

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS
MATERIAIS - PPGEMM

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DE FLUXOS PARA ARCO SUBMERSO

por

EDUARDO BITTENCOURT

Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da
Escola de Engenharia da UFRGS, dentro da Programa de Pós-Gradua-
ção em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

PORTO ALEGRE

1 9 8 7

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DE FLUXOS PARA ARCO SUBMERSO

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de Concentração: Metalurgia de Transformação

por

EDUARDO BITTENCOURT

Engenheiro Mecânico

1 9 8 7

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Metalurgia de Transformação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Guerra Machado, UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ivan Guerra Machado, UFRGS

Prof. Dr. Arno Müller, UFRGS

Prof. Dr. Francisco José Kiss, UFRGS

Prof. M.Sc. Almir M. Quites, UFSC

Prof. Dr. Ivan Guerra Machado

Coordenador do PPGEMM

RESUMO

O maior objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da composição dos fluxos para arco submerso sobre algumas importantes características de um metal de solda ferrítico, como composição química, microestrutura, propriedades mecânicas e geometria do cordão. Para realizar tal pesquisa, vinte oito fluxos aglomerados foram elaborados de compostos de pureza comercial e utilizados em soldagens ao arco submerso, mantendo constante todas as demais condições de soldagem.

Houve uma notável influência da composição química e do índice de basicidade dos fluxos sobre os níveis de oxigênio, silício e manganês do metal de solda.

Um modelo termodinâmico, baseado no conceito de potencial de oxigênio, foi proposto para explicar as reações gás-meta-es-cória ocorrendo durante a soldagem. Este modelo mostrou-se usável para as reações entre silício, oxigênio e carbono, permitindo um melhor entendimento das mesmas.

A composição química do metal de solda pôde ser relacionada a sua microestrutura, através de metalografia quantitativa. Foi observado que oxigênio, silício, manganês e titânio têm grande influência sobre ela. A fase mais tenaz encontrada foi a ferrita acicular.

A respeito da geometria do cordão, a sílica mostrou o efeito mais forte, com os outros compostos influenciando somente o acabamento do cordão soldado.

ABSTRACT

The main aim of this work, was to study the submerged arc welding flux composition effect on some important ferritic weld metal factors, such as chemical composition, microstructure, mechanical properties and bead geometry. To carry out this research, twenty eight agglomerated fluxes were laboratory - made from commercial pure compounds, and used for submerged arc weldings, keeping unchanged other conditions.

It was noticed a remarkable flux composition influence on the weld metal oxygen, silicon and manganese levels, as well as its relationship with the flux basicity index.

Based upon the oxygen potential concept, a thermodynamic model was proposed to explain the gas-metal-slag reactions occurring during welding. This model was shown to be useful to understand reactions among silicon, oxygen and carbon.

The weld metal chemical composition could be related to its microstructure, through quantitative metallography. Also, it was noticed that oxygen, silicon, manganese and titanium have great influence on it, being acicular ferrite the most tough phase.

Concerning the weld bead geometry, silica has shown the most strong effect, with the others influencing only the weld bead finishing.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ivan Guerra Machado, pela orientação e confiança depositada durante a execução do trabalho.

À CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro.

Ao SENAI, na pessoa do Prof. Virgílio de Mello Feijó, pela cessão de equipamento de usinagem; à Aços Finos Piratini S.A., nas pessoas do Eng^o Frederico Jorge Vucetic e do técnico Pedro Albert, pela execução das análises químicas; à ESAB, na pessoa do Eng^o Mário Cenni, pela doação de parte dos compostos químicos utilizados e à Mineração Santa Catarina Ltda., na pessoa do Eng^o Benjamin Carvalho, pela doação da flourita.

Ao Prof. Dr. Antônio César Villela, pelas frutíferas trocas de idéias e ao Prof. Nestor Heck, pelo auxílio e realização das análises termogravimétricas.

Aos funcionários Antônio C. A. Araújo, Juarês V. dos Santos, Luís M. Zaniratti e Susi Mari P. Marques pela amizade e vital auxílio prestado.

Aos demais professores, funcionários e colegas da Escola de Engenharia que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

À Janise, Cacildo e Edith

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>2</u>	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	3
<u>2.1</u>	<u>O PROCESSO DE SOLDAGEM AO ARCO SUBMERSO</u>	3
<u>2.2</u>	<u>CLASSIFICAÇÃO DOS FLUXOS PARA ARCO SUBMERSO</u>	4
<u>2.3</u>	<u>PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FLUXOS</u>	5
<u>2.3.1</u>	<u>Ponto de fusão do fluxo</u>	6
<u>2.3.2</u>	<u>Viscosidade</u>	7
<u>2.3.3</u>	<u>Tensão superficial</u>	8
<u>2.3.4</u>	<u>Granulação do fluxo</u>	8
<u>2.4</u>	<u>MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO METAL DE SOLDA FERRÍTICO</u>	9
<u>2.4.1</u>	<u>Efeitos do silício</u>	11
<u>2.4.2</u>	<u>Efeitos do manganês</u>	12
<u>2.4.3</u>	<u>Efeitos do oxigênio</u>	13
<u>2.4.4</u>	<u>Efeitos do carbono</u>	15
<u>2.4.5</u>	<u>Efeitos do titânio</u>	15
<u>2.5</u>	<u>REAÇÕES QUÍMICAS ENTRE GÁS-METAL-ESCÓRIA DURANTE A SOLDAGEM</u>	16
<u>2.5.1</u>	<u>Regiões onde ocorrem as reações</u>	16
<u>2.5.1.1</u>	<u>Reações que ocorrem junto ao arco.</u>	17
<u>2.5.1.2</u>	<u>Reações que ocorrem na poça de fusão</u>	19
<u>2.5.2</u>	<u>Equilíbrio nas reações metal-escória</u>	21
<u>2.5.3</u>	<u>Índice de basicidade e potencial de oxigênio</u>	22
<u>3</u>	<u>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS</u>	25

<u>3.1</u>	EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES DE SOLDAGEM	25
<u>3.2</u>	FLUXOS	25
<u>3.3</u>	OBSERVAÇÕES PRELIMINARES	28
<u>3.4</u>	ANÁLISES QUÍMICAS	29
<u>3.5</u>	ANÁLISES METALOGRÁFICAS	30
<u>3.6</u>	ENSAIOS MECÂNICOS	31
<u>3.7</u>	CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DO CORDÃO SOLDADO E RENDIMENTO DO FLUXO	32
<u>3.8</u>	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FLUXOS	32
<u>4</u>	<u>ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</u>	34
<u>4.1</u>	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METAL DE SOLDA	34
<u>4.1.1</u>	Teoria	34
<u>4.1.1.1</u>	o elemento X está presente no flu- xo com seu óxido correspondente XO.	36
<u>4.1.1.2</u>	O elemento X não existe no fluxo..	37
<u>4.1.2</u>	<u>Cálculos das temperaturas efetivas de equi- líbrio e potenciais de oxigênio</u>	37
<u>4.1.3</u>	<u>Aplicação da teoria e interpretação dos re- sultados</u>	38
<u>4.1.3.1</u>	Reações com o oxigênio	39
<u>4.1.3.2</u>	Reações com o silício	42
<u>4.1.3.3</u>	Reações com o manganês	44
<u>4.1.3.4</u>	Reações com o carbono	45
<u>4.1.3.5</u>	Reações com o titânio	47
<u>4.1.3.6</u>	Reações com o fósforo	48
<u>4.1.3.7</u>	Reações com o enxofre	48
<u>4.2</u>	MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS	49
<u>4.2.1</u>	<u>Observações preliminares</u>	49
<u>4.2.2</u>	<u>Efeito da composição química do metal de solda sobre sua microestrutura</u>	50

4.2.2.1	Efeito da relação Mn/Si	50
4.2.2.2	Efeito do oxigênio	52
4.2.2.3	Efeito do titânio	53
4.2.3	Propriedades mecânicas do metal de solda .	54
4.2.3.1	Tenacidade	54
4.2.3.2	Dureza	55
4.2.4	Outras relações	56
4.3	CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DO CORDÃO SOLDADO ..	56
4.3.1	Penetração	57
4.3.2	Reforço do cordão	58
4.4	RENDIMENTO DO FLUXO	58
4.5	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	59
5	CONCLUSÕES	61
5.1	QUANTO À COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METAL DE SOLDA ...	61
5.2	QUANTO ÀS REAÇÕES QUÍMICAS	62
5.3	QUANTO À MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS.	63
5.4	QUANTO À ESCÓRIA E FORMA DO CORDÃO	64
5.5	QUANTO ÀS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	65
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	67
7	BIBLIOGRAFIA	69
ANEXO I	159
ANEXO II	161
ANEXO III	169

