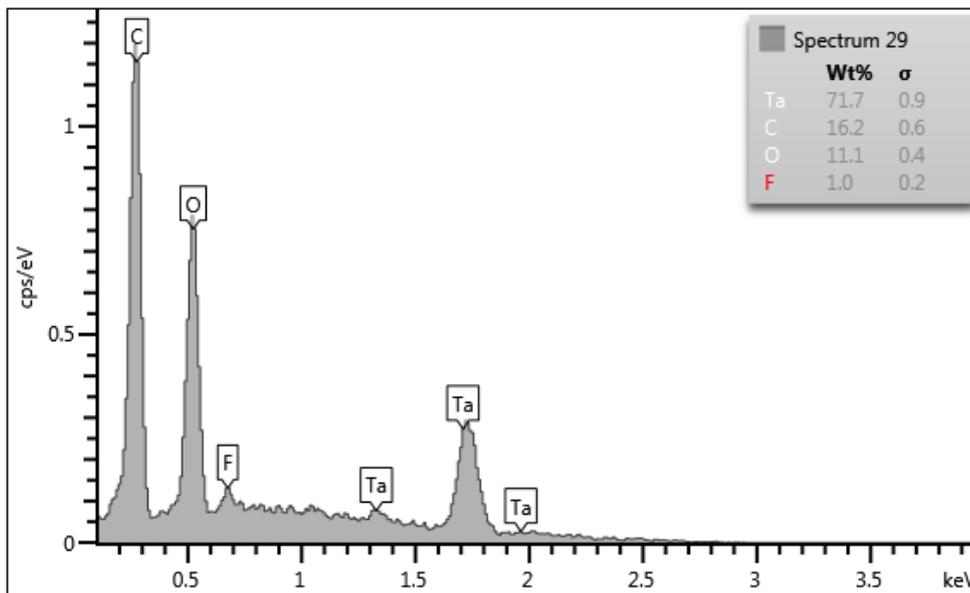


Figura 4.18. Espectro em área do precipitado.

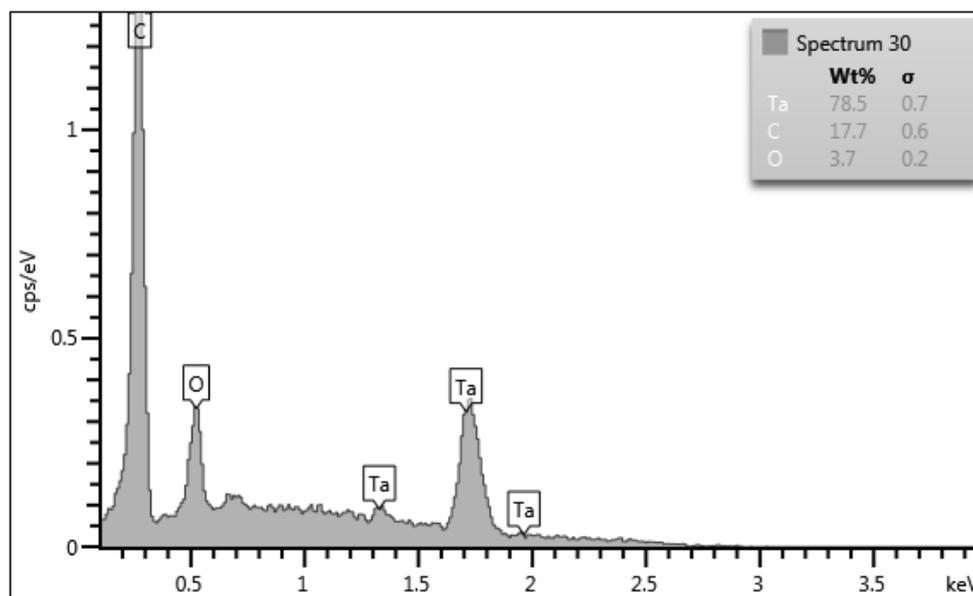


Figura 4.19. Espectro em área da matriz da zona fundida.

O espectro apresentado na Figura 4.18, correspondente a um precipitado, mostra elevado teor em oxigénio, o que sugere um óxido. Não foi contudo possível identificar o precipitado por difração de RX. O precipitado apresenta também elevada concentração em carbono, a qual se pensa ser contaminação. A Figura 4.19 mostra um espectro correspondente à matriz, o qual apresenta teor em oxigénio bastante mais baixo que o anterior.

4.4. TEM

Este ensaio foi muito difícil de concretizar, uma vez que, nestes materiais torna-se muito difícil criar lâminas suficientemente finas para serem observáveis no microscópio TEM. No caso do tântalo não foi possível criar nenhuma lamina que permitisse observar convenientemente a estrutura da amostra, embora tenham sido preparadas nove. No entanto, nos restantes materiais conseguiu-se obter lâminas suficientemente finas que permitiram a observação das amostras. A Figura 4.20 apresenta a estrutura da zona fundida da soldadura realizada com 1,7 kJ/mm em Nb, onde é possível ver baixa densidade de deslocações, sem precipitados. A Figura 4.21 mostra a estrutura do Zr em elevada ampliação, onde é possível observar alguns planos atómicos, mas não precipitados. A preparação destas amostras revelou-se muito demorada, um mês, e não forneceu os resultados pretendidos.

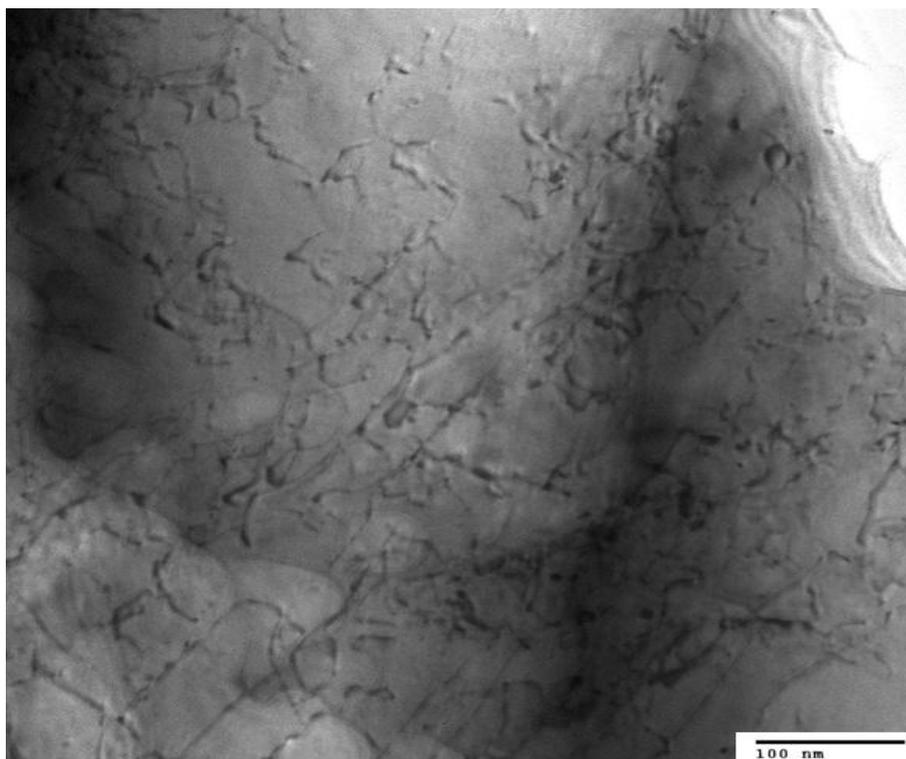


Figura 4.20. Imagem de TEM, campo brilhante, na zona fundida de nióbio.

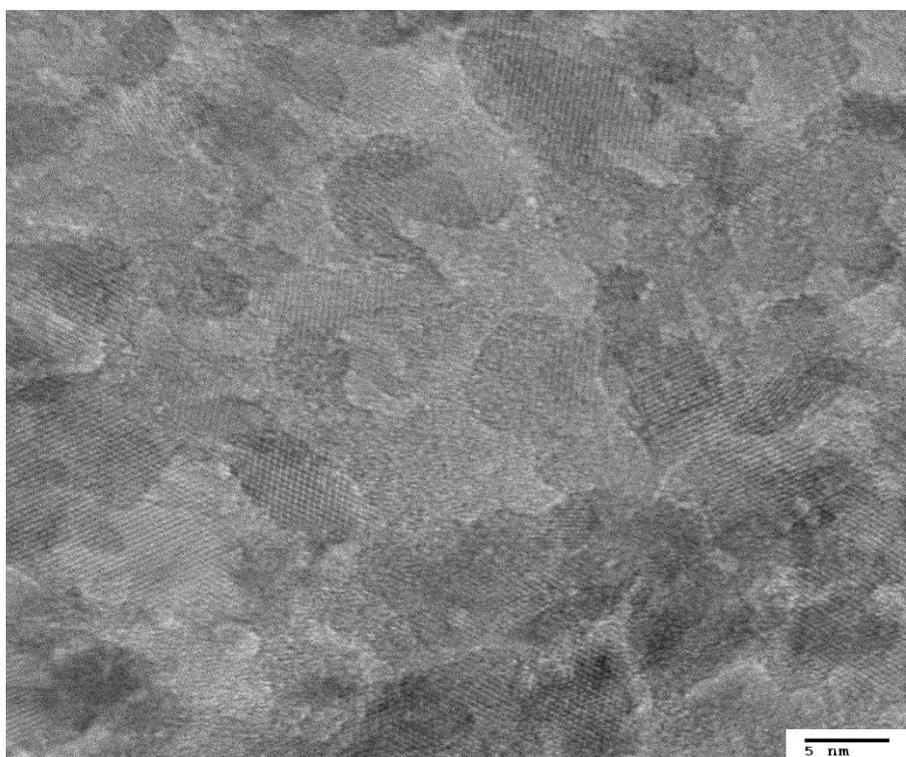


Figura 4.21. Imagem de TEM, campo brilhante, no material de base de zircónio.

