



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Efeito da energia adicionada na microestrutura e propriedades mecânicas de soldadura em materiais exóticos

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Projeto Mecânico.

Effect of energy input on the microstructure and mechanical properties of welding on exotic materials

Autor

José Miguel Morais Da Costa Nunes

Orientador

Altino de Jesus Roque Loureiro

Júri

Presidente Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professor Doutor Altino de Jesus Roque Loureiro

Orientador Professor Associado com Agregação da Universidade de Coimbra

Vogais Professor Doutor Ivan Rodolfo Pereira Garcia de Galvão

Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Colaboração Institucional



Coimbra, setembro, 2017

“I feel that life is measured in achievement, not in years alone”

Bruce McLaren

À Tê e Dr. Fausto, aos meus pais e à Carolina

Agradecimentos

Prestes a finalizar o meu percurso académico é a altura para agradecer a todas as pessoas que o tornaram possível. Espero não ficar ninguém para trás pois, felizmente, foram muitas as pessoas imprescindíveis no percurso até aqui.

Em primeiro lugar agradecer ao meu orientador, Professor Altino Loureiro, pela disponibilidade e paciência sempre demonstradas e muitas vezes acompanhadas por uma boa disposição e otimismo sempre motivadores.

De seguida agradecer à minha família, especialmente mãe e pai, padrinho, Dr. Fausto e Tê, pelos valores passados, vendo sempre os meus estudos e educação como uma prioridade. À minha namorada, Carolina, pela dedicação sempre demonstrada.

Queria agradecer ao meu padrinho de curso, David Costa e ao meu afilhado Bruno Costa, que provaram que as raízes criadas no meio académico podem ser para a vida. Agradecer também aos restantes amigos, salientando alguns dos mais marcantes: Miguel Santos, Carlos Lopes, Zé Pedro, João Adão, António Camilo, Francisco Vieira e Brito, Hugo Matos, João Reis, Martim, Bernardo Domingues, Soares, Clemente, Cesar e David Antunes, Carolina e Vera e tantos outros que me marcaram ao longo destes anos incríveis.

Queria agradecer, a todos os restantes professores deste departamento pela dedicação e interesse demonstrado que permitem uma proximidade, criando uma amizade que vai além da típica relação docente/aluno. Agradecer ao Sr. Fernando da oficina pela disponibilidade e sentido de humor.

À IPROM, Lda por permitir a realização das soldaduras laser nas suas instalações.

A Coimbra e a todos,
MUITO OBRIGADO!

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar para cada um destes três materiais exóticos (tântalo, nióbio, zircónio) a sua soldadura pelos processos TIG e LASER, analisando com especial interesse no efeito da energia adicionada.

Faz parte também deste estudo a análise da morfologia e microestrutura de juntas soldadas nestes materiais e a influência da energia específica de soldadura na dureza, resistência à tração e corrosão em ambientes ácidos.

Observou-se uma redução do tamanho de grão na zona fundida e na zona afetada pelo calor com a redução da energia adicionada. A nível de dureza não se evidenciou alteração significativa entre as três zonas típicas de soldadura (zona fundida, zona afetada termicamente e metal base). Observou-se sim um aumento de durezas próximo da superfície fruto possivelmente de eventual contaminação atmosférica devida a uma proteção insuficiente das soldaduras.

A nível do comportamento à tração das soldaduras, constatou-se que uma redução da energia adicionada favorece a deformação na rotura do tântalo. No caso do nióbio, a redução da energia adicionada favorece a resistência à tração das juntas. Para o zircónio, os resultados de tração não foram conclusivos.

No comportamento à corrosão, as soldaduras em tântalo e em nióbio não apresentam perda de massa significativa, ao contrário das de zircónio, quando imersas na mistura ácida sem ácido fluorídrico. Já quando a mistura continha ácido fluorídrico as soldaduras em tântalo e o nióbio apresentaram perda de massa significativa, ao contrário das soldaduras em zircónio.

Palavras-chave: Tântalo, Nióbio, Zircónio, Soldadura, Tamanho de grão, Corrosão.

Abstract

The main objective of this work is to study the welds of each of these three exotic materials (Tantalum, Niobium and Zirconium) welding by TIG and LASER process, looking with special interest the results of the energy input.

The current study also included an analysis of the morphology and microstructure of the welded joints and the influence of the welds in a tensile and corrosion resistance of the exotic materials in a corrosive environment.

The decrease of the grain size was observed with the reduction of the energy input.

There is no difference observed in the hardness between the three typical areas of a welded joint (melted zone, thermal affected zone and base material). Near the surface the hardness increase, possibly due contamination resulting from a insufficient protection.

From tensile tests, it was observed that a reduction of energy input favors the maximum admissible deformation for the tantalum. In case of niobium the decrease of energy input results in a higher tensile strength. For zirconium, nothing can be concluded from tensile tests results.

In the corrosion resistance, tantalum and niobium, unlike zirconium, wasn't affected by the acid environment without hydrofluoric acid. With the presence of hydrofluoric acid, a substantial mass decrease was observed in a tantalum and niobium welds, unlike the zirconium.

Keywords Tantalum, Niobium, Zirconium, Welding, Grain size, Corrosion.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xiii
Simbologia e Siglas	xiv
Simbologia.....	xiv
Siglas	xiv
1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Materiais Exóticos	3
2.1.1. Tântalo.....	3
2.1.2. Nióbio.....	4
2.1.3. Zircónio	5
2.2. Processos de soldadura	7
2.2.1. Soldadura TIG (Tungsten Inert Gas).....	7
2.2.2. Soldadura LASER	9
2.3. Influência do tamanho de grão nas propriedades mecânicas de um material policristalino	10
2.4. Corrosão de materiais exóticos.....	11
2.5. Conclusões da pesquisa bibliográfica	12
3. Procedimento experimental	13
3.1. Metais base.....	13
3.2. Soldadura	14
3.2.1. Soldadura TIG	14
3.2.2. Soldadura Laser	16
3.3. Análise metalográfica	17
3.4. Medição de Dureza	19
3.5. Microscopia eletrónica de varrimento	20
3.6. Ensaios de corrosão.....	21
4. Apresentação e análise dos resultados.....	23
4.1. Análise morfológica e microestrutural.....	23
4.1.1. Morfologia	23
4.1.2. Microestrutura	28
4.2. Perfis de dureza.....	39
4.2.1. Soldaduras em tântalo.....	39
4.2.2. Soldaduras em nióbio	41
4.2.3. Soldaduras em zircónio	44
4.3. Comportamento à tração	47
4.3.1. Soldaduras em tântalo.....	47
4.3.2. Soldaduras em Nióbio	49
4.3.3. Soldaduras em zircónio	51

4.3.4. Morfologia das superfícies de fratura.....	53
4.4. Comportamento à corrosão.....	56
5. Conclusão.....	61
6. trabalhos futuros.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
Apêndice A.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática do processo TIG	8
Figura 2.2 - Esquematização do processo de soldadura laser.....	9
Figura 3.1 – Montagem de soldadura TIG utilizada – 1 - pelo trator de soldadura; 2 – tocha; 3 – difusor; 4 – difusor de raíz; 5 -base de fixação.....	15
Figura 3.2 – Representação esquemática dos locais de medição de dureza nas soldaduras TIG	20
Figura 3.3 – Representação esquemática dos locais de medição de dureza nas soldaduras TIG	20
Figura 4.1 - Morfologia da soldadura TIG do tântalo	23
Figura 4.2 - Macrografia tântalo (TIG, E=1 kJ/mm).....	24
Figura 4.3 - Macrografia tântalo (TIG, E=0,4 kJ/mm).....	24
Figura 4.4 - Micrografia do tântalo soldado a laser: a) E=0,12 kJ/mm; b) E=0,06 kJ/mm; c) E=0,06 kJ/mm; d) E= 0,015 kJ/mm	25
Figura 4.5 - Morfologia da soldadura TIG do nióbio	25
Figura 4.6 - Macrografia nióbio (TIG, E=0,6 kJ/mm).....	26
Figura 4.7 - Macrografia nióbio (TIG, E=0,3 kJ/mm).....	26
Figura 4.9 - Macrografia nióbio (LASER, E=0,06 kJ/mm).....	26
Figura 4.8 - Macrografia nióbio (LASER, E=0,03 kJ/mm).....	26
Figura 4.10 - Morfologia da soldadura TIG do zircónio	27
Figura 4.11 - Macrografia zircónio (E=0,7 kJ/mm)	27
Figura 4.12 - Macrografia zircónio (E=0,3 kJ/mm)	27
Figura 4.13 - Macrografia do zircónio (laser, E = 0,06 kJ/mm).....	28
Figura 4.14 - Macrografia do zircónio (Laser, E = 0,03 kJ/mm)	28
Figura 4.15 - Macrografia do zircónio (laser, E = 0,015 kJ/mm).....	28
Figura 4.16 - Microestrutura tântalo (E=1 kJ/mm): a) Zona fundida (50x); b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base	29
Figura 4.17 - Microestrutura tântalo (E=0,4 kJ/mm): a) Zona fundida (50x); b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base	29
Figura 4.18 - Microestrutura tântalo, soldadura laser (E=0,12 kJ/mm): a) Zona Fundida; b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base.....	31
Figura 4.19 - Microestrutura tântalo, soldadura laser (E=0,06 kJ/mm): a) Zona Fundida; b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base.....	31

Figura 4.20 - Microestrutura tântalo, soldadura laser (E=0,03 kJ/mm): a) Zona Fundida; b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base	31
Figura 4.21 - Microestrutura tântalo, soldadura laser (E=0,015 kJ/mm): a) Zona Fundida; b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base	31
Figura 4.22 - Evolução do tamanho de grão do tântalo com a energia adicionada.....	33
Figura 4.23 - Microestrutura nióbio (E=0,8 kJ/mm): a) zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal base (100x).....	34
Figura 4.24 - Microestrutura nióbio (E=0,3 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) zona afetada pelo calor (100x); c) metal base (100x).....	34
Figura 4.25 - Microestrutura nióbio, soldadura laser (E=0,06 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) metal base (100x)	35
Figura 4.26 - Microestrutura nióbio, soldadura laser (E=0,03 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal base (100x).....	35
Figura 4.27 - Evolução do tamanho de grão do nióbio com a energia adicionada	36
Figura 4.28 - Microestrutura zircónio, soldadura TIG (0,7 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal base (100x).....	37
Figura 4.29 - Microestrutura zircónio, soldadura TIG (0,3 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal base (100x).....	37
Figura 4.30 - Microestrutura zircónio, soldadura Laser (0,06 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (200x); c) Metal Base (200x)	38
Figura 4.31) - Microestrutura zircónio, soldadura laser (E=0,03 kJ/mm): a) zona de fusão (200x); b) Zona afetada pelo calor (100x)	38
Figura 4.32 - Microestrutura zircónio, soldadura Laser (0,0015 kJ/mm): a) Zona de fusão (200x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal Base (200x)	39
Figura 4.33 - Durezas tântalo, soldadas a TIG	40
Figura 4.34 - Dureza tântalo, Soldado a laser, centro amostra.....	40
Figura 4.35 - Durezas segundo a espessura do tântalo soldado a laser	41
Figura 4.36 - Durezas no nióbio (TIG).....	42
Figura 4.37 - Dureza do nióbio, soldado a laser, no centro das amostras	43
Figura 4.38 - Durezas segundo a espessura das soldaduras laser.....	44
Figura 4.39 - Durezas nas soldaduras TIG em zircónio.	45
Figura 4.40 - Durezas zircónio (Laser)	46
Figura 4.41 - Durezas segundo a espessura das soldaduras de zircónio (Laser).....	46
Figura 4.42 - Curvas tensão deformação para o tântalo	48
Figura 4.43 - Fratura do tântalo: a) E=1 kJ/mm; b) E=0,4 kJ/mm.....	49
Figura 4.44 - Curvas Tração Deformação para o nióbio.....	50
Figura 4.45 - fratura nos ensaios de tracção do nióbio: a) E=0,8 kJ/mm; b) E=0,3 kJ/mm	51

Figura 4.46 - Gráfico tensão deformação zircónio	52
Figura 4.47 - Fratura nos ensaios de tração do zircónio: a) 0,7 kJ/mm; b) E=0,3 kJ/mm...	53
Figura 4.48 - Superfície de fratura nióbio, ampliação 100x (0,3 kJ/mm)	53
Figura 4.49 - Superfície de fratura do nióbio, ampliação 5000x (0,3 kJ/mm)	54
Figura 4.50 - Macro da superfície de fratura do Tântalo, ampliação 50x (0,4 kJ/mm).....	55
Figura 4.51 - Detalhe da superfície de fratura do tântalo, ampliação 5000x (1 kJ/mm)	55
Figura 4.52 - Perda de massa nas amostras de maior energia adicionada mergulhadas mistura ácida 1.....	56
Figura 4.53 - Materiais de maior energia adicionada após corrosão: a) Tântalo 1 kJ/mm; Nióbio 0,8 kJ/mm; c) Zircónio 0,7 kJ/mm	57
Figura 4.54 - Evolução da massa nas amostras de menor energia mergulhadas na mistura ácida 2.....	58
Figura 4.55 - Materiais de menor energia adicionada após corrosão: a) Tântalo 0,4 kJ/mm; b) Nióbio 0,3 kJ/mm; c) Zircónio 0,3 kJ/mm.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química do Tântalo utilizado (ppm)	13
Tabela 3.2 - Composição química do nióbio utilizado (ppm)	13
Tabela 3.3 - Composição química do zircónio utilizado (%wt)	13
Tabela 3.4 - Parâmetros de soldadura TIG	16
Tabela 3.5 - Parâmetros de soldadura laser	17
Tabela 4.1 - Balanços finais da perda mássica das soldaduras.....	59

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

E - Energia adicionada

I – Intensidade de corrente

v – velocidade de avanço

V- Tensão

Siglas

Nb - Nióbio

SEM - Scanning electron microscope

Ta - Tântalo

ZAC - Zona afetada pelo calor

ZF - Zona Fundida

Zr - Zircônio

Mb - Metal Base

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente interesse nos materiais exóticos (tântalo, nióbio e zircónio) na produção de equipamentos em diversas áreas desde a indústria aeroespacial, militar ou mesmo indústria química, surge também a necessidade de conhecer aprofundadamente as suas propriedades e maximizar a qualidade das ligações soldadas destes materiais. Até à data a informação sobre estes materiais é escassa, primeiro porque os resultados obtidos foram classificados, na indústria aeroespacial e militar, e por fim, porque dos estudos mais recentes, ainda há pouca informação publicada, para que as empresas que os financiaram possam tirar vantagem económica dos mesmos.

Todos estes três materiais apresentam boa resistência à corrosão e temperaturas de fusão elevadas, especialmente o tântalo (3100 °C) e o nióbio (2500 °C), sendo por isso conhecidos também como metais refratários. No entanto, a temperaturas relativamente reduzidas (aproximadamente 350 °C) possuem uma grande afinidade pelo azoto e oxigénio, afinidade esta que dá origem a compostos duros e frágeis. Esta característica prejudica a sua soldabilidade sendo por isso de interesse prático perceber que modo se pode minimizar a alteração de propriedades mecânicas das suas juntas soldadas.

Devido às dificuldades que apresentam ao serem soldados, os processos de soldadura que têm vindo a ser utilizados são: Soldadura por feixe de eletrões (EBW), TIG (Tungsten Inert Gas) e LASER, tendo havido um crescimento de interesse pelos dois últimos, uma vez que são muito menos dispendiosos.

Perante isto, é de todo o interesse estudar estes três materiais, e a sua soldadura, em particular pelos processos TIG e LASER, procurando avaliar o efeito da energia adicionada nas suas propriedades.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. No primeiro capítulo faz-se uma introdução ao tema, no segundo capítulo foi feita uma pesquisa bibliográfica sobre a informação existente sobre estes três materiais, de seguida procedeu-se ao estudo dos parâmetros de soldadura e realização das mesmas pelos dois processos diferentes, primeiro soldadura TIG, de seguida soldadura LASER. No quarto capítulo foi feita a apresentação e uma discussão dos resultados obtidos, onde se começou por fazer uma análise morfológica

e microestrutural, avaliando a variabilidade das mesmas com a mudança dos parâmetros de soldadura. De seguida foi feita uma análise de durezas de cada uma das amostras nas suas três zonas distintas de soldadura. Seguiu-se a análise dos resultados obtidos nos ensaios de tração com a informação daí recolhida. Ao longo de todo o tempo de estudo foi feito também o estudo do comportamento dos três materiais exóticos em ambientes corrosivos sendo os valores obtidos expostos no final do capítulo quatro. Por fim, no capítulo cinco, após trabalhada toda a informação de forma cuidada tiraram-se as devidas conclusões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais Exóticos

Os materiais exóticos são denominados deste modo por serem raros, sendo muito utilizados na indústria aeroespacial, aeronáutica e militar. Estes podem ser distribuídos por dois subgrupos, os metais refratários (nióbio, tântalo, tungsténio e molibdénio) e os metais reativos (zircónio, titânio e berílio). Os primeiros caracterizam-se por ter elevado ponto de fusão e condutibilidade térmica relativamente elevada. Os segundos possuem uma elevada resistência à corrosão a baixas temperaturas.

Todos estes materiais apresentam dificuldades ao serem soldados, pois a temperaturas relativamente elevadas possuem grande afinidade pelo oxigénio e pelo azoto, dando origem a compostos frágeis [1]. Na zona de fusão e zonas termicamente afetadas dá-se um significativo crescimento de grão durante a soldadura, prejudicando as suas propriedades mecânicas. Nos metais refratários é ainda comum uma elevada porosidade na zona fundida das soldaduras [2]. Neste trabalho vai ser estudada a soldabilidade do tântalo, do nióbio e do zircónio, pelo que as suas características são analisadas abaixo.

2.1.1. Tântalo

O tântalo foi descoberto em 1802 e inclui-se no grupo de materiais refratários, pois tem um ponto de fusão elevado, na ordem de 3100 °C. Este material é muito utilizado nos motores a jato e pás de turbinas, em proteções exteriores de naves espaciais e revestimento de mísseis, pois possui uma excelente resistência mecânica, mesmo a temperaturas elevadas, boa condutibilidade térmica e elétrica [3]. Em estado puro, possui também uma elevada ductilidade sendo, no entanto, sensível à temperatura, uma vez que para temperaturas superiores a 350°C possui elevada afinidade pelo oxigénio e azoto, formando óxidos e nitretos que prejudicam as suas propriedades mecânicas. Perante isto, a soldadura deste material requer o uso de câmaras de atmosfera controlada e/ou gases de proteção de modo a evitar a formação destes compostos [4] [3].

A soldadura deste material é caracterizada por uma estrutura colunar de grãos grosseiros na zona fundida e zona afetada pelo calor face ao metal base, resultando numa junta soldada mais fraca do que o metal base. [6] A microestrutura de um material, e do tântalo em particular, é determinada pela solidificação pós fusão resultante do processo de soldadura e da história térmica do material, especialmente na zona fundida, observando-se nestas zonas um crescimento de grão, prejudicando assim as suas propriedades mecânicas. Dois métodos úteis para minimizar este crescimento de grão são o recurso a uma corrente pulsada ou a utilização de uma oscilação eletromagnética do arco, resultando num arrefecimento muito mais eficiente, homogeneizando assim a nucleação [7].

Grill [4] refere que a oscilação “solidificação-fusão-solidificação” resultante da utilização de corrente pulsada onde, aquando do arrefecimento, se dá uma forte nucleação na poça de fusão seguindo-se um aumento da temperatura, um pouco acima da temperatura de fusão, onde parte dos anteriores núcleos sobrevivem, voltando de seguida a arrefecer e conseqüentemente a solidificar, permite uma redução do tamanho de grão na zona fundida.

Muitas vezes é necessário recorrer a soldaduras dissimilares, ligando o tântalo a outro material. Uma das mais recorrentes é a soldadura Tântalo-Titânio, dois materiais com propriedades termofísicas diferentes, mas boa compatibilidade metalúrgica [8]. Para este tipo de soldadura é preciso ter em conta a difusão do hidrogénio, além do oxigénio e azoto já referidos anteriormente. Com uma dimensão mais reduzida que estes dois últimos, o átomo de hidrogénio difunde-se mais facilmente mesmo à temperatura ambiente, conduzindo assim à fragilização da junta soldada. Uma das possíveis soluções para este problema será um recozimento expelindo assim o hidrogénio para fora do tântalo [9].

