

Marcello Ferrari

**DESENVOLVIMENTO DE UMA TÉCNICA APROPRIADA
PARA A SOLDAGEM TIG DE JUNTAS DE NIÓBIO
METÁLICO.**

Monografia apresentada ao Programa de Educação Continuada em Engenharia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para conclusão de curso de Especialização.

São Paulo

Março / 2013

Marcello Ferrari

Engenheiro de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie

Escola de Engenharia, 2009

**DESENVOLVIMENTO DE UMA TÉCNICA APROPRIADA
PARA A SOLDAGEM TIG DE JUNTAS DE NIÓBIO
METÁLICO.**

Monografia apresentada ao Programa de Educação Continuada em Engenharia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para conclusão de curso de Especialização.

Área de Concentração:
Engenharia da Soldagem

Orientador:
Prof.º Dr.º Sérgio Duarte Brandi

São Paulo

Março / 2013

*"Através da dúvida chegamos ao questionamento e através do
questionamento chegamos à verdade"*

Pierre Abelárd

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe

AGRADECIMENTOS

À minha mãe por tudo e a minha esposa Cláudia pelo apoio.

Agradeço a Deus por não tirar os obstáculos da minha vida, mas sim me dando força para superá-los.

Ao Prof.^o Dr.^o Sérgio Duarte Brandi que me ajudou decisivamente na realização deste trabalho.

À Multialloy Metais e Ligas Especiais, em especial aos Engenheiros Ari Tereran e César Santaella, por proporcionar as condições necessárias, técnicas e materiais, para que este trabalho fosse realizado.

Ao Soldador Josué Lauro de Santana, por ter soldado as peças de testes.

Ao mestrando da Escola Politécnica da USP, Dany Michell Andrade Centeno pela execução das micrografias.

A todos aqueles que algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

Tecnólogo Mecânico modalidade Processos de Produção pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo – FATEC-UNESP (2000); Engenheiro de Materiais modalidade Materiais Metálicos pela Escola de Engenharia Mackenzie (2009); Inspetor de Soldagem Nível 2 qualificado pela Fundação Brasileira de Tecnologia da Soldagem FBTS – SNQC IS2931N2. Atuação e experiência nos segmentos de metalurgia, mecânica pesada, siderurgia e petróleo. Coordenação de equipes e projetos. Vivência em departamentos de engenharia, laboratório, chão-de-fábrica e acompanhamento de obras em campo.

Engenheiro de Soldagem Sênior na empresa Prensas Schuler S/A. Diadema, SP.

RESUMO

O nióbio metálico é um material adequado para diversas aplicações industriais que envolvam meios corrosivos formados por soluções ácidas onde se destaca o ácido nítrico. Muitos componentes fabricados em nióbio para tais aplicações são soldados e assim é fundamental conhecer o comportamento deste material durante a soldagem. Diante da grande reatividade do nióbio com certos gases em altas temperaturas e a consequente formação de fases intermetálicas que provocam uma considerável fragilização, a soldagem desse material constitui-se um desafio. Outra dificuldade na soldagem do nióbio é o exagerado crescimento de grão que ocorre na zona fundida e na zona afetada pelo calor, o que reduz as propriedades mecânicas da junta. Este trabalho simula diversas condições de soldagem em peças de testes com o objetivo de se desenvolver uma técnica de soldagem TIG apropriada para este material. Ensaios de dobramento e microtureza em conjunto com a técnica metalográfica – macrografia e micrografia foram executadas. O exagerado crescimento de grão foi comprovado através da técnica metalográfica. Em uma peça de testes que foi soldada propositalmente com proteção gasosa deficiente, foi evidenciada a contaminação com intersticiais através de testes de microtureza e análise micrográfica. Posteriormente foi soldada uma nova peça de testes, de forma autógena e com baixo aporte de calor, em uma câmara com atmosfera inerte de argônio onde foi evidenciado o sucesso da aplicação da técnica correta na soldagem TIG de juntas de nióbio metálico.

ABSTRACT

Niobium is a metallic material suitable for various industrial applications which involve corrosive media formed from acid solutions where the nitric acid stands out. Many components made of niobium for such applications are welded and thus is essential to understand the behavior of this material during welding. Due to the greater reactivity of the niobium with certain gases at high temperatures and subsequent formation of intermetallic phases which cause a considerable weakening, the welding of the material is to be a challenge. Another difficulty in welding of niobium is its exaggerated grain growth that occurs in the fused area and heat-affected zone which reduces the mechanical properties of the joint. This study simulates various welding conditions in coupons of testing with the goal of developing a TIG welding technique suitable for this material. Bending and micro-hardness tests in conjunction with the metallographic technique - macrograph and micrographs were performed. The exaggerated grain growth was confirmed by metallographic technique. In a coupon of tests which was purposely welded with deficient shielding gas, it showed the interstitial contamination by micro-hardness testing and micrographic analysis. Later it was welded a new coupon of tests, without filler metal and with low heat input, in a chamber with inert argon atmosphere where it was evidenced the successful application of correct technique in TIG welding for joints in metallic niobium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Trocador de calor com <i>lining</i> de nióbio	2
Figura 1.2 – Alguns tipos de termopoços	3
Figura 1.3 – Exemplo de termopoço onde o flange é soldado no corpo	4
Figura 2.1 – Minério Columbita-Tantalita	6
Figura 2.2 – Mina de extração de nióbio da CBMM em Araxá - MG.....	10
Figura 2.3 – Lista de Nobreza Termodinâmica.	12
Figura 2.4 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb – H ₂ O.	13
Figura 2.5 – Curva de iso-corrosão do Nb e outros materiais em soluções de ácido sulfúrico.	16
Figura 2.6 – Principais aplicações do nióbio.....	21
Figura 2.7 – Nucleação de um cristal a partir de um líquido.....	28
Figura 2.8 – Processo de nucleação epitaxial.....	30
Figura 2.9 – Eficiência de arco em diversos processos de soldagem.....	32
Figura 2.10 – Sistema de coordenadas (x,y,z) movendo-se com a fonte de calor	34
Figura 2.11 – Transferência de calor bidimensional na soldagem de peças finas	35
Figura 2.12 – Função modificada de Bessel, de segunda espécie e ordem zero	36
Figura 2.13 – Resultados calculados da condução de calor conforme equação de Rosenthal	37

Figura 2.14 – Resultados calculados de condução de calor similares as mostradas na Figura 2.13.....	38
Figura 2.15 – Crescimento de grão em uma solda de molibdênio feita pelo processo EBW.....	40
Figura 2.16 – Crescimento de grão na ZAC	42
Figura 2.17 – Processo TIG (GTAW).....	44
Figura 2.18 – Tocha TIG e detalhe dos seus componentes	45
Figura 2.19 – Dispositivo improvisado para tocha TIG para aumentar a área de proteção gasosa	46
Figura 2.20 – Dispositivos para tochas TIG disponíveis no mercado	46
Figura 2.21 – Detalhe da vareta contaminada na sua extremidade.....	47
Figura 2.22 – Câmara de soldagem à vácuo com posterior injeção de gás inerte para processos manuais	48
Figura 4.1 – Corpos-de-Prova para ensaio macrográfico removidos da PT-01 conforme ASME IX, QW-462.4 (c).....	58
Figura 4.2 – Método de ensaio de dobramento das PT-01 e PT-04	59
Figura 4.3 – Corpos de prova removidos da PT-03 por meio de corte com jato d'água.....	60
Figura 4.4 – Localização dos pontos de medição de microdureza Vickers.....	61
Figura 4.5 – Localização das regiões analisadas nas micrografias da PT-03....	62
Figura 4.6 – Sistema de soldagem em câmara com atmosfera inerte. Visão geral dos equipamentos e acessórios.....	63
Figura 4.7 – Sistema de soldagem em câmara com atmosfera inerte em funcionamento. Peça sendo soldada.....	63

Figura 5.1 – Macrografia da PT-01	65
Figura 5.2 – Macrografia da PT-01. Vista ampliada da região da solda.....	65
Figura 5.3 – Vista ampliada da fratura na junta soldada da PT-02	67
Figura 5.4 – Raiz da junta soldada da PT-03.....	70
Figura 5.5 – Junta soldada da PT-03. Gráfico microdureza x distância	72
Figura 5.6 – Microestrutura do metal de base, PT-03, região (5).....	74
Figura 5.7 – Microestrutura da região de transição metal de base – ZAC, PT-03, regiões (3 e 4)	75
Figura 5.8 – Microestrutura da região da ZAC, PT-03, região (2).....	75
Figura 5.9 – Microestrutura da região de transição da ZAC – ZF, PT-03, regiões (1 e 2)	76
Figura 5.10 – Microestrutura da região da ZF, PT-03, região (1)	76
Figura 5.11 – Microestrutura da região da ZF, PT-03, região (1)	77
Figura 5.12 – Região da junta soldada após dobramento da PT-04	79
Figura 5.13 – Detalhe de uma junta soldada chapa x tubo de nióbio após consolidação da técnica.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais características e propriedades do nióbio.....	7
Tabela 2.2 – Dados de corrosão do Nb em meios aquosos.	15
Tabela 2.3 – Comparaçao qualitativa da resistêcia à corrosão do Nb com Zr, Ta e Ti em diferentes meios.	18
Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas do nióbio.....	26
Tabela 2.5 – Classificação do gás quanto a pureza.....	51
Tabela 4.1 – Valores do Certificado de Análise Química, em ppm, do lingote de nióbio e do tubo..	54
Tabela 4.2 – Comparativo entre o argônio SG-A e o ARCAL 1.	55
Tabela 4.3 – Dimensões das Peças de Testes.	56
Tabela 4.4 – Parâmetros de soldagem das Peças de Teste..	57
Tabela 5.1 – Valores encontrados de microdureza HV – carga 50 g, PT-03....	71

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

AC	Alternate Current
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWS	American Welding Society
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CP	Corpo de Prova
DCEN	Direct Current Electrode Negative
DCEP	Direct Current Electrode Positive
EBW	Electron Beam Welding
EDE	Energia de Defeito de Empilhamento
FBTS	Fundação Brasileira de Tecnologia da Soldagem
GMAW	Gas Metal Arc Welding
GTAW	Gas Tungsten Arc Welding
IACS	International Annealed Copper Standard
IF	Interstitial Free
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LBW	Laser Beam Welding
PAW	Plasma Arc Welding

PT	Peça de Testes
SAW	Submerged Arc Welding
SMAW	Shielded Metal Arc Welding
SNQC	Sistema Nacional de Qualificação e Certificação
SHE	Standard Hydrogen Electrode
TF	Trabalho a Frio
ZAC	Zona Afetada pelo Calor
ZF	Zona Fundida

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
CURRICULUM VITAE	iv
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xi
SUMÁRIO	xiii
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	5
2.1 Nióbio.	5
2.1.1 Histórico.	5
2.1.2 Descrição e Propriedades Físicas.	6
2.1.3 Minérios, Ocorrência, Processamento e Preparação.	9
2.1.4 Resistência à Corrosão.	11
2.1.5 Aplicações.	19
2.2 Aspectos da Metalurgia Física do Nióbio.	25
2.2.1 Deformação Plástica e Encruamento.	22
2.2.2 Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão.	24
2.2.3 Conformação Mecânica do Nióbio.....	25
2.3 Aspectos da Metalurgia de Soldagem do Nióbio.	27
2.3.1 Solidificação.	27
2.3.2 Transferência de Calor na Soldagem do Nióbio.....	30
2.3.3 Crescimento de Grão.	40
2.4 Soldagem do Nióbio.	42
2.4.1 Processos.....	42
2.4.2 Emprego dos Processos de Soldagem.	43
2.4.3 Influência dos Gases de Proteção.	49
3. OBJETIVOS.....	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS.	53
4.1 Materiais.....	53
4.1.1 Metais de Base.	53
4.1.2 Consumíveis.....	55
4.2 Métodos.	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	64
5.1 Peça de Testes 01 (PT-01).....	64
5.2 Peça de Testes 02 (PT-02).....	67

5.3 Peça de Testes 03 (PT-03).....	69
5.3.1 Microdureza.....	71
5.3.2 Micrografias.....	73
5.4 Peça de Testes 04 (PT-04).....	77
6. CONCLUSÕES.....	80
<i>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</i>	81
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.

A corrosão pode ser definida basicamente como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica entre este e o meio ambiente. Nas indústrias químicas esse fenômeno é bastante significativo e constitui-se em um problema que resulta em perdas econômicas expressivas. Sendo assim, torna-se necessário o desenvolvimento constante de novos materiais que possuam melhor desempenho diante de condições cada vez mais severas.

Os chamados metais reativos, onde se destacam o titânio, o zircônio, o nióbio e o tântalo, atualmente possuem emprego industrial corrente, embora seus custos sejam ainda extremamente elevados. Tais materiais são considerados reativos, pois possuem grande afinidade com alguns gases, onde se destaca o oxigênio, mas também o nitrogênio e o hidrogênio presentes no ar atmosférico e também o dióxido de carbono e hidrocarbonetos. Essa afinidade é ainda maior quando esses metais encontram-se a altas temperaturas, onde se tornam altamente reativos. Por um lado, isso se constitui em um fato positivo pois a grande afinidade por oxigênio, favorece a passivação quase que instantânea destes materiais, onde o filme de óxidos formados é consideravelmente mais resistente do que o filme passivador formado nos aços inoxidáveis e no alumínio. Por outro lado, essa afinidade é ainda maior quando esses metais encontram-se em altas temperaturas, onde tornam-se extremamente reativos com a formação de fases intermetálicas que fragilizam consideravelmente esses materiais [1, 2]. De qualquer modo, a temperatura

ambiente e a certas temperaturas, mesmo altas, esses metais apresentam extraordinária resistência à corrosão nos mais diversos meios.

A principal característica do nióbio em soluções aquosas é a sua habilidade em formar um filme altamente estável, resistente, fino e aderente fazendo do nióbio um material adequado para aplicações industriais onde envolvam meios corrosivos formados por soluções alcalinas e alguns ácidos destacando-se o ácido nítrico onde o nióbio é tão resistente quanto o tântalo, tanto na temperatura ambiente quanto em altas [3] .

Portanto, o nióbio pode ser empregado na fabricação de componentes tais como recipientes, telas, placas, componentes para reatores nucleares, termopoços, entre outros. A Figura 1.1 mostra um exemplo de equipamento onde o nióbio é empregado em forma de "lining", uma espécie de encamisamento cujo objetivo é reduzir os custos baseando-se no fato que a corrosão é um fenômeno superficial e assim apenas o material de contato deve possuir resistência ao meio corrosivo.

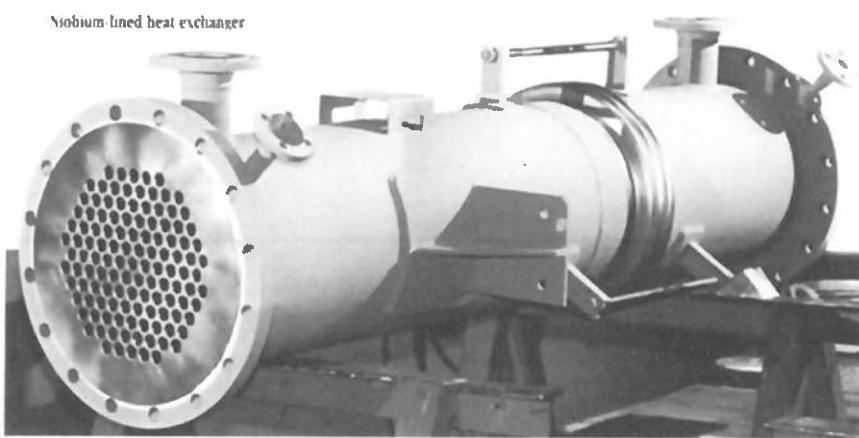


Figura 1.1 – Trocador de calor com *lining* em nióbio. ref. [4]

Deste modo, em diversas situações, é possível o emprego de um material estrutural, de baixo custo, mas que resista às solicitações mecânicas, revestido com outro material que possuam as propriedades desejadas na superfície. A fabricação de tais componentes muitas vezes envolve de algum modo a soldagem. Uma importante aplicação da soldagem do nióbio é na fabricação de termopoços destinados as indústrias químicas, principalmente em torres e reatores. A função destes termopoços é a de acomodar e proteger os termopares destinados ao controle de temperatura do processo. A Figura 1.2 mostra alguns tipos de termopoços fabricados em nióbio.



Figura 1.2 – Alguns tipos de termopoços. ref. [5]

Com a soldagem é possível a junção de um flange com o corpo, economizando-se um material de custo extremamente elevado. A Figura 1.3 mostra um projeto de termopoço fabricado através da soldagem.

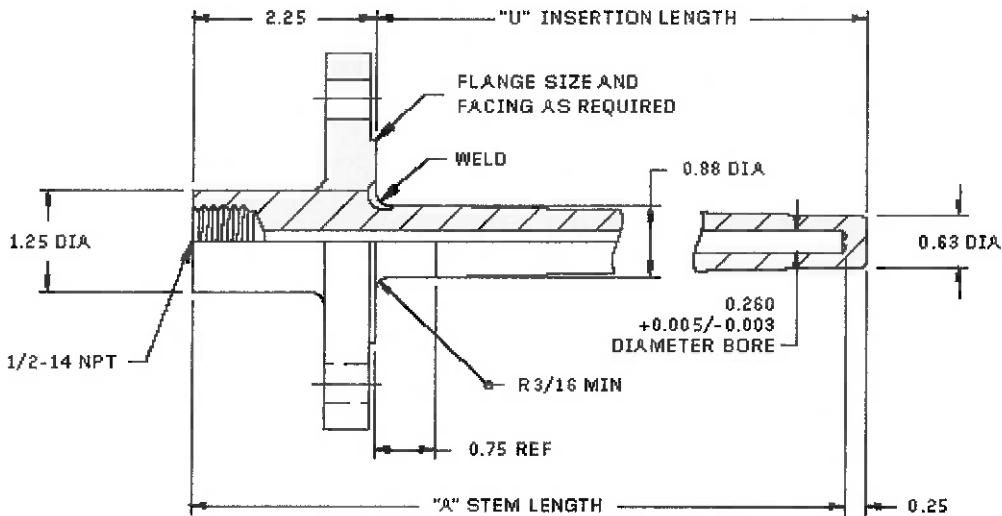


Figura 1.3 – Exemplo de termopoço onde o flange é soldado no corpo [6].

Devido ao seu alto ponto de fusão, o nióbio além de ser um metal reativo, pode ser classificado também como refratário. A soldagem dos materiais refratários possui uma característica peculiar não desejada: o exagerado crescimento do grão em determinadas condições. Isso implica em uma considerável redução da tenacidade destes materiais principalmente na ZAC [2,7]. Assim, diante da grande reatividade do nióbio nas temperaturas próximas ao ponto de fusão somada ao excessivo crescimento de grão, a soldagem deste metal constitui-se um grande desafio. Portanto, o estudo detalhado do comportamento deste material durante a soldagem é de fundamental importância para o desenvolvimento de procedimentos adequados que permitam a obtenção de juntas soldadas resistentes com confiabilidade e que atendam as especificações de projeto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1 NIÓBIO

2.1.1 HISTÓRICO.

Em 1801, o nióbio foi descoberto pelo químico inglês Charles Hatchett em um mineral que tinha sido enviado para a Inglaterra há mais de um século antes pelo então primeiro governador do estado de Connecticut nos EUA e, para homenagear o país de origem, Hatchett chamou o mineral de *columbita* e o elemento descoberto de *columbium* com o símbolo Cb [2]. Em 1844 Heinrich Rose, químico alemão, provou que o minério columbita continha na verdade dois elementos distintos: columbium que ele chamou de nióbio e tântalo [8].