4.5. Dobragem

4.5.1. Nióbio

Na Figura 4.22 é mostrado o aspeto dos provetes de nióbio após o ensaio de dobragem, do lado da face e da raiz da soldadura. Na soldadura em corrente contínua e na soldadura em corrente pulsada com 50 Hz de frequência a zona fundida apresenta boa ductilidade, pois não há aparecimento de fenda na zona tracionada, quer do lado da face, quer do lado da raiz.

Para os provetes soldados em corrente pulsada 10 Hz surgiu uma fissuração do lado da face o que indica fragilização da camada superficial da soldadura. Este facto sugere que os difusores não tenham protegido a superfície da soldadura de forma adequada, isto é, houve contaminação desta por oxigénio e azoto. No entanto, como a fissuração se dá apenas num provete de nióbio é provável que esta contaminação ocorra por uma colocação errada dos difusores por parte do operador, o facto de este ser controlado manualmente leva a que possam surgir este tipo de contaminações.

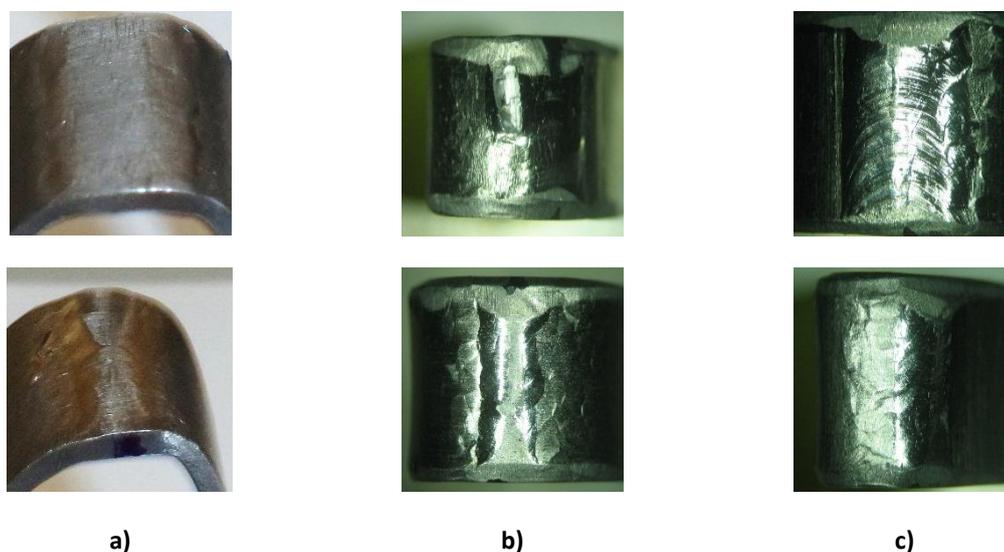


Figura 4.22. Provetes de dobragem de face (linha de cima) e de raiz (linha de baixo) em nióbio, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada com frequência de 10Hz, c) soldadura corrente pulsada com frequência de 50 Hz.

4.5.2. Tântalo

No caso do tântalo, a Figura 4.23, mostra o aspeto dos provetes dobrados do lado da face e da raiz, nas três soldaduras realizadas. Nesta situação não se observou qualquer

tipo de fissuração em qualquer dos lados tracionados, o que indica que neste material as zonas soldadas apresentam excelente ductilidade.

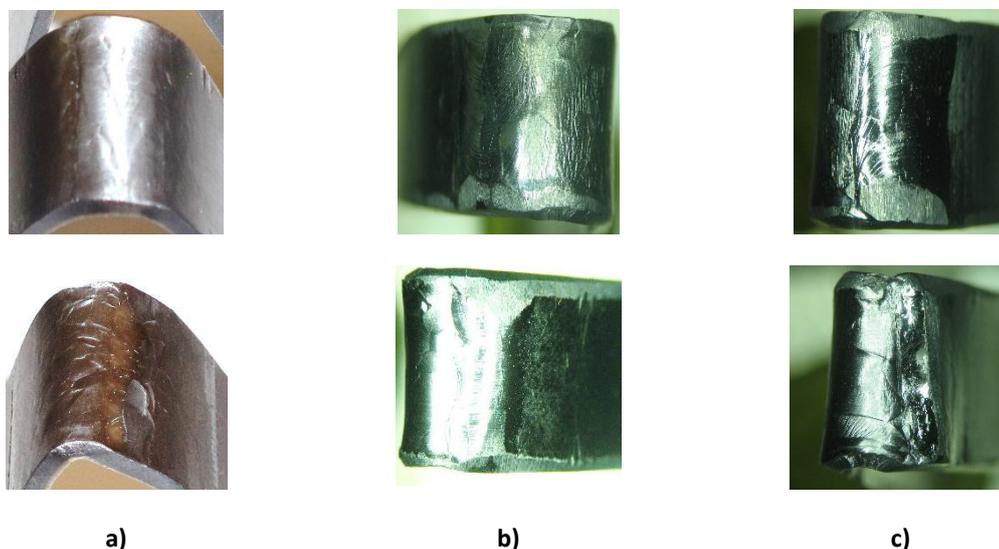


Figura 4.23. Provetes de dobragem de face (linha de cima) e de raiz (linha de baixo) em tântalo, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada com frequência de 10Hz, c) soldadura corrente pulsada com frequência de 50 Hz.

4.5.3. Zircónio

Nos provetes de zircónio optou-se apenas pela dobragem a 90° uma vez que estes apresentam fissuração do lado da face e da raiz, para este ângulo de dobragem. Como é possível verificar na Figura 4.24, para o caso da soldadura em corrente contínua, há fissuração da face o que indica uma fragilização superficial da soldadura. No caso da soldadura em corrente pulsada com frequência de 10 Hz houve uma rutura completa do provete e na soldadura em corrente pulsada com frequência de 50 Hz há fissuração apenas na raiz da soldadura. Isto sugere uma baixa ductilidade das soldaduras de zircónio, que provavelmente é originada pela deficiente proteção da soldadura por parte dos difusores desenvolvidos para o projeto. É, então, importante desenvolver outro tipo de difusores que ofereçam uma melhor proteção à soldadura, quer do lado da face, quer do lado da raiz.

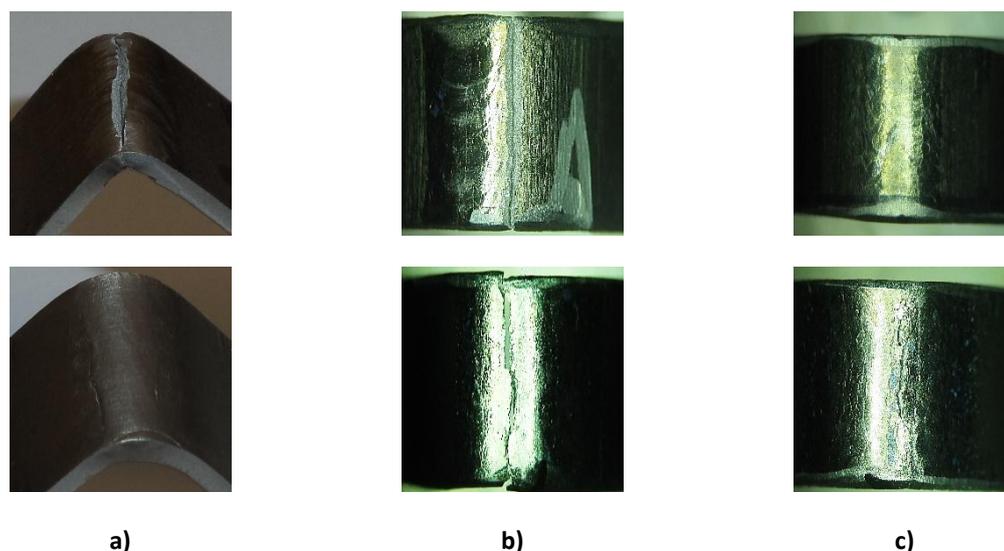


Figura 4.24. Provetes de dobragem de face (linha de cima) e de raiz (linha de baixo) em zircónio, a) soldadura corrente contínua, b) soldadura corrente pulsada com frequência de 10Hz, c) soldadura corrente pulsada com frequência de 50 Hz.