2.1.2. Nióbio

Em 1734 foi descoberto um novo minério, mas apenas analisado em 1801 descobrindo-se assim oficialmente o nióbio (também designado Columbium). À semelhança do tântalo, é também um metal refratário com a capacidade de suportar elevadas temperaturas, tendo um ponto de fusão de aproximadamente 2500 °C. O nióbio é um material dúctil e relativamente abundante entre os materiais exóticos, sendo mesmo

mais abundante que o tântalo e tungstênio, no entanto tem como principal inconveniente a facilidade em oxidar a temperaturas relativamente elevadas [10].

A facilidade em formar óxidos, a temperaturas elevadas é um inconveniente que afeta fortemente a soldabilidade deste metal. O nióbio pode ser soldado por feixe de elétrons [EBW], TIG e laser. Apesar de EBW ser o processo mais utilizado, tem havido um forte aumento de interesse pelos dois últimos, pois são mais económicos. A soldadura TIG tem sido pouco utilizada até ao momento, por dificuldades em proteger de forma eficiente a junta soldada, que se encontra a uma elevada temperatura, do ar envolvente devido à turbulência gerada, não se conseguindo assim controlar eficazmente a formação de óxidos. No caso da soldadura laser, os fatores que fazem com que este processo ainda não seja amplamente utilizado para este material são a possível falta de penetração e problemas com a reflexão do feixe na superfície do metal. Conseguindo-se ultrapassar estes problemas estes dois últimos processos de soldadura serão concorrentes com EBW, pois são mais económicos [11].

Na soldadura dissimilar, entre o nióbio e outro metal, é cada vez mais utilizada a soldadura laser, que pode ser de dois tipos: por condução (em que a energia adicionada não é suficiente para vaporizar o metal, fundindo-o apenas) ou pelo denominado “keyhole” (no qual a energia adicionada é tal que se forma uma coluna de vapores metálicos, dando origem a um furo – “Keyhole” que permite que a energia do feixe seja absorvida pelo interior da peça). Este último procedimento é mais eficaz porque evita a reflexão do feixe à superfície da peça, o que proporciona uma eficiência de acoplamento superior a 60%, ao contrário soldadura laser por condução, onde menos de 20% da energia é útil [12].

2.1.3. Zircónio

Descoberto enquanto elemento em 1789, pelo químico Martin Heinrich Klaproth, o zircónio é um metal reativo, com ponto de fusão de 1857 °C, com características muito semelhantes ao titânio, mas com uma densidade superior. É muito utilizado na indústria nuclear, mas também na indústria química devido à sua elevada resistência à corrosão.

O zircónio apresenta boa soldabilidade, mas a partir de temperaturas relativamente baixas (~300°C), devido à sua grande reatividade é necessário recorrer-se a

um gás inerte protetor, durante a soldadura, impedindo a fragilização do material resultante da absorção do oxigênio, azoto e hidrogênio. Essa atmosfera protetora deve manter-se até que a temperatura seja inferior a esses mesmos 300°C; além disso, para garantir que não há qualquer contacto com agentes contaminantes, a junta a soldar deve ser previamente limpa. O zircônio possui um baixo módulo de elasticidade proporcionando reduzidas tensões residuais, resultantes da soldadura [13].

Para soldadura deste tipo de material e suas ligas o processo mais utilizado é a soldadura TIG, que possui como principais defeitos a reduzida taxa de deposição que conduz a uma baixa produtividade, especialmente se o processo não estiver automatizado. A automatização pode também melhorar a qualidade de soldadura. Um outro processo também utilizado é a soldadura laser, que tem como principais desvantagens o seu elevado custo de investimento e a rigorosa preparação de junta a que este processo obriga. Recentemente têm surgido avanços num novo tipo de processo de soldadura, designada por Keyhole-TIG (K-GTAW), sendo um misto de soldadura laser e TIG, na qual os parâmetros do processo são ajustados para criar um pequeno furo “keyhole” na peça, permitindo que os gases do arco fluam mais facilmente reduzindo assim a turbulência do processo com as vantagens daí inerentes, nomeadamente uma maior eficiência na proteção da soldadura [5] [13].

2.2. Processos de soldadura

Conforme referido no capítulo anterior os processos de soldadura usados para a soldadura destes materiais são o EBW, o LBW e o TIG, sendo os dois primeiros processos de elevada densidade de energia. Destes o que requer maior financiamento quer no investimento quer na exploração é o EBW, pois trabalha no vácuo. Os dois restantes são utilizados neste trabalho, pelo que faz sentido uma descrição sumária das suas características.

2.2.1. Soldadura TIG

A soldadura TIG (também designada GTAW na literatura inglesa) é um processo de soldadura muito desenvolvido aquando da segunda guerra mundial, perante a necessidade de desenvolvimento de um processo eficiente para soldar materiais difíceis e de baixa espessura, especialmente destinados à aviação [14]. Neste processo estabelece-se um arco elétrico entre um eléctrodo, não consumível, de tungsténio e a peça, sob proteção de um gás inerte, conforme se ilustra na Figura 2.1. O eléctrodo é aquecido a uma temperatura suficientemente elevada capaz de emitir os eletrões necessários para estabelecer o arco. Sempre que necessário material de adição é possível adicionar diretamente na poça de fusão [15] [5]. A zona de soldadura é protegida por gases inertes, podendo ser um gás apenas ou uma mistura de gases, privando assim a zona fundida, que se encontra a elevadas temperaturas, de contactar com a atmosfera envolvente. Os gases mais comumente usados neste processo são o hélio e o argón. Este processo permite excelente controlo do calor adicionado, pois este não está ligado à quantidade de material adicionado. Tudo isto faz com que este processo seja amplamente usado em materiais de espessura reduzida e altamente sensíveis à oxidação.

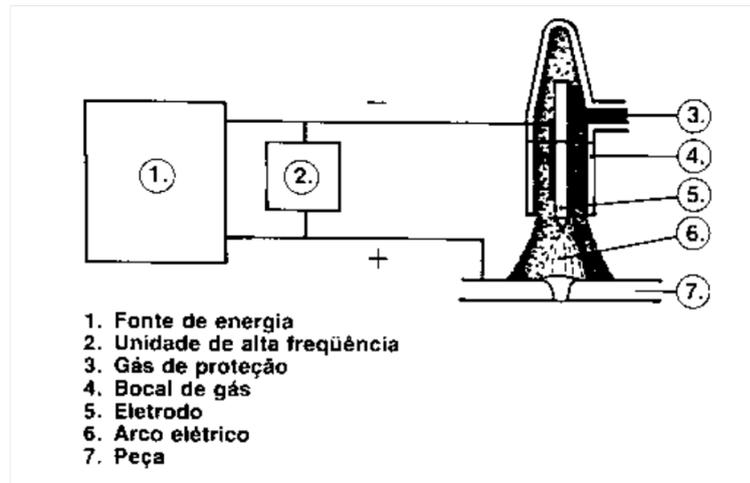


Figura 2.1 – Representação esquemática do processo TIG

Com este processo consegue-se uma soldadura de elevada qualidade e boa aparência, tendo a tensão, a corrente, a velocidade de avanço e o gás de proteção como variáveis do processo. A corrente de soldadura pode ser contínua ou pulsada, sendo que a corrente pulsada apresenta a vantagem de se conseguir uma boa fusão, alcançando assim uma boa penetração, mas com menor energia adicionada, minimizando assim as reações químicas com a atmosfera e as distorções nas peças a soldar [13] [15].

A soldadura TIG apresenta como maiores desvantagens: penetração relativamente reduzida, variabilidade da forma e uma baixa produtividade, especialmente se o processo não estiver automatizado [15].

2.2.2. Soldadura LASER

Soldadura LASER é um processo que recorre a um LASER como fonte de calor, onde o feixe focado permite a fusão das peças a unir. É um processo de elevada densidade de energia e, sendo o laser um feixe de luz (concentrada, coerente e monocromática) focado num ponto, permite uma fusão muito localizada com uma energia adicionada à peça relativamente reduzida, resultando numa soldadura de elevada qualidade, praticamente isenta de deformações, ao contrário do que acontece por exemplo na soldadura por arco elétrico. A soldadura LASER, é um processo automático, que permite uma elevada velocidade de soldadura.

À semelhança da soldadura por arco elétrico, a fusão do material pode ocorrer sob um gás de proteção, o que é altamente recomendável no caso de metais reativos. Este processo tem como limitações exigir uma rigorosa preparação de junta e um elevado custo de aquisição de equipamento [16] [17].

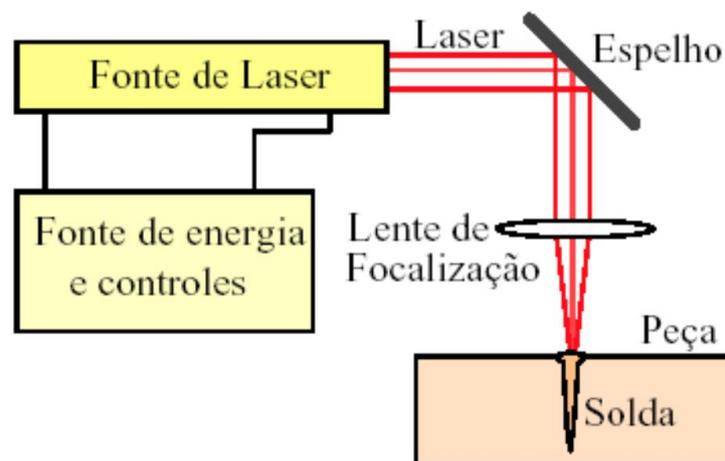


Figura 2.2 - Esquemática do processo de soldadura laser

Como variantes de processo temos: o tipo de laser a utilizar (CO_2 , Nd: YAG e Tb: YAG), sendo atualmente o CO_2 o mais utilizado na indústria, a posição de foco (importante para variação da penetração de soldadura), velocidade de soldadura (quanto mais espessa for a peça ou maior a temperatura de fusão do material que se pretende soldar menor deverá ser a velocidade de soldadura e consequentemente para a mesma potência do LASER maior a energia adicionada à peça) e o gás de proteção [17].

2.3. Influência do tamanho de grão nas propriedades mecânicas de um material policristalino

Uma vez que estes materiais ao serem soldados mostram um crescimento de grão, na zona fundida e na zona afetada pelo calor, muitas vezes superior ao seu metal base é importante ter algum conhecimento de que modo isso pode alterar as propriedades mecânicas dos mesmos.

A redução do tamanho de grão é um dos quatro mecanismos de endurecimento de um material. Além da redução do tamanho de grão, os outros três mecanismos são: A solução sólida onde átomos de um soluto ocupam posições na rede cristalina; a precipitação onde se cria uma região dispersa com propriedades diferentes e o encruamento que consiste na deformação de um material aumentando assim o número de discordâncias. Todos estes mecanismos dificultam a ocorrência de deslocações resultando num aumento da resistência mecânica do material.

Um reduzido tamanho de grão, num material policristalino, favorece a resistência mecânica desse mesmo material, essa relação é descrita pela equação Hall-Petch, que relaciona a tensão de cedência de um material com a dimensão do grão. As fronteiras de grão funcionam como barreiras para as deslocações, barreiras que exigem um acréscimo de tensão para que possam continuar a sua propagação. Ao reduzir-se o tamanho de grão está-se a aumentar o número de fronteiras de grão, aumentando conseqüentemente o número de barreiras à propagação das deslocações [18].

As fronteiras de grão possuem propriedades, referentes à orientação atômica, reatividade e taxas de difusão, diferentes do grão propriamente dito, portanto será razoável pensar que um tamanho de grão reduzido, e conseqüente elevada densidade de fronteiras de grão, resultem em propriedades diferentes do mesmo material com um grão grosseiro. Vários estudos sugerem que o tamanho de grão é diretamente proporcional à taxa de corrosão de um material. A resistência de corrosão inerente à elevada densidade de fronteiras de grão é atribuída à capacidade de estas originarem mais rapidamente camadas protetoras sobre o metal, no sentido de menor atividade (passivação) ou a capacidade de romperem os compostos intermetálicos de segunda fase que se acabam de formar [19].

2.4. Corrosão de materiais exóticos

Um dos objetivos deste trabalho é avaliar a influência da soldadura no comportamento geral de estruturas fabricadas nestes materiais, quando submetidas a ambientes ácidos. Por tal motivo faz-se abaixo uma breve introdução ao comportamento destes materiais, quando submetidos a esses ambientes.

Tanto o Tântalo como o nióbio apresentam uma excelente resistência à corrosão em ambientes onde contactem com ácidos minerais, sendo apenas especialmente afetados pelo ácido hidrofúrico. A resistência à corrosão do Tântalo consegue ser ligeiramente superior à do nióbio, no entanto é mais denso e significativamente mais caro que este último, sendo a ponderação deste conjunto de fatores determinante para a escolha de um destes materiais para uma determinada aplicação [20].

A referida resistência do tântalo é atribuída a uma fina camada de óxido Ta_2O_5 que se forma em contacto com o ar, camada essa com uma elevada estabilidade. Estas propriedades fazem do Tântalo uma opção viável para a indústria química para permutadores de calor e reservatórios. No entanto, ao contrário do que acontece nos ambientes ácidos, o tântalo é atacado por soluções alcalinas concentradas, mesmo à temperatura ambiente [21].

Uma das principais aplicações do zircónio deve-se à sua elevada resistência ao ácido hidrocloreúrico; nenhum outro metal em engenharia resiste tão bem a este ácido com uma taxa de corrosão de apenas 5 mpy (milipolegadas por ano) independentemente da concentração do ácido [22]. A resistência do zircónio ao ácido sulfúrico e ácido nítrico é igualmente excelente, mesmo para elevadas concentrações de ácido, 70% e 90% respetivamente. Essa resistência é semelhante quer no metal base quer nas zonas soldadas destes dois materiais. No ácido nítrico a partir dos 70% de concentração pode começar a desenvolver-se corrosão sobre tensão. Ao contrário do que acontece quando contacta com a grande maioria de ácidos minerais, o zircónio, apresenta uma fraca resistência ao ácido fluorídrico, mesmo quando este se encontra em concentrações muito reduzidas. Uma mistura contendo este mesmo ácido é vulgarmente usada quando se pretende fazer o etching ao zircónio [22].

2.5. Conclusões da pesquisa bibliográfica

Estes materiais apresentam elevado interesse económico e estratégico, pelo que grande parte dos trabalhos de investigação são classificados, restando poucos disponíveis para consulta pública. Da pesquisa percebe-se que a sua soldadura requer cuidados especiais devido em particular à sua afinidade para o oxigénio e azoto da atmosfera, o que proporciona a fácil formação de óxidos e nitretos a temperaturas relativamente baixas. Estes últimos aumentam a dureza e reduzem a tenacidade das ligações, além de poderem afetar a resistência à corrosão das ligações. A soldadura EBW é feita em vácuo, pelo que a possibilidade de contaminação das peças é pequena, mas o processo de soldadura é dispendioso a nível de investimento e exploração. Os processos Laser e TIG são mais económicos, mas mais suscetíveis de contaminar as peças. Além disso o processo TIG adiciona maior energia específica, o que pode engrossar a microestrutura na zona fundida (ZF) e na zona afetada pelo calor (ZAC). Levanta-se, portanto, a questão de saber em que medida estes processos de soldadura alteram as propriedades estruturais e mecânicas das ligações e a sua resistência à corrosão.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Metais base

Ao longo do presente estudo foram utilizados tântalo (R05200), nióbio (R04210) e zircónio (R60702), todos eles quase puros e sob a forma de chapa de 2 milímetros de espessura. As Tabelas 3.1 a 3.3 apresentam a composição química de cada uma destas chapas dos respetivos materiais.

Tabela 3.1 - Composição química do Tântalo utilizado (ppm)

Tântalo (R05200)									
C	O	N	H	Mo	Nb	Ni	Si	W	Ta
7	32	18	2	<10	133	3	10	63	Restante

Tabela 3.2 - Composição química do nióbio utilizado (ppm)

Nióbio (R04210)													
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	Restante

Tabela 3.3 - Composição química do zircónio utilizado (%wt)

Zircónio (R60702)						
C	FeCr	H	Hf	N	O	Zr+Hf
0,01	0,08	0,0004	1,3	0,004	0,14	>99,2

3.2. Soldadura

Foram realizadas diversas soldaduras, fazendo variar os diversos parâmetros, tentando sempre minimizar a energia adicionada à peça. Os processos de soldadura envolvidos foram o TIG e o LASER, sendo cada um deles devidamente descrito nos subcapítulos seguintes.

3.2.1. Soldadura TIG

Numa primeira fase realizaram-se soldaduras pelo processo TIG, nas oficinas do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, utilizando para o efeito uma máquina de soldar Lincoln Electric Square Wave TIG 255. Automatizou-se o processo para que não houvesse flutuações das variáveis envolvidas ao longo das diversas soldaduras realizadas, permitindo por exemplo fixar a velocidade de avanço, tendo conseqüentemente certeza sobre os valores de energia adicionada à peça.

Para automatizar o processo recorreu-se a um trator de soldadura SAF Weldycar, no qual se acoplou a tocha de soldadura. A soldadura consistiu numa passagem sobre as placas dos três metais exóticos alvos de estudo, sem qualquer metal de adição, resultando apenas na refusão do material. Tendo em conta a reatividade, destes metais, a temperaturas superiores a 350°C teve-se especial cuidado com o gás de proteção; para isso, a base sobre a qual se fixava a chapa a soldar, possuía um rasgo ao qual se fornecia gás de proteção, Varigon (50% Árgon e 50% Hélio), protegendo assim a raiz de soldadura. Além disso a própria tocha de soldadura, na qual se estabelecia o arco elétrico disponibilizava árgon puro como gás de proteção protegendo a poça de fusão. No entanto como são metais altamente reativos a temperaturas superiores a 350°C e, sabendo que a zona já soldada ainda se encontra a uma temperatura superior a esta, mesmo algum tempo depois de a tocha lá ter passado, houve a necessidade de recorrer a um difusor desenvolvido para o efeito, o qual se fixou à tocha de soldadura para que este fosse solidário com a mesma, fornecendo árgon a toda a zona soldada que ainda se encontrava a temperaturas moderadas, capazes de desencadear a oxidação do metal. A Figura 3.1 pode ajudar a perceber a forma como o processo estava implementado.

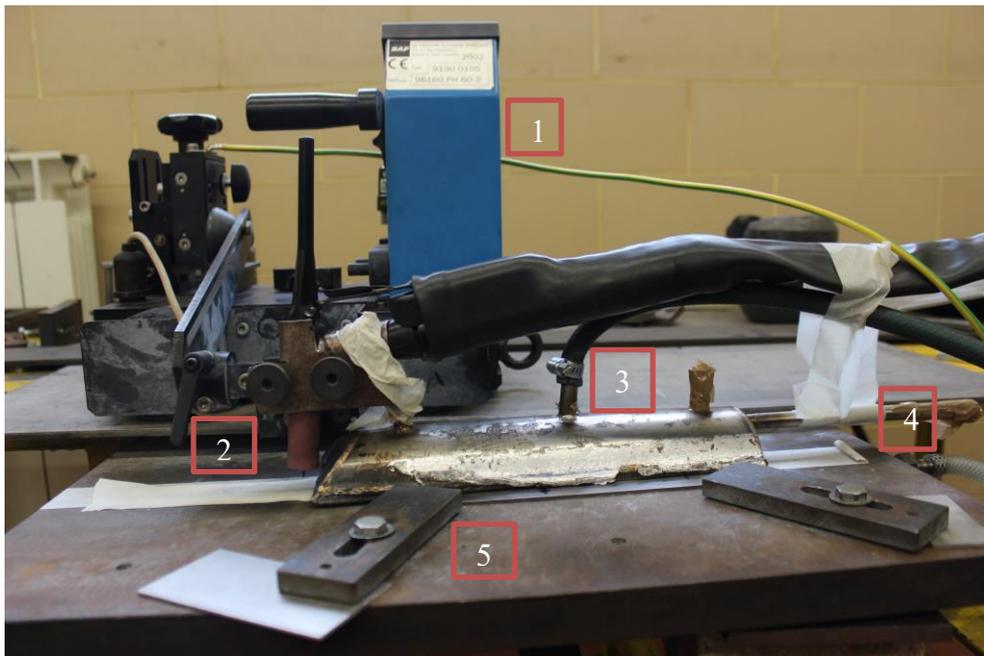


Figura 3.1 – Montagem de soldadura TIG utilizada – 1 - pelo trator de soldadura; 2 – tocha; 3 – difusor; 4 – difusor de raiz; 5 -base de fixação

Para o processo TIG realizaram-se duas soldaduras para cada um dos metais, mudando a energia adicionada à peça, fazendo para isso variar a velocidade de avanço do trator de soldadura. Na segunda soldadura realizada reduziu-se sensivelmente para metade a energia adicionada à peça face à primeira. Sendo a energia adicionada descrita pela seguinte expressão:

$$E [kJ/mm] = \frac{V \times I}{v [mm/s]} / 1000 \quad (3.1)$$

onde V é a tensão em volts e I é a corrente em amperes, sendo v a velocidade de avanço do trator de soldadura em milímetros por segundo.

