

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Avaliação morfológica, microestrutural e eletroquímica da
liga Ti-6Al-4V soldada por fricção linear”**

Diego David da Silva

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. José Mario de Aquino
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

*** bolsista CAPES**

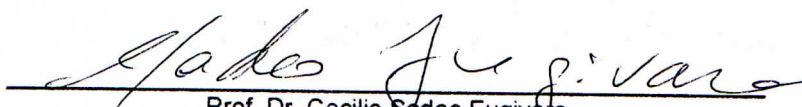
São Carlos - SP
2018

Folha de Aprovação

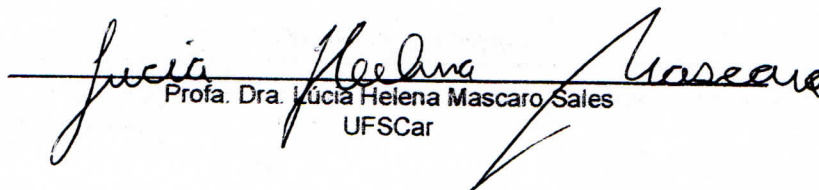
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Diego David da Silva, realizada em 20/07/2018.



Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere
UFSCar



Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara
UNESP



Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales
UFSCar

*Você só poderá sentir o
cheiro das flores se abdicar de uma parte do seu tempo
para as cultivar.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por ter me proporcionado saúde física e mental em todos os momentos durante toda a realização deste trabalho.

Aos meus pais, irmã e sobrinho por todo amor e dedicação que tem me proporcionado nos últimos anos.

Ao Prof. Dr. José Mario de Aquino por toda paciência, ajuda e disposição prestadas desde o estágio para a conclusão da graduação até a finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere pela co-orientação e oportunidade de realizar boa parte dos ensaios no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa - UFSCar).e por toda ajuda prestada durante toda a orientação.

Ao Instituto HZG (Alemanha) e Dr. Jorge Fernandez dos Santos pelo fornecimento da junta soldada (aço inoxidável 304 L e Ti-6Al-4V).

Ao Doutor Leonardo Contri Campanelli por ter intermediado o fornecimento da junta soldada junto ao Instituto HZG.

Ao Engenheiro de Materiais Denis Prado Santos pelo auxílio durante os ensaios de perda de massa.

Ao Doutorando Guilherme Santos Vacchi pelo auxílio durante os ensaios de microdureza Vickers.

Ao técnico Sr. Ademir Sartori pela confecção dos dispositivos em vidro utilizados durante os ensaios de perda de massa e nos testes eletroquímicos.

Ao técnico Sr. José Luiz dos Santos pelo auxílio durante a realização dos ensaios de microdureza Vickers.

Aos professores do LaPE (Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho, Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio e Nerilso Bocchi) por toda a ajuda prestada desde o início da minha graduação.

Aos amigos de laboratório por compartilharem muitos momentos bons, e por terem me ajudado nos momentos que mais precisei.

Aos meus amigos do tempo do Ciência sem Fronteiras pela amizade e ajuda nestes últimos anos.

Aos Departamentos de Química (DQ) e de Engenharia de Materiais (DEMa) pela disponibilidade quanto à utilização dos equipamentos.

As secretárias do Programa de Pós-Graduação em Química por todos os serviços prestados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – bolsa de mestrado.

LISTA DE ABREVIATURAS

AC - corrente alternada

B - coeficiente de Stern-Geary

C - concentração

CPE - elemento de fase constante

ECS - eletrodo de calomelano saturado

E_{cor} - potencial de corrosão

E_{transp} - potencial de transpassivação

FSW - friction stir welding

i_{cor} - densidade de corrente de corrosão

j - número imaginário

K_{α} - transição discreta entre as camadas L e M de um átomo

L - indutor

MB - metal de base

MPa - megapascal

MW - megawatts

mt - massa total

Q_a - carga anódica

R_{CT} - resistência à transferência de carga

R_p - resistência à polarização

R_s - resistência da solução

R_L - resistência associada à indutância

ZTA - zona termicamente afetada

ZTMA - zona termomecanicamente afetada

ZM - zona de mistura

β^- - partícula beta

β_c - beta catódico

β_a - beta anódico

Δm - variação de massa

Θ - temperatura

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Comparativo entre distintas fontes energéticas [2].	2
TABELA 1.2 - Dados sobre o início de operação e energia fornecida pelas usinas nucleares brasileiras [6].	3
TABELA 1.3 - Alguns dados sobre os aços inoxidáveis [12].	10
TABELA 1.4 - Taxas de corrosão para algumas ligas de Ti e aço inoxidável [17].	11
TABELA 1.5 - Algumas propriedades mecânicas dos materiais que podem ser empregados em plantas de reprocessamento nuclear [12].	12
TABELA 1.6 - Preços das ligas de Ti e de aço inoxidável que podem ser empregadas na construção de plantas de reprocessamento nuclear [12].	12
TABELA 3.1 - Composição química em percentagem mássica da liga Ti-6Al-4V [25].	28
TABELA 3.2 - Composição química em percentagem mássica do aço inoxidável 304 L [25].	28
TABELA 4.1 - Características dos estabilizadores da fase β e do Ti [17].	44
TABELA 4.2 - Valores de potencial de circuito aberto (E_{ca}) após 5 h para MB e ZM para as distintas concentrações de HNO_3 utilizadas.	58
TABELA 4.3 - Composição química por EDS da região do MB após o ensaio de polarização em HNO_3 6,0 mol L ⁻¹ .	64
TABELA 4.4 - Composição química por EDS da região da ZM após o ensaio de polarização em HNO_3 6,0 mol L ⁻¹ .	65
TABELA 4.5 - Composição química por EDS da região do metal de base (MB) após o ensaio de polarização em HNO_3 11,5 mol L ⁻¹ .	70
TABELA 4.6 - Composição química por EDS da região da ZM após o ensaio de polarização em HNO_3 11,5 mol L ⁻¹ .	72
TABELA 4.7 - Alguns dados de ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos ao circuito equivalente da FIGURA 4.21 para as regiões do MB e ZM.	78
TABELA 4.8 - Dados de carga elétrica anódica para cada ciclo voltamétrico realizado na região do MB.	84
TABELA 4.9 - Dados de carga elétrica anódica para cada ciclo voltamétrico realizado na região da ZM.	87
TABELA 4.10 - Condições experimentais para cada um dos ambientes químicos em que os corpos de prova foram expostos.	93

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Panorama mundial sobre o número de reatores nucleares em funcionamento (a) e em construção (b). Adaptado de [3, 4].	3
FIGURA 1.2 - Ciclo de funcionamento de um reator nuclear. Adaptado de [9].	6
FIGURA 1.3 - Ciclo completo de produção e utilização do combustível nuclear e sua etapa de reprocessamento (Fonte: próprio autor).	7
FIGURA 1.4 - Estrutura de reprocessamento simplificada (Fonte: próprio autor).	9
FIGURA 1.5 - Estrutura sugerida a partir da união dos materiais (Fonte: próprio autor).	13
FIGURA 1.6 - Representação esquemática dos movimentos da ferramenta de soldagem do processo por fricção linear (Fonte: próprio autor).	18
FIGURA 1.7 - Direções dos movimentos de rotação e de translação da ferramenta durante o processo de soldagem por fricção linear (Fonte: próprio autor).	19
FIGURA 1.8 - Vista transversal de uma liga qualquer e delimitação esquemática das regiões afetadas ou não pelo processo de soldagem por fricção linear (Fonte: próprio autor).	19
FIGURA 1.9 - Transformação de fase para o Titânio puro (Ti cp) durante aquecimento. Adaptado de [17].	23
FIGURA 3.1- Dimensões da ferramenta de solda para um processo de soldagem por fricção linear (Fonte: próprio autor).	26
FIGURA 3.2 - Esquema ilustrativo que indica a disposição das ligas de Ti e aço inoxidável 304 L, bem como a profundidade da ferramenta de solda (2,4 mm em relação ao topo da liga de Ti) (Fonte: próprio autor).	27
FIGURA 3.3 - a) Configuração das placas da liga de Ti e do aço inoxidável durante o processo de soldagem por fricção linear e b) regiões afetadas (ZM, ZTMA e ZTA) ou não (MB) pela solda na chapa da liga de Ti. A região escura indica o local onde a solda foi efetuada (Fonte: próprio autor).	29
FIGURA 3.4 - a) Chapa da liga Ti-6Al-4V soldada por fricção linear como recebida e com as linhas guia desenhadas, b) corpo de prova extraído por eletroerosão apenas contendo o metal de Base (MB) e c) corpo de prova com o metal de base, zonas afetadas térmica e mecanicamente e a zona de mistura (MB + ZTMA + ZTA + ZM) (Fonte: próprio autor).	30
FIGURA 3.5 - a) Esquema de um indentador com o ângulo entre as faces em destaque [35], b) micrografia de uma das indentações realizadas na chapa da liga de Ti-6Al-4V (Fonte: próprio autor) e c) esquema do mapeamento das microindentações realizadas na junta soldada da liga de Ti-6Al-4V pelo processo de fricção linear: região cinza indica a ZM (Fonte: próprio autor).	34
FIGURA 3.6 - Célula eletroquímica utilizada durante os ensaios eletroquímicos. ET sendo o eletrodo de trabalho (chapa da liga Ti-6Al-4V soldada ou não), ER o eletrodo de referência (H^+/H_2 (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1})) e CE o contra-eletrodo (Pt) (Fonte: próprio autor).	35
FIGURA 3.7 - a) Organização dos corpos de prova que foram posicionados nas três regiões: ácido em ebulição, vapor e destilado e b) dispositivo montado e utilizado para a realização do teste de perda de massa por imersão em HNO_3 concentrado e em ebulição. Os insertos na figura ilustram mais detalhes do experimento (Fonte: próprio autor).	41

FIGURA 4.1 - Difractogramas de raios X para diferentes regiões da liga Ti-6Al-4V: a) MB e b) ZM. (■) Ti α - JCPDS 65 - 6231; (■) JCPDS - Ti β 65-5970.	43
FIGURA 4.2 - Micrografias obtidas pela análise com microscópio ótico: a) corpo de prova da junta soldada após ataque metalográfico indicando a região analisada (retângulo negro no canto inferior direito); b) região de transição englobando desde o MB até a ZM; c) MB; d) zona termicamente e termomecanicamente afetadas (ZTA+ZTMA); e) ZM.	46
FIGURA 4.3 - Micrografia característica da ZM com as possíveis fases formadas após o resfriamento.	47
FIGURA 4.4 - (a) Micrografia do MB após ataque químico e (b) análise composicional por EDS ao longo da linha amarela em destaque na micrografia. Demais elementos aparecem em baixas intensidades e próximas a zero.	50
FIGURA 4.5 - (a) Micrografia da ZM após ataque químico e (b) análise composicional por EDS ao longo da linha amarela em destaque na micrografia. Demais elementos aparecem em baixas intensidades e próximas a zero.	51
FIGURA 4.6 a) Mapa de microdureza das regiões afetadas ou não pelo processo de soldagem por fricção linear; b) foto do corpo de prova analisado e as distintas regiões dentro da região de soldagem quanto ao sincronismo dos movimentos transversal e radial da ferramenta: mesma direção (avanço); direções contrárias (retrocesso).	53
FIGURA 4.7 - Micrografias obtidas por MEV e após ataque químico das regiões de (a) retrocesso e (b) avanço da junta soldada por fricção linear.	55
FIGURA 4.8 - Micrografias das regiões de a) retrocesso e b) avanço da junta soldada por fricção linear e análise composicional por EDS das mesmas regiões: b) Fe e c) Cr para o retrocesso e e) Fe, f) Cr para o avanço.	56
FIGURA 4.9 - Posições escolhidas na junta soldada por fricção linear para a realização dos ensaios eletroquímicos.	57
FIGURA 4.10 - Evolução do potencial de eletrodo para o MB e ZM em função do tempo de imersão (t) e em distintas concentrações de HNO ₃ 6,0 e 11,5 mol L ⁻¹	58
FIGURA 4.11 - Logaritmo da densidade de corrente em função do potencial de eletrodo para uma situação hipotética. Em destaque o potencial e o logaritmo da densidade de corrente de corrosão e os coeficientes angulares da relação de Tafel: β_a e β_c	60
FIGURA 4.12 - Densidade de corrente em função do potencial aplicado para uma situação hipotética a fim de se mostrar a obtenção da resistência à polarização (R_p) (Fonte: próprio autor).	61
FIGURA 4.13 - Logaritmo da densidade de corrente em função do potencial de eletrodo para a região do MB e ZM utilizando solução de HNO ₃ 6,0 mol L ⁻¹ . Condições: 5 h de circuito aberto seguido de varredura a 0,17 mV s ⁻¹ a 24 °C.	61
FIGURA 4.14 - (a) Curva de polarização linear da região do MB em HNO ₃ 6,0 mol L ⁻¹ ; (b) e (c) micrografias com distintos aumentos após o ensaio eletroquímico.	64
FIGURA 4.15 - (a) Curva de polarização linear da região da ZM em HNO ₃ 6,0 mol L ⁻¹ ; (b) e (c) micrografias com distintos aumentos após o ensaio eletroquímico.	65
FIGURA 4.16 - Diagramas de Pourbaix para metais em meios aquoso e a 25 °C: a) Ti; b) Al; c) V; d) Fe. Adaptado de [53]	68

FIGURA 4.17 - Logaritmo da densidade de corrente em função do potencial de eletrodo para a região do MB e ZM utilizando solução de HNO ₃ 11,5 mol L ⁻¹ . Condições: 5 h de circuito aberto seguido de varredura a 0,17 mV s ⁻¹ a 24 °C.	69
FIGURA 4.18 - (a) Curva de polarização linear da região do MB em HNO ₃ 11,5 mol L ⁻¹ ; (b) e (c) micrografias com distintos aumentos após o ensaio eletroquímico.	70
FIGURA 4.19 - (a) Curva de polarização linear da região da ZM em HNO ₃ 11,5 mol L ⁻¹ ; (b) e (c) micrografias com distintos aumentos após o ensaio eletroquímico.	72
FIGURA 4.20 - Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais após as medidas de impedância eletroquímica.	75
FIGURA 4.21 - Diagramas de Nyquist apresentados em a) e c) e diagramas de Bode apresentados em b) e d) para as regiões do MB e ZM após imersão por 5 h em solução de HNO ₃ 6,0 e 11,5 mol L ⁻¹ . Detalhes do comparativo das curvas para um mesmo eletrólito estão mostrados nos inserts destas figuras.	76
FIGURA 4.22 - Diagramas de Nyquist apresentados em a) e c) e diagramas de Bode apresentados em b) e d) para as regiões do MB e ZM após imersão por 5 h em solução de HNO ₃ 6,0 e 11,5 mol L ⁻¹ . Detalhes do comparativo das curvas para uma mesma região da solda estão mostrados nos inserts destas figuras.	79
FIGURA 4.23 - Representação esquemática do modelo de defeito pontual. Os quadrados pontilhados representam as vacâncias. Adaptado de [63].	80
FIGURA 4.24 - Voltametria cíclica esperada para um metal válvula (Fonte: próprio autor).	82
FIGURA 4.25 - a) Voltametrias cíclicas (0,17 mV s ⁻¹) consecutivas para o MB em HNO ₃ 6,0 mol L ⁻¹ e b) micrografia da região do MB após os dois ciclos voltamétricos.	83
FIGURA 4.26 - Voltametrias cíclicas (0,17 mV s ⁻¹) consecutivas para o MB em HNO ₃ 11,5 mol L ⁻¹ e b) micrografia da região do MB após os dois ciclos voltamétricos.	84
FIGURA 4.27 - Diagrama de Pourbaix para o Ti em meio aquoso e a 25 °C. Adaptado de [53].	85
FIGURA 4.28 - a) Voltametrias cíclicas (0,17 mV s ⁻¹) consecutivas para a zona de mistura (ZM) em HNO ₃ 6,0 mol L ⁻¹ e b) micrografia da região da ZM após os dois ciclos voltamétricos.	86
FIGURA 4.29 - Voltametrias cíclicas (0,17 mV s ⁻¹) consecutivas para a ZM em HNO ₃ 11,5 mol L ⁻¹ e b) micrografia da região da ZM após os dois ciclos voltamétricos.	87
FIGURA 4.30 - Taxa de corrosão em milésimo de polegada por ano (mpy) para as regiões do MB e junta soldada (MB+ZM) após 240 h de imersão em HNO ₃ 11,5 mol L ⁻¹ e em distintos ambientes: a) solução em ebulição; b) vapor; c) destilado e evolução da perda de massa ao longo do tempo de ensaio, como descrito anteriormente, para os distintos ambientes: d) solução em ebulição; e) vapor; f) destilado.	89
FIGURA 4.31 - Macrografia lateral da liga Ti-6Al-4V que evidencia a presença de rebarbas e frestas após o processo de soldagem por fricção linear.	90
FIGURA 4.32 - Macrografia do corpo de prova nomeado "MB+ZM 4" exposto ao vapor e após o término do ensaio de imersão. A seta amarela indica uma linha de corrosão preferencial.	91

FIGURA 4.33 - Zona de mistura dos corpos de prova atacados após o teste de perda de massa: (a) Solução em ebulição; (b) destilado.	92
FIGURA 4.34 - Diagrama de fases para o sistema $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 1 bar. Adaptado de [69].	94

RESUMO

AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA, MICROESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DA LIGA Ti-6Al-4V SOLDADA POR FRICÇÃO LINEAR – O reprocessamento é uma etapa importante para o fechamento do ciclo do combustível nuclear e consiste basicamente na dissolução do combustível (UO_2) em um meio fortemente oxidante em ebulição (HNO_3 6,0 ou 11,5 mol L^{-1}). Para tanto, faz-se necessário a escolha adequada de materiais para a construção da infraestrutura de reprocessamento. Do ponto de vista econômico, o aço inoxidável seria o mais atrativo; contudo este não apresenta uma boa resistência à corrosão frente ao meio oxidante citado anteriormente. Deste modo, outros materiais devem ser empregados para atenuar os problemas frente à corrosão. Os metais válvula e suas ligas (Ti, V, Nb, Zr, etc) são uma boa alternativa devido à formação espontânea de um filme de óxido estável sobre a superfície do metal. Assim, uma forma de aliar as duas características mencionadas seria a união daqueles dois materiais. No presente trabalho, uma chapa da liga de Ti (Ti-6Al-4V) foi unida ao aço inoxidável 304 L pelo método de soldagem por fricção linear ("*Friction Stir Welding*"). Particularmente, o enfoque deste trabalho foi o de estudar a região soldada da liga de Ti, que ficará em contato com a solução oxidante de HNO_3 . Desse modo, investigou-se a evolução morfológica (metalografia, microscopia eletrônica de varredura com análise elementar), microestrutural (difração de raios X - DRX), mecânica (microdureza Vickers), eletroquímica (potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE -, varredura linear de potenciais e voltametria cíclica), além de testes de perda de massa (imersão em HNO_3 11,5 mol L^{-1} em ebulição) ao longo da junta soldada. Os resultados indicaram uma mudança microestrutural (surgimento da fase β confirmada por DRX) e morfológica (mudança do tamanho e formato dos grãos detectada por metalografia) na ZM da região soldada. O teste de microdureza Vickers indicou um aumento de dureza da região soldada em consequência do refinamento dos grãos e deformação plástica ocasionados pelo processo de soldagem. Os testes eletroquímicos de varredura linear e cíclica (HNO_3 6,0 e 11,5 mol L^{-1}) indicaram maior susceptibilidade à corrosão da ZM, o que pôde ser comprovado por: *i*) uma menor janela de potencial da região de passivação e *ii*) maiores valores de carga anódica de repassivação, ocasionados pela contaminação da liga de Ti por Fe e Cr advindos do aço inoxidável 304 L. Ensaios de EIE também confirmaram que a ZM é mais susceptível à corrosão já que esta região apresentou menores valores de resistência à transferência de carga em relação ao metal de base. A formação de um "*looping*" no plano complexo pode estar associado a formação e dissolução do filme passivo do óxido de Ti, bem como adsorção de espécies do eletrólito. Por fim, os testes de perda de massa também confirmaram a maior tendência à corrosão da ZM, principalmente devido à contaminação por Fe e Cr nesta região.

ABSTRACT

MORPHOLOGICAL, MICROSTRUCTURAL, AND ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF THE Ti-6Al-4V ALLOY WELDED BY FRICTION STIR WELDING - Reprocessing is an important step in the nuclear fuel cycle and basically consists of dissolving the fuel (UO_2) in a boiling medium (6.0 or $11.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$). In order to do so, the choice of appropriate materials for the construction of the reprocessing infrastructure is required. From the economic point of view, stainless steel would be the best option; however, it does not exhibit good corrosion resistance against the oxidant medium mentioned above. Therefore, other materials must be employed to mitigate corrosion problems. In this sense, valve metals and their alloys (Ti, V, Nb, Zr, etc.) are a good alternative due to the spontaneous formation of a stable oxide film on the metal surface. Thus, one way to fulfill these requirements might be the union of those two materials through welding. In the present work, a plate of a Ti alloy (Ti-6Al-4V) was welded to a 304 L stainless steel plate using the friction stir welding process. So, the aim of this work was to particularly study the welded region of the Ti alloy, which will be held in contact with the oxidizing solution of HNO_3 . Thus, morphological (metallography, scanning electron microscopy coupled to elemental analysis), microstructural (X ray diffraction - XRD), mechanical (Vickers microhardness), electrochemical (open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy - EIS - linear and cyclic voltage scans), and mass loss assays (immersion in boiling HNO_3 11.5 mol L^{-1}) were investigated along the weld. The results indicated a microstructural (increase of the β phase confirmed by XRD) and morphological (modification of size and shape of grains detected by metallography) change in the mixing zone (MZ) of the welded joint. Vickers microhardness tests showed an increase in hardness of the welded region due to grain refinement and plastic deformation caused by the welding process. Linear and cyclic scanning electrochemical assays (6.0 and $11.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$) indicated a higher corrosion susceptibility of MZ, which was confirmed by: *i*) a narrow potential window of the passivation region and *ii*) high anodic values of the reconstruction charge, caused by contamination of the Ti alloy by Fe and Cr from the stainless steel. EIS tests also confirmed that MZ is more susceptible to corrosion attack since this region showed lower values of charge transfer resistance than the base metal. The appearance of an inductive looping in the complex plane can be associated to the formation and dissolution of the passive film of Ti oxide, as well as adsorption of species from the electrolyte. Finally, mass loss assays also confirmed the higher corrosion susceptibility of the MZ region, mainly due to Fe and Cr contamination.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ENERGIA NUCLEAR	2
1.1.1 Reatores nucleares	4
1.1.2 - Ciclo do combustível nuclear	6
1.2 - REPROCESSAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR	8
1.2.1 - Materiais para a construção da infraestrutura	9
1.3 - UNIÃO DE MATERIAIS	13
1.3.1 - Métodos para a união dos materiais	14
1.3.2 - Soldagem por fricção linear (FSW)	16
1.4 - TRANSFORMAÇÃO DE FASES	22
1.4.1 - Transformação de fases para o Titânio (Ti)	23
2. OBJETIVOS	25
3. MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 - SOLDAGEM POR FRICÇÃO LINEAR	26
3.2 - DIVISÃO E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA	29
3.3 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E MECÂNICA	30
3.3.1 - Difração de raios X (DRX)	30
3.3.2 - Análise metalográfica	31
3.3.3 - Microscopia óptica	32
3.3.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS	32
3.3.5 - Microdureza Vickers	32
3.4 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	35
3.4.1 - Potencial de circuito aberto (E_{ca})	35
3.4.2 - Polarização linear e voltametria cíclica	37
3.4.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	37
3.5 - TESTE DE PERDA DE MASSA POR IMERSÃO EM ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO E EM EBULIÇÃO 39	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 - CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E MECÂNICA	42
4.1.1 - Difração de raios X (DRX)	42
4.1.2 - Microscopia óptica para análise metalográfica	44
4.1.3 - Microdureza Vickers, MEV e EDS	52
4.2 - CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	57
4.2.1 - Potencial de circuito aberto (E_{ca})	57
4.2.2 - Polarização linear, MEV e EDS	59
4.2.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	73
4.2.4 - Voltametria cíclica e MEV	81
4.2.5 - Teste de perda de massa por imersão em HNO_3 concentrado e em ebulição	88
5. ETAPAS FUTURAS	95
6. CONCLUSÕES	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
APÊNDICES	106

1. INTRODUÇÃO

A humanidade desde o seu início tem buscado meios que possam facilitar ou mesmo melhorar sua condição de existência. Isto passa desde o aquecimento de alimentos que possam ser mais facilmente digeridos até o desenvolvimento de meios de comunicação cada vez mais rápidos. Tais processos estão relacionados à geração e disponibilidade de energia elétrica. Dentre as distintas formas de geração de energia elétrica, pode-se destacar a energia nuclear, a qual é originada pela fissão de átomos de elementos radioativos, tais como o Urânio (U) e Plutônio (Pu). Para a utilização de U como fonte energética, a concentração do seu isótopo radioativo (^{235}U) deve apresentar de 3 a 8 % em massa [1] para que o processo de geração de energia elétrica seja eficiente. Após um certo tempo de utilização, a concentração de ^{235}U tende a uma diminuição e, assim, faz-se necessário o reprocessamento deste tipo de combustível. Este processo visa à recuperação de alguns elementos químicos gerados durante a fissão nuclear, tais como Plutônio (U), Criptônio (Kr), Bário (Ba) e, principalmente, o isótopo ^{235}U remanescente para um posterior enriquecimento. Outro ponto importante no reprocessamento do combustível está associado ao tempo necessário de isolamento destas espécies radioativas, as quais são nocivas ao meio ambiente e à vida humana. Assim, o reprocessamento do combustível nuclear reduz muito este tempo de armazenamento, o qual pode variar entre 300 a 400 anos [1], enquanto a não utilização deste processo, ou seja, um único ciclo de uso do combustível, pode levar ao armazenamento dos rejeitos por 250 mil anos [1]. O reprocessamento consiste basicamente na dissolução do combustível (UO_2) em um meio fortemente oxidante e em ebulição ($6,0$ ou $11,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$). Desta forma, faz-se necessário encontrar materiais que possam ser utilizados na construção das infraestruturas para o reprocessamento, as quais possam resistir às condições agressivas empregadas. O presente trabalho visa analisar um dos materiais que pode ser utilizado na construção dessas plantas de reprocessamento, tal como a liga de Ti-6Al-4V que esta soldada ao aço inoxidável 304 L.

1.1 Energia nuclear

Em um primeiro momento, a energia nuclear pode até gerar certa preocupação do ponto de vista da segurança do processo como um todo, por conta dos famosos acidentes (Chernobyl na Ucrânia em 1986 e, mais recentemente, Fukushima no Japão em 2011) e suas graves consequências que podem ser observadas durante muitos anos, em decorrência de emissões de partículas radioativas. Entretanto, pode-se considerar este processo de geração de energia como limpo, desde que os produtos da fissão nuclear sejam armazenados adequadamente, afim de se evitar a contaminação do ambiente por partículas alfa, beta e gama (α , β e γ , respectivamente) e átomos radiativos (U, Pu). Do ponto de vista energético, a TABELA 1.1 indica a quantidade necessária de cada um dos combustíveis para se obter uma mesma quantidade de energia. A partir da análise daqueles dados [2], pode-se observar que a quantidade de combustível nuclear utilizada é muito menor em relação a outras fontes, ou seja, há uma maior eficiência de geração de energia em função da quantidade do combustível gasto.

TABELA 1.1 - Comparativo entre distintas fontes energéticas [2].

Combustível	Carvão natural	Barris de petróleo	Gás natural	Pastilha de combustível nuclear
Quantidade	1 ton	3 (477 L)	480 m ³	1 unidade (0,78 cm ³)
Energia fornecida = 18720 MJ				

Assim, a geração de energia elétrica a partir de combustível nuclear pode ser considerada vantajosa deste ponto de vista (combustível gasto) e então, existe um grande interesse na construção e manutenção de usinas nucleares. A FIGURA 1.1 descreve o panorama mundial atual quanto às usinas nucleares em funcionamento e em construção [3,4]. Uma boa parte dos reatores em funcionamento está concentrada nos Estados Unidos, França e Japão e, neste cenário, o Brasil ocupa o segundo lugar na América Latina (2 reatores no total), atrás da Argentina (9). Por outro lado, pode-se observar que a maioria dos reatores em construção estão na China, por conta de seu grande desenvolvimento econômico (PIB de 11,2 trilhões de dólares) [5] e alta demanda energética, por conta de sua população (1,4 bilhão de habitantes) [5].

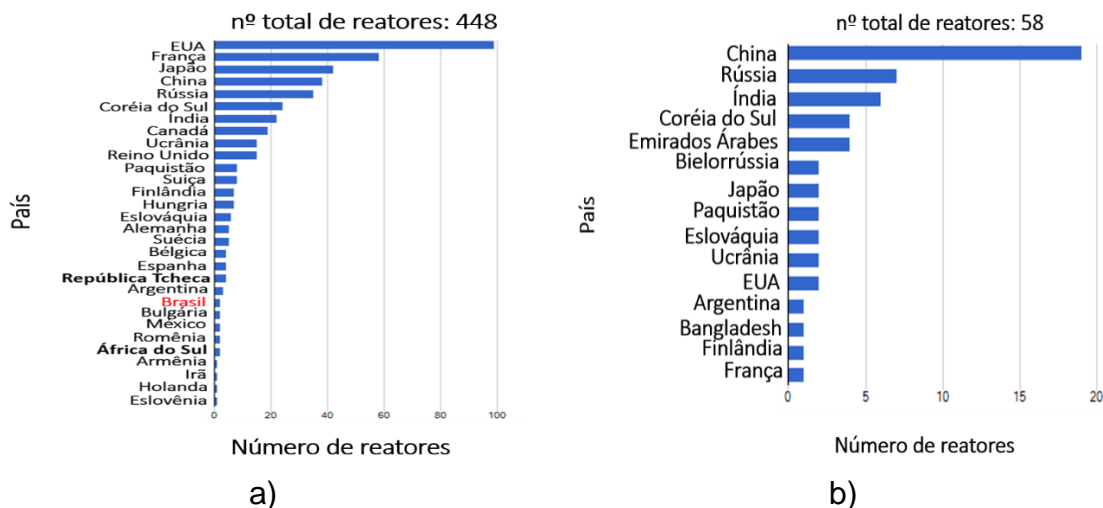


FIGURA 1.1 - Panorama mundial sobre o número de reatores nucleares em funcionamento (a) e em construção (b). Adaptado de [3, 4].

No Brasil, a empresa estatal Eletrobras [6] é responsável pela geração de energia nuclear, e ambas as usinas nucleares (Angra I e II) estão situadas na cidade de Angra dos Reis, estado do Rio de Janeiro. Estas usinas suprem um terço da energia elétrica necessária para o estado do Rio de Janeiro e representam 3% da energia elétrica gerada no Brasil. A TABELA 1.2 [6] indica um panorama das usinas brasileiras quanto ao início das suas operações e a energia fornecida por cada uma delas. Para se ter uma ideia da quantidade de energia gerada por estas usinas, a unidade Angra I é capaz de gerar energia elétrica suficiente para abastecer uma cidade de 1 milhão de habitantes, como Porto Alegre. Também há a projeção da construção da terceira unidade (Angra III) que fornecerá mais energia (1405 MW), quando comparada às outras duas unidades.

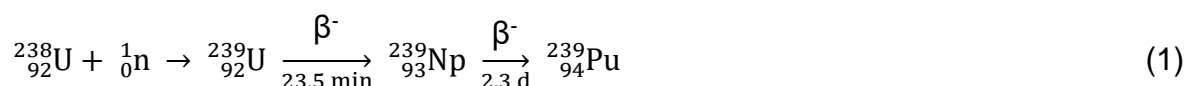
TABELA 1.2 - Dados sobre o início de operação e energia fornecida pelas usinas nucleares brasileiras [6].

	Angra I	Angra II	Angra III
Início operação comercial	1985	2001	–
Potência (MW)	640	1350	1405

1.1.1 Reatores nucleares

A geração de energia elétrica em reatores baseia-se na fissão nuclear de átomos radioativos, a qual pode liberar uma grande quantidade de energia, pois ocorre a quebra das ligações entre as partículas existentes no núcleo (prótons e nêutrons). Esta reação ocorre através da desintegração do núcleo do átomo após chocar-se contra um nêutron, o qual foi previamente acelerado pelo reator nuclear. Além de poder liberar energia, esta desintegração do núcleo atômico pode também levar a formação de átomos com núcleos menores que o átomo radioativo inicialmente desintegrado, bem como a geração de partículas α , β , γ e nêutrons. Estes últimos podem chocar-se com outros núcleos e dar continuidade à reação em cadeia.

Os reatores nucleares podem ser classificados como térmicos ou rápidos [7]. Esta classificação é relacionada à forma pela qual ocorre o controle das reações nucleares. Os nêutrons gerados pela fissão nuclear tem uma grande velocidade por conta de sua alta energia (nêutrons rápidos). Entretanto, esta velocidade leva à uma eficiência menor quanto à fissão, quando comparados aos nêutrons com velocidades menores. Assim, alguns reatores utilizam um sistema preenchido com líquido (água) ou gás (hélio) para o resfriamento e desaceleração destes nêutrons. A desaceleração leva à uma maior eficiência da fissão nuclear. Os nêutrons desacelerados são denominados térmicos, pois os mesmos são condicionados à mesma temperatura do sistema de resfriamento. Pela analogia, reatores onde este processo ocorre são chamados de térmicos. Um dos materiais mais utilizados para o controle térmico é baseado em um sódio líquido [8]. Por outro lado, os reatores rápidos não tem um sistema de controle de temperatura tão eficiente quanto o anterior. Assim, embora a fissão seja comprometida, os nêutrons são rapidamente capturados pelo isótopo ^{238}U (equação 1). Desta forma ocorre a formação do isótopo ^{239}U , o qual é muito instável, sendo rapidamente transformado em outros átomos por meio de decaimentos do tipo beta (radiação β). O átomo resultante destes decaimentos é o isótopo ^{239}Pu que também pode ser utilizado como combustível nuclear devido ao seu comportamento radioativo.



O átomo de U é um dos combustíveis nucleares mais utilizados, o qual pode ser encontrado naturalmente na forma de três isótopos: ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U , sendo que somente o segundo apresenta atividade radioativa suficiente para a geração de energia. Entretanto, a quantidade encontrada naturalmente do isótopo ^{235}U é de aproximadamente 0,7% da massa total de U [1], a qual é insuficiente para que a reação nuclear seja eficiente. Para tanto, faz-se necessário o enriquecimento desta espécie química até a faixa de 3 a 8% em massa [1], a fim de que ocorra eficientemente a reação em cadeia. Uma boa parte (90%) da massa total de U é composta pelo isótopo ^{238}U . A equação 2 indica a fissão para este isótopo mais radioativo e a consequente formação de outros átomos (Criptônio [Kr] e Bário [Ba]), bem como a liberação de 3 nêutrons e energia.



A energia liberada pela reação descrita pela equação 2 serve para o aquecimento da água presente no reservatório do reator. Assim, este líquido aquecido é circulado pelo sistema até encontrar um trocador de calor e, então, aquecer um outro compartimento também preenchido com água. Consequentemente, esta última é vaporizada e provoca o movimento da turbina conectada à um gerador elétrico. A rotação do eixo (dínamo) do gerador converte a energia mecânica em elétrica. Apenas para fechar o ciclo, o vapor de água utilizado para a movimentação da turbina é condensado, e então resfriado para a continuidade do processo. A FIGURA 1.2 [9] ilustra o ciclo de funcionamento de um reator nuclear.

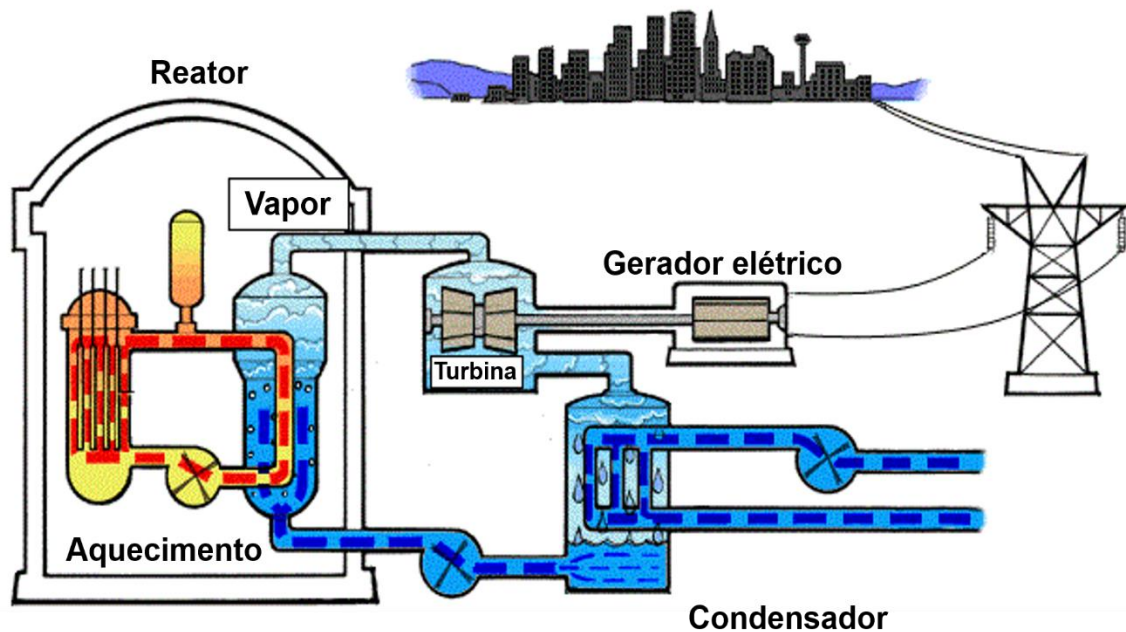


FIGURA 1.2 - Ciclo de funcionamento de um reator nuclear. Adaptado de [9].

1.1.2 - Ciclo do combustível nuclear

A transformação do minério de U no combustível é uma das mais importantes etapas do ciclo do combustível nuclear. A seguir estão descritos alguns dos processos industriais para a obtenção do combustível, desde a extração do minério até o descarte do combustível nuclear utilizado [10]. O minério de U é encontrado na forma de U_3O_8 , o qual é triturado e tratado por um processo químico que separa o U de outros elementos. Esta etapa resulta na formação de um concentrado deste óxido (U_3O_8), o qual é denominado *yellowcake*. Este concentrado é então dissolvido, purificado e convertido em gás (formação de UF_6), a forma pela qual pode ocorrer o enriquecimento de U. Este enriquecimento consiste no aumento da concentração da espécie radioativa, a qual pode ser realizada por ultracentrifugação [10]. O produto enriquecido é convertido em UO_2 na forma de um pó, o qual é utilizado para a fabricação das pastilhas (1 cm de diâmetro) de combustível nuclear. Estas pastilhas são colocadas dentro de varetas feitas de um aço especial (*zircaloy*) [10]. Estas varetas são organizadas em feixes que podem chegar até a 5 metros de altura, e colocadas dentro do reator para dar prosseguimento ao ciclo de funcionamento do reator (mencionado no item anterior) [10].

Após um período de funcionamento do reator, a concentração do isótopo ^{235}U das pastilhas tende a diminuir, o que compromete a continuidade do funcionamento do reator de forma eficaz. Assim, faz-se necessária a substituição destas pastilhas que agora apresentam espécies provenientes da fissão nuclear. Como mencionado anteriormente, átomos e partículas são gerados neste processo e, por conta da radiação (alta toxicidade), os mesmos devem ser isolados em matrizes vítreas ou cerâmicas, a fim de se evitar a contaminação do ambiente. O tempo necessário de isolamento deste produto pode chegar a 250 mil anos [1].

Uma das formas de diminuir este tempo de isolamento, bem como recuperar os produtos da fissão, ou mesmo diminuir a extração do minério da natureza, se dá por meio do reprocessamento do combustível nuclear. Assim, esta pode ser considerada uma etapa muito importante, pois a partir da mesma, algumas espécies podem ser reutilizadas (Pu, durante o enriquecimento de U) no reator nuclear. Além disso, o tempo de isolamento dos rejeitos diminui muito (300 a 400 anos) [1] após a repetição daquela etapa. A FIGURA 1.3 ilustra esquematicamente todas as etapas do ciclo do combustível nuclear [10].