4.6. Tração

4.6.1. Nióbio

Na Figura 4.25, Figura 4.27 e Figura 4.29 são apresentadas as curvas tensão/deformação convencionais dos provetes das três soldaduras de nióbio. Nestas curvas estão representados as curvas tensão/deformação de cada uma das zonas de soldadura e ainda uma curva do comportamento geral do provete.

Na Figura 4.25 é possível verificar através da curva global que a resistência à tração de um provete retirado da soldadura realizada com corrente contínua é de aproximadamente 200MPa e a deformação na rotura de 8,6%. Da observação das diferentes curvas é possível ainda concluir que a zona onde houve uma maior deformação, e por conseguinte, ocorreu a rotura foi na ZAC. A zona com menor deformação foi a ZF e a deformação intermédia ocorreu no MB, como mostra o mapa de distribuição de deformação antes da rotura, Figura 4.26. Este resultado sugere que a zona menos resistente é a ZAC, embora os resultados de dureza apresentados acima não permitam extrair essa conclusão. Resta referir que todos os provetes romperam na mesma zona.

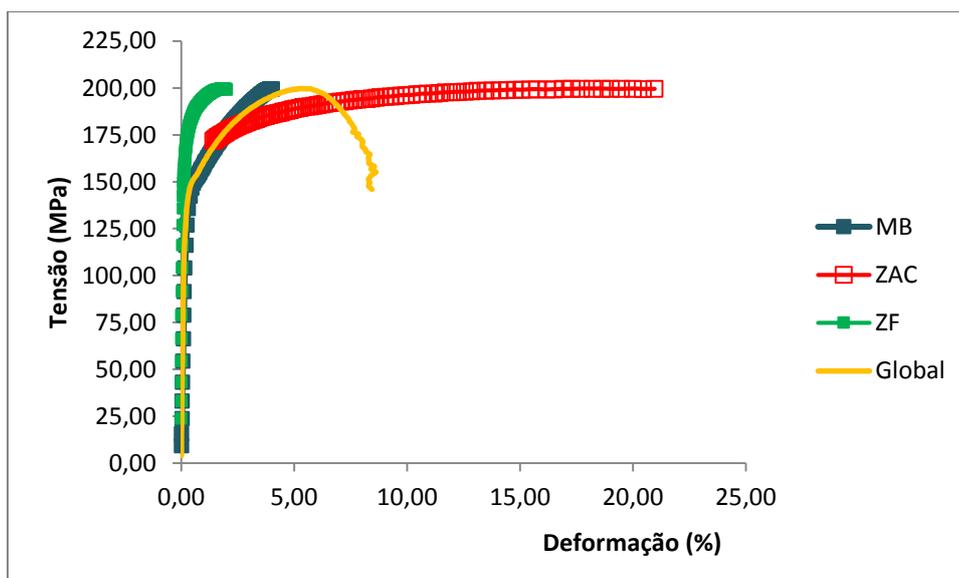


Figura 4.25. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de nióbio soldadura em corrente contínua.

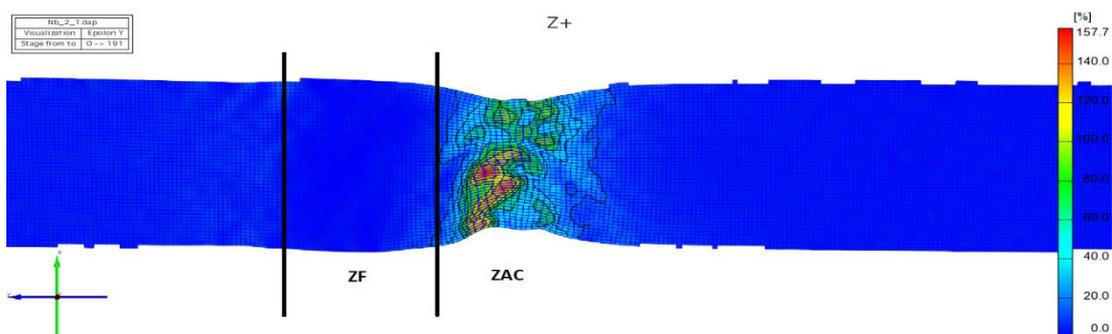


Figura 4.26. Mapa de distribuição da deformação do provete de nióbio, soldadura em corrente contínua.

A curva global da Figura 4.27 mostra que a resistência à tração deste provete retirado de uma soldadura realizada com corrente pulsada, com frequência de 10 Hz, é de cerca 180 MPa e a deformação na rotura de 9,5%.

Neste caso a maior deformação e a rotura ocorreu, novamente, na ZAC, sendo que, a menor deformação ocorreu no MB e a deformação intermédia na ZF como é possível verificar na Figura 4.28, que mostra o mapa de distribuição de deformação antes da rotura.

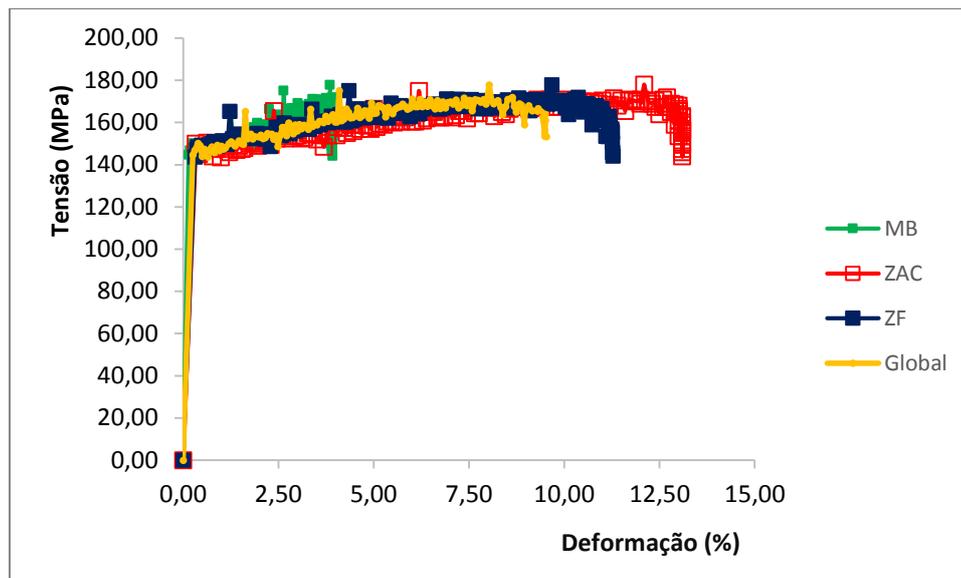


Figura 4.27. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de nióbio soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.

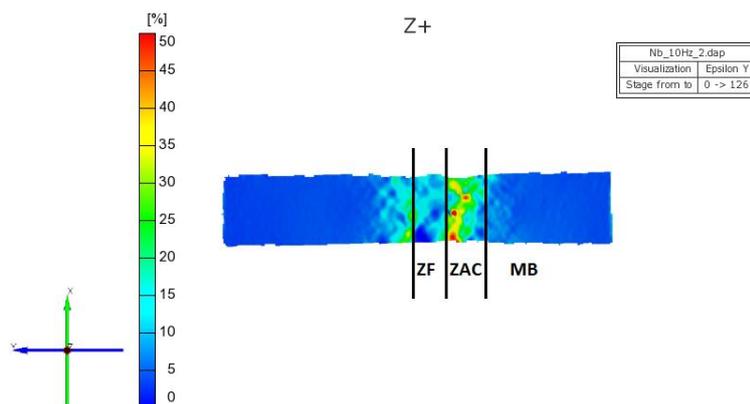


Figura 4.28. Mapa de distribuição da deformação do provete de nióbio, soldadura em corrente pulsada, 10 Hz de frequência.

Através da Figura 4.29, utilizando a curva global é possível obter o valor da resistência à tração de um provete retirado de uma soldadura realizada com corrente pulsada com 50 Hz, que é 180 MPa, sendo que a deformação na rotura é de 9,5%, tal como para a soldadura 3.1. Neste provete, é possível observar que tal como na soldadura em corrente contínua, a menor deformação é ocorre na ZF, a deformação intermédia no MB e a maior deformação e a rotura ocorre na ZAC, como se mostra na Figura 4.30, que representa o mapa de distribuição de deformação no provete, antes de rotura.