ÍNDICE DE TABELAS

<u>Tabela 1:</u>	Denominação das microestruturas secundárias em um metal de solda ferrítico	77
<u>Tabela 2:</u>	Análise química do aço utilizado como eletrodo	78
<u>Tabela 3:</u>	Análise química do aço utilizado como metal base	78
<u>Tabela 4:</u>	Composição química dos fluxos utilizados em % em peso	79
<u>Tabela 5:</u>	Composição química dos fluxos utilizados em fração molar	80
<u>Tabela 6:</u>	Observações realizadas quanto ao aspecto do cordão, escória e luminosidade durante a soldagem	81
<u>Tabela 7:</u>	Composição química do metal de solda em % em peso	82
<u>Tabela 8:</u>	Diluição no metal de solda	83
<u>Tabela 9:</u>	Fração volumétrica dos microconstituintes presentes no metal de solda	84
<u>Tabela 10:</u>	Resultados do ensaio de dureza HV 10 no metal de solda	85
<u>Tabela 11:</u>	Média e desvio padrão dos resultados do ensaio Charpy-V (joules) nas temperaturas de -30, 0 e 25°C, para o metal de solda	86
<u>Tabela 12:</u>	Características geométricas do cordão soldado e rendimento do fluxo	87
<u>Tabela 13:</u>	Valores de PO na T _{Si} e valores de atividade para o MnO e SiO ₂ na temperatura de 1850°C (2123K)	88
<u>Tabela 14:</u>	Valores de PO na Temperatura T _{Mn}	89
<u>Tabela 15:</u>	Média dos valores de PO, calculada das tabelas 13 e 14	90
<u>Tabela 16:</u>	Valores de PO na temperatura de 1850°C (2123K). Também é fornecida a média destes valores	90
<u>Tabela 17:</u>	Relação Mn/Si da análise química do metal de solda	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1:	Produção de uma solda por arco submerso	92
Figura 2.2:	Aspecto típico da poça de fusão no processo arco submerso e do Fluxo de metal no interior da mesma	93
Figura 2.3:	Taxa de transferência de gotas no processo arco submerso	94
Figura 2.4:	Unidade básica das escórias à base de sílica (tetraedro de sílica)	95
Figura 2.5:	Disposição dos átomos na sílica sólida	96
Figura 2.6:	Seção transversal de um cordão soldado, expondo as tensões interfaciais que atuam sobre o mesmo	97
Figura 2.7:	Relação entre o nível de oxigênio no metal de solda e o IB do fluxo	98
Figura 2.8:	Diagrama de Ellingham	99
Figura 3.1:	Equipamento de soldagem ao arco submerso utilizado	100
Figura 3.2:	Junta utilizada na soldagem e posição de retirada de corpos de prova para análise química, metalografia e ensaio de impacto Charpy.	101
Figura 3.3:	Aspecto típico exibido pelos fluxos experimentais	102
Figura 3.4:	(a) perda em peso (%) do composto $CaCO_3$ dos fluxos e (b) do composto CaO	103
Figura 3.5:	Tipos de acabamento superficial encontrados nas soldas realizadas	104
Figura 3.6:	Aspecto típico das escórias em cada um dos diferentes sistemas químicos estudados	105
Figura 3.7:	Macrografia caracterizando o defeito encontrado nas soldas A3, C3, F4 e F7	106
Figura 3.8:	Erro estatístico na proporção do microconstituente, como uma função do número total de pontos contados	107
Figura 3.9:	Normalização das estruturas encontradas nas soldas analisadas (nital 2%; X 500)	108
Figura 3.10:	Região hachurada exhibe a zona da seção transversal da solda a partir da qual foi realizada a contagem da microestrutura	109

<u>Figura 3.11:</u>	Macrografia e impressões de dureza numa macrografia típica	110
<u>Figura 3.12:</u>	Definição de algumas características geométricas do cordão soldado: L-largura do cordão; θ -ângulo de molhamento do cordão; H - altura do reforço do cordão; P-penetração .	111
<u>Figura 4.1:</u>	Esquema do diagrama de Ellingham, exibindo o PO quando existe equilíbrio na interface metal-escória	112
<u>Figura 4.2:</u>	Situações de não equilíbrio na interface metal-escória: (a) YO reduz XO da escória para o metal; (b) XO reduz YO da escória para o metal	113
<u>Figura 4.3:</u>	Relação do IB do fluxo com o oxigênio do metal de solda em fluxos não carbonatados e sem MnO	114
<u>Figura 4.4:</u>	Relação do IB do fluxo com o oxigênio do metal de solda em fluxos carbonatados (B) e com MnO (F)	115
<u>Figura 4.5:</u>	Efeito da adição de MnO no fluxo sobre o oxigênio do metal de solda	116
<u>Figura 4.6:</u>	Relação entre o nível de oxigênio do metal de solda e o PO médio (tabela 15)	117
<u>Figura 4.7:</u>	Efeito do aumento da pCO na linha da reação C-CO do diagrama de Ellingham	118
<u>Figura 4.8:</u>	Aumento na pCO (calculada) com o teor de CaCO ₃ dos fluxos B3, B6 e B7	118
<u>Figura 4.9:</u>	Relação entre o oxigênio do metal de solda e o PO _{medido} ^{2123K} (tabela 16)	119
<u>Figura 4.10:</u>	Relação entre o IB do fluxo e o ganho de silício pelo metal de solda (ΔSi)	120
<u>Figura 4.11:</u>	Relação entre ΔSi e o teor de TiO ₂ do fluxo	121
<u>Figura 4.12:</u>	Relação entre ΔSi e PO. Figura válida para os fluxos dos sistema A, C e D	122
<u>Figura 4.13:</u>	Relação entre ΔSi e PO nos fluxos do sistema B: (a) com correção da pCO para alto CaCO ₃ e (b) sem correção	123
<u>Figura 4.14:</u>	Estabilidade relativa dos óxidos na interface metal-escória: (a) no caso dos fluxos F2 e F3; (b) no caso dos fluxos F5 e F6 ...	124
<u>Figura 4.15:</u>	Relação entre ΔSi e PO nos fluxos do sistema F	125

<u>Figura 4.16:</u>	Relação entre IB e $-\Delta\text{Mn}$ (a) nos sistemas A e B e (b) nos sistemas C, D, E e F	126
<u>Figura 4.17:</u>	Relação entre $-\Delta\text{Mn}$ e o PO médio (tabela 15) para os fluxos sem MnO	127
<u>Figura 4.18:</u>	Relação entre $-\Delta\text{Mn}$ e o PO^{Mn} nos fluxos F ...	128
<u>Figura 4.19:</u>	Nível teórico de carbono em equilíbrio para a reação $\text{Si} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 2\text{C}$, supondo %Si = 0,24 e a atividade do SiO_2 unitária, a diferentes pCO	129
<u>Figura 4.20:</u>	Relação entre IB e $-\Delta\text{C}$ em fluxos não carbonatados	130
<u>Figura 4.21:</u>	Relação entre $-\Delta\text{C}$ e o PO médio (tabela 15), em fluxos não carbonatados	131
<u>Figura 4.22:</u>	Relação entre o IB e $-\Delta\text{C}$ em fluxos carbonatados	132
<u>Figura 4.23:</u>	Variação da relação de redução do titânio com o IB	133
<u>Figura 4.24:</u>	Relação entre o IB do fluxo e ΔP	134
<u>Figura 4.25:</u>	Relação entre PO médio (tabela 15) e ΔP	135
<u>Figura 4.26:</u>	Microestruturas típicas encontradas nas soldas (a) A3 e (b) B7 (nital 2 %; X 200)	136
<u>Figura 4.27:</u>	Microestruturas típicas encontradas nas soldas (a) A2 e (b) C4 (nital 2 %; X 200)	137
<u>Figura 4.28:</u>	Microestruturas típicas encontradas nas soldas (a) E1 e (b) E2 (nital 2 %; X 200)	138
<u>Figura 4.29:</u>	Microestrutura típica nas soldas do sistema F. Em (a) microestrutura da solda F2 e em (b) da solda F4 (nital 2 %; X 200)	139
<u>Figura 4.30:</u>	Efeito da relação Mn/Si do metal de solda sobre a fração volumétrica de (a) ferrita acicular, ferrita com MAC e (b) ferrita primária, em soldas com níveis de oxigênio inferiores a 300 ppm e sem titânio	140
<u>Figura 4.31:</u>	(a,b) Idem às figuras 4.30 (a,b), só que agora válidas para níveis de oxigênio no metal de solda maiores que 300 ppm	141
<u>Figura 4.32:</u>	Influência do oxigênio do metal de solda sobre a fração volumétrica de (a) ferrita acicular, ferrita com MAC e (b) ferrita primária para relações Mn/Si menores que 4 e sem titânio no metal de solda	142