No decorrer da soldadura verificou-se que o trator de soldadura tinha uma gama ótima de utilização, para a qual a velocidade pré-programada correspondia com a velocidade real do mesmo. Perante isto e tendo cada um destes materiais pontos de fusão elevados exigindo, perante a potência disponibilizada pela máquina de soldadura, uma velocidade de soldadura reduzida, verificou-se uma diferença entre a velocidade pretendida e a velocidade efetiva, tendo-se ajustado a velocidade de avanço.

Na Tabela 3.4 estão descritos os parâmetros de soldadura TIG utilizados. A nomenclatura consiste: 1ª letra processo de soldadura, que para esta tabela é “T” de TIG, 2ª letra material, “T” de tântalo, “N” de nióbio e “Z” de zircónio; por fim os números finais dizem respeito à energia adicionada.

Tabela 3.4 - Parâmetros de soldadura TIG

Material	Voltagem [V]	Corrente [A]	Velocidade [mm/min]	Energia Adicionada [kJ/mm]	Caudal no difusor [l/min]	Caudal na tocha [l/min]	Caudal na raiz [l/min]
TT1	14	150	130	1	25	10	12
TT0,4	14	150	260	0,4	25	25	12
TN0,8	14	100	100	0,8	28	25	12
TN0,3	14	100	255	0,3	28	25	12
TZ0,7	14	100	130	0,7	28	25	15
TZ0,3	14	100	260	0,3	28	25	15

Na determinação dos parâmetros anteriores foi necessário ter uma energia adicionada que garantisse a fusão do metal, mas tentando sempre minimizar ao máximo a energia adicionada à peça.

3.2.2. Soldadura Laser

A soldadura laser realizou-se nas instalações da empresa IPROM, Lda, em Viseu, recorrendo a um laser Trumpf Trudisk 6602. Tendo o processo de soldadura laser uma densidade de energia muito superior face ao TIG reduziu-se, uma vez mais, ao máximo a energia adicionada face às soldaduras realizadas anteriormente. Como gás de proteção utilizou-se argon puro.

Tendo agora a oportunidade de estudar a soldadura destes materiais levou-se ao limite inferior a energia adicionada, conseguindo sempre a fusão do material. Tentou-se aproveitar ao máximo o material restante realizando-se 4 soldaduras em tântalo, 2 de

nióbio e 3 de zircónio. A tabela seguinte mostra os parâmetros de soldadura laser para cada um dos materiais. A nomenclatura é em tudo idêntica à da tabela do TIG.

Tabela 3.5 - Parâmetros de soldadura laser

Material	Potência [kW]	Velocidade [m/min]	Energia Adicionada [kJ/mm]	Caudal do gás de proteção [l/min]
LT0,12	1	0,5	0,12	5
LT0,06	1	1	0,06	5
LT0,015	1	4	0,015	5
LT0,03	2	4	0,03	5
LN0,06	1	1	0.06	5
LN0,03	1	2	0,03	5
LZ0,06	1	1	0.06	5
LZ0,03	1	2	0.03	5
LZ0,015	1	4	0.015	5

Há ainda uma outra variável, a posição focal do laser, que influencia a secção da junta soldada, fazendo variar a largura do cordão e a penetração do mesmo. Como a espessura das chapas é de 2 mm o foco foi localizado meio milímetro abaixo da superfície das chapas.

3.3. Análise metalográfica

A metalografia teve como objetivo revelar a microestrutura de cada metal desde o metal base até à zona fundida, e perceber de que forma as dimensões do grão são influenciadas pela energia adicionada.

Após a realização das soldaduras, as chapas foram seccionadas numa serra de fita, tendo-se tirado amostras com dimensões 12x40x2 [mm] para o caso do TIG, e tendo em conta que com a soldadura laser se obtém uma fusão e uma zona afetada pelo calor muito mais localizada, com dimensões mais reduzidas, as amostras tinham dimensões

10x35x2 [mm]. De seguida cada uma destas amostras foi posta em resina e polidas com lixas de carboneto de silício reduzindo sucessivamente a sua granulometria (P320, P600, P1000, P2500), seguindo-se o polimento com suspensão de diamante e por fim pano de polir de 1 µm com sílica coloidal.

Para se conseguir observar a microestrutura de cada um destes metais teve de se fazer um ataque químico que revelasse os grãos e/ou microestrutura. Para os ataques químicos do tântalo e do nióbio usaram-se os mesmos reagentes e foram realizados ataques com dois reagentes diferentes. O primeiro reagente era constituído por: 25 ml de ácido láctico, 15 ml de ácido nítrico ($\text{HNO}_3 - 70\%$) e 5 ml de ácido fluorídrico ($\text{HF} - 48\%$) e o ataque era realizado durante 120 segundos. O segundo reagente de ataque químico do tântalo e do nióbio era constituído por: 10 ml de ácido nítrico ($\text{HNO}_3 - 70\%$), 10 ml de ácido fluorídrico ($\text{HF} - 48\%$) e 30 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), sendo este segundo ataque aplicado entre 5 a 15 segundos. Para o caso do zircónio, o ataque químico foi uma vez mais composto por dois ataques com reagentes distintos. O Primeiro reagente era constituído por: 45 ml de H_2O , 45 ml de ácido nítrico ($\text{HNO}_3 - 70\%$) e 10 ml de ácido fluorídrico ($\text{HF} - 48\%$) e o ataque realizado entre 30 a 60 segundos. O segundo ataque constituído por: 25 ml de ácido láctico, 15 ml de ácido nítrico ($\text{HNO}_3 - 70\%$) e 5 ml de ácido fluorídrico ($\text{HF} - 48\%$), sendo este segundo ataque efetuado entre 10 a 20 segundos.

Na prática o que se verificou é que muito raramente a microestrutura era revelada à primeira sendo um processo por tentativas, tendo sempre o cuidado de não deixar queimar a amostra pois isso exigiria novo polimento e repetir todo o processo. Essa dificuldade em se conseguir revelar convenientemente a microestrutura foi tanto maior quando menor a energia adicionada à peça, sendo por isso muito mais difícil no caso das soldaduras LASER.

A observação e fotografia da microestrutura de cada uma das amostras foi realizada utilizando dois microscópios óticos, Zeiss AxioTech 100 HD e Leica DM 4000 M LED com uma máquina fotográfica Leica MC 120 HD , com ampliações de 50x, 100x, 200x e 500x.

Por fim, com o objetivo de perceber a evolução do tamanho de grão em função da energia adicionada à peça e recorrendo ao microscópio ótico Leica DM 4000 M LED, executaram-se 12 medições do tamanho de grão de cada uma das amostras, seis numa direção e as restantes seis na direção perpendicular às primeiras, para que os grãos

alongados e estreitos não pudessem falsear os resultados. Por motivos diferentes foi muitas vezes complicado arranjar um número suficiente de grãos para se fazer a medição, porque na soldadura TIG com grãos tão grosseiros, a zona fundida era constituída por um número muito reduzido de grãos. No caso do laser especialmente nas energias mais reduzidas porque com uma zona fundida tão limitada era difícil arranjar o número suficiente de grãos para fazer a média, podendo ter-se cometido um erro mínimo de se ter apanhado um ou outro grão na zona afetada pelo calor, embora a esmagadora maioria da medição tenha sido feita apenas na zona fundida.

3.4. Medição de Dureza

Para determinação das durezas de cada uma das amostras utilizou-se o equipamento Struers Duramin utilizando uma carga de 200 gramas e um tempo e aplicação de carga de 15 segundos.

Tendo em conta as diferenças de ZF e ZAC das soldaduras TIG e Laser a metodologia foi ligeiramente diferente. No caso da soldadura TIG, com zonas afetadas pelo calor de muito maior dimensão, as durezas foram medidas ao longo do eixo, perpendicular à espessura das amostras, com distancias entre indentações de 250 μm , 500 μm e 1 mm, nas zonas de fusão, na zona afetada pelo calor e metal base, respetivamente. A determinação de cada uma dessas zonas nem sempre é linear, mas a metodologia adotada foi a de analisar a zona onde se localizava o cordão de soldadura correspondendo à zona de fusão, a partir daí observando a evolução do tamanho de grão determina-se a zona afetada pelo calor e o metal base. Além da medição segundo o eixo central mediram-se também durezas segundo a mesma direção, mas agora a 50 μm da superfície na zona onde se fez sentir a grande maioria da energia adicionada como tal poderá haver um nível maior de precipitados face a uma eventual falta de eficácia na proteção da soldadura.

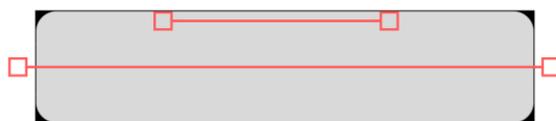


Figura 3.2 – Representação esquemática dos locais de medição de dureza nas soldaduras TIG

No caso da soldadura laser e devido à sua ZF muito localizada, mediu-se durezas segundo o eixo a meia espessura na mesma com cargas de 200 gramas, de forma semelhante ao TIG no entanto a medição de durezas junto à superfície já foi feita na direção paralela à espessura e com cargas de 25 gramas mantendo o tempo de aplicação das mesmas, porque já se nota uma diferença significativa do tamanho de grão desde a superfície até ao centro da amostra, aqui o espaçamento entre indentações já foi de 150 μm . Apenas no zircónio devido à sua elevada dureza se manteve a carga de 200 gramas, para conseguir-se que a indentação fosse visível.

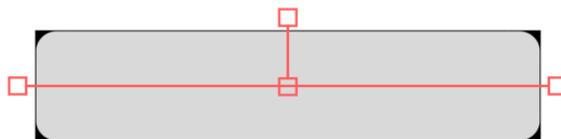


Figura 3.3 – Representação esquemática dos locais de medição de dureza nas soldaduras TIG

Por fim, para avaliar o nível de contaminação, referido na análise de resultados, foi feita uma medição para as amostras resultantes da soldadura TIG segundo a espessura na zona fundida, em tudo semelhante à das soldaduras laser cujos resultados, que por uma questão de espaço, estão expostos no apêndice A.

3.5. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Foram observadas as superfícies de fratura dos provetes de tração após estes terem sido sujeitos a ensaio de tração. A microscopia eletrónica de varrimento destinou-se a visualizar a superfície de fratura. Foi ainda feita a análise química semiquantitativa das fases presentes.

Não se realizou microscopia eletrónica de varrimento às amostras de zircónio uma vez que estas, como se verá detalhadamente na análise de resultados, fraturaram no metal base, longe da zona fundida ou afetada pelo calor, pelo que a análise de eventuais precipitados não representava qualquer interesse para esta situação. A preparação de cada

uma destas análises não requereu qualquer cuidado especial a não ser uma passagem pelos ultrassons para remover eventuais impurezas.

A microscopia SEM foi realizada no IPN, no equipamento Zeiss Gemini 2 equipado com espectrometria de RX de energia dispersiva (EDS).

3.6. Ensaios de corrosão

A análise de corrosão visa perceber o comportamento à corrosão de cada junta soldada de cada um destes materiais, em particular se a soldadura influencia de algum modo o seu comportamento em meio ácido. Estes ensaios foram realizados apenas para as soldaduras TIG, por questões de tempo, pois são muito demorados. Após se ter verificado, aquando da revisão bibliográfica, que são materiais que apresentam forte resistência à corrosão, mesmo em ambientes ácidos mais agressivos, conforme ficou demonstrado na dissertação do Rolo [3], decidiu-se testar a resistência dos mesmos em ambientes mais agressivos, de composição semelhante aos contrastantes usados na metalografia. Amostras das soldaduras de maior energia adicionada foram imersas numa mistura 1, constituída por 13 ml de HNO_3 e 40 ml de H_2SO_4 . As soldaduras de menor energia adicionada foram imersas numa mistura 2: 10 ml de HNO_3 (70%), 5 ml de ácido fluorídrico (48%) e 30 ml de H_2SO_4 , idêntica à anterior, mas com o ácido fluorídrico. Logo após a imersão deu-se uma violenta reação exotérmica sendo libertada uma forte quantidade de vapores e calor, pois o ácido fluorídrico é agressivo para estas ligas.

Para se analisar o comportamento à corrosão efetuou-se a pesagem das soldaduras antes da sua imersão e após limpeza destas com ultrassons. Após a imersão estas foram retiradas dos banhos a cada 720 h, lavadas, secas e pesadas. O tempo total de imersão de cada amostra foi de 2880 h. Todas as pesagens foram efetuadas numa balança Denver Instruments Company A-250 com uma sensibilidade à décima milésima do grama.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Análise morfológica e microestrutural

4.1.1. Morfologia

4.1.1.1. Soldaduras em tântalo

A Figura 4.1 mostra a superfície de soldadura do tântalo soldado pelo processo TIG. Avaliando apenas por esta figura o difusor de gás de proteção parece ter sido eficaz na proteção da superfície de soldadura. Pode ver-se que a parte correspondente à maior energia adicionada (soldadura da esquerda) resultou num cordão de soldadura mais grosso, havendo uma maior zona fundida.

Em ambos os casos, mas especialmente na maior energia adicionada, o grão da zona fundida é de tal modo grosseiro que é perfeitamente visível a olho nu.



Figura 4.1 - Morfologia da soldadura TIG do tântalo

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as macrografias feitas às soldaduras TIG, ilustrando uma panorâmica para cada amostra nas suas três zonas distintas (ZF, ZAC, MB). É perfeitamente visível a ocorrência do acentuado crescimento de grão na zona fundida. Na Figura 4.2 a revelação do grão, aquando do ataque químico foi muito mais eficaz no metal base do que na zona fundida.

Através da macrografia realizada nas soldaduras TIG do tântalo, mais do que uma diferença de tamanho de grão na zona fundida entre elas, é evidente que a dimensão da zona fundida e zona afetada de calor é superior na amostra onde houve uma maior energia adicionada.

Ao contrário do que se tinha verificado no estudo do Rolo [3], aqui não se verificou qualquer sobre espessura na zona fundida, pois as soldaduras foram realizadas sem material de adição.



Figura 4.2 - Macrografia tântalo (TIG, E=1 kJ/mm)



Figura 4.3 - Macrografia tântalo (TIG, E=0,4 kJ/mm)

Na Figura 4.4 mostra-se a macrografia de cada soldadura laser do tântalo, por ordem decrescente de energia adicionada, respetivamente. Embora se evidencie um crescimento do tamanho de grão na zona fundida, este em nada tem a ver com o crescimento ocorrido nestas mesmas zonas nas soldaduras TIG. A esmagadora maioria das amostras da soldadura laser apresenta um tamanho de grão de dimensão uniforme, sinal que a esmagadora maioria da amostra é constituída por metal base, uma vez que o input de energia foi muito menor.

Embora também aqui nenhuma das soldaduras evidencie uma sobre espessura na zona fundida, elas apresentam uma zona mais esbranquiçada na qual as amostras de maior energia adicionada mostram uma saliência semi-circular resultante da solidificação da poça de fusão.



Figura 4.4 - Micrografia do tântalo soldado a laser: a) $E=0,12$ kJ/mm; b) $E=0,06$ kJ/mm; c) $E=0,03$ kJ/mm; d) $E= 0,015$ kJ/mm

4.1.1.2. Soldaduras em nióbio

Também no nióbio soldado pelo processo TIG parece ter havido uma boa fusão do material com uma eficiente proteção. Mais uma vez a maior energia adicionada resulta numa maior zona fundida visível pela grossura do cordão.

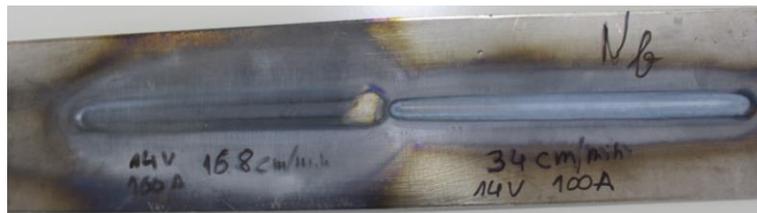


Figura 4.5 - Morfologia da soldadura TIG do nióbio

A Figura 4.6 e a Figura 4.7 mostram a macrografia realizada às amostras de nióbio, soldadas pelo processo TIG. Em ambos os casos se verifica o crescimento acentuado do tamanho de grão na zona fundida. A Figura 4.6 corresponde a amostra de nióbio onde foi adicionada a maior quantidade de energia à peça ($E=0,8$ kJ/mm) e por isso mais do que um maior crescimento face à Figura 4.7, observa-se uma diferença na zona fundida/zona afetada pelo calor. Embora em ambas tivesse havido penetração total, na figura Figura 4.6 mostra-se uma zona fundida constante ao longo de toda a espessura da

amostra, já na Figura 4.7 a dimensão da ZF vai diminuindo gradualmente à medida que se caminha da face sobre qual se soldou para a face oposta, está-se portanto no limite inferior de energia adicionada para que haja penetração total.

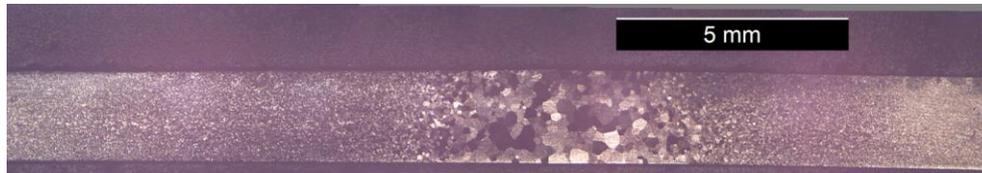


Figura 4.6 - Macrografia níbio (TIG, E=0,6 kJ/mm)



Figura 4.7 - Macrografia níbio (TIG, E=0,3 kJ/mm)

A Figura 4.9 e a Figura 4.8 apresentam a macrografia do níbio, soldado pelo processo LASER, para as energias adicionadas de 0,06 e 0,03 kJ/mm respectivamente. No caso da Figura 4.9 é visível uma zona de acentuado crescimento de grão próxima da superfície e também próxima da zona fundida, resultante da adição de energia pelo processo de soldadura, zona essa que até possui uma coloração mais amarelada na figura. Na Figura 4.8 é também visível o crescimento de grão na zona fundida, mas sempre numa zona muito localizada, bem diferente do verificado na soldadura resultante do processo TIG.

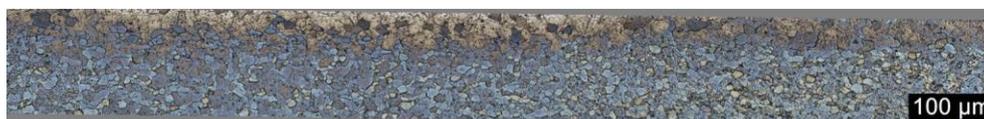


Figura 4.9 - Macrografia níbio (LASER, E=0,06 kJ/mm)



Figura 4.8 - Macrografia níbio (LASER, E=0,03 kJ/mm)

4.1.1.3. Soldaduras em zircónio

Por ter sido o primeiro dos três materiais a ser soldado pelo processo TIG, ainda se estava a fazer ajustes no caudal dos gases de proteção, observando-se particularmente na menor energia adicionada (soldadura da esquerda) uma ligeira oxidação, caracterizada por um tom azulado. A partir daí aumentou-se o caudal do gás de proteção disponibilizado pela tocha e as restantes soldaduras apresentam, a julgar apenas por esta fotografia, uma boa proteção. Mais uma vez é perceptível a diferença da dimensão da zona fundida com base na energia adicionada, tendo a soldadura da direita (maior energia adicionada) um cordão de soldadura mais grosso. Todas elas apresentam um cordão de soldadura com boa aparência e excelente qualidade, não havendo nenhum tipo de defeitos visíveis.