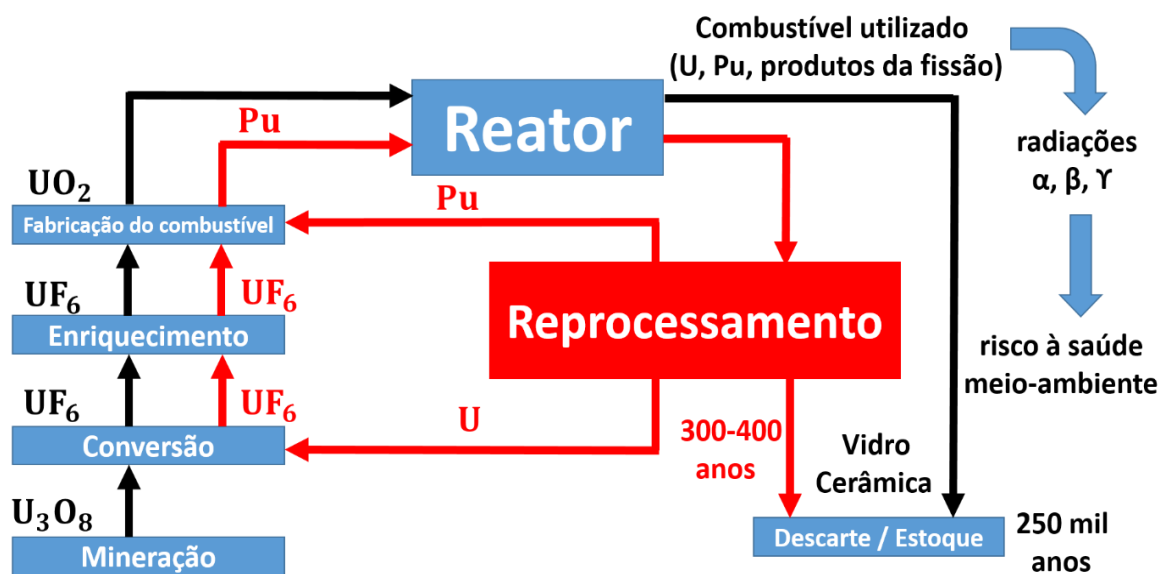


FIGURA 1.3 - Ciclo completo de produção e utilização do combustível nuclear e sua etapa de reprocessamento (Fonte: próprio autor).

1.2 - Reprocessamento do combustível nuclear

Como mencionado anteriormente, o reprocessamento consiste na recuperação de produtos da fissão (Pu e actínídeos com baixa atividade radioativa) e isótopos de U ainda não desintegrados, os quais podem passar por um novo enriquecimento (aumento da concentração de ^{235}U) para uma posterior reutilização no reator nuclear. O reprocessamento baseia-se na dissolução do combustível nuclear (UO_2) em soluções de HNO_3 concentradas. Assim, o combustível dissolvido é tratado com solventes para a devida separação dos produtos da fissão e U não desintegrado. Um dos métodos mais utilizados é denominado PUREX (*Plutonium-Uranium Extraction*), o qual separa os elementos majoritários presentes no combustível utilizado (95% em massa de U e 1% em massa de Pu). Quando este é proveniente de reatores térmicos, o método de dissolução baseia-se no emprego de solução ácida menos concentrada (HNO_3 6,0 mol L^{-1}), quando comparada àquela necessária (HNO_3 11,5 mol L^{-1}) para dissolver o combustível de reatores rápidos (maior teor de Pu). A utilização destas soluções ácidas em ebulição leva à total dissolução do combustível a ser reprocessado [11].

No sistema de reprocessamento são tratadas espécies altamente radioativas e assim, a manutenção da infraestrutura é de grande importância na tentativa de se evitar a contaminação dos ambientes por tais espécies. Conforme descrito anteriormente, as condições químicas empregadas para o reprocessamento são extremamente agressivas. Desse modo, faz-se necessária a escolha adequada de materiais que possam ser utilizados na construção da infraestrutura de reprocessamento que está ilustrada de forma simplificada na FIGURA 1.4.

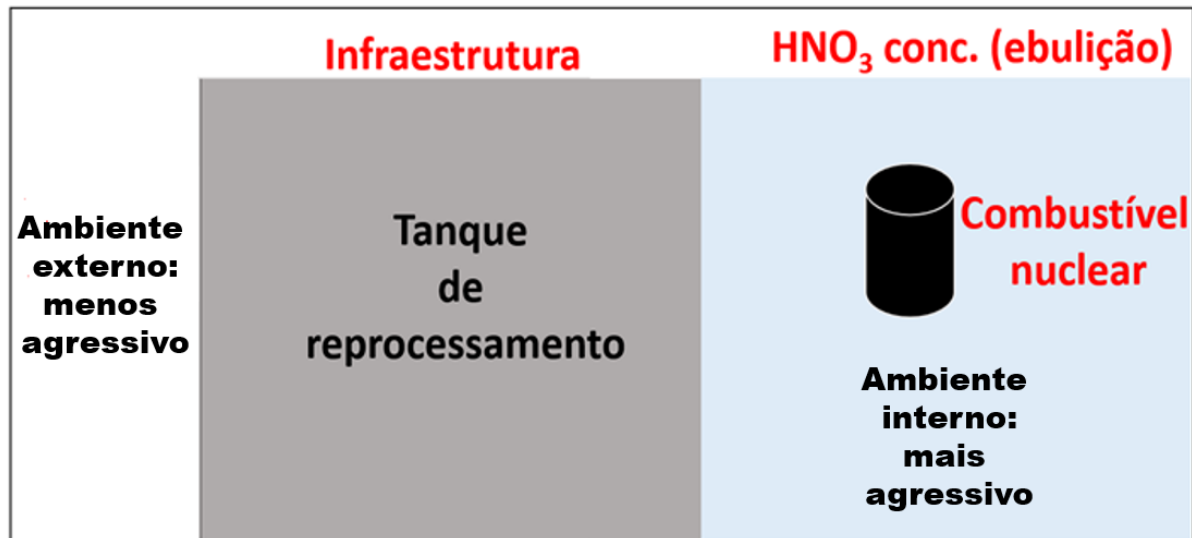


FIGURA 1.4 - Estrutura de reprocessamento simplificada (Fonte: próprio autor).

O material utilizado para a construção do tanque de reprocessamento deve apresentar propriedades mecânicas e eletroquímicas específicas para um bom funcionamento do processo. A utilização de um ácido concentrado e em ebulição exige uma boa resistência à corrosão do material empregado neste meio. Assim, alguns materiais têm sido utilizados na construção destas plantas, como os aços inoxidáveis.

1.2.1 - Materiais para a construção da infraestrutura

Os aços inoxidáveis apresentam alta resistência à corrosão nos mais diversos ambientes. A classificação dos mesmos baseia-se na microestrutura majoritária de cada um deles (austenita, ferrita e martensita). Nestas ligas, o elemento de liga predominante é o cromo (Cr), o qual apresenta composição mínima de 11% em massa e confere passividade ao aço inoxidável devido à formação de uma película protetora de óxido de cromo. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam maior resistência à corrosão, quando comparados aos demais (ferríticos e martensíticos), devido ao maior teor de Cr e também pela adição de níquel (Ni) [12].

TABELA 1.3 - Alguns dados sobre os aços inoxidáveis [12].

Série	300	400	
Classificação	Austeníticos	Ferríticos	Martensíticos
Composição química (majoritária)	Ferro, Cromo, Níquel	Ferro, Cromo	
Magnético	Não	Sim	

Os aços inoxidáveis apresentam excelentes propriedades mecânicas (TABELA 1.5) e anticorrosivas o que possibilitam sua aplicação nos mais diversos campos. O aço inoxidável 304 L, por exemplo, pode ser utilizado em plantas de processamento químico e de alimento, bem como em vasos criogênicos. Entretanto, em alguns trabalhos estão relatados problemas na utilização destes aços em plantas de reprocessamento nuclear. Segundo SHANKAR [13] e MUDALI [14], o aço inoxidável 304 L apresenta corrosão intergranular e generalizada quando aplicado em condições agressivas (soluções ácidas concentradas e altas temperaturas), o que pode comprometer a manutenção do funcionamento das plantas de reprocessamento nuclear. A presença dos produtos da fissão nuclear, além de elementos transurânicos (plutônio (Pu), neptônio (Np)), tendem a aumentar o poder oxidante do ácido utilizado e, conseqüentemente, aumentar a taxa de corrosão do aço [15, 16]. Desta forma, faz-se necessário encontrar materiais mais resistentes à corrosão para uma possível substituição dos aços inoxidáveis nas plantas de reprocessamento. Uma das possibilidades é a utilização de metais válvula (Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Nióbio (Nb)) e suas ligas, os quais apresentam alta resistência à corrosão [8,13,14].

Os metais válvula e suas ligas apresentam alta resistência à corrosão devido à formação espontânea de uma camada fina, compacta e estável de óxido sobre o substrato metálico [17]. A formação deste óxido é conhecida como passivação. Dentre os metais válvula, o Ti e suas ligas destacam-se em função de sua vasta área de aplicação que engloba desde implantes ortopédicos até aeronaves. A TABELA 1.4 indica alguns dados sobre as taxas de corrosão de algumas ligas de Ti e aço inoxidável 316 [17]. A partir da análise dos dados indicados nesta tabela, e como já esperado, pode-se assumir uma menor resistência à corrosão do aço inoxidável (maior taxa de corrosão) quando comparado ao Ti e suas ligas (menor taxa de corrosão). Cabe frisar que as taxas de corrosão indicam a

taxa de penetração do material, ou seja, profundidade de ataque, por ano. As classes de Ti apresentadas estão relacionadas à presença de elementos de liga: classe 2 - Ti comercialmente puro; classe 7 - presença de Paládio (Pd) e classe 12 - presença de Ni e molibdênio (Mo). Além disso, todas estas classes apresentam traços de outros elementos nas suas constituições, como carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), hidrogênio (H) e ferro (Fe) [17]. Analisando-se os dados, a construção de qualquer planta de reprocessamento de combustível nuclear deveria ser baseada apenas na utilização de Ti e suas ligas, por conta de suas maiores resistências à corrosão. Esta menor resistência à corrosão do aço inoxidável pode estar associada a uma corrosão intergranular mais severa e, conseqüentemente, a um menor potencial de transpassivação do mesmo, quando comparado aquele encontrado para o Ti e suas ligas.

TABELA 1.4 - Taxas de corrosão para algumas ligas de Ti e aço inoxidável 316 [17].

Solução (m/m)	Taxa de corrosão mm/ano (mpy*)			
	Aço Inox 316	Ti (classe 2)	Ti (classe 7)	Ti (classe 12)
HNO ₃ 65%	0,41	0,254 (10)	0,3 (12)	0,15 (6)
FeCl ₃ 30%	Pites (severo)	Ínfimo	Ínfimo	Ínfimo
H ₂ CrO ₄ 15%	>10(>400)	12,7 (500)	Ínfimo	Ínfimo

* milésimo de polegada por ano

A TABELA 1.5 [12] indica algumas propriedades mecânicas dos materiais que poderiam ser empregados na construção das plantas de reprocessamento. A análise destes dados indica um aumento considerável de algumas propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V, quando comparadas àquelas do Ti puro. Por exemplo, os limites de escoamento e de resistência à tração são no mínimo 3,5 vezes maiores que os valores encontrados para o Ti puro. Estas propriedades tornam a liga mais vantajosa do ponto de vista mecânico, além de poderem ampliar a aplicabilidade da mesma.

TABELA 1.5 - Algumas propriedades mecânicas dos materiais que podem ser empregados em plantas de reprocessamento nuclear [12]

Propriedades	Material		
	Aço inox 304 L	Ti (cp)	Ti-6Al-4V
Massa específica (g cm ⁻³)	8,00	4,51	4,43
Modulo de elasticidade (GPa)	193	103	113
Limite de escoamento (MPa)	205	170	830
Limite de resistência à tração (MPa)	304	240	900
Alongamento percentual (%)	40	24	14
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶) (°C) ⁻¹	17,2	8,6	8,6
Condutividade térmica (W/m K)	16,2	16,0	6,7

Até o momento, a escolha da liga Ti-6Al-4V mostrou-se a melhor opção para a substituição do aço inoxidável, comumente empregado em plantas de reprocessamento nuclear [13,14], quando a resistência à corrosão é levada em consideração. Entretanto, um dos fatores que podem limitar a aplicação da liga de Ti está relacionado ao seu preço final de produção. Do ponto de vista econômico, em termos da viabilidade do projeto de construção da planta de reprocessamento, faz-se necessário analisar o quanto seria gasto para a construção destes sistemas e se estes seriam vantajosos, quando comparados aos custos relacionados à mineração e descarte do combustível utilizado. Ou seja, o custo do reprocessamento precisa ser comparado a outras etapas do processo que seriam menos utilizadas, para que aquele seja economicamente viável. A TABELA 1.6 [12] apresenta os preços das ligas de Ti e de aço inoxidável. Claramente, pode-se observar uma limitação econômica na construção de uma planta de reprocessamento baseada apenas na liga Ti-6Al-4V, por conta de seu preço ser no mínimo 7 vezes maior que aquele encontrado para o aço inoxidável.

TABELA 1.6 - Preços das ligas de Ti e de aço inoxidável que podem ser empregadas na construção de plantas de reprocessamento nuclear [12].

Liga	Aço Inox 304 L	Ti-6Al-4V
Preço (US\$/kg)	6,20 - 9,20	66,00 - 154,00

Conforme indicado até aqui, as ligas de Ti (particularmente a Ti-6Al-4V) e o aço inoxidável 316 apresentam vantagens e desvantagens que podem limitar o emprego de apenas uma delas em plantas de reprocessamento. Uma das formas de aliar as vantagens desejáveis seria a união destas ligas e, assim, utilizá-las na construção das plantas de reprocessamento. A FIGURA 1.5 ilustra de forma simplificada como seria a infraestrutura de reprocessamento a partir da união das ligas de Ti e aço inoxidável. Em uma situação ideal, uma chapa fina da liga Ti-6Al-4V estaria diretamente em contato com o ácido utilizado na dissolução do combustível nuclear. Esta fina chapa estaria unida à uma chapa de aço inoxidável mais espessa para a construção da estrutura bruta de reprocessamento (tanque). O aço inoxidável, por sua vez, pode apresentar resistência à corrosão ao ambiente externo da planta de reprocessamento, o qual também pode ser considerado agressivo devido à umidade e gases tóxicos.

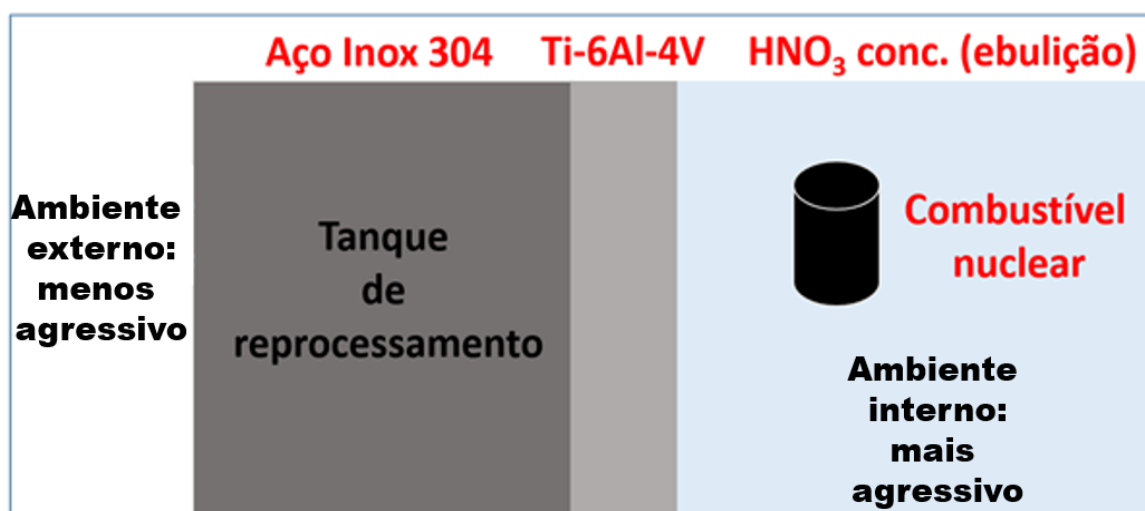


FIGURA 1.5 - Estrutura sugerida a partir da união dos materiais (Fonte: próprio autor).

1.3 - União de materiais

Basicamente, a união de materiais pode ser dividida em duas modalidades: *i*) a primeira é quando deseja-se aliar materiais iguais (similares) na tentativa de aumentar a extensão do material como um todo, ou mesmo unir partes deste mesmo material, as quais podem ter sido ou não previamente processadas para obtenção de diferentes formas e *ii*) a segunda modalidade está relacionada à

necessidade da união de materiais de composição diferentes (dissimilares), os quais podem apresentar propriedades distintas e que podem ser aliadas a partir da união dos mesmos. Neste último caso, a união de materiais dissimilares também pode compreender a aplicação (em termos de extensão e forma) da primeira modalidade. Para tanto, algumas técnicas podem ser empregadas na união destes materiais, como por exemplo, fixação mecânica, adesivos ou mesmo a soldagem.

1.3.1 - Métodos para a união dos materiais

Conforme citado anteriormente, algumas técnicas podem ser utilizadas quando existe a necessidade de unir materiais com formas geométricas ou propriedades diferentes. A seguir, algumas destas técnicas são brevemente explicadas. A fixação mecânica consiste na utilização de elementos de fixação, como parafusos e rebites [18]. Para tanto, a usinagem dos materiais a serem unidos deve ser realizada para a produção de furos e roscas que comportam os elementos de fixação. A fixação mecânica apresenta uma maior simplicidade na sua aplicação, entretanto, existem limitações devido ao aumento de massa do conjunto, e principalmente na maior susceptibilidade à corrosão na região de fixação. Esta menor resistência à corrosão está associada à alguns fatores, como: *i*) surgimento de tensões mecânicas residuais, as quais são provocadas durante a produção dos furos; *ii*) composição química do elemento de fixação ser diferente dos materiais a serem fixados (corrosão galvânica); *iii*) possível acúmulo de solução nas frestas existentes na região de fixação (corrosão por frestas). A segunda forma de unir materiais é aquela feita através de adesivos, a qual baseia-se na interação intermolecular entre os materiais a serem unidos e o adesivo (polímero) [18]. O uso de adesivos resulta em um menor aumento da massa do conjunto fixado, quando comparado à utilização de parafusos e rebites. Alguns adesivos produzidos atualmente apresentam uma fixação muito forte e resistente que pode suportar altas cargas. Entretanto, a estrutura dos materiais ligados podem ser danificadas caso exista a necessidade do rompimento da ligação entre os mesmos e o rompimento da fixação. A estabilidade do adesivo também pode ser comprometida de acordo com o ambiente ao qual está inserido. Alguns fatores, como umidade, temperatura e composição química podem ser suficientes para a degradação do adesivo, podendo gerar espécies prejudiciais ao ambiente. Um fator importante na utilização de

adesivos está relacionado ao pré-tratamento das superfícies que estarão em contato direto com o adesivo. A adesão nestas superfícies depende muito das propriedades das mesmas que podem ser melhoradas a partir de algumas etapas de pré-tratamento, tais como: limpeza com solventes, alteração da composição química e abrasão da superfície.

As duas técnicas de fixação citadas até agora exigem a sobreposição dos materiais a serem unidos. Em ambos os casos, ocorre o aumento da massa, espessura e tensão na estrutura, o que pode limitar a aplicação dessas técnicas. Assim, a soldagem surge como uma alternativa devido à sua maior flexibilidade de *designs* na fixação de materiais [18]. A soldagem consiste na união localizada de materiais baseada no aquecimento e em alguns casos, na fusão dos materiais a serem soldados. Basicamente, os métodos de soldagem podem ser divididos em solda por fusão ou soldagem no estado sólido. O primeiro consiste na fusão de pelo menos um dos materiais a serem unidos, como por exemplo, o estanho utilizado nas soldas de equipamentos elétricos. O segundo método baseia-se na deformação e mistura dos materiais, os quais podem ser realizados por meio de ultrassom, a laser (soldagem por fusão), fricção linear, etc [18].

A soldagem por ultrassom é baseada na utilização de um equipamento que transmite, por meio de solotrodos, vibrações de alta frequência para os materiais a serem soldados [18]. Esta técnica é caracterizada pela pequena energia necessária para a realização da mesma. A soldagem é possível devido às vibrações e compressões aplicadas que provocam a deformação dos materiais a serem soldados. Neste tipo de soldagem para metais, a direção da vibração é paralela à região da solda. O atrito entre as superfícies dos materiais a serem soldados dá origem à ligação no estado sólido, ou seja, não há a necessidade da fusão dos mesmos.

A outra forma de soldagem baseia-se na utilização de lasers [18], ou seja, por meio de feixe de luz proveniente de uma fonte de radiação. A soldagem à laser pode oferecer algumas vantagens durante o processo, as quais são limitadas em outras técnicas, tais como: alta velocidade de soldagem, sem contato físico entre a fonte de calor e a região soldada, menor área afetada pela solda, entre outras.

Por fim, a soldagem por fricção linear baseia-se na deformação plástica e mistura de materiais na região da solda através de uma ferramenta em movimento (rotacional e transversal) [18]. A combinação dos parâmetros operacionais (por

exemplo, velocidades da ferramenta e força aplicada) e aquecimento gerado durante o processo facilita a deformação e mistura dos materiais a serem soldados. Este tipo de soldagem será melhor detalhado no tópico seguinte, pois foi o escolhido para a união das ligas de aço inoxidável e Ti-6Al-4V

A soldabilidade das ligas de Ti está associada à quantidade de fase β , bem como sua transformação durante o resfriamento e recristalização. Por sua vez, a liga Ti-6Al-4V apresenta boa soldabilidade [17] e algumas técnicas são comumente utilizadas para a soldagem desta liga, tais como: a soldagem por arco com gás de tungstênio e a soldagem por fricção [19, 20]. A soldagem das ligas de Ti apresenta alguns problemas devido à alta reatividade do Ti em temperaturas acima de 600 °C. Normalmente, os elementos que reagem mais facilmente com o Ti são: C, O, N e H. A contaminação por carbono na região soldada tende a deixá-la mais frágil devido à diminuição de algumas propriedades mecânicas, tais como a ductilidade e tenacidade. A absorção de O₂ e N₂ também podem gerar a fragilização devido ao endurecimento na região soldada [17]. A fragilização por H₂ ocorre devido à baixa solubilidade deste elemento na fase α do Ti. Neste caso, ocorre a formação de hidreto de titânio, a qual constitui uma fase frágil que pode ser responsável pelo surgimento de microtrincas e, conseqüentemente, diminuir a ductilidade e tenacidade da liga [17].

1.3.2 - Soldagem por fricção linear (FSW)

Conforme observado anteriormente, os metais válvula e suas ligas são caracterizados pela formação espontânea de um óxido aderente e estável sobre o substrato metálico. Entretanto, esta característica tende a limitar a soldagem destes materiais por métodos convencionais, tais como soldas por arco elétrico, como por exemplo a soldagem (TIG). A condutividade térmica é outro fator limitante para a aplicação destas técnicas, já que a liga Ti-6Al-4V apresenta condutividade térmica baixa ($6,7 \text{ W (m K)}^{-1}$) [18] quando comparada ao aço inoxidável 304 L ($16,2 \text{ W (m K)}^{-1}$) [18]. Assim, a soldagem por fricção e mistura surge como uma alternativa para a união das duas ligas.

Este método de soldagem (*Friction Stir Welding*), a qual foi inicialmente utilizada por um centro de estudos britânico (*The Welding Institute*) em 1991 [21], era direcionado para a soldagem de alumínio. A partir do desenvolvimento e

aperfeiçoamento da técnica de soldagem por fricção, outros materiais começaram a ser soldados por este método, que tem apresentado bons resultados quando aplicado nas mais diversas áreas, tais como automotiva, aeroespacial, entre outras [22]. Algumas das vantagens da utilização de soldas por fricção linear estão descritas a seguir [22]:

- Pouca distorção da peça;
- Ausência de trincas;
- Não há perdas dos elementos de liga;
- Não utilizam solventes para desengraxe, gases de proteção e materiais consumíveis;
- Baixo gasto energético (2,5% do total em soldas a laser);
- Redução de massa do conjunto soldado (sem uso de elementos de fixação);

A FIGURA 1.6 [22] ilustra esquematicamente como é realizada a solda por fricção linear. Alguns dos parâmetros mais importantes na operação da ferramenta são: *i*) velocidade e direção dos movimentos rotacional e transversal, *ii*) força axial exercida pela ferramenta, *iii*) ângulo da ferramenta em relação ao material soldado, *iv*) rotação e *v*) profundidade de penetração da ferramenta na operação. Os materiais a serem soldados são colocados um sobre o outro e a ferramenta toca apenas um dos materiais, conforme ilustrado na FIGURA 1.6. Em alguns casos, os materiais podem ser soldados um ao lado do outro e a ferramenta ser operada sobre os dois simultaneamente.

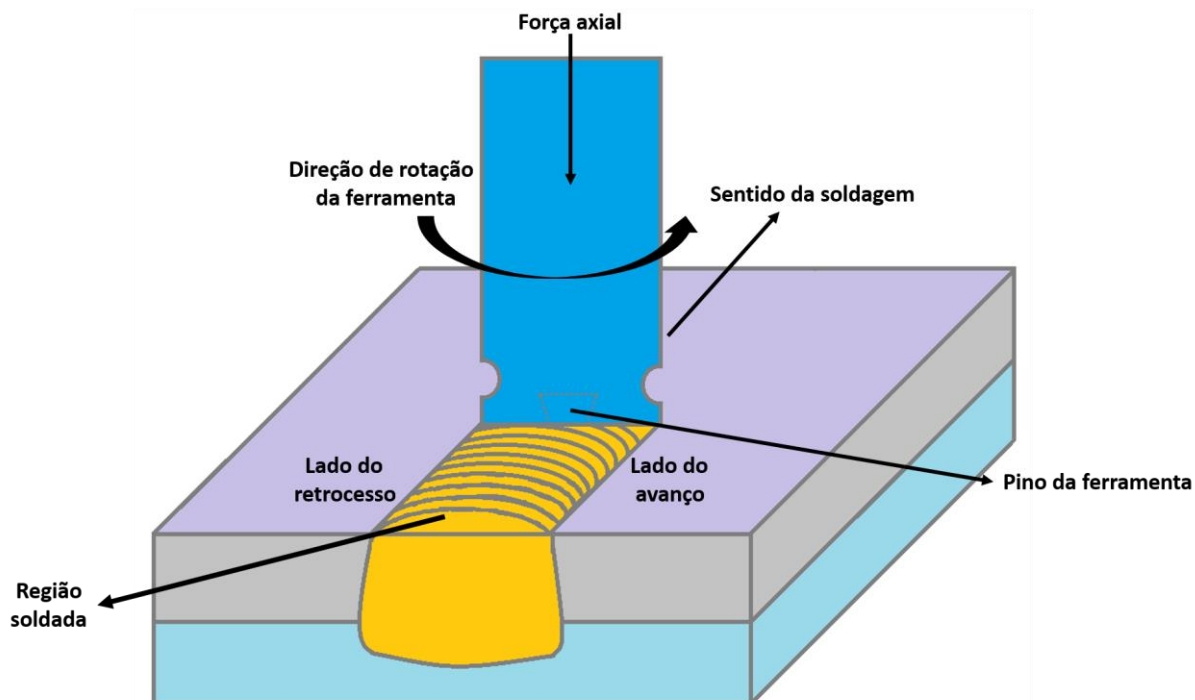


FIGURA 1.6 - Representação esquemática dos movimentos da ferramenta de soldagem do processo por fricção linear (Fonte: próprio autor).

Durante a operação, a mistura é provocada pelo atrito entre a ferramenta e o(s) material(is) a ser(em) soldado(s). Assim, a região soldada é aquecida e isto facilita a deformação plástica da região atritada. O movimento da ferramenta gera um fluxo de mistura no material, o qual é dependente da forma da ferramenta e dos parâmetros de processo. Desta forma, ocorre a ligação no estado sólido dos materiais a serem soldados [21, 23]. Outro fator importante na operação está relacionado às diferentes regiões produzidas dentro da mesma solda. Em um primeiro momento, a classificação baseia-se em região de avanço e retração (ou retrocesso). As duas estão associadas ao sincronismo dos movimentos rotacional e transversal. A região de avanço é caracterizada quando a direção dos dois movimentos coincidem. Por outro lado, a região de retrocesso é caracterizada pela direção contrária dos movimentos. A FIGURA 1.7 ilustra esta diferença entre as regiões quanto à coincidência dos movimentos que pode resultar em propriedades mecânicas diferentes entre as mesmas. A região de avanço é caracterizada pelo maior aquecimento e mistura do material, quando comparada à região de retrocesso.

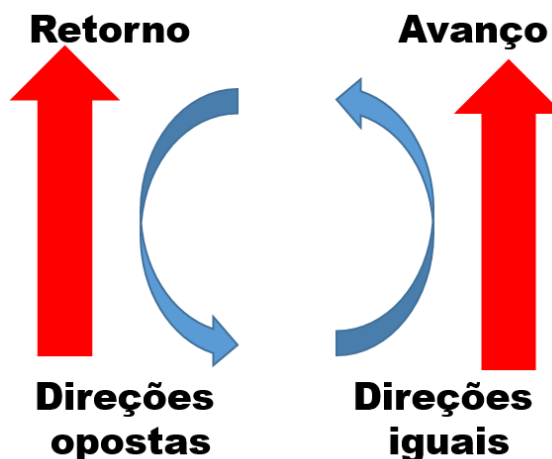


FIGURA 1.7 - Direções dos movimentos de rotação e de translação da ferramenta durante o processo de soldagem por fricção linear (Fonte: próprio autor).

Além da classificação indicada anteriormente, existe uma segunda que leva em consideração como o material é afetado pelo calor e pela deformação plástica. A FIGURA 1.8 ilustra as regiões quanto às deformações que sofrem por meio de um corte transversal do material soldado. As regiões podem ser classificadas como metal de base (MB) - região não afetada pela solda; zona termicamente afetada (ZTA) - região afetada apenas pelo calor gerado; zona termomecanicamente afetada (ZTMA) - região afetada termicamente e deformada mecanicamente; zona de mistura (ZM) - região em contato direto com o pino da ferramenta de solda e onde ocorre o maior aquecimento e mistura durante a soldagem.

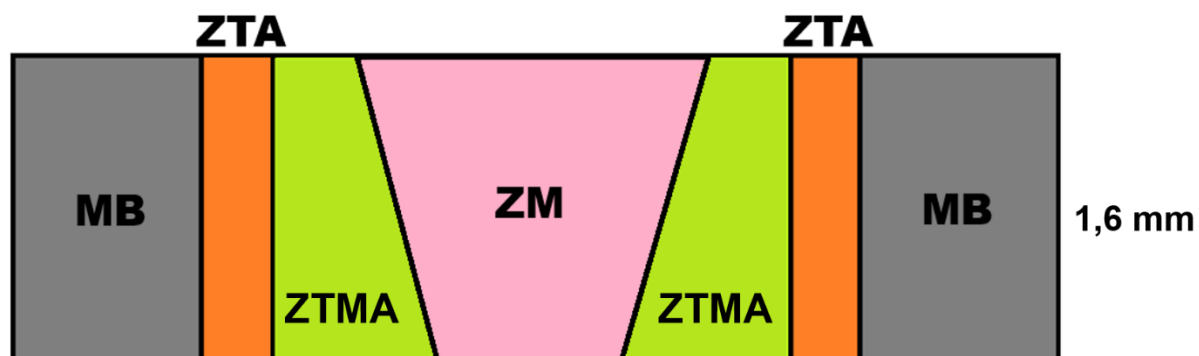


FIGURA 1.8 - Vista transversal de uma liga qualquer e delimitação esquemática das regiões afetadas ou não pelo processo de soldagem por fricção linear (Fonte: próprio autor).

Quando o material é afetado termicamente pelo processo de soldagem, o mesmo pode sofrer transformações de fase durante o aquecimento e posterior resfriamento. Segundo FAZEL-NAJAFABADI *et al.* [24], a temperatura medida durante a soldagem por fricção linear dos materiais seria próxima a 1100 °C. A temperatura da transição de fase α para fase β do Ti puro é da ordem de 882 °C [17] e, aproximadamente, 1000 °C para a liga Ti-6Al-4V [19]. Claramente, o processo de soldagem por fricção linear pode afetar a fração volumétrica das fases α e β inicialmente presentes no Ti ou em sua liga.

A técnica de soldagem por fricção linear (FSW) é bem difundida na literatura, e boa parte dos trabalhos publicados ilustra como a variação de alguns parâmetros do processo podem influenciar as propriedades dos materiais afetados pela soldagem. KITAMURA *et al.* [25] descreveram como alguns parâmetros influenciam algumas das propriedades mecânicas (microestrutura, dureza, resistência à tração). Os parâmetros analisados foram: velocidades radial e transversal; taxas de resfriamento; torque aplicado pela ferramenta. Segundo KITAMURA *et al.* [25], o emprego de menores valores de velocidade radial (300 rpm) e velocidade transversal (25 mm min⁻¹) resultaram na manutenção da microestrutura equiaxial da região afetada pela soldagem. Entretanto, a microestrutura desta região sofreu alteração quando foram empregadas maiores velocidades radiais (350 a 1000 rpm) e transversais (25 a 100 mm min⁻¹). O emprego destas maiores velocidades resultou na formação de uma microestrutura com aspecto lamelar do tipo α/β [26-28]. As maiores velocidades de rotação podem levar ao aumento da temperatura da região afetada durante a soldagem podendo provocar mudanças estruturais e morfológicas no material. Segundo KITAMURA *et al.* [25], a temperatura atingida pode influenciar a taxa de resfriamento de tal forma que quanto maior for a temperatura da região afetada durante a soldagem, maior será a taxa de resfriamento. De uma forma geral, quanto maior a taxa de resfriamento, mais refinada será a microestrutura. O maior refinamento da microestrutura pode levar ao aumento da dureza da região afetada e conseqüentemente, uma maior resistência à tração [26]. .

Alguns trabalhos reportam o efeito da soldagem na resistência à corrosão da região afetada. ATAPOUR *et al.* [29] descreveram o comportamento frente à corrosão de regiões afetadas ou não pela soldagem da liga Ti-6Al-4V. Basicamente, duas condições de processo foram empregadas, são elas:

velocidades transversais iguais (102 mm min^{-1}), velocidade radial de 100 e 150 rpm, torque da ferramenta de 38,7 e 19,6 kN e profundidade da ferramenta de 1,8 e 2,54 mm. A análise do ponto de vista da corrosão foi realizada através de ensaios de potencial de circuito aberto e polarização linear. O eletrólito utilizado foi HCl 5% e sem a presença de O_2 . Então, três condições microestruturais foram analisadas: *i)* MB (não afetada pela soldagem), *ii)* condição α/β (emprego da velocidade radial de 100 rpm) e *iii)* condição β (emprego da velocidade radial de 150 rpm). Desta forma, todos os ensaios de potencial de circuito aberto indicaram valores de potenciais altos no início dos ensaios (aproximadamente $-0,30 \text{ V vs. ECS}$); contudo, o potencial decresceu rapidamente após um certo tempo, o que pode estar associado à dissolução do filme de TiO_2 sobre o substrato metálico [30,31]. A diferença entre os perfis das diferentes regiões refere-se ao tempo necessário para o início da queda brusca dos potenciais. Dentre as condições analisadas, aquela que indicou o menor tempo para o início da queda brusca de potencial foi a condição α/β . Por outro lado, a condição β foi aquela que indicou o maior tempo necessário para o início da queda de potencial. As curvas de polarização para as três condições apresentaram uma transição ativo/passivo que está associada à passividade incompleta ocorrida durante os ensaios de potencial de circuito aberto [29]. Os potenciais de corrosão foram semelhantes e permaneceram em aproximadamente $-0,70 \text{ V (vs. ECS)}$. Entretanto, houve uma diferença entre as densidades de corrente em potenciais maiores que o potencial de corrosão (região de passividade). A maior densidade de corrente foi encontrada para a condição α/β , enquanto as outras duas condições (MB, β) apresentaram densidades de corrente menores e próximas entre si. Esta maior densidade de corrente para a condição α/β , bem como o menor tempo para a queda de potencial de circuito aberto indicam a maior susceptibilidade à corrosão desta condição, quando comparada às demais. Esta menor resistência à corrosão pode estar associada à presença de uma microestrutura heterogênea (indicada por análise metalográfica das condições α/β e β) na transição entre as regiões afetadas ou não pela soldagem. De fato, a condição α/β apresentou uma maior heterogeneidade na sua microestrutura e, desta forma, existe uma maior tendência à corrosão galvânica, a qual está associada à corrosão localizada na interface destas heterogeneidades existentes dentro da região afetada pela soldagem.

1.4 - Transformação de fases

O conceito de fase é um dos mais fundamentais no estudo das propriedades dos materiais. Este pode ser definido como um sistema homogêneo que preserva por toda a sua extensão, as mesmas características químicas e físicas [25]. Um material puro é constituído por uma única fase e, por outro lado, uma liga metálica pode ser denominada bifásica, trifásica e genericamente de polifásica [25]. A liga Ti-6Al-4V é considerada bifásica [17] já que apresenta duas fases (α e β) estáveis na temperatura ambiente. Como descrito, duas ou mais fases podem estar presentes em dado material e, assim, podem existir condições nas quais as fases podem coexistir. Adicionalmente, cada uma das fases pode apresentar propriedades distintas que só podem ser distinguidas se existir a precisão adequada na análise das fases individualmente [12]. Em análises menos precisas, as propriedades detectadas podem ser produto das interações entre as fases do material, o que pode ser desejável ou não, de acordo com a aplicação do mesmo. A coexistência das fases é possível devido ao equilíbrio das mesmas que é descrito por uma grandeza termodinâmica denominada energia livre [12]. Esta energia está relacionada à energia total do sistema disponível para a realização de trabalho não expansivo. A energia pode ter origem entálpica (energia interna) e entrópica (aleatoriedade de configurações de átomos e moléculas no sistema) [12]. Quando o valor de energia livre é mínimo para uma dada combinação de temperatura, pressão e composição química, pode-se dizer que o sistema encontra-se em um estado de equilíbrio. Neste caso, o sistema é considerado estável ao longo do tempo, sendo que a perda da estabilidade ocorre quando alguma característica do sistema é alterada (temperatura, pressão ou composição química) [12]. A influência de cada um destes parâmetros, que pode afetar a transformação de fases, também pode ser mais bem organizada e visualizada a partir da construção de diagramas de fases. Os mesmos são construídos a partir de várias combinações de cada um daqueles parâmetros. Basicamente, os diagramas são construídos a partir de um valor constante de um dos três parâmetros. Os mais comuns são aqueles nos quais a composição (pressão vs. temperatura) ou a pressão é constante (temperatura vs. composição). O primeiro indica os possíveis estados físicos (sólido, líquido e gás), enquanto o segundo pode evidenciar o surgimento ou desaparecimento de microestruturas/fases durante o aquecimento ou resfriamento [12].

Os dados obtidos de energia livre, juntamente com os diagramas de fases, fornecem informações sobre o estado de equilíbrio de um dado sistema; contudo, nada se conhece sobre o tempo e velocidade (cinética) para que o sistema alcance o equilíbrio, o que comprometer a previsão termodinâmica de uma dada fase [12]. Assim, o estado de equilíbrio pode não ocorrer completamente em um sistema sólido devido à baixa velocidade para se atingir o equilíbrio, caracterizando assim a existência de duas fases para o Ti (α e β) e suas ligas que podem ser afetadas com a adição de elementos de liga, conforme será discutido adiante.

1.4.1 - Transformação de fases para o Titânio (Ti)

A FIGURA 1.9 ilustra a transição de fase para o Ti puro que ocorre quando o metal é aquecido a 882 °C [19]. A partir desta temperatura, toda a fase α (hexagonal compacta) é transformada na fase β (cúbica de corpo centrado). Assim, três tipos de ligas são possíveis para o Ti: do tipo α , α - β e β .

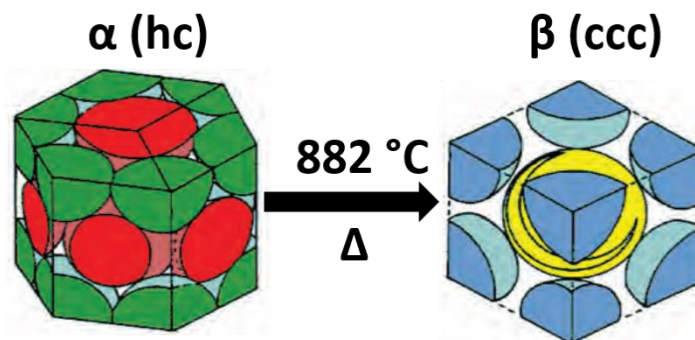


FIGURA 1.9 - Transformação de fase para o Titânio puro (Ti cp) durante aquecimento. Adaptado de [17].

Entretanto, a temperatura de transição entre as fases pode ser afetada pela adição de alguns elementos de liga que são classificados como estabilizadores do tipo α , β e neutro [17]. O estabilizador do tipo α aumenta a temperatura na qual ocorre a transição de fase de α para β . Os principais elementos deste tipo são: Al, O, N e C. A adição do estabilizador β diminui a temperatura para o início da formação da fase β , ou seja, há um aumento em sua região de estabilidade. Tais estabilizadores podem ser divididos em isomorfos e eutéticos. A adição que envolve estabilizadores isomorfos resulta na formação de uma solução sólida homogênea e

são representados pelos elementos: V, Nb e Ta. Por outro lado, os estabilizadores eutéticos podem gerar uma solução sólida heterogênea, ou seja, com formação de precipitados. Os elementos que representam esta classe são: Fe, Cr, H, Co, entre outros. Por fim, a adição de estabilizadores neutros não altera a temperatura de transição de fase, sendo representados pelos elementos: Zr e Hf. A liga Ti-6Al-4V é do tipo α - β , ou seja, as fases α e β são estáveis e estão presentes na temperatura ambiente devido à adição dos elementos estabilizadores de fase α (Al) e β (V). A adição destes elementos altera a temperatura de transição de fases (α para β) de 882 °C para aproximadamente 1000 °C.