<u>Figura 4.33:</u>	Efeito do oxigênio sobre a fração volumétrica de (a) ferrita com MAC, (b) ferrita primária e (c) ferrita acicular, para relações Mn/Si maiores que cinco e sem titânio no metal de solda	143
<u>Figura 4.34:</u>	Efeito da porcentagem de titânio do metal de solda, sobre a fração volumétrica de (a) ferrita acicular, ferrita com MAC e (b) ferrita primária, nas soldas do sistema químico E .	145
<u>Figura 4.35:</u>	Efeito da fração volumétrica de ferrita primária sobre a tenacidade, nas temperaturas de (a) -30 e (b) 0°C. Válido para soldas com menos que 5% de ferrita acicular	146
<u>Figura 4.36:</u>	Efeito do oxigênio do metal de solda sobre a tenacidade, nas temperaturas de (a) 25 e (b) 0°C	147
<u>Figura 4.37:</u>	Efeito da ferrita acicular sobre a tenacidade, nas temperaturas de (a) -30, (b) 0°C e (c) 25°C	148
<u>Figura 4.38:</u>	Comparação entre a fração volumétrica de ferrita primária e o teor de CaO no fluxo para os sistemas químicos (a) A e (b) B ...	150
<u>Figura 4.39:</u>	Comparação entre a fração volumétrica de ferrita acicular e o teor de CaO no fluxo para os sistemas químicos A e B	151
<u>Figura 4.40:</u>	Efeito da adição de MgO sobre a fração volumétrica de (a) ferrita primária e (b) ferrita acicular, no sistema químico C	152
<u>Figura 4.41:</u>	Diminuição na penetração do cordão soldado com o aumento na quantidade de rutilo (TiO ₂) no fluxo	153
<u>Figura 4.42:</u>	Relação entre a largura do cordão e o teor de sílica do fluxo	154
<u>Figura 4.43:</u>	Comparação entre a relação largura/penetração do cordão e o teor de sílica do fluxo .	155
<u>Figura 4.44:</u>	Comparação entre a relação peso de escória/peso de metal depositado e largura do cordão de solda	156
<u>Figura 4.45:</u>	Análise térmica diferencial de alguns dos fluxos analisados	157
<u>Figura 4.46:</u>	Perda em peso (%) apresentada por alguns fluxos	158
<u>Figura II.a:</u>	Diagrama de isoatividade para a sílica na temperatura de 1850 °C, utilizado na estimativa da atividade da sílica nos sistemas A	

	e B para MgSiO_2 menor que 0,3	163
<u>Figura II.b:</u>	Relação entre a atividade da sílica e sua fração molar a 1850 °C, para escórias à base de MgO-SiO_2 . Utilizado na estimativa de atividades da sílica no sistema químico C .	164
<u>Figura II.c:</u>	Diagrama de isoatividade para a sílica na temperatura de 1850 °C, utilizado na estimativa da atividade da sílica no sistema D.	165
<u>Figura II.d:</u>	Diagrama de isoatividade para a sílica na temperatura de 1850 °C, utilizado na estimativa da atividade da sílica no sistema F.	166
<u>Figura II.e:</u>	Diagrama de isoatividade para o MnO na temperatura de 1850 °C, utilizado na estimativa da atividade do MnO no sistema F	167
<u>Figura II.f:</u>	Relação entre a atividade da sílica e sua fração molar a 1900 °C, para escórias à base de CaO-SiO_2 . Utilizado na estimativa de atividades da sílica nos sistemas A e B para MgSiO_2 maior que 0,4	168

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{XO}	: atividade do óxido genérico XO
AC	: ferrita com MAC alinhado
AF	: ferrita acicular
ATG	: análise termogravimétrica
cdp	: corpo de prova
CCT	: continuous cooling transformation (transformação em resfriamento contínuo)
δ	: desregistro ou desencontro entre reticulados do substrato e fase nucleada
Δ	: diferença entre o valor obtido da análise química para um dado elemento e o seu valor médio, correspondente à mistura entre eletrodo e metal base
γ^l	: tensão interfacial que atua entre o metal de solda líquido e a escória líquida
γ^m	: tensão interfacial que atua entre o metal base sólido e o metal de solda líquido
γ^s	: tensão interfacial que atua entre o metal base sólido e a escória líquida
ΔG_X	: energia livre de formação de um óxido com o elemento X genérico
F	: ferrita primária
FC	: agregado ferrita-carbeto
H	: altura do reforço do cordão soldado
I	: corrente de soldagem
IB	: índice de basicidade
IIW	: International Institute of Welding
K	: Kelvin ou constante de equilíbrio
L	: largura do reforço do cordão soldado
M	: martensita
MAC	: martensita, austenita ou carbeto
N	: fração molar

P	:	penetração do cordão
p_{CO}	:	pressão parcial de monóxido de carbono
p_{O_2}	:	pressão parcial de oxigênio
PO	:	potencial de oxigênio
PO^X	:	potencial de oxigênio calculado para a reação com o elemento genérico X
PO médio	:	potencial de oxigênio médio
$PO_{médio}^{2123 K}$:	potencial de oxigênio médio calculado a uma temperatura de 2123 K
R	:	constante universal dos gases (1,987 cal/mol K)
v	:	velocidade de soldagem
T	:	temperatura
TEE	:	temperatura efetiva de equilíbrio
T_X	:	temperatura efetiva de equilíbrio para a reação com o elemento genérico X
θ	:	ângulo de molhamento do cordão de solda na chapa
U	:	tensão de soldagem
X, Y	:	elementos químicos quaisquer
\underline{X}	:	elemento químico dissolvido no ferro (estado padrão 1 % em peso)
X_m	:	composição média do elemento químico X entre eletrodo e metal base
XO, YO	:	óxidos quaisquer

1 INTRODUÇÃO

O processo de soldagem ao arco submerso caracteriza-se por utilizar elevada corrente ou energia de soldagem, o que habilita-o para aplicação em soldas de chapas espessas e com alta penetração /1/. Até a década de 60, era associado às soldas efetuadas pelo processo, uma baixa tenacidade, atribuída, justamente, a esta característica de alta energia inerente ao mesmo, que induzia a formação de uma microestrutura grosseira na junta soldada /2/. Nesta mesma década, com o desenvolvimento de novos fluxos para arco submerso, alguns autores /3/ chegaram à conclusão que, dependendo dos compostos químicos presentes no mesmo, era possível a obtenção de um metal de solda tenaz, mesmo com relativamente altas energias de soldagem, devido à influência que aqueles exerceriam sobre composição química e microestrutura do metal de solda. A partir de então, a ascendência da formulação dos fluxos sobre características diversas do metal de solda, notadamente sua microestrutura, passou a ser investigada com mais cuidado. Este fato acelerou-se, ainda, com o desenvolvimento de aços de alta resistência mecânica, onde a necessidade de uma microestrutura controlada no metal de solda era maior para que resultasse uma menor perda possível nas propriedades do metal. No entanto, muitas contradições existem e o conhecimento científico sobre o assunto encontra-se, ainda atualmente, muito limitado.

Objetivamos, em nosso trabalho, estudar a influência que certos compostos do fluxo exercem sobre a composição química do metal de solda e investigar meios de preven-la, partindo do conhecimento da composição química do fluxo, do metal base e do

eletrodo. Pretendemos, também, conhecer mais precisamente como esta composição do metal de solda correlaciona-se com microestrutura e esta com propriedades mecânicas.

Utilizamos, em toda parte experimental do estudo, um único tipo de metal base (aço carbono/manganês baixa liga), mesmo tipo de eletrodo, de junta e mesmas condições de soldagem. Isto permitiu-nos isolar a influência do fluxo sobre o metal de solda, pois a formulação do mesmo foi a única variável em estudo.

Esperamos que a continuidade deste estudo, em trabalhos futuros, permita o desenvolvimento de uma tecnologia nacional sobre o assunto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PROCESSO DE SOLDAGEM AO ARCO SUBMERSO

Por definição /1,4/, a soldagem ao arco submerso é um processo no qual a fusão do metal é obtida através do aquecimento por um arco elétrico ou arcos elétricos, entre a peça de trabalho e o(s) eletrodo(s). A soldagem é protegida por uma camada de material granular fusível, denominado fluxo, depositado sobre a área de soldagem. O metal de adição é obtido do(s) eletrodo(s) e, eventualmente, também do fluxo.