A Fotografia 2.1 mostra o minério columbita-tantalita.

Em 1865 Marignac mostrou que o tântalo e o nióbio podiam ser separados pela diferença de solubilidade entre o heptafluorotantalato de potássio e o niobato.

O metal nióbio foi preparado pela primeira vez em 1864 por Blomstrand que reduziu o pentacloreto de nióbio, NbCl₅, através do aquecimento deste em uma atmosfera de hidrogênio [2,8]. O nióbio puro foi produzido pela primeira vez em 1907 por von Bolton e sua produção industrial data de 1928.



Figura 2.1 –Minério columbita-tantalita. ref. [9]

O nome nióbio foi adotado em 1949 na Conferência da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) ocorrida em Amsterdã após 100 anos de controvérsias. Atualmente, o nome nióbio está amplamente difundido embora ainda grande parte dos metalurgistas e dos produtores norte-americanos insiste em chamar o metal pelo nome americano, *Columbium*, e com o símbolo Cb.

2.1.2 DESCRIÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICAS.

Nióbio, símbolo Nb, é o segundo elemento do grupo V da tabela periódica. Tântalo pertence ao mesmo grupo do Nióbio sendo que as propriedades químicas e físicas entre os dois elementos são similares a ponto

deles sempre ocorrerem juntos nos minérios. Algumas das propriedades físicas dos Nióbio estão listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Principais características e propriedades do nióbio [2,8,10]

Características e Propriedades	
Nome, Símbolo, Número Atômico	Nióbio, Nb, 41
Série Química	Metal de Transição
Isótopo Estável	Nb-93
Densidade	8570 kg/m ³
Massa Atômica	92,90638 u
Raio Atômico	1,47 Å
Raio Covalente	1,34 Å
Eletronegatividade (Pauling)	1,6
Estrutura Cristalina	Cúbica de Corpo Centrado
Ponto de Fusão	2750 K (2468°C)
Ponto de Ebulição	5017 K (4927°C)
Entalpia de Fusão	30 kJ/mol
Entalpia de Vaporização	689,9 kJ/mol
Calor Específico	265 J/ (kg.K)
Coeficiente de Expansão Linear por °C	6,8 – 7,0 x 10E-6
Condutividade Térmica	53,7 W/ (m.K)
Resistividade Elétrica (μΩ.cm)	13,2 – 14,8
Condutividade Elétrica por Volume (%IACS)	13,3
Potencial de Ionização (1.º potencial)	652,1 kJ/mol
Absorção Térmica de Nêutrons (barns)	1,1

Unidades do SI & CNTP, salvo indicação contrária.

Os metais cujos pontos de fusão situam-se acima de 2000°C são chamados de refratários. Assim, devido ao alto ponto de fusão do Nióbio, este pode ser considerado um metal refratário apesar de sua aplicabilidade prática se limitar a temperaturas moderadamente baixas em meios oxidantes por ser facilmente degradado nestes [8].

A superfície de fratura do Nióbio é branca e brilhante mas adquire uma coloração acinzentada semelhante ao aço quando ocorre a formação da camada de óxido superficial. O nióbio puro é bastante dúctil e pode ser laminado a frio e finas folhas de até 0,01 mm de espessura sem necessidade de aquecimento ou recozimento intermediário [2,10].

Nióbio não é atacado pelo ar atmosférico a temperatura ambiente. A oxidação começa com a formação de um filme iridescente quando é aquecido de 200 a 300°C. Rápida oxidação inicia-se a partir de temperaturas superiores a 500°C com a formação de Nb_2O_5 [8].

As propriedades físicas e mecânicas do Nb dependem fortemente da pureza do metal, sendo esta relacionada principalmente com a presença de elementos intersticiais, como O, N, C e H. O nióbio possui uma característica notável em absorver gases como o hidrogênio, nitrogênio e oxigênio a altas temperaturas. Mesmo a presença de pequenas quantidades destes elementos afetam de modo considerável as propriedades mecânicas e elétricas do metal. A absorção do hidrogênio a baixas temperaturas é pequena sendo que a taxa máxima ocorre a aproximadamente 360°C onde há a formação de hidretos como o NbH o que fragiliza consideravelmente o metal. Esse hidrogênio pode

ser retirado através de um aquecimento em vácuo a temperaturas acima de 600°C onde então se tem as propriedades mecânicas restauradas. A temperaturas superiores a 600°C o nióbio absorve nitrogênio com a formação de nitretos tal como o NbN que apresenta ponto de fusão de 2300°C. Em temperaturas na faixa de 1200 a 1400°C o nióbio interage com o carbono formando carbonetos duros e refratários como o NbC com ponto de fusão de 3500°C [2,8,10].

2.1.3 MINÉRIOS, OCORRÊNCIA, PROCESSAMENTO E PREPARAÇÃO.

O nióbio é um metal relativamente raro na crosta terrestre com uma abundância de aproximadamente 20 mg/kg. [2]. Entretanto as reservas conhecidas são suficientes para atender uma demanda por mais de dois séculos diante dos níveis projetados de consumo. Por ser muito reativo com o oxigênio nunca é encontrado livre na natureza, mas sim na forma de compostos sendo que o mineral associado a carbonatitas, pirocloro tantalita $[(\text{Na},\text{Ca})_2 (\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2 \text{O}_4 (\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ é o mais disponível. As maiores reservas de nióbio do mundo são encontradas no Brasil sendo o país responsável por aproximadamente 91% da oferta no cenário mundial. A Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) é a empresa mais relevante na extração e produção do nióbio neste cenário operando desde a mina até a produção de produtos de alto valor agregado como o óxido, ligas FeNb e nióbio metálico.

A sede da empresa e a maior mina de nióbio do mundo encontram-se localizada na cidade de Araxá – MG. A Figura 2.2 mostra uma visão aérea panorâmica da mina de extração de nióbio da CBMM em Araxá – MG. De todo o nióbio produzido no Brasil, apenas 10% é empregado no mercado interno enquanto que o restante é destinado a exportação. Destes 10% relativos ao consumo interno , 75% do nióbio consumido destina-se aos aços microligados [2,3].



Figura 2.2 – Mina de extração de nióbio da CBMM em Araxá - MG. [11]

A obtenção do nióbio basicamente inicia-se com o processo de beneficiamento e posterior concentração do minério bruto. Em seguida tal

concentrado é reduzido em moinhos seguido de uma operação onde o material é dissolvido em uma mistura de ácido fluorídrico e sulfúrico. Essa dissolução produz respectivamente uma solução aquosa de tântalo e nióbio cuja separação é feita por meio de extração líquido-líquido através de um solvente orgânico adequado. Após algumas etapas de processamento químico chega-se ao pentóxido de nióbio anidro (Nb_2O_5) que é empregado para a obtenção do nióbio metálico sendo esse obtido através da redução aluminotérmica do óxido [2].

2.1.4 RESISTÊNCIA A CORROSÃO.

O nióbio (Nb) é um metal não nobre, na lista de nobreza termodinâmica [12] ele situa-se abaixo de vários materiais. O mesmo ocorre com o tântalo. Contudo em termos práticos, ambos os elementos ocupam posições de destaque situando-se abaixo do ródio e superior à platina e ao próprio ouro. A lista de nobreza termodinâmica é apresentada na Figura 2.3 ilustrando tais comentários. A excelente resistência à corrosão do Nb em diversos meios é atribuída, pela literatura, à presença de um filme superficial de óxido estável (Nb_2O_5), protetor e fortemente aderente que se forma instantaneamente ao ar ou em presença de umidade [13, 14]. Esse filme possui características bastante protetoras e fortemente aderentes cujo mecanismo de formação é semelhante ao encontrado nos aços inoxidáveis.

Metais Nobres		Metais Não-Nobres	
1	Ouro	Ródio	1
2	Iridio	Niôbio	2
3	Platina	Tântalo	3
4	Ródio	Ouro	4
5	Rutênio	Iridio	5
6	Paládio	Platina	6
7	Mercúrio	Titânio	7
8	Prata	Paládio	8
9	Ósmio	Rutênio	9
10	Selênio	Ósmio	10
11	Telúrio	Mercúrio	11
12	Polônio	Gálio	12
13	Cobre	Zircônio	13
14	Tecnécio	Prata	14
15	Bismuto	Estanho	15
16	Antimônio	Cobre	16
17	Arsênio	Hafnio	17
18	Carbono	Berílio	18
19	Chumbo	Alumínio	19
20	Rhênio	Índio	20
21	Níquel	Cromo	21
22	Cobalto	Selenio	22
23	Tálio	Tecnécio	23
24	Cádmio	Telúrio	24
25	Ferro	Bismuto	25
26	Estanho	Polônio	26
27	Molibdênio	Tungstênio	27
28	Tungstênio	Ferro	28
29	Germânia	Níquel	29
30	Índio	Cobalto	30
31	Gálio	Antimônio	31
32	Zinco	Arsênio	32
33	Niôbio	Carbono	33
34	Tântalo	Chumbo	34
35	Cromo	Rênio	35
36	Vanádio	Cádmio	36
37	Manganês	Zinco	37
38	Zircônio	Molibdênio	38
39	Alumínio	Germânia	39
40	Hafnio	Vanadio	40
41	Titânio	Magnésio	41
42	Berílio	Tálio	42
43	Magnésio	Manganês	43
Metais Não-Nobres		Metais Não-Nobres	
A		B	
Nobreza Termodinâmica		Nobreza Termodinâmica	
Imunidade		Imunidade e Passivação	

Figura 2.3 – Lista de Nobreza Termodinâmica. Adaptado de [12]

A Figura 2.4 mostra o diagrama de Pourbaix do sistema Nb-H₂O. Este diagrama representa as condições de estabilidade termodinâmica e seus derivados que possam existir na presença de água e soluções aquosas livres de substâncias capazes de formarem complexos solúveis ou compostos insolúveis com o Nb.

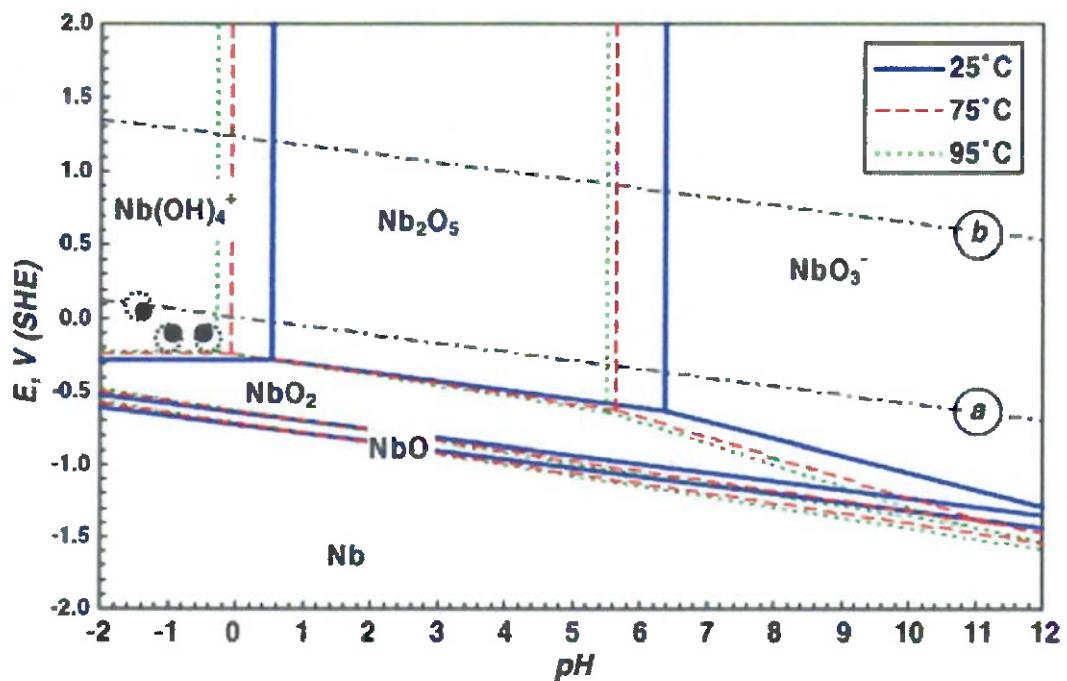


Figura 2.4 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O. [15]

Verifica-se a formação dos óxidos NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ de acordo com as seguintes reações :





Os óxidos NbO e o NbO₂ são instáveis em água e em soluções aquosas, já o Nb₂O₅ apresenta estabilidade termodinâmica em presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas, podendo ser atacado por ácido fluorídrico concentrado formando complexos fluorados ou oxifluorados.

A região de estabilidade do monóxido de nióbio (NbO) no diagrama de equilíbrio para o sistema água-nióbio, a 25°C, mostra a instabilidade termodinâmica deste óxido em presença de água ou em soluções ácidas, básicas e neutras. Em soluções com qualquer pH, NbO tende a decompor a água com evolução de hidrogênio, ocorrendo a oxidação do óxido, formando, assim, dióxido de nióbio (NbO₂). Esta substância formada apresenta estabilidade abaixo da linha (a), conforme se observa na Figura 2.4, porém em presença de solução aquosa em qualquer pH, a 25°C, se observa certa instabilidade do mesmo, ocorrendo novamente a decomposição de água, sofrendo oxidação formando pentóxido de nióbio (Nb₂O₅).

Em soluções de carbonatos alcalinos e em álcalis a altas temperaturas o Nb₂O₅ transforma-se em niobatos e poliniobatos, com a fórmula geral MNbO₃ (onde M representa um radical de metal monovalente). O niobato quando oxidado por peróxido de hidrogênio é convertido a perniobato (M₃NbO₈) [14].

O diagrama de equilíbrio do sistema água-nióbio, a 25°C, demonstra que o pentóxido de nióbio é uma substância termodinamicamente estável, em presença de água, soluções de ácidos não complexos, alcalinas e neutras, todavia, o mesmo pode ser atacado por ácido hidrofluorídrico concentrado [14]. A Tabela 2.2 apresenta dados de corrosão do Nb em diferentes meios aquosos.

Tabela 2.2 – Dados de corrosão do Nb em meios aquosos [14].

Meio	Concentração (% em massa)	Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão mm / ano
Ácido sulfúrico	40	ebulação	0,5
Ácido Clorídrico	37	25	0,025
Ácido Nítrico	70	250	0,025
Ácido Fosfórico	85	88	0,125
Ácido Acético	5 – 99,7	ebulação	-
Ácido Oxálico	10	ebulação	1,25
Hidróxido de Sódio	1 - 40	25	0,125
Cloreto de Alumínio	25	ebulação	0,005
Bicarbonato de Potássio	10	ebulação	0,5
Cloreto de Sódio	Saturado e pH = 1	ebulação	0,025
Água do Mar	natural	ebulação	
Brometo	vapor	20	0,025
Peróxido de hidrogênio	30	ebulação	0,5

O Nb é resistente a muitos ácidos minerais e orgânicos a todas as concentrações abaixo de 100°C, exceto ácido fluorídrico. Apresenta boa resistência em condições oxidantes, é completamente resistente a ácido nítrico a 70% em 250°C e mostra também bom desempenho em meios de ácido clorídrico e fosfórico. Em soluções de ácido sulfúrico, a baixas concentrações e à temperatura ambiente, o material demonstra boa resistência à corrosão, sendo que, a altas concentrações, ele pode se fragilizar. Em temperaturas elevadas, com concentração acima de 40%, o Nb é corroído rapidamente. A Figura 2.5 mostra a curva de iso-corrosão (0,13 mm/ano) do Nb e outros materiais em soluções de ácido sulfúrico.

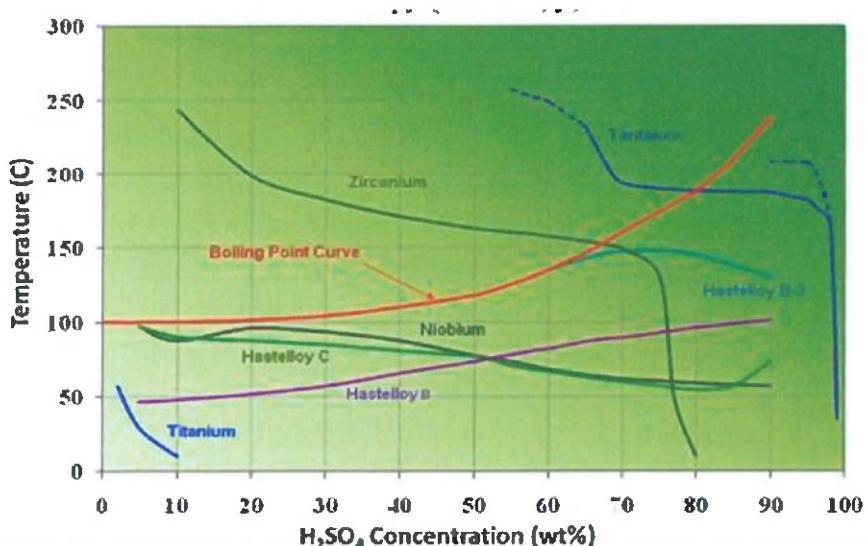


Figura 2.5 – Curva de iso-corrosão do Nb e outros materiais em soluções de ácido sulfúrico. [16]

Em soluções alcalinas, à temperatura ambiente, o Nb apresenta uma boa resistência, mas às altas temperaturas o material é atacado; em soluções concentradas o material sofrerá fragilização mesmo a temperaturas ambientes.

Soluções salinas não atacam, em geral, o Nb, exceto quando ocorre a hidrólise para formar álcalis. O material é resistente à solução de cloretos, mesmo na presença de agentes oxidantes, não é corroído em soluções de cloreto férrico 10% à temperatura ambiente e resiste ao ataque da água do mar.

O Nb é também resistente a outros meios incluindo brometos, banhos de cromo e peróxido de hidrogênio. O brometo aquoso é um meio altamente corrosivo a vários materiais, o Nb tem mostrado boa resistência à corrosão em meios de brometo gasoso e líquido, sendo utilizado para estocagem e transporte tanto do brometo líquido quanto do gasoso. O Nb é resistente ao ataque de vários metais líquidos (bismuto, gálio, lítio, mercúrio, sódio, potássio, urânio e zinco) a temperaturas relativamente altas. Excessivas quantidades de impurezas gasosas (oxigênio no meio líquido) reduzem esta resistência, tornando o material susceptível à corrosão. Na presença de oxigênio puro a 390°C o ataque é severo, causando a fragilização do material por difusão. A 350°C tem-se a reação do Nb com nitrogênio; a 300°C ele reage com vapor d'água, a 250°C com hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono. A 100°C o Nb é inerte a vários gases. A Tabela 2.3 compara qualitativamente o comportamento à corrosão do Nb com outros materiais (Zr, Ta e Ti) em diferentes meios.