2. OBJETIVOS

Com base no que foi exposto, o presente projeto de pesquisa tem por finalidade investigar a evolução morfológica, microestrutural e a resistência à corrosão de juntas dissimilares de aço inoxidável austenístico e uma liga de Ti (Ti-6Al-4V), soldadas pelo processo de fricção linear (FSW) com potencial uso em instalações de usinas de reprocessamento de combustível nuclear.

Especificamente propôs-se a:

- extrair corpos de prova por eletroerosão somente da chapa da liga de Ti-6Al-4V, onde se realizou a soldagem por fricção linear, a fim de se estudar a evolução microestrutural e morfológica, bem como a resistência à corrosão de regiões específicas, ou seja, do metal de base (MB) e zona de mistura (ZM);
- realizar ataques químicos e eletroquímicos na chapa da liga de Ti-6Al-4V, que compõe a junta soldada dissimilar, a fim de revelar e identificar as fases cristalinas presentes, bem como as evoluções microestrutural e morfológica causadas pelo processo de soldagem por fricção linear;
- realizar medidas de microdureza Vickers ao longo da chapa soldada da liga de Ti-6Al-4V, visando um maior entendimento da evolução microestrutural neste material;
- realizar ensaios eletroquímicos de varredura linear de potencial e de espectroscopia de impedância eletroquímica em distintos meios aquosos (HNO_3 6,0 e 11,5 mol L⁻¹), a fim de se investigar o comportamento do filme passivo da liga de Ti-6Al-4V na região do MB e ZM;
- realizar ensaios de perda de massa em solução de HNO_3 concentrado (11,5 mol L⁻¹) e em ebulição em corpos de prova da liga de Ti-6Al-4V compreendendo o metal de base e a junta soldada como um todo (MB, ZTMA e ZM).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Soldagem por fricção linear

Uma chapa da liga Ti-6Al-4V com 1,6 mm de espessura foi soldada por fricção linear ao aço inoxidável 304 L de 2,5 mm de espessura. A soldagem foi realizada em temperatura ambiente (25 °C) e não foi necessário um pré-aquecimento dos materiais a serem soldados. Durante o processo, gás argônio foi utilizado como gás de proteção em uma taxa de fluxo de 20 L min⁻¹. A ferramenta utilizada é feita de uma liga de Tungstênio-Lantânio (W-La), a qual apresenta formato cilíndrico e uma ponta (sonda) parcialmente cônica. As dimensões e formato da ferramenta estão ilustrados na FIGURA 3.1.

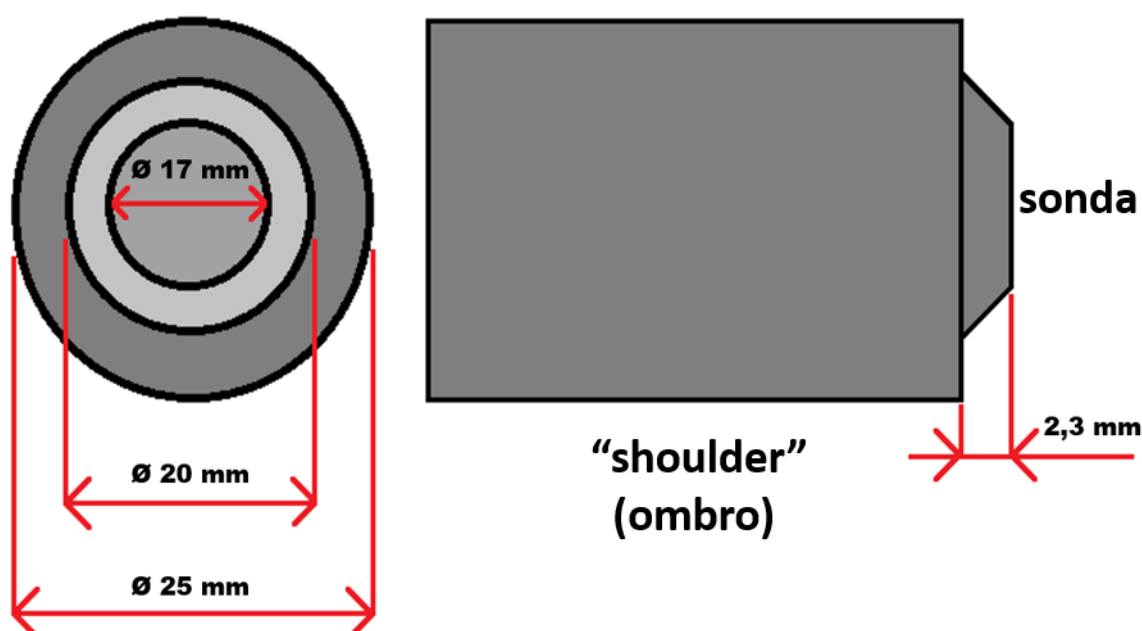


FIGURA 3.1- Dimensões da ferramenta de solda para um processo de soldagem por fricção linear (Fonte: próprio autor).

A ferramenta foi operada com um ângulo de inclinação de 2° e no sentido anti-horário. A soldagem foi realizada em um modo de posição controlada, onde a força axial variou para manter a profundidade da ferramenta de 2,4 mm. As velocidades radial e transversal utilizadas foram 300 rpm e 1 mm s⁻¹ respectivamente. A FIGURA 3.2 ilustra como foi feita a soldagem a partir dos parâmetros mencionados anteriormente. Como pode ser observado, a sonda da

ferramenta de solda toca a chapa de aço inoxidável 304 L, o que pôde propiciar uma maior mistura com a liga de Ti. Todas estas informações foram descritas detalhadamente no trabalho de CAMPO *et. al* [32].

Ferramenta de soldagem

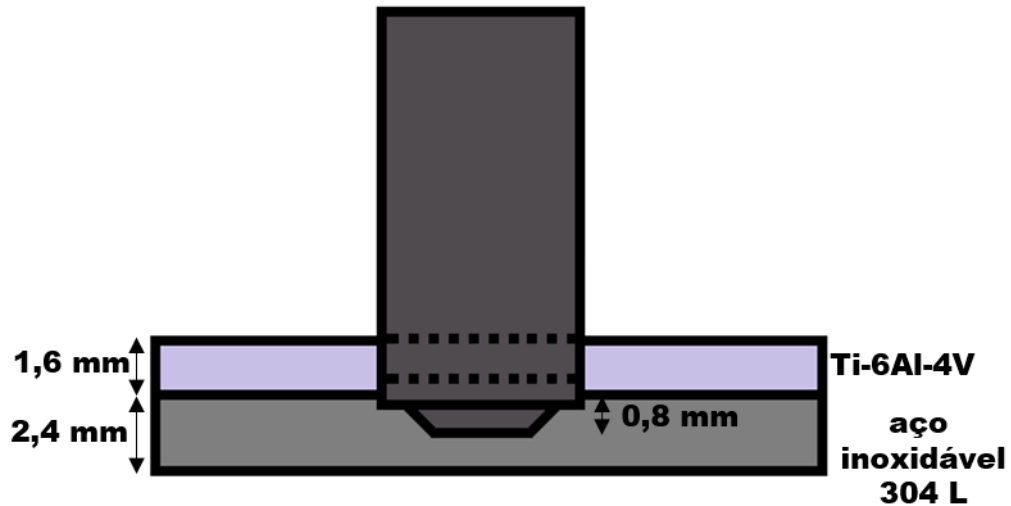


FIGURA 3.2 – Esquema ilustrativo que indica a disposição das ligas de Ti e aço inoxidável 304 L, bem como a profundidade da ferramenta de solda (2,4 mm em relação ao topo da liga de Ti) (Fonte: próprio autor).

As TABELAS 3.1 e 3.2 indicam a composição química em massa das ligas que foram utilizadas para a confecção da solda.

TABELA 3.1 - Composição química em percentagem mássica da liga Ti-6Al-4V [25].

Ti-6Al-4V	Ti	Al	V	Fe	O	C	H	Outros
% massa	Balanço	6,21	3,90	0,14	0,20	0,01	0,0045	>0,40

TABELA 3.2 - Composição química em percentagem mássica do aço inoxidável 304 L [25].

Aço Inox 304 L	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	N	P
% massa	Balanço	18,40	8,15	1,60	0,42	0,08	0,05	0,03

A ferramenta de solda foi operada de forma que a ponta da mesma entrasse em contato diretamente com a chapa da liga Ti-6Al-4V. Desta forma, a chapa de aço inoxidável foi fixada sob a liga de Ti. A escolha desta configuração está relacionada ao maior limite de escoamento na temperatura de soldagem para a liga Ti-6Al-4V (330 MPa) [33], quando comparado ao valor para o aço inoxidável 304 L (menor que 50 MPa) [34]. O menor limite de escoamento pode gerar deformação plástica excessiva. Além desta característica mecânica, a resistência à corrosão da liga de Ti é outro fator determinante para tal configuração da solda. A FIGURA 3.3 ilustra a região soldada da liga Ti-6Al-4V em duas perspectivas: a primeira (a) indica a configuração das ligas soldadas, bem como o local onde foi realizada a solda, ou seja, sobre a liga de Ti enquanto que a segunda (b) indica as diferentes regiões da liga de Ti que foram afetadas (ZM + ZTMA + ZTA) ou não (MB) pelo processo de soldagem por fricção linear. Cabe destacar que apesar de esquematicamente as regiões ZTMA e ZTA serem desenhadas na FIGURA 3.3, as mesmas são muito difíceis de serem diferenciadas e delimitadas por técnicas de microscopia. Por este motivo, neste trabalho somente serão descritas no texto, sendo que nenhuma análise estrutural (difração de raios X) ou eletroquímica será efetuada nas mesmas. Vale ressaltar que a interface da junta soldada foi caracterizada do ponto de vista composicional, mecânico e morfológico e estas caracterizações estão melhor descritas no trabalho de CAMPO *et. al* [32].

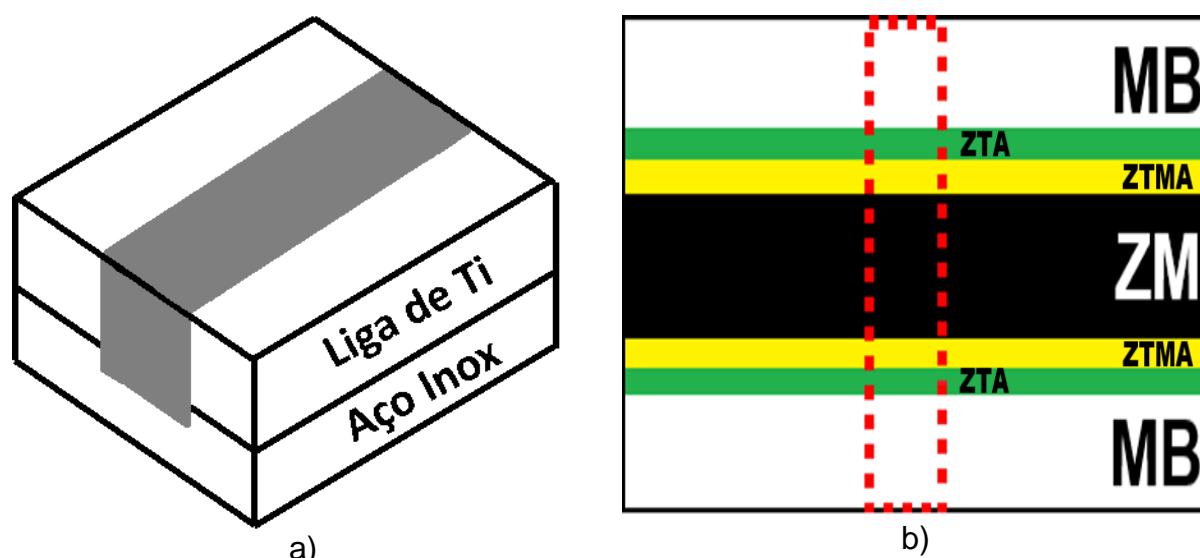


FIGURA 3.3 - a) Configuração das placas da liga de Ti e do aço inoxidável durante o processo de soldagem por fricção linear e b) regiões afetadas (ZM, ZTMA e ZTA) ou não (MB) pela solda na chapa da liga de Ti. A região escura indica o local onde a solda foi efetuada (Fonte: próprio autor).

3.2 - Divisão e preparo dos corpos de prova

A FIGURA 3.4a ilustra a superfície somente da chapa da liga Ti-6Al-4V após o processo de soldagem por fricção linear, bem como as linhas guia para a extração dos corpos de prova por eletroerosão que foram utilizados em todos os ensaios (eletroquímicos e de imersão). Assim, para a realização dos ensaios de imersão, que serão descritos adiante, a chapa foi dividida em corpos de prova para o MB (FIGURA 3.4b) ou metal de base mais a ZM (FIGURA 3.4c). Tais amostras tinham as seguintes dimensões: 50,00 mm de comprimento, 10,00 mm de largura e 1,60 mm de espessura.

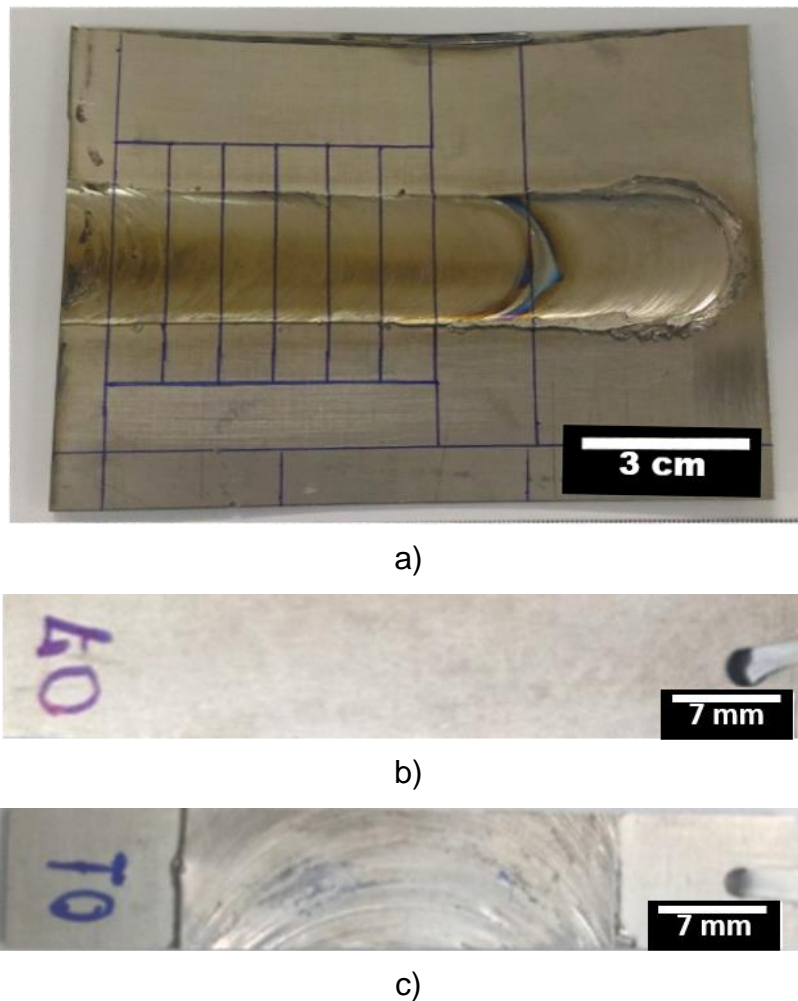


FIGURA 3.4 - a) Chapa da liga Ti-6Al-4V soldada por fricção linear como recebida e com as linhas guia desenhadas, b) corpo de prova extraído por eletroerosão apenas contendo o metal de Base (MB) e c) corpo de prova com o metal de base, zonas afetadas térmica e mecanicamente e a zona de mistura (MB + ZTMA + ZTA + ZM) (Fonte: próprio autor).

3.3 - Caracterização estrutural, morfológica e mecânica

3.3.1 - Difração de raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram feitas em um equipamento da marca Rigaku Rotaflex, modelo Ru200B, com filamento de cobre ($K\alpha = 1,542 \text{ \AA}$). A velocidade de varredura empregada foi de 1° min^{-1} com passo de $0,020^\circ \text{ s}^{-1}$ na faixa de 5° a 80° . As regiões da solda analisadas por DRX foram o MB e ZM. As regiões afetadas térmica e mecanicamente não foram ensaiadas devido a

suas pequenas extensões, o que tornou difícil o posicionamento exato do feixe de raios X.

3.3.2 - Análise metalográfica

Durante o processo de soldagem, os materiais podem sofrer variações térmicas (gradientes de temperatura) e deformações plásticas severas que podem afetar a microestrutura inicial, a qual pode ser verificada por meio de análises metalográficas. A metalografia consiste na avaliação do tamanho e formato dos grãos formados após o resfriamento das regiões afetadas pelo calor durante a soldagem das ligas. A técnica consiste na utilização de uma solução agressiva, a qual é responsável por atacar preferencialmente regiões mais susceptíveis à corrosão, tais como os contornos de grão. Para cada tipo de material existe uma solução específica, bem como a forma pela qual o material é atacado. Estas informações são encontradas na norma E407-07 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) [35]. As regiões dos corpos de prova analisadas foram MB, ZTA, ZTMA e ZM. As condições para o ataque metalográfico estão descritas a seguir:

- Uniformização da superfície a partir de lixas com as seguintes granulações: 80, 320, 400, 600 e 1500;
- Polimento com suspensão de alumina 1 μm (Al_2O_3);
- Desengraxe com isopropanol;
- Limpeza com água deionizada (Equipamento Milli-Q - Millipore®);
- Secagem ao ar;
- Preparo da solução para o ataque metalográfico;
- 10,0 mL H_2O_2 (29%) + 10,0 mL água deionizada + 8,0 g KOH;
- Imersão do corpo de prova por 7 min na solução;
- Limpeza com água deionizada;
- Desengraxe com isopropanol;
- Limpeza com água deionizada;
- Secagem ao ar;

Os corpos de prova atacados via química foram analisados por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com analisador do tipo espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

3.3.3 - Microscopia óptica

Após o ataque metalográfico, os corpos de prova do MB e ZM foram analisados por MO, para a revelação de grãos e seus contornos, utilizando um microscópio da marca Olympus Infinity I, modelo BX41M.

3.3.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS

A análise morfológica e composicional foi realizada em um equipamento da marca FEI, modelo Inspect F50. Nesta etapa, as análises foram feitas nas diferentes regiões dos corpos de prova, soldados ou não, da liga Ti-6Al-4V. Para tanto, os corpos de prova foram atacados via química (metalografia) e eletroquímica (polarização linear).

3.3.5 - Microdureza Vickers

Os efeitos da deformação mecânica, recristalização e mistura durante o processo de soldagem por fricção linear podem gerar alterações no tamanho, formato e composição dos grãos. Estas mudanças podem resultar em propriedades mecânicas diferentes daquelas encontradas no material não soldado, entre elas, a dureza. A dureza indica a resistência à deformação plástica (permanente) dos materiais, quando os mesmos são submetidos à alguma força contrária. Algumas características como ductilidade, usinabilidade e resistência ao desgaste estão relacionadas à dureza do material. O ensaio de dureza consiste na compressão do material analisado a partir de um indentador. Devido à deformação gerada pelo ensaio ser permanente, as indentações são realizadas através de microindentadores e, assim, o dano ao material é minimizado e pode ser mais facilmente eliminado pelo uso de lixas. O formato e material do indentador dependem de qual escala de dureza é utilizada. As escalas de microdureza mais utilizadas são Knoop (HK) e Vickers (HV), sendo esta última a escolhida para a realização dos ensaios deste

trabalho. O microidentador (FIGURA 3.5a) tem geometria piramidal de base quadrada produzido a partir de diamante. O ensaio consiste na aplicação de uma força de compressão sobre o material a ser analisado. A compressão é controlada pelo microdurômetro e aplicada por meio do microindentador. Alguns parâmetros são importantes durante este ensaio, tais como: força aplicada através do indentador, tempo no qual o indentador exerce a compressão e a distância mínima entre as microindentações. Segundo a norma E384-17 da ASTM [36], a força de compressão é de 100 gf e cada indentação deve ser realizada por 15 s. A vista superior da região que foi deformada pela indentação indica a formação de um losango (FIGURA 3.5b). Esta figura geométrica apresenta duas diagonais, as quais podem ser iguais ou não. A fim de se evitar os efeitos da deformação plástica (encruamento) da indentação nas medidas seguintes, a distância mínima entre as indentações deve ser no mínimo 3 vezes maior que as diagonais do losango. No presente estudo, o valor escolhido entre sucessivas indentações foi de 0,5 mm. A FIGURA 3.5c indica o mapeamento das indentações na chapa soldada da liga Ti-6Al-4V, ou seja, cada um dos pontos vermelhos é referente à uma indentação. Desta forma, um mapa de microdureza foi construído pelas indentações para avaliar a evolução da microdureza entre as distintas regiões afetadas ou não pela solda. Os ensaios de microdureza foram realizados no microdurômetro da marca Future Test, modelo FM800 o qual está instalado no Laboratório de Ensaios Mecânicos Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

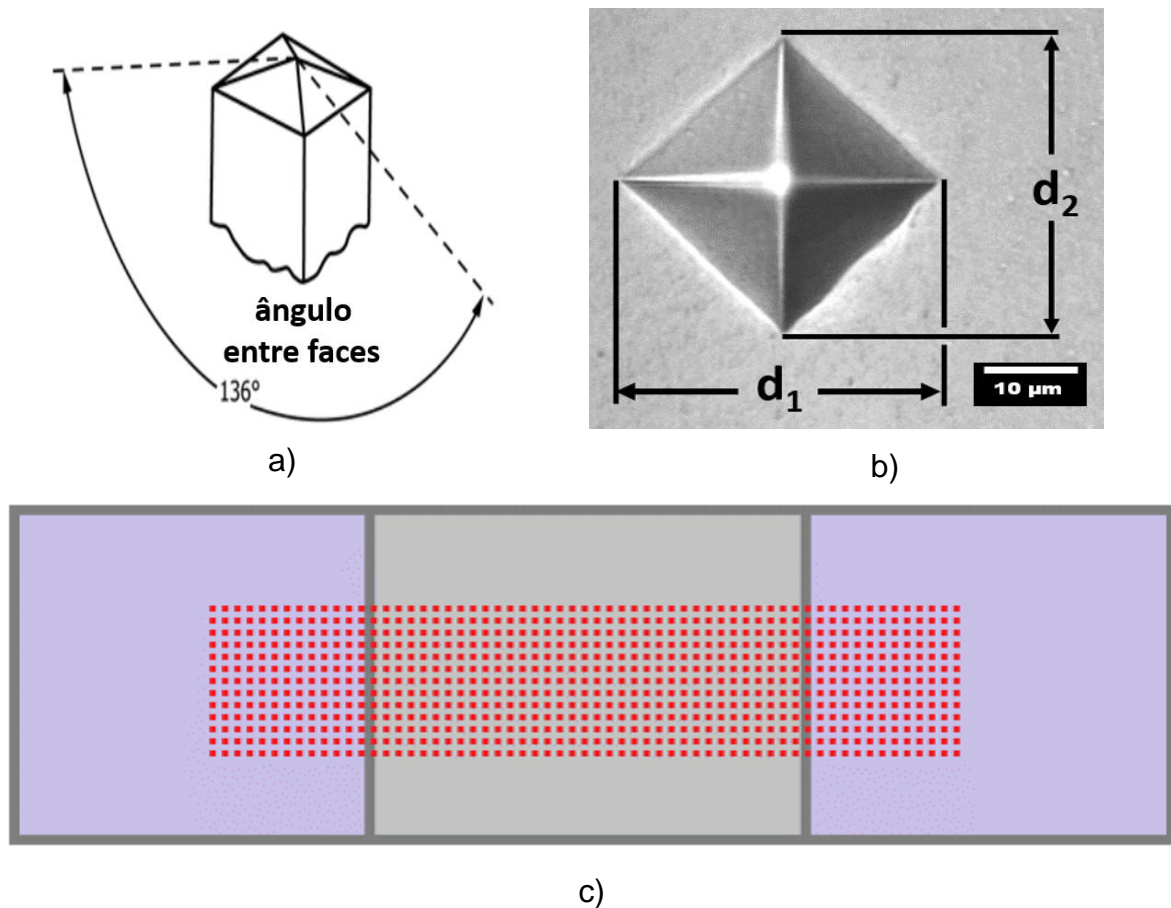


FIGURA 3.5 - a) Esquema de um indetador com o ângulo entre as faces em destaque [35], b) micrografia de uma das indentações realizadas na chapa da liga de Ti-6Al-4V (Fonte:próprio autor) e c) esquema do mapeamento das microindentações realizadas na junta soldada da liga de Ti-6Al-4V pelo processo de fricção linear: região cinza indica a ZM (Fonte: próprio autor).

Os valores das diagonais de cada indentação foram obtidos a partir de medidas e análises utilizando microscopia óptica. Para a conversão dos valores das diagonais em termos de dureza na escala Vickers, inicialmente calcula-se a média (d) aritmética (equação 3) das duas diagonais (d_1 e d_2). A partir da média (d), a microdureza na escala Vickers pode então ser calculada pela equação 4.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3)$$

$$HV = 2 \times 10^6 \times F \times \text{sen} \left(\frac{0,5 \times A}{d^2} \right) \quad (4)$$

onde F (kgf) é a força aplicada pelo microdurômetro e A (mm²) área da deformação gerada pelo microindentador.

3.4 - Caracterização eletroquímica

Para todos os ensaios eletroquímicos foi empregada uma célula com três eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho (ET) - liga Ti-6Al-4V com área geométrica exposta de 0,24 cm² (raio do *o'ring* utilizado na célula eletroquímica: 0,28 cm), eletrodo de referência (ER) H⁺/H₂ (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹; 0 V vs. ENH) e um contra-eletrodo (CT) de platina 2,6 cm². As soluções utilizadas foram HNO₃ nas concentrações de 6,0 e 11,5 mol L⁻¹. A célula eletroquímica utilizada para todos os ensaios está ilustrada esquematicamente na FIGURA 3.5.

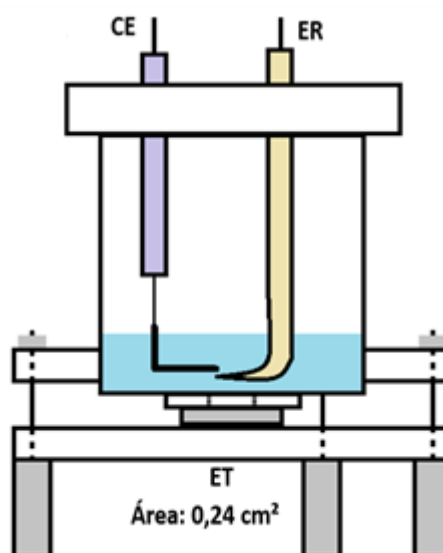


FIGURA 3.6 - Célula eletroquímica utilizada durante os ensaios eletroquímicos. ET sendo o eletrodo de trabalho (chapa da liga Ti-6Al-4V soldada ou não), ER o eletrodo de referência (H⁺/H₂ (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹)) e CE o contra-eletrodo (Pt) (Fonte: próprio autor).

3.4.1 - Potencial de circuito aberto (E_{ca})

O primeiro ensaio eletroquímico refere-se ao monitoramento do potencial em função do tempo sem aplicação de um potencial ou corrente elétrica. Esta medida é denominada potencial de circuito aberto (E_{ca}), a qual indica quão estável é uma superfície quando está em contato com algum eletrólito [37-39]. Este

potencial é sempre medido em relação a um eletrodo de referência (ER) que possua um potencial conhecido e estável. A estabilidade é indicada por um valor de E_{ca} praticamente constante no decorrer do ensaio eletroquímico. Neste tipo de ensaio, pode-se verificar em quais eletrólitos os óxidos formados sobre a superfície de metais/ligas metálicas são termodinamicamente mais estáveis. Basicamente, duas situações podem ser analisadas: a) dois corpos de prova (materiais iguais) imersos em dois eletrólitos diferentes; b) dois corpos de prova (materiais diferentes) imersos em um mesmo eletrólito. Em ambos os casos citados, maiores valores de E_{ca} indicam uma maior estabilidade de óxido formado. No primeiro caso, pode ser observado o efeito do eletrólito na formação do óxido e, no segundo, o efeito de cada um dos materiais na formação do mesmo. Os dois casos são analisados no presente trabalho.

Antes de cada ensaio eletroquímico, cada corpo de prova era lixado com lixas d'água de granulação 600 para a retirada de óxidos previamente formados (essencialmente TiO_2). Estes óxidos podem ser formados espontaneamente quando o substrato metálico é exposto ao ar, ou mesmo após os ensaios eletroquímicos (óxido formado anodicamente) serem efetuados. Após esta prévia retirada dos óxidos, o corpo de prova foi desengraxado em isopropanol a fim de se obter superfícies mais semelhantes antes de cada ensaio. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 20 interfaceado a um microcomputador gerenciado pelo programa GPES (*General Purpose Electrochemical System*). Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, o gerenciamento era feito pelo programa FRA (*Frequency Response Analyzer*). Inicialmente, os ensaios consistiram em acompanhar o valor de E_{ca} das regiões de amostras características do MB e ZM em cada uma das soluções mencionadas anteriormente. Cabe destacar novamente que devido à pequena extensão das zonas térmica e termomecanicamente afetadas, não foi possível a realização de qualquer ensaio eletroquímico. Os ensaios de E_{ca} foram realizados por 5 h (como critério de estabilidade) e antecediam outros ensaios eletroquímicos (descritos a seguir): espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE); varredura linear de potenciais (polarização), e voltametria cíclica. Todos estes ensaios foram realizados na sequência citada anteriormente a partir da determinação de E_{ca} . Todos os testes eletroquímicos foram realizados em triplicatas, no mínimo.

3.4.2 - Polarização linear e voltametria cíclica

Tanto a técnica de polarização linear como a de voltametria cíclica possuem o mesmo princípio de funcionamento sendo que diferem basicamente na quantidade de sentidos de varredura de potenciais. Ambas as técnicas foram empregadas aplicando-se a mesma velocidade de varredura e igual a $0,17 \text{ mV s}^{-1}$, valor este relacionado à norma ASTM G59 [40]. A polarização linear indica apenas um sentido de varredura e, neste presente trabalho, foi utilizada a varredura no sentido anódico, ou seja, a varredura inicia-se em potenciais menores até atingir potenciais mais positivos (em relação do E_{ca}). As janelas de potenciais escolhidas para este ensaio foram de $-0,60$ a $1,00 \text{ V vs. } E_{ca}$ (ensaio de passivação) e de $-0,60$ a $3,00 \text{ V vs. } E_{ca}$ (ensaio com transpassivação do óxido - TiO_2).

Por outro lado, a voltametria cíclica indica dois sentidos de varredura, e neste caso, os dois com direções opostas (catódico e anódico). Desta forma, a primeira varredura parte de um dado potencial e estende-se até um potencial final. A partir deste ponto, o sentido de varredura é invertido pela aplicação de uma velocidade de varredura com valor de sinal oposto daquele indicado na primeira varredura. Assim, a varredura de potenciais estende-se até o potencial inicial da primeira varredura, o que resulta em uma varredura cíclica de potenciais. Neste trabalho, a faixa de potencial utilizada foi de 0 a $1,00 \text{ V vs. } E_{ca}$.

3.4.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A impedância indica oposição à passagem de corrente elétrica por um dado sistema [41-44]. O conceito de impedância é uma extensão de resistência elétrica, a qual é referente à oposição da corrente elétrica que não depende da frequência de aplicação de potenciais em corrente alternada, ou seja, o valor de resistência é constante [41-44]. Por outro lado, a impedância é um conceito mais geral, a qual engloba também a oposição à corrente elétrica em sistemas que são submetidos à uma tensão alternada do tipo senoidal (AC), ou seja, a impedância pode ser dependente da frequência na qual esta tensão é aplicada [41-44]. Assim, o valor da impedância é parcialmente expresso em função da frequência aplicada. De uma forma geral, a impedância total é definida como a combinação da impedância não dependente da frequência (real) com a impedância dependente da frequência

(imaginária) [41-44]. Assim, esta técnica permite analisar, de forma separada, os diferentes processos que ocorrem nas superfícies dos eletrodos por meio da extração de parâmetros importantes, tais como a resistência da solução, resistência do óxido formado sobre a superfície metálica, capacitância da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/solução, entre outras. A partir dos dados obtidos por esta técnica, dois tipos de diagramas podem ser construídos. O primeiro deles (diagrama de Nyquist) indica como as impedâncias real e imaginária variam com a aplicação da frequência [41-44]. O segundo (diagrama de Bode) reflete como o módulo da impedância e o ângulo de fase variam com a frequência aplicada. O ângulo de fase refere-se ao quanto a corrente está em fase em relação ao potencial, ou seja, indica o sincronismo entre perturbação e resposta entre estes dois parâmetros [41-44].

Uma das formas para descrever os processos ocorridos nos eletrodos a partir dos dados experimentais pode ser feita por meio da construção de circuitos elétricos equivalentes [41-44]. Estes circuitos são elaborados a partir da associação de elementos reais, tais como resistores, capacitores e indutores. Assim, os processos ocorridos nos eletrodos podem ser equivalentes à cada elemento ou associação de elementos reais [41-44]. Entretanto, o uso de circuitos equivalentes é limitado devido à interpretação física correta de cada um dos elementos reais encontrados nos ajustes, ou seja, um circuito equivalente pode apresentar um ajuste muito bom aos dados experimentais obtidos, mas não ter significado físico aceitável em relação ao sistema eletroquímico estudado [41-44]. Conforme indicado anteriormente, todos os ensaios eletroquímicos de EIE foram precedidos por um ensaio eletroquímico para a determinação do E_{ca} . A seguir, uma perturbação AC foi realizada em relação a este potencial rms (± 10 mV vs. E_{ca}), em uma faixa de frequências aplicadas em ordem decrescente e no intervalo de 5 kHz a 3 mHz (90 frequências logarithmicamente divididas).

3.5 - Teste de perda de massa por imersão em ácido nítrico concentrado e em ebulição

Para a realização dos ensaios de perda de massa, uma parte da chapa da liga Ti-6Al-4V soldada por fricção linear foi dividida e cortada por eletroerosão, resultando em 12 corpos de prova com as seguintes dimensões: 50,0 mm de comprimento, 10,0 mm de largura e 1,6 mm de espessura, conforme exibido pelas linhas guia e corpos de prova da FIGURA 3.4. Com base nas recomendações da norma ASTM G1 [45], os corpos de prova extraídos foram lixados com lixas d'água com granulações 240, 320, 400 e 600. Vale destacar que este procedimento foi realizado apenas para a retirada de óxidos (principalmente TiO_2) formados previamente sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V, ou seja, os vestígios mais profundos gerados durante a soldagem foram mantidos. Após este processo, foi realizada uma decapagem química em solução com 450 g L^{-1} de HNO_3 e 36 g L^{-1} de HF a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, recomendada pela norma da ASTM B600 [46], a fim de se eliminar possíveis produtos de corrosão/óxidos presentes sobre a superfície da liga. Os corpos de prova foram identificados da seguinte forma: zona de mistura e metal de base (ZM+MB) de 1 a 6 e metal de base (MB) de 7 a 12 (FIGURA 3.7a)). Antes de cada ensaio, os corpos de prova foram desengraxados com álcool isopropílico em banho de ultrassom por 5 min, enxaguados com água deionizada e secos, para posterior aferição de suas massas e dimensões geométricas. A solução de HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada nos ensaios de imersão era trocada após 48 h de execução do experimento. Ao todo, foram feitas 5 trocas totalizando 240 h de imersão. Além disso, a cada troca da solução, os corpos de prova eram limpos em água corrente utilizando escova com cerdas macias, secos e desengraxados em banho de ultrassom. Após secos, os corpos de prova eram repesados.

O ensaio de perda de massa seguiu as recomendações da norma ASTM G31 [47]. Assim, os corpos de prova foram submetidos a três ambientes químicos diferentes e organizados conforme ilustrado esquematicamente na FIGURA 3.7b. O dispositivo de refluxo montado para este ensaio era composto por um frasco de Erlenmeyer que era aquecido em um banho de areia. Neste frasco, as amostras ficaram suspensas por meio da utilização de fitas do tipo teflon e em contato diretamente com o ácido em ebulição. Ao frasco de Erlenmeyer, uma peça de vidro com dois compartimentos foi acoplada, sendo que no compartimento inferior os

corpos de prova (também suspensos utilizando fitas do tipo teflon) ficavam em contato com o vapor de HNO₃ em ebulição e, no compartimento superior, os corpos de prova (suspensos) ficavam em contato com o ácido condensado (ou destilado). Durante os ensaios, foram medidas as temperaturas para cada ambiente onde as amostras foram posicionadas utilizando-se de um termômetro de infravermelho. Também foram coletadas alíquotas das soluções em ebulição e do condensado (ou destilado) para uma posterior análise da variação da concentração do ácido, por meio de titulação. As concentrações foram obtidas a partir da titulação de alíquotas do ácido dos ambientes distintos (solução em ebulição e destilado), as quais foram coletadas após o final de cada uma das etapas do teste. Por outro lado, as temperaturas foram aferidas por um termômetro (*Non Contact Infrared Thermometer* - Omega), o qual mede a temperatura via infravermelho. As temperaturas aferidas indicam qual seria o ambiente mais aquecido e, portanto, qual seria aquele que poderia acelerar o processo corrosivo. Desta forma, é importante destacar que as temperaturas aferidas não representam o valor absoluto de cada ambiente, dado o método (infravermelho) utilizado para a obtenção das temperaturas. Esta limitação poderia ser corrigida através da utilização de um termômetro comum de mercúrio, mas dado o dispositivo montado no teste, o emprego do termômetro não foi possível.

Os dados de perda de massa podem ser expressos através de taxas anuais de corrosão, como por exemplo em mpy (milésimos de polegada por ano). A relação entre a perda de massa e taxa anual de corrosão (mpy) pode ser expressa pela equação 5.

$$mpy = \frac{k \Delta m}{A t d} \quad (5)$$

onde k é uma constante de conversão ($3,45 \times 10^{-6} \frac{\text{mpol h}}{\text{y cm}}$); Δm a variação da massa em g após o final do teste de massa; A é a área superficial do corpo de prova em cm²; t é o tempo total do ensaio em h ; e d a densidade da liga ($4,10 \text{ g cm}^{-3}$).

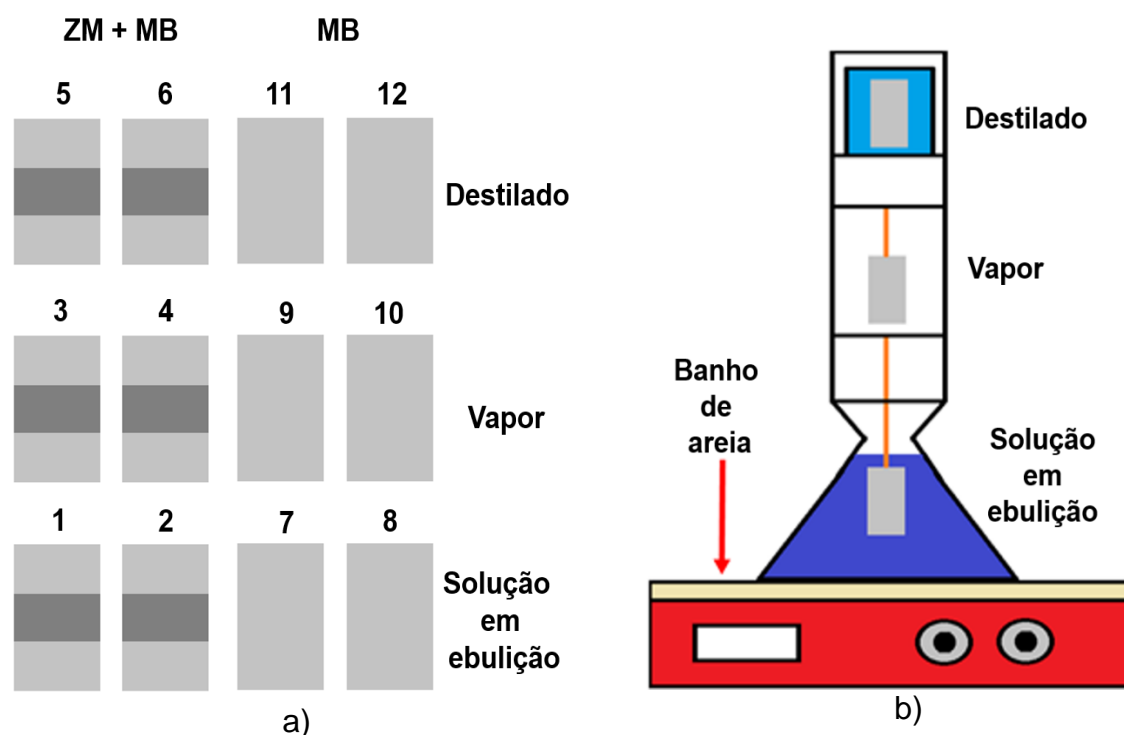


FIGURA 3.7 - a) Organização dos corpos de prova que foram posicionados nas três regiões: ácido em ebulição, vapor e destilado e b) dispositivo montado e utilizado para a realização do teste de perda de massa por imersão em HNO_3 concentrado e em ebulição. Os insertos na figura ilustram mais detalhes do experimento (Fonte: próprio autor).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme citado anteriormente, a soldagem foi realizada diretamente sobre a liga de Ti. Assim, o objetivo deste trabalho consistiu na avaliação das possíveis mudanças morfológicas, estruturais e eletroquímicas ocorridas após a soldagem sobre a superfície da liga de Ti.