A produção de uma solda por arco submerso é exibida na figura 2.1. O arco forma-se na ponta do eletrodo que está inserido no fluxo, levando o metal base, o eletrodo e o fluxo imediatamente adjacentes ao arco, à fusão. Esta mistura líquida dará origem à poça de fusão. O eletrodo avança, mecanicamente, na direção de soldagem e é alimentado no sentido do arco. O fluxo não fundido pode ser reutilizado.

A figura 2.2 ilustra uma seção longitudinal típica da poça de fusão no processo ao arco submerso e, também, o fluxo de metal no interior da mesma, segundo LANCASTER /5/. É formada uma depressão na frente da poça pelo jato de plasma do arco. O metal que é fundido nesta região flui para trás e, a seguir, retorna ao longo da superfície da poça. A velocidade interna do fluxo de metal dentro da poça foi estimada /5/ ser na ordem de 10^2 vezes a velocidade de soldagem. Em torno do arco, forma-se uma cavidade pulsante, também denominada "caverna".

Na figura 2.3 é mostrado a taxa de transferência de gotas do eletrodo para o metal de solda em função da corrente.

A transferência de metal no processo, pode dar-se por curto-circuito, a baixas correntes de soldagem ou por vôo livre, a elevadas correntes /6/. Neste caso, as gotas de metal destacadas da ponta do eletrodo, podem ser projetadas /5/ ao longo do arco ou junto às paredes de fluxo fundido que rodeiam o mesmo.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS FLUXOS PARA ARCO SUBMERSO

A American Welding Society (AWS) classifica os fluxos para arco submerso pelas propriedades mecânicas do metal de solda depositado com o fluxo, em conjunto com um dado arame. Esta classificação interessa apenas ao projetista, pois nada menciona a respeito da natureza dos fluxos. O International Institute of Welding (IIW), fez uma tentativa de classificá-los quanto a sua composição química /7/.

Os fluxos são, ainda, classificados quanto ao processo de elaboração, em dois tipos principais /1,4/:

a) Fundidos: Os compostos que constituirão o fluxo, são misturados a seco e, a seguir, fundidos num forno elétrico a uma temperatura que varia de 1500 a 1700°C. Após a fusão, o líquido é resfriado em água ou vazado sobre uma placa refrigerada, resultando um material vítreo. Este material é quebrado e peneirado para a seleção do tamanho ideal das partículas.

b) Aglomerados: Os compostos são, novamente, misturados a seco. Em seguida, é adicionado silicato de sódio ou potássio na forma líquida, que agirá como elemento ligante das partículas. A mistura é então pelletizada, seca (em geral a uma temperatura inferior a 800°C) e peneirada para a seleção do tamanho das partículas.

As maiores vantagens dos fluxos fundidos são sua maior homogeneidade química e o fato de não serem higroscópicos. Como

desvantagem, destaca-se a impossibilidade da adição de desoxidantes e ferro-ligas, em função das altas temperaturas envolvidas no seu processamento. Já os aglomerados, permitem o uso de desoxidantes metálicos e ferro-ligas devido às menores temperaturas envolvidas. Têm, em geral, melhor destacabilidade de escória e demandam relativamente pouco investimento em capital para sua elaboração, por dispensarem forno elétrico. Suas desvantagens são a falta de homogeneidade na composição química e serem higroscópicos /1,4/. Também é associada uma menor atividade de oxigênio nos fluxos fundidos que nos aglomerados de mesma composição, pois a atividade dos óxidos presentes no fluxo do primeiro caso é menor /8/.

2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FLUXOS

Quando um fluxo é formulado, ele não pode ter uma composição arbitrária devido a certas propriedades físicas que o mesmo necessariamente deve possuir. Tais propriedades podem afetar a efetividade da proteção do metal de solda, a geometria do cordão, velocidade e corrente de soldagem /9-11/.

Muitas das propriedades físicas são função da estrutura da escória que, no caso dos fluxos para arco submerso, é geralmente à base de silicatos e/ou aluminatos. A unidade básica desta estrutura, no caso da sílica, é tetraédrica, composta de um cátion silício (Si^{4+}) compartilhado por quatro ânions oxigênio (O^{2-}) /12,13/ como na figura 2.4. Os tetraedros ligam-se intensamente uns aos outros pelo vértice, segundo a figura 2.5. O alumínio se parece muito com o silício, podendo substituí-lo no centro dos tetraedros. As escórias ricas em sílica têm uma fraca tendência à cristalização, vitrificando no resfriamento rápido.

Elementos como o silício, que formam fortes ligações com o íon oxigênio, geram óxidos denominados ácidos /12-14/. Devido à natureza destas ligações, mesmo acima do ponto de fusão da sílica, grandes íons estão presentes no fundido, o que torna elevada a viscosidade da sílica fundida /12,13/. Elementos alcalinos ligam-se fracamente aos íons oxigênio, formando os óxidos denominados básicos /12-14/. A introdução destes óxidos na rede do silicato resulta numa redução da viscosidade do fundido, pois eles liberam íons oxigênio capazes de despolimerizar a cadeia do silicato, pelo rompimento de ligações /12,13/.

No estudo sobre escórias é comum o uso do termo "basicidade". Este consiste numa relação aproximada entre óxidos básicos e ácidos, sobre a qual voltaremos a mencionar adiante.

Abaixo discutiremos somente sobre algumas propriedades físicas dos fluxos, que julgamos de maior interesse dentro do contexto deste trabalho.

2.3.1 Ponto de fusão do fluxo

O ponto de fusão de um fluxo pode ser estimado através de diagramas binários e ternários. É importante que a escória permaneça fundida até que o metal de solda esteja solidificado, para que ocorra uma perfeita proteção do metal pela escória e uma boa aparência do cordão soldado /4,17,18/. Os diagramas de equilíbrio para composições mais simples podem ser facilmente encontrados na literatura /4,19,20/. Entretanto, dados de sistemas que incluam a fluorita (CaF_2) nem tanto, à exceção do trabalho de MILLS e KEENE /21/.

Embora a literatura recomende o uso de fluxos de ponto de

fusão mais elevado para aplicação em alta corrente de soldagem, fluxos comerciais, em geral, não apresentam tal característica /9/. Conforme LUD et alii /22,23/, devem ser evitadas composições de fluxos que encontram-se em regiões de dois líquidos dos diagramas de equilíbrio.

2.3.2 Viscosidade

A viscosidade do fluxo fundido deve ser alta o suficiente para evitar permeabilidade aos gases atmosféricos e não permitir que o fluxo seja ejetado da poça de fusão por ação do jato de plasma do arco. A viscosidade deve, também, ser baixa o necessário para permitir a saída de gases da poça de fusão, evitando marcas de bolhas na superfície do cordão /1,11,17,24,25/. A viscosidade pode interferir na cinética das reações e, como consequência, na composição final do metal de solda /8,24/. Outros autores /11,26/ argumentaram que a viscosidade também pode interferir na geometria do perfil do cordão soldado. Ou seja, num fluxo com alta viscosidade, a escória tenderia a confinar a poça de fusão, aumentando com isto o aporte térmico por unidade de área, o que poderia aumentar a penetração do cordão. Porém, a variação na viscosidade, como resultado de mudanças na composição do fluxo, foi questionada ser significativa para tanto /9, 24,27/.

Existe muita controvérsia, na literatura, sobre o efeito dos compostos do fluxo na viscosidade do mesmo. Por exemplo, embora o CaO seja conhecido como forte agente despolimerizante das escórias e por isto forte redutor da sua viscosidade /16/, OLSON e FERRERA /24/ observaram haver um aumento de viscosidade com a adição de CaO ao fundido $MnO-SiO_2$. No sistema $MnO-FeO-SiO_2$,

SCHWEMMER et alii /11/ observaram que a substituição crescente de MnO por FeO resultou num aumento de viscosidade, enquanto que JACKSON /4/, mencionou o contrário. O TiO_2 foi considerado /4/ um redutor da viscosidade, quando substituiu a sílica ou a alumina no fluxo. Existem, ainda, estudos sobre a viscosidade de fluxos comerciais /28/. Porém, como o comportamento durante a soldagem não pode ser completamente reproduzido em ensaios, a aplicação destes estudos resulta limitada.