Tabela 2.3 – Comparação qualitativa da resistência à corrosão do Nb com Zr,

Ta e Ti em diferentes meios [10, 14]

Meio	Níobio	Zircônio	Tântalo	Titânio
HCl	Regular	Excelente	Excelente	Ruim
H ₂ SO ₄	Regular	Bom	Excelente	Ruim
Oxidante sem Cl ⁻	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Oxidante com Cl ⁻	Excelente	Ruim	Excelente	Excelente
HNO ₃	Excelente	Excelente	Excelente	Bom
H ₂ O ₂	Bom	Excelente	Excelente	Bom
Ácido com F ⁻	Bom	Ruim	Ruim	Ruim
Ácido Acético	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
NaOH	Fragilização	Bom	Fragilização	Fragilização

O nióbio e tântalo têm boa resistência à corrosão em meios ácidos redutores, contrariamente ao Ti, e são também capazes de resistir a meios ácidos oxidantes. Em relação ao zircônio, o nióbio tem o comportamento frente à corrosão similar, sendo o primeiro mais resistente a meios alcalinos fortes, embora atacado por cloretos metálicos oxidados.

O nióbio é menos resistente que o tântalo em quase todos os meios, exceto naqueles contendo banhos com complexos de flúor, mas devido o seu menor custo e boa resistência à corrosão o Nb tem substituído o Ta quando possível.

2.1.5 APLICAÇÕES.

O nióbio encontra diversas aplicações nos mais variados segmentos, onde se destacam:

- tecnologia elétrica e do vácuo: o nióbio possui uma combinação de propriedades (alto ponto de fusão, alta emissividade, habilidade em absorver gases) que permite à aplicação em diversos componentes destinados a tecnologia elétrica e do vácuo.
- construção de equipamentos de processo: a resistência a corrosão do nióbio em ácidos e outros meios permite o emprego deste material em diversas aplicações nas indústrias químicas e de processamento como na fabricação de condensadores, aquecedores, revestimentos de vasos de pressão entre outros. Um dos mais comuns usos tem sido em condensadores e plantas de recuperação de ácido nítrico. O Nb também sendo muito usado na indústria farmacêutica, onde a alta resistência à corrosão é crítica [14].
- energia nuclear: o alto ponto de fusão, boa conformabilidade, resistência à corrosão, faz do nióbio um material adequado para diversas aplicações na área nuclear. Abaixo de 900°C quase não existe interação entre o nióbio e o urânio assim o nióbio pode ser utilizado como blindagem dos elementos de combustível nos reatores nucleares. O nióbio permite o emprego de metais líquidos utilizados em trocadores de calor primários, como o sódio, o lítio e o potássio visto que não há reação com esses elementos abaixo dos 600°C. Com o objetivo de se aumentar a vida útil dos elementos combustíveis, o urânio é ligado com aproximadamente 7% de Nb. A adição do nióbio visa a estabilização

do filme de óxido protetor do urânio e assim aumenta-se a resistência ao vapor d'água.

- produção de ligas duras e refratárias: o nióbio é componente de várias ligas refratárias utilizadas em turbinas de motores a jato e foguetes. As ligas de nióbio podem ser empregadas em temperaturas de até 1200°C. O nióbio também é componente de diversas ligas empregadas na fabricação de metais-duros destinados a usinagem. As ligas de Nb são bastante utilizadas na indústria aeroespacial (Nb-10Hf-1Ti, Nb-1Zr) e de supercondutividade (Nb-Ti, Nb₃Sn)

- produção de aços: como ferro-nióbio, o Nb é adicionado em aços microligados tipo IF destinados a fabricação de chapas finas para a indústria automobilística. É adicionado também em aços baixa liga e alta liga com destaque para os aços inoxidáveis. Nestes últimos temos os do tipo austeníticos estabilizados ao Nb.

- cerâmica fina: as lentes ópticas, os monocristais de niobato de lítio, os catalisadores, capacitores entre outros consomem óxido de Nb de altíssima pureza.

Potenciais aplicações são hoje consideradas em ambientes contendo brometos, banhos galvânicos de cromo e peróxido de hidrogênio.

A Figura 2.6 resume as principais aplicações do nióbio.

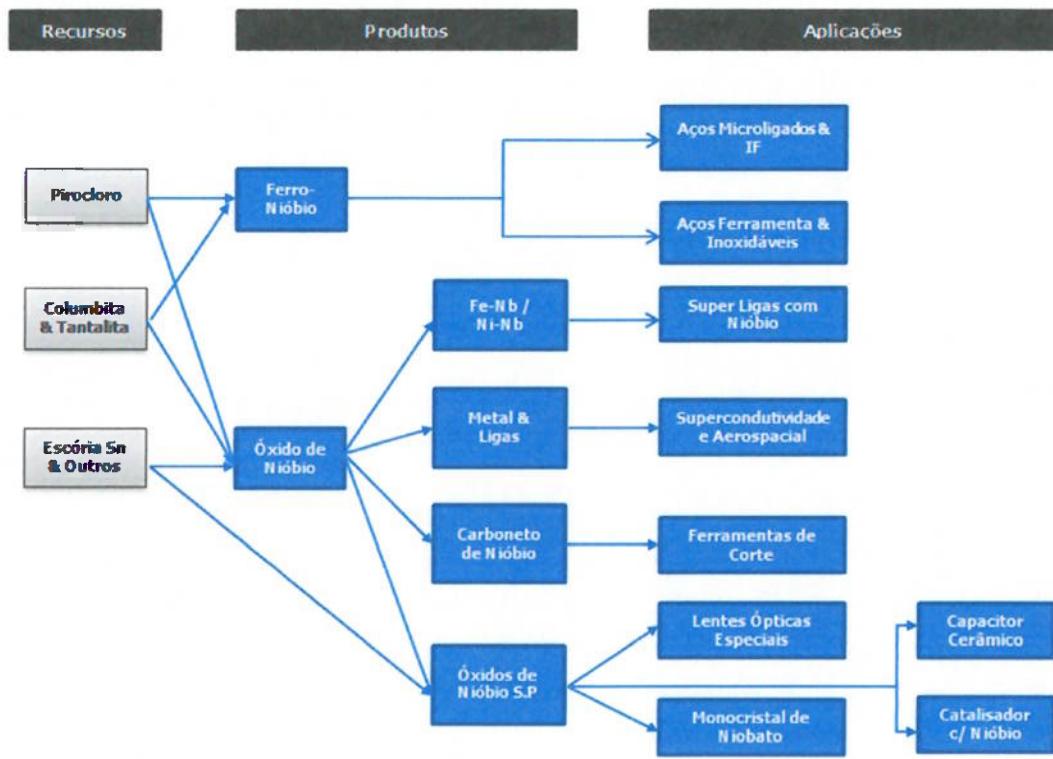


Figura 2.6 – Principais aplicações do Nb. [14]

2.2 ASPECTOS DA METALURGIA FÍSICA DO NIÓBIO

2.2.1 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA E ENCRUAMENTO

Os materiais podem estar sujeitos a dois tipos de deformação: elástica e plástica. Esta última é permanente e a resistência e a dureza são medidas da resistência de um material a esta deformação [18]. Considerando a existência dos defeitos cristalinos lineares, conhecidos como discordâncias, a deformação plástica consiste na movimentação destas, o que é chamado de escorregamento, ao longo de sistemas que consistem nos planos ou direções de escorregamento. Durante a deformação plástica ocorre um aumento considerável do número de discordâncias e com isso aumenta-se a resistência do material. Ao contrário dos metais cuja estrutura cristalina é hexagonal compacta, com poucos sistemas de escorregamento, o que os torna frágeis, os metais com estruturas CFC e CCC possuem um número relativamente grande de sistemas de escorregamento o que os tornam bastante dúcteis visto que uma deformação plástica é normalmente possível ao longo dos vários sistemas. O nióbio apresenta uma estrutura CCC e isso explica, em partes, o fato das propriedades de conformação a frio do nióbio serem excelentes a ponto de permitir reduções de até 95% sem falhas. Ao contrário dos metais CFC, os metais CCC não dispõem de planos de máxima densidade atômica e assim o escorregamento ocorre nas direções de máxima densidade atômica do tipo < 111 >. Apesar do tipo de estrutura cristalina influir diretamente na facilidade

da deformação plástica, a habilidade de um metal se deformar plasticamente depende da habilidade das discordâncias se moverem, o que é notável no caso do nióbio.

Dentre os mecanismos de aumento de resistência dos metais, o encruamento é o que está associado a deformação plástica, onde o metal torna-se mais duro e resistente. Em contrapartida, ocorre uma redução na ductilidade. O grau de aumento da resistência devido a deformação plástica está diretamente relacionada à energia de defeito de empilhamento (EDE) sendo esse parâmetro um dos mais importantes indicativos das propriedades dos materiais. Um material com EDE baixa apresenta após deformação plástica maior densidade de discordâncias, distribuição mais uniforme de discordâncias e maior energia armazenada na deformação, do que um material com alta EDE e deformado nas mesmas condições. Além disso, os materiais com baixa EDE geralmente apresentam maior taxa de encruamento que materiais com alta EDE [19]. O nióbio apresenta alta EDE. A título de ilustração o tungstênio possui uma EDE de 1860 m/J/m^2 , o nióbio 537 m/J/m^2 e o latão (30% Zn) apenas 12 m/J/m^2 . Em outras palavras: o latão apresenta uma taxa de encruamento muito maior que a do nióbio, por exemplo.

Considerando que a maioria dos metais encrava à temperatura ambiente e que a deformação plástica ocorre a temperaturas abaixo das temperaturas de recristalização do material, tal deformação também é chamada de "trabalho a frio". Algumas vezes é conveniente expressar o grau de deformação plástica

como um percentual de trabalho a frio, em vez de expressar como uma deformação. O percentual de trabalho a frio (%TF) é definido pela expressão:

$$\%TF = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \times 100$$

Onde A_0 representa a área original da seção reta que experimenta a deformação e A_d representa a área após a deformação.

As propriedades de conformação a frio do nióbio são excelentes. É um material dúctil e fácil de ser conformado a frio com reduções que podem até ultrapassar 95% sem falha [2].

2.2.2 RECUPERAÇÃO, RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃO

A deformação plástica produz alterações microestruturais e mudanças nas propriedades dos materiais, incluindo: alteração no formato do grão, endurecimento por deformação plástica a frio, aumento na densidade das discordâncias. Uma fração da energia gasta na deformação é armazenada no metal na forma de uma energia de deformação, que está associada as zonas de tração, compressão e cisalhamento ao redor das discordâncias recém-criadas [19, 20].

Caso o material deformado à frio seja posteriormente submetido a temperaturas elevadas ocorrerá uma restauração das propriedades anteriores

ao trabalho a frio resultado de dois processos distintos, à saber : recuperação e recristalização, que podem ser seguidos de um crescimento de grão.

Durante a recuperação ocorre uma redução na densidade das discordâncias bem como uma redução na energia destas. Na recristalização há a formação de novos grãos livres de deformação.

2.2.3 CONFORMAÇÃO MECÂNICA DO NIÓBIO

Duas características não usuais afetam a conformação mecânica à quente do nióbio. A primeira destas características é que abaixo de 400°C (temperatura que o nióbio começa a reagir vigorosamente com a atmosfera) não ocorre um apreciável aumento na ductilidade em função do alto ponto de fusão do material – em torno de 2400°C. A segunda é que a aplicação de um revestimento não seria prático visto que o material deste seria mais dúctil do que o material a ser trabalhado . Felizmente, conforme abordado no item 2.2.1, as propriedade de conformação a frio do nióbio são excelentes e assim o material pode ser facilmente forjado ou laminado diretamente a partir do lingote a temperatura ambiente. Entretanto, após uma redução de aproximadamente 90% um tratamento térmico de recozimento torna-se necessário [2,10]. Um tratamento a 1200°C por uma hora promove a completa recristalização do material trabalhado a frio com deformação superior a 50%. O recozimento deve ser realizado em uma atmosfera inerte ou ainda em alto vácuo com pressões abaixo de 1.10^{-4} Torr. O emprego do vácuo é preferido,

pois é difícil se garantir a pureza do gás inerte e também por reduzir o custo do processo. O nióbio também se comporta bem nas operações de repuxo profundo e também na extrusão de tubos apesar que nesses casos deve ser tomado os devidos cuidados quanto a lubrificação. A Tabela 2.4 mostra os valores de algumas propriedades mecânicas do nióbio.

Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas do nióbio [10].

Resistência à tração	(MPa)	172 mín.
Tensão de Escoamento, 0,2% offset	(MPa)	76 mín.
Alongamento	(%)	35
Módulo de Elasticidade	($\times 10^6$ kgf / cm ²)	1,05
Coeficiente de Poisson		0,38
Dureza	(HV)	60 - 100
Temperatura de Recristalização	Grau I e II	900 – 1300°C
	Grau RRR	750 – 850°C
Temperatura de Alívio de Tensões	GR I e II	800°C
	Grau RRR	649° - 663°C
Resistência ao choque térmico		Boa
Trabalhabilidade	Transição Dúctil-Frágil	- 150°C

2.3 ASPECTOS DA METALURGIA DE SOLDAGEM DO NIÓBIO

2.3.1 SOLIDIFICAÇÃO

A solidificação é uma transformação e fase que ocorre na passagem do estado líquido para o sólido e, no caso dos metais, ela se dá através de um processo de nucleação e crescimento. O núcleo forma-se primeiro, podendo crescer ou não dependendo do seu tamanho. Se o núcleo se formar no interior do líquido, diz-se que a nucleação é homogênea, porém esse é um conceito teórico que visa facilitar o entendimento do fenômeno visto que na prática, o que ocorre é a nucleação heterogênea onde o núcleo se forma na presença de impurezas, inoculantes ou superfícies externas, como as de um molde. Traçando um paralelo com o que ocorre na solidificação da solda, o molde pode ser considerado como as faces do chanfro da junta. Portanto é de se esperar que no caso da soldagem tenha-se uma nucleação heterogênea [22].

A Figura 2.7 mostra a nucleação de um cristal a partir de um líquido sobre um substrato plano com o qual o líquido está em contato. Na figura γ_{LC} , γ_{LS} , γ_{CS} são as energias das superfícies de interface líquido-cristal, líquido-substrato e cristal-substrato, respectivamente.

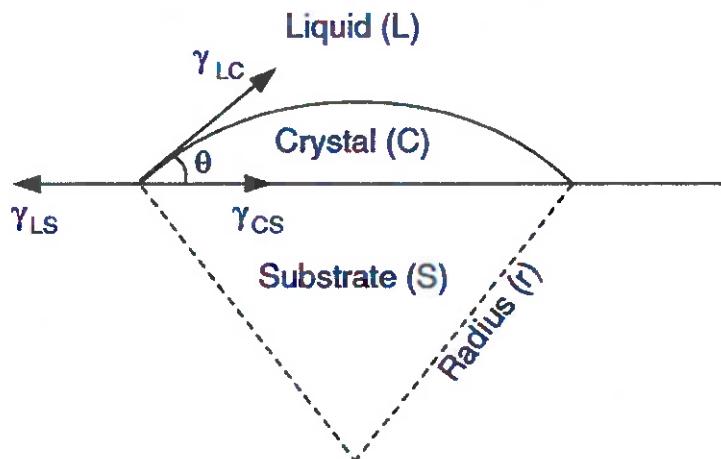


Figura 2.7 – Nucleação de um cristal a partir de um líquido [23].

De acordo com Turnbull, a barreira de energia ΔG para o cristal nuclear sobre o substrato é :

$$\Delta G = \frac{4\pi\gamma LC^3 Tm^2}{3(\Delta H m \Delta T)^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (1)$$

Onde:

Tm : temperatura de equilíbrio da fusão

ΔH : calor latente de fusão

ΔT : gradiente de superesfriamento abaixo de Tm

θ : ângulo de contato.

Observando a Equação 1 e a Figura 2.7, vê-se que se o líquido molha completamente o substrato, o ângulo de contato θ é zero e portanto o ΔG também é zero. Isso significa que o cristal pode nuclear no substrato sem ter

que superar qualquer barreira energética requerida para a nucleação. Por outro lado, a barreira energética pode ser considerável se não existir substrato disponível ou ainda o líquido não molhar o substrato completamente.

Na soldagem por fusão os grãos do metal de base na linha de fusão funcionam como substrato para a nucleação. Desde que o metal líquido da poça de fusão está em contato íntimo com esses grãos molhando-os completamente ($\theta = 0$), cristais nucleiam a partir do metal líquido sobre os grãos do substrato sem dificuldades. Quando a soldagem é autógena (no caso da soldagem de chapas finas de nióbio) a nucleação ocorre pelo arranjo dos átomos a partir do metal líquido sobre o substrato sem alteração das orientações cristalográficas existentes. A Figura 2.8 mostra esquematicamente o processo de nucleação epitaxial onde a seta mostra a direção $<100>$. Para materiais com estrutura cristalina CCC, as dendritas de solidificação crescem na direção $<100>$. Pode-se observar na figura que cada grão cresce sem mudar a direção $<100>$ existente o que sugere uma soldagem do tipo autógena [23].

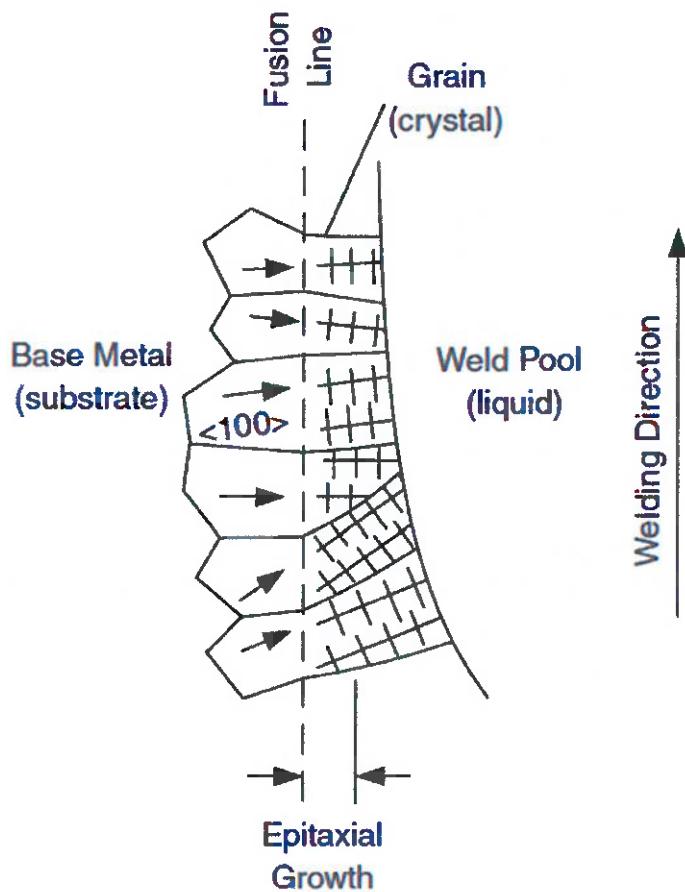


Figura 2.8 – Processo de nucleação epitaxial [23].