4.1 - Caracterizações estrutural, morfológica e mecânica

Em um primeiro momento, a superfície da liga de Ti foi analisada do ponto de vista estrutural, morfológico e mecânico.

4.1.1 - Difração de raios X (DRX)

O processo de soldagem gera um grande aquecimento dos materiais a serem soldados e a temperatura durante esta operação é próxima daquela na qual ocorre a transição da fase β , ou seja, a temperatura na qual acontece a transformação de fase α para a fase β . Cabe destacar que estas fases são as mais comumente encontradas para o Ti e suas ligas. Segundo FAZEL-NAJAFABADI *et al.* [24], a temperatura medida durante a soldagem por fricção linear dos materiais (Ti puro, aço inoxidável 304 L) seria próxima a 1100 °C. No presente trabalho, a temperatura atingida pela liga de Ti não foi medida durante o processo de soldagem, assim como a temperatura e taxa de resfriamento, que foi realizado ao ar e em temperatura ambiente sendo, portanto, considerado rápido dadas as dimensões da chapa e possível temperatura atingida durante a soldagem [25]. A taxa de resfriamento, além dos processos de transformação de fase que ocorrem concomitantemente no estado sólido, irão refletir nas propriedades finais do material.

Como pode ser observado na FIGURA 4.1, o processo de soldagem conferiu uma mudança estrutural na ZM (sempre em comparação com o MB) da liga de Ti devido ao surgimento e aumento de intensidade dos picos da fase β , que é evidenciado pelos picos de difração em aproximadamente 39°, 57° e 71°. Ou seja, houve retenção da fase β durante o resfriamento com a consequente diminuição de intensidade da fase α , principalmente para os picos de difração em 38° 53° e 71°.

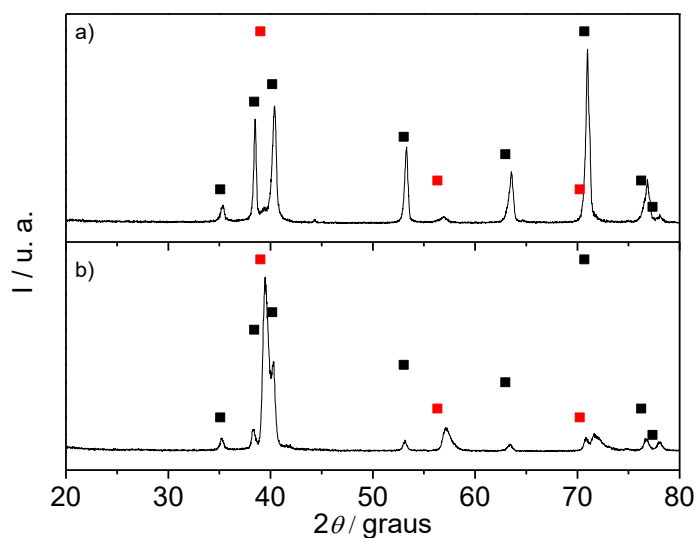


FIGURA 4.1 - Difratomogramas de raios X para diferentes regiões da liga Ti-6Al-4V: a) MB e b) ZM. (■) Ti α - JCPDS 65 - 6231; (■) JCPDS - Ti β 65-5970.

A retenção da fase β pode estar relacionada à alguns fatores, tais como: altas taxas de resfriamento e adição de elementos estabilizadores da fase β , como o V. Quando a taxa de resfriamento é rápida, a difusão dos átomos durante o resfriamento é dificultada e, assim, fases metaestáveis podem ser formadas. Uma fase metaestável pode estar em um estado de transição em relação ao equilíbrio, neste caso uma fase mais estável. Alguns exemplos de fases metaestáveis são: martensita, β metaestável, ômega (Ω) e β *prime*. Para um elemento ser considerado estabilizador da fase β , o mesmo deve apresentar algumas características semelhantes àsquelas encontradas para o Ti. A TABELA 4.1 [17] indica algumas características de elementos que podem ser os responsáveis pela estabilização da fase β durante o resfriamento da região soldada. O elemento V e o Fe (detectado por EDS, conforme será mostrado adiante) são elementos denominados substitucionais ao Ti, ou seja, ambos podem facilmente substituir átomos de Ti na rede original. Esta classificação é dada para todo elemento que tenha uma variação máxima de $\pm 15\%$ do seu diâmetro atômico em relação ao diâmetro do átomo de Ti [17].

TABELA 4.1 - Características dos estabilizadores da fase β e do Ti [17].

	Ti	V	Fe
Diâmetro atômico (Å)	2,93	2,71	2,52
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado (β)	Cúbica de corpo centrado	Cúbica de corpo centrado
Valência comum	3 e 4	4 e 5	2 e 3
Eletronegatividade	1,7	1,6	1,6

4.1.2 - Microscopia óptica para análise metalográfica

O ataque metalográfico consiste na corrosão preferencial dos contornos de grão. Os contornos indicam a fronteira entre dois grãos com orientações cristalográficas diferentes. A região dos contornos é caracterizada pela descontinuidade entre os diferentes grãos, ou seja, a regularidade das ligações entre os átomos é menor do que aquela encontrada no interior dos grãos. Desta forma, uma energia referente ao contorno de grão é estabelecida, a qual está associada ao grau de desorientação das ligações nestas regiões. Esta energia interfacial confere uma maior reatividade química em relação àquela do grão [12]. A maior energia também induz à segregação preferencial de impurezas nas regiões de contorno, que podem ser reveladas por um ataque metalográfico utilizando uma solução agressiva (ácidos, bases, peróxidos) [35]. Neste caso, a solução ataca preferencialmente as regiões dos contornos de grãos, deixando-os visíveis na escala micrométrica.

A FIGURA 4.2a indica a região analisada via microscopia óptica, a qual compreende as diferentes regiões atacadas da junta soldada via química (metalografia) em um mesmo corpo de prova. Em seguida, a FIGURA 4.2b apresenta uma micrografia (também chamada macrografia) que reúne as diferentes regiões da junta soldada, ou seja, MB, ZTA, ZTMA e ZM. Cabe destacar mais uma vez que apesar da classificação em ZTA e ZTMA, a diferenciação e delimitação destas duas regiões em termos morfológicos é difícil de ser realizada. Desse modo, tanto a ZTA como ZTMA serão consideradas uma só e escritas como ZTA+ZTMA. Ainda com relação à FIGURA 4.2b, as diferentes regiões (MB e ZM) apresentam diferenças entre o tamanho e formato dos grãos. Os grãos da região do MB (FIGURA 4.2c) possuem um formato equiaxial em que o interior dos mesmos normalmente são constituídos pela fase α , enquanto os contornos são normalmente

constituídos pela fase β [48]. A FIGURA 4.2d ilustra a região de transição entre as regiões de MB e ZM. Os grãos desta região (ZTA+ZTMA) apresentam formato levemente alongado que está relacionado à deformação plástica gerada pela ação da ferramenta de solda. Conforme dito anteriormente, uma análise mais detalhada da mesma torna-se difícil, já que possui uma extensão limitada (aproximadamente 200 μm). Por exemplo, os ensaios eletroquímicos realizados neste trabalho não levaram em consideração esta região, já que a região delimitada pela célula eletroquímica utilizada é muito maior (raio do *o'ring* utilizado na célula eletroquímica: 0,28 cm) do que a região de transição (ZTA+ZTMA). Por fim, a região da ZM indica a formação de uma estrutura lamelar do tipo α/β [32], conforme pode ser observado pelas micrografias da FIGURA 4.2e. Os grãos nesta última região são menores e distintos, quando comparados àqueles encontrados na região de MB, já que houve a formação de ripas características da fase martensítica (α'). O refinamento dos grãos nesta região deve-se também à deformação plástica gerada durante a ação da ferramenta de soldagem. Por outro lado, o resfriamento e, conseqüente recristalização, propiciaram a nucleação e crescimento da fase α martensítica após a ferramenta não exercer mais compressão na região soldada [33].

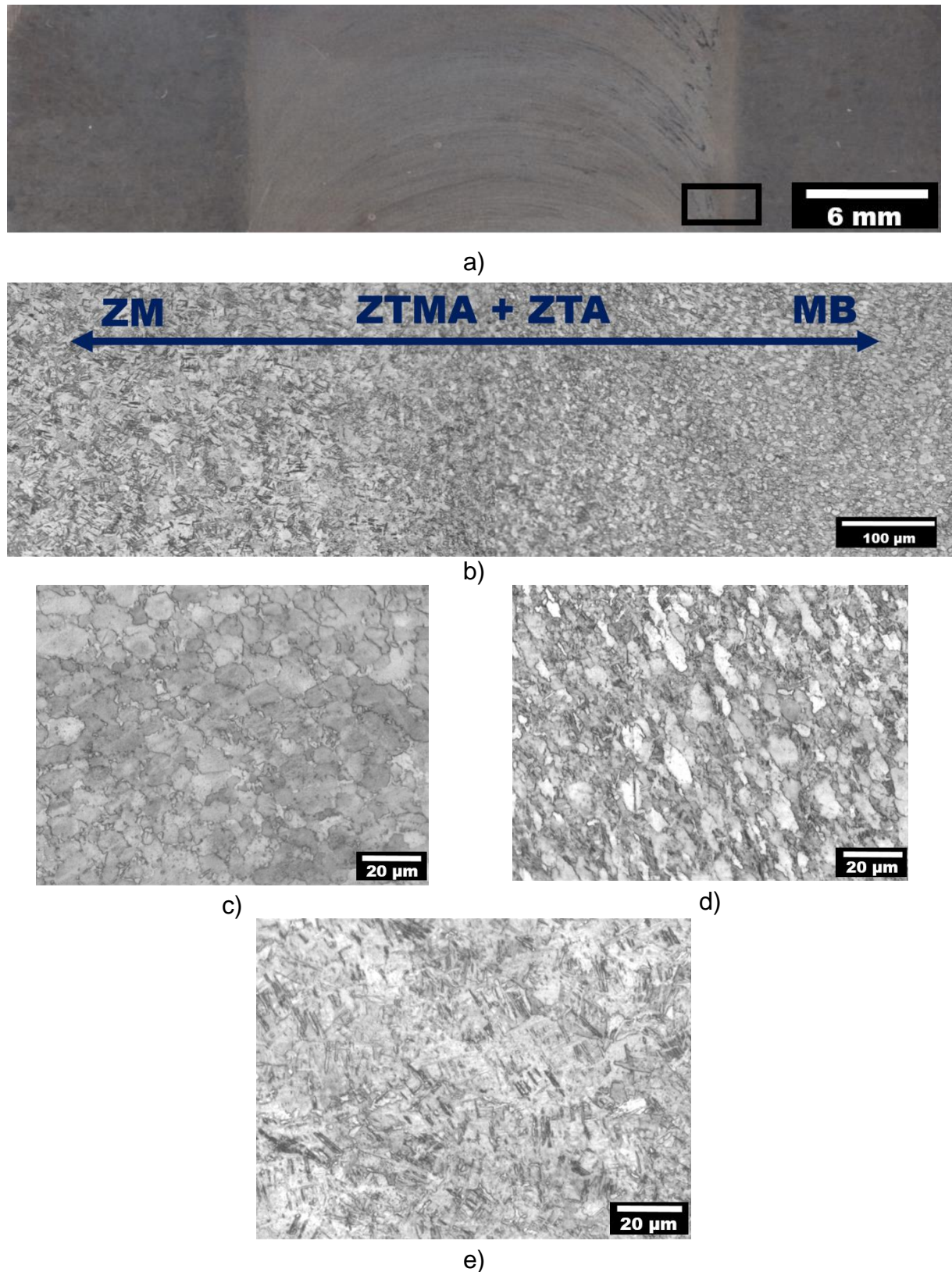


FIGURA 4.2 - Micrografias obtidas pela análise com microscópio ótico: a) corpo de prova da junta soldada após ataque metalográfico indicando a região analisada (retângulo negro no canto inferior direito); b) região de transição englobando desde o MB até a ZM; c) MB; d) zona termicamente e termomecanicamente afetadas (ZTA+ZTMA); e) ZM.

A FIGURA 4.3 apresenta uma micrografia óptica representativa do centro da região soldada, ou seja, da ZM. A estrutura morfológica nesta região é um pouco diferente daquela encontrada para a região próxima à interface MB/ZTMA+ZTA/ZM. Segundo DING *et al.* [49], algumas fases cristalinas podem estar presentes dentro desta região soldada sendo elas α primária, que também é encontrada no MB, e α martensítica ou α' . A presença destas fases pode ser uma evidência de que nem toda a região soldada atinge a temperatura de transição para a formação da fase β . A presença da fase α primária em algumas regiões pode ser resultado de sua não transformação para a fase β durante o processo de aquecimento proporcionado pela soldagem. Assim, a fase α primária é caracterizada pela manutenção da fase α existente antes do aquecimento. A variação de tensão local durante o aquecimento/deformação também pode gerar distorção na estrutura cristalina desta fase [50]. Por outro lado, quando a temperatura da região afetada pela soldagem está próxima ou excede a temperatura de transição para a formação da fase β , quase toda a fase α primária é transformada à fase β e, durante o resfriamento, leva à quase completa transformação para a fase α martensítica que apresenta aspecto acicular (agulhas).

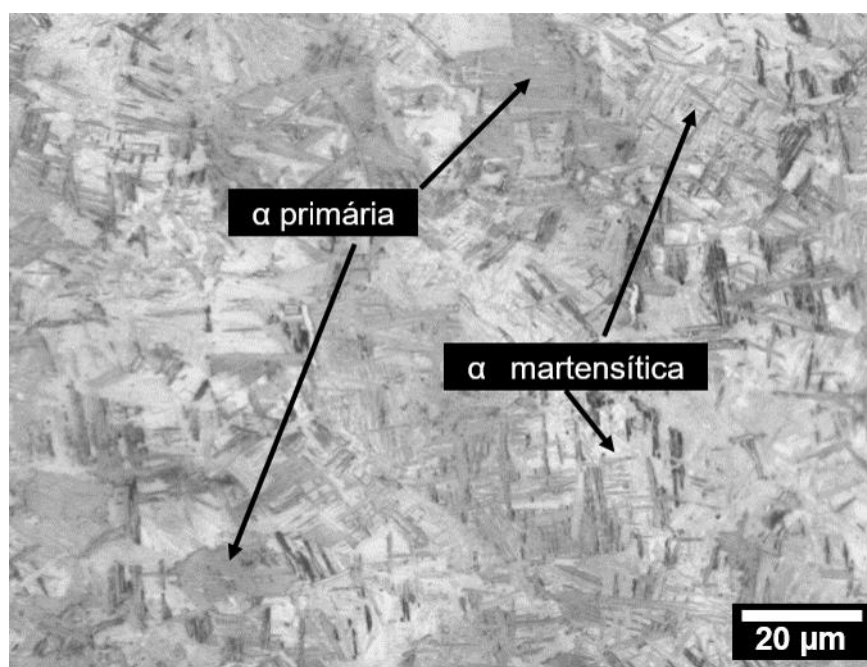


FIGURA 4.3 - Micrografia característica da ZM com as possíveis fases formadas após o resfriamento.

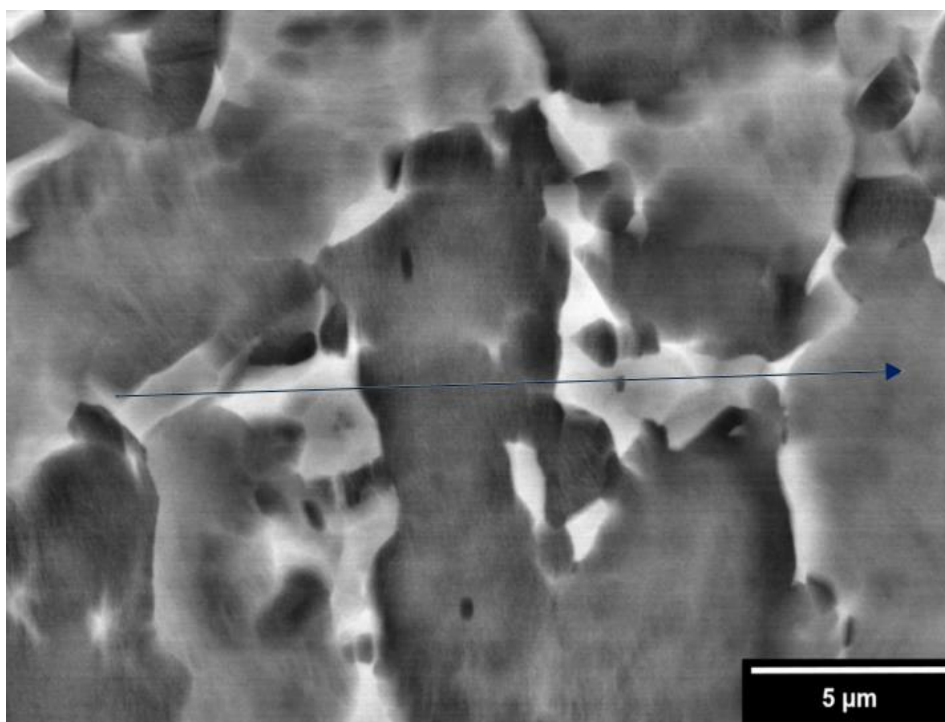
Conforme mencionado anteriormente, ocorre uma evolução morfológica e microestrutural entre as regiões do MB e ZM. A região da ZM é evidenciada pelo refinamento dos grãos, os quais apresentaram aspecto lamelar ou acicular. Este aspecto pode estar relacionado ao processo de transformação martensítica durante o resfriamento, como discutido anteriormente. A transformação martensítica [51] é caracterizada por alguns fatores, tais como:

- não difusional;
- movimentos atômicos pequenos (menor que parâmetros do retículo cristalino);
- movimentos atômicos coordenados;
- aumento da densidade de defeitos cristalinos (discordâncias).

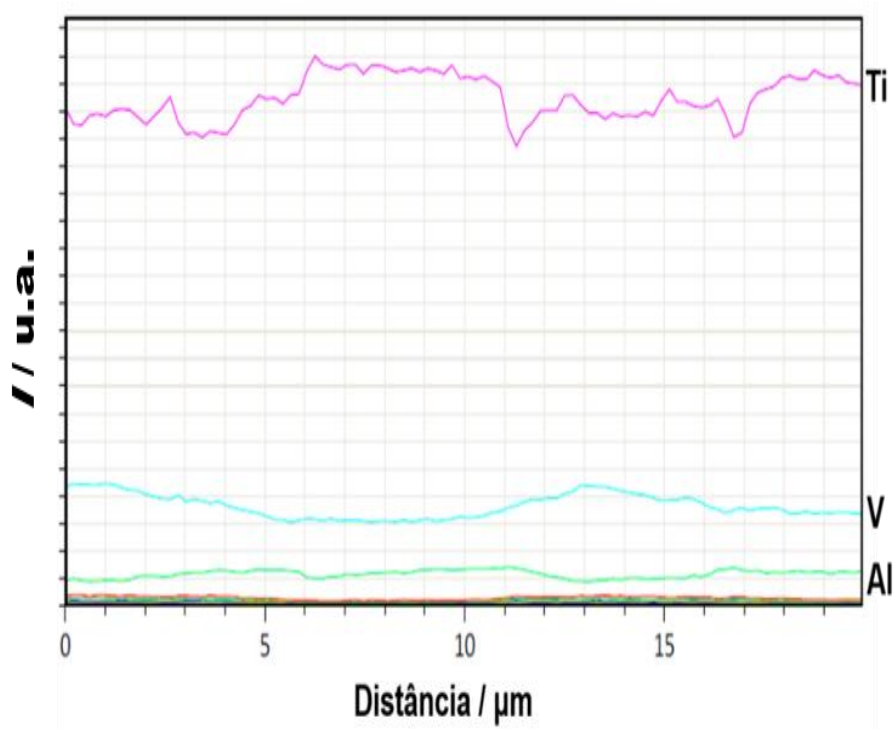
Conforme mencionado anteriormente, alguns elementos podem ser estabilizadores destas fases (α e β), sendo que o Al e o V são estabilizadores das fases α e β , respectivamente. A FIGURA 4.4a apresenta uma micrografia do MB, após ataque químico, obtida por meio de um microscópio eletrônico de varredura. A micrografia foi obtida a partir da detecção de elétrons retroespalhados (do inglês *backscattered electrons* - BSE) [52]. Os elétrons retroespalhados são aqueles reemitidos pela superfície do material como resultado de um espalhamento elástico ocorrido dentro do material. Neste tipo de análise, os tons de cinza claro e escuro estão relacionados à quantidade de elétrons retroespalhados emitidos. Assim, quanto mais clara for a região, maior será o retroespalhamento da mesma [52]. Este fenômeno pode estar associado à heterogeneidade topológica da superfície analisada, ou seja, regiões mais claras indicam um sinal maior emitido e isto pode estar relacionado à uma região mais elevada enquanto que regiões mais escuras podem indicar uma região menos elevada. Por outro lado, este fenômeno pode também ser relacionado à composição do material, pois quanto maior for o número atômico dos elementos perturbados pela radiação, maior será o retroespalhamento gerado por eles [52]. Isto permite ter uma idéia das distintas fases presentes em um dado material, já que possuem distintos elementos químicos em solução sólida. Assim, a região do MB também foi analisada por EDS (espectroscopia por dispersão de raios X) ao longo de uma linha contínua (ver linha amarela na FIGURA 4.4a) que foi caracterizada anteriormente pela presença de grãos equiaxiais. Os contornos

destes grãos são caracterizados pelas regiões mais claras, as quais estão enriquecidas com o estabilizador da fase β (V). Por outro lado, a região mais escura é relacionada ao interior do grão enriquecido com o estabilizador da fase α (Al). Comparativamente, o elemento V apresenta maior número atômico (23) que o Al (13), o que reforça a maior claridade da região enriquecida de V nos contornos de grão. Estes dados podem ser confirmados pela evolução da composição química ao longo da linha contínua na micrografia da FIGURA 4.4b. Percebe-se um pequeno aumento na linha do V na região mais clara com uma concomitante diminuição na linha do Al.

A FIGURA 4.5a ilustra uma micrografia da região da ZM após ataque metalográfico. Como descrito anteriormente, a microestrutura desta região é caracterizada pela presença das fases α primária, β e α martensítica. A partir da análise da composição química ao longo da linha amarela (em destaque na FIGURA 4.5a), a qual engloba duas “colunas” paralelas de tons cinzas mais claros que as vizinhanças que as rodeiam. Analisando-se a evolução composicional por EDS da FIGURA 4.5b, especificamente ao longo da linha amarela, a região que compreende estas “colunas” apresenta um sutil aumento na concentração de Al (estabilizador da fase α). Esta maior concentração pode estar associada à retenção da fase α primária. Conforme citado anteriormente, o aquecimento dentro da região soldada não é homogêneo, assim, algumas regiões podem não ter sido suficientemente aquecidas até atingir a temperatura da transição da fase α para a β .

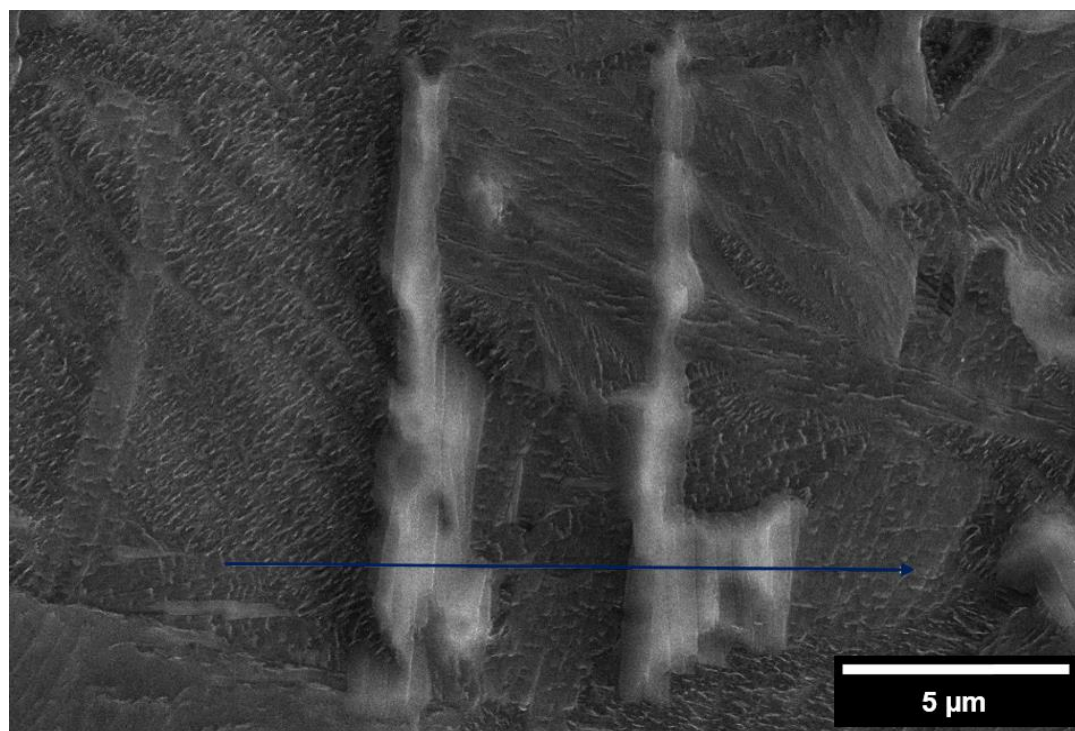


a)

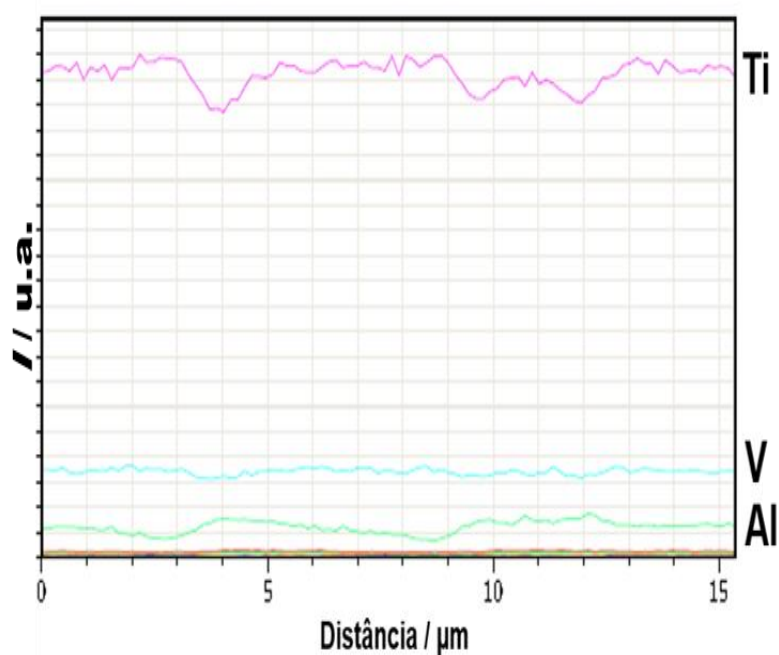


b)

FIGURA 4.4 - (a) Micrografia do MB após ataque químico e (b) análise composicional por EDS ao longo da linha amarela em destaque na micrografia. Demais elementos aparecem em baixas intensidades e próximas a zero.



a)



b)

FIGURA 4.5 - (a) Micrografia da ZM após ataque químico e (b) análise composicional por EDS ao longo da linha amarela em destaque na micrografia. Demais elementos aparecem em baixas intensidades e próximas a zero.

Os materiais submetidos à algum tipo de processamento (aquecimento, compressão, alteração da composição química, etc) podem ter variações na sua microestrutura inicial e, conseqüentemente, ter algumas das suas propriedades

afetadas. A variação no tamanho e formato dos grãos também pode resultar na variação de propriedades mecânicas, como por exemplo, a dureza do material. O tópico seguinte discute como a evolução morfológica e microestrutural da liga de Ti pode ter influenciado a dureza ao longo das regiões afetadas ou não pela soldagem.

4.1.3 - Microdureza Vickers, MEV e EDS

A FIGURA 4.6 ilustra o mapa de microdureza na escala Vickers que compreende a região afetada e não afetada pelo processo de soldagem por fricção linear. Os valores de microdureza obtidos estão dentro da faixa de 300 a 420 Vickers. As regiões com tons de azul indicam valores menores de microdureza Vickers (máximo de 340 Vickers). Estas regiões podem ser observadas majoritariamente nas extremidades da região que se imagina ser da ZTA e ZTMA, atingindo um pouco do MB. Por outro lado, observa-se um aumento da microdureza quando a análise é feita dentro da ZM, com valores que chegam até 420 Vickers. Estes maiores valores são observados na região de avanço quando comparados àqueles encontrados para a região de retrocesso (máximo de 380 Vickers). Os valores de microdureza Vickers obtidos estão próximos daqueles encontrados por CAMPO *et al.* [32].

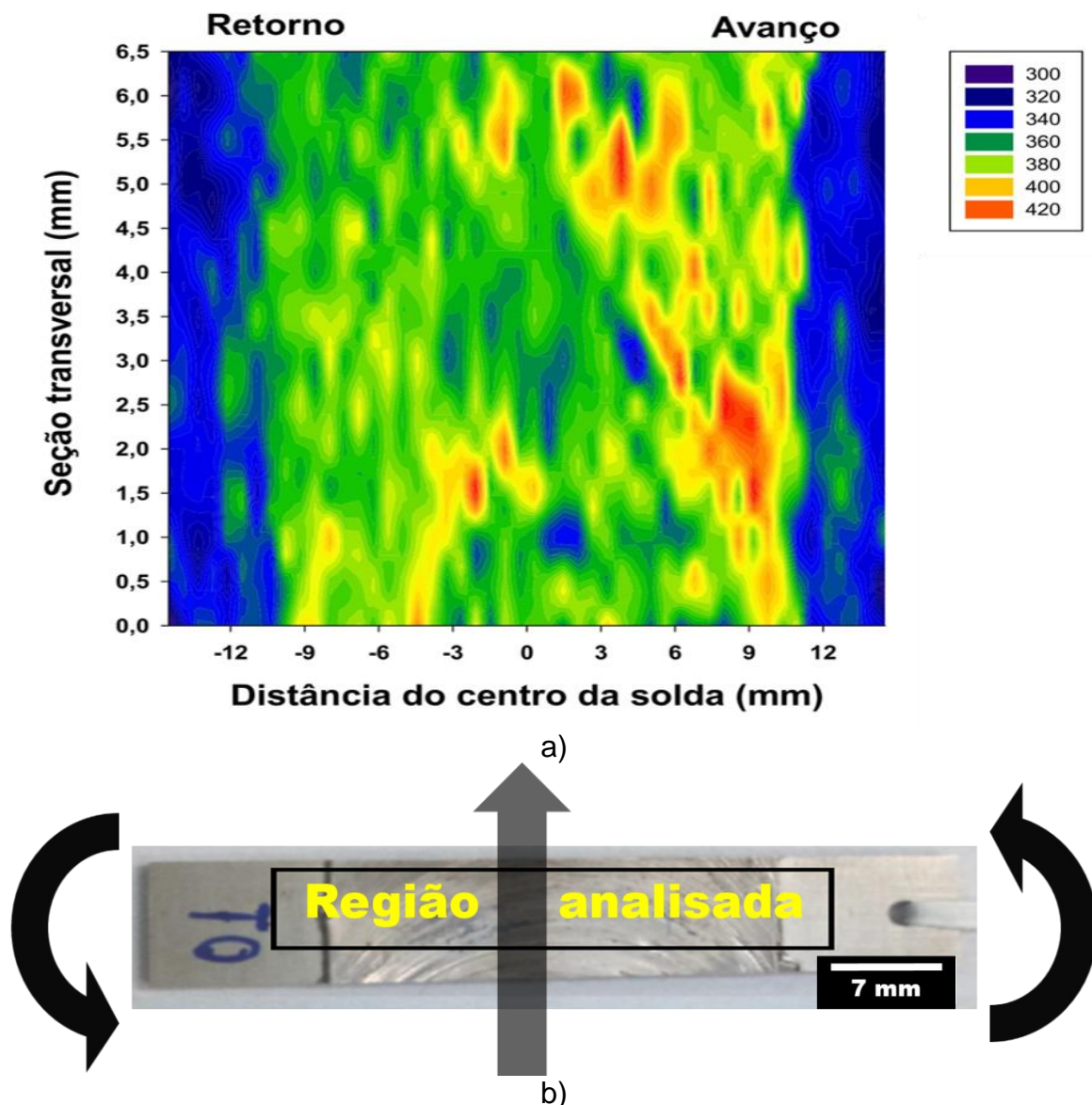


FIGURA 4.6 a) Mapa de microdureza das regiões afetadas ou não pelo processo de soldagem por fricção linear; b) foto do corpo de prova analisado e as distintas regiões dentro da região de soldagem quanto ao sincronismo dos movimentos transversal e radial da ferramenta: mesma direção (avanço); direções contrárias (retrocesso).

Alguns fatores podem explicar o aumento da microdureza da região da ZM, quando comparado aos valores de MB. Conforme citado anteriormente, a mudança na microestrutura pode afetar as propriedades do material. A região da ZM, assim como a ZTA e ZTMA, é caracterizada pelo refinamento dos grãos, o que pode ter levado ao aumento da microdureza. O teste de microdureza consiste na deformação plástica do material, a qual está relacionada ao movimento de discordâncias (defeitos) no interior dos grãos. Os contornos de grãos limitam a movimentação destas discordâncias devido às distintas orientações entre grãos

adjacentes, ou seja, a descontinuidade de uma discordância na região dos contornos de grão implica numa maior dificuldade para o deslocamento deste tipo de defeito [12]. Os contornos de grão são caracterizados por uma menor organização atômica, o que também pode aumentar a resistência ao movimento das discordâncias [12]. Assim, um material que apresente grãos mais refinados é considerado mais duro e resistente que aquele constituído de grãos mais grosseiros, uma vez que o primeiro tem uma maior área total de contornos de grão, o que resulta em uma maior resistência ao movimento das discordâncias [12].

A maior microdureza da ZM pode também estar associada à presença de impurezas provenientes da mistura dos materiais durante a soldagem, bem como do contato da ferramenta com as chapas. A formação de compostos intermetálicos na ZM, e que apresentam dureza maior que aquela encontrada nas regiões não soldadas [12], também aumentam a microdureza já que dificultam o movimento das discordâncias. A fim de se entender o maior aumento da microdureza na região do avanço da junta soldada por fricção radial, micrografias dessas regiões foram feitas e podem ser observadas na FIGURA 4.7. A principal diferença entre as duas micrografias apresentadas ocorre devido à formação de uma microestrutura não tão definida (indicada por uma seta amarela) quanto àquela presente nas vizinhanças (microestruturas lamelares). Esta mudança na microestrutura pode estar associada à maior agressividade do processo de soldagem (maior temperatura e mistura dos materiais) nesta região. A maior temperatura nesta região (avanço) pode ter levado também ao processo de “sinterização”. Este fenômeno caracteriza-se por um processo natural sob ação do aumento de temperatura, no qual um aglomerado de partículas entram em contato e dão origem à uma estrutura íntegra e de maior resistência mecânica.

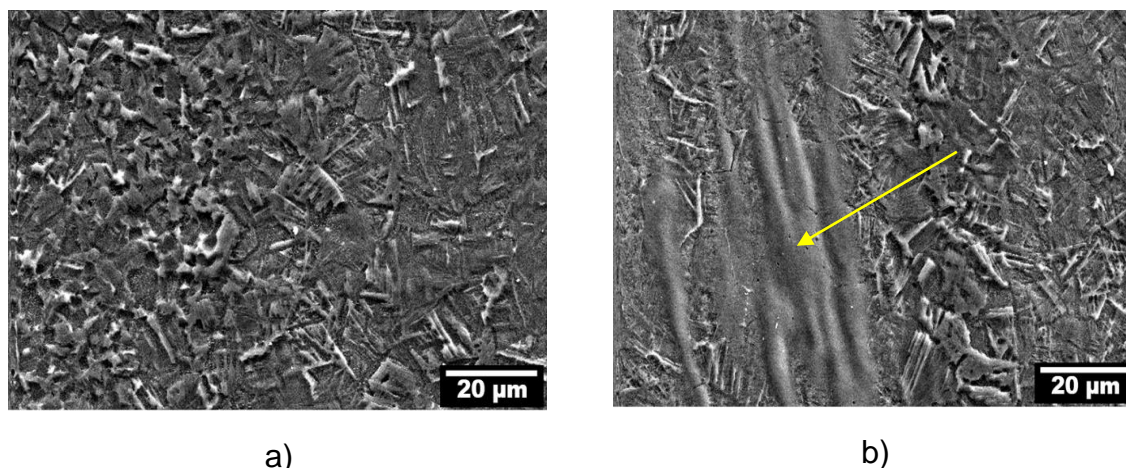


FIGURA 4.7 - Micrografias obtidas por MEV e após ataque químico das regiões de (a) retrocesso e (b) avanço da junta soldada por fricção linear.

De acordo com CHO *et al.* [50], o aquecimento e a mistura de materiais em processos de soldagem por fricção linear são mais intensificados na região de avanço, o que pode resultar em uma maior dureza desta região. Assim, esta maior microdureza pode estar relacionada ao processo de recristalização dinâmica e formação de estruturas aciculares (α martensítica) nas regiões que excederam a temperatura de transição da fase β , bem como a maior formação de compostos intermetálicos durante a mistura dos materiais a serem soldados. Analisando-se a FIGURA 4.8, que apresenta micrografias e mapeamentos por EDS das mesmas regiões analisadas anteriormente (ver FIGURA 4.7), percebe-se um enriquecimento nos elementos Fe e Cr que são majoritários no aço inoxidável 304 L (onde a chapa da liga de Ti foi soldada - ver TABELA 3.2) e que foram incorporados à liga de Ti durante a soldagem. Cabe destacar que em ambas as regiões pode ser observado o aumento da concentração dos elementos Fe e Cr; contudo, claramente é possível observar regiões de maior coloração (amarela e púrpura, referentes ao Fe e Cr respectivamente) na região do avanço e, particularmente, na estrutura acicular (indicada pela seta amarela). Nestas regiões, existe a possibilidade de formação de compostos intermetálicos, tais como o Fe_2Ti , que podem ter levado ao aumento da dureza na região do avanço. A formação deste composto intermetálico (Fe_2Ti) foi sugerida por CAMPO *et al.* [32].

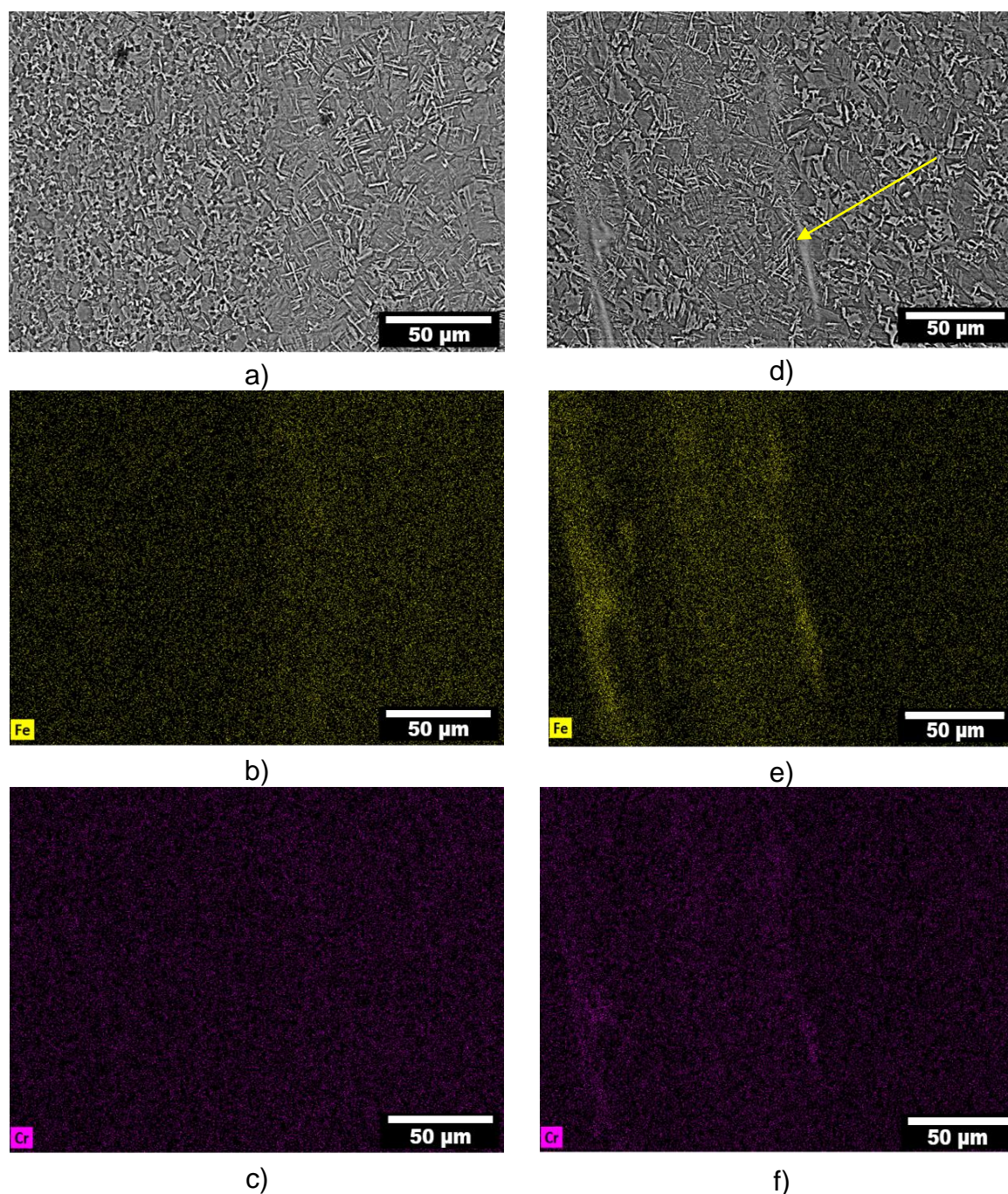


FIGURA 4.8 - Micrografias das regiões de a) retrocesso e b) avanço da junta soldada por fricção linear e análise composicional por EDS das mesmas regiões: b) Fe e c) Cr para o retrocesso e e) Fe, f) Cr para o avanço.