2.3.3 Tensão superficial

Certos autores concluíram que alterações na tensão superficial do ferro /26,29/ ou nas tensões interfaciais agindo sobre o cordão (conforme a figura 2.6) /11,24,26/, podem induzir mudanças na forma do perfil do cordão soldado. DANCY e PATCHETT /27/ contestaram, porém, que o balanço entre as tensões interfaciais pudesse ter alguma influência sobre a penetração do cordão, conforme imaginaram SCHWEMMER et alii /11/. Para aqueles autores, seria a estabilidade do arco que determinaria a penetração do cordão. Assim, uma maior quantidade de íons oxigênio no plasma aumentaria a estabilidade do arco, permitindo uma transmissão de calor mais eficiente do plasma do arco para a peça e, deste modo, uma maior penetração. No entanto, também esta teoria apresenta contestações na literatura /10/. BELTON et alii /30/, atribuíram maiores penetrações do cordão a maiores temperaturas de reação na poça de fusão. Há autores /31/, também, que não encontraram maior efeito da composição do fluxo sobre as dimensões do perfil do cordão. LANCASTER /5/ concluiu que a análise da penetração na solda pode ser feita apenas qualitativamente, pela complexidade do fenômeno.

2.3.4 Granulação do fluxo

A granulação do fluxo é importante, pois pode influenciar o nível de corrente, forma e acabamento do cordão /1,9/. Partículas menores são preferencialmente utilizadas para correntes mais elevadas /1/. Uma granulação grosseira no fluxo é preferível quando um aço superficialmente oxidado é soldado, pois o fluxo tornar-se-ia menos denso e permitiria que gases adicionais gerados escapassem mais facilmente /1/. Uma grande proporção de finos pode causar estrangulamentos e instabilidades no arco, via aumento da densidade sólida, tornando o cordão irregular /9/.

Existem outras propriedades físicas, como expansão térmica, facilidade do fluxo sólido fluir, condutividade elétrica do fluxo líquido, etc, que, segundo MACHADO /32/, podem afetar não só a forma, acabamento e proteção do cordão, como também a operacionalidade do processo. Por exemplo, quanto maior a diferença entre o coeficiente de expansão térmico entre escória e metal, maior a destacabilidade da escória.

2.4 MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO METAL DE SOLDA FERRÍTICO

Após a solidificação do metal de solda, a austenita decompõe-se em diversas morfologias de estruturas secundárias. A denominação destas estruturas para um metal de solda ferrítico e que será seguida neste trabalho, foi normalizada segundo o trabalho de ABSON e DOLBY /33/ e é apresentada na tabela 1.

Como nos processos de soldagem o resfriamento do metal ocorre de forma contínua, utiliza-se /34-36/ curvas CCT ("Continuous Cooling Transformation" ou Transformação em Resfriamento Contínuo) no lugar do diagrama de equilíbrio Fe-C para análise das transformações sofridas pela austenita. A forma e a posição des-

tas curvas e, em consequência, as diferentes estruturas resultantes da decomposição da austenita para uma dada taxa de resfriamento, dependerão dos elementos químicos em solução no metal de solda /34,36,37-39/, do tamanho de grão austenítico /37,38,40,41/ e da heterogeneidade da austenita /34,36-38,42/ (esta última compreende a presença de segregação e inclusões não metálicas). A composição do fluxo pode agir sobre estas características do metal de solda e, portanto, é importante fazermos uma revisão bibliográfica mais detalhada sobre o assunto.

A seqüência de transformação da austenita num metal de solda ferrítico de baixa liga, foi estudada por diversos autores /34, 36,37,39/. Tal transformação inicia-se com a precipitação da ferrita de contorno de grão, que pode continuar a crescer como ferrita de Windmanstätten ou ferrita com MAC alinhado, ao longo de todo grão austenítico. Este crescimento pode ser detido ou eliminado ao superresfriar-se a austenita até 600 ou 500 °C, quando forma-se outra morfologia de ferrita, a acicular. Todavia, se o superresfriamento da austenita é tal que a mesma remanesce a temperaturas menores, podem formar-se agora bainitas ou martensitas.

A ferrita acicular é a microestrutura mais tenaz existente nas soldas de aços ferríticos, fato atribuído a sua fina granulação e grãos interrelacionados com contornos de alto ângulo, que dificultam grandemente a propagação de trincas de clivagem /23, 34,36,37,41,43-45/. Esta estrutura interrelacionada, típica da ferrita acicular, segundo RICES et alii /46/, é o resultado de múltiplos eventos de nucleação de novas placas ou ripas de ferritas na interface de outras previamente nucleadas em inclusões intragranulares (nucleação "Sympathetic" /47/). Uma maior resistência mecânica também é associada à presença de ferrita acicular /

34,37,41,43,44/. O mecanismo de fratura para baixas temperaturas, proposto para uma solda composta de ferrita primária e acicular, consiste na nucleação e propagação da trinca de forma dútil nesta última, consumindo grande quantidade de energia. Quando a trinca alcança os veios de ferrita, esta propaga-se rapidamente por clivagem /48,49/. É interessante, portanto, do ponto de vista da tenacidade a baixas temperaturas, diminuirmos a fração volumétrica de ferrita primária. Este fato é possível /37,43/ pelo aumento do grão austenítico e pela diminuição da taxa de crescimento da ferrita primária. Resulta, deste modo, mais austenita não transformada disponível para a formação de ferrita acicular e demais produtos de transformação. A tais produtos, também é atribuída uma tenacidade mais baixa à da ferrita acicular /34,37,44, 50/, pois permitem um caminho mais favorável à propagação de trincas, especialmente quando filmes de carbeto estão presentes entre as placas ou ripas de ferrita.

2.4.1 Efeitos do silício

O silício aumenta a resistência mecânica do metal de solda e pode reduzir sua tenacidade e ductilidade /51/. EAGAR /25/ argumentou, porém, que os efeitos danosos do silício ocorrem quando a origem do mesmo no metal de solda é a decomposição da sílica do fluxo e não do arame ou do metal base.

Outros autores estudaram com mais detalhes os efeitos do silício e concluíram que este aumenta a temperatura de transformação da austenita /3/ e a taxa de crescimento da ferrita primária /37/. O elemento em questão pode, portanto, conduzir à formação de uma microestrutura mais grosseira e uma elevação da temperatura de transição dútil-frágil /3/. No entanto, TULIANI e

FARRAR /52/ observaram que, numa faixa de 0,1 a 0,4 % de silício, o aumento no teor deste elemento causou uma mudança na microestrutura de bainita superior para ferrita acicular, resultando numa maior resistência e tenacidade e numa redução no alongamento.

2.4.2 Efeitos do manganês

A principal função do manganês é atuar no refinamento da microestrutura e, conseqüentemente, na obtenção de uma maior resistência mecânica e tenacidade /50/. O teor máximo de manganês, que produz as melhores propriedades mecânicas num metal de solda ferrítico, está em torno de 1,6 % /37,50/. Além deste valor, o manganês conduz a uma perda de tenacidade, devido ao aumento no endurecimento por solução sólida /50/.

O manganês, ao contrário do silício, leva a uma redução na temperatura de transformação austenítica ou a um aumento no grau de superresfriamento da mesma, bem como diminui a taxa de crescimento da ferrita de contorno de grão /3,37,39/. Se, portanto, o teor de manganês presente no metal de solda é elevado, ele permitirá que maior volume de austenita esteja presente na temperatura estimada de transformação da ferrita acicular /37,39/. A formação desta, como veremos a seguir, depende, ainda, da presença de adequados substratos para sua nucleação. Foi observado /37,39/ que quanto maior a quantidade de manganês, mais fina é a granulação da ferrita acicular. Se, contudo, o teor de manganês é maior que 2,2 %, o superresfriamento da austenita será tal que apenas produtos de mais baixa temperatura de transformação formar-se-ão, tais como bainitas e martensitas, resultando numa contínua perda de tenacidade /37,39/.

2.4.3 Efeitos do oxigênio

O oxigênio desempenha importante e complexa ação sobre a microestrutura do metal de solda, quando combinado na forma de inclusões /34/. Estas inclusões podem estar distribuídas intra ou intergranularmente.

Um maior nível de oxigênio no metal de solda, conduz a uma maior quantidade de inclusões /34,45,48,52/, diminuindo suas propriedades ao impacto a altas temperaturas /3,23,52,53/. Surgem inclusões tanto de tamanho menor /23,34,45,54/, como maior /23,45/, em relação a níveis de oxigênio mais baixos. O aumento no oxigênio resulta, também, num menor tamanho de grão austenítico, fato atribuído ao aumento da ação de ancoramento dos contornos pelas inclusões /42,43,36/. Demonstrou-se /43,45/ que as inclusões de menor tamanho são as maiores responsáveis por esta ação. Para GRONG et alii /37/, este efeito ocorreu para até, aproximadamente, 0,05 % de oxigênio no metal de solda. Para teores maiores, o tamanho de grão da austenita seria pouco influenciado pelo mesmo.