2.3.2 TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA SOLDAGEM DO NIÓBIO

Nos processos de soldagem por fusão, o calor é elemento essencial a execução das juntas soldadas mas pode, por outro lado, representar fonte potencial de problemas devido à sua influência direta nas transformações metalúrgicas e nos fenômenos mecânicos que ocorrem na zona da solda.

Entre os fatores que devem ser considerados no estudo da transferência de calor em juntas soldadas, são os seguintes os mais importantes [22]:

- aporte de calor à junta soldada;
- rendimento térmico do arco elétrico;
- distribuição e picos de temperatura (ciclo térmico) durante a soldagem;
- tempo de permanência nessas temperaturas;
- velocidade de resfriamento a zona da solda.

Na soldagem parte da energia disponível é dissipada para a atmosfera sob a forma de calor irradiante, outra pequena fração perde-se por convecção no meio gasoso que protege a poça de fusão e parte é realmente utilizada para a execução da soldagem. Assim nem toda a energia disponível é integralmente aproveitada para fundir o metal base e o eletrodo caso este exista, sendo as perdas computadas através da chamada de *eficiência do arco* (e_a), traduzida pela relação entre a quantidade de energia efetivamente absorvida na soldagem e a energia total fornecida ao arco, dada pela expressão :

$$Qt = V \cdot I \text{ (W)} \quad (2)$$

Onde a quantidade de energia será expressa em watts, se V = tensão do arco for dada em volts e I = corrente de soldagem, em ampéres. Considerando-se as perdas expressas pela eficiência do arco (e_a) tem-se a expressão de energia líquida disponível, dada por :

$$Ql = e_a \cdot V \cdot I \text{ (W)} \quad (3)$$

A eficiência do arco pode ser medida com o auxílio de um calorímetro [23]. A Figura 2.9 mostra a eficiência de arco medida em diversos processos de soldagem.

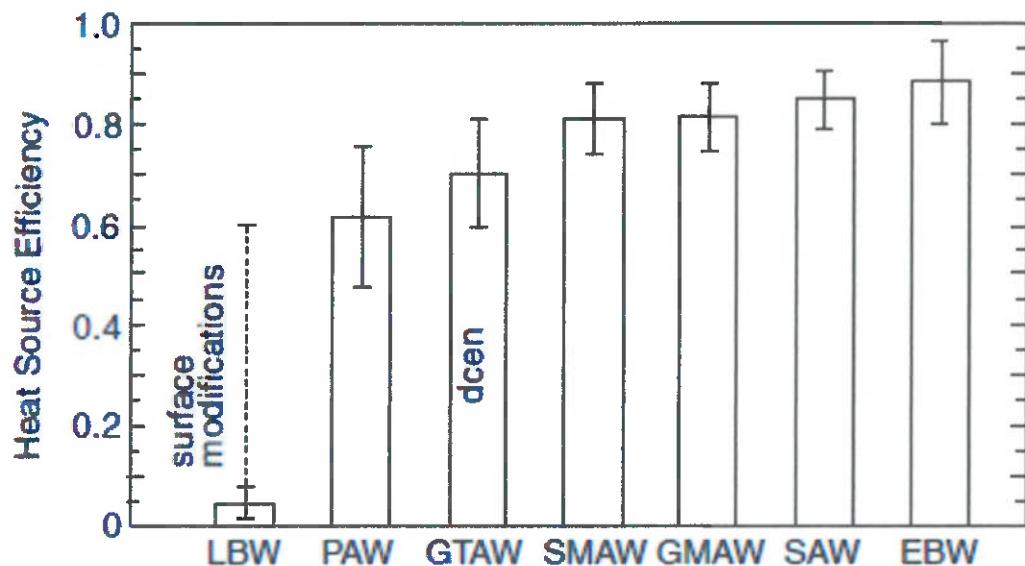


Figura 2.9 – Eficiência de arco em diversos processos de soldagem [23].

Segue abaixo alguns comentários sobre a eficiência dos processos:

LBW: A eficiência do arco é muito baixa devido a alta reflexibilidade das superfícies dos metais, mas isso pode ser contornado através de modificações das superfícies tais como jateamento ou oxidação.

PAW: A eficiência do arco é muito maior que o LBW, pois a reflexibilidade da superfície não exerce influência neste processo.

GTAW: Ao contrário do PAW não há perdas de calor da coluna de plasma do arco até a constrição da tocha. Com DCEN , a transmissão de elétrons são a

maior fonte de transferência de calor na peça. A energia cinética elétrons também é convertida em calor na peça. No caso do AC GTAW, os elétrons bombardeiam peça somente em metade do ciclo e assim a eficiência do arco é menor. Em DCAP GTAW a eficiência é ainda menor porque os elétrons bombardeiam o eletrodo ao invés da peça.

GMAW, SMAW: Ao contrário do GTAW, a transferência de calor do eletrodo pode ser transferida de volta para a peça através das gotas de metal fundido aumentando assim a eficiência do arco.

SAW: Ao contrário do GMAW e SMAW, o arco é coberto por um isolante térmico de escória fundida e um fluxo granular reduzindo assim as perdas por calor no meio ambiente e melhorando a eficiência do arco.

EBW: O *keyhole* no EBW funciona com um “corpo negro” absorvendo a energia do feixe de elétrons. Como resultado, a eficiência do arco do feixe de elétrons é extremamente alta.

Na soldagem costuma-se trabalhar com uma grandeza denominada *aporte de calor*, que correlaciona a quantidade de energia disponível para a soldagem com a velocidade de avanço v da fonte de calor, ou seja, do eletrodo [22]. Medida esta velocidade em cm/min teremos:

$$\text{Aporte de energia total: } Ht = 60 \cdot \frac{V \cdot I}{v} \quad (\text{J/cm}) \quad (4)$$

$$\text{Aporte líquido de energia: } Hl = e^a \cdot 60 \cdot V \cdot i / v \quad (\text{J/cm}) \quad (5)$$

A Equação 5 representa a energia realmente disponível para a soldagem.

A análise da transferência de calor é fundamental para o estudo dos ciclos térmicos e a distribuição de temperaturas durante a soldagem. A Figura 2.10 mostra esquematicamente a soldagem de uma peça estacionária.

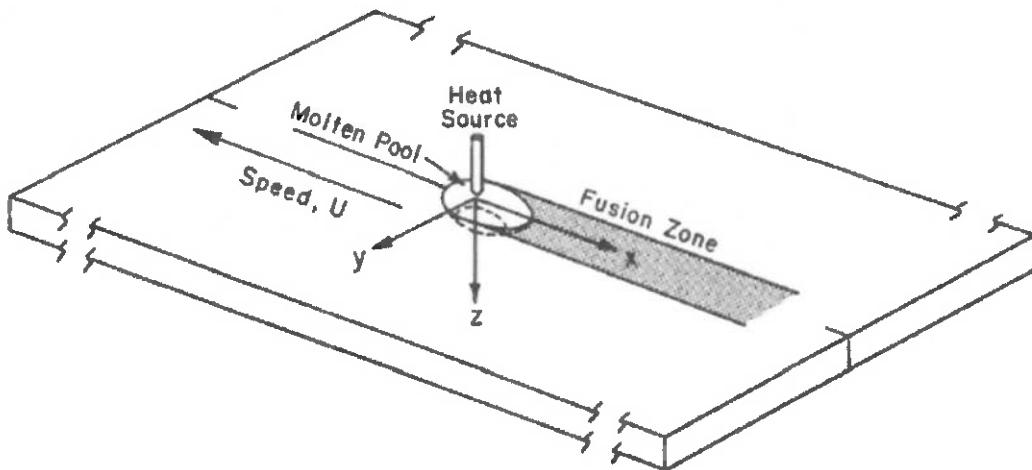


Figura 2.10 – Sistema de coordenadas (x, y, z) movendo-se com a fonte de calor [23].

A origem do sistema de coordenadas move-se com a fonte de calor a uma velocidade constante na direção negativa do eixo x . Exceto para as condições transitórias iniciais e finais da soldagem, o fluxo de calor na peça é suficientemente constante ou quase-estacionário com relação ao movimento da fonte de calor. Em outras palavras, para um observador movendo-se com a fonte de calor, a distribuição de temperaturas e a geometria da poça de fusão

não muda com o tempo. Essas simplificações foram usadas por Rosenthal para o seu tratamento matemático da condução de calor durante a soldagem.

A Figura 2.11 mostra esquematicamente a soldagem de chapas finas. Devido a pequena espessura a condução do calor é assumida como bidimensional.

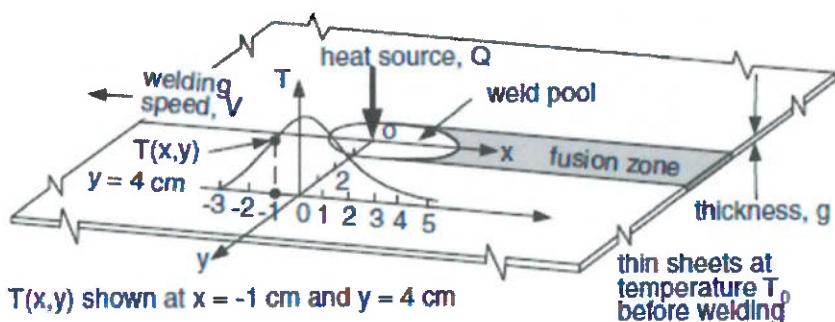


Figura 2.11 – Transferência de calor bidimensional na soldagem de peças finas [23].

Rosenthal derivou a seguinte equação para condução de calor bidimensional durante a soldagem de chapas finas com comprimento infinito :

$$\frac{2\pi(T - T_0)k \cdot g}{Q} = \exp\left(\frac{Vx}{2\alpha}\right) K_0\left(\frac{Vr}{2\alpha}\right) \quad (6)$$

Onde:

T = temperatura

T_0 = temperatura da peça antes da soldagem

k = condutividade térmica do material da peça

g = espessura da peça

Q = calor transferido da fonte de calor para a peça

V = velocidade de soldagem

α = difusividade térmica do material da peça, a saber, $k/\rho C$, onde ρ e C são densidade e calor específico do material da peça, respectivamente

K_0 = função modificada de Bessel, de segunda espécie e ordem zero, conforme mostrado na Figura 2.12

r = distância radial da origem, a saber: $(x^2 + y^2)^{1/2}$

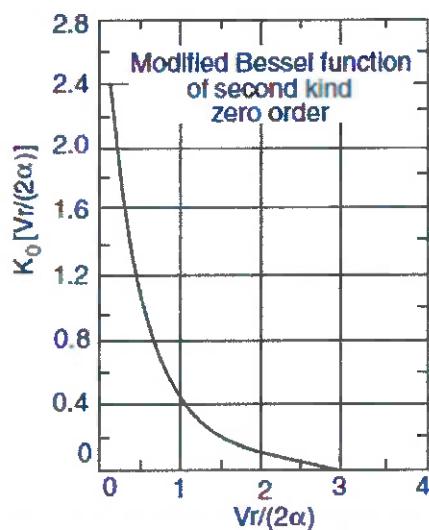


Figura 2.12 – Função modificada de Bessel, de segunda espécie e ordem zero

A Equação 6 pode ser usada para calcular a temperatura $T(x,y)$ em qualquer lugar da peça (x,y) com relação ao movimento da fonte de calor, por

exemplo, a $x = -1$ cm e $y = 4$ cm conforme mostrado na Figura 2.11. Assim, essa equação pode ser empregada para calcular a distribuição de temperatura na peça durante a soldagem de chapas finas e com isso obter-se o ciclo térmico. É sobejamente conhecida a importância dos ciclos térmicos a que são submetidos os materiais durante a soldagem, uma vez que eles influenciam diretamente a estrutura cristalina, e portanto nas propriedades finais dos materiais [22]. A título de exemplo, a Figura 2.13 e 2.14 mostram os ciclos térmicos e a distribuição de temperaturas na superfície ($z = 0$) de uma peça de aço 1018 submetidas a duas condições distintas de aporte de calor e velocidade de soldagem.

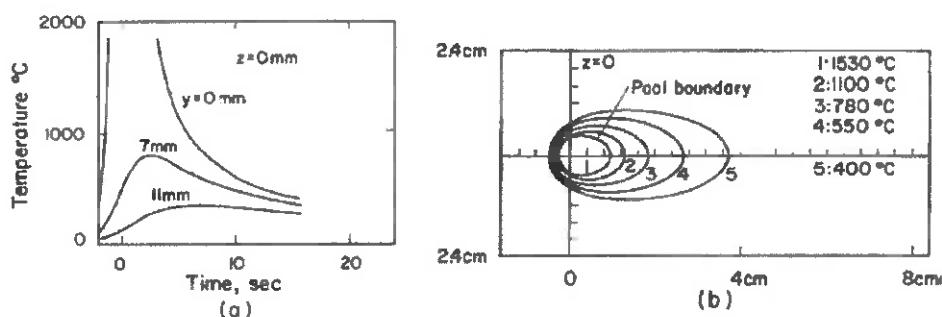


Figura 2.13 – Resultados calculados da condução de calor conforme equação de Rosenthal: (a) ciclos térmicos; (b) isoterma. Velocidade de soldagem: 2,4 mm/s; aporte de calor: 3200 W, material: aço 1018 [23].

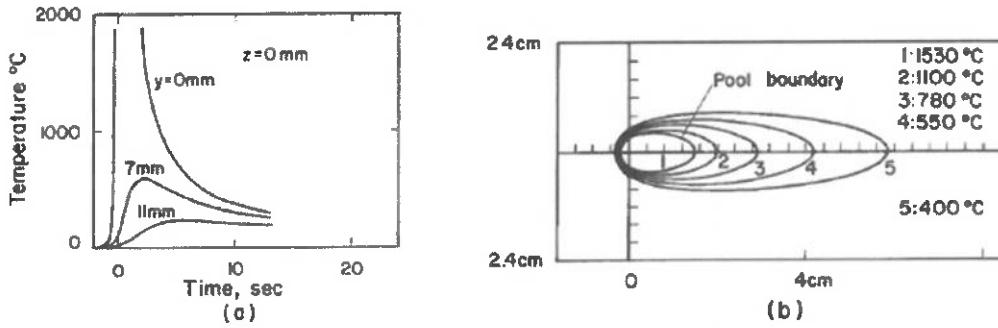


Figura 2.14 – Resultados calculados de condução de calor similares as mostradas na Figura 2.13, mas com velocidade de soldagem de 6,2 mm/s e aporte de calor de 500W [23].

Do ponto de vista metalúrgico, é muito importante conhecer os picos de temperatura e as velocidades de resfriamento a que são submetidos os materiais durante a soldagem. Para tal efeito é possível computar esses valores a partir de curvas dos ciclos térmicos, uma vez que nela é possível determinar a máxima temperatura alcançada e as velocidades de resfriamento em cada instante, no ramo descendente da curva representativa do ciclo térmico. Entretanto como a manipulação destes cálculos é trabalhosa costuma-se empregar expressões simplificadas para calcular a velocidade de resfriamento em casos específicos [22]. No caso de chapas finas emprega-se a seguinte expressão:

$$T = 2\pi k \rho c \left(\frac{g}{Ht} \right)^2 (T_c - T_o)^2 \quad (7)$$

Onde:

T_0 = temperatura inicial da peça

T_c = temperatura a partir da qual se deseja calcular a velocidade de resfriamento

H_t = aporte total de energia

ρ = densidade do material

c = calor específico do material

g = espessura da peça

k = condutibilidade térmica do material

Além dos problemas metalúrgicos causados pelos ciclos térmicos durante a soldagem, outros fenômenos podem provocar danos a estrutura soldada. Entre eles, e praticamente inerente a todos os processos de soldagem, a ocorrência de deformações residuais e o consequente aparecimento de tensões residuais na junta soldada e suas adjacências. Essas tensões residuais podem dar origem a outros efeitos indesejáveis na região da zona da solda, ligados a problemas de propagação de trincas, corrosão sob tensão, fadiga, entre outros.

2.3.3 CRESCIMENTO DE GRÃO

Os aspectos básicos de recristalização e crescimento de grão foram rapidamente discutidos no item 2.2.2 deste trabalho.

Durante a soldagem, o efeito da conformação mecânica a frio é completamente perdido na zona de fusão e parcialmente perdido na ZAC por conta da recristalização e crescimento de grão. Conforme já abordado anteriormente a soldagem dos materiais refratários possui uma característica peculiar não desejada: o exagerado crescimento do grão em determinadas condições. Isso implica em uma considerável redução da tenacidade destes materiais principalmente na ZAC [7, 23]. A Figura 2.15 mostra o crescimento de grão na ZAC de uma solda em molibdênio puro.

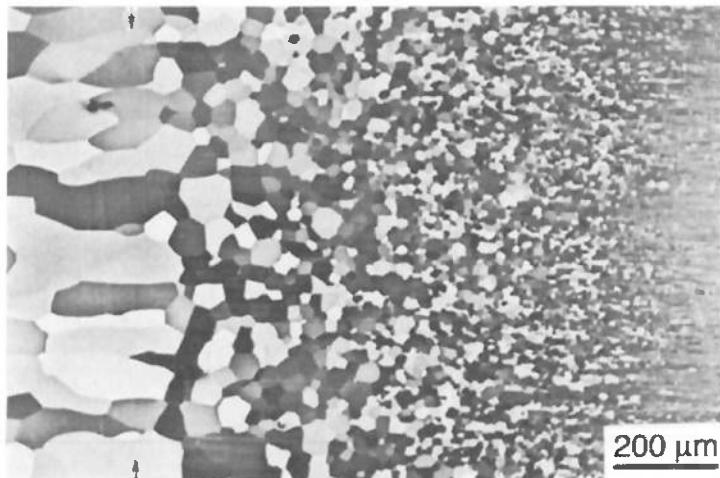


Figura 2.15 – Crescimento de grão em uma solda de molibdênio feita por EBW. As setas indicam a linha de fusão [23].

O tamanho de grão depende do balanço entre a taxa de nucleação dos grãos primários e a taxa de crescimento destes. A taxa de nucleação dos grãos primários pode ser aumentada com o aumento da deformação plástica, enquanto que a taxa de crescimento aumenta com o gradiente abrupto de temperatura. Essas condições são encontradas nos metais refratários [7].

A perda de tenacidade na ZAC pode ser explicada com o auxílio dos ciclos térmicos conforme mostrado na Figura 2.16. Quanto mais próximo da linha de fusão, maior torna-se a temperatura a que o material fica sujeito. Uma vez que o crescimento de grão depende do valor da temperatura e do tempo a que o material está exposto, o tamanho de grão aumenta à medida que vai aproximando da linha de fusão. Nota-se que a análise desta figura pressupõe a soldagem de uma liga em virtude da indicação de parte de um diagrama de fases em (a). Entretanto, o mesmo fenômeno ocorre na soldagem de metais puros. Com relação aos parâmetros de soldagem, pode-se dizer que tanto o tamanho da ZAC quanto ao crescimento de grão nesta e nas adjacências dependem fortemente do aporte de calor. Assim, quanto maior o aporte de calor na soldagem maior será a perda das propriedades mecânicas. Idealmente para os materiais refratários, um baixo aporte de calor e uma alta taxa de resfriamento, características encontradas na soldagem pelo processo EBW, seriam adequadas para a soldagem de materiais refratários. Por outro lado, devido a um maior aporte de calor e menor taxa de resfriamento, a soldagem GTAW promove recristalização e crescimento de grão na ZAC e adjacências.