Outros elementos também foram analisados por EDS nas micrografias da FIGURA 4.8, tais como Ti, Al, V, O, Ni, W, porém, estes não apresentaram uma variação significativa. O mapeamento dos mesmos está apresentado na seção de APÊNDICE I, ao final deste trabalho.

4.2 - Caracterizações eletroquímica, estrutural e morfológica

Dada a dificuldade para a análise de regiões de extensões muito limitadas, tais como a ZTMA e ZTA e, conforme discutido anteriormente, os ensaios eletroquímicos consistiram na escolha das regiões da ZM e MB. A FIGURA 4.9 indica os pontos escolhidos para as regiões de análise dos ensaios eletroquímicos, que estão localizados em regiões distantes da região de transição entre ZM e MB. Para estes ensaios, utilizou-se HNO_3 nas concentrações de 6,0 e 11,5 mol L^{-1} , a fim de simular o meio onde a chapa da liga de Ti seria exposta na planta de reprocessamento de combustível nuclear.



FIGURA 4.9 - Posições escolhidas na junta soldada por fricção linear para a realização dos ensaios eletroquímicos.

4.2.1 - Potencial de circuito aberto (E_{ca})

A FIGURA 4.10 ilustra os perfis dos ensaios de potencial de circuito aberto (E_{ca}) que indica a evolução do potencial de eletrodo ao longo do tempo de imersão em um dado meio. A análise dos perfis indica que não há uma diferença significativa quando as distintas regiões (MB e ZM) estão imersas no mesmo eletrólito, ou seja, valores de E_{ca} são praticamente iguais, dados os respectivos desvios padrões. Desta forma, não é possível indicar qual das regiões apresenta uma estabilidade maior do óxido TiO_2 (supondo que este seja majoritário) do ponto de vista termodinâmico. Entretanto, quando uma mesma região é submetida a eletrólitos diferentes, o valor de E_{ca} é maior para o eletrólito mais concentrado, ou seja, HNO_3 11,5 mol L^{-1} . A diferença de E_{ca} entre as duas concentrações de eletrólitos (6,0 e 11,5 mol L^{-1}) é de aproximadamente 200 mV, conforme também

pode ser observado na TABELA 4.2. Desta forma, pode-se dizer que a formação do TiO_2 é favorecida em eletrólitos mais concentrados e, conseqüentemente, mais oxidantes. Assim, a partir deste ponto de vista termodinâmico, existe uma maior susceptibilidade à corrosão do MB e ZM expostas ao eletrólito menos concentrado ($6,0 \text{ mol L}^{-1}$).

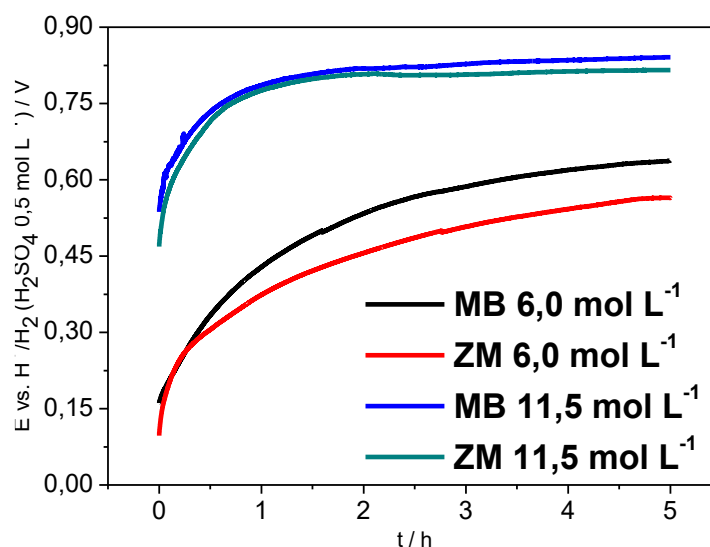


FIGURA 4.10 - Evolução do potencial de eletrodo para o MB e ZM em função do tempo de imersão (t) e em distintas concentrações de HNO_3 $6,0$ e $11,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os valores de potencial de circuito aberto médios e de seus respectivos desvios padrões estão apresentados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 - Valores de potencial de circuito aberto (E_{ca}) após 5 h para MB e ZM para as distintas concentrações de HNO_3 utilizadas.

Região / $[\text{HNO}_3]$	E_{ca} vs. H^+/H_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) / V
MB $6,0 \text{ mol L}^{-1}$	$0,62 \pm 0,05$
ZM $6,0 \text{ mol L}^{-1}$	$0,59 \pm 0,07$
MB $11,5 \text{ mol L}^{-1}$	$0,840 \pm 0,004$
ZM $11,5 \text{ mol L}^{-1}$	$0,84 \pm 0,01$

4.2.2 - Polarização linear, MEV e EDS

A FIGURA 4.11 ilustra uma curva de polarização teórica que é caracterizada por duas regiões bem definidas, a catódica e a anódica, e pelo potencial de corrosão (E_{cor}). A região catódica é indicada pela porção da curva limitada a potenciais menores que o E_{cor} . Por outro lado, a região anódica é caracterizada por valores de potenciais maiores que o E_{cor} . Este último parâmetro indica quando as densidades de corrente catódica e anódica são iguais, ou seja, a velocidade das reações de redução (catódica) e de oxidação (anódica) são numericamente iguais e de sinais opostos. Desta forma, a somatória destas correntes é numericamente igual a zero. Assim, em potenciais menores que o E_{cor} , a densidade de corrente catódica é maior que a densidade de corrente anódica e quando os valores de potencial são maiores que o E_{cor} , a densidade de corrente anódica é maior que a catódica. A relação entre potencial e logaritmo da densidade de corrente é praticamente linear quando os valores de potencial são muito negativos ($E < -100\text{mV}$) ou muito positivos ($E > +100\text{ mV}$), que é expressa pela equação de Tafel (equação 6). A partir desta linearidade, é possível determinar os coeficientes de Tafel (beta catódico - β_c e beta anódico - β_a) que são simplesmente os coeficientes angulares destas regiões lineares [40], conforme ilustrado na FIGURA 4.11. A partir das extrapolações das extremidades das regiões catódica e anódica, é possível determinar o logaritmo da densidade de corrente de corrosão (i_{cor}), a qual indica a velocidade ou taxa na qual o processo corrosivo ocorre.

$$\ln i = \ln i_{cor} + \frac{\eta}{B} \quad 6$$

onde η é o valor de sobrepotencial e B é o coeficiente de *Stern-Geary* que relaciona os valores de β_c e β_a [40]. Este coeficiente será mostrado logo em seguida.

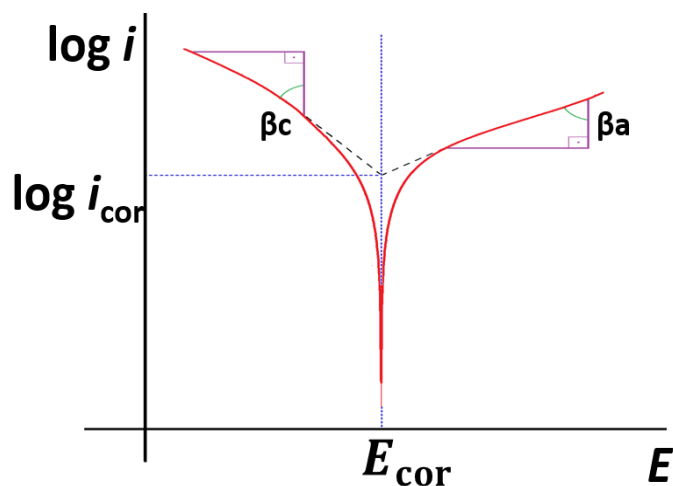


FIGURA 4.11 - Logaritmo da densidade de corrente em função do potencial de eletrodo para uma situação hipotética. Em destaque o potencial e o logaritmo da densidade de corrente de corrosão e os coeficientes angulares da relação de Tafel: β_a e β_c .

A densidade de corrente de corrosão também pode ser calculada por meio da determinação da resistência à polarização (R_P), vide abaixo, conforme mostra a equação 6 [40].

$$i_{cor} = 10^6 \times \left(\frac{B}{R_P} \right) \quad 6$$

onde B é o coeficiente de Stern-Geary (V) sendo que R_P é expressa em ohm cm^2 e, assim, i_{cor} é dada em $\mu\text{A cm}^{-2}$. O coeficiente de Stern-Geary é obtido a partir da equação 7 [43], em que os coeficiente β_a e β_c podem ser determinados somente utilizando a equação de Tafel.

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303 \times (\beta_a + \beta_c)} \quad 7$$

A resistência à polarização é obtida a partir do coeficiente angular da curva E vs. i (FIGURA 4.12) [40]. Neste caso, a linearidade pode ser encontrada em baixos sobrepotenciais (± 10 mV em torno de E_{cor}), ou seja, a faixa de potencial na qual ocorre a linearidade é estreita e muito próxima do potencial de corrosão (E_{cor}).

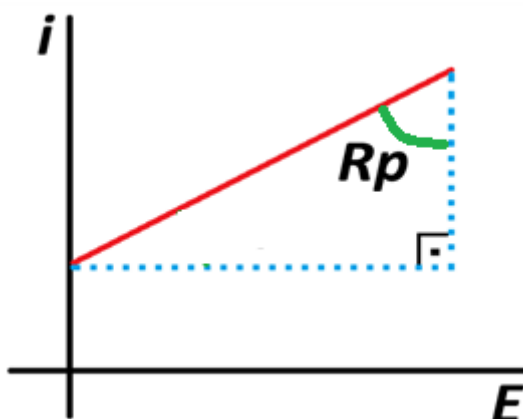


FIGURA 4.12 - Densidade de corrente em função do potencial aplicado para uma situação hipotética a fim de se mostrar a obtenção da resistência à polarização (R_p) (Fonte: próprio autor).

Na Figura 4.13 estão representadas as curvas de polarização obtidas experimentalmente para as regiões do MB e ZM em meio de HNO_3 6 mol L^{-1} . Estes ensaios foram realizados após um tempo de repouso de 5 h no eletrólito (obtenção de E_{ca}). Em seguida, um potencial de $-0,60 \text{ V}$ era aplicado em relação ao E_{ca} , com uma velocidade de varredura de $0,17 \text{ mV s}^{-1}$ [40] até um potencial de $3,00 \text{ V vs. } E_{ca}$.

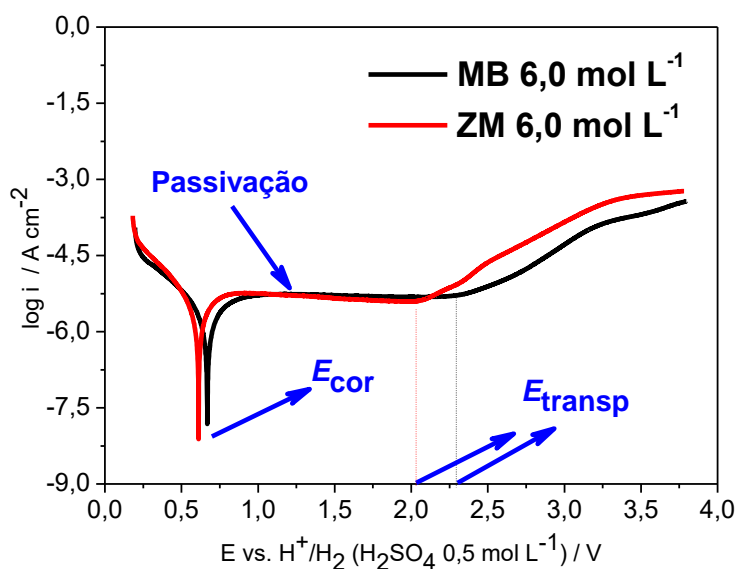
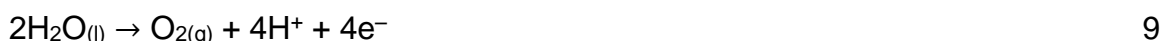


FIGURA 4.13 - Logaritmo da densidade de corrente em função do potencial de eletrodo para a região do MB e ZM utilizando solução de HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. Condições: 5 h de circuito aberto seguido de varredura a $0,17 \text{ mV s}^{-1}$ a $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como pode ser observado, a região anódica apresenta um aspecto diferente daquele encontrado na curva de polarização linear teórica (FIGURA 4.11). Neste caso, a região anódica é caracterizada por uma baixa densidade de corrente a partir de um determinado potencial acima de E_{cor} , ou seja, não foi observado uma transição ativo-passivo. Isto ocorre devido à passivação da liga de Ti e formação do óxido protetor de TiO_2 (equação 8) no meio de HNO_3 6 mol L^{-1} .



O TiO_2 atua como uma barreira à dissolução do substrato de Ti, o que resulta em uma baixa corrente anódica. Entretanto, quando a varredura atinge valores muito positivos, acima de 2 V na presente situação, o óxido perde estabilidade e é dissolvido. Isto expõe o substrato da liga de Ti que começa a sofrer oxidação. Tal comportamento pode ser observado pelo aumento da densidade de corrente em potenciais acima de 2 V na FIGURA 4.13. Este aumento é iniciado no potencial de transpassivação (E_{transp}), conforme destacado na figura. Paralelamente, pode ocorrer a reação de desprendimento de O_2 (equação 9), a partir da decomposição da H_2O .



A partir da análise da FIGURA 4.13, percebe-se que a obtenção do coeficiente de Tafel da região anódica (beta anódico) é comprometida devido à passivação ocorrida na liga de Ti. Assim, optou-se por não estimar o valor da densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) somente utilizando o ramo catódico.

Em uma segunda análise das curvas de polarização, pode ser observado que os potenciais de corrosão e de transpassivação são menores para a região da ZM do que para o MB. Estes menores potenciais são indícios de que a ZM pode ser mais susceptível à corrosão. Os potenciais de transpassivação para as regiões de ZM e MB foram de 2,05 e 2,25 V vs. H^+/H_2 (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}), respectivamente. A fim de se entender os motivos desta maior susceptibilidade à corrosão da ZM foram realizadas análises de MEV e EDS das regiões do MB e ZM.

A curva de polarização para a região do MB, assim como as respectivas micrografias realizadas após o teste eletroquímico em HNO_3 6,0 mol L^{-1}

são mostradas na FIGURA 4.14. A partir da análise das micrografias pode ser observado um ataque generalizado da superfície e, em um primeiro momento, este aspecto é semelhante àquele obtido depois de um ataque químico (metalografia), ou seja, é provável que o ataque eletroquímico ocorreu preferencialmente nas regiões de contornos de grão. A análise composicional por EDS foi realizada em dois pontos que apresentaram morfologias distintas. Estes pontos foram denominados de: região de “dentro do ataque” e “fora do ataque”. Os dados dos elementos majoritários na liga de Ti estão apresentados na TABELA 4.3.

Como pode ser observado, ocorreu uma diminuição na concentração de V (3,4%) na região do MB que sofreu corrosão (dentro do ataque) quando comparada à região não atacada (5,6%). Esta diminuição corrobora com a afirmação anterior de que os ataques ocorrem na região dos contornos de grão, os quais são normalmente enriquecidos em estabilizadores da fase β (V). Pouca variação na concentração em massa dos demais elementos foi observada.

Para a região da ZM, tanto a curva de polarização quanto as micrografias após o ensaio eletroquímico em HNO_3 6,0 mol L^{-1} podem ser observadas na FIGURA 4.15.

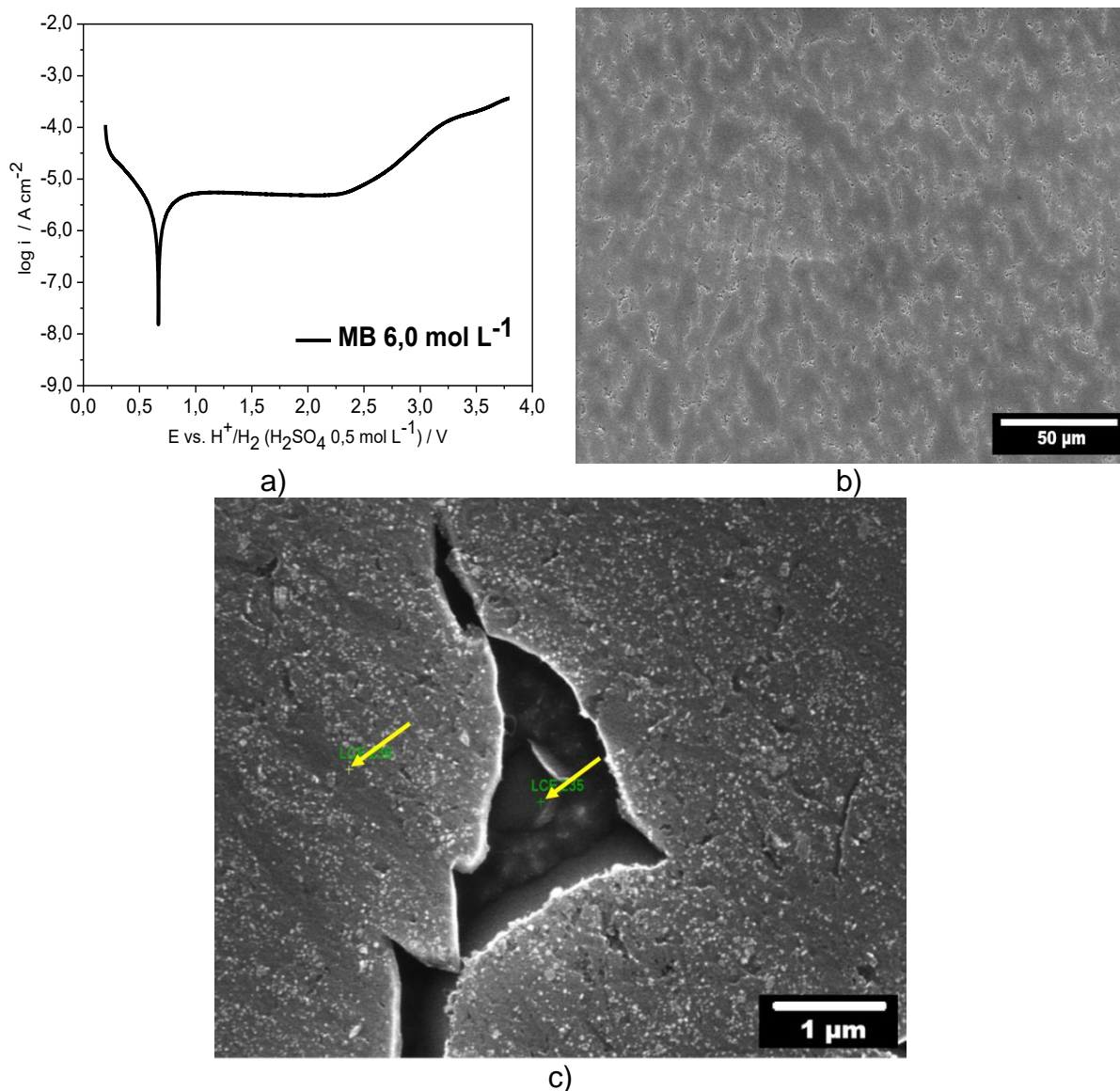


FIGURA 4.14 - (a) Curva de polarização linear da região do MB em HNO₃ 6,0 mol L⁻¹; (b) e (c) micrografias com distintos aumentos após o ensaio eletroquímico.

TABELA 4.3 - Composição química por EDS da região do MB após o ensaio de polarização em HNO₃ 6,0 mol L⁻¹.

Metal de base (MB)	Ti	Al	V	O
	% massa			
Dentro do ataque	87,6	4,9	3,4	3,7
Fora do ataque	85,0	4,9	5,6	4,1

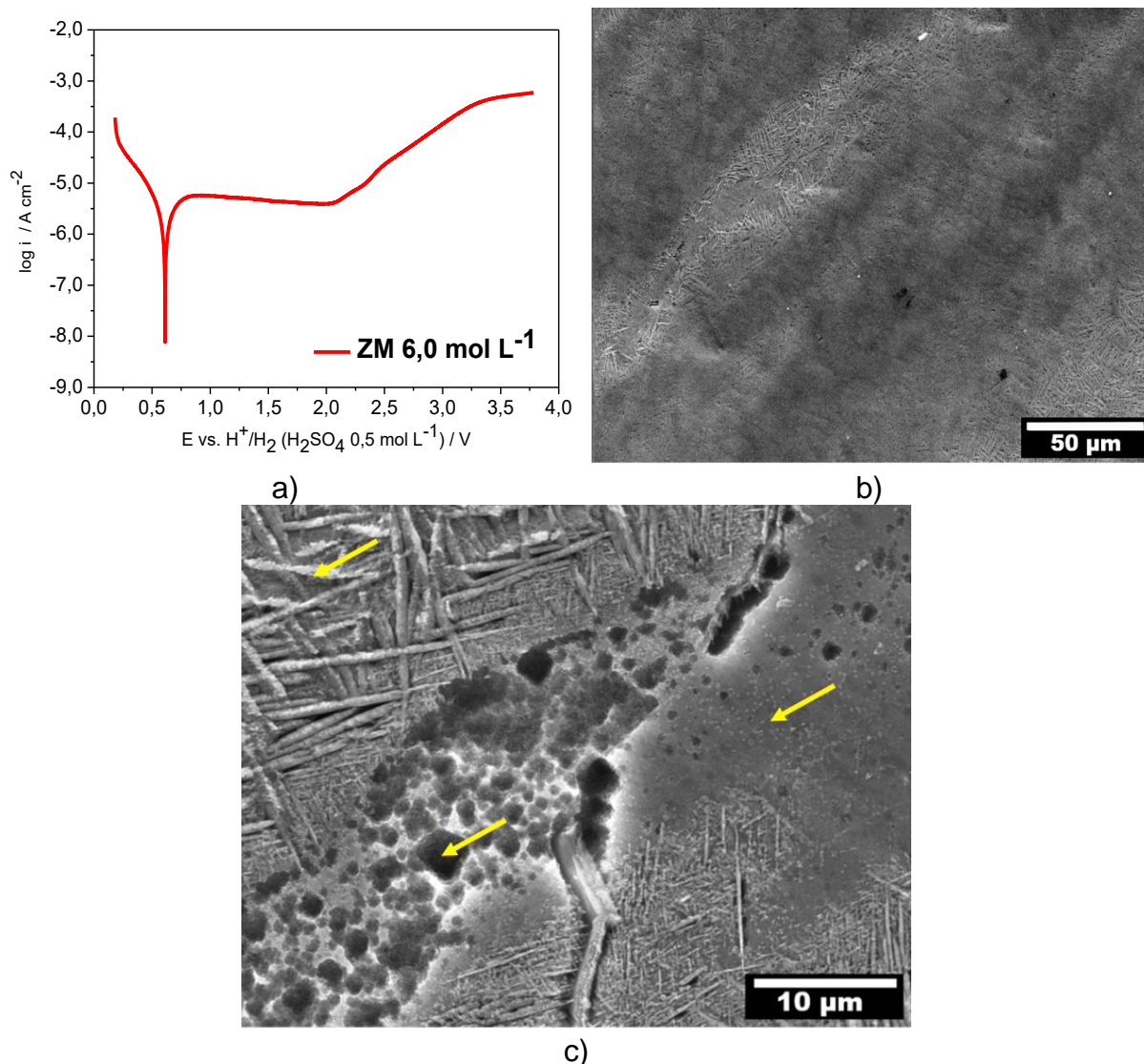


FIGURA 4.15 - (a) Curva de polarização linear da região da ZM em HNO₃ 6,0 mol L⁻¹; (b) e (c) micrografias com distintos aumentos após o ensaio eletroquímico.

TABELA 4.4 - Composição química por EDS da região da ZM após o ensaio de polarização em HNO₃ 6,0 mol L⁻¹.

Zona de mistura (ZM)	Ti	Al	V	O	Fe	Cr
	% massa					
Matriz compacta	84,0	5,3	2,2	3,3	3,7	1,1
Lamelas	83,6	5,5	1,9	7,5	1,1	0,1
Região de ataque	84,8	5,2	2,3	2,0	3,9	1,4

A morfologia da região da ZM é bem diferente daquela obtida para a região do MB. Como pode ser observado, existem no mínimo três estruturas bem distintas, as quais foram denominadas de: “matriz compacta”, “matriz lamelar” e “regiões de ataque”. A TABELA 4.4 apresenta dados de EDS sobre a composição elementar em massa em cada uma destas regiões.

A presença de alguns elementos estranhos nesta região, como o Fe e o Cr, é devida ao processo de mistura da chapa da liga de Ti com o aço inoxidável 304 L, promovido pela soldagem por fricção, resultando na contaminação da ZM com aqueles elementos. Constata-se que a maior concentração destes elementos ocorre nas regiões da “matriz compacta” (3,7% Fe e 1,1% Cr) e nas “regiões de ataque” (3,9% Fe e 1,4% Cr). Analisando-se a FIGURA 4.15c, é possível observar estruturas aciculares mais finas em regiões próximas àquelas que possuem maior contaminação por Fe e Cr. Isto pode estar relacionado à formação da fase α martensítica que é proveniente do resfriamento de regiões que foram suficientemente aquecidas para que ocorresse a transição de fase de α primária para β . Como o enriquecimento destas regiões contaminadas por Fe e Cr (estabilizadores β) diminui a temperatura necessária para a transição da fase α à fase β , regiões contaminadas por aqueles estabilizadores tendem a total transformação da fase α primária à fase β . Consequentemente, durante o resfriamento, há a formação da fase α martensítica. Um outro ponto importante na análise composicional das três regiões diz respeito a maior concentração de O na região das lamelas, o que pode ser um indicio de uma região mais enriquecida em óxidos e, portanto, mais protegida. Em uma última análise, é possível observar uma corrosão mais intensa na “região dos ataques” que pode estar associada à corrosão galvânica, visto que esta região é uma transição entre a “matriz compacta” e “lamelas”. Assim, quando duas regiões com susceptibilidade à corrosão distintas estão em contato direto, uma corrosão localizada e intensa pode ser iniciada entre as duas. Por fim, as regiões mais contaminadas por Fe e Cr são mais susceptíveis à corrosão, pois não formam óxidos tão protetores quanto aquele formado a partir de Ti, uma vez que o TiO_2 confere uma maior resistência à corrosão que os óxidos daqueles elementos contaminantes. A presença de Fe e Cr auxilia na estabilização da fase β e, desta forma, também diminui a temperatura de início da transformação martensítica. Isto pode ser um indicativo que a região compacta (matriz compacta)

apresenta uma maior fração volumétrica da fase β , a qual ficou retida durante o resfriamento.

Como discutido anteriormente, a região da ZM apresenta contaminação pelos elementos Fe e Cr que a tornam mais susceptível à corrosão, quando comparada à região do MB, que não é contaminada. Assim, os menores valores dos potenciais de transpassivação e de corrosão da região da ZM estão associados à presença daqueles elementos.

A instabilidade dos óxidos dos elementos contaminantes pode ser prevista pela análise do diagrama de Pourbaix [53]. Este diagrama apresenta a relação entre potencial e pH e, assim, permite prever qual espécie química seria estável termodinamicamente em um dada condição experimental. Algumas informações podem ser retiradas deste diagrama, tais como: condições de imunidade, passividade e corrosão. Os diagramas exibidos a seguir ilustram quais espécies seriam estáveis, de acordo com as condições experimentais utilizadas neste trabalho. Analisando-se os diagramas da FIGURA 4.16, percebe-se que o TiO_2 apresenta uma faixa de estabilidade muito maior que aquela encontrada para os óxidos dos demais elementos (Al, V, Fe), principalmente quando as condições experimentais empregadas durante os ensaios eletroquímicos são levadas em consideração, são elas: pH aproximadamente zero (HNO_3 6,0 e 11,5 mol L^{-1}) e potenciais na faixa de $-0,60$ a $3,00$ V vs. E_{ca} . Apesar da extensa faixa de estabilidade do TiO_2 , existe a possibilidade da dissolução deste óxido, dando lugar a espécies do tipo Ti^{3+} e TiO_2^+ , em baixos valores de pH e em altos potenciais. Esta possível instabilidade do óxido será melhor discutida em um dos tópicos seguintes sobre voltametrias cíclicas realizadas nas duas regiões.

As curvas de polarização para as regiões do MB e ZM em HNO_3 11,5 mol L^{-1} estão mostradas na FIGURA 4.17. Percebe-se que os potenciais de corrosão para ambas as regiões são muito próximos entre si e em torno de 0,84 V, conforme mostrado na TABELA 4.2. Por outro lado, o E_{transp} da região da ZM apresenta um valor menor (1,95 V vs. H^+/H_2 (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1})) do que aquele encontrado para a região do MB (2,20 V vs. H^+/H_2 (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1})). Tal comportamento será analisado com base em ensaios de MEV e EDS a seguir.

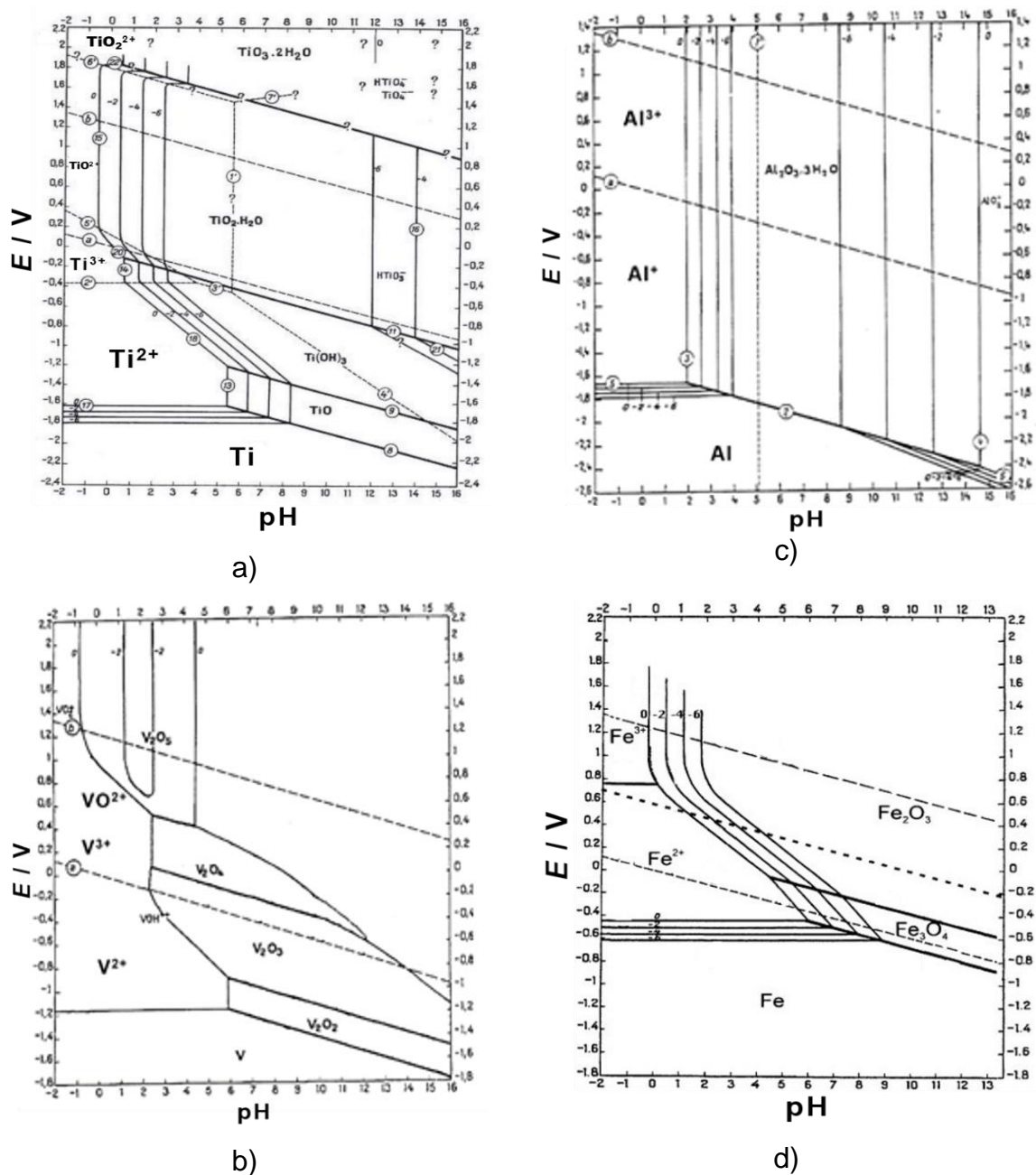


FIGURA 4.16 - Diagramas de Pourbaix para metais em meios aquoso e a 25 °C: a) Ti; b) Al; c) V; d) Fe. Adaptado de [53]

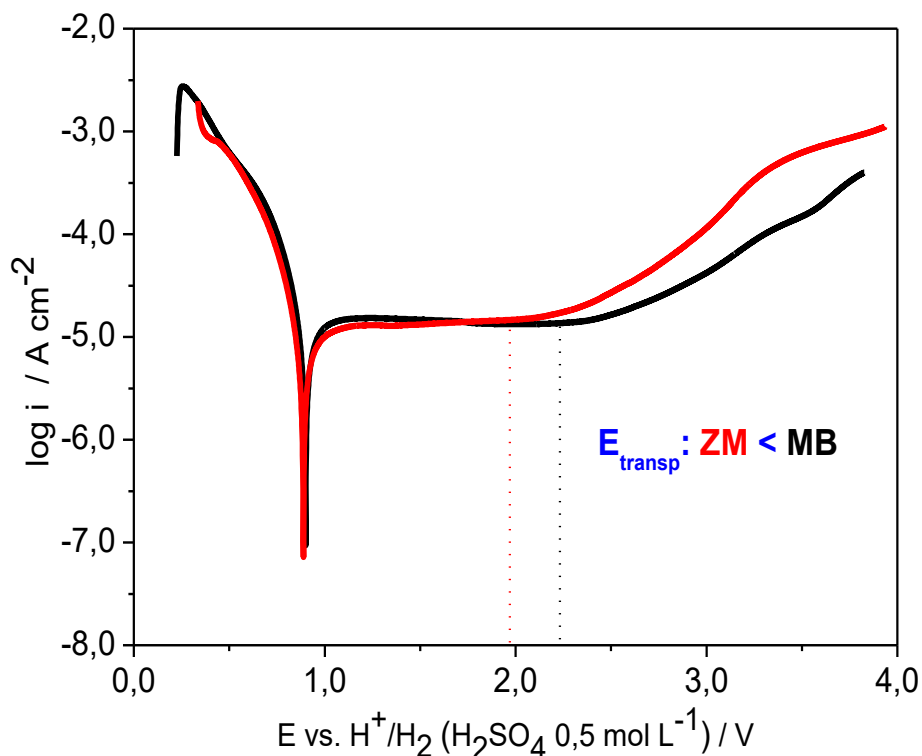


FIGURA 4.17 - Logaritmo da densidade de corrente em função do potencial de eletrodo para a região do MB e ZM utilizando solução de HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$. Condições: 5 h de circuito aberto seguido de varredura a $0,17 \text{ mV s}^{-1}$ a $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

A curva de polarização para a região do MB, assim como as respectivas micrografias realizadas após o teste eletroquímico em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$ são mostradas na FIGURA 4.18. A partir da análise das micrografias, pode ser observado um ataque generalizado sobre a região do MB que é aparentemente semelhante àquele observado após a polarização em HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$; contudo, pode-se perceber um ligeiro aumento dos orifícios das regiões que sofreram corrosão mediado pelo ensaio eletroquímico. Além disso, os ataques localizados se assemelham aos contornos de grãos do MB, conforme discutido anteriormente. A análise composicional por EDS foi realizada em dois pontos conforme pode ser melhor visualizado na FIGURA 4.18c (setas amarelas). Estes pontos foram denominados região de “dentro do ataque” e “fora do ataque”. Os dados de EDS dos elementos majoritários estão apresentados na TABELA 4.5.

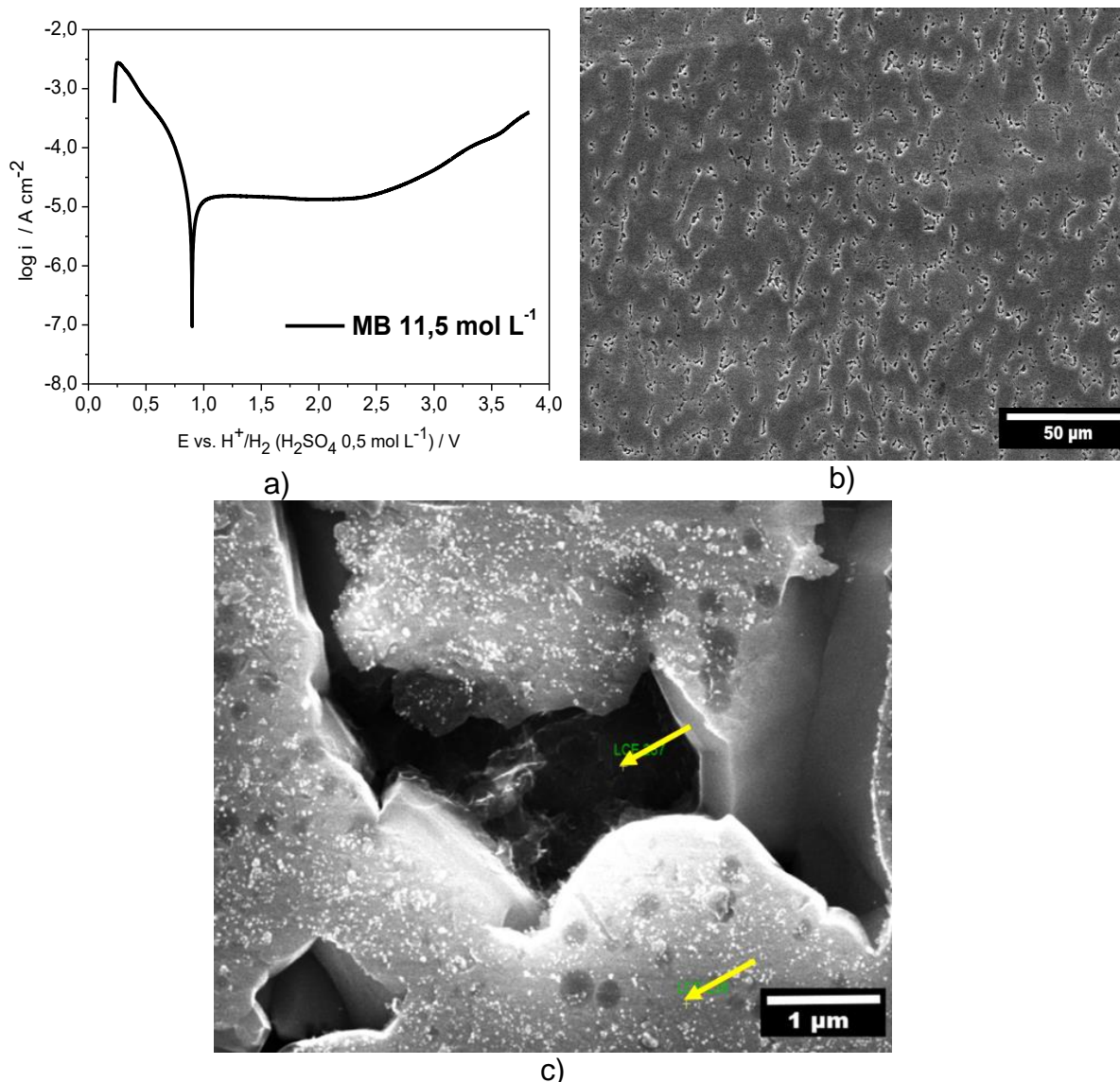


FIGURA 4.18 - (a) Curva de polarização linear da região do MB em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$; (b) e (c) micrografias com distintos aumentos após o ensaio eletroquímico.