Figura 4.10 - Morfologia da soldadura TIG do zircónio

A Figura 4.11 e a Figura 4.12 mostram a macrografia do zircónio soldado pelo processo TIG. Verifica-se que o contraste químico não revelou o grão da microestrutura, mas sim a microestrutura sob a forma de agulhas semelhantes à estrutura de Widmanstätten. Dada muitas vezes a reduzida dimensão das agulhas nem sempre são perfeitamente visíveis aqui na macrográfica, que nos dá uma panorâmica das diversas zonas de cada amostra.

Na Figura 4.11 a ZF e a ZAC correspondem à zona mais clara no centro da macrografia e são por isso facilmente distinguíveis do MB que corresponde às extremidades da fotografia e apresenta aquela coloração mais escura sendo por isso perfeitamente visíveis as agulhas da microestrutura.

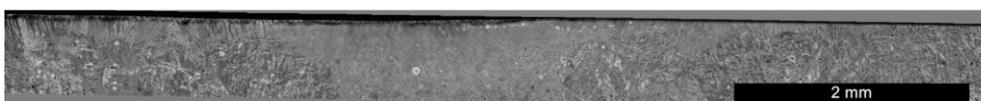


Figura 4.11 - Macrografia zircónio (E=0,7 kJ/mm)

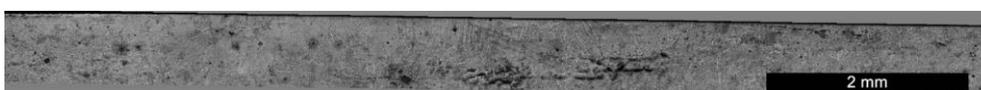


Figura 4.12 - Macrografia zircónio (E=0,3 kJ/mm)

Da Figura 4.13 a Figura 4.15 mostra-se a macrografia do zircônio soldado pelo processo laser. Apesar de o zircônio soldado pelo processo laser ter apenas revelado a sua microestrutura em zonas muito localizadas, zonas essas onde a adição de energia foi maior, optou-se por incluir estas fotografias da sua macrografia, mesmo não se conseguindo observar a sua microestrutura, apenas para se poder observar a morfologia da soldadura. Esta encontra-se bem definida e que corresponde ao semicírculo junto à superfície que aparece destacado.

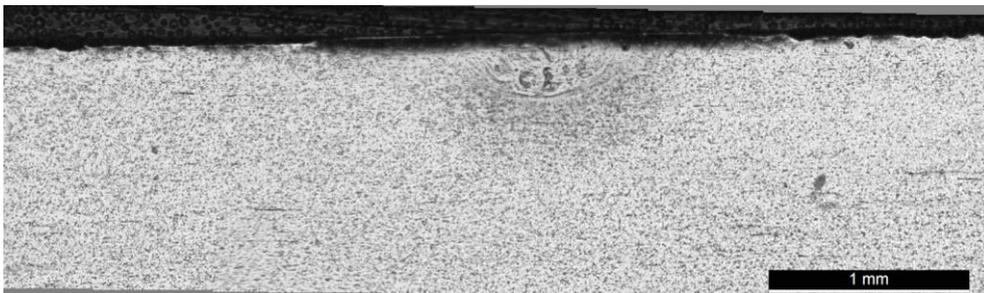


Figura 4.13 - Macrografia do zircônio (laser, E = 0,06 kJ/mm)

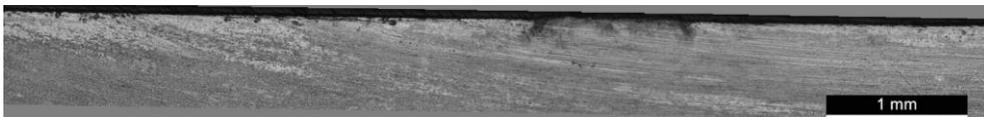


Figura 4.14 - Macrografia do zircônio (Laser, E = 0,03 kJ/mm)

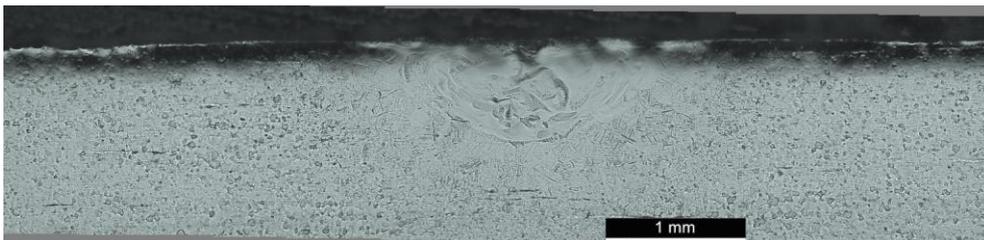


Figura 4.15 - Macrografia do zircônio (laser, E = 0,015 kJ/mm)

4.1.2. Microestrutura

4.1.2.1. Tântalo

A Figura 4.16 e a Figura 4.17 mostram a microestrutura resultante da soldadura do tântalo pelo processo TIG nas suas três zonas distintas, ZF a), ZAC b) e MB c), para as duas energias adicionadas. O tântalo é dos três materiais aquele que apresenta um

crescimento de grão mais significativo resultante da soldadura, tamanho esse de tal forma elevado que é perfeitamente visível a olho nu. Perante isto, e para que na zona fundida, onde essa situação é mais crítica, se conseguisse ver mais de que um único grão apresentasse a microestrutura do mesmo com uma ampliação de 50x, em vez das habituais 100x usadas para os restantes materiais exóticos.

A zona fundida mostra uma dimensão muitíssimo maior face ao metal base, mas onde dá para ter a ideia clara da discrepância entre o tamanho de grão resultante da soldadura e do metal base é na zona afetada pelo calor, onde nas figuras b) se observa uma fronteira clara, de um lado um grão enorme graças ao input de energia que aquela zona sofreu, do outro um grão praticamente igual ao metal base. Esta transição habitualmente é mais gradual na soldadura de outros materiais. Neste caso coexistem grãos grandes e pequenos.

Como se pode ver no capítulo respetivo aos ensaios de tração, alvo de estudo ao longo deste trabalho, o tântalo fraturou na zona afetada pelo calor e essa fratura pode dever-se à assimetria de propriedades relativas a esta discrepância do tamanho de grão.

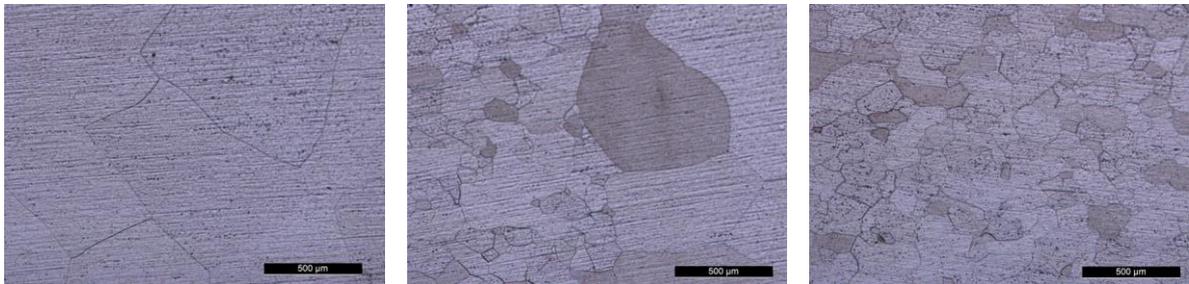


Figura 4.16 - Microestrutura tântalo (E=1 kJ/mm): a) Zona fundida (50x); b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base

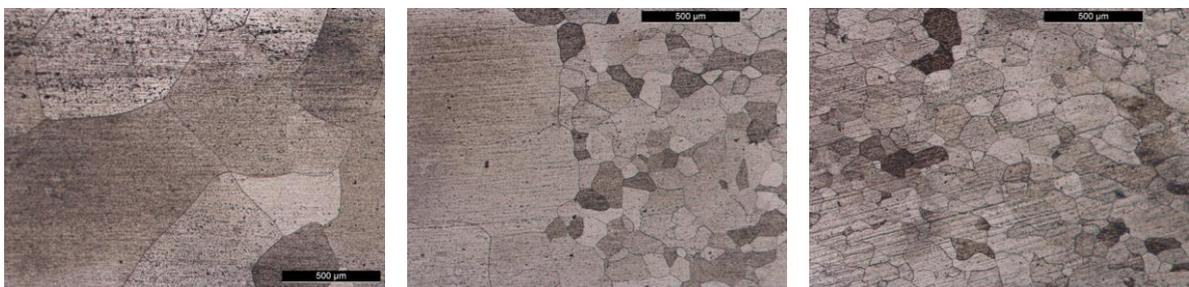


Figura 4.17 - Microestrutura tântalo (E=0,4 kJ/mm): a) Zona fundida (50x); b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base

Da Figura 4.18 à Figura 4.21 mostra-se a microestrutura de cada uma das zonas do tântalo soldado por laser, sendo a ZF representada em a), ZAC em b) e MB em c). A

transição do grão resultante da fusão para o material base no caso da soldadura laser é de tal forma brusca que torna a zona afetada por calor confinada num espaço mínimo e extremamente difícil de detetar, uma vez que assim que se sai da zona fundida cai-se imediatamente sobre uma zona com um tamanho de grão praticamente igual ao metal base. Perante isto, fotografar a zona afetada pelo calor nestes casos é um pouco ambíguo, uma vez que se fotografa parte de grão resultante da fusão do material e grão do material base, mas não se consegue distinguir um grão intermédio.

Um outro reparo que deve ser feito, é que a microestrutura, destas amostras de material soldado por laser, foi muito mais difícil de revelar aquando do etching, tendo de se fazer inúmeras tentativas, chegando-se muitas vezes ao limite, queimando-se a amostra repolindo e repetindo todo o processo do ataque novamente, e mesmo assim nem sempre se conseguiu atingir um nível de revelação 100% satisfatório, dependendo muito da energia adicionada na soldadura.

Como referido aquando do procedimento experimental, como o tântalo era o material que apresentava um crescimento de grão mais crítico resultante na soldadura, tentou-se perceber ao máximo o efeito da redução de energia adicionada à peça. Isso é nas figuras seguintes, observando a evolução da microestrutura, principalmente na zona fundida. Na Figura 4.18 a) vê-se que houve uma fusão perfeita do material, sendo a zona fundida visível por aquela zona esbranquiçada de forma semicircular na superfície da amostra. Vê-se também que o tamanho de grão é mais reduzido face às soldaduras realizadas por TIG, em parte porque a zona fundida é muito mais reduzida. Uma vez que no processo TIG se tinha uma zona fundida de penetração total, na qual havia grãos com tamanho suficiente para que um único grão ocupasse quase toda a espessura da amostra. Na Figura 4.19 a) vê-se já uma zona fundida comparativamente menor face à anterior, ainda assim, percebe-se que houve uma boa fusão, consegue ainda perceber-se um tamanho de grão na zona fundida ainda menor face à anterior. Na Figura 4.20 de uma soldadura realizada ainda com energia mais baixa, observa-se uma fusão muito diminuta face às anteriores, contudo já não existe aquele volume semicircular resultante da poça de fusão, como é perfeitamente perceptível nas duas energias anteriores. Consegue, contudo, perceber-se uma zona esbranquiçada que corresponde à zona de fusão. Por fim a Figura 4.21 mostra uma zona de fusão muito residual, para a energia mais baixa.

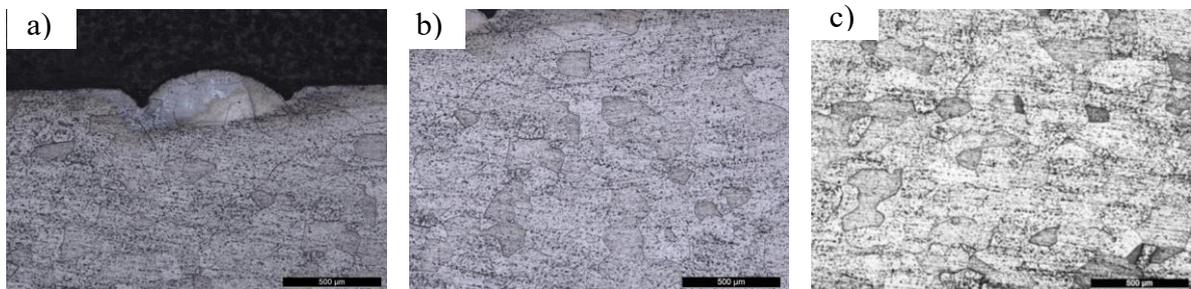


Figura 4.18 - Microestrutura tântalo, soldadura laser ($E=0,12$ kJ/mm): a) Zona Fundida; b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base

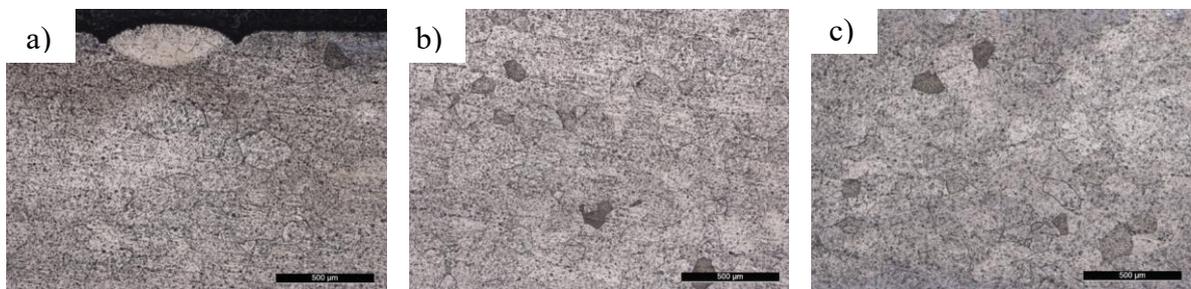


Figura 4.19 - Microestrutura tântalo, soldadura laser ($E=0,06$ kJ/mm): a) Zona Fundida; b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base

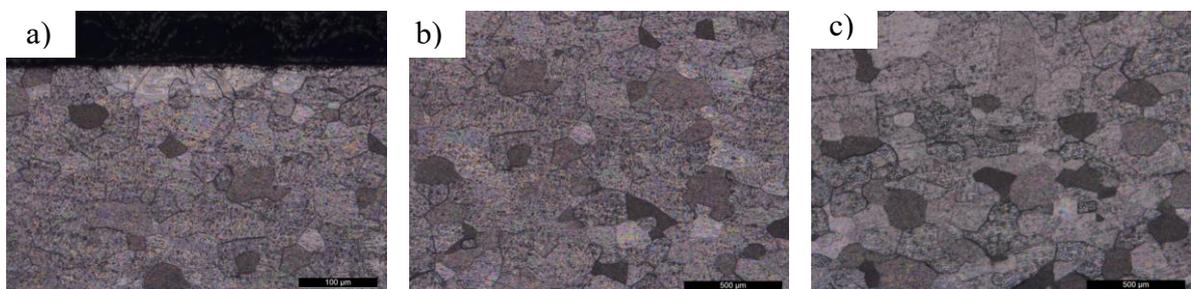


Figura 4.20 - Microestrutura tântalo, soldadura laser ($E=0,03$ kJ/mm): a) Zona Fundida; b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base



Figura 4.21 - Microestrutura tântalo, soldadura laser ($E=0,015$ kJ/mm): a) Zona Fundida; b) Zona afetada pelo calor; c) Metal base

A Figura 4.22 mostra a evolução do tamanho de grão da zona fundida do tântalo em função da energia adicionada à peça pelo processo de soldadura. Apesar de haver um ligeiro decréscimo do tamanho de grão entre a energia de 0,06 e 0,12 kJ/mm, sendo a média do tamanho de grão da primeira maior, facilmente se observa que quanto maior for a energia adicionada pelo processo de soldadura maior será o tamanho de grão da respetiva zona de fusão, com possíveis desvantagens daí inerentes.

Para a maior energia adicionada ao tântalo, nas soldaduras deste estudo, (1 kJ/mm) obteve-se um tamanho de grão médio de 1200 μm , já em oposição para o limite inferior de soldabilidade do material com uma energia adicionada à peça de apenas 0,015 kJ/mm obteve-se um tamanho de grão médio com pouco mais de 60 μm . A grande redução do tamanho de grão observa-se abaixo dos 0,4 kJ/mm de energia adicionada.

A cores diferentes observa-se também o tamanho de grão médio resultantes do estudo do Rolo [3]. Como no estudo dele foram efetuadas soldaduras com maiores energias também se registaram valores médios de tamanho de grão, na zona fundida, superiores. Há apenas um ligeiro decréscimo entre os 2,5 e os 3 kJ/mm de energia adicionada, mas poder-se-á dever ao facto da primeira se ter efetuado com uma corrente contínua e a segunda com corrente alternada (com uma frequência de 10 Hz).

Perante isto é notório que o aumento de energia adicionada resulta num maior crescimento de grão. No gráfico é também traçada uma curva logarítmica de aproximação com a equação da curva e respetivo coeficiente de correlação representados no gráfico

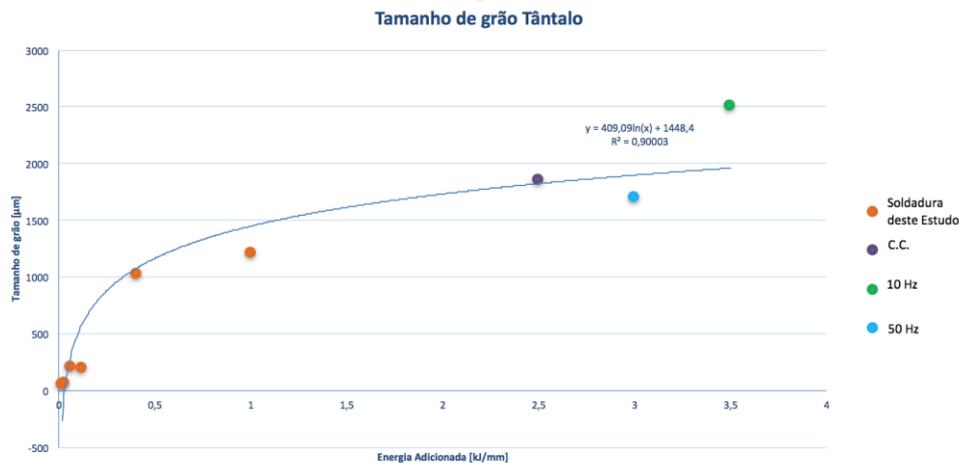


Figura 4.22 - Evolução do tamanho de grão do tântalo com a energia adicionada

4.1.2.2. Nióbio

A Figura 4.23 e a Figura 4.24 mostram a microestrutura no nióbio, soldado por TIG, nas diversas zonas da amostra; na figura a) está representada a zona fundida onde é possível ver um grão extremamente grosseiro resultante da fusão do material no decorrer do processo de soldadura. A figura b) mostra a zona afetada pelo calor, zona essa que é uma zona de transição, uma vez que é a parte do material onde há um decréscimo progressivo do tamanho de grão, desde os grãos grosseiros da zona fundida até aos grãos de tamanho reduzido que correspondem ao material base. Na figura c) observa-se o metal base do nióbio, com um tamanho de grão muitíssimo menor comparado com o grão da zona fundida; esta zona foi aquela que não sofreu qualquer efeito com a energia adicionada pela soldadura.

Na Figura 4.23 b) e Figura 4.24 b) observa-se a redução progressiva do tamanho de grão descrita acima, na primeira é perfeitamente visível, na zona mais à direita, um grão mais grosseiro mais próximo na granulometria da figura a) e à medida que se caminha para a esquerda da figura observa-se essa redução progressiva do tamanho do grão. A Figura 4.24 b) é em tudo similar à primeira, com esta zona afetada pelo calor com grão mais grosseiro na parte esquerda da imagem, e há uma redução progressiva no tamanho de grão à medida que se caminha para a direita.