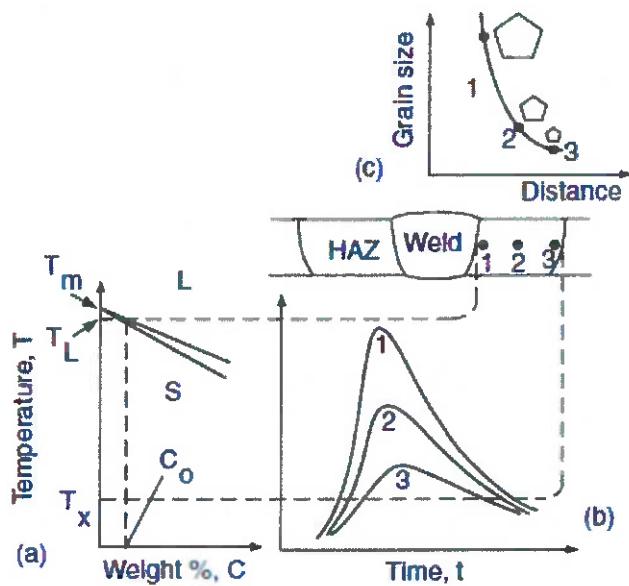


Figura 2.16 – Crescimento de grão Na ZAC: (b) ciclos térmicos; (c) variação de tamanho de grão. [23].

2.4 SOLDAGEM DO NIÓBIO

2.4.1 PROCESSOS

Baseado nos aspectos abordados até este momento nota-se um grande potencial na aplicação do nióbio em situações que envolvam meios líquidos muito corrosivos, situação bastante comum na indústria química. Considerado que a construção de quase todos os tipos de equipamentos em algum momento envolverá a aplicação dos processos de soldagem é de fundamental importância o conhecimento e o domínio das técnicas que permitam a correta e confiável soldagem de componentes de nióbio.

A soldagem do nióbio envolve dois aspectos fundamentais que devem ser inicialmente considerados: alta reatividade do material a altas temperaturas (e consequente contaminação da junta soldada e do metal de base adjacente) e o exagerado crescimento de grão que juntos provocam considerável fragilização na junta. Outro aspecto, não menos importante, é a criação de tensões residuais elevadas, visto que o nióbio possui uma baixa condutibilidade térmica dificultando-se assim as trocas de calor.

Tais aspectos são abordados com mais detalhes nos itens seguintes, a saber: processos de soldagem, zonas da solda, tensões residuais.

2.4.2 EMPREGO DOS PROCESSOS DE SOLDAGEM

A premissa básica na escolha do adequado processo de soldagem para o nióbio é a adequada proteção do metal contra a contaminação com intersticiais (N, O, C, H) presentes no ar atmosférico durante a soldagem. Os processos de soldagem que empregam proteção gasosa inerte ou ainda vácuo são adequados para este fim. Os processos de soldagem que tem sido aplicados experimentalmente e em produção são a soldagem TIG, feixe de elétrons, por resistência, ultra-som e soldagem por explosão.

Cada processo apresenta suas vantagens e limitações e a adequada ponderação dessas características é que irá determinar a escolha do processo para determinada aplicação. No caso da soldagem do nióbio o processo GTAW (TIG) é, em muitos casos, adequado visto que ele oferece razoável proteção

gasosa da poça de fusão, possui alta potência específica, permite a soldagem autógena, produzem juntas com muito boa qualidade e sobretudo é versátil.

No processo TIG o calor necessário para a soldagem é produzido por um arco elétrico entre um eletrodo de tungstênio não consumível e a peça a ser soldada. Basicamente os equipamentos para a soldagem manual pelo processo TIG são: fonte de energia, unidade de alta frequência, sistema de gás, sistema de refrigeração e tocha. A Figura 2.17 ilustra a soldagem pelo processo TIG.

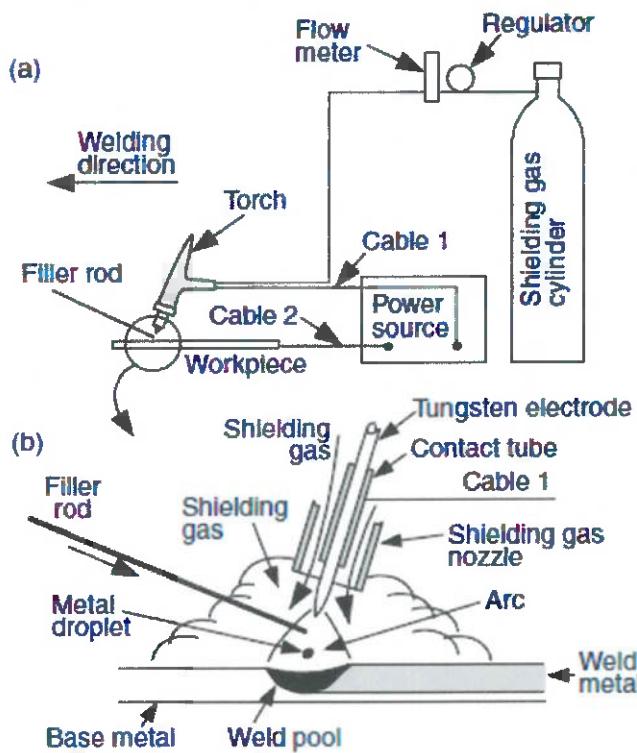


Figura 2.17 – Processo TIG (GTAW) [23].

A proteção da poça de fusão e da região da soldagem é feita através do fluxo de um gás inerte. Esse gás inerte além de servir como proteção gasosa

também possui a função básica de promover uma atmosfera conveniente e ionizável para o arco elétrico. A soldagem TIG pode ser manual ou automatizada.

A tocha TIG é o dispositivo onde o eletrodo não consumível de tungstênio é fixado através de uma pinça. A Figura 2.18 mostra a tocha TIG em detalhes. É possível observar o eletrodo de tungstênio, a pinça e os bocais cerâmicos.



Figura 2.18 – Tocha TIG e detalhe dos seus componentes [24].

Como já foi amplamente discutida, uma eficiente proteção gasosa na soldagem dos metais reativos é crucial e, assim, diversos dispositivos destinados a tochas TIG foram desenvolvidos para este fim. A Figura 2.19 mostra um dispositivo “caseiro” onde foi montada uma espécie de caixa que

aumenta a área protegida pelo gás de proteção. Já a Figura 2.20 mostra alguns tipos de dispositivos especialmente fabricados e comercializados para este fim.

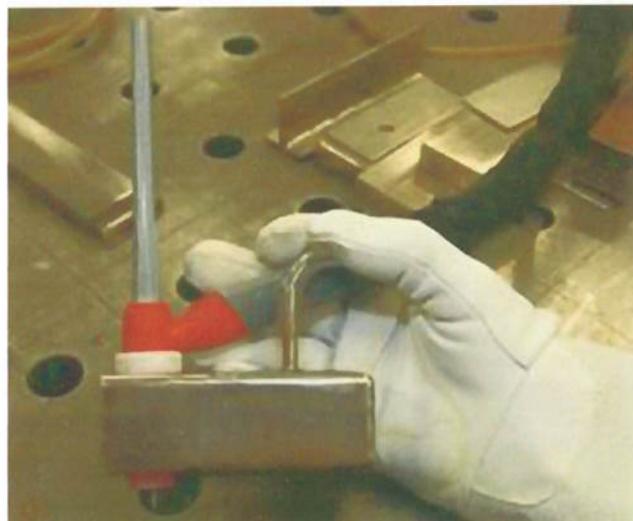


Figura 2.19 – Dispositivo para tocha TIG improvisado para aumentar a área de proteção gasosa [24].



Figura 2.20 – Dispositivos para tocha TIG disponíveis no mercado [24].

A soldagem pode ser com metal de adição ou ainda autógena, (sem metal de adição) o que é adequado para pequenas espessuras. Em geral, na soldagem dos componentes em metais reativos e refratários são encontradas pequenas espessuras e assim a técnica autógena é a mais empregada. As razões para isto são os aspectos metalúrgicos já comentados anteriormente devido ao aumento de aporte de calor e também pela questão crucial de contaminação, visto que o metal de adição é continuamente contaminado pelo ar atmosférico sempre que ele sai da proteção gasosa e toma contato com este último. Assim, onde for e sempre que possível o uso de metal de adição deve ser evitado [20]. A Figura 2.21 mostra o aspecto de uma vareta contaminada na extremidade. Caso ela não fosse cortada, certamente iria contaminar a poça de fusão.

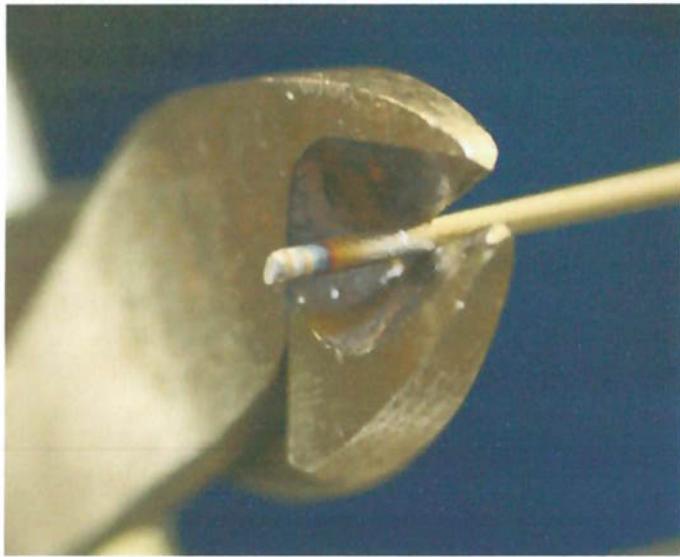


Figura 2.21 – Detalhe da vareta contaminada na sua extremidade [24].

Na soldagem do titânio e do zircônio, assim como suas ligas, muitas vezes a proteção gasosa fornecida pela tocha TIG acrescida dos dispositivos extras de proteção mencionados nas Figuras anteriores são suficientes para uma adequada soldagem. Entretanto, quando os materiais de maior reatividade como o tântalo e o nióbio precisam ser soldados geralmente tal tipo de proteção não é suficiente e assim faz-se necessário o emprego de dispositivos mais complexos como, por exemplo, as câmaras de soldagem com atmosfera inerte (argônio, hélio ou a mistura dos dois) ou ainda vácuo. Assim obtém-se a melhor proteção para a soldagem empregando-se o processo TIG [20]. A Figura 2.22 mostra um tipo de câmara de soldagem com tal proteção gasosa.



Figura 2.22 – Modelo de Câmara de soldagem à vácuo com posterior injeção de gás inerte para processos manuais [24].

2.4.3 INFLUÊNCIA DOS GASES DE PROTEÇÃO

Os gases de proteção além de protegerem a poça de fusão da contaminação do ar atmosférico possuem outra função primordial: promover uma atmosfera conveniente e ionizável para o arco elétrico. O arco elétrico pode ser definido como "a descarga elétrica mantida através de um gás ionizado, iniciada por uma quantidade de elétrons emitidos do eletrodo negativo (cátodo) aquecido e mantido pela ionização térmica do gás aquecido" [22]. Ocorrendo o fenômeno de ionização, tem-se um elétron livre e um íon positivo, formando-se consequentemente um meio condutor de eletricidade. A energia necessária a produção de um elétron livre é chamada de potencial de ionização. A título de exemplo, o potencial de ionização para o argônio e o hélio que são os gases inertes de maior emprego em soldagem são 15,7 e 24,5 eV respectivamente [22]. Assim, observa-se, pela análise dos valores, que a ionização do argônio é mais fácil se comparada ao hélio e com isso é possível, no caso do argônio, menores tensões (o que implica em um menor aporte de calor e consequentemente melhores propriedades mecânicas da junta após soldagem) além de um arco estável e com maior facilidade de abertura. Deve ser considerado também que o argônio possui uma massa específica maior que o hélio, ou seja, o primeiro é mais "pesado" que o último e assim maiores vazões são necessárias quando se emprega o hélio como gás de proteção. Outro aspecto importante é o custo visto que o argônio é extraído a partir do ar atmosférico enquanto que o hélio é extraído do gás natural obtido em minas,

fruto do decaimento radioativo do urânio e do tório. Assim, o argônio possui um custo significativamente inferior ao hélio. Os aspectos mencionados explicam os motivos pelos quais o argônio é o gás mais empregado na soldagem de espessuras finas de metais reativos e refratários.

Não basta prover uma adequada proteção gasosa na poça de fusão e nas adjacências das juntas soldadas conforme abordado no item anterior. A pureza do gás inerte de proteção ou mistura é crucial para se evitar a contaminação por intersticiais. A prática industrial sugere para a soldagem do titânio, que é menos severa em termos de contaminação do que a soldagem do nióbio, uma pureza não inferior a 99,995%, teor de oxigênio livre máximo de 5 a 20 ppm e um ponto de orvalho máximo de – 45°C a – 75°C [24]. Baseando-se nessa premissa é de se supor que para a soldagem do nióbio torna-se necessário o emprego de um gás ou mistura com maior pureza. A norma AWS A-5.32 intitulada “Specification for Welding Shielding Gases” tem por objetivo estabelecer os requisitos de classificação dos gases de proteção empregados em soldagem. A tabela 1 desta norma estabelece para o argônio uma pureza mínima de 99,997% e umidade máxima de 10,5 ppm o que corresponde a um ponto de orvalho máximo de -60°C . Assim, em tese, essa especificação atenderia os requisitos necessários para a soldagem de alguns metais reativos como o titânio por exemplo. Entretanto não faz menção ao teor presente de O, N, H e hidrocarbonetos e com isso constitui-se em um risco quando empregado na soldagem de metais como o nióbio e o tântalo. Por outro lado, os fabricantes de gases empregam uma classificação onde é estabelecido gases com purezas ainda maiores do que aquelas especificada pela norma AWS A-5.32 e, em geral,

esses gases possuem aplicações de laboratório tais como para fins analíticos. De qualquer modo eles seriam adequados para a soldagem do nióbio. O que determina a pureza de um gás na verdade são os processos de purificação, visto que o argônio inicialmente encontra-se na forma líquida, e principalmente o tratamento e a limpeza do cilindro. A Tabela 2.5 mostra a classificação de pureza dos gases conforme as especificações de um fabricante.

Tabela 2.5 – Classificação dos gases quanto a pureza [28].

Pureza do Gás	Grau	Total de Impurezas (%)	Total de Impurezas (ppm)
99,0 %	2.0	1 %	10 000
99,5 %	2.5	0,5%	5 000
99,9 %	3.0	0,1%	1 000
99,99 %	4.0	0,01%	100
99,999 %	5.0	0,001%	10
99,9995 %	5.5	0,0005 %	5
99,9999 %	6.0	0,0001 %	1

Pela análise da Tabela 2.5 nota-se, considerando as premissas anteriores, que um gás com grau 5.0 já seria adequado para a soldagem do nióbio.

3. OBJETIVOS.

- a) Comprovar o exagerado crescimento de grão na zona fundida e na zona afetada pelo calor após a soldagem de juntas de nióbio metálico.
- b) Comparar a soldagem autógena e a soldagem com metal de adição em juntas de nióbio metálico.
- c) Identificar as situações e condições em que ocorre a contaminação da junta soldada por intersticiais.
- d) Identificar, por meio de medições de microdureza, a contaminação da junta soldada por intersticiais.
- e) Desenvolver uma técnica adequada para a soldagem TIG de juntas de nióbio metálico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1 MATERIAIS

Os materiais empregados neste trabalho estão descritos nos itens abaixo e foram divididos em duas categorias, a saber: metais de base e consumíveis.

4.1.1 METAIS DE BASE.

Foi empregado na soldagem das peças de testes chapas de nióbio com 2,0 mm e 4,0 mm de espessura. Estas chapas foram obtidas por laminação a frio a partir de um lingote de nióbio fornecido pela CBMM. Tais lingotes foram fabricados por dupla fusão em forno a vácuo adequado para o processamento de metais reativos. O Certificado de Análise Química fornecido pelo fabricante do lingote de nióbio, a CBMM, não mostra os resultados da análise, porém garante que o material atende os valores máximos especificados em (ppm) conforme mostrado na Tabela 4.1. Com base nos dados fornecidos pela Tabela 4.1 o lingote em questão pode ser considerado como sendo de nióbio comercialmente puro. Também pode ser considerado com baixo teor de intersticiais (N, O, C, H), pois a somatória destes elementos não ultrapassa 300 ppm.

Foi empregado também nos testes um tubo de nióbio conforme ASTM B394-09, na condição recozido, de diâmetro externo 19,05 mm e parede de 1,2 mm. Este tubo foi fornecido pela *ALB Group Corporation Limited*. A Tabela 4.1 também mostra a análise química do tubo. Foi declarada no certificado uma resistência a tração de 205 N / mm², tensão de escoamento de 129 N / mm² e um alongamento de 33,2%.

Tabela 4.1– Valores do Certificado de Análise Química, em ppm, do Lingote de Nióbio e do Tubo

Elementos	Teores Residuais (ppm)	
	Lingote (máx.)	Tubo
H	20	3
N	100	30
O	150	30
C	100	8
Ta	1000	1600
Si	60	25
Al	20	-
Fe	50	15
Hf	200	15
Mo	100	18
Ni	50	3
S	10	-
W	100	64
Zr	200	5

4.1.2 CONSUMÍVEIS.

Como metal de adição foi empregado uma vareta fabricada por meio de corte mecânico da chapa de 2 mm descrita no item anterior.

Como proteção gasosa foi utilizado o gás argônio da ARCAL 1 da Air Liquide cujas características excedem àquelas especificadas pela norma AWS A-5.32.

A Tabela 4.2 mostra um comparativo entre os valores especificados pelo argônio SG-A conforme norma A-5.32 e os apresentados pelo ARCAL 1.

Tabela 4.2– Comparativo entre o argônio SG-A e o ARCAL 1 [29].

Característica	AWS A-5.32 SG-A	ARCAL 1
Pureza	> 99,997%	> 99,997%
Umidade	10,5 ppm máx.	10,0 ppm máx.
Oxigênio	Não Especificado	10,0 ppm máx.

4.2 MÉTODOS

Para efeito de testes foram consideradas quatro peças de testes soldadas, PT-01, PT-02, PT-03 e PT-04.

Para compor as peças de testes foram cortadas em máquina de corte por jato d'água pequenas chapas conforme descrito na Tabela 4.3. O tubo foi cortado no comprimento adequado por meio de bedame em torno mecânico.