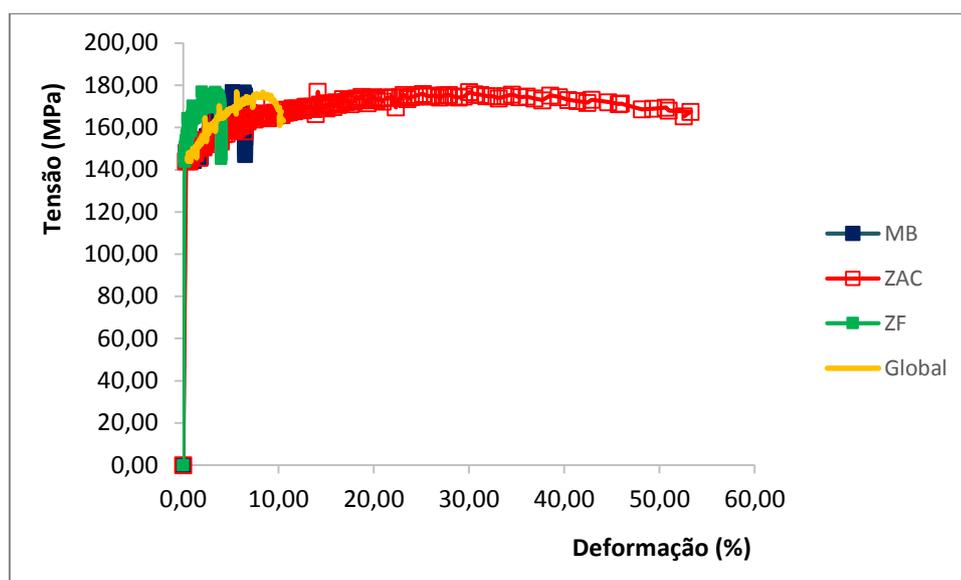


Figura 4.29. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de nióbio soldadura em corrente pulsada com 50 Hz de frequência.

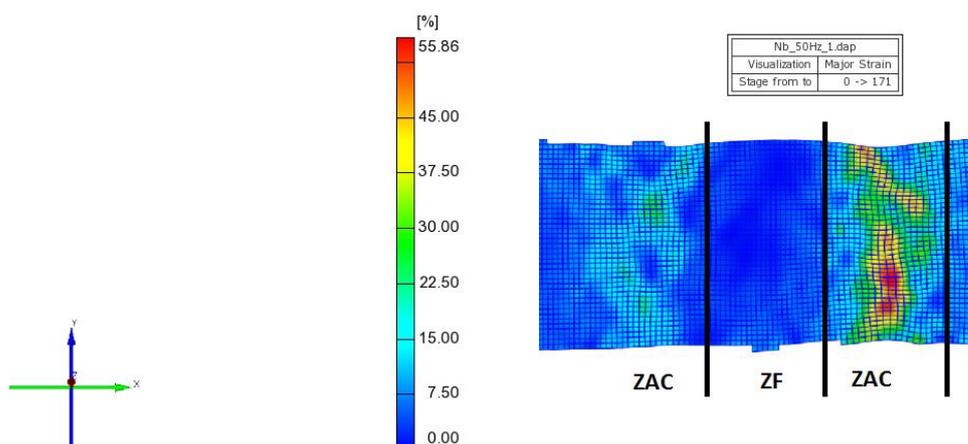


Figura 4.30. Mapa de distribuição da deformação do provete de nióbio, soldadura em corrente pulsada, 50 Hz de frequência.

4.6.2. Tântalo

Na Figura 4.31 e Figura 4.33 são apresentadas as curvas tensão/deformação convencionais de provetes de duas soldaduras de tântalo. Nestas curvas estão representados as curvas tensão/deformação de cada uma das zonas de soldadura e ainda uma curva do comportamento global do provete.

Na Figura 4.31 é possível observar, através da curva global, que a resistência à tração da soldadura realizada com corrente contínua é de, aproximadamente, 250 MPa e a deformação na rotura é de 17,0%. Mais uma vez, é possível observar que a zona que mais deforma é a ZAC, onde ocorre a rotura. A ZF é a zona que menos deforma e a deformação

intermédia é dada no MB, como é demonstrado na Figura 4.32. Este comportamento está de acordo com os resultados de dureza ilustrados na Figura 4.15.

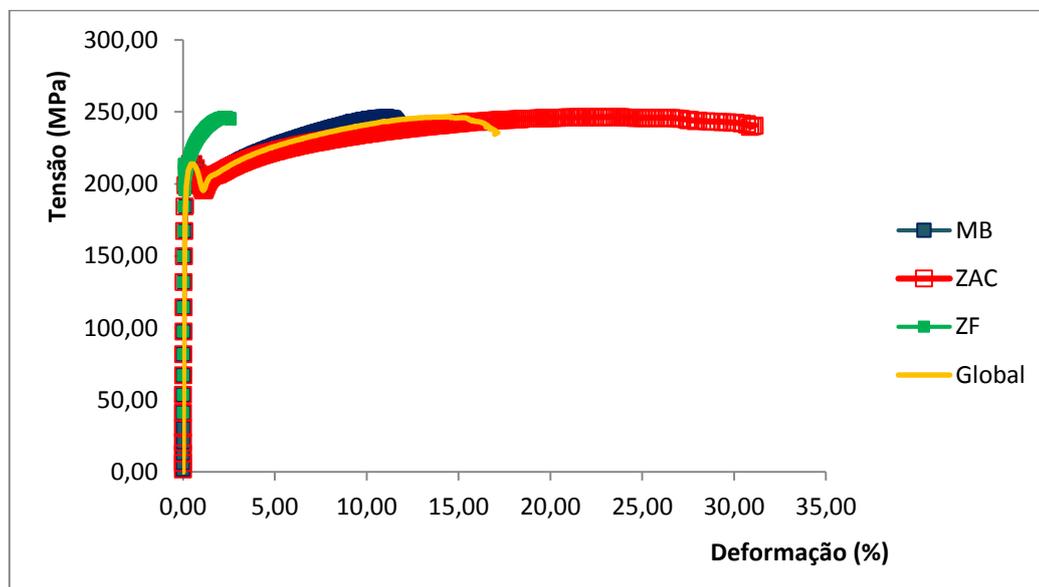


Figura 4.31. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de tântalo soldadura em corrente contínua.

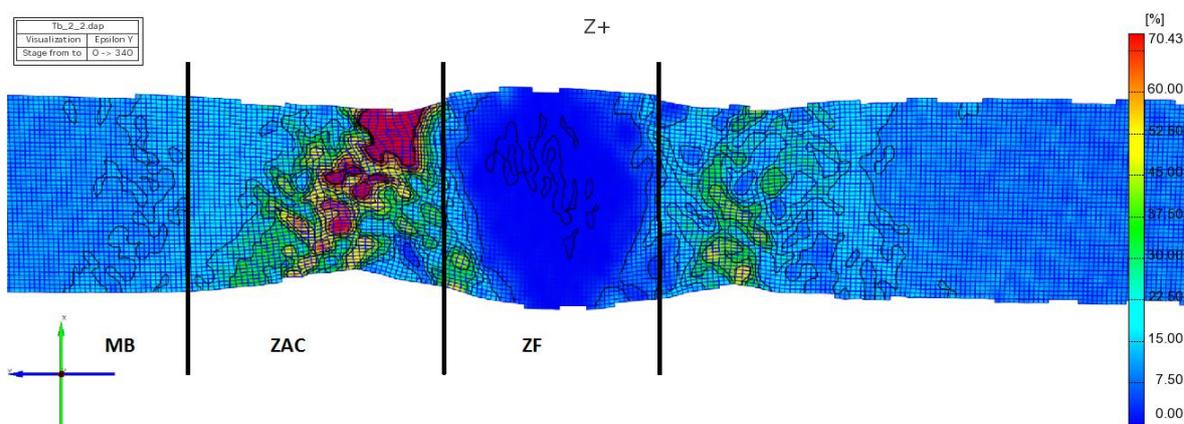


Figura 4.32. Mapa de distribuição da deformação do provete de tântalo, soldadura em corrente contínua.

No caso da soldadura de tântalo realizada com corrente pulsada, com 50 Hz, a resistência à tração é retirada da curva global da Figura 4.33 e é aproximadamente, 220 MPa, sendo a deformação na rotura de 12,5%. Neste provete, apesar de não ser facilmente perceptível pela observação do gráfico, a ZF é a zona que apresenta uma menor deformação, o MB apresenta uma deformação intermédia e na ZAC ocorre a maior deformação e consequente rotura. Na Figura 4.34 é visível a distribuição da deformação nas diferentes zonas da soldadura, antes de ocorrer a rotura.