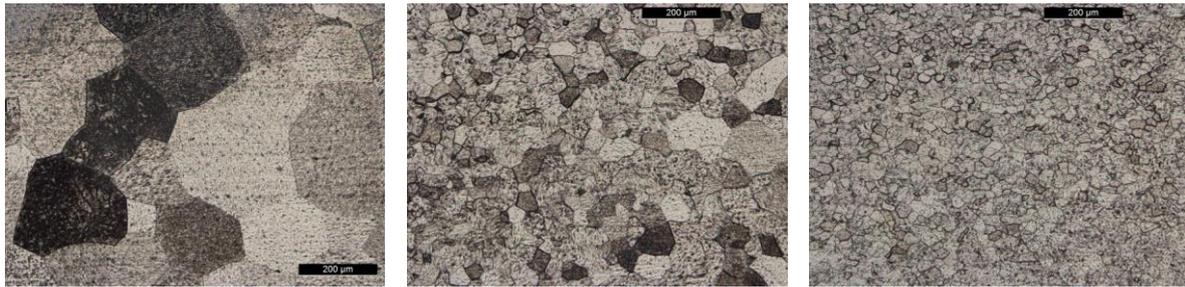


Figura 4.23 - Microestrutura nióbio ($E=0,8$ kJ/mm): a) zona de fusão (100x); b) Zona afectada pelo calor (100x); c) Metal base (100x)

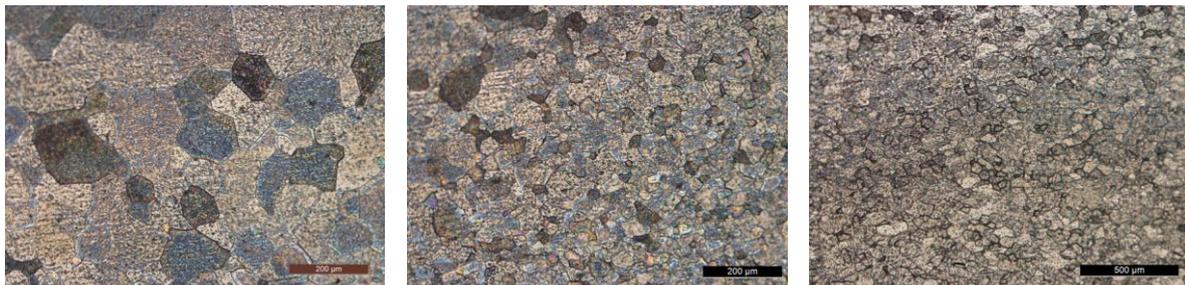


Figura 4.24 - Microestrutura nióbio ($E=0,3$ kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) zona afetada pelo calor (100x); c) metal base (100x)

A Figura 4.25 e a Figura 4.26 mostram as diversas zonas da microestrutura das soldaduras realizadas com LASER, com energias adicionadas muito inferiores ao processo TIG. A Figura 4.25 corresponde à maior energia adicionada no LASER para o nióbio ($E=0,06$ kJ/mm). A Figura 4.26 diz respeito à menor energia adicionada numa soldadura para o nióbio, metade da anterior ($E=0,03$ kJ/mm). As figuras a) são relativas a zona de fusão, que facilmente se observa que ocupa uma área relativamente pequena. As figuras b) corresponde às zonas afetadas pelo calor que estabelecem a transição entre a zona fundida e o metal base. Devido ao facto de haver uma queda abrupta entre a fusão e o metal base, além da área afetada pelo calor ser muito reduzida a dimensão do tamanho de grão é pouco maior que o do metal base que está representado nas figuras c).

Uma das principais diferenças face à Figura 4.23 Figura 4.24 é a dimensão do tamanho de grão na zona fundida e zona afetada pelo calor; além disso toda a zona que sofreu alguma modificação devia ao calor resultante da soldadura está circunscrita a uma área muito menor, havendo quase uma queda abrupta entre a dimensão do grão na zona de fusão e o metal base. O grão na zona fundida embora mais pequeno do que o grão da respetiva zona das soldaduras TIG continua a ser significativamente maior em relação ao metal base.

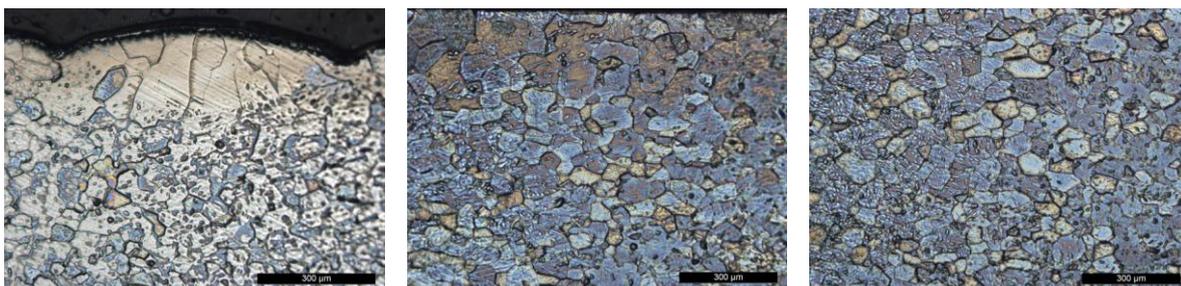


Figura 4.25 - Microestrutura nióbio, soldadura laser ($E=0,06$ kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) metal base (100x)

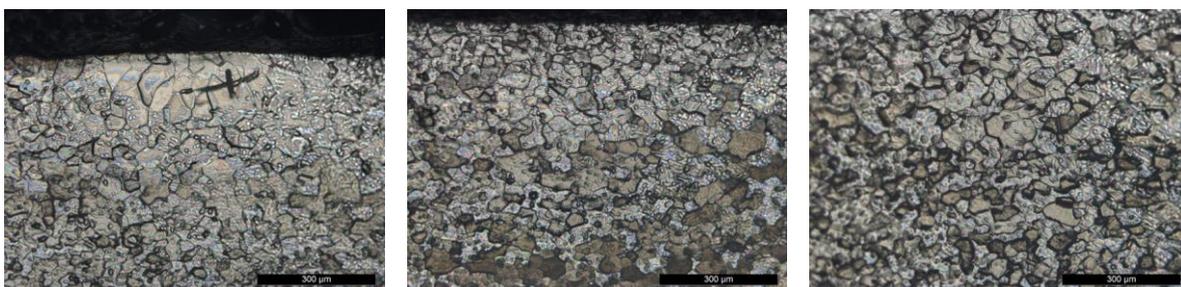


Figura 4.26 - Microestrutura nióbio, soldadura laser ($E=0,03$ kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal base (100x)

A Figura 4.27 mostra a evolução do tamanho de grão do nióbio em função da energia adicionada à soldadura, não havendo qualquer dúvida que maior energia adicionada resulta em maior tamanho grão. Já se nota esse aumento do tamanho de grão comparando as duas soldaduras laser, aquelas que se encontram mais à esquerda do gráfico, mas esse aumento é mais significativo comparando o tamanho de grão resultante da soldadura TIG com o tamanho de grão das soldaduras laser.

Tendo em conta que foi a maior energia adicionada, neste estudo, para o nióbio ($E=0,8$ kJ/mm) foi também essa soldadura que apresentou um maior tamanho de grão médio, entre as soldaduras realizadas neste estudo, ligeiramente superior a $300\ \mu\text{m}$. Por oposição a soldadura laser de menor energia adicionada ($E=0,03$ kJ/mm) foi aquela que apresentou menor tamanho de grão, ligeiramente inferior a $100\ \mu\text{m}$.

À semelhança do tântalo, também aqui há todo o interesse em se comparar com os resultados do Rolo [3]. Verifica-se uma vez mais que, à medida que se aumentou a energia adicionada maior foi o tamanho de grão na zona fundida, exceção feita nos dois menores valores desse estudo. Esse decréscimo do tamanho de grão entre a energia adicionada de 1,7 e 1,8 kJ/mm pode ser explicado porque a primeira realizou-se em corrente contínua e o segundo com uma corrente alternada (frequência de 10 Hz), além de

tendo sido estas soldaduras TIG realizadas num processo totalmente manual, a precisão dos valores depende muito da perícia do soldador.

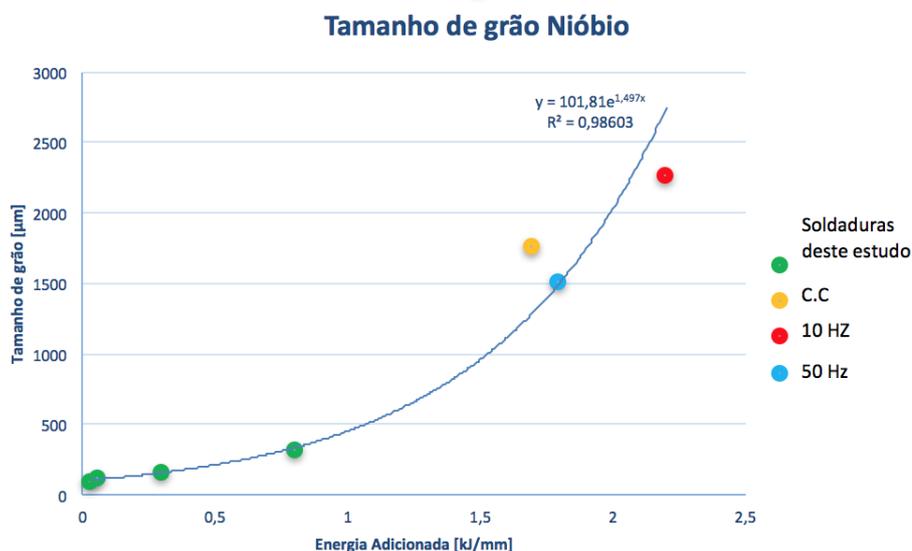


Figura 4.27 - Evolução do tamanho de grão do nióbio com a energia adicionada

Ao contrário do tântalo, a curva que mais se aproxima da evolução do tamanho do grão em função da energia adicionada é uma curva exponencial, com a equação e coeficiente de correlação expressos no gráfico.

4.1.2.3. Zircónio

A Figura 4.28 e a Figura 4.29 revelam a microestrutura do zircónio, soldado pelo processo TIG, em cada uma das zonas características de uma soldadura (zona fundida, zona afetada pelo calor e metal base). Ao contrário do tântalo e do nióbio o contraste químico não revelou os grãos da soldadura, mas sim a sua estrutura em forma de agulha, sem que estas tenham uma orientação preferencial, possuindo uma morfologia muito semelhante à estrutura de Widmanstätten.

Observou-se para ambas soldaduras que na zona fundida a densidade de agulhas é menor e a sua dimensão superior face ao metal base, que possui uma elevada densidade de agulhas possuindo as mesmas uma dimensão relativamente reduzida.

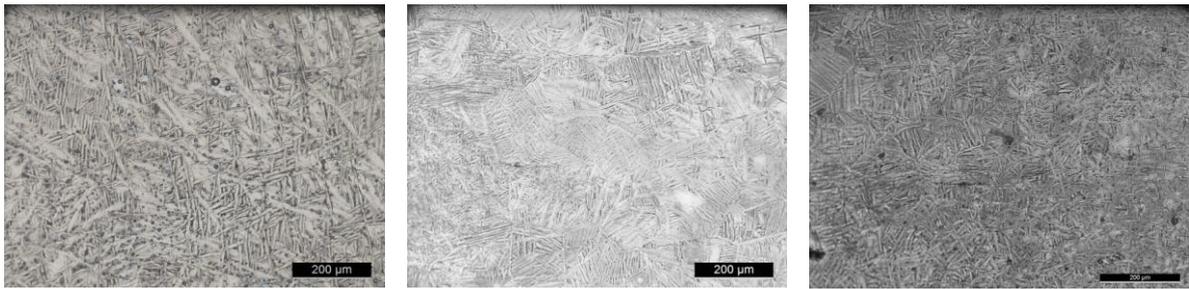


Figura 4.28 - Microestrutura zircónio, soldadura TIG (0,7 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal base (100x)

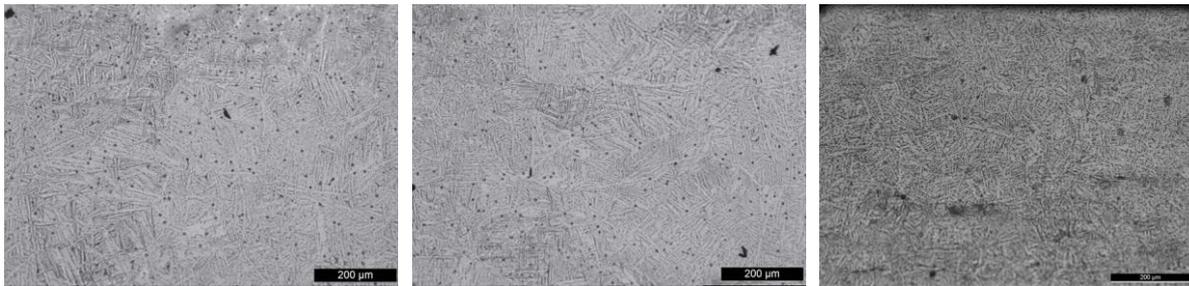


Figura 4.29 - Microestrutura zircónio, soldadura TIG (0,3 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal base (100x)

Da Figura 4.30 à Figura 4.32 mostram a micrografia de cada uma das amostras do zircónio, soldadas pelo processo de soldadura laser, nas suas diversas zonas características da soldadura. Uma observação que tem de ser feita é o facto de o contraste químico ter sido muito menos eficaz à medida que se reduziu a energia adicionada à peça durante o processo de soldadura, tendo sido por isso muito mais difícil revelar a microestrutura do zircónio resultante do processo LASER, apesar nas inúmeras tentativas feitas.

A Figura 4.30 a) mostra a zona fundida da soldadura de zircónio de maior energia adicionada, para o caso do laser. É perfeitamente visível que ao ter-se uma zona fundida muito localizada, dada a menor energia adicionada à peça, tem-se uma zona correspondente de agulhas mais grosseiras menor, como é visível junto à superfície da amostra. A Figura 4.30 b) mostra a ZAC, onde é perfeitamente visível a transição na dimensão das agulhas desde a zona fundida ao metal base, à medida que se caminha para o interior da peça. A Figura 4.30 c) mostra que o contraste químico não revelou a estrutura em forma de agulhas como nas restantes, mas sim alguns grãos, embora de forma muito ténue, pelo que se decidiu apresentá-la também.

Na Figura 4.31 apenas se apresentam as micrografias da zona de fusão uma vez que não houve qualquer tipo de revelação após o contraste químico, mesmo após as diversas tentativas. A Figura 4.31 b) mostra a zona afetada de calor que estabelece a transição entre a zona fundida e o metal base. Nesta mesma figura é ainda possível ver a morfologia da soldadura, numa zona onde não se revela qualquer tipo de microestrutura, entre as agulhas grosseiras junto à superfície que correspondem à zona fundida e as agulhas de menor dimensão, distribuídas com uma densidade muito superior, já na zona afetada pelo calor. No meio há apenas uma zona cinza que corresponde ainda à zona fundida, mas na qual o contraste químico não foi eficaz.

Na Figura 4.32 mostram-se as micrografias do zircónio com a menor energia adicionada pelo processo de soldadura, e, face ao que foi referido acima, foi a amostra mais difícil de revelar. As figuras a), b) e c) dizem respeito à zona fundida, zona afetada pelo calor e metal base respetivamente. À semelhança do que aconteceu na figura referente à energia adicionada de 0,06 kJ/mm também aqui na micrografia do metal base, o contraste térmico não revelou a estrutura em forma de agulhas, mas sim alguns grãos pelo que ainda assim optou-se por mostrar essa mesma fotografia do metal base.

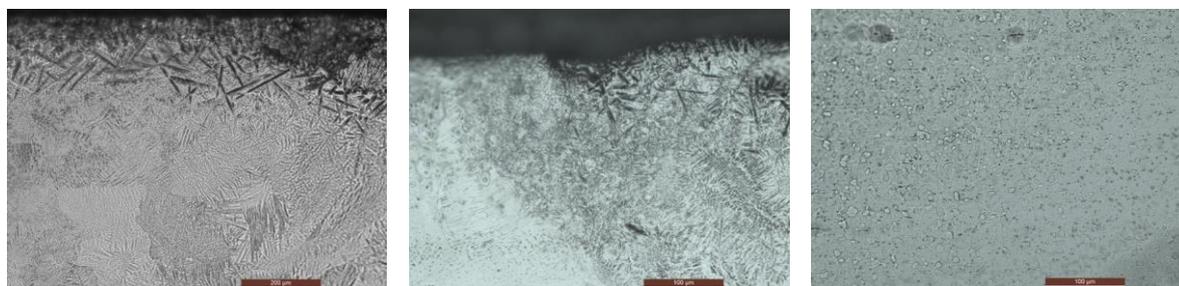


Figura 4.30 - Microestrutura zircónio, soldadura Laser (0,06 kJ/mm): a) Zona de fusão (100x); b) Zona afetada pelo calor (200x); c) Metal Base (200x)

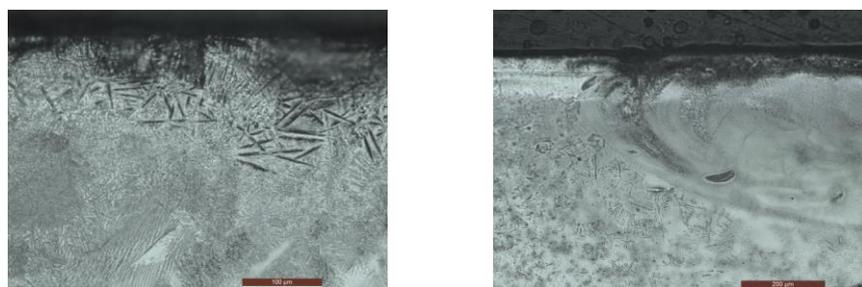


Figura 4.31 - Microestrutura zircónio, soldadura laser (E=0,03 kJ/mm): a) zona de fusão (200x); b) Zona afetada pelo calor (100x)



Figura 4.32 - Microestrutura zircônio, soldadura Laser (0,0015 kJ/mm): a) Zona de fusão (200x); b) Zona afetada pelo calor (100x); c) Metal Base (200x)

Como não se conseguiu revelar o grão do zircônio não se pôde fazer uma análise do aumento do tamanho de grão com o aumento da energia adicionada à peça pelo processo de soldadura, semelhante aquela que foi feita para o tântalo e para o nióbio. No entanto observando micrografia do zircônio parece evidente que o aumento da energia adicionada resulta presumivelmente num engrossamento do tamanho de grão.

4.2. Perfis de dureza

4.2.1. Soldaduras em tântalo

A Figura 4.33 mostra as durezas das duas amostras de tântalo, soldadas pelo processo TIG. As durezas medidas no centro da amostra mostram que, apesar de haver uma zona fundida e outra afetada pelo calor, não houve uma variação significativa das durezas, isto porque no centro da peça longe da atmosfera envolvente não houve contacto com os gases exteriores de forma a haver contaminação.

Nas medições de durezas efetuadas a 50 µm da superfície já se observa um pico na zona fundida transversal às duas energias de soldadura. Esse pico é ainda superior na menor energia adicionada para o processo TIG (0,4 kJ/mm) superando os 250 Hv. No entanto após o pico da menor energia adicionada os valores de dureza caem abruptamente aproximando-se dos valores medidos no centro da amostra. No caso da soldadura com maior energia adicionada, embora o seu pico de durezas seja inferior, observa-se uma zona afetada pela adição de energia superior, pois embora as durezas venham a convergir com os valores de dureza típicos do metal base esta convergência é feita de forma muito menos célere face à amostra de menor energia adicionada.