TABELA 4.5 - Composição química por EDS da região do metal de base (MB) após o ensaio de polarização em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Metal de base (MB)	Ti	Al	V	O
	% massa			
Dentro do ataque	90,8	5,1	2,5	1,6
Fora do ataque	88,3	6,0	1,2	4,5

Como pode ser observado na TABELA 4.5, a região de “dentro do ataque” apresenta uma maior concentração de V, quando comparada à região de

“fora do ataque”. Este dado não segue a tendência quanto à diminuição da concentração de V nas regiões de contorno de grão, conforme observado anteriormente para as análises realizadas em HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em um primeiro momento, pode ser observado que as concentrações de V das duas regiões (“dentro do ataque”: 2,5% e “fora do ataque”: 1,2%) são menores que aquelas encontradas para o ensaio em $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ (“dentro do ataque”: 3,4% e “fora do ataque”: 5,6%), ou seja, o eletrólito mais concentrado ($11,5 \text{ mol L}^{-1}$) leva à uma maior dissolução de V. No caso do Al, percebe-se que não houve uma variação significativa do percentual em massa nas duas regiões analisadas, bem como em relação à análise efetuada após a curva de polarização em solução de HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, existe uma limitação em se supor como seria a corrosão preferencial de acordo com a região e eletrólitos utilizados, pois além do mecanismo de dissolução não ser muito claro, pode ser que a composição química inicial (antes do ataque) da liga de Ti apresente pequenas variações e não seja tão homogênea por toda a liga quanto se espera. Por fim, a concentração de oxigênio segue a tendência de ser maior na região de “fora do ataque” (4,5%) que a concentração de “dentro do ataque” (1,6%). Conforme citado anteriormente, a maior concentração de O pode estar associado à maior quantidade de TiO_2 formado na região não atacada, ou seja, uma maior espessura.

A curva de polarização para a região da ZM, assim como as respectivas micrografias realizadas após o teste eletroquímico em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$ são mostradas na FIGURA 4.19. Analisando as micrografias desta figura, percebe-se claramente três tipos de regiões que são bem parecidas com aquelas encontradas após o ensaio de polarização em HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. Novamente, as três foram classificadas como “matriz compacta”, “matriz lamelar” e “regiões de ataque”. Vale ressaltar que o aspecto paralelo das “ranhuras” observadas na FIGURA 4.20b podem estar associadas ao sentido de movimento da ferramenta de soldagem. Os dados de EDS sobre a composição química da região da ZM após o ensaio eletroquímico em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$ estão apresentados na TABELA 4.6. As regiões ensaiadas por EDS pontual estão mostradas na FIGURA 4.19c.

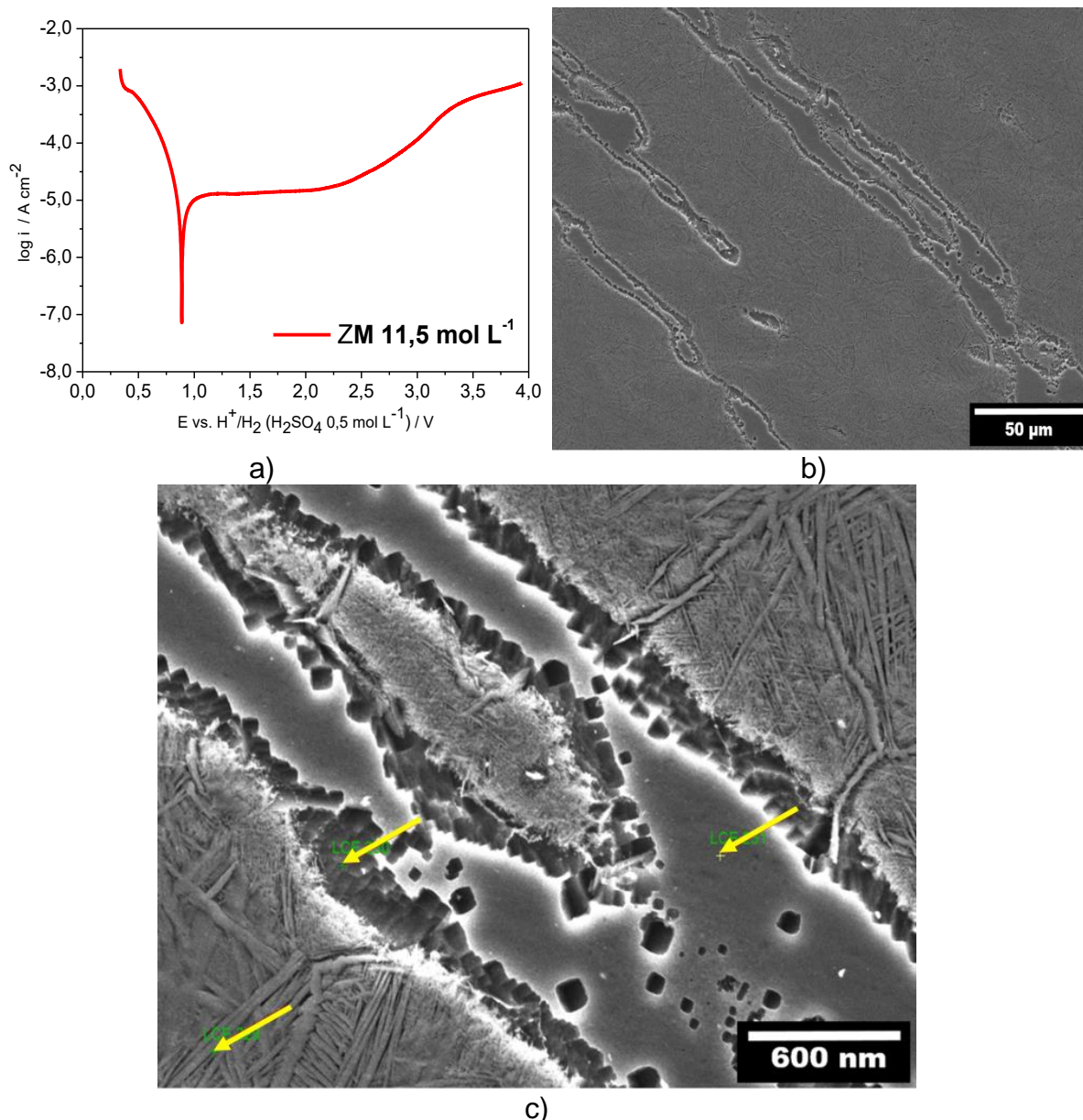


FIGURA 4.19 - (a) Curva de polarização linear da região da ZM em HNO₃ 11,5 mol L⁻¹; (b) e (c) micrografias com distintos aumentos após o ensaio eletroquímico.

TABELA 4.6 - Composição química por EDS da região da ZM após o ensaio de polarização em HNO₃ 11,5 mol L⁻¹.

Zona de mistura (ZM)	Ti	Al	V	O	Fe	Cr	Ni	W
	% massa							
Matriz compacta	82,4	5,2	2,2	2,4	5,3	1,8	0,5	0,2
Matriz lamelar	85,2	5,7	1,6	6,9	0,5	0,0	0,1	0,0
Regiões de ataque	82,1	5,3	2,2	5,0	3,7	1,0	0,4	0,3

Como pode ser observado na TABELA 4.6, há uma maior contaminação pelos elementos advindos do aço inoxidável 304 L, ou seja, Fe, Cr e Ni na liga de Ti e, particularmente, nas regiões da “matriz compacta” e “regiões de ataque”. Conforme citado anteriormente, regiões enriquecidas com estes elementos são mais susceptíveis à corrosão por não formarem óxidos tão protetores quanto o TiO_2 [52]. Um outro aspecto já explicado previamente é quanto a formação de uma estrutura acicular, característica da fase α martensítica, em regiões próximas àquelas mais contaminadas por estabilizadores da fase β , ou seja, Fe e Cr. Nestas regiões também foi identificado o aparecimento e aumento na concentração de W que é proveniente do material constituinte da ferramenta de soldagem. Por fim, a matriz lamelar apresentou uma maior concentração em O, quando comparada às demais regiões, que pode estar relacionado à maior quantidade de TiO_2 . Como discutido anteriormente, este óxido é mais estável frente ao eletrólito utilizado quando comparado aos possíveis óxidos de outros elementos (Fe, Cr e Ni).

Com base nos ensaios de EDS, o menor valor encontrado para o E_{transp} da região da ZM segue a mesma tendência discutida anteriormente para os testes eletroquímicos em HNO_3 6,0 mol L^{-1} , ou seja, a contaminação da ZM por elementos estranhos (Fe, Cr e Ni) e que não formam óxidos tão protetores quanto o TiO_2 , pode ocasionar uma susceptibilidade à corrosão maior que aquela encontrada para a região do MB.

Na seção APÊNDICE II e III estão apresentadas algumas tabelas com os valores determinados experimentalmente de β_c , R_p , i_{cor} , taxa de corrosão, E_{cor} e E_{transp} obtidos a partir das curvas de polarização mostradas anteriormente, além de outras micrografias com as análises composicionais do MB e ZM, respectivamente.

4.2.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Uma outra maneira de se investigar a resistência à corrosão e os processos que ocorrem na interface entre metal/óxido/solução é através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Esta técnica pode fornecer várias informações sobre os diferentes processos que ocorrem no eletrodo a partir da aplicação de tensão alternada. Neste trabalho, a partir da obtenção do valor de E_{ca} foram aplicadas perturbações de potencial em torno deste valor de potencial (tipicamente ± 10 mV) e a distintas frequências (5 kHz a 3 mHz). Desta forma foram

obtidos um conjunto de dados: impedância real (Z_{real}), impedância imaginária (Z_{img}), soma vetorial de Z_{real} e Z_{img} (Z), ângulo de fase (θ) e frequência (f). Este conjunto de dados foram utilizados na construção de alguns diagramas (Nyquist e Bode). O diagrama de Nyquist indica a relação entre Z_{img} e Z_{real} e o diagrama de Bode ilustra a relação entre Z e f , bem como a relação entre θ e f . Uma das formas mais utilizadas para a interpretação dos dados de impedância obtidos esta relacionada à obtenção de circuitos equivalentes que podem auxiliar no entendimento do sentido físico de cada um dos possíveis processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. O ajuste dos dados experimentais a um dado circuito equivalente proposto, permite o cálculo dos valores das grandezas de cada um dos parâmetros utilizados na construção do circuito, ou seja, resistências (R), elementos de fase constante (do inglês *CPE*), elementos difusionais (W) e indutor (L). A FIGURA 4.20 ilustra o circuito equivalente, previamente estudado e proposto por outros grupo de pesquisa [54-58], que foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais obtidos no presente trabalho. Este circuito foi modelado e interpretado por BOJINOV *et al.* [64] baseando-se no modelo de defeito pontual (*point-defect model* - PDM) proposto por MACDONALD *et al.* [59-63]. Segundo BOJINOV *et al.*, o filme de óxido crescido sobre os metais válvula, em distintos eletrólitos ácidos, possui como característica fundamental a difusão de vacâncias de O desde a superfície metálica até a interface óxido/solução, onde é aniquilada pela reação com H_2O , e também a difusão de vacâncias metálicas da interface óxido/solução em direção ao metal. Este modelo foi chamado de aproximação de carga superficial (da tradução literal do inglês para *surface charge approach* - SCA) [55-58]. Ao longo dos anos, a interpretação do circuito equivalente proposto por BOJINOV e colaboradores, bem como o modelo teórico de aproximação de carga superficial sofreram outras interpretações para englobar efeitos relacionados à difusão de outros íons estranhos no filme de óxidos, como por exemplo o íon F^- [67].

Como será mostrado adiante, o diagrama de Nyquist apresenta um “*looping*” indutivo em frequências médias (100 Hz) e uma linha vertical de origem capacitiva em baixas frequências (10^{-3} Hz). O circuito equivalente baseado nos trabalhos citados anteriormente indicou um bom ajuste aos dados obtidos experimentalmente. O ajuste é considerado bom quando o valor de χ^2 (“qui-quadrado”) for menor do que $1,0 \times 10^{-4}$.

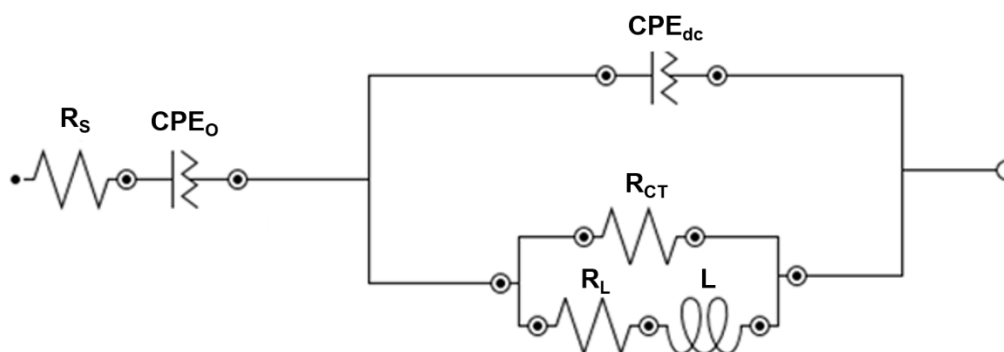


FIGURA 4.20 - Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais após as medidas de impedância eletroquímica.

O circuito equivalente indica a associação de alguns elementos, onde R_s é a resistência da solução obtida em altas frequências, CPE_o e CPE_{DC} indicam a capacitância do elemento de fase constante que está relacionada à formação do óxido (TiO_2) e da dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução, respectivamente. Estes elementos são denominados elementos de fase constante, pois indicam a utilização de um capacitor não ideal, ou seja, os mesmos não podem ser representados por um capacitor físico real. O elemento R_{CT} relaciona à resistência à transferência de carga na interface óxido (formado sobre o substrato metálico)/solução. Os elementos R_L e L são elementos que podem estar associados à adsorção de espécies no óxido ou mesmo sua dissolução. Alguns destes elementos serão melhor explicados ao longo desta seção. Em um primeiro momento, a discussão será focada na interpretação do diagrama de Nyquist em que cada ponto representa uma frequência analisada e os pontos mais próximos da origem dos eixos estão relacionados à maiores frequências [41-44].

Os diagramas de Nyquist e de Bode para as regiões do MB e da ZM após o tempo de repouso de 5 h em uma mesma solução de HNO_3 , ou seja, de 6,0 ou 11,5 mol L^{-1} estão apresentados na FIGURA 4.21. A evolução da relação entre Z_{real} e Z_{img} ao longo das frequências analisadas no diagrama de Nyquist da FIGURA 4.21a e 4.21c mostra o aparecimento de um “semi-círculo” devido à contribuição da impedância do CPE . A extensão deste “semi-círculo” até a intersecção em Z_{img} igual a 0 (mesmo por extrapolação) está relacionada ao valor de R_{CT} (resistência à transferência de carga). Assim, os “semi-círculos” maiores indicam maiores valores de R_{CT} . A partir da análise da FIGURA 4.21a e 4.21c, pode ser observado que os valores de R_{CT} são maiores para a região do MB em ambos os eletrólitos.

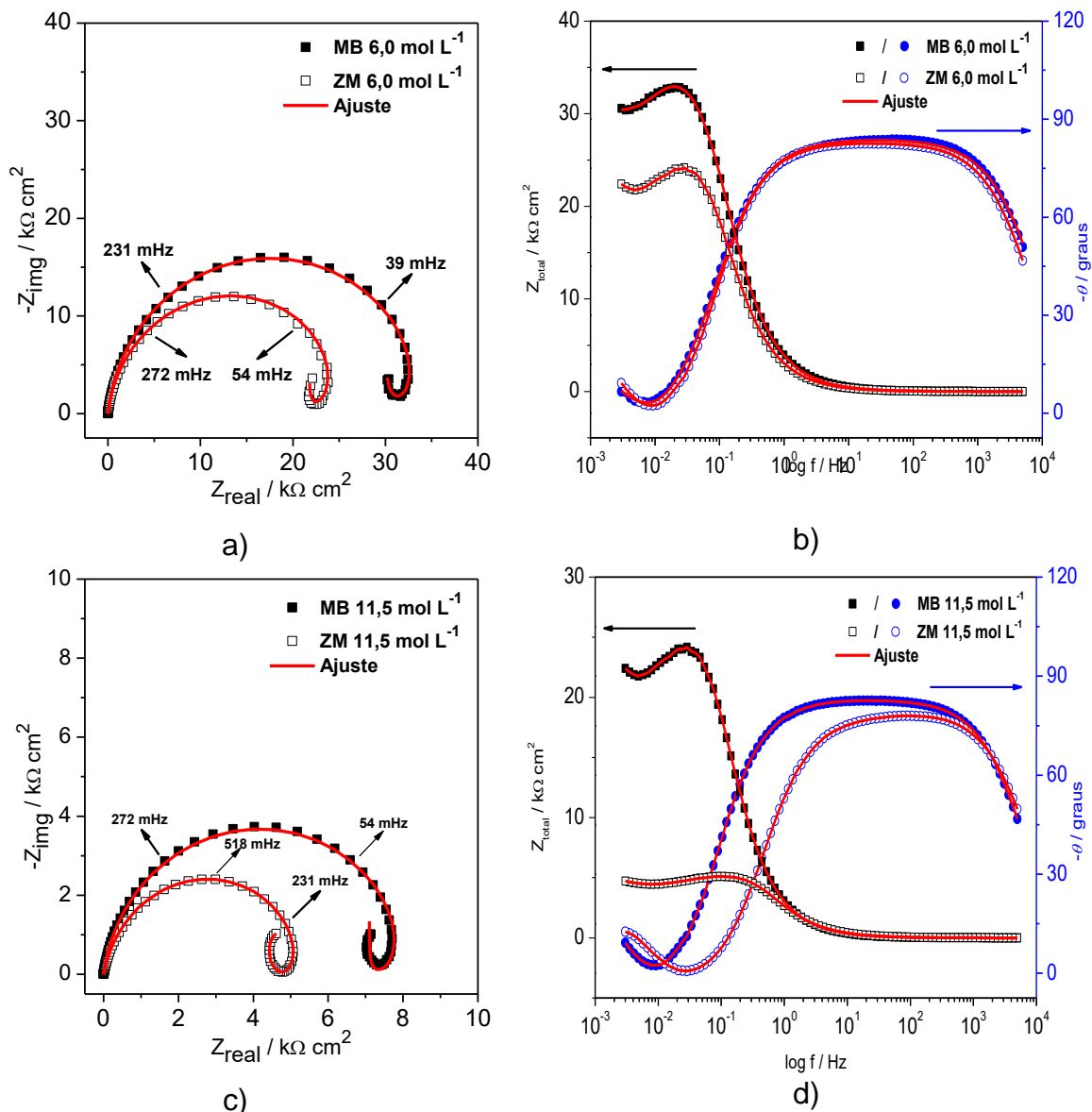


FIGURA 4.21 - Diagramas de Nyquist apresentados em a) e c) e diagramas de Bode apresentados em b) e d) para as regiões do MB e ZM após imersão por 5 h em solução de HNO₃ 6,0 e 11,5 mol L⁻¹. Detalhes do comparativo das curvas para um mesmo eletrólito estão mostrados nos inserts destas figuras.

Analisando a relação entre a impedância do *CPE* e a frequência de perturbação, expressa pela equação 10 [41-44], percebe-se que a influência do *CPE* torna-se mais significativa com a diminuição da frequência.

$$Z_{CPE} = -\frac{1}{Q(j2\pi f)^n}$$

onde Q é a capacitância de um capacitor não ideal expressa em $F s^{n-1}$, j é o número imaginário ($\sqrt{-1}$), n é um indicativo de quão próximo o CPE está de um capacitor ideal, podendo assumir valores que variam de 0 a 1 (capacitor ideal). Pela análise da equação 11, pode ser observado que a impedância e a frequência são grandezas inversamente proporcionais. Assim, quanto menor a frequência aplicada, maior o valor de Z_{CPE} , podendo chegar a mudar o perfil de Z_{total} , o que pode ser observado pela variação do coeficiente angular em frequências próximas a 10 Hz na FIGURA 4.21.

Por outro lado, a mudança no ângulo de fase encontrada no diagrama de Bode permite confirmar a presença dos elementos CPE_{dc} e CPE_o (este último também chamado de pseudo-capacitância faradaica). O ajuste baseado na associação de capacitores ideais indicaria uma variação no ângulo de fase igual à 90° . Entretanto, a utilização de capacitores não ideais, ou seja, o CPE , no ajuste aos dados experimentais indica uma variação máxima abaixo de 90° . A presença dos dois elementos de fase constante pode ser evidenciada em frequências distintas. Esta identificação também pode ser realizada após a obtenção dos valores de capacitância por meio do ajuste do circuito equivalente aos dados experimentais e utilizando a equação 11.

A TABELA 4.7 mostra alguns valores obtidos para os elementos do circuito equivalente da FIGURA 4.20, que foi utilizado para o ajuste aos dados experimentais obtidos para as análises na região do MB e ZM, em meio de HNO_3 6,0 e 11,5 mol L^{-1} . De uma forma geral, a capacitância do CPE_{DC} é aproximadamente 1000 vezes menor que a capacitância do CPE_o . Desta forma, a região de atuação do CPE_{DC} é iniciada em altas frequências (10^4 Hz), enquanto que a região de atuação do CPE_o é iniciada em baixas frequências (10^{-1} Hz).

Os diagramas de Nyquist e de Bode para as regiões do MB e da ZM após o tempo de repouso de 5 h para uma mesma região analisada em solução de HNO_3 6,0 e 11,5 mol L^{-1} estão apresentados na FIGURA 4.23. Como pode ser observado nesta figura, assim como na TABELA 4.7, a resistência à transferência de carga (R_{ct}) referente a análise do MB e ZM é maior quando o eletrólito menos concentrado é utilizado. Esta característica é interessante pois, como será discutido adiante, impactará na formação e estabilidade do filme crescido sobre a liga de Ti.

Outros dados de ajuste dos dados experimentais ao circuito equivalente proposto podem ser visto na seção de Apêndice IV.

TABELA 4.7 - Alguns dados de ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos ao circuito equivalente da FIGURA 4.21 para as regiões do MB e ZM.

Elementos e erros	MB (Ensaio 9) 6,0 mol L ⁻¹	MB (Ensaio 2) 11,5 mol L ⁻¹	ZM (Ensaio 6) 6,0 mol L ⁻¹	ZM (Ensaio 2) 11,5 mol L ⁻¹
R_s (Ω cm ²)	$9,33 \times 10^{-1}$	$1,09 \times 10^0$	$9,43 \times 10^{-1}$	$1,06 \times 10^0$
Erro (%)	$7,93 \times 10^{-1}$	$6,74 \times 10^{-1}$	$5,34 \times 10^{-1}$	$1,16 \times 10^0$
CPE_o (F s ⁿ⁻¹ cm ⁻²)	$1,11 \times 10^{-2}$	$3,90 \times 10^{-2}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$4,13 \times 10^{-2}$
Erro (%)	$6,61 \times 10^1$	$2,40 \times 10^0$	$3,03 \times 10^0$	$1,15 \times 10^1$
CPE_o (n)	$9,57 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$	$9,98 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$1,43 \times 10^1$	–	–	$2,77 \times 10^0$
CPE_{dc} (F s ⁿ⁻¹ cm ⁻²)	$4,55 \times 10^{-5}$	$5,01 \times 10^{-5}$	$5,84 \times 10^{-5}$	$6,02 \times 10^{-5}$
Erro (%)	$3,55 \times 10^{-1}$	$2,37 \times 10^{-1}$	$1,64 \times 10^{-1}$	$3,86 \times 10^{-1}$
CPE_{dc} (n)	$9,34 \times 10^{-1}$	$9,16 \times 10^{-1}$	$9,28 \times 10^{-1}$	$8,86 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$5,63 \times 10^{-2}$	$4,10 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$6,81 \times 10^{-2}$
R_{CT} (Ω cm ²)	$3,51 \times 10^4$	$8,40 \times 10^3$	$2,72 \times 10^4$	$5,63 \times 10^3$
Erro (%)	$7,50 \times 10^{-1}$	$2,74 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-1}$	$4,31 \times 10^{-1}$
R_L (Ω cm ²)	$1,92 \times 10^5$	$4,61 \times 10^4$	$1,09 \times 10^5$	$2,29 \times 10^4$
Erro (%)	$1,51 \times 10^1$	$1,97 \times 10^0$	$1,51 \times 10^0$	$3,20 \times 10^0$
L (H cm ²)	$3,11 \times 10^6$	$1,90 \times 10^5$	$9,43 \times 10^5$	$7,65 \times 10^4$
Erro (%)	$7,11 \times 10^0$	$4,14 \times 10^0$	$3,24 \times 10^0$	$4,78 \times 10^0$
χ^2	$7,08 \times 10^{-5}$	$5,85 \times 10^{-5}$	$4,62 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-4}$
freq mínima atingida (Hz)	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$

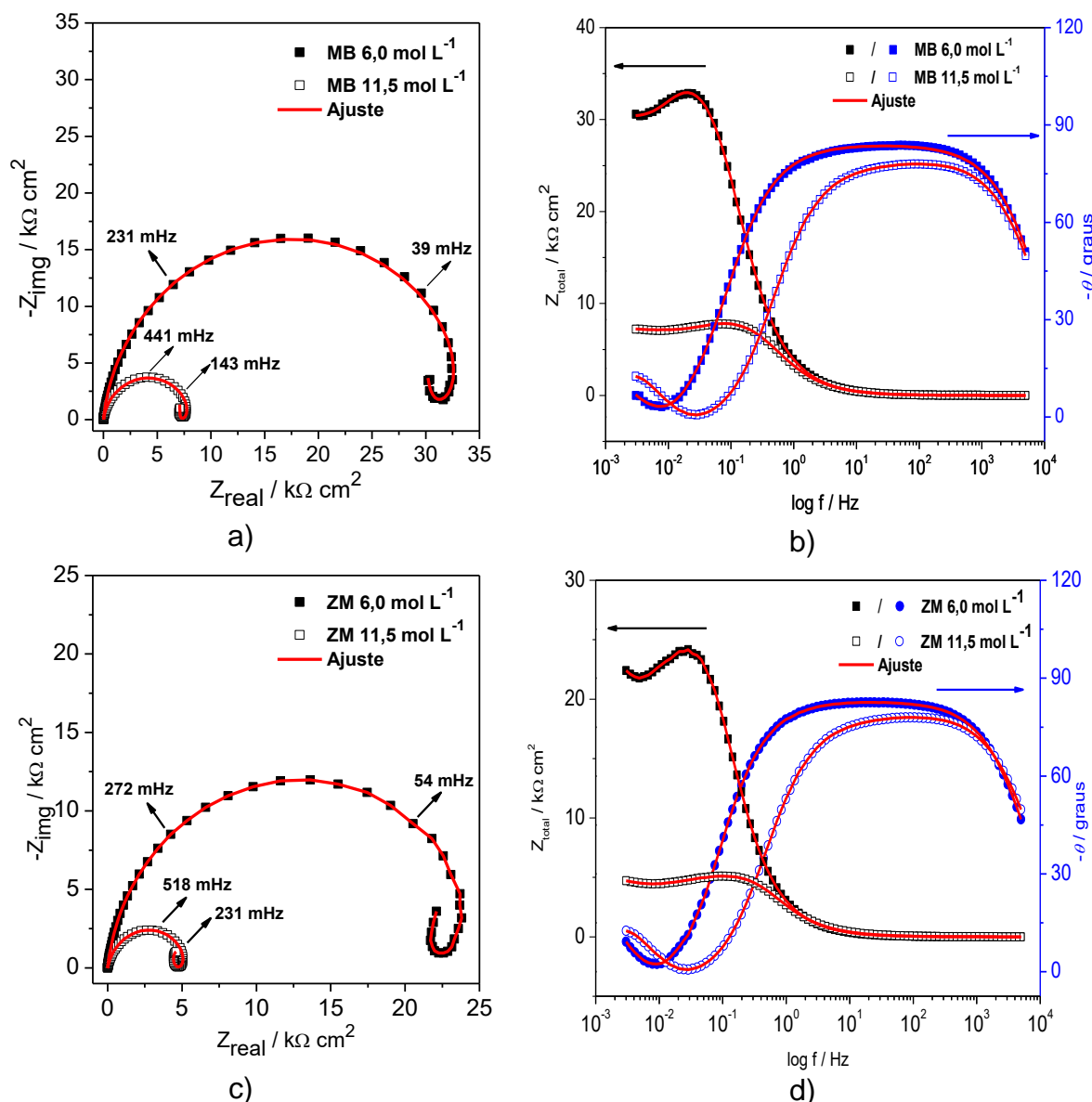


FIGURA 4.22 - Diagramas de Nyquist apresentados em a) e c) e diagramas de Bode apresentados em b) e d) para as regiões do MB e ZM após imersão por 5 h em solução de HNO_3 6,0 e 11,5 mol L^{-1} . Detalhes do comparativo das curvas para uma mesma região da solda estão mostrados nos inserts destas figuras.

O elemento CPE_o (pseudo-capacitância faradaica) está associado ao espessamento do óxido de TiO_2 , e conforme citado anteriormente, sua capacitância é muito maior que aquela encontrada para a dupla camada elétrica (CPE_{DC}). A capacitância do CPE_o pode ser expressa pela equação 11 [55-57]:

$$CPE_o = \frac{zF}{\lambda V_m} \times \frac{dl_{ox}}{dE}$$

onde z é a carga do Ti no TiO_2 (+4), F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), λ a eficiência de corrente para o espessamento do óxido, V_m o volume molar do óxido expresso em mol cm^{-3} , l_{ox} a espessura do óxido em cm e E é o potencial no qual ocorre o espessamento do óxido.

A FIGURA 4.23 ilustra os processos/reações que ocorrem durante a formação/crescimento do TiO_2 sobre Ti. A partir da análise e interpretação desses processos é possível entender o significado da resistência à transferência de carga [69]. Inicialmente, o Ti sofre oxidação dando origem ao íon $\text{Ti}^{4+}_{(i)}$ e à vacância de oxigênio (processo I). Estas entidades passam a migrar pela estrutura do óxido até a interface com a solução. Neste estágio, a vacância de oxigênio reage com a H_2O adsorvida dando origem aos íons $\text{O}^{2-}_{(ads)}$, que se combinam com os íons $\text{Ti}^{4+}_{(i)}$ para formar o TiO_2 (processos II, IV e V). A vacância de $\text{Ti}^{4+}_{(i)}$ formada migra então no sentido do Ti. Basicamente, este é o modelo de defeito pontual. Assim, a resistência à transferência de carga pode ser interpretada como sendo a oposição à migração destas duas espécies dentro do óxido. Quanto maior a resistência a esta migração, mais protegido será o substrato metálico, ou seja, o óxido confere uma menor susceptibilidade à corrosão do substrato (maior valor de R_{CT}). A maior resistência à transferência de carga também pode estar associada à formação de um óxido mais compacto e/ou menos poroso [63].

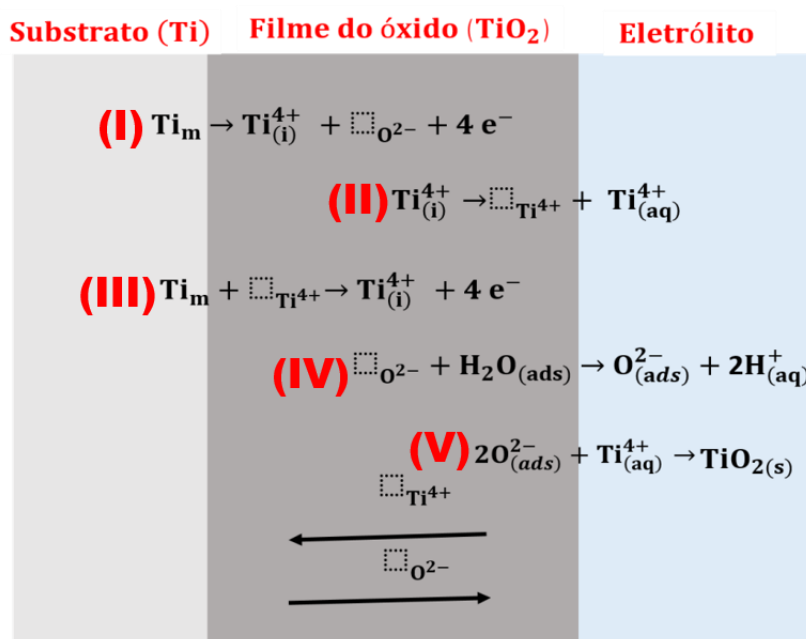


FIGURA 4.23 - Representação esquemática do modelo de defeito pontual. Os quadrados pontilhados representam as vacâncias. Adaptado de [63].

Com relação à interpretação e sentido físico do indutor, que está associado ao aparecimento de um “*looping*” na região de baixas frequências nos diagramas de Nyquist das FIGURAS 4.21 e 4.22, aquele elemento pode estar associado à dissolução do TiO₂ durante o ensaio eletroquímico ou mesmo adsorção de espécies no filme de óxido. A impedância de um indutor (Z_L) é expressa pela equação 12 [41-44]:

$$Z_L = j 2 \pi f L \quad 12$$

onde L indica a indutância do indutor expressa em Henry (H). Um indutor ideal é um componente eletrônico que impede a variação de corrente elétrica que passa por ele [47-50]. Esta resistência à variação de corrente deve-se à geração de um potencial elétrico de sinal contrário ao da variação da corrente. Assim, quando a corrente aumenta, um potencial positivo é gerado para inibir este aumento e, quando a corrente diminui, um potencial negativo é gerado para evitar este decréscimo da mesma. A presença do indutor no ajuste do circuito equivalente deveria indicar valores positivos de Z_{img} no Diagrama de Nyquist, o que não é observado nos dados experimentais do presente trabalho. Entretanto, segundo o trabalho de KONG [63], a presença do indutor não indica necessariamente a obtenção de valores positivos de Z_{img} , ou seja, a curva Z_{img} vs. Z_{real} não intercepta o eixo de Z_{real} . O tópico seguinte descreverá uma das possíveis explicações quanto à presença do indutor no ajuste do circuito equivalente, o qual pode estar associado à dissolução do filme de TiO₂.

4.2.4 - Voltametria cíclica e MEV

A FIGURA 4.24 apresenta um voltamograma cíclico esperado para um metal do tipo válvula, como o Ti, apenas para o primeiro ciclo. A região “A” é caracterizada pela oxidação do substrato metálico e aumento da densidade de corrente até um dado potencial. A oxidação do substrato ocorre por meio do processo de anodização que resulta no crescimento do óxido sobre aquele formado inicialmente após o ensaio de potencial de circuito aberto. O óxido formado nestas condições normalmente é constituído por TiO₂. A região “B” é caracterizada por uma densidade de corrente constante ao longo da varredura de potenciais em que ocorre

o espessamento do óxido com o aumento do potencial, segundo o modelo de alto campo [64].

A inversão da varredura de potenciais indicada pelas setas de cor azul mostram uma diminuição brusca na densidade de corrente, a qual atinge um valor muito próximo a zero e que se mantém durante a varredura inversa por toda a região “C” [71].

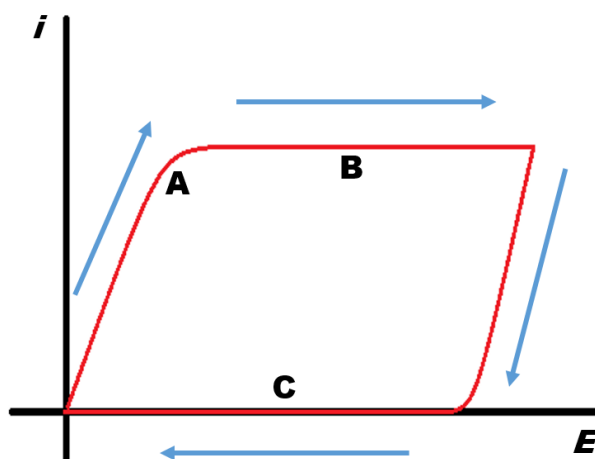


FIGURA 4.24 - Voltametria cíclica esperada para um metal válvula (Fonte: próprio autor).

Com base nessas informações, os voltamogramas cíclicos para a região do MB em HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $11,5 \text{ mol L}^{-1}$ podem ser observados na FIGURA 4.25a e 4.26a, respectivamente. Percebe-se que o óxido formado no primeiro ciclo confere uma resistência à dissolução do substrato metálico já que o segundo ciclo voltamétrico apresenta uma densidade de corrente baixa, porém, não desprezível, ou seja, o óxido formado no primeiro ciclo não ofereceu uma proteção tão efetiva, conforme esperado para um metal válvula. Este comportamento foi identificado em todas as condições empregadas durante os ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica, conforme será mostrado adiante. Assim, o segundo ciclo pode ser considerado como uma etapa de repassivação do óxido após o primeiro ciclo, ou seja, parte do óxido formado no primeiro ciclo foi dissolvido e novamente formado no segundo ciclo. Como as concentrações do eletrólito utilizadas nos ensaios são extremamente elevadas, tornando o meio muito oxidante, é possível que o óxido formado ao longo do primeiro ciclo seja dissolvido. Este processo de dissolução pode ser melhor visualizado por meio da análise das micrografias das FIGURAS 4.25b e 4.26b para as regiões do MB obtidas após os dois ciclos

voltamétricos em HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $11,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A partir da análise destas micrografias e dos voltamogramas, é possível observar uma maior repassivação do óxido para o eletrólito mais concentrado ($11,5 \text{ mol L}^{-1}$). Isto pode estar relacionado a uma maior dissolução do óxido no eletrólito mais concentrado. Tal constatação pode ser confirmada pela observação de que a micrografia da FIGURA 4.26b apresenta regiões com mais pontos de dissolução, ou seja, pequenos orifícios, quando comparada com a micrografia feita para o eletrólito menos concentrado, FIGURA 4.25b. Além disso, claramente a carga anódica do segundo ciclo na FIGURA 4.26a é maior do que aquela do segundo ciclo para a FIGURA 4.25a.

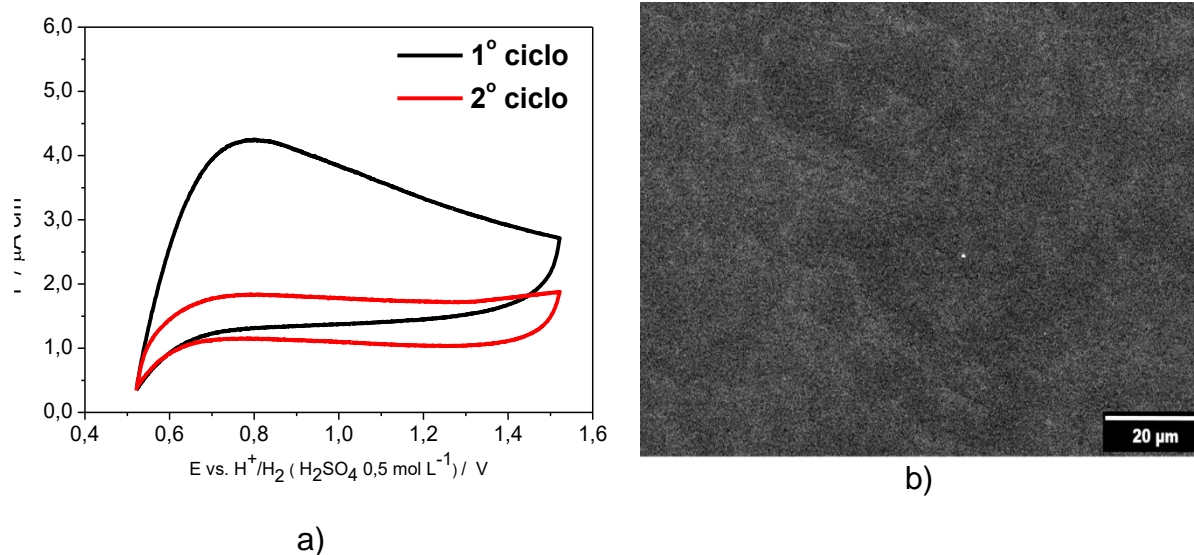


FIGURA 4.25 - a) Voltametrias cíclicas ($0,17 \text{ mV s}^{-1}$) consecutivas para o MB em HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e b) micrografia da região do MB após os dois ciclos voltamétricos.

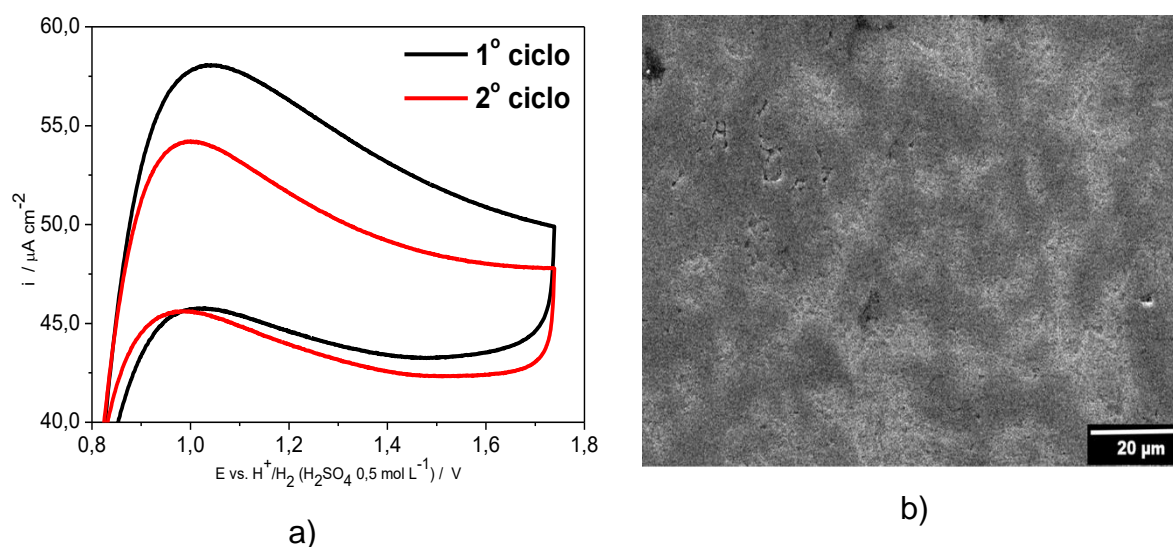


FIGURA 4.26 - Voltametrias cíclicas ($0,17 \text{ mV s}^{-1}$) consecutivas para o MB em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$ e b) micrografia da região do MB após os dois ciclos voltamétricos.