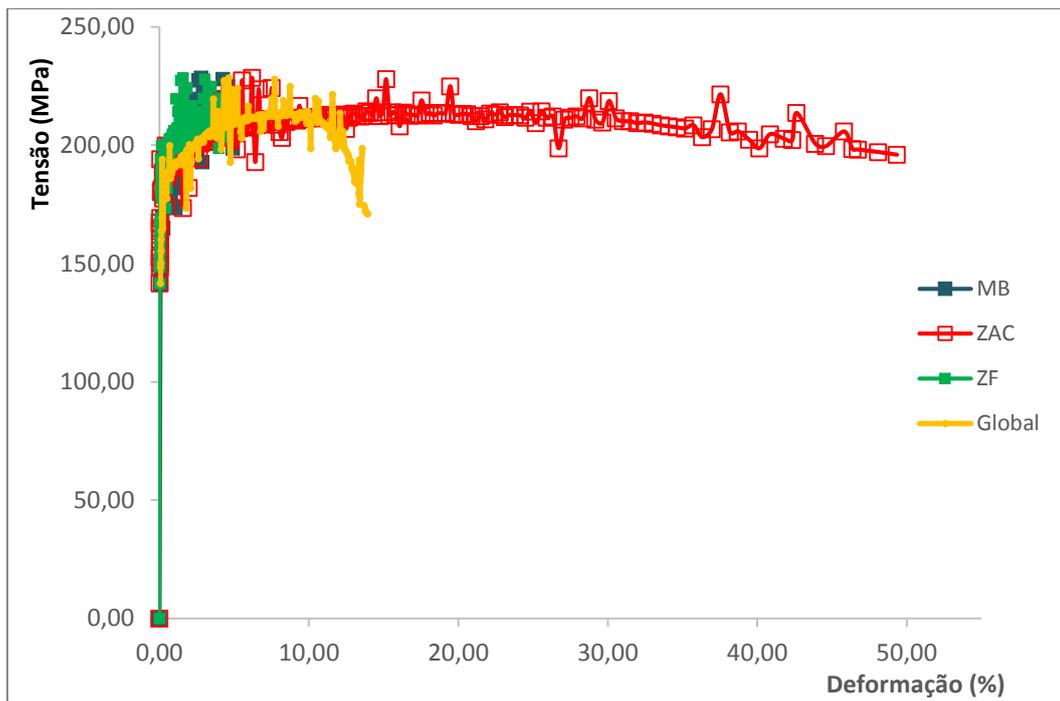


Figura 4.33. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de tântalo soldadura em corrente pulsada com 50 Hz de frequência.

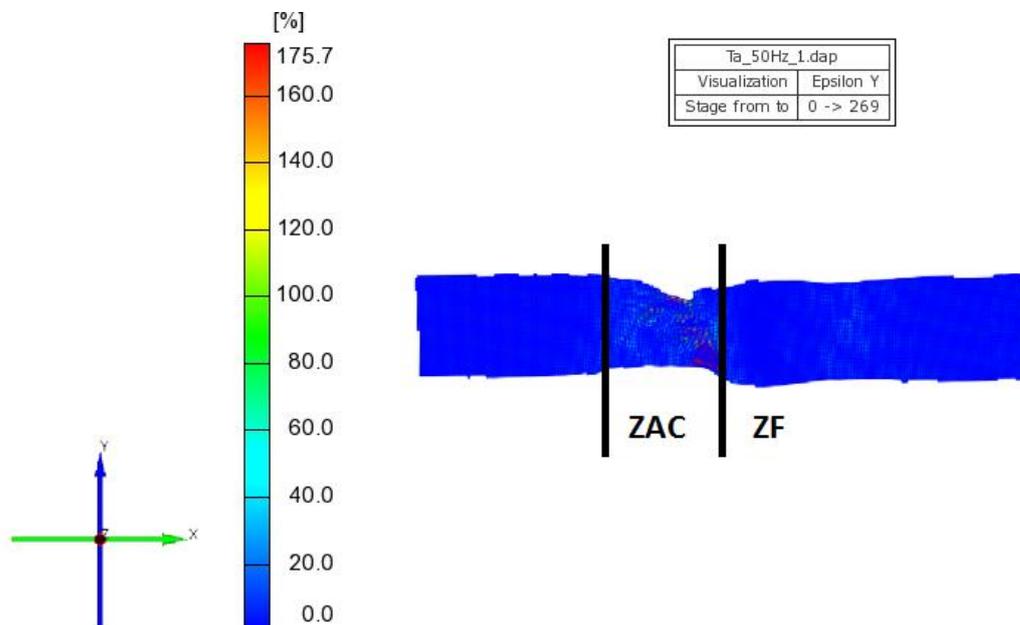


Figura 4.34. Mapa de distribuição da deformação do provete de tântalo, soldadura em corrente pulsada, 50 Hz de frequência.

4.6.3. Zircônio

Na Figura 4.35 e Figura 4.37 são apresentadas as curvas tensão/deformação convencionais dos provetes de duas soldaduras de zircônio. Nestas curvas estão

representados as curvas tensão/deformação de cada uma das zonas de soldadura e ainda uma curva do comportamento geral do provete.

Através da análise da Figura 4.35 é possível observar que a resistência à tração de um provete retirado de uma soldadura realizada com corrente contínua é de cerca de 400 MPa, sendo a deformação na rotura, aproximadamente, 12,0%. Ao contrário dos provetes de nióbio e tântalo, este apresenta uma maior deformação no MB e conseqüente rotura nessa zona. Isto indica que a ZAC e a ZF deformam menos do que o MB, ou seja, a soldadura apresenta melhores propriedades mecânicas do que o material base, isto é, encontra-se numa situação de *overmatch*.

A Figura 4.36 mostra o mapa de distribuição de deformação do provete de zircónio da soldadura realizada em corrente contínua; é possível verificar nesta imagem que a zona onde há maior deformação se encontra muito afastada da ZF e ZAC.

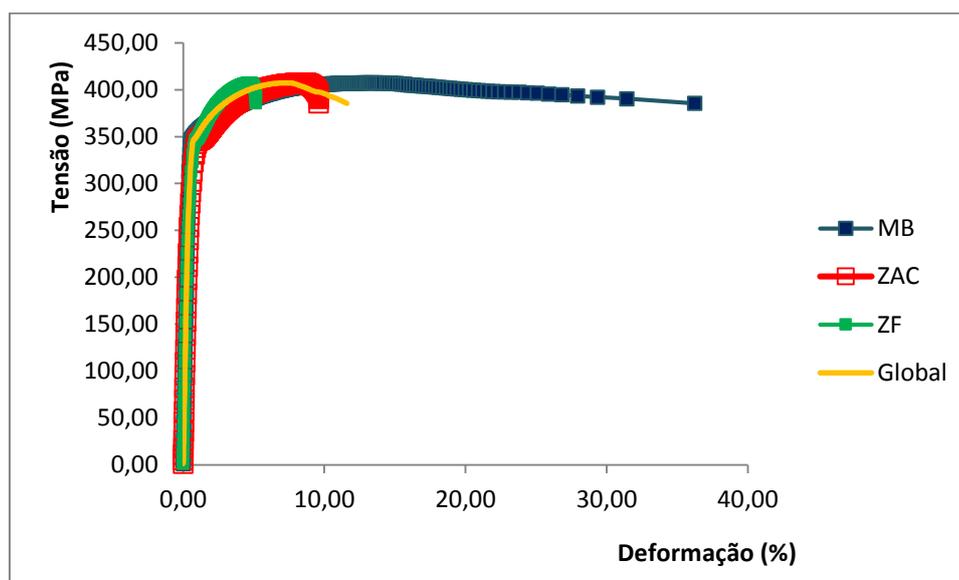


Figura 4.35. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de zircónio soldadura em corrente contínua.

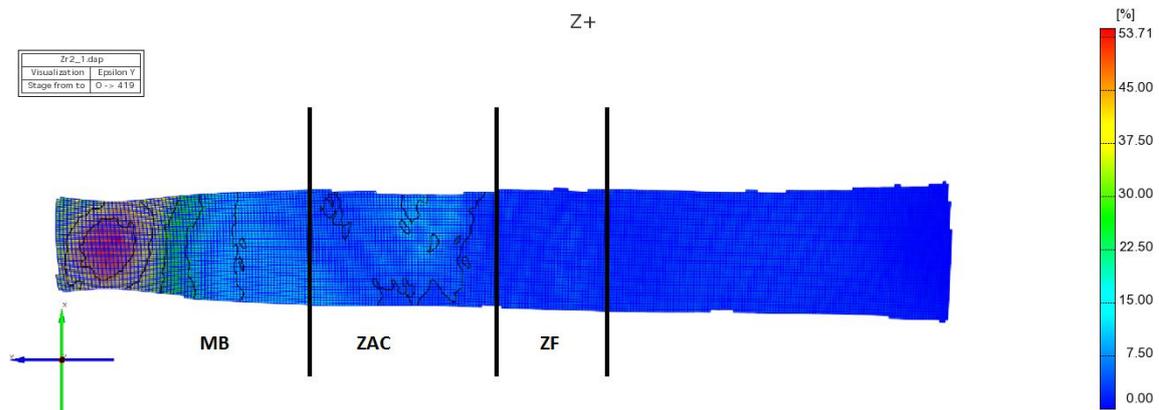


Figura 4.36. Mapa de distribuição da deformação do provete de zircónio, soldadura em corrente contínua.

Na Figura 4.37 apresenta as curvas tensão/deformação convencionais de um provete retirado de uma soldadura realizada com corrente pulsada com uma frequência de 50 Hz. Verifica-se que a resistência à tração deste provete é de aproximadamente 500 MPa e que a deformação na rotura é de 16,0 %. Tal como na situação anterior, o MB é a zona onde ocorre maior deformação e por conseguinte a rotura. Uma vez mais a soldadura encontra-se em *overmatch*.