As inclusões intragranulares e intergranulares podem agir como nucleantes. Estas últimas têm uma energia disponível para nucleação de ferritas muito maior que as primeiras /46/ e por este motivo, levarão à formação de produtos de mais alta temperatura de transformação, devido ao pequeno superresfriamento necessário para nucleação sobre estas inclusões, que correspondem àquelas presentes nos contornos /36/. A ação das inclusões, dependerá do nível de oxigênio do metal de solda /34,36,54/:

a) Alto nível de oxigênio (oxigênio maior que 0,04 %): devido à grande quantidade de inclusões associadas aos contornos,

haverá um tamanho de grão austenítico menor e mais sítios de nucleação de produtos de alta temperatura nestes contornos, como ferrita de contorno de grão e ferrita com MAC alinhado. Neste caso, restaria muito pouco espaço dentro do grão para a formação de ferrita acicular.

b) Nível de oxigênio intermediário (oxigênio maior que 0,02 e menor que 0,04 %): existe um maior crescimento de grão austenítico. Neste nível de oxigênio, inclusões intragranulares podem agir como sítios para a nucleação de ferrita acicular (a nucleação homogênea desta fase é considerada pouco provável /46/) dentro dos grãos /41/, pois possuem uma densidade numérica considerada ideal para obtenção de uma estrutura fina de placas ou ripas orientadas ao acaso /45/. Sendo o processo de nucleação um processo heterogêneo, a energia na interface nucleante é um dos fatores controladores do processo. O desregistro ou desencontro entre reticulados (δ) vai ter influência sobre esta energia /45/. δ é definido na equação 1:

$$\delta = \frac{\Delta a_0}{a_0} \quad (\text{equação 1})$$

onde a_0 é o parâmetro de rede da fase nucleada e Δa_0 é a diferença entre os parâmetros do substrato e da fase nucleada. Maior o δ , menos efetivo é o substrato como nucleante. Assim, a composição das inclusões também influenciará na nucleação de ferrita acicular. LIU e OLSON /45/ concluíram, ainda, que, para uma máxima nucleação de ferrita acicular, existe uma ótima distribuição de tamanho das inclusões. LATHABAI e STOUT /55/, porém, não encontraram uma maior relação entre ferrita acicular e tamanho das inclusões.

c) Nível de oxigênio muito baixo (inferior a 0,02 %): a

densidade de inclusões, neste caso, é muito baixa. Embora isto favoreça maiores grãos austeníticos, diminui os sítios para nucleação intragranular, obrigando as ferritas nucleadas dentro dos grãos a crescerem mais antes do mútuo impedimento /45/, resultando num tipo de estrutura bainítica /34,45,52/.

Deste modo, tanto composição, como número e tamanho das inclusões podem ser importantes para a obtenção de uma microestrutura com alta fração volumétrica de ferrita acicular, devido à influência que aquelas exercem sobre a nucleação da mesma e sobre o tamanho de grão austenítico.

2.4.4 Efeitos do carbono

O carbono é um elemento que aumenta a resistência mecânica e temperabilidade dos aços, mas reduz tenacidade e alongamento /51/. É um elemento capaz de aumentar a possibilidade de trincas a frio /51/ e de alta temperatura /56/ e por estas razões, seu valor deve ser limitado durante a soldagem.

O carbono também pode causar porosidade no metal de solda, quando combina-se com o oxigênio e resultam elevadas pressões de CO dentro do metal /57/.

O enriquecimento da austenita não transformada com o carbono, devido à formação prévia de ferrita, pode levar à formação de agregados ferrita/carbeto /34,36,46/ no metal de solda.

2.4.5 Efeitos do titânio

São pouco conhecidos os efeitos do titânio sobre a microestrutura do metal de solda. Alguns autores /58/ constataram que o elemento em questão pode formar nitretos (TiN), capazes de induzir a formação de ferrita acicular. GRONG et alii /37,43/ con-

cluíram que o titânio pode entrar no processo de desoxidação, formando um fino revestimento de óxido de titânio (TiO) sobre as inclusões, o que favoreceria a formação da ferrita acicular, por diminuir ζ . Nos teores analisados pelos autores (até 0,006 %), o aumento do elemento teve efeito benéfico sobre a microestrutura. LIU e OLSON /31/ mencionaram que, efetivamente, o monóxido de titânio apresenta o menor desregistro δ com a ferrita (3 %). KOHNO et alii /59/ também concluíram que inclusões contendo óxido de titânio podem agir como sítios para nucleação de ferrita acicular, estando o teor ideal deste elemento em torno de 0,015 a 0,025 %. SNYDER e PENSE /49/ analisaram os efeitos do titânio em teores maiores que 0,04 % e constataram que o aumento do mesmo resultou numa elevação do endurecimento por solução sólida e da fração volumétrica de ferrita primária. Assim, a adição de titânio acima deste valor, sempre resultou numa redução na tenacidade.

2.5 REAÇÕES QUÍMICAS ENTRE GÁS-METAL-ESCÓRIA DURANTE A SOLDAGEM

No item anterior, vimos ser de fundamental importância termos uma composição química adequada no metal de solda. No presente item, relacionaremos as idéias mais aceitas na literatura a respeito das reações químicas que ocorrem na soldagem ao arco submerso entre gás-metal-escória, que, por sua vez, determinarão a composição final do metal de solda.

2.5.1 Regiões onde ocorrem as reações

LAU et alii /60/ definiram as regiões onde ocorrem as reações no processo ao arco submerso, com precisão:

a) Reações que ocorrem na ponta do eletrodo: são reações que acontecem desde a primeira fusão do eletrodo até o destacamento

da gota de metal da ponta do eletrodo. O tempo de reação nesta região foi estimado entre 0,1 e 0,35 segundos.

b) Reações que ocorrem no estágio do metal em gotas: são reações que acontecem durante o tempo de voo das gotas, depois do destacamento, até elas atingirem a poça. O tempo de reação foi estimado estar entre 0,01 e 0,003 segundos. Conforme POTAPOV e LYUBAVSKII /61/, este tempo dependeria da corrente e tensão de soldagem e foi estimado por eles ser de 0,07 a 0,15 segundos.

c) Reações que ocorrem na poça de fusão: INDACOCHEA et alii /62/ estimaram um tempo de contato metal-escória líquidos de 3 a 8 segundos, dos quais 0,5 a 1 seriam de contato gás-metal.

O metal pode sofrer diferentes tipos de reações nestas regiões /60,63-65/:

a) Reações gás-metal: são reações que ocorrem entre gases oriundos da decomposição do fluxo e do metal e o metal líquido.

b) Reações metal-escória: são reações do tipo $\text{Fe} + \underline{\text{O}} = \text{FeO}$, $\underline{\text{Mn}} + \underline{\text{O}} = \text{MnO}$ e $\underline{\text{Si}} + 2\underline{\text{O}} = \text{SiO}_2$, onde $\underline{\text{Si}}$, $\underline{\text{Mn}}$ e $\underline{\text{O}}$ estão em solução no ferro e FeO, MnO e SiO₂ estão dissolvidos na escória.

c) Reações de desoxidação: são reações do tipo $\underline{\text{Si}}_x + \underline{\text{Mn}}_y + \underline{\text{Fe}}_w + \underline{\text{O}}_z = (\text{Si}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_w)_z \text{O}_z$ onde o último é um produto de desoxidação.

d) Reações em que há troca de elementos sem alterações no oxigênio do metal de solda. Estas reações incluem, entre outras, aquelas com fluoretos presentes no fluxo (CaF₂, por exemplo).

2.5.1.1 Reações que ocorrem junto ao arco

As reações que ocorrem junto ao arco incluem aquelas na ponta do eletrodo e nas gotas. As reações nesta região podem ser entre gás-metal /60,63-67/ ou entre metal-escória /61-63,68,69/, desde que a transferência das gotas dê-se guiada pelas paredes do

fluxo.

Contaminação pelo ar só deve ocorrer em fluxos de basicidade muito alta /25,60/, devido à baixa viscosidade nestes fluxos, e limitada à ponta do eletrodo.

INDACOCHEA et alii /62/ demonstraram que há uma perda ou volatilização de Fe, Mn e O na soldagem. Segundo os autores, FeO e MnO seriam reduzidos eletroquimicamente ou ionizados pelo plasma para formar íons metaestáveis, que escapariam do sistema.