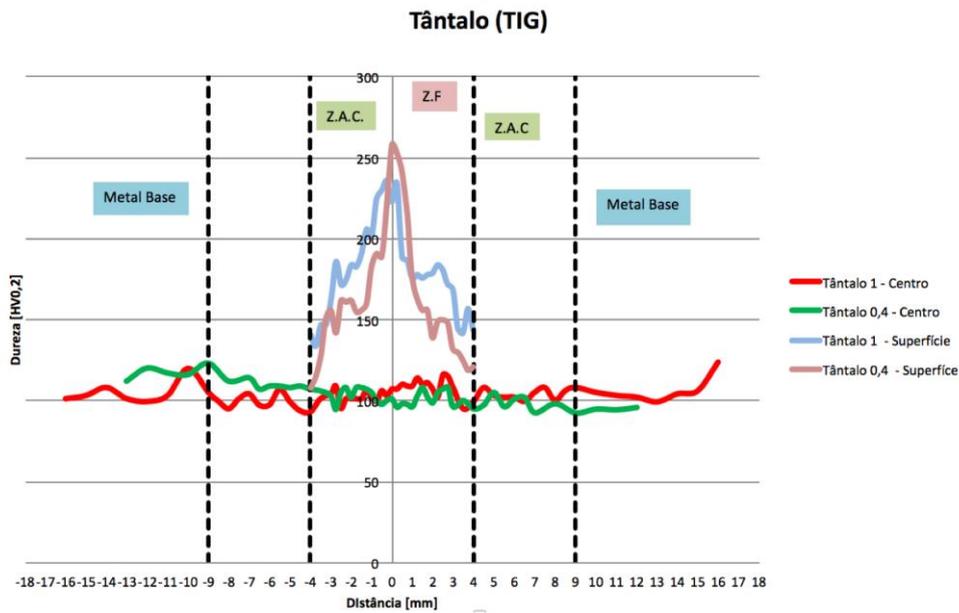


Figura 4.33 - Durezas tântalo, soldadas a TIG

A Figura 4.34 mostra as durezas do tântalo soldado pelo processo laser no centro de cada uma das amostras. Como se pode ver, todos os valores das durezas caem sobre os mesmos valores independentemente da energia adicionada pelo processo de soldadura, isto porque como a zona fundida resultante da soldadura laser é tão localizada que todo o centro da amostra corresponde ao metal base que é igual para cada uma das amostras.

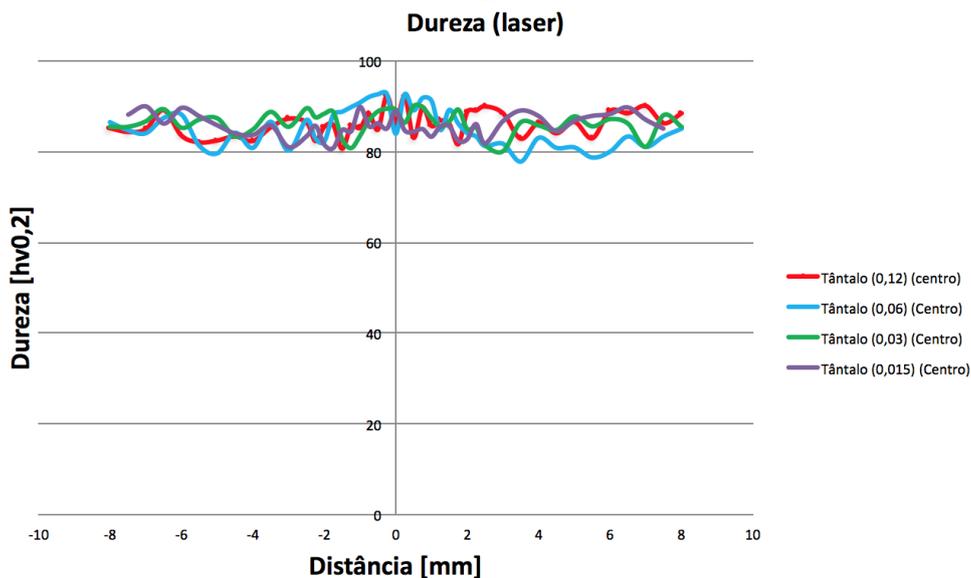


Figura 4.34 - Dureza tântalo, Soldado a laser, centro amostra

A Figura 4.35 mostra a evolução das durezas no tântalo soldado à medida que se caminha do interior da peça para a superfície. Como a espessura da chapa soldada é de 2 mm, o “1 mm” corresponde à superfície da amostra e o zero o centro que intercepta o eixo onde já foram tiradas as durezas da figura Figura 4.34. Pode-se observar que à medida que se aumenta a energia adicionada maior é o pico de durezas à superfície, sendo que no caso da amostra de 0,12 kJ/mm de energia adicionada o pico é a pouco menos de 200 μ m da superfície, ao contrário das restantes amostras em que o máximo de dureza é à superfície. O aumento de dureza nas duas amostras de menor energia adicionada é quase impercetível, notando-se apenas um ligeiro incremento perto da superfície.

Além do aumento de durezas nas amostras da Figura 4.35 ser proporcional à energia adicionada pelo processo de soldadura, verifica-se também que a ZAC é tanto maior quanto maior for a energia adicionada, sendo a amostra de 0,12 kJ/mm de energia adicionada a amostra que apresenta uma zona afetada pelo calor maior.

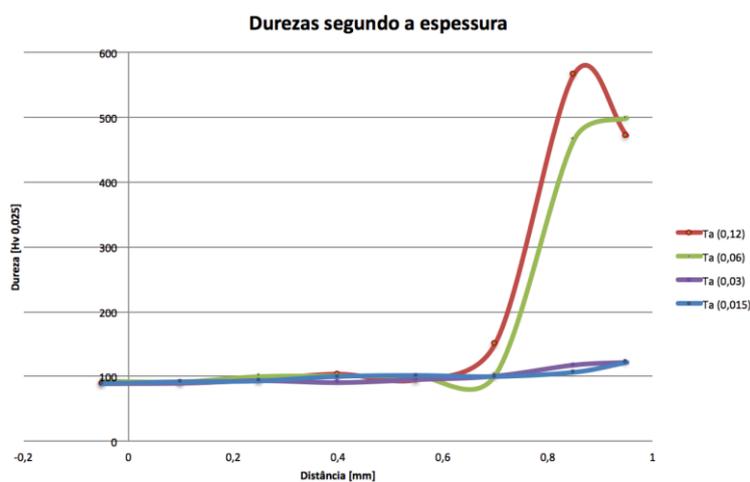


Figura 4.35 - Durezas segundo a espessura do tântalo soldado a laser

4.2.2. Soldaduras em nióbio

No caso do TIG, na medição das durezas ao longo das linhas de centro das amostras verificou-se haver uma ligeira flutuação de valores, mas sem que houvesse uma tendência de aumento ou diminuição da dureza, ocorrendo em qualquer das zonas de

soldadura (ZF, ZAC e MB). Nem mesmo o aumento do tamanho de grão nas zonas de maior energia adicionada mostrou uma variação significativa da dureza para as duas soldaduras realizadas com energias específicas de 0,8 kJ/mm e 0,3 kJ/mm, conforme se ilustra na Figura 4.36.

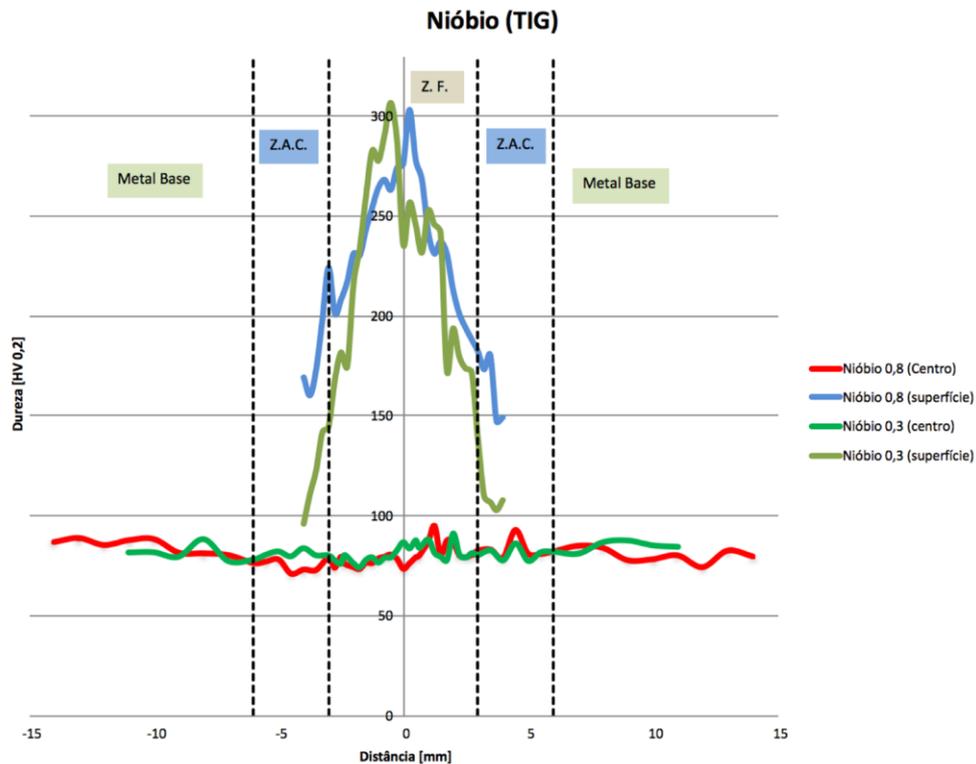


Figura 4.36 - Durezas no níbio (TIG)

Como se pode verificar pela Figura 4.36, a 50 μm da superfície já se observa um pico de durezas que vai diminuindo progressivamente à medida que se afasta da ZF, indo aproximando-se dos valores típicos do MB.

No centro na amostra a zona fundida possui valores de dureza na ordem dos 80 Hv, já junto à superfície a mesma zona o pico da dureza ultrapassa os 300 Hv para qualquer das soldaduras. A razão para este comportamento deverá estar relacionada com a contaminação superficial da soldadura com oxigénio e azoto do ar e conseqüentemente formação de óxidos e nitretos.

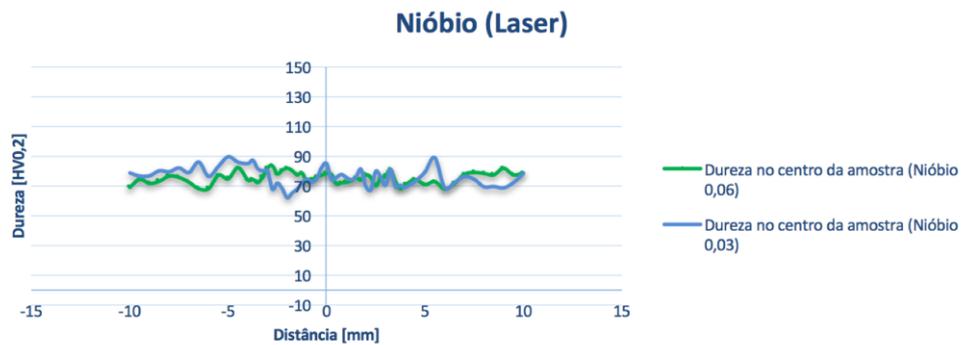


Figura 4.37 - Dureza do nióbio, soldado a laser, no centro das amostras

No caso do laser, sendo a zona de fusão mais reduzida e mais localizada, a transição da zona de fusão para o metal base é muito mais brusca sem que se consiga perceber claramente onde é zona de fusão ou zona afetada pelo calor, pelo que nas durezas medidas no centro da amostra não se consegue ter certeza se o material naquela região foi afetado ou não pela energia adicionada, mas dado a sua uniformidade e reduzido tamanho de grão admite-se ser metal base.

Como se pode verificar pela Figura 4.37, não há uma significativa flutuação dos valores de dureza, ao longo do eixo no centro das amostras, nem se revela qualquer tendência de aumento ou diminuição de durezas, pois esta zona não foi afetada pela energia adicionada pela soldadura laser. Os valores de dureza neste eixo central variam, essencialmente, entre os 70 e 90 Hv para a energia adicionada de 0,06 kJ/mm. À semelhança da amostra de maior energia adicionada, para a soldadura laser, também para a energia adicionada de 0,03 kJ/mm não se verificou qualquer variação de dureza significativa no centro da amostra, corroborando o que se tinha sido admitido que dada a reduzida dimensão da zona fundida e zona afetada pelo calor para este tipo de processo de soldadura, todo o centro de amostra não sofreu qualquer efeito da energia adicionada na realização da soldadura. Os valores de dureza no centro da amostra variam entre os 60 e os 90 Hv.

Outra observação que pode ser feita é que estes valores de dureza, no centro das amostras da soldadura laser, correspondem aos valores do metal base e dos valores de dureza que não sofreram qualquer endurecimento nas soldaduras TIG.



Figura 4.38 - Durezas segundo a espessura das soldaduras laser

Tendo por base Figura 4.38, verifica-se um pico de durezas à medida que se caminha para a superfície das amostras, verifica-se que para o caso do nióbio 0,03 kJ/mm, a dureza na superfície é superior à dureza na superfície do nióbio 0,06 kJ/mm, no entanto a amostra de maior energia adicionada tem uma ZF e ZAC necessariamente maior, isso é expresso pelo gráfico de durezas anterior. Na menor energia adicionada da soldadura laser as durezas caem abruptamente à medida que nos afastamos da superfície enquanto que para o 0,03 kJ/mm há ainda uma zona de durezas elevadas, sinónimo de estarmos numa zona afetada pelo calor e só a partir daí ocorre uma queda abrupta para os valores de referência do MB.

4.2.3. Soldaduras em zircónio

A Figura 4.39 mostra os valores de dureza para as amostras de zircónio soldado pelo processo TIG. As linhas de valores inferiores e com uma flutuação menor correspondem às durezas medidas no centro das amostras, nas quais não há qualquer tipo de tendência. No centro das amostras não se revelou um aumento de durezas nem na zona fundida nem na zona afetada pelo calor pois estando esta zona no interior da amostra não contactou com a atmosfera envolvente não havendo qualquer tipo de contaminação.

A linha verde e a linha roxa mostram as durezas medidas a 50 μ m da superfície das amostras e ao contrário dos outros dois materiais exóticos anteriores não revelaram um pico no centro da zona fundida, mas sim uma grande flutuação de valores com diversos picos pelo meio, onde alguns deles aproximam-se dos 250 Hv. Valores bem diferentes

daqueles que foram medidos no centro das amostras que rondavam os 170/180 Hv. Esta flutuação de valores de dureza próxima da superfície pode revelar a presença de precipitados, atingindo-se um pico de dureza em cada precipitado sendo eles compostos duros e frágeis ou simplesmente uma grande heterogeneidade nos óxidos e nitretos eventualmente formados.

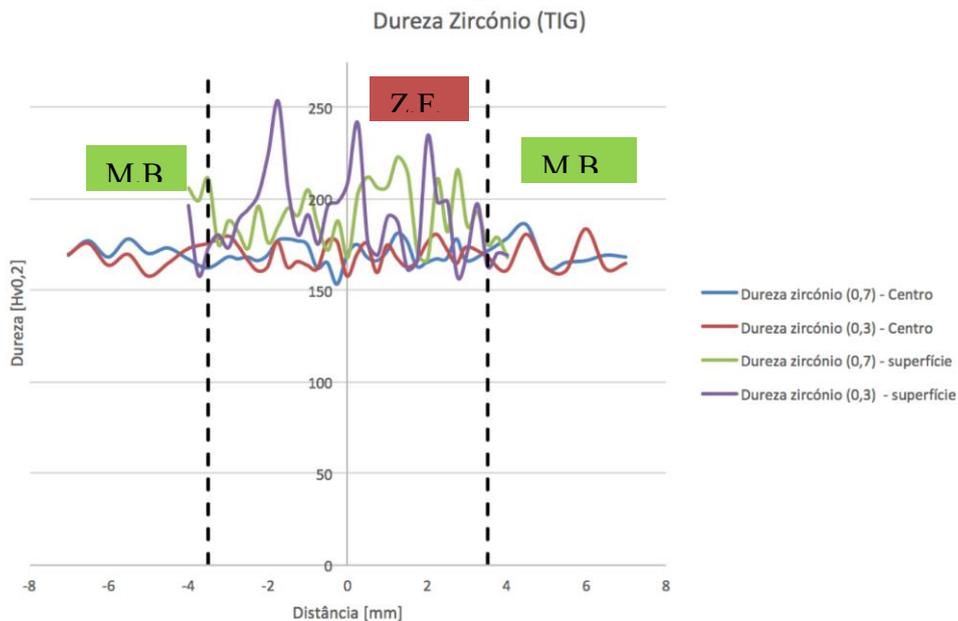


Figura 4.39 - Durezas nas soldaduras TIG em zircônio.

A Figura 4.40 mostra as durezas de cada uma das amostras do zircônio soldadas pelo processo laser. Como se pode verificar, apesar de uma flutuação de valores, não se verifica qualquer aumento ou diminuição de durezas ao longo do centro da amostra e são todos os valores muito semelhantes independentemente da energia adicionada, o que faz todo o sentido porque uma vez que a zona fundida resultante deste processo de soldadura, com estas energias adicionadas, é muito reduzida sendo todo o centro das amostra metal base.

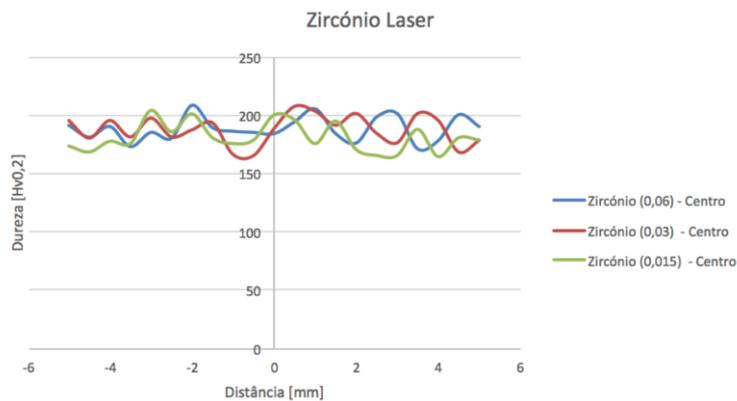


Figura 4.40 - Durezas zircônio (Laser)

A Figura 4.41 mostra a evolução das durezas desde o centro o centro até a superfície que corresponde a 1 mm de espessura. Também aqui se verifica um aumento da dureza à medida que se aproxima da superfície embora aqui o aumento seja feito de forma mais gradual em relação aos dois outros materiais exóticos estudados, nos quais o aumento da dureza era abrupto. Pode verificar-se que o zircônio na qual houve maior energia adicionada foi aquele que registou um pico de dureza superior e também aquele que registou uma zona afetada superior, com durezas elevadas face ao metal base. A comparação feita entre as duas energias adicionadas inferiores já não é tão esclarecedora uma vez que os valores de dureza das mesmas alternam entre si ao longo da espessura da amostra e mesmo a zona afetada pelas durezas elevadas é similar entre elas.

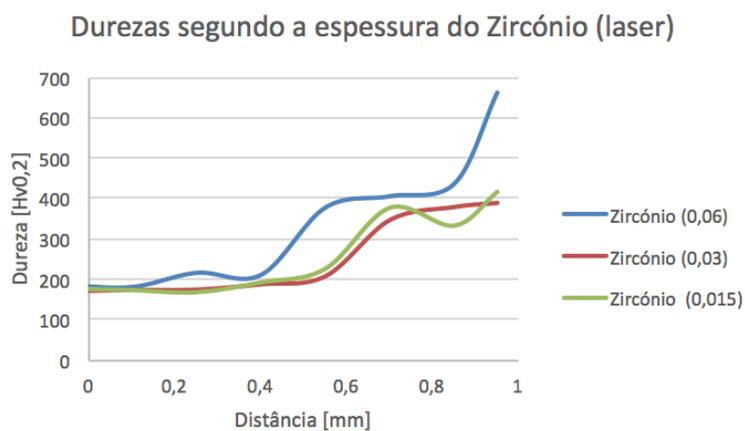


Figura 4.41 - Durezas segundo a espessura das soldaduras de zircônio (Laser)

4.3. Comportamento à tração

4.3.1. Soldaduras em tântalo

A Figura 4.42 apresenta as curvas tensão/deformação obtidas nos provetes soldados a TIG. Não foram realizados ensaios nas soldaduras laser, devido à reduzida dimensão da zona fundida nestas soldaduras. Na mesma figura apresentam-se, a título de comparação, os resultados obtidos em soldaduras TIG anteriores realizadas por Rolo [3].