A Figura 4.38 mostra o mapa de distribuição de deformação do provete anterior, após o instante da carga máxima; é possível verificar nesta imagem que a zona onde há maior deformação se encontra no MB, no entanto, numa zona mais próxima da ZAC. Estes resultados concordam com os dos resultados de dureza ilustrados na Figura 4.16, que mostra que a zona mais dura é precisamente a ZF.

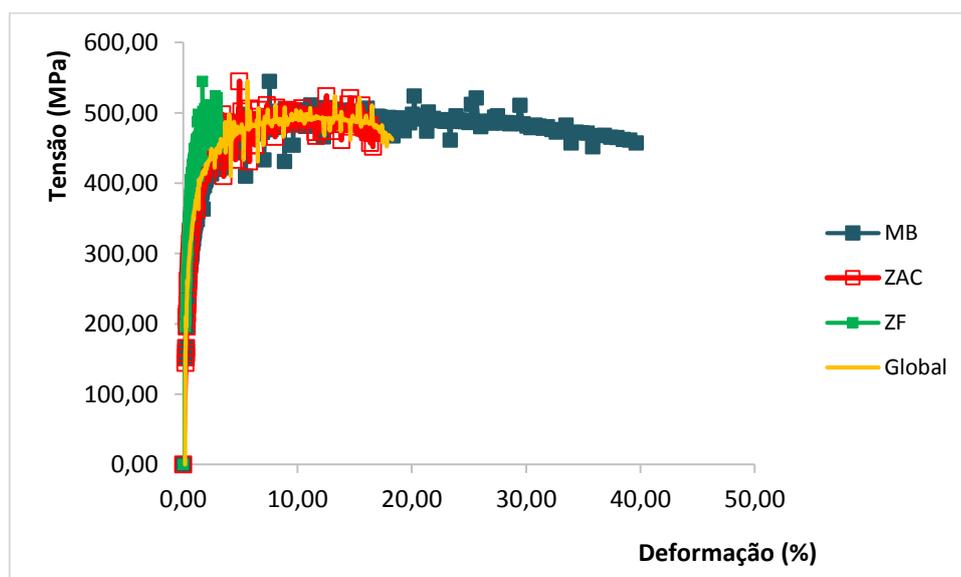


Figura 4.37. Curvas tensão/deformação convencionais do provete de zircónio soldadura em corrente pulsada com 50 Hz de frequência.

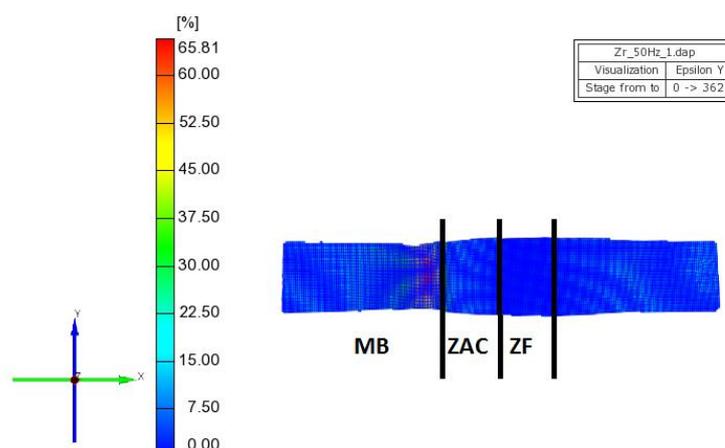


Figura 4.38. Mapa de distribuição da deformação do provete de zircônio, soldadura em corrente pulsada, 50 Hz de frequência.

Os resultados dos provetes de soldadura em tântalo, soldadura realizada com corrente pulsada de 10 Hz de frequência, e os resultados dos provetes de zircônio, da soldadura realizada com corrente pulsada de 10 Hz, não foram apresentados no formato anterior porque houve uma avaria no Aramis. No entanto, através dos dados retirados do *software* do equipamento de tração, verificou-se que no caso do tântalo a resistência à tração é de aproximadamente 220 MPa, como é possível ver no anexo A. Para a soldadura em zircônio, que está representada no anexo B, pode-se verificar que a resistência à tração deste provete é de 493 MPa. É de salientar, que o provete de tântalo tracionado rompeu na ZAC e o de zircônio no MB, tal como os anteriores.

De uma forma geral pode-se verificar que a diminuição da energia adicionada à soldadura tem como consequência o aumento da eficiência das soldaduras à tração, como se pode ver na Figura B. 1.

Esta eficiência é calculada com a razão entre a resistência à tração das soldaduras e da resistência à tração do material base. Por exemplo, no caso do nióbio a soldadura realizada em corrente contínua apresenta uma energia adicionada de 1,7 kJ/mm e as soldaduras realizadas em corrente pulsada possuem energia adicionada de 2,2 kJ/mm para uma frequência de 10 Hz e 1,8 kJ/mm para uma frequência de 50 Hz e a eficiência destas soldaduras é de 90%, 75% e 78%, respetivamente. É possível ainda verificar que no caso das soldaduras realizadas em corrente pulsada, não existem diferenças significativas.

4.7. Corrosão

A Figura 4.39 representa a evolução da perda de massa em função do número de horas em que as amostras estão submersas em ácido hidroclorídrico. Para este ácido, a figura mostra que estes materiais possuem elevada resistência à corrosão. A perda de material, nesta situação, para o nióbio é de 0,0088 gramas/ano, para o tântalo 0,0263 gramas/ano e para o zircónio é de 0,1752 gramas/ano.

Na Figura 4.40 é apresentado o aspeto das amostras submersas em ácido hidroclorídrico durante 3333 horas, sendo que no caso do nióbio e tântalo não é observável nenhum tipo de corrosão por parte deste ácido. Por sua vez, no zircónio houve uma alteração da cor da amostra, o que indica que esta estaria a ser corroída pelo HCl de uma forma mais rápida do que nos outros materiais.

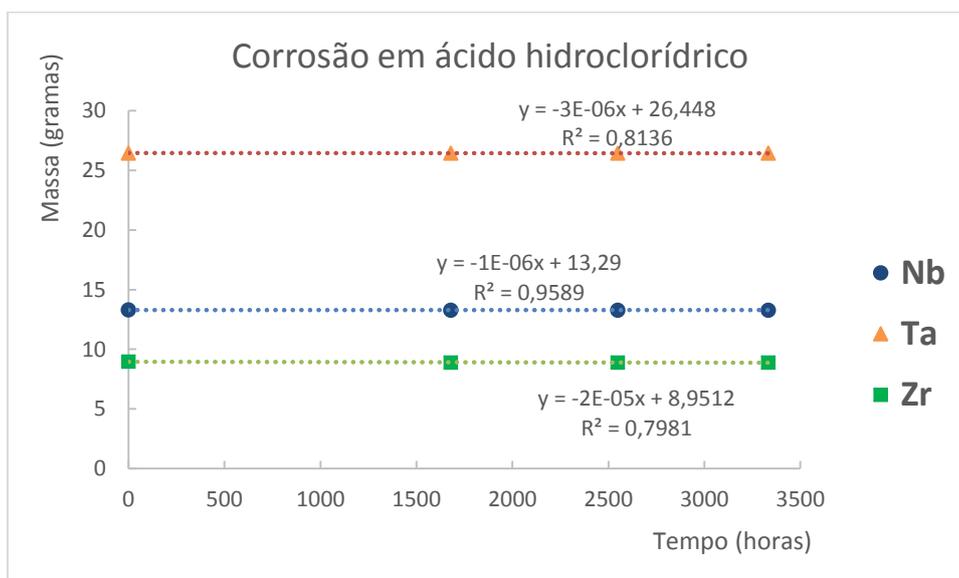


Figura 4.39. Gráfico da evolução da corrosão em ácido hidroclorídrico (HCl).

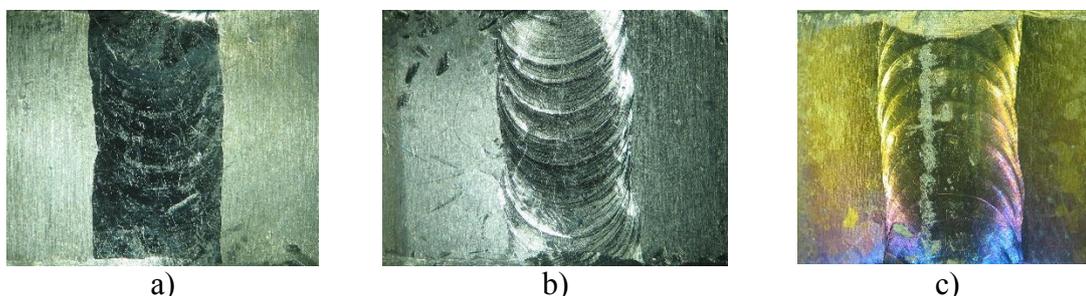


Figura 4.40. Amostras após 3333 horas submersas em ácido hidroclorídrico. a) nióbio, b) tântalo, c) zircónio.