CHAI e EAGAR /67/ concluíram que mesmo óxidos considerados muito estáveis termodinamicamente, como Al_2O_3 e MgO, podem decompor-se no arco, contribuindo como uma fonte de oxigênio. NORTH et alii /66/, também chegaram à conclusão de que o MgO, e ainda, o CaO, podem ser fontes de oxigênio, em virtude da decomposição dos mesmos no arco. A existência de compostos carbonatados no fluxo (compostos do tipo MCO_3 , onde M é um elemento qualquer) cria uma atmosfera, na caverna, rica em CO_2 , pela decomposição destes compostos /52,53,66/. Num trabalho introdutório ao estudo de fluxos para arco submerso, desenvolvido pelo Núcleo de Solda da UFRGS /70/, foi concluído que tal atmosfera era uma fonte de oxigênio para o metal de solda, em acordo com outros trabalhos /54,66,71/, embora existam opiniões contrárias /53,72/. TSUNETOME e FUJITA /65/ colocaram que a atmosfera do arco seria principalmente composta de CO da oxidação do carbono do metal. BUTLER e JACKSON /17/, no entanto, chegaram à conclusão que a atmosfera deveria ser predominantemente de vapores metálicos.

As reações ao longo do arco influenciam não só o nível de oxigênio, mas também o nível de outros elementos do metal de solda. A decomposição de compostos do fluxo como Al_2O_3 e MnO, pode con-

duzir a um aumento no nível de oxigênio, alumínio e manganês nas gotas de metal /64/. Segundo CHRISTENSEN e GRONG/63/ o mesmo ocorre com relação à sílica do fluxo, ou seja, sua decomposição pode induzir um acréscimo nos níveis de oxigênio e silício nas gotas de metal, em virtude da formação do gás SiO.

2.5.1.2 Reações que ocorrem na poça de fusão

LAU et alii /60,64/ demonstraram, através de análise química do metal da ponta do eletrodo, gotas e metal de solda, que importantes reações ocorrem na poça de fusão.

Na maioria dos trabalhos publicados ao longo dos anos sobre as reações que ocorrem na poça de fusão /8,25,30,60,62,73 - 76/, as mesmas são analisadas através do estudo da termodinâmica das reações metal-escória. Abaixo comentaremos algo sobre tais estudos.

Segundo INDACOCHEA et alii /62/, a atividade interfacial do FeO na escória, pode determinar o nível final de oxigênio do metal de solda, além de controlar a transferência do manganês de / ou para o mesmo. EAGAR /25/ propôs que as reações metal-escória com a sílica, a alta basicidade e as reações com o FeO, a baixa basicidade, determinam o nível final de oxigênio no metal de solda. O autor também concluiu que o MnO pode ser uma fonte de oxigênio, especialmente em fluxos mais básicos. EAGAR et alii definiram o conceito do "ponto neutro" ou a condição de equilíbrio nas reações metal-escória, onde não existe transferência de elementos entre estas fases e utilizaram-no na avaliação das reações com silício e manganês em aços baixa liga /76,77/ e silício, manganês, fósforo, enxofre, cromo, níquel e molibdênio em aços alta liga /78/. KINISCHEV /79/ estudou a possibilidade termodinâmica

de redução do TiO_2 da escória para a poça de fusão. Outros trabalhos /15,80-83/ utilizaram, ainda, a teoria iônica de escórias, na tentativa de explicar tais reações.

Mais recentemente, no entanto, vários autores /60,63-65,68,69/ concordaram que a desoxidação na poça de fusão pode desempenhar um papel determinante no nível final de oxigênio do metal de solda. Todavia, é questionável que as reações de desoxidação alterem significativamente o nível de outros elementos presentes no mesmo, como silício e manganês. Isto porque análises químicas do metal de solda /64/, demonstraram que estes elementos encontram-se preferencialmente dissolvidos no metal e apenas uma pequena fração em peso do total está associada às inclusões. Deste modo, mesmo uma total eliminação das inclusões, pouco alteraria o nível final de silício e manganês. Assim, tais elementos devem ser, ao que parece, determinados por reações gás-metal-escória.

As inclusões podem ser endógenas, que são as inclusões ou produtos de desoxidação nucleados no interior do metal, ou exógenas, quando são oriundas do aprisionamento do fluxo /38/. Estas últimas são importantes, aparentemente, somente em soldas de muito baixo oxigênio, incapazes de nuclear produtos de desoxidação /60/. COCHRANE e KEVILLE /42/ analisaram quimicamente as inclusões formadas em soldas realizadas com diversos tipos de fluxos e concluíram que fluxos básicos depositam inclusões do tipo $MnO.SiO_2.FeO$ e do tipo sulfeto, enquanto fluxos ácidos depositam um único tipo complexo $(Fe.Mn.Si.S)O$. NORTH et alii /66/ presumiram que tais produtos de desoxidação não atingem sua composição de equilíbrio, devido à rápida solidificação, sendo difícil prever sua composição. Daí a dificuldade de fazer-se considerações a respeito destas reações.

A efetividade das reações de desoxidação em reduzir o oxigênio, depende da rapidez com que os produtos de desoxidação são separados do metal de solda. Este fato, por sua vez, pode depender da densidade das inclusões /53/, turbulência da poça de fusão /84/, tensões superficiais /21,32,64/ e viscosidade das inclusões /12/.

2.5.2 Equilíbrio nas reações metal-escória

As reações metal-escória podem ser analisadas, como vimos, pelo uso da termodinâmica metalúrgica. O seu uso, no entanto, pressupõe a existência de equilíbrio. Na soldagem ao arco submerso, assume-se que tal equilíbrio não é plenamente atingido, em virtude dos grandes gradientes de temperatura /71/ e densidade /62/ existentes no sistema metal-escória e ao escasso tempo para as reações completarem-se no processo /15,64,76/. CARRYL e WARD /86/ determinaram, contudo, que o equilíbrio metal-escória pode ser atingido muito rapidamente, em experiências realizadas com levitação de gotas. Já num estudo sobre a cinética da redução do MnO de escórias básicas pelo silício dissolvido no ferro, DAINES e PEHLKE /87/ demonstraram que o fator controlador da cinética é a difusão ou transporte de massa na interface metal-escória e não a reação química na interface propriamente dita. Assim, é provável que uma situação de quase equilíbrio ocorra na interface, permitindo a aplicação da termodinâmica metalúrgica para prever a direção das reações metal-escória, como sugerido em alguns trabalhos /8,88,89/. No entanto, para uma estimativa da composição final do metal de solda, é necessário considerar a cinética das reações, que dependem, conforme vários trabalhos /4,8,61,63,65, 90-92/, dos parâmetros de soldagem. Isto porque estes parâmetros podem alterar a relação de massas entre metal e escória /4/ e o

tempo de contato entre eles /61/. Segundo CHAI /8/ e POTAPOV e LYUBAVSKII /61/, existe um único caso em que a composição final do metal de solda independe dos parâmetros de soldagem: quando é utilizado um fluxo termodinamicamente neutro em relação à composição média do eletrodo e metal base.

Muitos trabalhos, ao longo dos anos, calcularam temperaturas efetivas de equilíbrio para as reações metal-escória durante a soldagem ao arco com eletrodo revestido /73-75/ e ao arco submerso /8,30,62,64,76,78/. Tais cálculos foram baseados em análises químicas, pressupondo que as mesmas representavam a composição de equilíbrio entre metal-escória.

2.5.3 Índice de basicidade e potencial de oxigênio

O índice de basicidade (IB) é um conceito proveniente das escórias utilizadas na fabricação de aços, aceito para os fluxos de arco submersos. Atualmente, uma das fórmulas mais utilizada para o IB é aquela apresentada por TULIANI et alii /3/, reproduzida na equação 2:

$$IB = \frac{CaO + MgO + BaO + SrO + Na_2O + K_2O + Li_2O + CaF_2 + 1/2(MnO + FeO)}{SiO_2 + 1/2(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO)} \quad (\text{equação 2})$$

onde os compostos aparecem em porcentagem em peso. Os autores concluíram que o IB relaciona-se com o oxigênio final do metal de solda, segundo a figura 2.7.