No caso do tântalo nota-se uma diferença clara entre os valores obtidos no estudo anterior e os valores resultantes ao longo do presente estudo especialmente no que diz respeito à deformação máxima. Embora aqui se tenha registado valores muito próximos para as duas energias adicionadas, de 1 kJ/mm e 0,4 kJ/mm, obteve-se uma deformação superior no caso da maior energia adicionada (1kJ/mm), atingindo-se uma deformação máxima próxima dos 20%. Já no estudo anterior uma redução na energia adicionada contribui para a deformação máxima do material, atingindo-se uma deformação próxima dos 18% para uma energia adicionada de 3 kJ/mm, obtida com corrente pulsada com frequência de 50 Hertz; e apenas uma deformação máxima a rondar os 11% na maior energia adicionada, 3,5 kJ/mm para a soldadura de 10 hertz de frequência. Anota-se aqui que no trabalho anterior foi utilizada corrente pulsada com o objetivo de reduzir a energia adicionada e o tamanho de grão, o que não foi conseguido. Também nesta última se obtiveram valores quer de limite elástico quer de tensão máxima de rotura muito inferiores face às restantes, com uma tensão limite de elasticidade próxima dos 120 MPa e uma tensão máxima de rotura a rondar os 160 MPa, quando para as restantes se obtiveram valores a rondar os 180 MPa para o limite elástico e valores entre os 210 e os 240 MPa para a tensão máxima de rotura.

Perante isto, parece notório a influência positiva da redução da energia adicionada nas propriedades do tântalo. De facto, apesar de se ter obtido uma deformação superior para uma energia adicionada de 1 kJ/mm face à energia adicionada de 0,4 kJ/mm, todas as restantes mostraram que uma redução na energia adicionada leva a uma maior deformação máxima admissível, uma superior tensão limite de elasticidade e tensão máxima de rotura, embora a diferença nos últimos dois parâmetros seja menor entre cada uma das curvas dos diversos ensaios de tração.

Por se terem registado duas curvas completamente discrepantes com as restantes, uma na energia de 0,4 kJ/mm obtida já no presente estudo e outra correspondente à frequência de 10 Hz, ainda relativa ao estudo do Vítor, possivelmente devido a um escorregamento do provete na amarra, optou-se por se retirar as mesmas do gráfico uma vez que a comparação destas com as restantes não faria qualquer sentido.

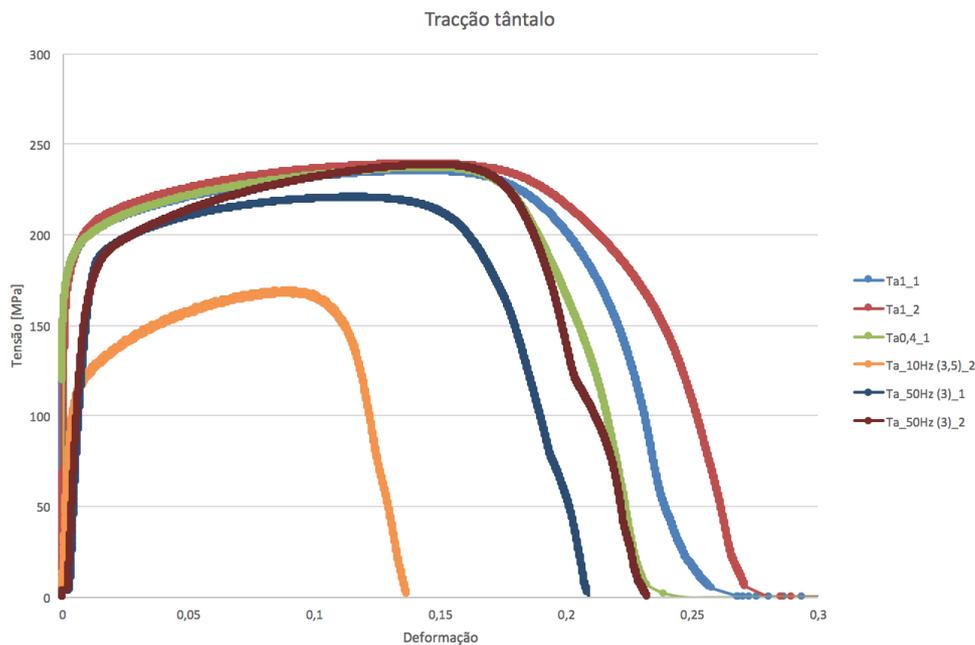


Figura 4.42 - Curvas tensão deformação para o tântalo

A Figura 4.43 mostra a zona onde ocorreu a rotura nos provetes de tântalo, para a energia adicionada de 0,4 kJ/mm e 1 kJ/mm respetivamente. No caso de menor energia não se consegue ter a certeza absoluta se a zona de fratura corresponde a zona fusão ou transição, pois ambas as zonas apresentam uma forte deformação. No caso da maior energia adicionada não há a menor dúvida que a fatura ocorre na zona afetada termicamente, zona essa que sofreu uma alteração devida ao input de energia, mas fora da zona fundida, rotura essa que pode ter tido origem na contaminação ou nos precipitados formados com as altas temperaturas resultantes da soldadura.



Figura 4.43 - Fratura do tântalo: a) $E=1$ kJ/mm; b) $E=0,4$ kJ/mm

4.3.2. Soldaduras em Nióbio

Para o nióbio é perfeitamente notório a influência da energia adicionada na resistência à tração, e no limite elástico do material. Fez-se uma comparação com os valores do Rolo [3] uma vez que este utilizou valores superiores de energia adicionada. Na frequência de 10 Hz corresponde a uma energia adicionada de 2,2 kJ/mm e a na soldadura de 50 Hz corresponde a uma energia adicionada de 1,8 kJ/mm.

É perfeitamente notório que uma menor energia adicionada à peça se traduz numa maior resistência à tração, sendo a soldadura de 0,3 kJ/mm aquela que apresenta uma tensão máxima mais elevada, na ordem dos 250 MPa. Por oposição os valores do Vítor com energias adicionadas superiores àquelas que foram realizadas já neste estudo são aqueles que apresentam uma tensão máxima mais reduzida. Os valores resultantes das soldaduras de 10 Hz e 50 Hz são valores muito similares até porque a energia adicionada também não é significativamente diferente. Além disso optou-se por remover uma das curvas de 10 Hz uma vez que esta possuía uma forma completamente anómala e discrepante dos restantes valores.

No que diz respeito às tensões do limite elástico também aqui parece haver uma influência positiva na redução da energia adicionada à peça, tendo as soldaduras de menor energia adicionada uma tensão de limite elástico superior face às soldaduras do Vítor. As primeiras possuem uma tensão de limite elástico próxima dos 180 MPa enquanto que as segundas rondam os 120 MPa.

No caso da deformação é mais difícil tirar ilações dos gráficos, uma vez que dentro da soldadura TIG do presente estudo parece haver uma clara relação entre a energia adicionada e a deformação, uma vez que no nióbio de 0,3 kJ/mm de energia adicionada a sua deformação até à rotura atinge os 11% contra os cerca de 5% do nióbio de 0,8 kJ/mm.

No entanto se se tomar em consideração os valores do Rolo [3] estes já apresentam valores de deformação iguais ou mesmo superiores aos da menor energia adicionada.

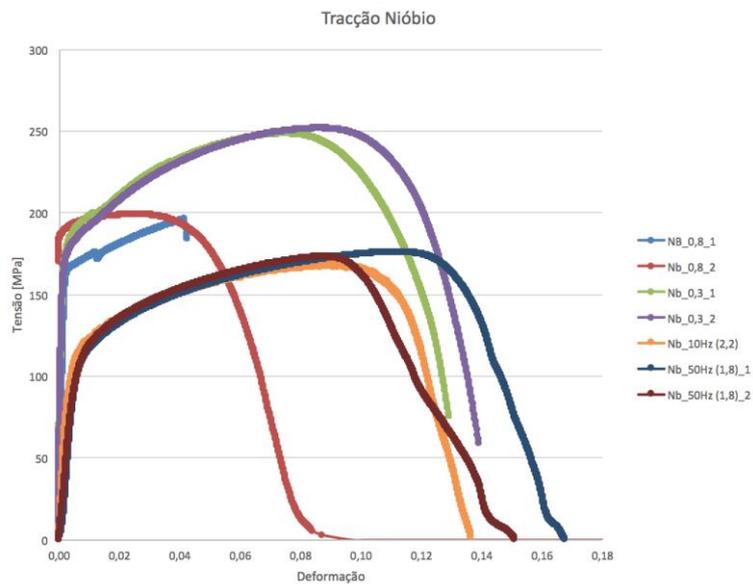


Figura 4.44 - Curvas Tração Deformação para o níbio

Na Figura 4.45 mostra-se a zona de fratura do níbio, para as duas energias adicionadas, verificando-se que esta fratura ocorre na zona fundida. A energia adicionada à peça traduziu-se num crescimento de grão na zona fundida muito acima do tamanho normal do material base, tendo efeitos negativos na resistência mecânica do níbio, confirmando a relação de Hall-Petch. Com o grão grosseiro reduziu-se em muito o número de fronteiras de grão, fronteiras essas que funcionam como entraves às deslocações, traduzindo-se assim numa inferior tensão de cedência e conseqüentemente uma inferior tensão de rotura, razão pela qual a fratura do níbio ocorreu sempre nas zonas de grão grosseiro.

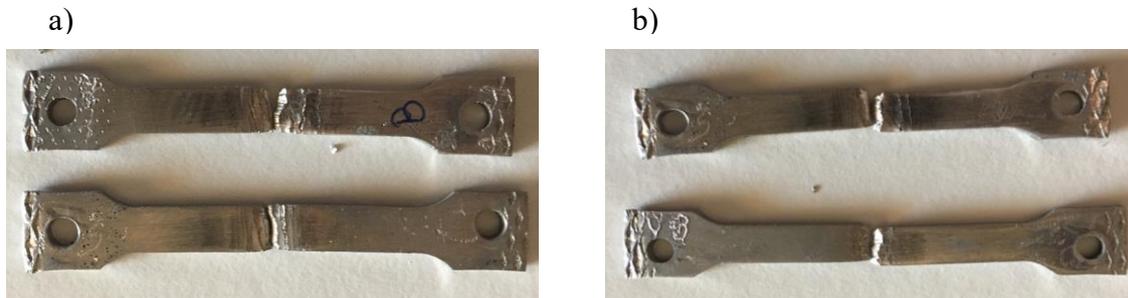


Figura 4.45 - fratura nos ensaios de tração do nióbio: a) $E=0,8$ kJ/mm; b) $E=0,3$ kJ/mm

4.3.3. Soldaduras em zircónio

Os resultados nos ensaios de tração obtidos para o zircónio não são claros quanto ao efeito da energia adicionada na soldadura nos valores da tensão de limite elástico, na tensão de rotura e na deformação máxima do zircónio. Por um lado, é preciso ter em conta que o processo do Rolo [3], com o qual se está a comparar alguns dos valores obtidos, não era automatizado, quer isto dizer que a precisão no que diz respeito, por exemplo, à velocidade de avanço da tocha de soldadura é inferior em relação à do presente estudo, onde todo o processo TIG foi totalmente automatizado.

Parece claro que os ensaios de tração do presente estudo, independentemente da energia adicionada, revelaram valores de deformação quer elástica quer plástica superiores às do estudo do Rolo [3]. Os quatro ensaios do presente estudo apresentaram valores muito próximos entre eles, onde a tensão máxima de rotura rondava os 500 MPa. Os valores da deformação destes quatro ensaios, dois de 0,3 kJ/mm e os restantes dois de 0,7 kJ/mm, intercalaram entre eles, não sendo por isso possível traçar uma relação na relação da energia adicionada no efeito da deformação da amostra.

Os valores de tensão de limite de elástico e tensão de rotura entre os ensaios de 0,6 kJ/mm do estudo do Rolo [3] e os 0,7 kJ/mm do presente estudo são muito próximos entre si, o que faz sentido dada a proximidade de energia adicionada sendo, no entanto, significativamente diferente a deformação elástica, menos de 2% no caso do Rolo [3] face aos quase 5 % resultantes do presente estudo.

Os valores de menor frequência, que correspondem também à menor energia adicionada pelas soldaduras de zircónio do Rolo [3] (0,4 kJ/mm) foram completamente discrepantes dos restantes, principalmente face aos valores de 0,3 kJ/mm de energia

adicionada do presente estudo, não havendo explicação lógica dada a proximidade de valores de energia adicionada, sendo a explicação mais provável será efetivamente a falta de precisão nos parâmetros de soldadura da soldadura não automatizada.

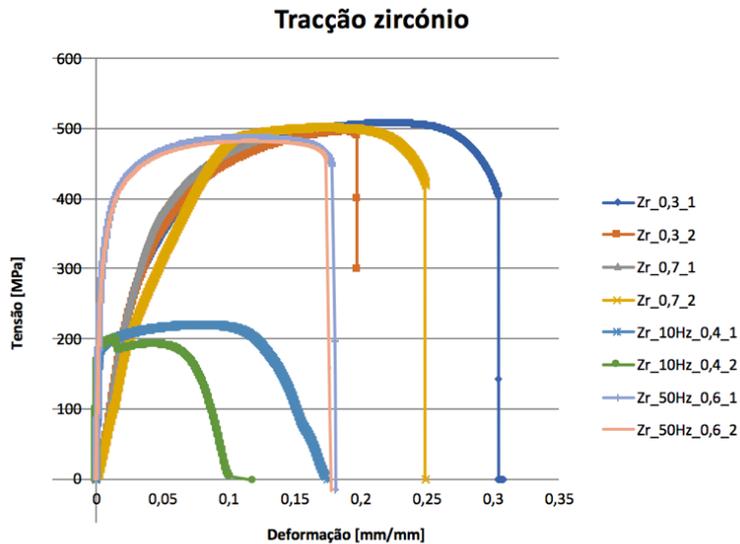


Figura 4.46 - Gráfico tensão deformação zircónio

A Figura 4.47 mostra as zonas onde ocorreu a rotura nos provetes do zircónio, para os dois valores de energia adicionada. Facilmente se verifica que a rotura no zircónio, tanto para os 0,7 kJ/mm como para os 0,3kJ/mm, ocorreu no metal base longe da zona afetada pelo calor.

O facto da rotura ter ocorrido no MB, longe da ZAC, ajuda a explicar a proximidade de gráficos de tensão deformação do presente estudo, uma vez que em todos os casos a fratura ocorreram no metal base e sendo o metal base o mesmo entre as diversas amostras, estamos a estudar a tensão máxima e o limite elástico do zircónio, ao qual não foi introduzida qualquer modificação por este se encontrar longe da zona aquecida aquando da realização de soldadura sendo portanto, estes valores, independentes da energia adicionada à peça. Na figura b) está apenas representado um dos provetes um dos provetes, sendo que foram efetuados dois ensaios para cada energia, porque o segundo provete rompeu na zona pela qual estava seguro na amarra, não representando qualquer acréscimo de interesse estar presente na figura, uma vez que não sentido servir como termo de comparação.

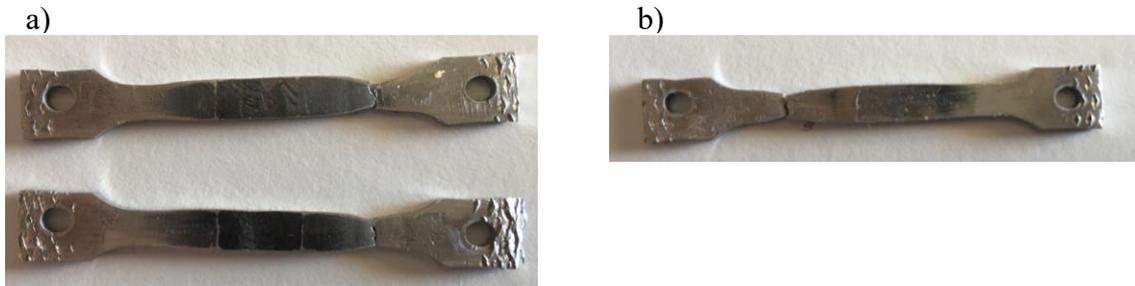


Figura 4.47 - Fratura nos ensaios de tração do zircónio: a) 0,7 kJ/mm; b) E=0,3 kJ/mm

4.3.4. Morfologia das superfícies de fratura

Neste subcapítulo mostra-se uma macrografia, seguida de uma fotografia com maior ampliação, das superfícies de fratura de provetes de tração de cada um dos materiais estudados. Como referido anteriormente não se fotografou a superfície de fratura do zircónio pois este fraturou no metal base.

A Figura 4.48 mostra a superfície do nióbio com uma ampliação reduzida (ampliação de 100x), permitindo fazer uma macro da superfície de fratura. Na parte superior da figura observa-se a forte deformação plástica ocorrida no provete, que aumentou progressivamente até haver a estrição do mesmo. Por fim na parte inferior da figura observa-se a fratura propriamente dita, quando a área do provete já não tinha a capacidade de suportar a carga de tração sobre ele exercida.

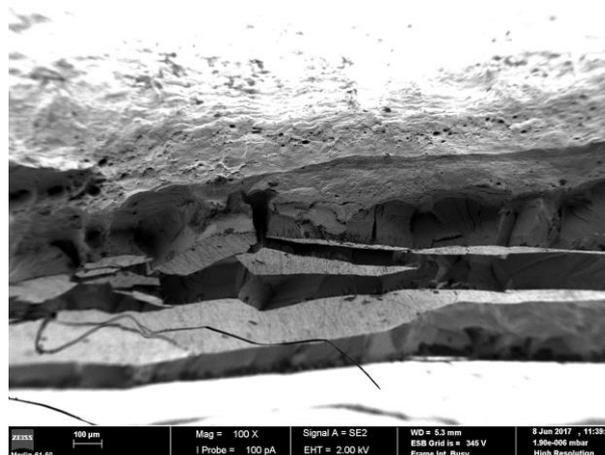


Figura 4.48 - Superfície de fratura nióbio, ampliação 100x (0,3 kJ/mm)

A Figura 4.49 apresenta a superfície de fratura da amostra de nióbio (0,3 kJ/mm) que foi tracionada, fotografada pela microscopia eletrônica de varrimento com uma ampliação de 5000 vezes. A dipolos que se visualizam na imagem são resultantes de precipitados muito mais duros e menos dúcteis que o material base. O nióbio ao ser tracionado vai-se deformando, numa primeira fase elasticamente e a partir daí plasticamente. Os precipitados ao serem menos dúcteis não têm a capacidade de acompanhar o nióbio na deformação plástica formando dípolos pelos quais se inicia a fratura.

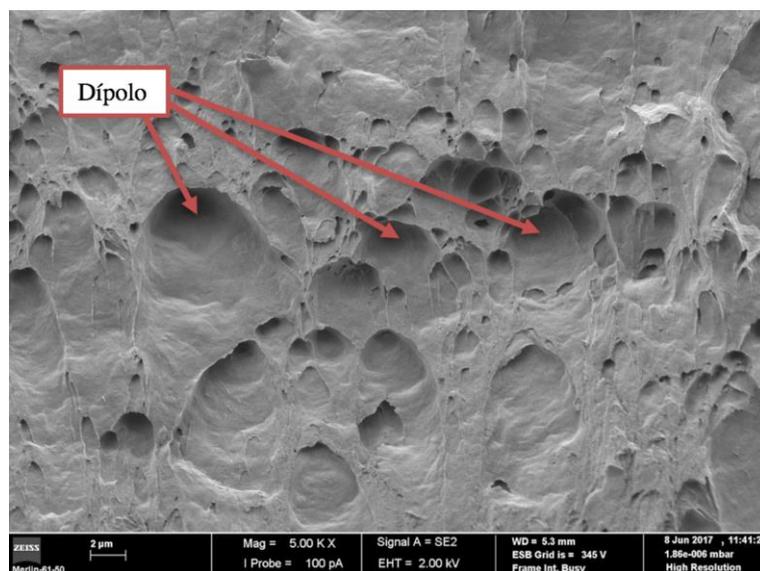


Figura 4.49 - Superfície de fratura do nióbio, ampliação 5000x (0,3 kJ/mm)

A Figura 4.50 mostra a superfície de fratura do tântalo com uma reduzida ampliação que permite ver a elevada ductilidade do tântalo, sendo possível ver na parte superior da fotografia uma zona com uma grande deformação plástica.