No caso das amostras submersas em ácido sulfúrico, tal como mostra a Figura 4.41, é possível concluir que o nióbio e o tântalo não possuem perdas de peso significativas, enquanto o zircónio possui uma grande perda de peso.

O nióbio perde material a uma taxa de 0,0175 gramas/ano, o tântalo a 0,0263 gramas/ano, enquanto a taxa de perda de material do zircónio é de 14,8920 gramas/ ano.

A Figura 4.42 representa as amostras após 3333 horas de submersão em ácido sulfúrico, é possível observar que as amostras de nióbio e tântalo não apresentam aspeto de terem sido corroídas pelo ácido, por outro lado, o zircónio apresenta uma superfície completamente corroída onde não é, facilmente distinguível, a zona da soldadura e do material de base.

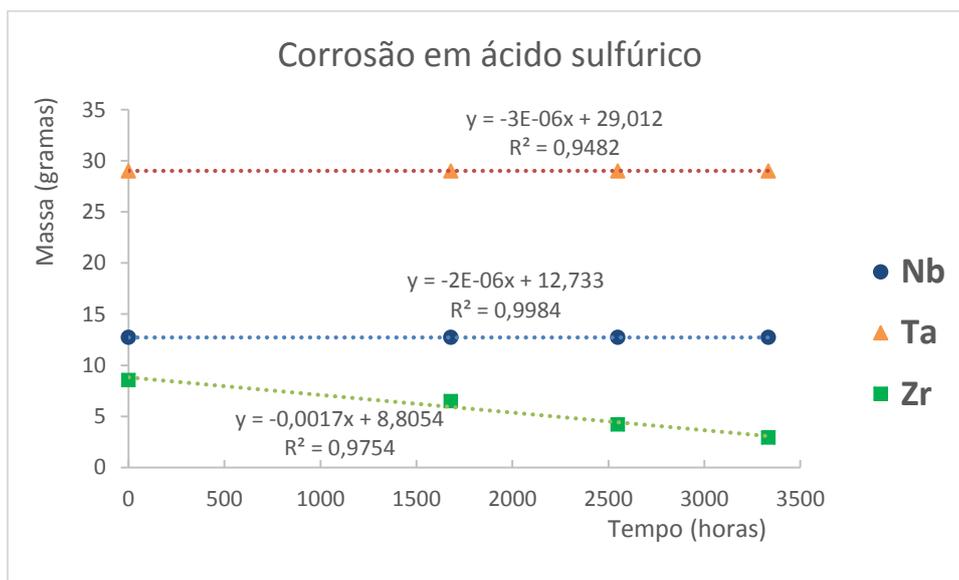


Figura 4.41. Gráfico da evolução da corrosão em ácido sulfúrico (H₂SO₄).

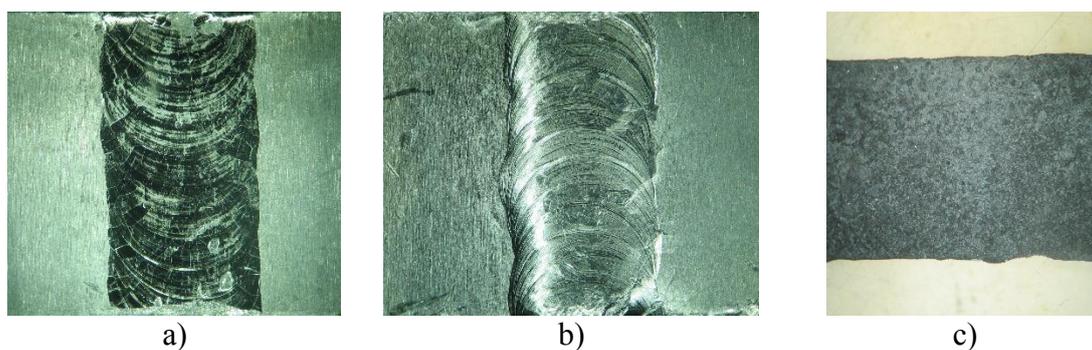


Figura 4.42. Amostras após 3333 horas submersas em ácido sulfúrico, a) nióbio, b) tântalo, c) zircónio.

Na Tabela 4.1 mostra-se os valores da medição da espessura realizada com auxílio de um micrómetro. Esta medição foi realizada nas três zonas presentes num provete de soldadura, material de base, zona afetada pelo calor e zona fundida. Antes da colocação das amostras e após retirada das amostras submersas em ácido sulfúrico de elevada concentração foram registados alguns valores da sua espessura nas diferentes zonas. Nesta tabela é possível observar que há uma enorme redução na espessura do material de base das

amostras de zircónio. É ainda possível constatar que a zona soldada, zona afetada pelo calor e zona fundida, apresentam resistência a corrosão bastante superior em relação ao material base.

Tabela 4.1. Medições da espessura dos provetes antes e depois do ensaio de corrosão.

Corrosão Zr	MB	ZAC	ZF
Espessura inicial (mm)	2,09	2,09	3,07
Espessura final (mm)	0,28	1,38	2,50
Diferença (mm)	1,81	0,71	0,57
Diferença (%)	86,60	34,11	18,69

Esta análise apenas foi realizada no provete de zircónio submerso em ácido sulfúrico 96%, uma vez que nos restantes materiais a perda de massa é diminuta pelo que é difícil, com este método, perceber onde ocorre preferencialmente a corrosão.

Desta forma é perceptível a elevada resistência à corrosão que estes provetes apresentam a estes ácidos, à exceção do zircónio mergulhado em ácido sulfúrico. Além disso é importante perceber que a zona soldada possui resistência à corrosão pelo menos equivalente à do material base.

5. CONCLUSÕES

Os trabalhos realizados pretendiam analisar a possibilidade de soldar pelo processo TIG fora de câmara com atmosfera inerte o nióbio, o tântalo e o zircónio, com recurso a sistemas de proteção desenvolvidos para o efeito. Além disso pretendia-se analisar os fatores que influenciam as propriedades estruturais e mecânicas das soldaduras, bem como a sua resistência à corrosão em meio ácido. Os ensaios realizados permitiram extrair as seguintes conclusões:

- É possível realizar soldadura TIG destes materiais fora de câmara, logo que se use proteção adequada do lado da face e da raiz das soldaduras;
- A soldadura TIG ocasiona crescimento significativo de grão na zona fundida e zona afetada pelo calor das soldaduras nestes materiais;
- Esse crescimento é tanto mais significativo quanto maior a energia específica adicionada no processo de soldadura;
- A utilização de corrente pulsada não teve efeito sensível no refinamento de grão na zona fundida e zona afetada pelo calor;
- Observou-se também um aumento sensível de dureza na zona fundida de todas as soldaduras, o qual foi atribuído à precipitação de óxidos;
- O aumento da energia adicionada reduziu a resistência e ductilidade das soldaduras, embora estas apresentem eficiência de 100% no caso do zircónio;
- As soldaduras apresentam boa resistência à corrosão em soluções de ácido clorídrico (37%) e sulfúrico (96%), com exceção das soldaduras em zircónio neste último ambiente;
- Neste último caso verificou-se que as zonas fundida e afetada pelo calor das soldaduras em zircónio apresentam melhor resistência à corrosão que o material base.

O processo de soldadura TIG em materiais reativos e refratários é um processo sobre o qual não existe muita informação disponível. Este estudo permitiu retirar algumas conclusões interessantes, contudo foram detetados alguns aspetos que necessitam de análise mais aprofundada. A caracterização microestrutural da zona fundida e zona afetada pelo

calor necessita de mais análise, pois houve grande dificuldade na análise TEM e DRX das fases presentes nestas zonas.

Seria também interessante fazer as soldaduras em câmara para comparar as suas propriedades com as das soldaduras atuais.

Tinha também interesse fazer as soldaduras com um processo de maior densidade de energia, com o mesmo objetivo.

PROCEDIMENTOS DE SOLDADURA DE MATERIAIS EXÓTICOS

Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Total materia, “Total materia,” Julho 2002. [Online]. Available: <http://www.totalmateria.com/Article50.htm>. [Acedido em 9 Abril 2015].
- [2] ASM international, ASM Handbook volume 2- Properties and selection: Nonferrous alloys and special- purpose materials, ASM international, 1990.
- [3] “Tabela Periódica,” [Online]. Available: <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/index-pt.html>. [Acedido em 10 Março 2015].
- [4] ASM international, ASM handbook Volume 6-Welding Brazing and soldering, ASM international, 1993.
- [5] P. Rudling, A. Strasser e F. Garzarol, “Welding of Zirconium Alloys,” A.N.T. international, Suécia, 2007.
- [6] M. Bexiga, A. Tavares, F. Melo e A. Loureiro, “welding refractory and reactive metals-from welding in chamber to welding at protected atmospheric environment,” em *European Symposium on pressure equipment*, Paris, 2013.
- [7] T. S. Moore, P. E. Moorhead e K. J. Bowler, “Specifications for cleaning, fusion welding, and postheating tantalum and columbium alloys,” Nasa, Lewis research center, Cleveland, Ohio, 1971.
- [8] W. D. Callister Jr. e D. G. Rethwish, “Deformation and Strengthening Mechanisms,” em *Fundamentals of Materials Science and Engineering an integrated approach*, Nova Iorque, John Wiley & Sons, 2008, pp. 257-258.
- [9] A. R. Shankar, V. R. Raja e N. Rao, “Corrosion of zirconium- 4 and its welds in nitric acid medium,” *Corrosion Science*, pp. 3527-3538, 13 Maio 2007.
- [10] T. A. Palmer, J. W. Elmer, R. Pong e M. D. Gauthier, “Welding of Vanadium, Tantalum, 304L and 21-6-9 Stainless Steels, and Titanium Alloys at Lawrence Livermore National Laboratory using a Fiber Delivered 2.2 kW Diode Pumped CW Nd:YAG Laser,” U.S. Department of Energy by University of California, 2006.
- [11] F. F. Schmidt, E. S. Barlett e H. R. Ogd, “Investigation of tantalum and its alloys,” Ohio.
- [12] R. Manti, D. Dwivedi e A. Agarwal, “Microstructure and hardness of Al-Mg-Si weldment produced by pulse GTA welding,” *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 36, pp. 263-269, 2006.