Os valores de carga anódica para cada um dos ciclos voltamétricos realizados na região de MB em diferentes concentrações de HNO_3 podem ser vistos na TABELA 4.8. Como descrito anteriormente e baseando-se nos valores de carga elétrica anódica, pode-se afirmar que a repassivação do óxido é maior quando a liga de Ti é exposta à solução de HNO_3 mais concentrada. Como pode ser observado na tabela, a carga anódica do segundo ciclo é muito próxima daquela encontrada no primeiro (aproximadamente 97% de repassivação do óxido) para a condição de HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$. Por outro lado, a carga anódica para o eletrólito menos concentrado indica aproximadamente 59% de reconstrução do óxido. Vale destacar que o eletrólito mais concentrado também leva à um maior espessamento do óxido uma vez que as cargas anódicas, assim como os valores de densidade de corrente (compare as escalas dos eixos da FIGURA 4.25a e 4.26a), são maiores.

TABELA 4.8 - Dados de carga elétrica anódica para cada ciclo voltamétrico realizado na região do MB.

Região / $[\text{HNO}_3]$	Número do ciclo	Q_a / C
MB / $6,0 \text{ mol L}^{-1}$	1º ciclo	$2,867 \times 10^{-2}$
	2º ciclo	$1,684 \times 10^{-2}$
MB / $11,5 \text{ mol L}^{-1}$	1º ciclo	$1,354 \times 10^{-1}$
	2º ciclo	$1,309 \times 10^{-1}$

O diagrama de Pourbaix apresentado na FIGURA 4.27 reforça a estabilidade parcial do TiO_2 , quando o óxido é submetido a baixos valores de pH, como aqueles encontrados para as soluções ácidas utilizadas nos testes eletroquímicos e potenciais anódicos deste trabalho. Percebe-se que pode haver a formação de espécies solúveis do tipo TiO^{2+} . Além disso, a presença de óxidos de V e de Al, na matriz do óxido de Ti, também pode ter contribuído para elevados valores de carga elétrica anódica para o MB em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$.

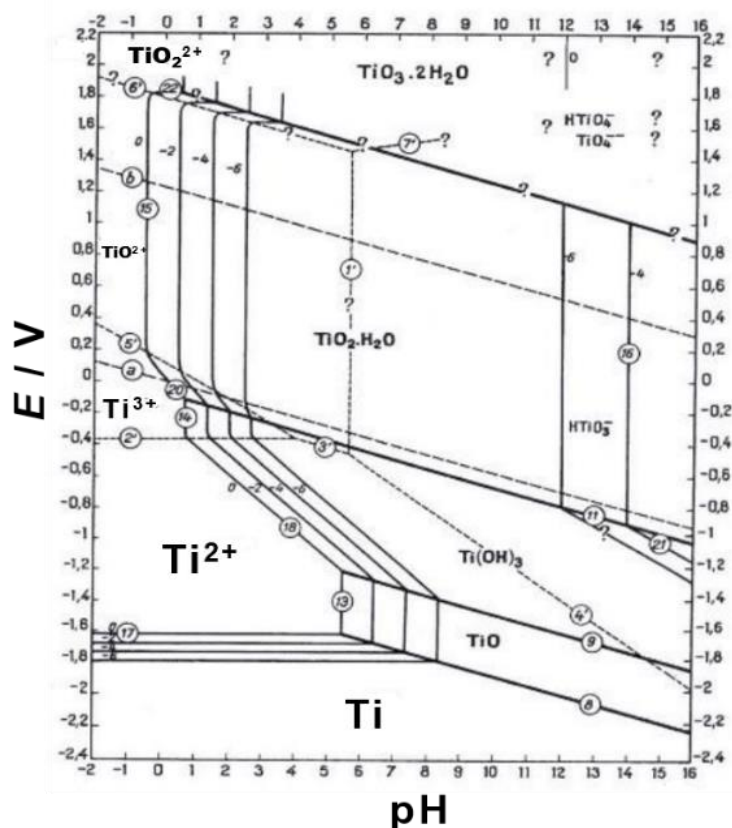


FIGURA 4.27 - Diagrama de Pourbaix para o Ti em meio aquoso e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Adaptado de [53].

O mesmo ensaio eletroquímico de voltametria cíclica foi realizado para avaliar a estabilidade do óxido de Ti formado sobre a região da ZM. Como pode ser observado nos voltamogramas da FIGURA 4.28a e FIGURA 4.29a para os ensaios realizados com HNO_3 $6,0$ e $11,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, os mesmos apresentam uma alta taxa de repassivação do óxido de Ti devido às elevadas densidades de corrente do segundo ciclo voltamétrico, e carga anódica, que estão muito próximas daquelas encontradas para os primeiros ciclos voltamétricos. As micrografias obtidas após o ensaio eletroquímico podem ser observadas na FIGURA 4.28b e

FIGURA 4.29b para a solução de HNO_3 6,0 e 11,5 mol L^{-1} , respectivamente. Basicamente, existem duas regiões bem definidas nestas micrografias: uma mais clara com aspecto lamelar e a outra um pouco mais escura. Estas morfologias já foram discutidas anteriormente do ponto de vista morfológico e composicional. A presença de alguns elementos advindos do aço inoxidável 304 L (Fe, Cr e Ni) durante a mistura com a liga de Ti pode ter levado à formação de óxidos destes elementos na superfície da região da ZM. Como os óxidos de Fe e Cr, principalmente, não são estáveis frente à eletrólitos excessivamente ácidos, estes podem ter sido dissolvidos com a consequente exposição do substrato de Ti. A presença dos óxidos de V e Al no filme de TiO_2 também pode ter contribuído para a lixiviação do óxido protetor, conforme discutido anteriormente.

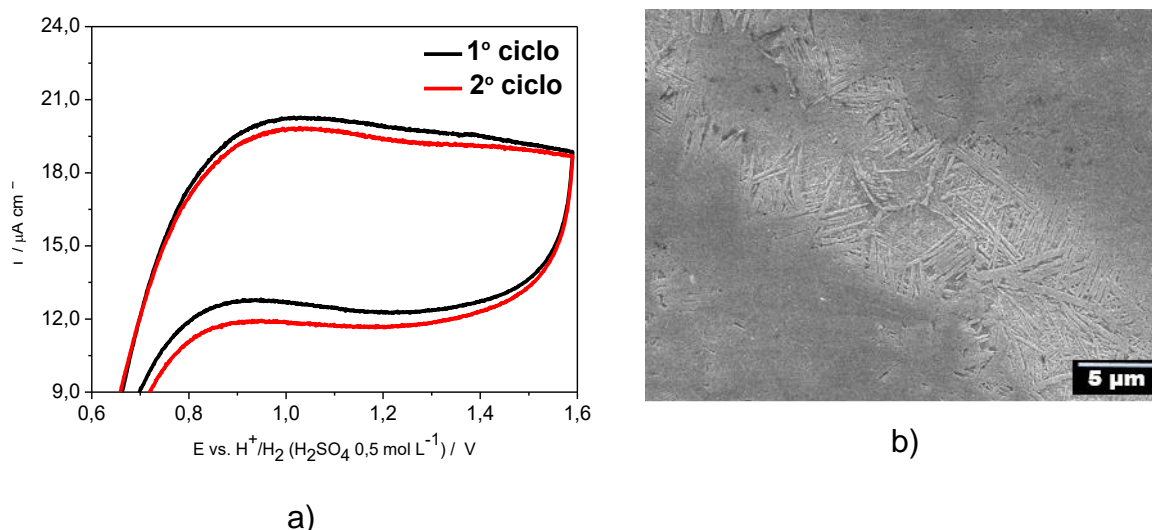


FIGURA 4.28 - a) Voltametrias cíclicas ($0,17 \text{ mV s}^{-1}$) consecutivas para a zona de mistura (ZM) em HNO_3 6,0 mol L^{-1} e b) micrografia da região da ZM após os dois ciclos voltamétricos.

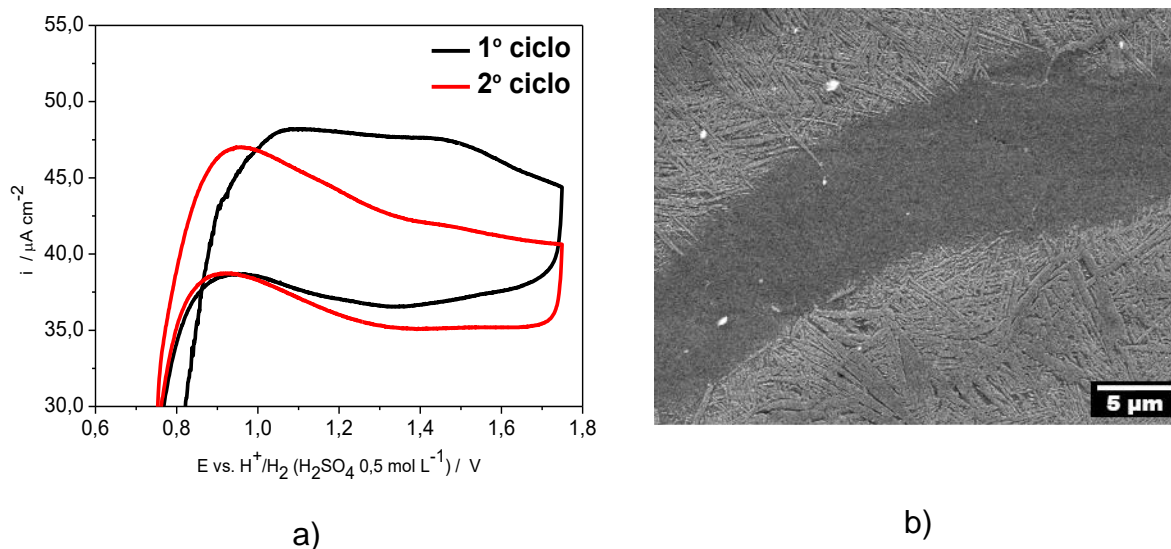


FIGURA 4.29 - Voltametrias cíclicas ($0,17 \text{ mV s}^{-1}$) consecutivas para a ZM em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$ e b) micrografia da região da ZM após os dois ciclos voltamétricos.

Os valores de carga anódica para cada um dos ciclos voltamétricos realizados na região da ZM em diferentes concentrações de HNO_3 podem ser vistos na TABELA 4.9. Com base no que foi discutido anteriormente, pode-se afirmar que a taxa de repassivação do óxido de Ti nas duas concentrações de HNO_3 investigadas foi elevada já que os valores de carga anódica dos segundos ciclos voltamétricos são muito próximos daqueles encontrados para os primeiros ciclos. Como também pode ser observado na TABELA 4.9, a carga anódica do segundo ciclo indica que aproximadamente todo o óxido de Ti formado no primeiro ciclo foi reconstruído no segundo, ou seja, 96% de repassivação do óxido no meio menos concentrado ($6,0 \text{ mol L}^{-1}$) e 97% para no mais concentrado ($11,5 \text{ mol L}^{-1}$). Assim como na região do MB, quando as cargas anódicas obtidas são comparadas nas distintas concentrações, pode ser observado que os maiores valores de carga anódica (e mesmo de densidade de corrente - vide FIGURA 4.28a e 4.29a) são encontrados para o eletrólito mais concentrado. Portanto, os maiores valores de carga anódica são resultantes de um maior espessamento do óxido de Ti sobre o substrato metálico quando a solução mais concentrada de HNO_3 é utilizada.

TABELA 4.9 - Dados de carga elétrica anódica para cada ciclo voltamétrico realizado na região da ZM.

Região / [HNO_3]	Ciclo	Q_a / C
ZM / $6,0 \text{ mol L}^{-1}$	1º ciclo	$4,282 \times 10^{-2}$

	2º ciclo	$4,134 \times 10^{-2}$
ZM / 11,5 mol L ⁻¹	1º ciclo	$1,175 \times 10^{-1}$
	2º ciclo	$1,143 \times 10^{-1}$

4.2.5 - Teste de perda de massa por imersão em HNO₃ concentrado e em ebulição

As taxas de corrosão dos corpos de prova do MB e MB+ZM em milésimo de polegada por ano (mpy), após 240 h de imersão, e utilizando solução concentrada de HNO₃ (11,5 mol L⁻¹) para distintos ambientes de exposição, ou seja, solução em ebulição, vapor e destilado (ou condensado), podem ver vistas na FIGURA 4.30a a 4.30c. Mais informações quanto aos corpos de prova utilizados neste ensaio podem ser consultadas na seção do APÊNDICE V.

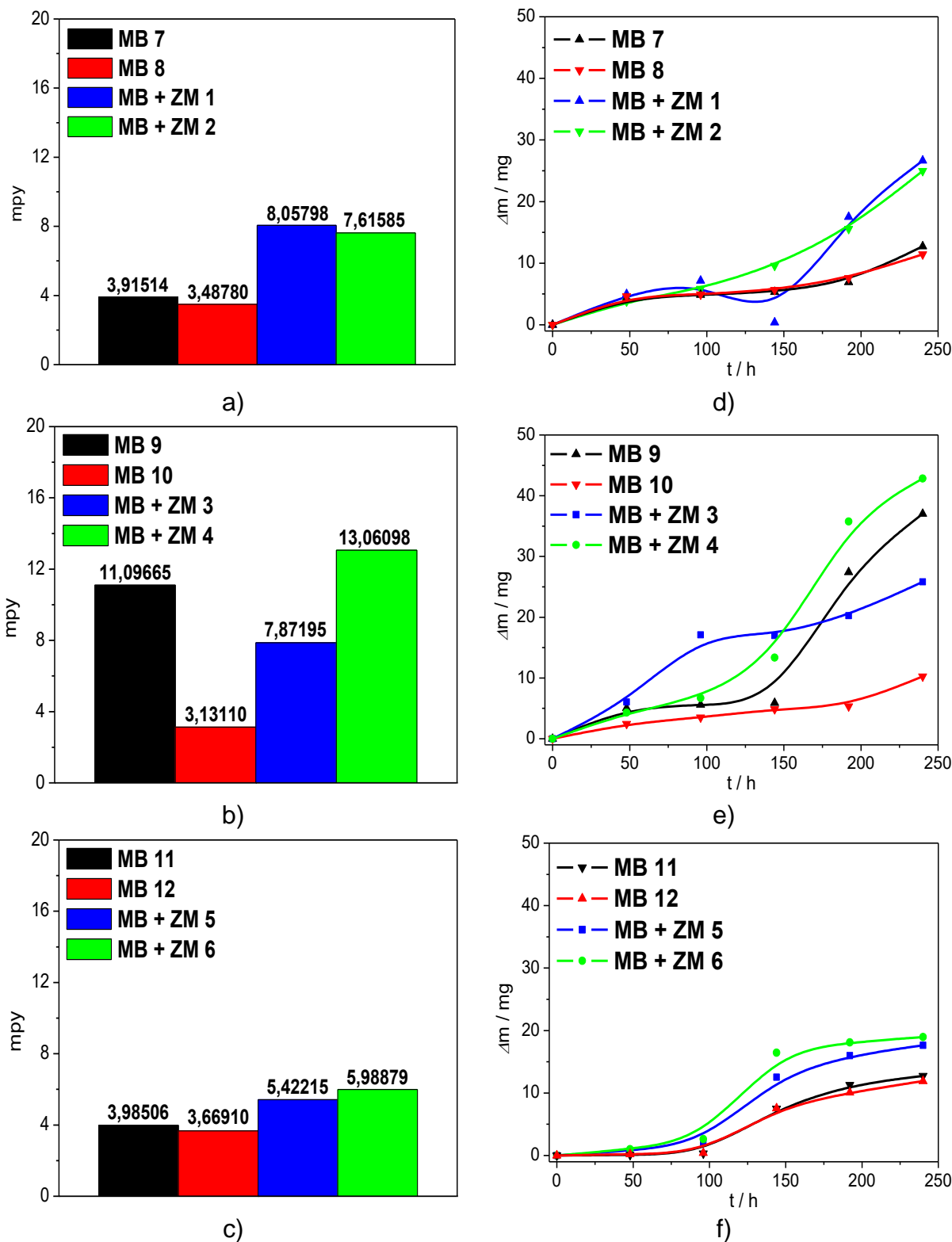


FIGURA 4.30 - Taxa de corrosão em milésimo de polegada por ano (mpy) para as regiões do MB e junta soldada (MB+ZM) após 240 h de imersão em HNO₃ 11,5 mol L⁻¹ e em distintos ambientes: a) solução em ebulição; b) vapor; c) destilado e evolução da perda de massa ao longo do tempo de ensaio, como descrito anteriormente, para os distintos ambientes: d) solução em ebulição; e) vapor; f) destilado.

Como pode ser observado, as taxas de corrosão para os corpos de prova constituídos somente pelo MB foram baixas (~ 3 mpy) e não apresentaram grandes variações entre si e quando comparadas com os distintos ambientes empregados no teste; contudo, o corpo de prova nomeado “MB 9” apresentou uma taxa de corrosão inesperadamente alta. Esta maior taxa de corrosão é resultante do corpo de prova submetido ao ambiente químico do vapor da solução de HNO_3 em ebulição. Como em cada um dos ambientes eram testados 4 corpos de prova (2 para o MB e 2 para a junta soldada MB+ZM), é possível que um dos motivos para esta taxa de corrosão anormal possa estar associada ao movimento e contato entre os corpos de prova ocasionado pelo fluxo de vapor do ácido. Além disso, os corpos de prova podem ter permanecidos em contato por um tempo razoável (literalmente "grudados"), o que pode ter gerado pontos preferenciais de corrosão nas regiões de contato entre os corpos de prova no ambiente do vapor. Uma das formas de corrosão que pode ter surgido é aquela por frestas que esta associada ao acúmulo da solução condensada sob a região das rebarbas geradas durante a soldagem. A FIGURA 4.31 ilustra uma fotografia lateral da liga de Ti-6Al-4V soldada por fricção linear. A análise desta fotografia permite a observação de fresta sob a rebarba formada durante a soldagem.

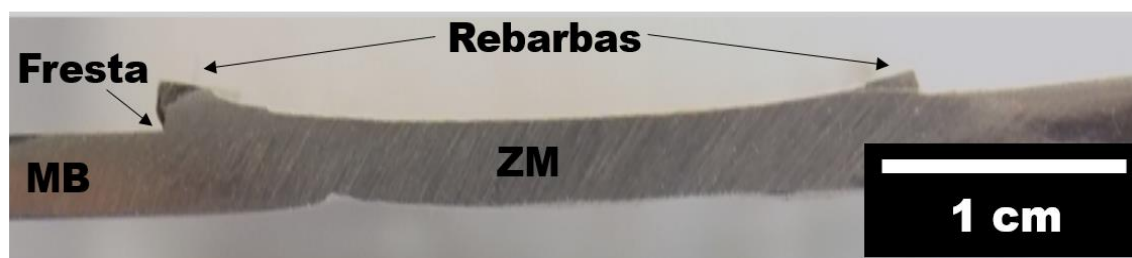


FIGURA 4.31 - Macrografia lateral da liga Ti-6Al-4V que evidencia a presença de rebarbas e frestas após o processo de soldagem por fricção linear.

Um segundo tipo está relacionado à possível formação de um par galvânico na interface entre os dois corpos de prova. Este tipo de corrosão está relacionado ao ataque preferencial na região da interface entre materiais de composição ou processamento distintos.

Com relação aos corpos de prova da junta soldada (MB+ZM), pode ser observado que a taxa de corrosão para esta região permaneceu na faixa de 5 a 8 mpy e, portanto, maior do que aquela encontrada para o MB. Novamente, foi

observado que para o corpo de prova nomeado “MB+ZM 4” a taxa de corrosão foi muito superior à média estipulada para a junta soldada. Desta forma, acredita-se que os corpos de prova “MB 9” e “MB+ZM 4” chocaram-se e mantiveram-se encostados por um tempo significativo, o que pode ter ocasionado outros tipos de corrosão, como discutido anteriormente. A FIGURA 4.31 apresenta uma macrografia do corpo de prova nomeado "MB+ZM 4" após o término do ensaio. Percebe-se claramente uma linha (indicado por uma seta amarela) de contato onde houve corrosão preferencial.

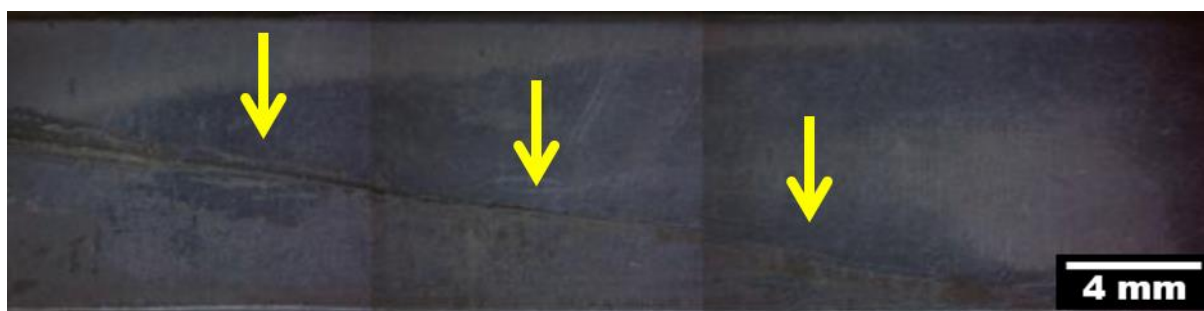


FIGURA 4.32 - Macrografia do corpo de prova nomeado "MB+ZM 4" exposto ao vapor e após o término do ensaio de imersão. A seta amarela indica uma linha de corrosão preferencial.

A maior taxa de corrosão observada para os corpos de prova da junta soldada, ou seja, do tipo “MB+ZM”, quando comparada à taxa dos corpos de prova do MB deve-se à contaminação da liga de Ti pelos elementos Fe, Cr e Ni advindos do aço inoxidável 304 L durante o processo de soldagem. Estes elementos não conferem uma boa resistência à corrosão, como já descrito anteriormente pelas medidas voltamétricas de taxa de repassivação, frente ao meio agressivo empregado (HNO_3 11,5 mol L⁻¹ em ebulição), já que não formam óxidos tão estáveis quanto o TiO_2 . De uma forma geral, as taxas de corrosão (mpy) levam em consideração o ataque generalizado da superfície exposta aos ambientes agressivos. De acordo com GROYSMAN [68] as taxas de corrosão podem ser consideradas muito baixas em todos os ambientes testados, e a limitação estaria relacionada apenas a possíveis contaminações do ambiente pelos produtos de corrosão.

A evolução da perda de massa ao longo do tempo de imersão para os corpos de prova do MB e da junta soldada (MB+ZM), nas mesmas condições descritas anteriormente podem ser vistas na FIGURA 4.30d a 4.30f. Como pode ser

observado nestas figuras, há uma tendência de maior variação de massa para os corpos de prova do tipo “MB+ZM”, o que está de acordo com as taxas de corrosão descritas anteriormente. Entretanto não há uma linearidade da perda de massa ao longo do tempo, mas sim um ligeiro aumento na perda de massa até por volta de 100 h de imersão, seguido de um aumento significativo dentro das próximas 50 h (150 h no total) e de uma nova diminuição após 150 h (até 300 h). Com base nessa descrição aproximada da evolução da perda de massa, pode-se inferir que inicialmente o óxido de Ti apresenta uma boa estabilidade nos distintos meios analisados em HNO₃ concentrado e em ebulição; contudo, ao longo do tempo de imersão, o óxido de Ti perde estabilidade, ou seja, é dissolvido parcialmente. Esta dissolução parcial pode ser resultante dos óxidos de V e Al no MB e da dissolução dos óxidos de Fe, Cr e Ni no caso da junta soldada, além, obviamente dos óxidos de V e Al, na ZM da junta soldada. Essas características estão novamente em acordo com os testes voltamétricos de repassivação. Posteriormente, há um enriquecimento de Ti no óxido que ocasiona a nova diminuição da taxa de corrosão.

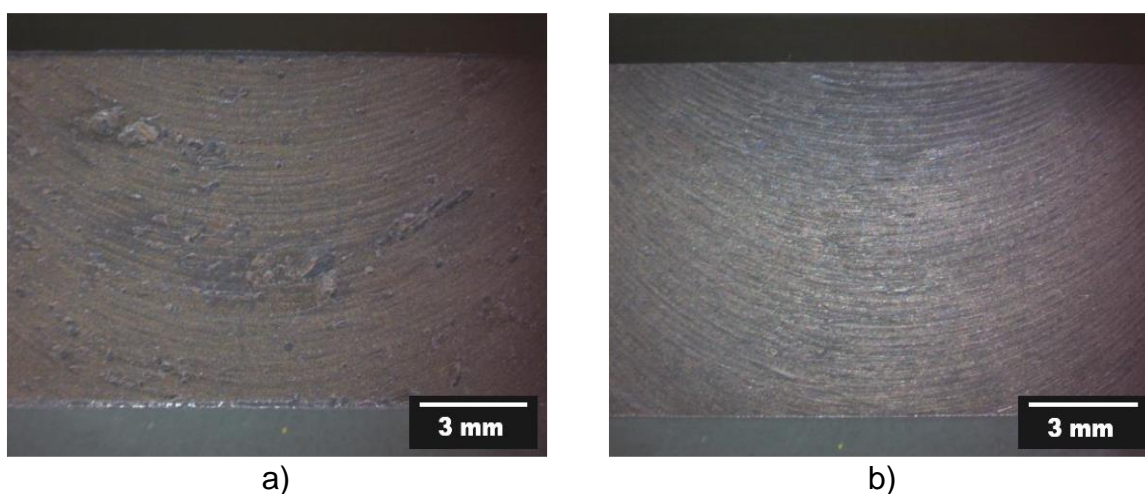


FIGURA 4.33 - Zona de mistura dos corpos de prova atacados após o teste de perda de massa: (a) Solução em ebulição; (b) destilado.

Como pode ser observado nas macrografias da FIGURA 4.33, realizadas nas regiões da ZM da junta soldada (MB+ZM) após o ensaio de imersão, há um ataque mais pronunciado no corpo de prova que ficou submerso na solução em ebulição. Isto pode ser evidenciado por um tom marrom da superfície, além de uma leve formação de glóbulos, que é um indicativo da formação de óxido de ferro (Fe₂O₃), formado a partir da contaminação por Fe nesta região. É importante também destacar que a região de transição da junta, ou seja, entre o MB e ZM

também pode sofrer corrosão galvânica, devido às diferenças composicionais e de processamento entre as mesmas.

Com relação ao ambiente químico em que os corpos de prova foram expostos, percebe-se que há um aumento nas taxas de corrosão quando se compara a sequência das regiões de ensaio do destilado (condensado), vapor e do líquido em ebulição. Como é possível observar na TABELA 4.10, em que é mostrado a temperatura em cada uma das regiões do ensaio de perda de massa, assim como a concentração do HNO_3 , a solução em ebulição é sem dúvida o meio mais oxidante visto que apresenta a mais alta temperatura e a maior concentração de HNO_3 . Por outro lado, o destilado apresenta a menor temperatura registrada e a menor concentração de HNO_3 .

TABELA 4.10 - Condições experimentais para cada um dos ambientes químicos em que os corpos de prova foram expostos.

Condição	$\Theta / ^\circ\text{C}$	$C(\text{HNO}_3) / \text{mol L}^{-1}$	$\text{g HNO}_3 / 100 \text{ g solução}$
Solução em ebulição	$106 \pm 1^*$	$11,4 \pm 0,2^{**}$	$61 \pm 1^{**}$
Vapor	$92 \pm 3^*$	—	—
Destilado	$87 \pm 1^*$	$1,36 \pm 0,02^{**}$	$9,0 \pm 0,1^{**}$

* referente a cinco determinações.

** referente a três determinações.

Como pode ser observado, ocorreu uma diminuição significativa da concentração do HNO_3 na solução do destilado. Esta diminuição pode ser entendida ao se analisar o diagrama de fases para o sistema $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ da FIGURA 4.34. Neste diagrama, é possível observar um ponto de máximo devido ao azeótropo (~68% *m/m*) formado entre $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Como descrito anteriormente, a concentração do ácido é algo em torno de $11,5 \text{ mol L}^{-1}$ (preparo analítico) e isto representa aproximadamente 61% *m/m* de HNO_3 na mistura com a H_2O . Desta forma, a partir de uma linha tracejada e paralela ao eixo da temperatura, é possível verificar como seria a composição do líquido e vapor formado deste sistema. Os pontos A, B e C indicam a composição do azeótropo e do sistema experimental (líquido e vapor) empregado, respectivamente. O ponto A indica que a composição do líquido e do vapor são iguais (68% *m/m* HNO_3 e 32% *m/m* H_2O). O ponto B indica a composição do vapor que é constituído de 40% *m/m* de HNO_3 e 60% *m/m* de H_2O . Assim, pode-se observar que em uma concentração de HNO_3 abaixo do ponto do azeótropo, o

vapor é mais enriquecido em H_2O , ou seja, uma parte do ácido não foi recuperada durante a destilação. Esta recuperação não parcial resulta na diminuição da concentração do HNO_3 no destilado. A composição do vapor (que foi condensado) indicada pelo diagrama não é a mesma encontrada pela titulação, apesar de seguir o estipulado pela análise do diagrama de fases, ou seja, ser menor que a solução de partida. Esta limitação pode estar associada ao não conhecimento do número de processos de condensação e vaporização do HNO_3 que ocorre ao longo do sistema experimental.

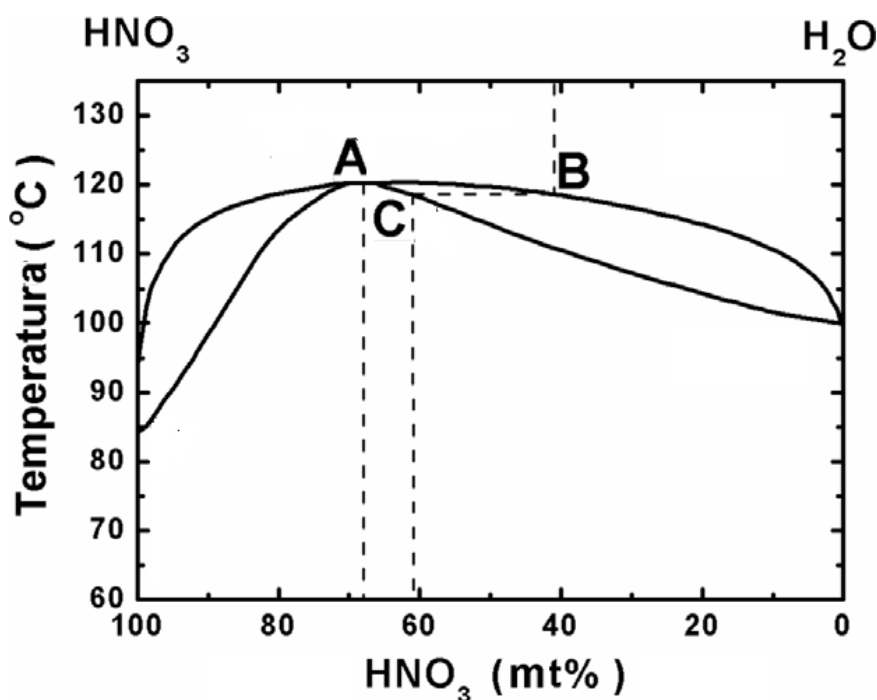


FIGURA 4.34 - Diagrama de fases para o sistema HNO_3 - H_2O a 1 bar. Adaptado de [69].

5. ETAPAS FUTURAS

Pretende-se realizar medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) a fim de se verificar a composição dos filmes formados em circuito aberto e após as curvas de polarização. Além disso, essa medida permitirá sanar a dúvida sobre a adsorção ou não de ânions do HNO_3 na composição do filme e que possam ter causado/influenciado o aparecimento do arco indutivo durante as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Pretende-se também realizar estudos que possibilitem a compreensão da cinética da formação do óxido (TiO_2) sobre as distintas regiões de MB e ZM. Para tanto, serão realizados testes de espectroscopia de impedância eletroquímica em vários potenciais que compreendem a região passiva nos eletrólitos previamente estudados (HNO_3 6,0 e 11,5 mol L^{-1}).

Para um melhor entendimento das regiões ZTMA e ZTA, pretende-se realizar medidas microeletroquímicas e assim, verificar se estas regiões apresentam comportamentos eletroquímicos diferentes daqueles encontrados para o MB e ZM.

Por fim, deseja-se identificar a formação de possíveis precipitados na região da solda por microscopia eletrônica de transmissão, em virtude da presença de elementos identificados por EDS (Fe, Cr, Ni) que podem formar compostos intermetálicos.

6. CONCLUSÕES

A soldagem por fricção linear resultou em mudanças composicionais, morfológicas e microestruturais da liga de Ti soldada ao aço inoxidável 304 L. Estas mudanças ocorreram pela mistura dos dois materiais, aquecimento durante a soldagem e posterior resfriamento que propiciou a formação de outras fases cristalinas na ZM da junta soldada.

Do ponto de vista microestrutural, o aquecimento gerado durante a soldagem foi suficiente para que ocorresse a transformação da fase α para a fase β e, conseqüentemente, uma variação quanto à fração volumétrica destas fases, conforme observado pelos difratogramas de raios X. Desse modo, houve uma redução e aumento das frações volumétricas das fases α e β , respectivamente, para a ZM em relação às frações encontradas para o MB. O aumento da fase β em detrimento da fase α está associado ao ciclo térmico proporcionado pela soldagem e também aos elementos químicos estabilizadores da fase β , tais como o V e, principalmente, devido à contaminação por Fe.

Com relação à morfologia da junta soldada, houve uma evolução significativa desde o MB até a zona de mistura; contudo, devido à complexidade morfológica e pequena extensão, não foi possível delimitar com precisão a zona termicamente e termomecanicamente afetadas, mas apenas foi observado um refinamento de grãos. Basicamente, o MB é constituído por grãos equiaxiais em que seu interior é formado pela fase α , enquanto os contornos pela fase β . Por outro lado, a ZM apresentou aspecto lamelar (ripas) do tipo α/β , a qual foi formada durante o resfriamento e recristalização desta região, além de ripas características da fase martensítica (α'). A morfologia lamelar desta região é mais refinada do que aquela encontrada no MB.

O aumento da microdureza observado na região da ZM e, principalmente, na região do avanço da junta soldada, foi devido ao refinamento dos grãos nesta região, assim como pela adição de impurezas (Fe e Cr majoritariamente) advindas da mistura das ligas durante a soldagem. A presença daqueles elementos pode ter propiciado a formação de compostos intermetálicos, além propriamente da fase α martensítica, que resultaram em medidas de microdureza maiores do que em relação ao MB.

Os testes eletroquímicos de varredura linear indicaram uma maior susceptibilidade à corrosão da região soldada, o que pôde ser comprovado por uma menor janela de potencial da região de passivação. Ensaios de impedância eletroquímica também confirmaram que a zona soldada é mais susceptível ao ataque eletroquímico já que esta região apresentou valores menores de resistência à transferência de carga em relação à região não soldada. A menor resistência à transferência de carga pode estar relacionada à formação de filmes mais finos e/ou porosos, além de filmes susceptíveis à dissolução contendo os elementos Fe e Cr advindos do aço inoxidável 304 L. Essas observações foram confirmadas por ensaios voltamétricos de repassivação, em que as cargas anódicas obtidas para a ZM para o primeiro ciclo voltamétrico, foram comparáveis àquelas do segundo ciclo. A observação do "*looping*" durante as medidas de impedância eletroquímica pode estar relacionada à dissolução do filme de óxido formado, conforme modelos já descritos na literatura, bem como à possível incorporação/adsorção de espécies do eletrólito no filme de óxido.

Por fim, os testes de perda de massa mais uma vez confirmaram a maior tendência à corrosão da região soldada, ou seja, uma maior perda de massa quando comparada à região não soldada, devido à contaminação pelos elementos da chapa do aço inoxidável 304 L (particularmente Fe e Cr) que formaram filmes passivos pouco estáveis nas condições extremamente ácidas e em elevadas temperaturas utilizadas durante os ensaios. De uma forma geral, as taxas de corrosão podem ser consideradas muito baixas e a aplicação da junta soldada nos ambientes agressivos seria limitada apenas se os produtos de corrosão conferissem algum dano ao ambiente agressivo. Também foi possível observar um perfil característico das curvas de perda de massa em que o filme inicial presente na superfície dos materiais é dissolvido após certo tempo de imersão, seguido de um aumento da taxa de dissolução e uma nova diminuição devido à formação de um novo filme passivo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NASH, K. L.; NILSON, M.; "Introduction to the reprocessing and recycling of spent nuclear fuels". In: TAYLOR, R. Reprocessing and recycling of spent nuclear fuels. [S.I.]: Woodhead Publishing, 2015.
2. AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. Disponível em:
<<http://www.ans.org/store/item-750027/>>. Acesso em 13/05/2018.
3. POWER REACTOR INFORMATION SYSTEM. Disponível em:
<<https://www.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/UnderConstructionReactorsByCountry.aspx>>. Acesso em: 13/05/2018.
4. POWER REACTOR INFORMATION SYSTEM. Disponível em:
<<https://www.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByCountry.aspx>>. Acesso em: 13/05/2018.
5. TRADING ECONOMICS. Disponível em:
<<https://pt.tradingeconomics.com/china/indicators>>. Acesso em: 13/05/2018.
6. ELETROBRAS ELETRONUCLEAR. Disponível em:
< <http://www.eletronuclear.gov.br/Aempresa/CentralNuclear>>. Acesso em:
13/05/2018
7. COWAN, R.; "Nuclear Power Reactors : A Study in Technological Lock-in". 50, (3), p.541-567, 2008.
8. RAJ, B.; "Asian Nuclear Prospects 2010 Materials and Manufacturing Technologies for Sodium Cooled Fast Reactors and Associated Fuel Cycle : Innovations and Maturity". Energy Procedia, **7**, p.186-198, 2011.
9. ENERGIA NUCLEAR. Disponível em:
https://pt.wikipedia.org/wiki/Energia_nuclear. Acesso em: 14/05/2018.

-
10. INDUSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. Disponível em:
< <http://www.inb.gov.br/pt-br/Nossas-Atividades/Ciclo-do-combustivel-nuclear>>.
Acesso em: 13/05/2018.
11. NATARAJAN, R.; RAJ, B.; "Fast reactor fuel reprocessing technology in India".
Journal of Nuclear Science Tecnology, 44 (3), 393-397, 2007.
12. CALLISTER JR, W. D; RETHWISCH, D.G.; "Fundamentos da ciencia e
engenharia de materiais: Uma abordagem Integrada". Tradução de Sergio Murilo
Stamile Soares, 4ª ed, LTC, 2014.
13. SHANKAR, A RAVI; DAYAL, R K; BALASUBRAMANIAM, R; RAJU, V. R.;
MYTHILI, R.; SAROJA, S.; VIJAYALAKSHMI, M.; RAGHUNATHAN, V. S.; "Effect of
heat treatment on the corrosion behaviour of Ti - 5Ta - 1.8Nb alloy in boiling
concentrated nitric acid". **372**, p.277-284, 2008.
14. MUDALI, U. K.; DAYAL, R. K.; GNANAMOORTHY, J. B.; "Corrosion studies
on materials of construction for spent nuclear fuel reprocessing plant equipment".
Journal of Nuclear Materials, **203**, 73-82, 1993.
15. RAJ, B.; MUDALI, U. K. "Materials development and corrosion problems in
nuclear fuel reprocessing plants". Progress in Nuclear Energy, **48**, 283-313. 2006.
16. UENO, F; KATO, C.; MOTOOKA, T.; YAMAMOTO, M. "Corrosion
phenomenon of stainless steel in boiling nitric acid solution using large-scale mock-
up of reduced pressurized evaporator". Journal of nuclear science and Technology.
45 (10), p. 1091-1097, 2008.
17. FROES, F. H.; Titanium: Physical metallurgy, processing and applications.
ASM. 1st ed, 2015.
18. OVERVIEW OF TECHNIQUES FOR JOINING DISSIMILAR MATERIALS:
Disponível em: <<https://www.thefabricator.com/article/assembly/overview-of-techniques-for-joining-dissimilar-materials>>. Acesso em: 14/05/2018.