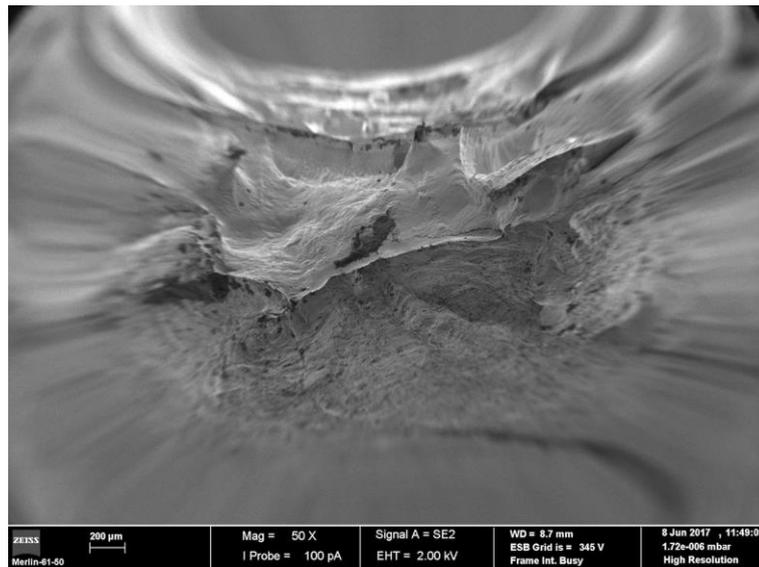


Figura 4.50 - Macro da superfície de fratura do Tântalo, ampliação 50x (0,4 kJ/mm)

A Figura 4.51 mostra o detalhe da superfície de fratura do tântalo com uma ampliação de 5000x. À semelhança do nióbio, também aqui se observa um caracter dúctil do material, no entanto já aqui não é visível aquele elevado número de dípolos observados no nióbio.

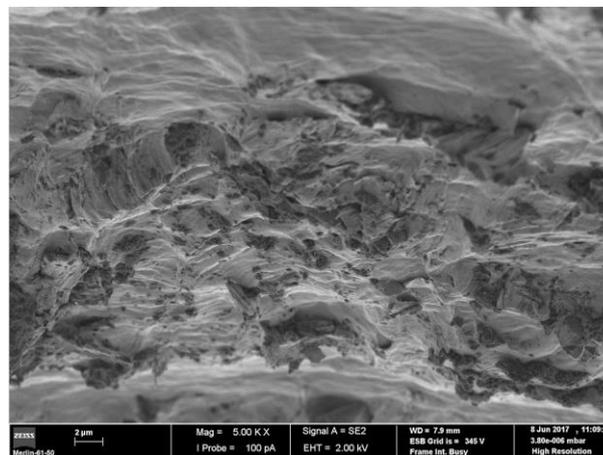


Figura 4.51 - Detalhe da superfície de fratura do tântalo, ampliação 5000x (1 kJ/mm)

4.4. Comportamento à corrosão

Neste estudo foi analisado o comportamento das soldaduras submersas em dois ambientes corrosivos, de modo a avaliar se a realização da soldadura afetou a resistência à corrosão de cada material.

A Figura 4.52 mostra a perda de massa de uma amostra, realizada com a maior energia de cada um dos materiais alvo de estudo, mergulhados na mistura 1 (13 ml de HNO_3 e 40 ml de H_2SO_4) ao longo de quatro meses, conforme descrito no procedimento experimental. Com base no gráfico é possível verificar que o tântalo e o nióbio não foram minimamente afetados por esta mistura corrosiva. Por oposição verifica-se um forte ataque no zircônio, perdendo mais de metade da sua massa inicial. Verificou-se ainda que a perda foi, grosso modo, gradual, não se observando uma perda mais significativa num mês específico.



Figura 4.52 - Perda de massa nas amostras de maior energia adicionada mergulhadas mistura ácida 1

Na Figura 4.53 mostra-se o aspeto de cada uma das amostras de maior energia após a imersão na mistura corrosiva, durante o período de quatro meses. Quer o tântalo (figura a)) como o nióbio (figura b, não evidenciam qualquer corrosão da amostra, nem

mesmo qualquer pitting ligeiro, como seria de esperar dado o facto de não terem perdido qualquer massa. Já o zircónio (figura c)) mostra uma corrosão transversal a toda amostra, sem qualquer zona preferencial, resultando numa espessura muito reduzida ainda que constante ao longo de toda a amostra.



Figura 4.53 - Materiais de maior energia adicionada após corrosão: a) Tântalo 1 kJ/mm; Nióbio 0,8 kJ/mm; c) Zircónio 0,7 kJ/mm

A Figura 4.54 mostra a evolução da perda de massa nas amostras de menor energia adicionada de cada um dos materiais em estudo mergulhadas na mistura 2 (10 ml de HNO_3 (70%), 5 ml de ácido fluorídrico (48%) e 30 ml de H_2SO_4), conforme referido a quando do procedimento experimental. As diferenças face ao caso anterior são a energia adicionada às soldaduras, que é menor, e a introdução do ácido fluorídrico.

Ao contrário do que tinha acontecido no caso anterior, já houve perda de massa significativa nos dois materiais que não tinham sido minimamente afetados no caso anterior. No caso do nióbio houve mesmo uma perda de massa muito superior a metade da sua massa inicial. Mas outra observação que pode ser feita, e não menos curiosa, é o facto de com a introdução do ácido fluorídrico na mistura e com uma energia de soldadura inferior, o zircónio, não ter uma perda mássica tão significativa como no caso anterior. Recorde-se que o zircónio tinha sido o material mais atacado no primeiro caso e para esta mistura com uma energia de soldadura inferior teve, ao longo destes 4 meses a que esteve sujeita ao ambiente corrosivo, uma perda total inferior a 0,4 gramas como se verá a seguir mais detalhadamente.

Houve uma perda mais significativa do tântalo nos primeiros dois meses e nos dois meses seguintes houve uma ligeira redução na taxa de perda de material. Por oposição o nióbio registou um comportamento oposto, com um agravamento na taxa de perda de material a partir do segundo mês, mas sem que em nenhum dos casos tenha havido diferenças significativas nas taxas de perda de material ao longo dos quatro meses.

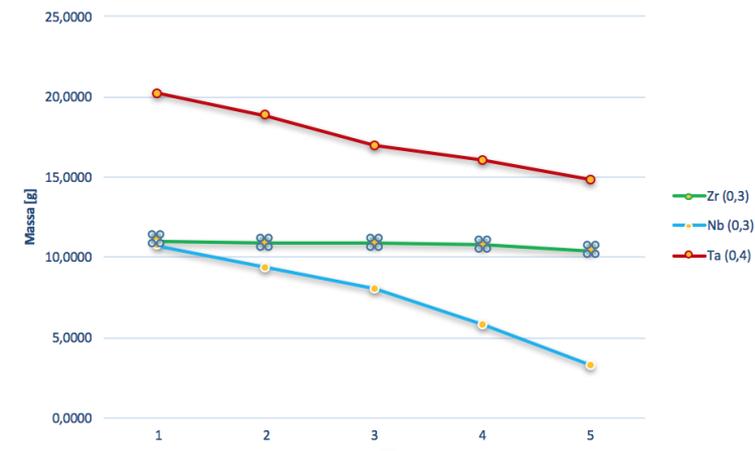


Figura 4.54 - Evolução da massa nas amostras de menor energia mergulhadas na mistura ácida 2

Na Figura 4.55 mostra-se cada uma das amostras de menor energia adicionada após terem cumprido todo o período de imersão na mistura corrosiva, mostrando a zona onde o ataque químico ocorreu com maior intensidade. A figura a) mostra a corrosão ocorrida no tântalo, onde facilmente se verifica que é uma corrosão mais ou menos generalizada com um pitting intenso ao longo de toda a superfície. Não se verifica maior intensidade de corrosão em algumas das zonas características da soldadura. A figura b) mostra a corrosão ocorrida na amostra de nióbio, onde apesar de ter havido corrosão ao longo de toda a amostra, denota-se uma maior intensidade no metal base, onde de um dos lados a espessura da amostra é extremamente reduzida. Por fim, a figura c) mostra a amostra após a totalidade de imersão na mistura corrosiva, onde facilmente se verifica que o grosso da corrosão ocorreu na zona de soldadura, de tal forma intensa que a superfície do cordão de soldadura quase desapareceu, tendo uma aparência de lascado.



Figura 4.55 - Materiais de menor energia adicionada após corrosão: a) Tântalo 0,4 kJ/mm; b) Nióbio 0,3 kJ/mm; c) Zircónio 0,3 kJ/mm

A Tabela 4.1 mostra de que ordem foram as perdas de massa nas diversas amostras. Consegue-se perceber que com a introdução do ácido fluorídrico a corrosão no tântalo, mas especialmente no nióbio disparam. O nióbio registou, para a situação de menor energia, uma perda total próxima dos 70% contrastando com a perda desprezável para a situação de menor energia, na qual a mistura não continha ácido fluorídrico, onde sofreu uma perda de massa desprezável.

Tabela 4.1 - Balanços finais da perda mássica das soldaduras

Amostra	Energia	Massa antes de corrosão [g]	Massa após corrosão [g]	% percentagem de perda mássica total
Tântalo (1 kJ/mm)	Maior Energia	19,8216	19,8216	0
Nióbio (0,8 kJ/mm)		10,8230	10,8155	0,07
Zircónio (0,7 kJ/mm)		12,1090	5,5988	53,76
Tântalo (0,4 kJ/mm)	Menor energia	20,1865	14,8453	26,46
Nióbio (0,3 kJ/mm)		10,7131	3,2636	69,53
Zircónio (0,3 kJ/mm)		11,0309	10,4175	5,56

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Além da definição dos parâmetros de soldadura e mecanismos de proteção, este estudo tinha como objetivo a caracterização morfológica e microestrutural de soldaduras nos três materiais exóticos (tântalo, nióbio e zircónio). Pretendia-se perceber até que ponto a redução da energia adicionada durante a soldadura se poderia traduzir numa menor alteração de propriedades mecânicas da junta soldada face ao metal base. Assim como também estabelecer eventuais relações o ambiente corrosivo e a resistência à corrosão de soldaduras nestes materiais. As principais conclusões que podem retirar são:

- A maior energia adicionada à peça reflete-se numa zona fundida e zona afetada pelo calor de maiores dimensões;

- Ficou claro que uma redução de energia adicionada à peça pelo processo de soldadura se traduz em menor tamanho de grão na zona fundida;

- O aumento da energia adicionada facilitou a revelação da estrutura do grão nas soldaduras em tântalo e nióbio;

- Nas soldaduras em zircónio não foi possível revelar a estrutura do grão, mas sim a microestrutura em agulhas, similar à estrutura de Widmanstätten;

- Nas soldaduras em tântalo, o crescimento de grão em função da energia adicionada é representado por uma curva logarítmica; já para o nióbio a curva que melhor descreve essa evolução é uma curva exponencial;

- No caso do zircónio observou-se o engrossamento da microestrutura com o aumento da energia adicionada;

- No caso da soldadura TIG e LASER em tântalo, nióbio e zircónio observou-se um pico de dureza na camada superficial da zona fundida, devido provavelmente a contaminação da soldadura resultante de uma proteção insuficiente;

- Verificou-se que a espessura de contaminação rondava os 300 μm no caso do tântalo e os 200 μm para o nióbio;

- A deformação máxima admissível do tântalo é maior quanto menor for a energia adicionada pelo processo de soldadura. No caso do nióbio, uma redução da energia adicionada pela soldadura influencia positivamente a resistência à tração e a tensão de limite de elasticidade do material, já quanto à deformação máxima admissível não é

conclusivo. No caso do zircônio os ensaios de tração não permitem tirar conclusões sobre a influência da energia adicionada pelo processo de soldadura sobre cada um dos parâmetros;

-As soldaduras em zircônio apresentaram resistência à tração na ordem 500 MPa;

-As soldaduras em qualquer um dos três materiais apresentam excelente ductilidade;

-Nos ensaios de tração a fratura em tântalo, nióbio e do zircônio ocorreu respectivamente na zona afetada termicamente, na zona fundida e no metal base;

-A nível de corrosão, ficou evidente que tanto o tântalo como o nióbio apresentam uma fraca resistência ao ácido fluorídrico;

-No caso das soldaduras em zircônio, a introdução do ácido fluorídrico na mistura corrosiva resultou em maior resistência à corrosão do zircônio face à mistura anterior; que continha apenas ácido nítrico e ácido sulfúrico;

-No caso do zircônio, a maior parte da corrosão ocorreu na zona fundida.

Trabalhos futuros

Seria interessante em trabalhos futuros avaliar-se o grau de contaminação das soldaduras realizadas recorrendo para isso a uma análise química das soldaduras. Além disso poder-se-ia analisar as soldaduras com a microscopia eletrónica de transmissão (TEM) avaliando a existência de precipitados.

Dever-se ia realizar mais soldaduras laser, desta vez com uma gama superior de energias adicionadas, vendo se aumentando a energia específica se traduz também num acentuado crescimento de grão.

Por fim, haveria interesse em tentar perceber se foi efetivamente a introdução do ácido fluorídrico que melhorou a resistência à corrosão do zircônio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Totalmateria.com, 2017, “Welding of Reactive and Refractory Metals.” Retrieved March 1, from <http://www.totalmateria.com/Article50.htm>
- [2] M. Bexigaa, A. Tavaresa, F. Melo, A. Loureiro. (2015). Effect of heat input on microstructure and strength of welds in tantalum and niobium alloys.
- [3] N. C. Cole; R. G. Gilliland; G. M. Slaughter. (1971). Weldability of Tungsten and Its Alloys.
- [4] Cardonne, S. M., Kumar, P., Michaluk, C. A., & Schwartz, H. D. (1995). “Tantalum and its alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*”, 13(4). [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(95\)94023-R](https://doi.org/10.1016/0263-4368(95)94023-R)
- [5] Rolo, N., Jesus, A. De, Loureiro, R., & Bexiga, M. (2015). “*Procedimentos de soldadura de materiais exóticos*”.
- [6] Grill, A. (1981). “Effect of current pulses on the temperature distribution and microstructure in TIG tantalum welds”. *Metallurgical Transactions B*, 12(1), 187–192. <https://doi.org/10.1007/BF02674772>
- [7] Grill, A. (1981). Effect of Arc Oscillations on the Temperature Distribution and Microstructure in GTA Tantalum Welds, 12(December).
- [8] Grevey, D., Vignal, V., Bendaoud, I., Erazmus-Vignal, P., Tomashchuk, I., Daloz, D., & Sallamand, P. (2015). “Microstructural and micro-electrochemical study of a tantalum-titanium weld interface”. *Materials and Design*, 87, 974–985. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.074>
- [9] Hossick-Schott, J., Reiterer, M., Heffelfinger, J., Hintz, M., Ringle, M., Levina, I., & Gaffney, K. (2013). “Latent cracking of tantalum-titanium welds due to hydrogen embrittlement”. *Jom*, 65(5), 625–629. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0582-7>
- [10] Totalmateria.com. Refractory Metals: Niobium, Molybdenum and Rhenium: Total Materia Article; Retrieved March 6, (2017), from <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&LN=PT&NM=123>
- [11] Kirchgessner, J. L. (1984). “Forming and welding of niobium for

superconducting cavities.”

[12] Torkamany, M. J., Malek Ghaini, F., Poursalehi, R., & Kaplan, A. F. H. (2016). “Combination of laser keyhole and conduction welding: Dissimilar laser welding of niobium and Ti-6Al-4V”. *Optics and Lasers in Engineering*, 79, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2015.11.001>

[13] Lathabai, S., Jarvis, B. L., & Barton, K. J. (2008). “Keyhole gas tungsten arc welding of commercially pure zirconium”. *Science and Technology of Welding and Joining*, 13(6), 573–581.

[14] P. De, & Gtaw, T. I. G. (2000). “Processo de Soldagem TIG - GTAW.”

[15] Apolina, Â. R., Pereira, I. M., & Modenesi, P. J. (2000). “TIG welding with single-component fluxes,” 99, 260–265.

[16] Altino J. R. Loureiro, Processos especiais de soldadura (pdf), (consultado a 24/07/2017)

[17] Vilas, J. P. M. Junqueiro, Alfredo Barbosa, António A. Fernandes (2013). Otimização de Parâmetros em Soldadura Laser Quantal SA.

[18] Science, M., & Engineering, M. (1995). Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials, 43(2).

[19] Ralston, K. D., Birbilis, N., & Davies, C. H. J. (2010). Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scripta Materialia*, 63(12), 1201–1204. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.035>

[20] Robin, A. (1997). Corrosion Behavior of Niobium , Tantalum and their Alloys in Boiling Sulfuric Acid Solutions, 15, 317–323.

[21] Robin, A. (2003). Corrosion behaviour of tantalum in sodium hydroxide solutions, 37–42.

[22] Corrosion Resistance of Zircadyne Alloys In Specific Media Hydrochloric Acid. (consultado a 21/07/2017) http://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr_Zirconium-Corrosion-Info.pdf

APÊNDICE A

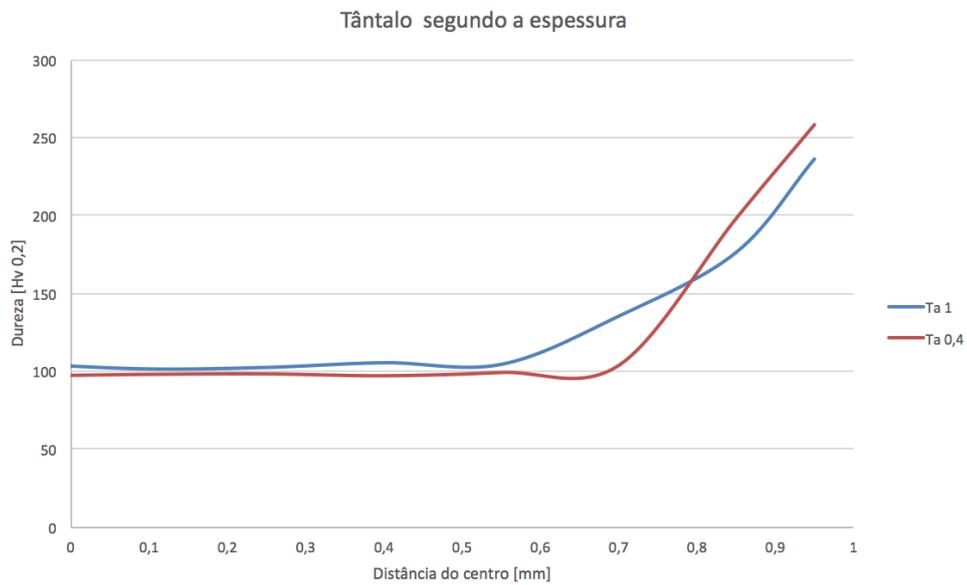


Figura A. 1 - Avaliação da espessura de contaminação do tântalo, através da dureza

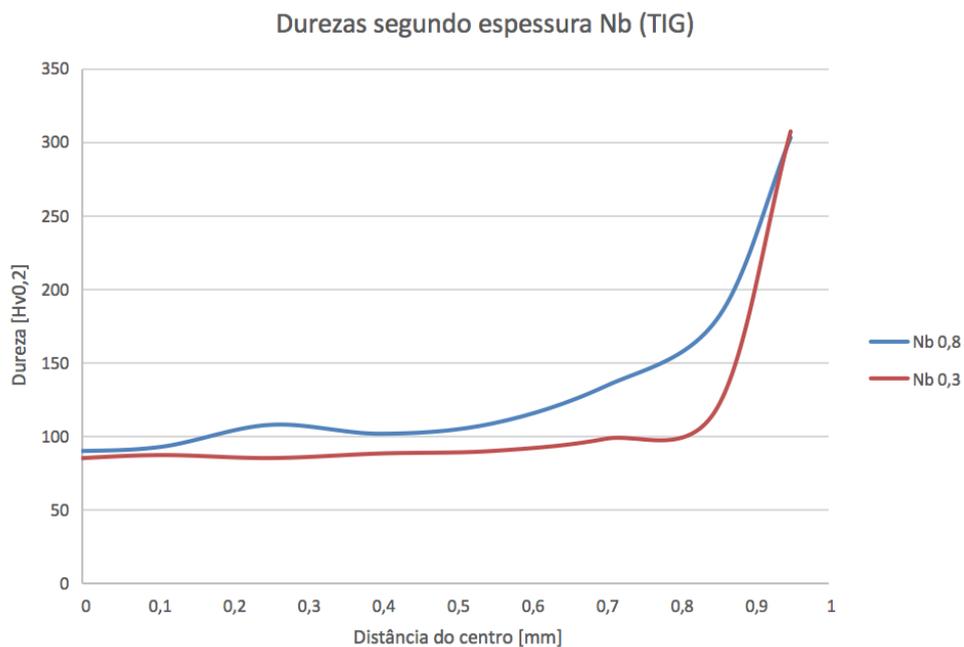


Figura A. 2 - Avaliação da espessura de contaminação do nióbio, através da dureza