PROCEDIMENTOS DE SOLDADURA DE MATERIAIS EXÓTICOS

Referências Bibliográficas

- [13] M. Balasubramanian, V. Jayabalan e V. Balasubramani, “Optimizing pulsed current parameters to minimize corrosion rate in gas tungsten arc welded titanium alloy,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. Volume 39, pp. 474-481, 2007.
- [14] A. Grill, “Effect of current pulses on the temperature distribution and microstructure in TIG tantalum welds,” *American society for metals and the metallurgical society of aime*, vol. 12B, pp. 187-192, 1980.
- [15] F. J. G. Silva, “Tecnologia da Soldadura, uma abordagem técnico-didática,” *Publindústria*, 2014, pp. 113-135.
- [16] M. D. Dzelnitzki, “TIG - Direct-Current Welding with High-Frequency Pulses, an interesting process variant,” 2000.
- [17] Pierre R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, The McGraw-Hill Companies, 1999.
- [18] Teledyne- Wah Chang Albany, “Zircadyne corrosion properties,” Albany, Oregon.
- [19] R. A. Graham e R. C. Sutherlin, “Niobium and niobium alloys in corrosive applications,” Wah Chang An Allegheny Technologies Company, 1600 Old Salem Road, NE, Albany.
- [20] Dean Gambale, “Heat exchangers for hot acids: Material selection,” *Chemical Engineering*, pp. 34-37, 2011.
- [21] C. E. D. Rowe, “Tantalum, Niobium and Zirconium as corrosion resistant materials,” SMF Ltd, Cleveland, Ohio.
- [22] S. A. Bingert, T. G. Abeln, D. J. Thoma, J. C. Cooley, W. L. Hults e A. M. Kelly, “Development of metallographic preparation techniques for group IVA and VA elements,” em *Submitted to: 4th PRIC, December 11-15, 2001, Honolulu, Hawaii*, Estados Unidos da América, December 11-15, 2001.
- [23] D. V. S. Rao, K. Muraleedharan e C. J. Humphreys, “TEM specimen preparation techniques”.
- [24] V. K. Sikka, D. J. Michel e J. Moteff, “Twin-jet thinning techniques for transmission electron microscopy observation of tantalum and niobium,” *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 31, pp. 311-313, 1972.
- [25] L. M. Howe, J. L. Whitton e J. F. McGurn, “Observation of dislocation movement and interaction in zirconium by transmission electron microscopy,” *Acta Metallurgica*, vol. 10, pp. 773-787, 1962.

APÊNDICE A

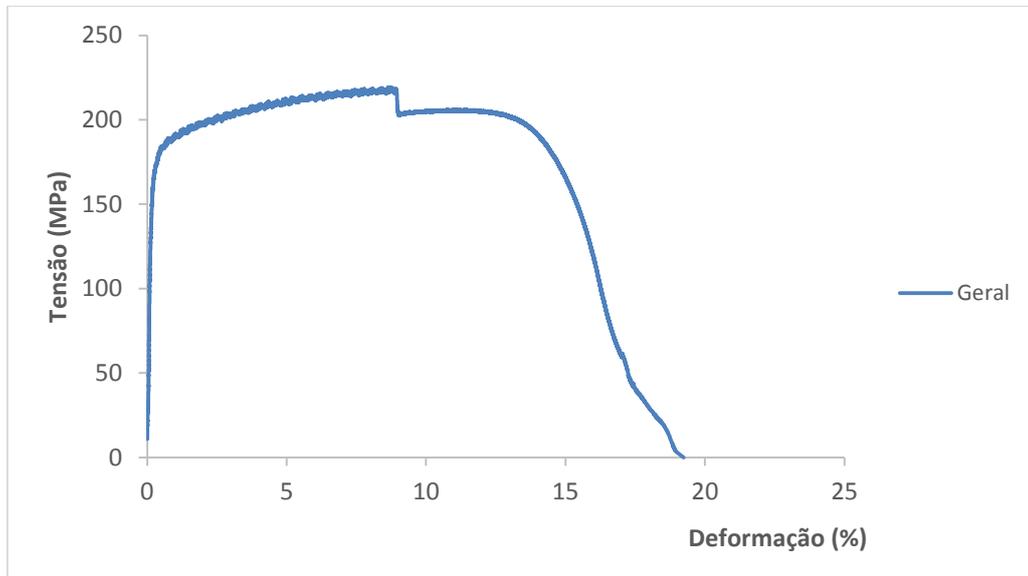


Figura A. 1 Curvas tensão/deformação convencionais do provete de tântalo soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.

Referência do provete	Carga máxima (N)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na carga máxima (%)
Ta_10Hz_2	4383,83	219,19	8,72

Figura A. 2 Tabela de dados do ensaio de tração do provete de tântalo soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.

APÊNDICE B

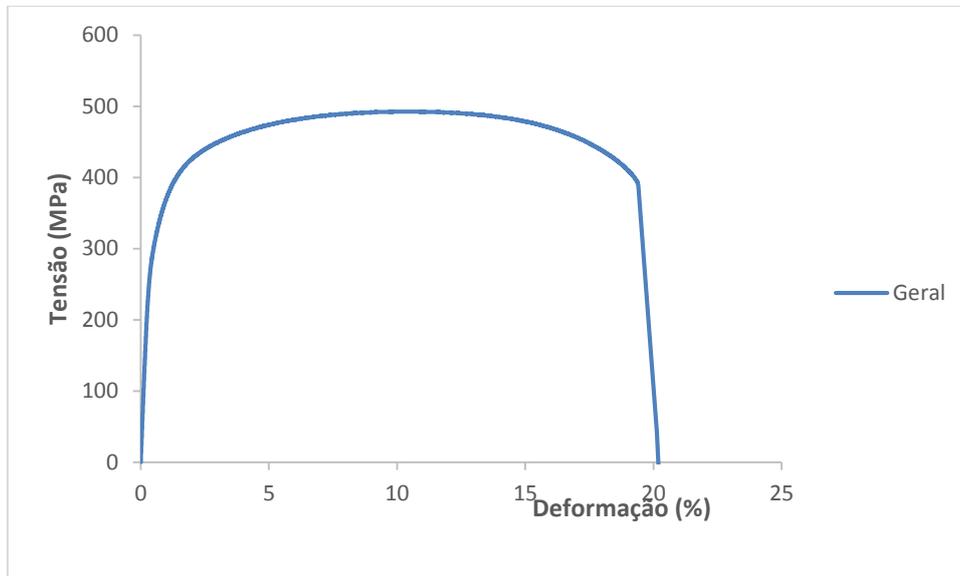


Figura B. 1 Curvas tensão/deformação convencionais do provete de zircônio soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.

Referência do provete	Carga máxima (N)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na carga máxima (%)
Zr_10Hz_1	9852,22	492,61	10,42

Figura B. 2 Tabela de dados do ensaio de tração do provete de zircônio soldadura em corrente pulsada com 10 Hz de frequência.

Tabela B. 1 Propriedades de provetes estudados.

Provete	Energia adicionada (kJ/mm)	Resistência à tração (MPa)	Eficiência (%)
Nb.2.1.1	1,7	200	88,9
Nb.2.1.2		206	91,6
Nb.3.1.1	2,2	180	80
Nb.3.1.2		170	75,6
Nb.3.5.1	1,8	176	78,2
Nb.3.5.2		173	76,9
Ta.2.1.1	2,5	237	96,7
Ta.2.1.2		250	100
Ta.3.1.1	3,5	200	81,6
Ta.3.1.2		220	89,8
Ta.3.5.1	3	220	89,8
Ta.3.5.2		238	97,1
Zr.2.1.1	0,7	400	84
Zr.2.1.2		425	89,3
Zr.3.1.1	0,4	493	100
Zr.3.1.2		489	100
Zr.3.5.1	0,6	500	100
Zr.3.5.2		482	100