-
19. ASM HANDBOOK.; Welding of titanium alloys. In Welding, Brazing, and Soldering, ASM International, **6**, 1993.
20. NANDAN, R.; DEBROY, T.; BHADSHIA, H. K. D. H.; "Recent advances in friction-stir welding: Process, weldment structure and properties". Progress in Materials Science, v. 53, p. 980-1023, 2008.
21. THE WELDING INSTITUTE. Disponível em: <<https://www.twi-global.com/>>. Acesso em: 14/05/2018.
22. PLAINE, A. H. Soldagem por Fricção e Mistura (FSW) do aço inoxidável austenítico AISI 304. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais -UFSCar, 2013. Dissertação de Mestrado, 82 p.
23. MISHRAA, R. S.; MAB, Z. Y. Friction stir welding and processing. Materials Science and Engineering Reports, **50**, p. 1-78, 2005.
24. FAZEL-NAJAFABADI, M.; KASHANI-BOZORG, S. F.; ZAREI-HANZAKI, A.; "Joining of CP-Ti to 304 stainless steel using friction stir welding technique". Materials & Design, 31 (10), p. 4800-4807, 2010.
25. KITAMURA, K.; FUJII, H.; IWATA, Y.; SUN, Y. S.; MORISADA, Y.; "Flexible control of the microstructure and mechanical properties of friction stir welded Ti-6Al-4V joints". Materials & Design. **46**, p. 348-354; 2013.
26. ZHANG, Y.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; PARK, S. H. C.; HIRANO, S.; "Microstructural characteristics and mechanical properties of Ti - 6Al - 4V friction stir welds". Materials Science and Engineering A., **485**, p. 448-455, 2008.
27. LIU, H. J.; ZHOU, L.; LIU, Q. W.; "Microstructural characteristics and mechanical properties of friction stir welded joints of Ti - 6Al - 4V titanium alloy". Materials and Design, 31 (3), p.1650-1655, 2010.

-
28. ZHOU, L.; LIU, H. J.; LIU, Q. W.; "Effect of process parameters on stir zone microstructure in Ti - 6Al - 4V friction stir welds". *Journal of Material Science*, p. 39-45, 2010.
29. ATAPOUR, M.; PILCHAK, A.; FRANKEL, G. S.; WILLIAMS, J. C.; "Corrosion behaviour of investment cast and friction stir processed Ti-6Al-4V". *Corrosion Science*, 52 (9), p.3062-3069, 2010.
30. ATAPOUR, M.; PILCHAK, A.; FRANKEL, G S; WILLIAMS, J. C.; FATHI, M. H.; SHMANIAN, M. "Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V with Different Thermomechanical Treatments and Microstructures". *Corrosion Science*, **9312**, p. 1-9, 2010.
31. YU, S. Y.; BRODRICK, C. W.; RYAN, M. P.; SCULLY, J. R.; "Effects of Nb and Zr alloying additions on the activation behavior of Ti in hydrochloric acid". *Journal of the electrochemical society*. 146 (12), p. 4429-4438, 1999.
32. CAMPO, K. N.; CAMPANELLI, L. C.; BERGMANN, L.; SANTOS; J. F.; "Microstruture and interface characterization of dissimilar friction stir welded lap joints between Ti-6Al-4V and AISI 304". *Materials & Design*. **56**, p. 139-145; 2014.
33. LEE, W-S.; LIN, C-F.; "High Temperature behavior of Ti6Al4V alloy evaluated by high strain-rate compression tests" *Journal of Materials Processing Technology*, 75 (1-3), p: 127-136, 1998.
34. MAKELAINEN, P.; OUTINEN, J; "Mechanical properties of an austenitic steel at elevated temperatures". *Journal of Constructional Steel Research*. 46 (1-3), p. 455, 1998.
35. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, (Reapproved 2015). Philadelphia, 1-22, 1970.

-
36. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E384-17: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials). Philadelphia, 1-40, 2017.
37. MARINO, C. E. B.; Estudos Eletroquímicos Sobre os Materiais Biocompatíveis Ti e Ti-6Al-4V. São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 140 p.
38. FERREIRA, E. A.; Crescimento e Caracterização de Óxidos Anódicos de Titânio, Zircônio e Liga Biocompatível Ti-Zr em Diferentes Eletrólitos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado, 88 p.
39. MARINO, C. E. B. Óxidos Anódicos de Titânio: um Estudo do Crescimento e Estabilidade em Meio Ácido. São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 135 p.
40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G59: Standard Potentiodynamic Polarization Resistance Polarization, (Reapproved 2014). Philadelphia, 1- 4, 1997.
41. ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2nd ed., New York, Wiley, 2017.
42. LASIA, A.; Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Springer, 2014.
43. LIVOVICH, V.; Impedance Spectroscopy: Application to Electrochemical and Dielectric Phenomena, New York, Wiley, 2012.
44. PLETCHER, D.; GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; ROBINSON, J.; Instrumental Methods in Electrochemistry, Cambridge, Woodhead, 2011.

-
45. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G1: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test. Significance, (Reapproved 2011). Philadelphia, 1-9, 1999.
46. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). B600: Standard Guide for Descaling and Cleaning Titanium and Titanium Alloy. Philadelphia, 3-5, 1991.
47. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G31: Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia, 1-10, 2012.
48. JIANG, X.; WYNNE, B. P.; MARTIN, J.; "Microstructure and texture evolution of stationary shoulder friction stir welded Ti6Al4V alloy". Science and Technology of Welding and Joining. 20 (7), p. 594–600, 2015.
49. DING, R.; GUO, Z. X.; WILSON, A.; "Microstructural evolution of a Ti-6Al-4V alloy during thermomechanical processing". Materials Science and Engineering A, 327 (2), p. 233-245, 2002.
50. CHO, J.; BOYCE, D. E.; DAWSON, P. R.; "Modelling of strain hardening during friction stir welding of stainless steel". Modelling and Simulation in Material Science and Engineering, 15 (5), p. 469-486, 2007.
51. RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. "Transformações de Fases". 1ª ed., Artliber, 2007.
52. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. "MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores". Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP), p. 60, 2007.
53. POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. Houston, NACE, 1974.

-
54. GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; MINOUFLET, F.; PERROT, H.; "Ac electrogravimetry contribution to the investigation of the anodic behaviour of iron in sulfuric medium". *Electrochimica Acta*, 41 (4), p. 1217-1222, 1996.
55. FRATEUR, I.; CATTARIN, S.; MUSIANI, M.; TRIBOLLET, B.; "Electrodissolution of Ti and p-Si in acidic fluoride media: Formation ratio of oxide layers from electrochemical impedance spectroscopy". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 482 (2), p. 202-210, 2000.
56. BOJINOV, M.; "The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions". *Electrochimica Acta*, 42 (23–24), p. 3489-3498, 1997.
57. BOJINOV, M.; "Modelling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1 (2), p. 161-171, 1997.
58. BOJINOV, M., KANAZIRSKI, I., GIRGINOV, A.; "A model for surface charge assisted barrier film growth on metals in acidic solutions based on AC impedance measurements". *Electrochimica Acta*, 41 (17), p. 2695-2705, 1996.
59. MACDONALD, D. D.; URQUIDI-MACDONALD, M.; "Theory of Steady-State Passive Films". *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (8), p. 2395-2402, 1990.
60. MACDONALD, D. D.; BIAGGIO, S. R.; SONG, H.; "Steady-State Passive Films Interfacial Kinetic Effects and Diagnostic Criteria". *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1), p. 170-176, 1990.
61. CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D.; "A point defect model for anodic passive films". *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (6), p. 1187-1194, 1981.
62. SIKORA, E.; SIKORA, J.; MACDONALD, D. D.; "A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films" *Electrochimica Acta*, 128 (6), p. 783-789, 1996.

-
63. KONG, D-S.; "Anion incorporation model proposed for interpreting the interfacial physical origin of the faradaic pseudocapacitance observed on anodized valve metals with anodized titanium in fluoride-containing perchloric acid as an example". *Langmuir*, 26 (7), 4880-4891, 2010.
64. OLIVEIRA, N. T. C.; "Estudos Eletroquímicos das Ligas Biocompatíveis Ti-50Zr (at. %) e Ti-13Nb-13Zr (m/m)" Ti-6Al-4V. São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Tese de Doutorado, 138 p.
65. KELLY, E. J.; "Electrochemical behavior of titanium". IN: *Modern Aspects of*. New York, Plenum Press, 1982.
66. ZANIOLO, K. M.; "Crescimento Anódico e Caracterização de Óxidos Coloridos de Titânio em eletrólitos alternativos" São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2014. Dissertação de Mestrado, 116 p.
67. SANTOS, D. P. "Avaliação da Resistência à Corrosão em Ácido de Placa de Titânio Soldada à Placa de Aço Inoxidável por Fricção e Mistura". São Carlos. Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar, 2017. Trabalho de Conclusão de Curso, 57 p.
68. GROYSMAN, A.; "Corrosion for everybody". 1ª ed., Nova Iorque, Springer, 2010.
69. KIM, W. B.; MATSUMOTO, T.; KOBAYASHI, H.; "Ultrathin SiO₂ layer with a low leakage current density formed with ~100% nitric acid vapor". *Nanotechnology*, 21 (11), 2010.

APÊNDICES**APÊNDICE I**

**MICROGRAFIAS E ANÁLISE COMPOSICIONAL POR EDS DAS
REGIÕES DE RETROCESSO E AVANÇO DA ZONA DE MISTURA
PARA A ANÁLISE DA MICRODUREZA VICKERS**

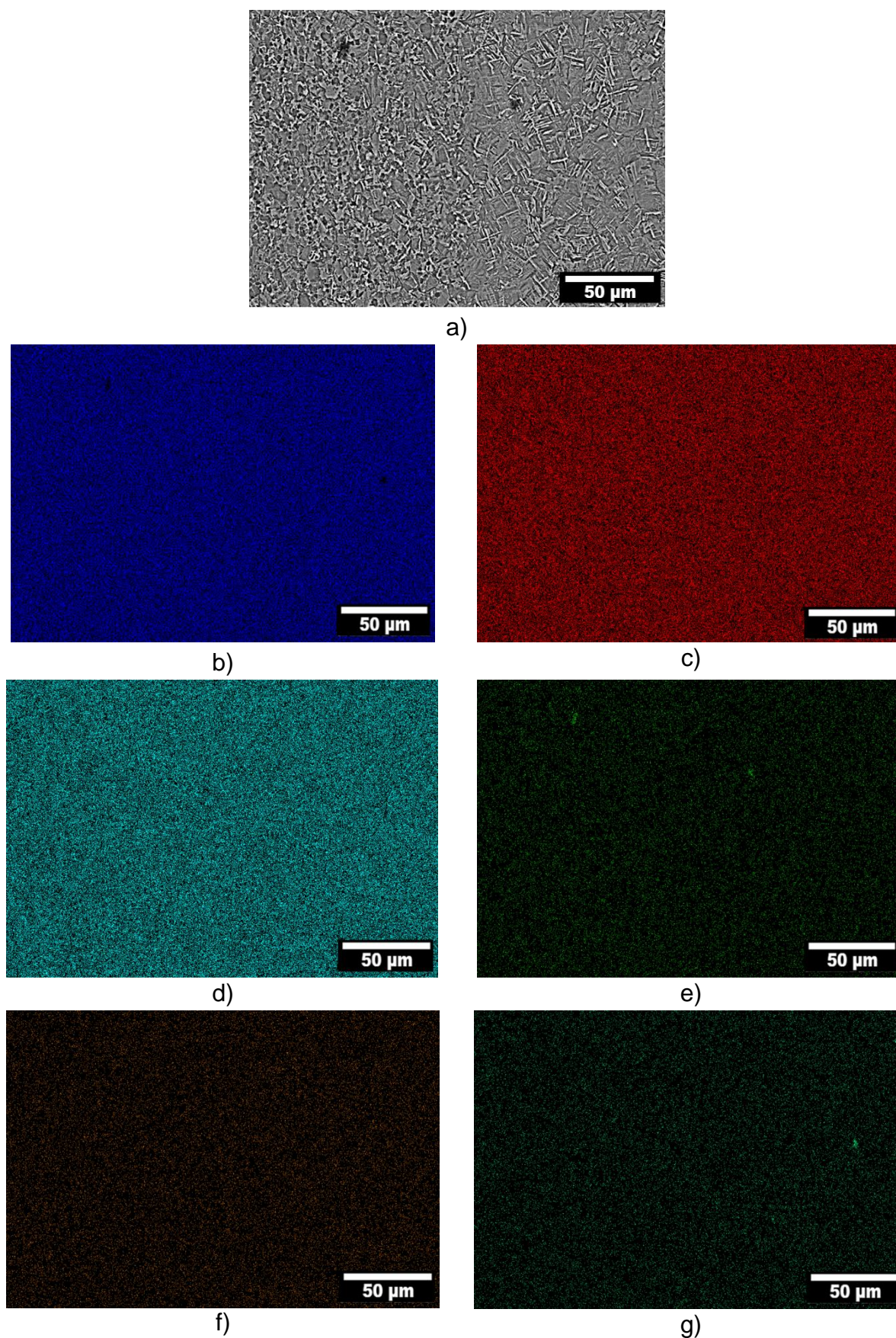


FIGURA I.1 - a) Micrografia da região de retrocesso da junta soldada por fricção radial e análise bidimensional da composição por EDS das mesmas regiões: b) Ti; c) Al; d) V; e) O; f) Ni; g) W.

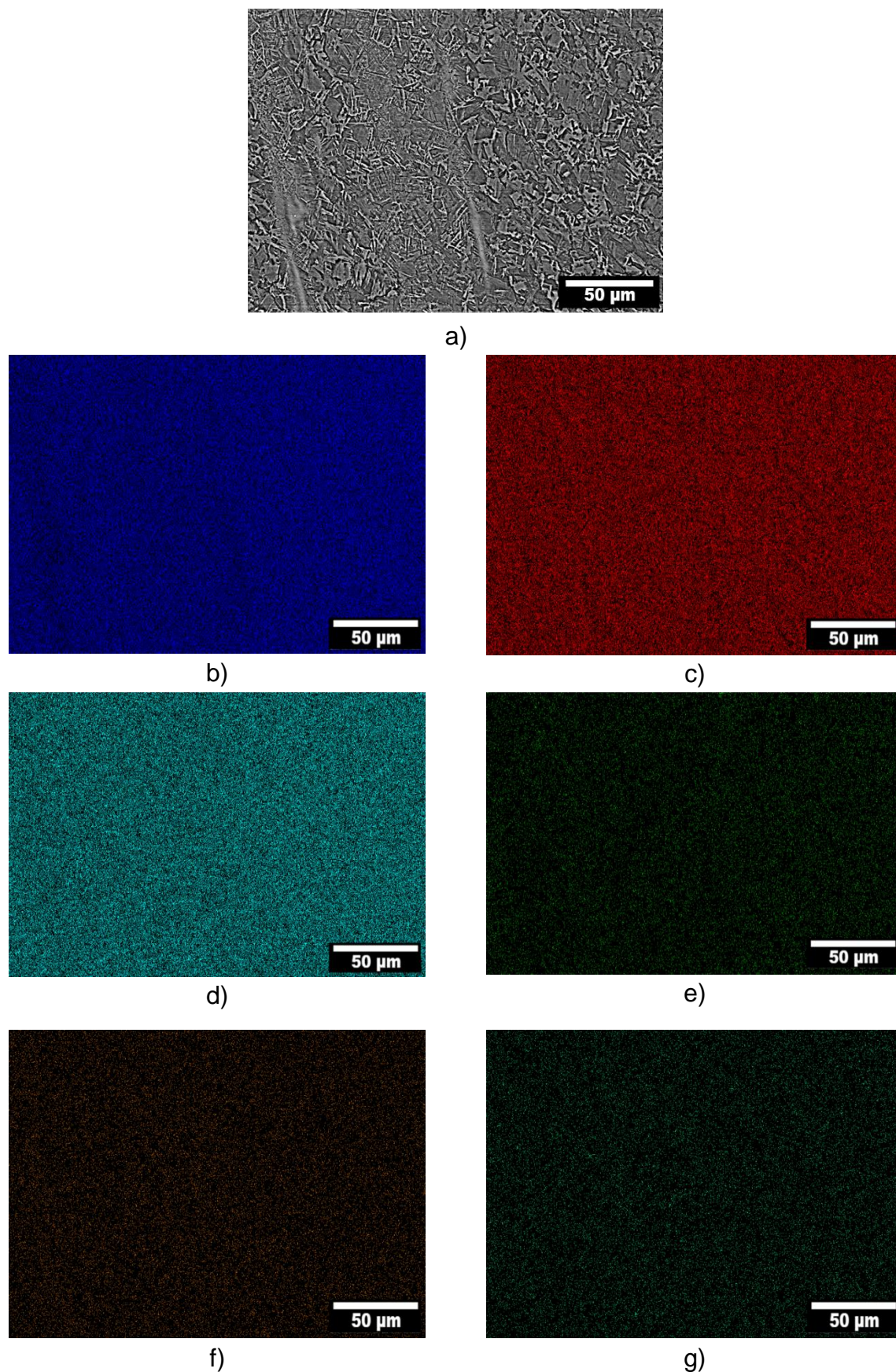


FIGURA I.2 - a) Micrografia da região de avanço da junta soldada por fricção radial e análise bidimensional da composição por EDS das mesmas regiões: b) Ti; c) Al;d) V;e) O;f) Ni; g) W.

APÊNDICE II

DADOS REFERENTES ÀS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

TABELA II.1 - Dados referentes à análise das curvas de polarização da região de MB em 6,0 mol L⁻¹.

MB 6,0 mol L ⁻¹				
Ensaio	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 11
β_c / V	-0,37	-0,42	-0,37	-0,39
$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	3,06 10 ⁴	2,13 10 ⁴	3,09 10 ⁴	2,58 10 ⁴
$i_{cor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	5,10	8,47	5,19	6,61
Taxa de corrosão / mpy	1,93	3,16	1,94	2,47
E_{cor} / V	0,64	0,73	0,67	0,68
E_{transp} / V	2,2	2,2	2,2	2,2

TABELA II.2 - Dados referentes à análise das curvas de polarização da região de MB em 11,5 mol L⁻¹.

MB 11,5 mol L ⁻¹			
Ensaio	Ensaio 4	Ensaio 6	Ensaio 7
β_c / V	-0,46	-0,45	-0,37
$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	7,20 x 10 ³	4,70 x 10 ³	4,08 x 10 ³
$i_{cor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	2,76 x 10 ¹	4,12 x 10 ¹	3,92 x 10 ¹
Taxa de corrosão / mpy	1,03 x 10 ¹	1,54 x 10 ¹	1,46 x 10 ¹
E_{cor} / V	0,92	0,93	0,90
E_{transp} / V	2,2	2,2	2,2

TABELA II.3 - Dados referentes à análise das curvas de polarização da região de ZM em 6,0 mol L⁻¹.

ZM 6,0 mol L ⁻¹			
Ensaio	Ensaio 4	Ensaio 6	Ensaio 7
β_c / V	-0,35	-0,30	-0,33
$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$3,45 \times 10^4$	$2,18 \times 10^4$	$2,20 \times 10^4$
$i_{cor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	6,16	6,04	6,40
Taxa de corrosão / mpy	2,30	2,25	2,39
E_{cor} / V	0,65	0,61	0,65
E_{transp} / V	2,0	2,0	2,0

TABELA II.4 - Dados referentes à análise das curvas de polarização da região de ZM em 11,5 mol L⁻¹.

ZM 11,5 mol L ⁻¹			
Ensaio	Ensaio 2	Ensaio 4	Ensaio 5
β_c / V	-0,27	-0,21	-0,31
$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$7,79 \times 10^3$	$3,99 \times 10^3$	$3,21 \times 10^3$
$i_{cor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$1,49 \times 10^1$	$2,26 \times 10^1$	$4,20 \times 10^1$
Taxa de corrosão / mpy	5,58	8,44	$1,57 \times 10^1$
E_{cor} / V	0,91	0,88	0,89
E_{transp} / V	1,9	1,9	1,9

APÊNDICE III

**MICROGRAFIAS E ANÁLISE COMPOSICIONAL POR EDS
REALIZADOS APÓS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO LINEAR**

TABELA III.1 - Composição química por EDS das distintas regiões do corpo de prova polido.

Polida	Ti	Al	V	O	Fe	Cr	Ni	W
	% massa							
Metal de base	86,8	6,0	2,3	4,6	0,2	0,1	0,0	0,0
Avanço	87,3	5,6	2,3	4,5	0,1	0,1	0,1	0,0
Retrocesso	87,9	5,8	2,2	3,8	0,1	0,1	0,1	0,0
Zona de mistura	86,8	5,8	2,2	3,9	0,5	0,3	0,2	0,3

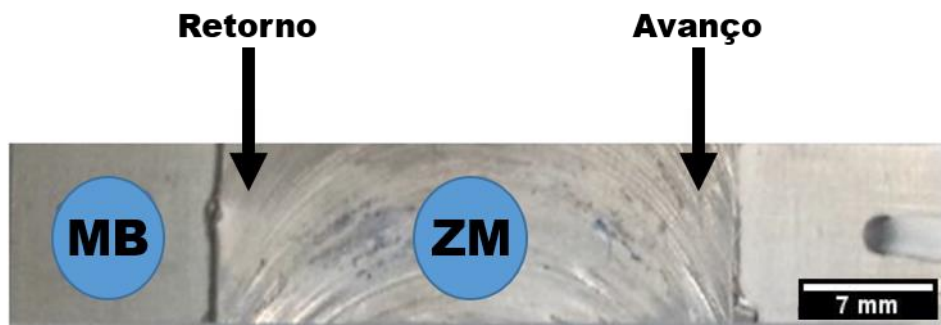
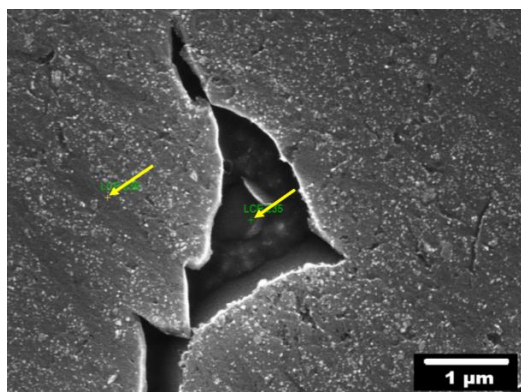


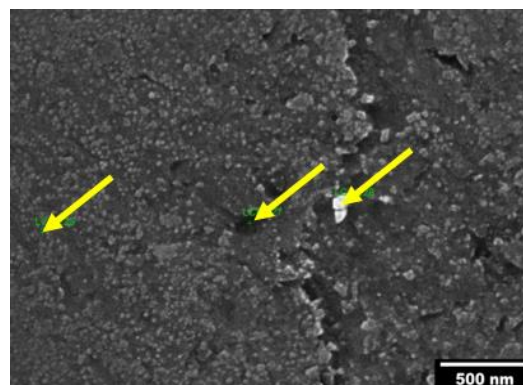
FIGURA III.1 - Corpo de prova e suas distintas regiões afetadas ou não pela soldagem.

TABELA III.2 - Composição química por EDS das distintas regiões do metal de base (MB) após polarização linear em HNO_3 6,0 mol L^{-1} .

Metal de base (MB)	Ti	Al	V	O	Fe	Cr	Ni	W
	% massa							
Dentro do ataque (Transpassivada)	87,6	4,9	3,4	3,7	0,2	0,1	0,1	0,0
Fora do ataque (Transpassivada)	85,0	4,9	5,6	4,1	0,4	0,0	0,0	0,0
Matriz compacta (Passivada)	89,1	6,3	1,2	3,3	0,0	0,1	0,0	0,0
Furo (Passivada)	89,8	5,8	1,3	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Branco (Passivada)	86,9	5,8	1,3	5,80	0,0	0,1	0,1	0,0



a)

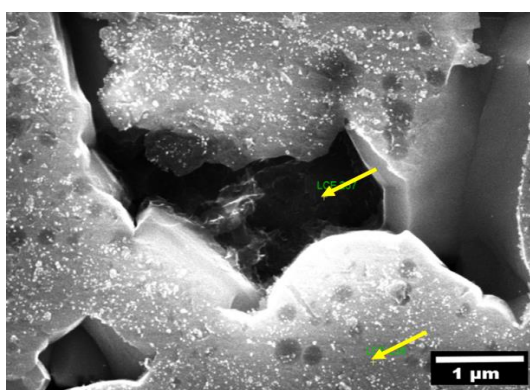


b)

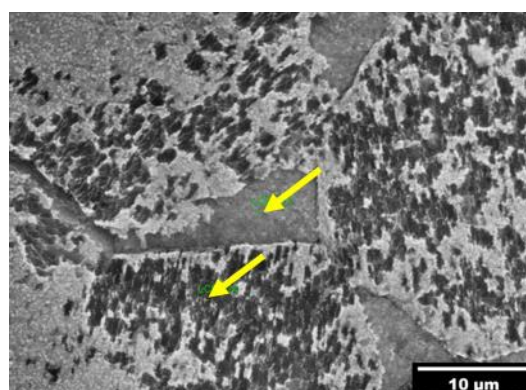
FIGURA III.2 - Micrografias da região de MB após o ensaio de polarização linear em HNO_3 6,0 mol L^{-1} : a) acima do potencial de transpassivação (3,00 V vs. E_{ca}); b) início do potencial de passivação (1,00 V vs. E_{ca}).

TABELA III.3 - Composição química por EDS das distintas regiões do MB após polarização linear em HNO_3 11,5 mol L^{-1} .

Metal de base (MB)	Ti	Al	V	O	Fe	Cr	Ni	W
	% massa							
Dentro do ataque (Transpassivada)	90,8	5,1	2,5	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0
Fora do ataque (Transpassivada)	88,3	6,0	1,2	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Dentro do ataque (Passivada)	87,3	5,4	2,7	4,5	0,1	0,0	0,0	0,0
Fora do ataque (Passivada)	80,3	3,7	9,8	5,2	0,9	0,0	0,1	0,0



a)

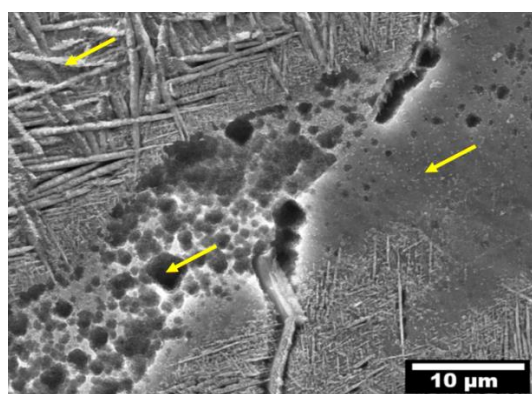


b)

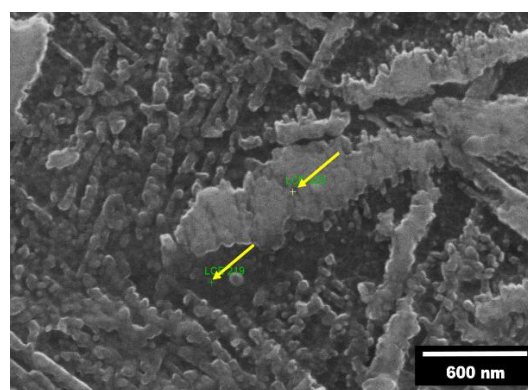
FIGURA III.3 - Micrografias da região de MB após o ensaio de polarização linear em HNO_3 11,5 mol L^{-1} : a) acima do potencial de transpassivação (3,00 V vs. E_{ca}); b) início do potencial de passivação (1,00 V vs. E_{ca}).

TABELA C.4 - Composição química por EDS das distintas regiões da zona de mistura (ZM) após polarização linear em HNO_3 6,0 mol L^{-1} .

Zona de mistura	Ti	Al	V	O	Fe	Cr	Ni	W
	% massa							
Matriz compacta (Transpassivada)	84,0	5,3	2,2	3,3	3,7	1,1	0,3	0,1
Lamelas (Transpassivada)	83,6	5,5	1,9	7,5	1,1	0,1	0,2	0,1
Furo (Transpassivada)	84,8	5,2	2,3	2,0	3,90	1,4	0,2	0,2
Dentro da lamela (passivada)	85,1	5,6	2,0	4,0	2,3	0,7	0,2	0,1
Fora da lamela (Passivada)	85,8	5,6	2,0	3,2	2,4	0,7	0,2	0,1



a)

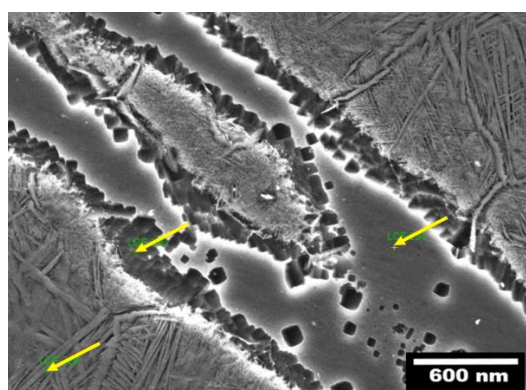


b)

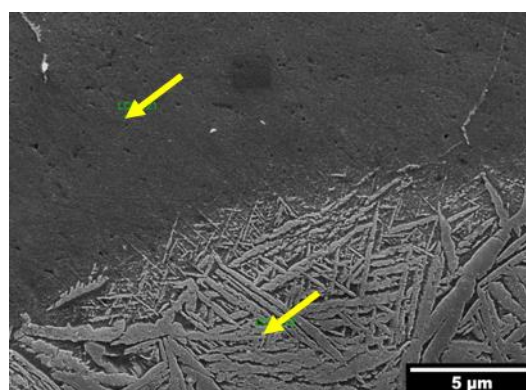
FIGURA C.4 - Micrografias da região da zona de mistura (ZM) após o ensaio de polarização linear em HNO_3 6,0 mol L^{-1} : a) acima do potencial de transpassivação (3,00 V vs. E_{ca}); b) início do potencial de passivação (1,00 V vs. E_{ca}).

TABELA III.5 - Composição química por EDS da distintas regiões da zona de mistura (ZM) após polarização linear em HNO_3 11,5 mol L^{-1} .

Zona de mistura	Ti	Al	V	O	Fe	Cr	Ni	W
	% massa							
Matriz compacta (Transpassivada)	82,4	5,2	2,2	2,4	5,3	1,8	0,5	0,2
Lamelas (Transpassivada)	85,2	5,7	1,6	6,9	0,5	0,0	0,1	0,0
Dentro do ataque (Transpassivada)	82,1	5,3	2,2	5,0	3,7	1,0	0,4	0,3
Dentro do ataque (Passivada)	82,2	5,1	2,2	3,5	4,9	1,6	0,4	0,1
Margens (Passivada)	86,2	5,5	2,2	4,4	1,4	0,1	0,2	0,0



a)



b)

FIGURA III.5 - Micrografias da região da zona de mistura (ZM) após o ensaio de polarização linear em HNO_3 11,5 mol L^{-1} : a) acima do potencial de transpassivação (3,00 V vs. E_{ca}); b) início do potencial de passivação (1,00 V vs. E_{ca}).

APÊNDICE IV

DADOS DE AJUSTE DE IMPEDÂNCIA A PARTIR DO CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO

TABELA IV.1 - Outros dados de ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos ao circuito equivalente da FIGURA 4.21 para a região do MB em HNO_3 6,0 mol L^{-1} .

Elementos e erros	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 11
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$9,33 \times 10^{-1}$	$8,77 \times 10^{-1}$	$9,33 \times 10^{-1}$	$9,02 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$8,31 \times 10^{-1}$	$8,16 \times 10^{-1}$	$7,93 \times 10^{-1}$	$1,28 \times 10^0$
CPE_o ($\text{F s}^{n-1} \text{cm}^{-2}$)	$1,06 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$
Erro (%)	$5,22 \times 10^0$	$1,74 \times 10^1$	$6,61 \times 10^1$	$7,68 \times 10^1$
CPE_o (n)	$1,00 \times 10^0$	$8,21 \times 10^{-1}$	$9,57 \times 10^{-1}$	$9,38 \times 10^{-1}$
Erro (%)	–	$4,80 \times 10^0$	$1,43 \times 10^1$	$1,67 \times 10^1$
CPE_{dc} ($\text{F s}^{n-1} \text{cm}^{-2}$)	$4,42 \times 10^{-5}$	$4,74 \times 10^{-5}$	$4,55 \times 10^{-5}$	$4,55 \times 10^{-5}$
Erro (%)	$2,07 \times 10^{-1}$	$1,87 \times 10^{-1}$	$3,55 \times 10^{-1}$	$4,29 \times 10^{-1}$
CPE_{dc} (n)	$9,38 \times 10^{-1}$	$9,37 \times 10^{-1}$	$9,34 \times 10^{-1}$	$9,31 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$3,75 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-1}$	$5,63 \times 10^{-2}$	$7,40 \times 10^{-2}$
R_{CT} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$3,61 \times 10^4$	$2,45 \times 10^4$	$3,51 \times 10^4$	$2,71 \times 10^4$
Erro (%)	$3,04 \times 10^{-1}$	$5,36 \times 10^{-1}$	$7,50 \times 10^{-1}$	$8,85 \times 10^{-1}$
R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	$1,36 \times 10^5$	$1,43 \times 10^5$	$1,92 \times 10^5$	$1,53 \times 10^5$
Erro (%)	$3,76 \times 10^0$	$2,63 \times 10^0$	$1,51 \times 10^1$	$1,98 \times 10^1$
L (H cm^2)	$3,07 \times 10^6$	$8,26 \times 10^5$	$3,11 \times 10^6$	$2,08 \times 10^6$
Erro (%)	$3,73 \times 10^0$	$5,52 \times 10^0$	$7,11 \times 10^0$	$1,01 \times 10^1$
χ^2	$8,35 \times 10^{-5}$	$4,80 \times 10^{-5}$	$7,08 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-4}$
freq mínima atingida (Hz)	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$

TABELA IV.2 - Outros dados de ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos ao circuito equivalente da FIGURA 4.21 para a região do MB em $11,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Elementos e erros	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	$1,09 \times 10^0$	$1,03 \times 10^0$	$1,12 \times 10^0$
Erro (%)	$6,74 \times 10^{-1}$	$1,13 \times 10^0$	$1,49 \times 10^0$
$CPE_o (F \text{ s}^{n-1} \text{ cm}^{-2})$	$3,90 \times 10^{-2}$	$5,18 \times 10^{-2}$	$2,47 \times 10^{-2}$
Erro (%)	$2,40 \times 10^0$	$3,93 \times 10^0$	$3,70 \times 10^0$
$CPE_o (n)$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$
Erro (%)	–	–	–
$CPE_{dc} (F \text{ s}^{n-1} \text{ cm}^{-2})$	$5,01 \times 10^{-5}$	$5,06 \times 10^{-5}$	$5,14 \times 10^{-5}$
Erro (%)	$2,37 \times 10^{-1}$	$3,92 \times 10^{-1}$	$5,08 \times 10^{-1}$
$CPE_{dc} (n)$	$9,16 \times 10^{-1}$	$9,14 \times 10^{-1}$	$9,12 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$4,10 \times 10^{-2}$	$6,73 \times 10^{-2}$	$8,93 \times 10^{-2}$
$R_{CT} (\Omega \text{ cm}^2)$	$8,40 \times 10^3$	$7,50 \times 10^3$	$8,75 \times 10^3$
Erro (%)	$2,74 \times 10^{-1}$	$4,60 \times 10^{-1}$	$5,17 \times 10^{-1}$
$R_L (\Omega \text{ cm}^2)$	$4,61 \times 10^4$	$3,95 \times 10^4$	$2,57 \times 10^4$
Erro (%)	$1,97 \times 10^0$	$2,55 \times 10^0$	$3,12 \times 10^0$
$L (H \text{ cm}^2)$	$1,90 \times 10^5$	$1,03 \times 10^5$	$2,24 \times 10^5$
Erro (%)	$4,14 \times 10^0$	$6,58 \times 10^0$	$5,41 \times 10^0$
χ^2	$5,85 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-4}$	$2,93 \times 10^{-4}$
freq mínima atingida (Hz)	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$

TABELA IV.3 - Outros dados de ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos ao circuito equivalente da FIGURA 4.21 para a região da zona de mistura (ZM) em HNO_3 6,0 mol L^{-1} .

Elementos e erros	Ensaio 4	Ensaio 6	Ensaio 7
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$8,58 \times 10^{-1}$	$9,43 \times 10^{-1}$	$9,59 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$7,44 \times 10^{-1}$	$5,34 \times 10^{-1}$	$1,08 \times 10^0$
CPE_o ($\text{F s}^{n-1}\text{cm}^{-2}$)	$1,64 \times 10^{-2}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$7,96 \times 10^{-3}$
Erro (%)	$1,16 \times 10^1$	$3,03 \times 10^0$	$9,81 \times 10^0$
CPE_o (n)	$7,05 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^0$	$7,32 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$2,26 \times 10^0$	–	$2,36 \times 10^0$
CPE_{dc} ($\text{F s}^{n-1}\text{cm}^{-2}$)	$5,89 \times 10^{-5}$	$5,84 \times 10^{-5}$	$5,56 \times 10^{-5}$
Erro (%)	$1,69 \times 10^{-1}$	$1,64 \times 10^{-1}$	$2,72 \times 10^{-1}$
CPE_{dc} (n)	$9,31 \times 10^{-1}$	$9,28 \times 10^{-1}$	$9,34 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$7,07 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-1}$
R_{CT} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$2,65 \times 10^4$	$2,72 \times 10^4$	$2,58 \times 10^4$
Erro (%)	$3,88 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-1}$	$6,51 \times 10^{-1}$
R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	$1,19 \times 10^5$	$1,09 \times 10^5$	$1,24 \times 10^5$
Erro (%)	$1,71 \times 10^0$	$1,51 \times 10^0$	$2,68 \times 10^0$
L (H cm^2)	$7,90 \times 10^5$	$9,43 \times 10^5$	$7,18 \times 10^5$
Erro (%)	$3,73 \times 10^0$	$3,24 \times 10^0$	$6,49 \times 10^0$
χ^2	$5,54 \times 10^{-5}$	$4,62 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^{-5}$
freq mínima atingida (Hz)	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$

TABELA IV.4 - Outros dados de ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais ao circuito equivalente da FIGURA 4.21 obtidos para a região da zona de mistura (ZM) em HNO_3 $11,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Elementos e erros	Ensaio 2	Ensaio 4	Ensaio 5
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$1,06 \times 10^0$	$1,02 \times 10^0$	$1,03 \times 10^0$
Erro (%)	$1,16 \times 10^0$	$1,97 \times 10^0$	$1,42 \times 10^0$
CPE_o ($\text{F s}^{n-1}\text{cm}^{-2}$)	$4,13 \times 10^{-2}$	$2,12 \times 10^{-2}$	$5,22 \times 10^{-2}$
Erro (%)	$1,15 \times 10^1$	$1,35 \times 10^1$	$3,89 \times 10^0$
CPE_o (n)	$9,98 \times 10^{-1}$	$8,79 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^0$
Erro (%)	$2,77 \times 10^0$	$3,64 \times 10^0$	–
CPE_{dc} ($\text{F s}^{n-1}\text{cm}^{-2}$)	$6,02 \times 10^{-5}$	$5,71 \times 10^{-5}$	$5,51 \times 10^{-5}$
Erro (%)	$3,86 \times 10^{-1}$	$6,65 \times 10^{-1}$	$4,48 \times 10^{-1}$
CPE_{dc} (n)	$8,86 \times 10^{-1}$	$8,91 \times 10^{-1}$	$8,92 \times 10^{-1}$
Erro (%)	$6,81 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-1}$	$7,86 \times 10^{-2}$
R_{CT} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$5,63 \times 10^3$	$4,71 \times 10^3$	$6,24 \times 10^3$
Erro (%)	$4,31 \times 10^{-1}$	$7,32 \times 10^{-1}$	$4,79 \times 10^{-1}$
R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	$2,29 \times 10^4$	$1,54 \times 10^4$	$2,57 \times 10^4$
Erro (%)	$3,20 \times 10^0$	$5,11 \times 10^0$	$2,56 \times 10^0$
L (H cm^2)	$7,65 \times 10^4$	$4,54 \times 10^4$	$8,52 \times 10^4$
Erro (%)	$4,78 \times 10^0$	$6,27 \times 10^0$	$5,59 \times 10^0$
χ^2	$1,33 \times 10^{-4}$	$3,55 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-3}$
freq mínima atingida (Hz)	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$

APÊNDICE V

**DIMENSÕES E MASSAS INICIAIS DOS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NO
TESTE DE PERDA DE MASSA**

TABELA V.1 - Dimensões e massas iniciais dos corpos de prova para a região do MB.

	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Massa inicial (mm)
MB 1	1,61	9,65	50,14	3,3477
MB 2	1,54	9,69	49,97	3,3040
MB 3	1,53	9,74	49,82	3,3060
MB 4	1,54	9,72	49,68	3,3269
MB 5	1,53	9,66	49,68	3,2585
MB 6	1,28	9,6	49,72	2,8596

TABELA V.2 - Dimensões e massas iniciais dos corpos de prova para a região da junta soldada (MB + ZM).

	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Massa inicial (mm)
MB + ZM 7	1,55	9,73	49,77	3,2580
MB + ZM 8	1,52	9,94	49,75	3,3170
MB + ZM 9	1,52	9,8	49,65	2,2550
MB + ZM 10	1,38	9,67	49,6	2,9594
MB + ZM 11	1,52	9,7	49,62	3,2248
MB + ZM 12	1,52	9,64	49,67	3,2170