Tabela 4.3 – Dimensões das Peças de Testes

Peça de Testes	Tipo de Junta	Tipo de Solda Posição Soldagem	Forma e Dimensões Membro 1 (mm)	Forma e Dimensões Membro 2 (mm)
PT-01	T	Filete 2F - Horizontal	Chapa Ø 125 x 4	Tubo 150 comp.
PT-02	T	Filete 2F - Horizontal	Chapa 2 x 40 x 70	Chapa 4 x 50 x 100
PT-03	Topo	Chanfro Reto 1G - Plana	Chapa 2 x 60 x 70	Chapa 2 x 60 x 70
PT-04	T	Filete 2F - Horizontal	Chapa 2 x 40 x 70	Chapa 4 x 50 x 100

Mediu-se a dureza da chapa de 2 mm de espessura na condição como recebida através de medições de microdureza Vickers com carga de 50 g.

As peças de testes foram devidamente limpas por meio de metil-etil-cetona seguidas imersas em álcool isopropílico e secas por meio de soprador térmico. Foram devidamente acondicionadas individualmente em sacos plásticos de polipropileno até o momento do ataque com solução ácida que

antecede a soldagem. Todo o manuseio foi realizado com o operador vestindo luvas de borracha nitrílica. No momento que antecedeu a soldagem as peças foram atacadas com solução ácida de 25-30% HF, 25-33% HNO₂ e balanço em água destilada [10].

As peças de testes foram soldadas pelo processo TIG (GTAW) com uma fonte marca ESAB modelo Heliarc 355 empregando-se os parâmetros listados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros de Soldagem das Peças de Testes

Peça de Testes	Tipo de Soldagem	Tensão do Arco (V)	Corrente (A)	Comp. Soldado (mm)	Velocidade de Soldagem (cm/s)	Aporte de Calor (kJ/cm)*
PT-01	Autógena	12±1	160±10	60	0,146	6,58
PT-02	Com metal de adição	12±1	170±10	50	0,067	15,22
PT-03	Autógena	12±1	140±10	50	0,122	6,88
PT-04	Autógena	12±1	140±10	50	0,142	5,92

* eficiência térmica considerada no processo = 0,50 [7].

A peça de testes PT-01 foi soldada na posição 2F (horizontal) sem emprego de metal de adição e com proteção gasosa apenas na poça e com emprego de purga na raiz. Após a conclusão da soldagem, a peça foi resfriada ao ar calmo até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, foi seccionada por

meio de corte mecânico em 4 CP's retirados em cada quadrante para exame macrográfico conforme mostrado na Figura 4.1.

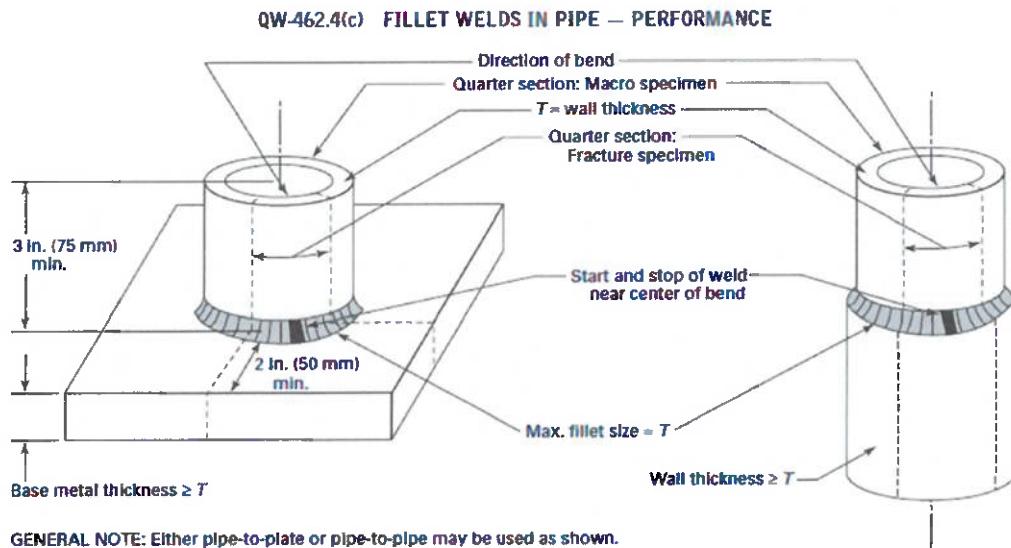


Figura 4.1 – Corpos de prova para ensaio macrográfico removidos da PT-01 conforme ASME IX, QW-462.4(c) [30].

A peça de testes PT-02 foi soldada com emprego de metal de adição em somente um lado da alma e na posição 2F (horizontal). Não houve proteção gasosa no lado oposto e a proteção da poça de fusão foi realizada apenas pelo gás oriundo do bocal da tocha de soldagem TIG. Também houve pós purga até o resfriamento parcial da junta, em torno de 200°C. Após o resfriamento ao ar calmo da peça até a temperatura ambiente, a mesmas foi fixadas em uma morsa mecânica e a alma foi sujeita ao impacto de um martelo de modo a

dobrá-la a 180° com relação a superfície da mesa conforme procedimento ilustrado Figura 4.2 . Em seguida os resultados foram registrados e analisados.

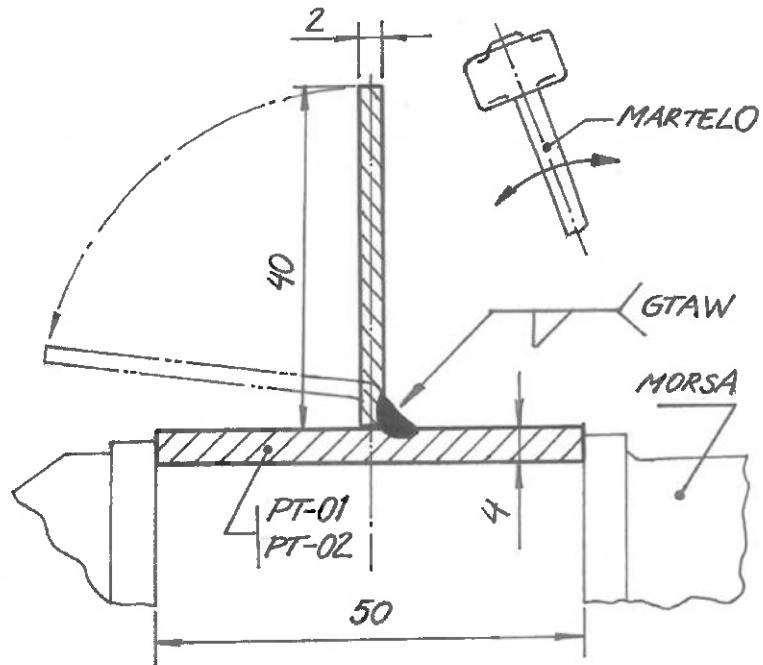


Figura 4.2 – Método de ensaio de dobramento das PT-01 e PT-04.

A peça de testes PT-03 foi soldada na posição 1G (plana) sem emprego de metal de adição e com proteção gasosa apenas na poça e sem emprego de purga na raiz. Após a conclusão da soldagem, a peça foi resfriada ao ar calmo até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, foi seccionada por meio de corte por jato d'água em cinco corpos-de-prova conforme mostrado na Figura 4.3.

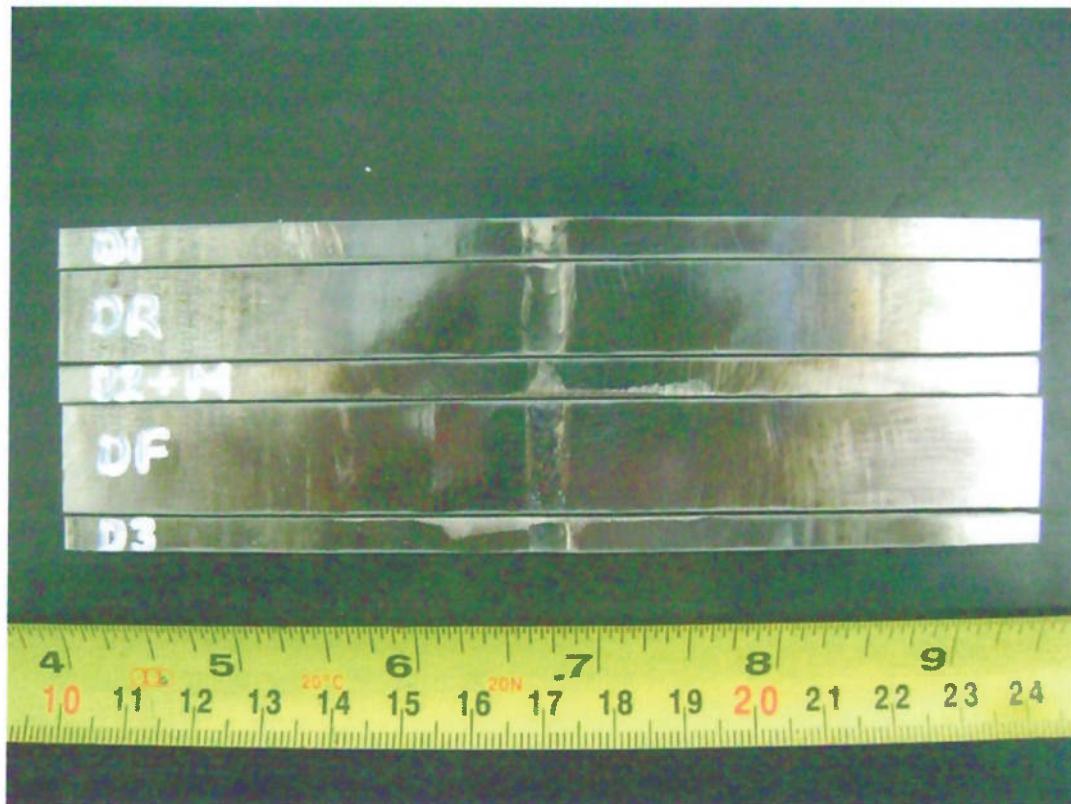


Figura 4.3 – Corpos de prova removidos da PT-03 por meio de corte com jato d'água.

Os CP's foram identificados conforme indicado na Figura 4.3 da seguinte forma: D1, DR, D2+M, DF e D3. Os CP's D1 e D3 foram descartados. Nos CP's DR e DF foram realizados ensaios de dobramento de raiz e face respectivamente, porém em função da largura insuficiente, o ensaio falhou . No corpo de prova D2+M foi realizado ensaio de microdureza e micrografia na junta soldada e adjacências do metal de base.

A análise micrográfica foi realizada a partir do corpo de prova D2+M embutido a frio em resina termoplástica de acrílico transparente. O CP foi lixado e polido mecanicamente. A composição química do ataque foi [7] : 6 g de cloreto férrico ; 30 ml de ácido clorídrico ; 120 ml de água destilada e 20 ml de ácido fluorídrico. Após o ataque o CP foi lavado em água destilada e depois em álcool isopropílico, sendo posteriormente seco com quente forçado. Logo após a superfície atacada foi analisada no microdurômetro Vickers para medição do perfil de dureza. Em seguida, foi realizado o ensaio de microdureza com o auxílio de um microdurômetro digital Vickers com carga de 50 g. Foi tomada como linha de referência a linha média da espessura e foram medidos 30 pontos de dureza igualmente espaçados em 0,5 mm iniciando-se na linha de centro da zona fundida. A Figura 4.4 mostra o croqui que indica os pontos de medição. Os resultados obtidos foram plotados em um gráfico.

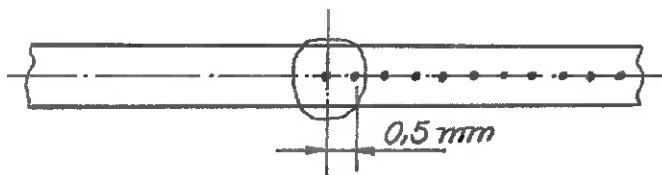


Figura 4.4 – Localização dos pontos de medição de microdureza Vickers.

Em seguida, aproveitando-se o mesmo CP embutido para a análise de microdureza, foi realizada a análise microscópica através de um microscópio metalográfico óptico com o auxílio de um monitor de vídeo. Foram analisados o metal de base, a ZAC, a linha de fusão e a zona fundida e as zonas

intermediárias entre as citadas. De cada região, a microestrutura foi registrada por meio de fotografia com uma ampliação de 50 vezes. As regiões analisadas seguiram a numeração de 1 a 3 indicadas na Figura 4.5. As regiões 4 e 5 não foram mostradas nas micrografias.

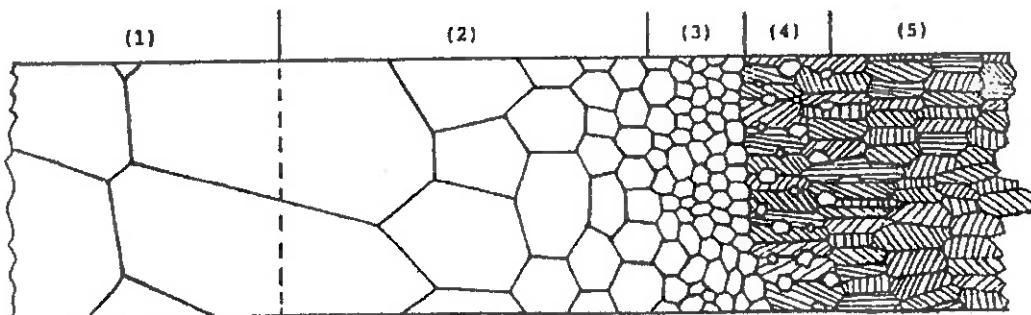


Figura 4.5 – Localização das regiões analisadas nas micrografias [7].

As regiões indicadas na Figura 4.5 ilustram a mudança de microestrutura de uma chapa de nióbio conformada a frio, a saber: (1) zona fundida, (2) zona de crescimento de grão, (3) zona de recristalização, (4) zona parcialmente recristalizada, (5) metal de base (deformado plasticamente).

Para a soldagem da PT-04 foi construída uma câmara de soldagem com atmosfera inerte de argônio com pureza controlada. As Figuras 4.6 e 4.7 mostram tal câmara e seus componentes. Após a colocação da peça a ser soldada no interior da câmara, retira-se o ar atmosférico através de uma bomba de vácuo até ser criada uma leve pressão negativa que é acusada pelo vacuômetro. Desliga-se a bomba e neste momento equilibra-se a pressão interna com a externa injetando-se argônio, cuja pureza é controlada.



Figura 4.6 – Sistema de soldagem em câmara com atmosfera inerte. Visão geral dos equipamentos e acessórios.

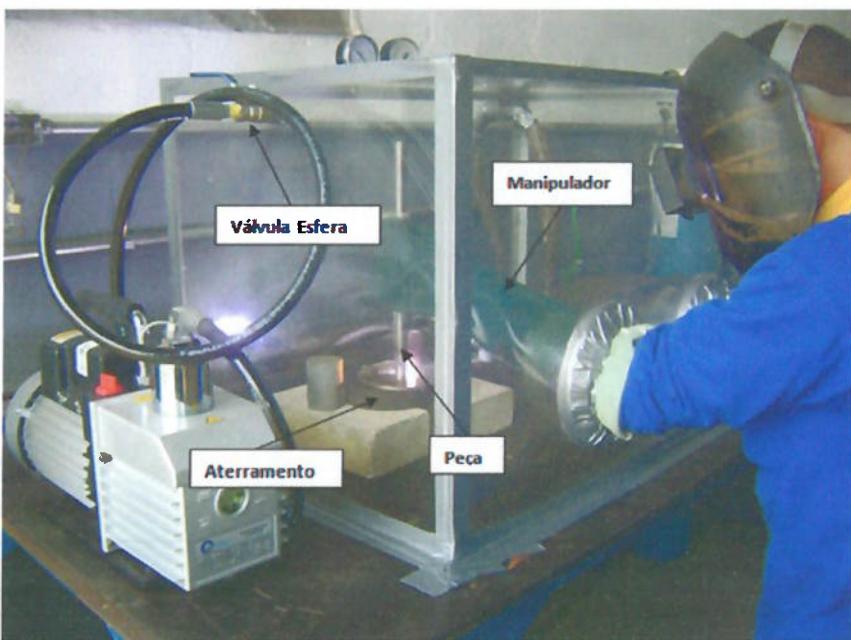


Figura 4.7 – Sistema de soldagem em câmara com atmosfera inerte em funcionamento. Peça sendo soldada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 PEÇA DE TESTES 01 (PT-01)

Foi abordado na revisão bibliográfica deste trabalho que na soldagem dos materiais refratários ocorre um exagerado crescimento de grão na ZAC e adjacências. A PT-01 foi soldada com o propósito de se comprovar o fato através da observação da junta por macrografia. Conforme mencionado no item “Métodos” a PT-01 foi soldada de forma autógena e com purga no interior do tubo. A Figura 5.1 mostra o aspecto da macrografia da junta soldada da PT-01 após seccionamento efetuado de acordo com a Figura 4.1. A Figura 5.2 mostra uma vista ampliada da região da solda.

Era previsto um notável crescimento de grão na zona fundida e ZAC o que de fato foi comprovado pela macrografia. A olho nu já foi possível identificar claramente os contornos de grãos e o tamanho dos grãos chegava 1,5 mm aproximadamente. A zona fundida é praticamente bi-cristalina sendo que na parede do tubo pode ser observada uma estrutura que tendeu a monocristalina. Isto pode ter ocorrido devido a existência inicial de grãos pequenos deformados na base e na parede do tubo que quando submetidos ao gradiente abrupto de temperatura formaram poucos núcleos que cresceram rapidamente consumindo outros sítios potenciais para a nucleação antes que fosse ativados, resultando assim numa região mono e bi-cristalina [7].

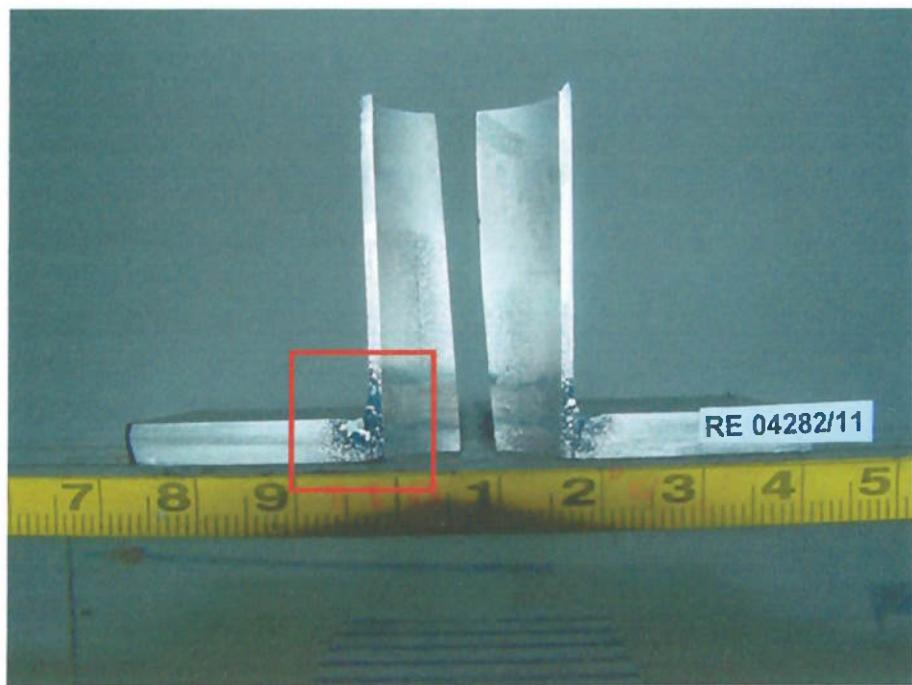


Figura 5.1 – Macrografia da PT-01. O retângulo vermelho destaca a região da junta soldada. Ataque: $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$.



Figura 5.2 – Macrografia da PT-01. Vista ampliada da região da solda. A seta vermelha mostra região monocristalina.

Nota-se a existência de uma estrutura grosseira na zona fundida. Esse tipo de estrutura é decorrente do crescimento competitivo associado ao crescimento epitaxial [7]. Existem alguns mecanismos possíveis para refinar a estrutura bruta de solidificação tais como [23]: inoculação e agitação da poça de fusão sendo essa ultima técnica viável para a soldagem autógena do nióbio. A zona afetada pelo calor é composta de: zona de crescimento de grão, zona recristalizada, zona parcialmente recristalizada e zona recuperada. É importante ressaltar que a base encontrava-se laminada a frio, ou seja, com certo grau de encruamento e assim com energia acumulada enquanto que o tubo foi fornecido na condição recozido e assim com uma microestrutura praticamente toda recristalizada. Conforme discutido no item 2.3.1, o efeito da conformação mecânica a frio é completamente perdido na zona de fusão e parcialmente perdido na ZAC por conta da recristalização e crescimento de grão. Tendo isso em mente, era de se esperar que no tubo, pelo fato da estrutura já estar recristalizada ocorresse apenas o crescimento de grão.

Nos itens anteriores foi discutido que os ciclos térmicos tem influência direta no tamanho de grão após a soldagem. Assim quanto maior a energia de soldagem, maiores serão as temperaturas máxima na ZAC e maior o tempo nessas temperaturas. Desta maneira, a extensão da ZAC pode ser aumentada e o crescimento de grão favorecido [7]. O nióbio possui uma condutividade térmica baixa, quase a metade do aço-carbono. Esse fator também contribui para a manutenção destas regiões nas temperaturas que promovem os fenômenos de recristalização e crescimento de grão.

5.2 PEÇA DE TESTES 02 (PT-02)

A PT-02 foi soldada com intuito de simular uma condição desfavorável na soldagem de chapas finas de nióbio que é aquela onde se emprega o metal de adição. Objetivou-se assim avaliar as dificuldades no processo tanto no que tange ao aspecto metalúrgico quanto ao da contaminação na junta soldada e adjacências com a esperada fragilização e fratura da junta após esforço mecânico. A Figura 5.3 mostra o aspecto da junta soldada da PT-02 após o dobramento conforme procedimento mostrado na Figura 4.2.

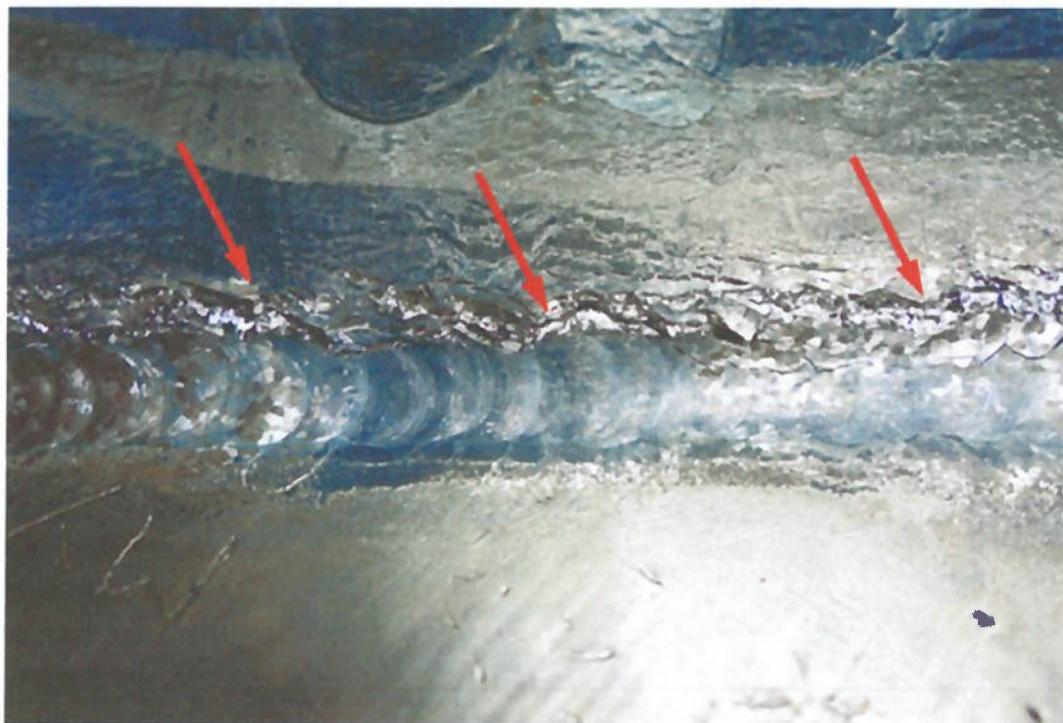


Figura 5.3 – Vista ampliada da fratura na junta soldada da PT-02. As setas indicam a posição da fratura.

Em primeiro lugar é importante destacar o fato das chapas da peça de teste terem sido cortadas por meio de jato d'água. Tratando-se de um corte mecânico a frio não houve alterações na microestrutura do material e assim todas as alterações metalúrgicas na peça foram decorrentes da soldagem da junta. Após o dobramento da peça de teste foi observada uma fratura de aspecto frágil ocorrida em toda a extensão na margem superior da solda. Não foram observadas trincas no metal de solda após o dobramento e, aparentemente a fratura deu-se apenas na linha de fusão e ZAC. As setas brancas na figura indicam o local da fratura.

A discussão sobre as causas da fratura devem ser iniciadas pelo modo como a junta foi soldada. Como foi mencionado anteriormente, utilizou-se metal de adição em forma de vareta. Essa vareta foi obtida através de um corte mecânico com guilhotina da própria chapa de 2 mm. Foi cortada uma tira de 2 mm de largura obtendo-se assim uma vareta de seção aproximadamente quadrada de 2 mm de lado. Notou-se na vareta uma grande quantidade de rebarbas em toda a extensão das arestas e possivelmente tal vareta já tinha sido contaminada por limalhas de aço da lâmina da guilhotina no momento do corte. O ideal seria o emprego de uma vareta apropriada para a soldagem obtida por meio de trefilação e isenta de qualquer contaminante.

Na soldagem, o emprego da vareta implica em menores velocidades de soldagem e consequentemente um maior aporte de calor. Com isso, conforme discutido no item 2.3.1 é favorecido o crescimento de grão tendo como consequência uma queda acentuada na ductilidade no caso de metais refratários como o nióbio. Outro aspecto importante é que o emprego de metal

de adição ocasiona um aumento na poça de fusão e assim a proteção gasosa desta poça e das regiões adjacentes pode ficar comprometida. De fato, durante a soldagem observou-se que o diâmetro do bocal da tocha TIG não era adequado para proporcionar a devida proteção. Outro agravante foi a falta de purga no lado oposto. Assim, acredita-se que houve contaminação com o ferro das limalhas contidas na vareta e pelo ar atmosférico. Assim, presume-se a existência de dois fatores que culminaram na fratura da junta: queda acentuada da ductilidade na ZAC e contaminação na junta por intersticiais. A ocorrência da fratura apenas na margem da solda e não na zona fundida possivelmente foi devida ao natural concentrador de tensões que existia na margem pois havia indicações de mordeduras.

5.3 PEÇA DE TESTES 03 (PT-03)

A PT-03 foi soldada com o objetivo de se tentar identificar a presença de intersticiais fragilizantes por meio de métodos indiretos (medição de dureza) e pela observação da microestrutura. Para tanto a peça de testes foi soldada de modo a causar propositalmente a contaminação da junta pelo ar atmosférico. Assim a junta foi soldada sem proteção gasosa na raiz de maneira tal que esta, a altas temperaturas, ficou exposta a contaminação, e consequente reação, principalmente pelo oxigênio presente no ar formando assim óxidos de nióbio. O efeito deletério destes compostos foi amplamente discutido ao longo deste trabalho.

A Figura 5.4 mostra o aspecto da raiz da junta soldada da PT-03. Notou-se claramente a existência de uma fina camada de coloração branca, em forma de partículas sólidas, na superfície da raiz. Inicialmente esta camada possuía uma coloração amarelada que, logo após a soldagem, tornou-se esbranquiçada e não aderente ao substrato. Pela aparência e pelas condições de formação presumiu-se se tratar do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) [31]. Tal hipótese poderia ser comprovada através de técnicas de difração de raios-X, porém isto foge do propósito deste trabalho.



Figura 5.4 – Raiz da junta soldada da PT-03. Nota-se a superfície esbranquiçada na superfície da raiz.

Em virtude das altas temperaturas encontradas durante a soldagem e da própria fase líquida da poça de fusão é de se esperar que a formação do óxido

de nióbio não tenha se limitado apenas a superfície mas também que tenha se formado no interior da zona fundida após a solidificação desta.

5.3.1 MICRODUREZA

Caso de fato exista contaminação, esta pode ser detectada por medidas de microdureza, uma vez que os intersticiais produzem um endurecimento acentuado, por solução sólida, dos metais refratários [7]. Assim há a indicação de picos de microdureza principalmente na zona afetada pelo calor [7]. A Tabela 5.1 mostra os valores obtidos nas medições e a Figura 5.5 mostra o gráfico do perfil de microdureza ao longo do comprimento.

Tabela 5.1 – Valores encontrados de microdureza HV- carga 50 g , PT-03.

Ponto	Distância (mm)	Dureza	Ponto	Distância (mm)	Dureza (HV-50g)	Ponto	Distância (mm)	Dureza (HV-50g)
01	0,0	418	11	5,0	90	21	10,0	113
02	0,5	364	12	5,5	89	22	10,5	121
03	1,0	457	13	6,0	93	23	11,0	129
04	1,5	248	14	6,5	92	24	11,5	132
05	2,0	114	15	7,0	86	25	12,0	143
06	2,5	96	16	7,5	92	26	12,5	144
07	3,0	86	17	8,0	92	27	13,0	145
08	3,5	84	18	8,5	96	28	13,5	145
09	4,0	100	19	9,0	109	29	14,0	144
10	4,5	94	20	9,5	107	30	14,5	145

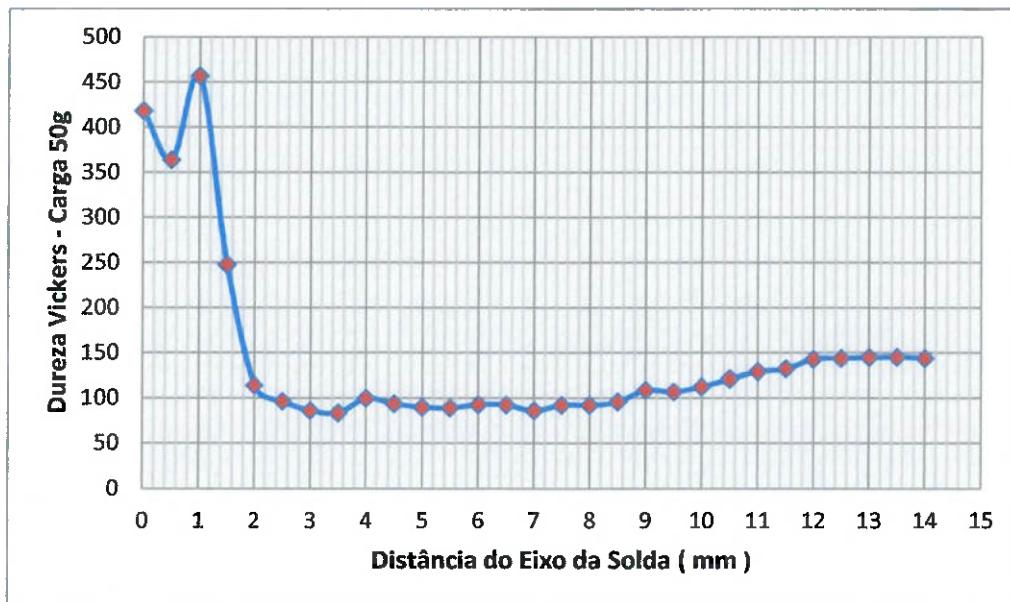


Figura 5.5 – Junta soldada da PT-03. Gráfico Microdureza x Distância.

Foi medido também, para efeito de comparação e referência, a dureza da chapa de 2 mm de espessura na condição como recebida através de medições de microdureza Vickers com carga de 50 g. O valor médio de três medições obtido a meio raio no sentido transversal foi de 159 HV

Caso não houvesse contaminação na junta era de se esperar que não ocorresse a formação de picos de dureza e também que as durezas na zona fundida e na ZAC fossem menores que as encontradas no metal de base em razão do maior tamanho de grão nessas regiões. Além disso, a dureza na ZAC seria inferior a zona fundida. Entretanto, pela análise do gráfico, nota-se a existência de um pico e de altos valores de dureza para a zona fundida. Assim, pelo que foi anteriormente exposto, fica evidenciada a contaminação na junta.

5.3.2 MICROGRAFIAS

Um tamanho de grão excessivo, característico nas zonas fundidas e afetadas pelo calor nas juntas soldadas de nióbio, favorece a segregação de elementos fragilizantes para o seu contorno [7]. Considerando-se que, na ocorrência de uma contaminação, os intersticiais podem formar filmes contínuos de carbonetos, óxidos e nitretos nos contornos de grão, foram realizadas micrografias na tentativa de se justificar os picos e altos valores de microdureza encontrados na zona fundida. A análise micrográfica também teve por objetivo evidenciar a alteração de microestrutura que ocorre após a soldagem, conforme ilustrado na Figura 4.5. As Figuras 5.6 a 5.11 mostram essa mudança. Pela análise das micrografias nota-se que o metal de base possui uma microestrutura formada por grãos finos de nióbio que crescem de tamanho a medida que se aproximam da ZAC. Nesta última observa-se que o tamanho de grão cresceu consideravelmente. Na Figura 5.11 que mostra a microestrutura da zona fundida, nota-se uma microestrutura celular com um emaranhado de linhas escuras de formato irregular e mais claramente a existência de elementos em forma de "bastões" espessos e com formato geométrico regular. A princípio pensou-se em se tratar de trincas, porém a morfologia apresentada não condiz com a da trinca porque esta última possui formato irregular e também pontas em forma de agulha. Foi sugerida também uma preparação inadequada da amostra, porém a preparação foi feita por quatro vezes e em todas as observações pelo microscópio notou-se a presença

das mesmas indicações. Por fim, foi levantada a hipótese da existência de grandes fissuras. Entretanto essa hipótese foi descartada porque foram executadas medições de dureza no interior destas indicações e pode ser observado no microscópio que houve impressão e que o resultado mostrou elevada dureza. A Figura 5.9 mostra um desses bastões formados no interior de um grão. De qualquer modo, apenas com os recursos da microscopia óptica, nada pode ser concluído a respeito da natureza dessas indicações o que tornaria necessária uma investigação mais profunda auxiliada por recursos tecnológicos adequados, tais como os providenciados pela Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.

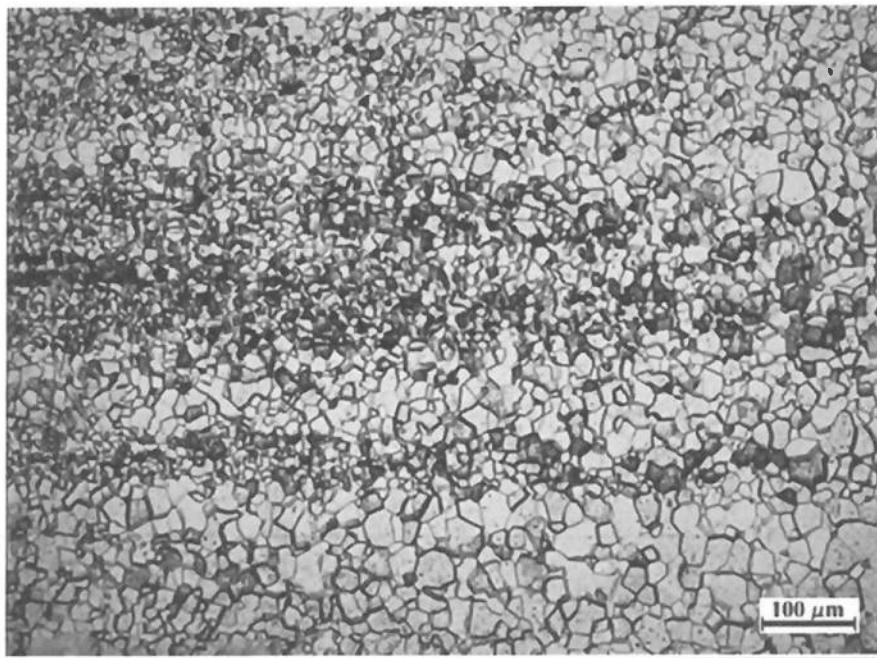


Figura 5.6 – Microestrutura do metal de base, PT-03, região (3). Ataque: $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$. Ampliação 50 X.

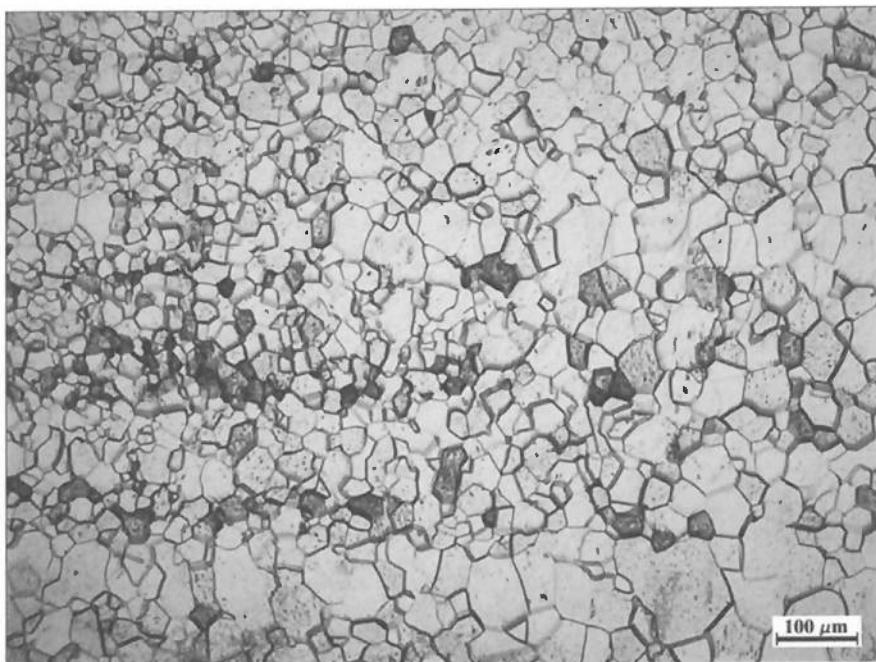


Figura 5.7 – Microestrutura da região de transição metal de base - ZAC, PT-03, regiões (2 e 3). Ataque: $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$. Ampliação 50 X.

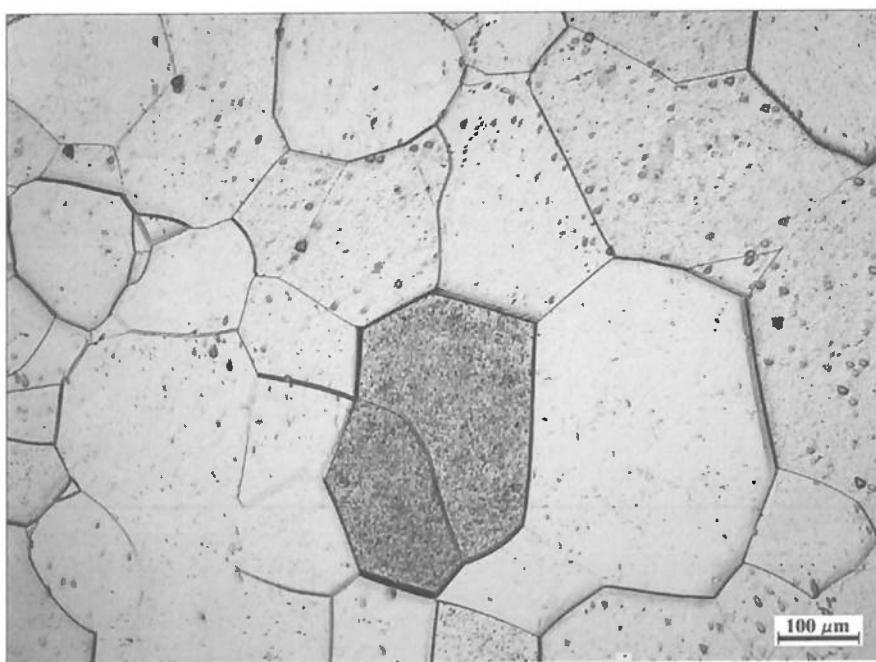


Figura 5.8 – Microestrutura da região da ZAC, PT-03, região (2). Ataque: $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$. Ampliação 50 X.

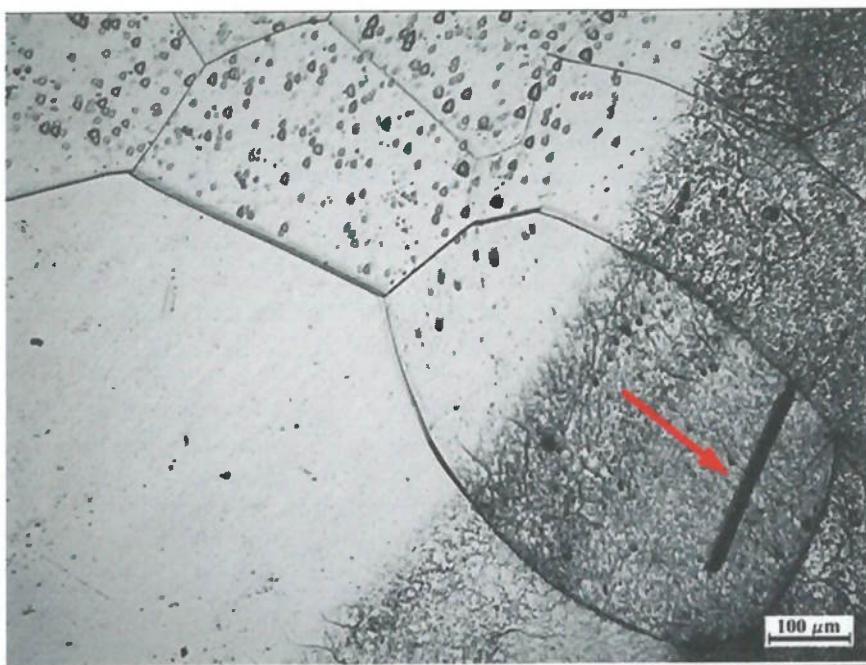


Figura 5.9 – Microestrutura da região de transição da ZAC - ZF, PT-03, regiões (1 e 2). Ataque: $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$. Ampliação 50 X.

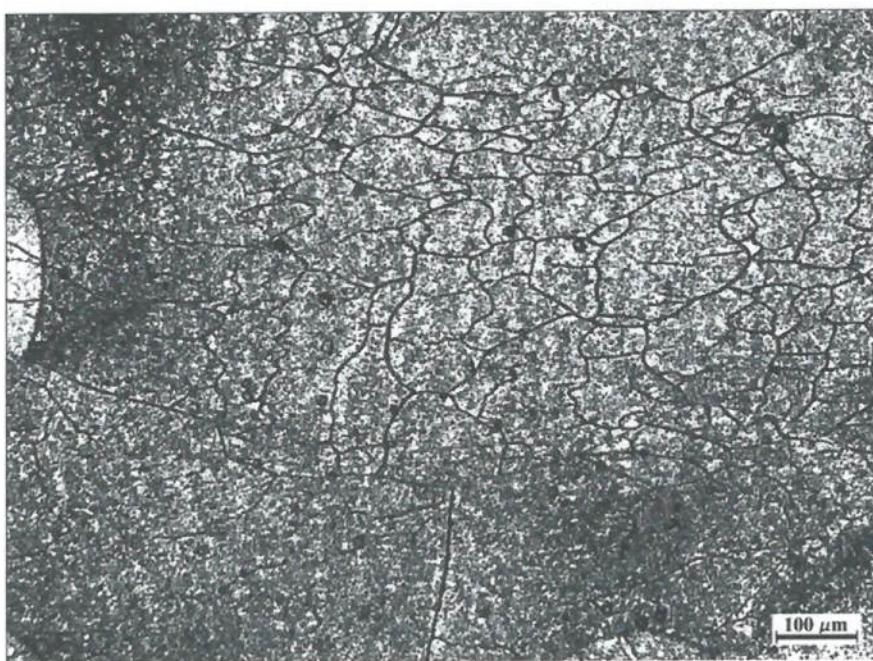


Figura 5.10 – Microestrutura da região da ZF, PT-03, região (1). Ataque: $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$. Ampliação 50 X.

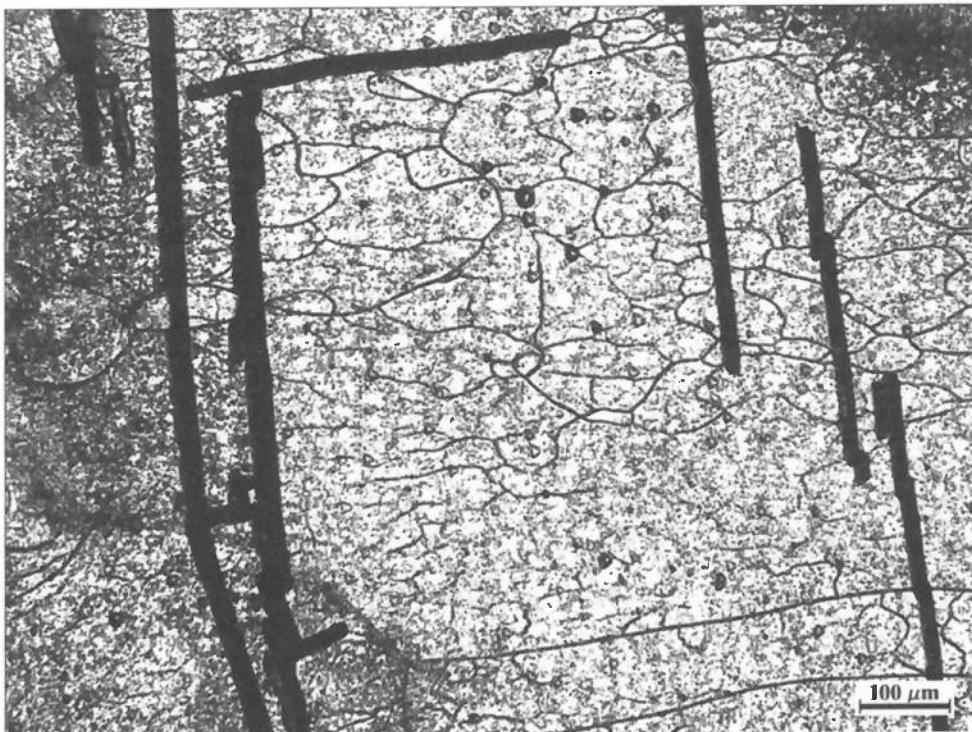


Figura 5.11 – Microestrutura da região da ZF, PT-03, região (1). Nota-se a presença de diversos “bastões”. Ataque: $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$. Ampliação 50 X.

5.4 PEÇA DE TESTES 04 (PT-04)

Levando-se em consideração a fratura observada no ensaio de dobramento da PT-02 ficou evidente que o emprego de consumível na soldagem de peças de nióbio com pequena espessura não é recomendado. Também não restam dúvidas, pela análise dos resultados de microdureza e das micrografias da PT-03, sobre a importância da proteção gasosa para evitar a contaminação da junta soldada. A proteção oferecida apenas pela vazão de gás inerte do bocal da tocha TIG e pela purga na raiz é eficiente para a soldagem

de titânio e zircônio, porém para materiais mais reativos como o nióbio, a melhor solução é a soldagem em câmaras fechadas com atmosfera inerte de argônio [20]. Baseado nessa recomendação, a PT-04 foi soldada de forma autógena no interior de uma câmara conforme descrito no item “Métodos”. O aporte de calor também foi o menor obtido comparando-se aos das outras peças de testes conforme Tabela 4.5.

A Figura 5.12 mostra o aspecto da junta soldada da PT-04 após o dobramento conforme procedimento mostrado na Figura 4.2. Nota-se pelo exame visual de soldagem que o aspecto da solda obtida foi aceitável. É possível visualizar uma abertura de arco acidental no metal de base, causada pela imperícia inicial do soldador no uso da câmara, onde a visão e os movimentos são limitados. De qualquer modo, não houve a formação de trincas e também o metal de base mostrou-se bastante dúctil após a soldagem o que sugeriu a eficiência do método. Para atestar a eficiência do método, foi realizado um ensaio de líquidos penetrantes após 48 horas da soldagem e não foi observada nenhuma descontinuidade após a aplicação do revelador. Assim, o método de soldagem provou ser eficiente para a soldagem de componentes de nióbio.

Após alguma prática o soldador mostrou habilidade na execução de juntas com ótima aparência conforme mostrado, apenas a título de ilustração, na Figura 5.13.



Figura 5.12 – Região da junta soldada após dobramento da PT-04.

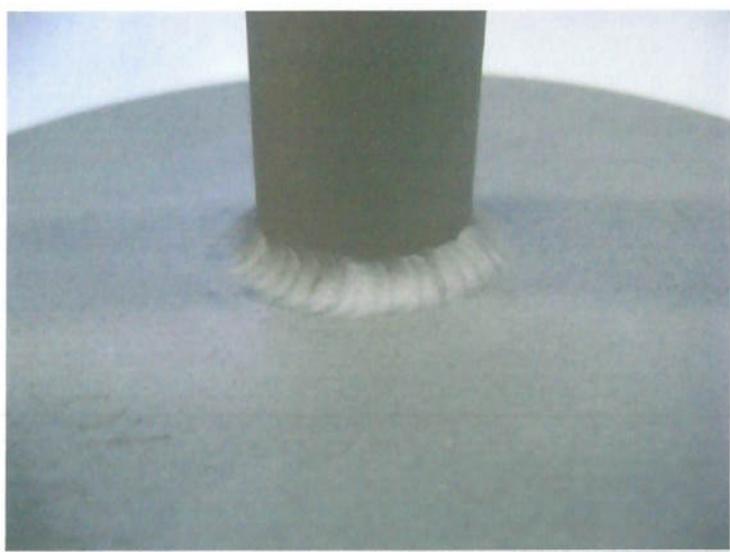


Figura 5.13 – Detalhe de uma junta soldada chapa x tubo de nióbio após consolidação da técnica.

6. CONCLUSÕES.

Tendo em vista os resultados obtidos pode-se concluir que :

- a) o nióbio comercialmente puro, quando soldado, apresenta um crescimento de grão exagerado na zona fundida e na zona afetada pelo calor.
- b) para a soldagem de espessuras finas a técnica mais indicada é a soldagem autógena.
- c) uma proteção gasosa deficiente na poça de fusão, raiz e adjacências permite a contaminação da junta por intersticiais fragilizantes conforme demonstrado pelo ensaio de microdureza.
- d) a forma mais eficiente de se garantir uma adequada proteção contra a contaminação por intersticiais durante a soldagem do nióbio é com o emprego de câmaras com atmosfera inerte.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.

Segue abaixo algumas sugestões para trabalhos futuros que abordem o tema da soldagem do nióbio:

- complementação deste trabalho com ensaios adicionais, tais como análise química dos materiais de base, medição do tamanho de grão, identificação dos ciclos térmicos através de colocação e termopares nas peças de testes, utilização de técnicas de microscopia eletrônica para uma investigação mais apurada entre outros. Também seria importante, para preencher uma lacuna existente neste trabalho, a soldagem de uma nova peça de testes, com o mesmo formato da PT-03, porém empregando-se as condições ideais de soldagem e repetir os ensaios de microdureza e metalografia para efeito de comparação.
- Desenvolvimento de uma metodologia para a qualificação de procedimentos de soldagem em nióbio.
- Comparação dos processos de soldagem TIG e de fontes de calor focadas, como o EBW na soldagem do nióbio.
- Comparação entre a soldagem convencional e com o emprego de técnicas de agitação da poça de fusão com o objetivo de refinar a estrutura bruta de solidificação na ZF.
- Desenvolvimento de técnicas de controle de crescimento de grão com o emprego de resfriadores na soldagem do nióbio.
- Análise da influência da pureza do argônio na contaminação por intersticiais nas juntas soldadas de nióbio pelo processo TIG.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. TELLES, P.C.S. Materiais para Equipamentos de Processo. Rio de Janeiro : Interciênciac, 2003. 275p.
2. CARDARELLI, F. D. Materials Handbook. New York: Springer Verlag, 2007. p.349 – 352.
3. NIOBIUM Technical Report: Corrosion Resistance of Niobium and Its Alloys. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. São Paulo. 1989.
4. NOBLE Metal Heat Exchangers. Produzido por Rasmussen. Disponível em: < <http://www.rasmussencompany.com/FabEquip/NobleMetalHE.html> > Acessado em: Set/2012.
5. TERMOWELL. Produzido por Arabian Oil & Gas. Disponível em: < <http://www.arabianoilandgas.com/article-5703> > Acessado em Set/2012.
6. THERMOWELLS, Connection Heads & Compression Fittings. Produzido por RdF Corporation. Disponível em: < http://www.rdfcorp.com/products/industrial/t-wells_01.shtml > Acessado em Set/12.
7. BRANDI, S.D.; TANIGUCHI, C. Soldagem de Chapas Finas de Nióbio Metálico. XXII Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem, 1996, Blumenau: Associação Brasileira de Soldagem, 1996. 11p.
8. ZELIKMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV G.V. Metallurgy of Rare Metals. Jerusalem: S.Monson, 1966. 485p.

9. MINERALES, Columbita-Tantalita. Produzido por FMF – Foro de Mineralogia Formativa. Disponível em < <http://www.forominerales.com/forum/viewtopic.php?t=2981> > Acessado em Out/12.
10. TECHNICAL Data Sheet: Niobium. Produzido por ATI Wah Chang. Disponível em < <http://www.alleghenytechnologies.com/wahchang> > Acessado em : Fev / 2012.
11. TERRAS RARAS Fazem Araxá-MG ser cobiçada por mineradoras. Produzido por Folha de São Paulo. Disponível em < <http://www1.folha.uol.com.br/mercado/1124201-terrars-raras-fazem-araxa-mg-ser-cobicada-por-mineradoras.shtml> > Acessado em : Jan / 2013.
12. POURBAIX, M. Lições de Corrosão Eletroquímica. 1.^º Ed. Rio de Janeiro, 1988.
13. GENTIL, V. Corrosão. 5.^º Ed. Rio de Janeiro : LTC, 2007. 353p.
14. QUELHAS, K.A.S. Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico, 2007, 88p. Tese (Doutorado) COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: 2007.
15. ASSELIN,E.; AHMED,T,M.; ALFANTAZI,A. Corrosion of Niobium in Sulfuric and Hydrochloric Acid Solutions at 75 and 95°C, 2007, 16p. Artigo – The University of British Columbia. Vancouver: 2007.
16. CORROSION Data for metals in selected media. Produzido por: Tantaline. Disponível em < <http://www.tantaline.com/Corrosion-Performance-392.aspx> > Acessado em Ago / 2012.

17. GUIMARÃES, N.V. Estudo do Efeito do Bombardeamento Iônico na Evolução do Recozimento de Nióbio, 2006, 121p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba: 2006.
18. CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. Fundamentals of Materials Science and Engineering. New Jersey: Wiley & Sons, 2011. 1008p.
19. PADILHA, A.F.; SICILIANO, F. Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. 232p.
20. LANCASTER, J.F. Metallurgy of Welding. Sixth Edition. Cambridge: Abington Publishing, 1999. 468p.
21. DIETER, G.E. Mechanical Metallurgy. London: McGraw-Hill, 1988. 751p.
22. WAINER, E.; BRANDI, S.D.; MELO, F.D.H. Soldagem : Processos e Metalurgia. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 494p.
23. KOU, S. Welding Metallurgy. Second Edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 461p.
24. BEST Tig Welding Practices. Produzido por: Miller Welding. Disponível em < <http://www.millerwelds.com/resources/articles/TIG-gtaw-titanium-welding> > Acessado em Nov. / 2012.
25. WELDING Handbook. Materials and Applications – Part 2. American Welding Society. Miami. 1997.
26. STANDARD Specification for Niobium and Niobium Alloy Seamless ad Welded Tubes: B 394. American Society for Testing and Materials. 2003.
27. SPECIFICATION for Welding Shielding Gases: A5.32-97. American Welding Society. Miami. 1997

28. PURITY. Produzido por: Linde Gases Division. Disponível em <
http://hiq.linde-gas.com/international/web/lg/spg/like35lgspg.nsf/docbyalias/qual_purity >
Acessado em Nov./2012.
29. ARCAL 1. Produzido por: Air Liquide. Disponível em <
http://www.alspecialtygases.com/Files/ARCAL_1_datasheet_1605.pdf >
Acessado em Nov./2012
30. QUALIFICATION Standard for Welding and Brazing. Procedures, Welders, Brazers, and Welding and Brazing Operators: ASME IX – 2010. American Society of Mechanical Engineers. New York. 2010.
31. PASCHOAL, J.O.A. Cinética e Mecanismos de Oxidação do Nióbio Policristalino, 1979, 91p. Tese (Doutorado) IPEN, Universidade de São Paulo. São Paulo: 1979.