O IB consiste numa relação aproximada entre óxidos básicos e óxidos ácidos, sendo proporcional à quantidade de íons O^{2-} livres na escória ou a sua atividade /66/. ZEKE /80/ testou várias fórmulas para o IB, inclusive a apresentada na equação 2 e concluiu

que, embora exista um bom coeficiente de correlação entre o IB e oxigênio, silício e enxofre do metal de solda, não há uma explicação lógica para este. Isto porque o IB, tal como foi definido - uma relação de óxidos - não passa de um número adimensional sem maior significado físico-químico. Deste modo, autores /60,64,66,67,71/ têm concordado que o oxigênio deveria ser relacionado ao potencial de oxigênio dos compostos do fluxo e não ao IB do mesmo. O potencial de oxigênio (PO) é definido na equação 3:

$$PO = RT \ln pO_2 \quad (\text{equação 3})$$

PO = potencial de oxigênio (cal/mol)

R = constante universal dos gases (cal/mol K)

T = temperatura efetiva de equilíbrio (K)

pO_2 = pressão parcial de oxigênio (atm)

O PO representa, fisicamente, a energia livre para a reação $M_{\text{puro}} + O_{2\text{puro}} \rightarrow MO_{2\text{puro}}$ (onde M = metal qualquer e os estados padrões são M_{puro} , $MO_{2\text{puro}}$ e pO_2 de 1 atm), ou seja, a força motriz para a transferência de oxigênio do metal para o óxido. Desta maneira, para um menor oxigênio no metal, o valor de PO deve ser o mais negativo possível. Por esta razão, óxidos mais estáveis termodinamicamente, levam a uma escória com menor PO e, teoricamente, a um menor oxigênio no metal. Tais óxidos são aqueles que encontram-se nas regiões mais baixas do diagrama de Ellingham (figura 2.8). Porém, conforme vimos no item 2.5.1.1, mesmo óxidos muito estáveis termodinamicamente, podem decompor-se no calor do arco, de maneira que também o conceito de PO deve ser utilizado com cuidado. Além disto, como foi observado no item 2.3, os fluxos devem possuir certas características físicas que viabilizem sua operacionalidade, de modo que, a escolha de sua composição

não pode realizar-se unicamente baseada na estabilidade termo -
dinâmica dos óxidos presentes.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

3.1 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES DE SOLDAGEM

As soldas por arco submerso foram realizadas utilizando um equipamento White Martins Unionmelt AS 800 (800 A; 44 V CC; curva característica tensão constante) com carro propulsor, exibido na figura 3.1, juntamente com a mesa de soldagem.

As condições de soldagem utilizadas foram: corrente 500 A, tensão 28 V, polaridade positiva, velocidade 6 mm/s. Como consequência, a energia de soldagem resultou 2,3 KJ/mm. Adotamos os parâmetros acima, na tentativa de obtermos suficiente penetração da solda na junta para a posterior retirada de corpos de prova. As soldagens foram realizadas à temperatura ambiente. O arame de soldagem tinha um diâmetro de 3,2 mm e sua composição química é fornecida na tabela 2.

As juntas utilizadas na soldagem apresentavam as dimensões e chanfro, conforme ilustra a figura 3.2. A mesma figura indica as regiões das quais foram retirados diferentes corpos de prova para análise e ensaios. O chanfro e a superfície da junta foram limpos, antes da soldagem, com lixadeira rotativa, para remover óxidos da superfície. A análise química do aço utilizado como metal de base é fornecida na tabela 3.

3.2 FLUXOS

Vinte e oito fluxos do tipo aglomerado foram elaborados a partir de compostos químicos de pureza comercial (98-99% puros), para serem utilizados na soldagem. A composição destes fluxos é revelada na tabela 4, juntamente com o IB dos mesmos, calculado

conforme a equação 2. Cada fluxo é codificado por dois dígitos. O primeiro é uma letra e identifica o sistema químico óxido ao qual o fluxo pertence. O último dígito é um número e diferencia o fluxo dos demais do mesmo sistema. Na tabela 5, a composição dos fluxos é fornecida em fração molar.

Todos os fluxos foram elaborados da mesma forma. Os compostos, na forma de pó fino, foram misturados inicialmente a seco, durante vinte minutos. A seguir, foi adicionado 3,5 % em peso de silicato de sódio, como aglomerante. Os compostos foram, então, novamente misturados até pelotizarem. Após secos, a granulagem dos fluxos foi mantida entre 12 e 100 "mesh" (ou entre os diâmetros de 1,41 e 0,15 mm), com grande concentração entre 12 e 20 "mesh" (1,41 e 0,84 mm). A figura 3.3 ilustra o aspecto típico exibido pelos fluxos experimentais.

A escolha da temperatura de secagem dos fluxos foi criteriosa. A figura 3.4 exibe o comportamento termogravimétrico - a mudança de peso no aquecimento - de dois compostos utilizados. A figura 3.4 (a) refere-se ao composto CaCO_3 . Vemos que existe uma acentuada perda de peso na temperatura de 850 °C. Esta perda de peso pode ser atribuída /93,94/ à decomposição do carbonato em cal (CaO) e CO_2 . Já a figura 3.4 (b) refere-se à cal, obtida da calcinação do CaCO_3 a uma temperatura de 1000 °C, durante 3 hs. Observamos que este composto apresentou uma perda de 18 % em peso a, aproximadamente, 500 °C. Segundo BOYNTON /93/, a cal hidrata-se cristalinamente com facilidade, ou seja, ela reage quimicamente com a água formando um hidróxido de cálcio (CaOH_2). Esta água pode ser oriunda até mesmo da umidade do ar. A temperatura de dissociação deste hidróxido encontra-se entre 450 e 500 °C /93,95/. Portanto, a análise exibida na figura 3.4 (b)

deve ser de uma cal hidratada. Deste modo, a temperatura de secagem deveria encontrar-se numa faixa entre 800 e 500 °C, pois os fluxos do sistema químico B deveriam manter-se carbonatados e os fluxos com CaO deveriam ter a possível água cristalizada eliminada, pelos seus efeitos danosos à solda. Assim, adotamos a temperatura de 700 °C para a secagem dos fluxos, mantida por 3 hs.

Diferentes sistemas químicos foram experimentados como fluxos. Todas as demais variáveis foram mantidas o mais constante possível, para que pudéssemos observar o efeito isolado das características dos fluxos sobre composição química, microestrutura, propriedades mecânicas e geometria do metal de solda.

No sistema químico A ($\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$), foram estudadas diferentes relações entre CaO e SiO_2 . No sistema químico B ($\text{CaCO}_3-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$), composições similares às aquelas utilizadas no A foram analisadas, de modo a isolarmos o efeito do CO_2 liberado pela decomposição do CaCO_3 . Nos sistemas químicos C ($\text{MgO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$) e D ($\text{MgO}-\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$) foi investigada a substituição do CaO pelo MgO. No sistema químico C, foram realizadas adições de TiO_2 , formando um novo sistema químico, o E ($\text{MgO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$). Escolhemos este sistema para as adições de TiO_2 no intuito de eliminar a precipitação do composto perovskita (CaTiO_3) na escória, que reduz sua destacabilidade e o rendimento do titânio no metal de solda /59/. Análises de fluxos comerciais exibiram, no entanto, que adições de TiO_2 são realizadas juntamente com o CaO no fluxo /96/, sendo necessário, portanto, confirmarmos, no futuro, tal hipótese. Finalmente, ao sistema químico A, adicionamos o composto MnO, gerando o sistema químico F ($\text{MnO}-\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$). A adição deste composto foi analisada a di-

ferentes teores e basicidades dos fluxos.

3.3 OBSERVAÇÕES PRELIMINARES

Na tabela 6 são apresentadas algumas observações feitas durante e logo após a soldagem das juntas, com os diferentes fluxos experimentais. Os cordões soldados, quanto ao aspecto superficial, foram classificados como "normal", "com depressão na forma de bolhas", "liso" ou "irregular", conforme a figura 3.5. Notamos que os fluxos com adição de TiO_2 e MnO (sistemas E e F) apresentaram um aspecto superficial mais liso. Já os fluxos do sistema químico B, apresentaram muitas depressões superficiais na forma de bolhas.

Na figura 3.6 é exibido o aspecto típico da escória em cada sistema químico. Notável é a formação de grandes cavidades nas escórias formadas com o sistema químico B. Digno de nota é, também, o aspecto vítreo, quase transparente, das escórias do sistema químico F. A escória do fluxo A3 não solidificou normalmente, esboroando-se com facilidade. LIU et alii /22/ concluíram que fenômenos deste tipo ocorrem quando o teor de sílica no fluxo é muito baixo, não havendo suficiente quantidade deste elemento para vitrificar ou dar estrutura à escória. Segundo os autores, soldas realizadas com este tipo de fluxo podem apresentar porosidade pela ineficiência da escória em agir como proteção. De fato, a solda com o fluxo A3 resultou porosa. Contudo, porosidades também foram encontradas nas soldas com os fluxos C3, F4 e F7. Macrografia típica deste defeito é ilustrada na figura 3.7. No caso da solda realizada com o fluxo C3, suspeitamos que a origem da porosidade foi a baixa viscosidade da escória, devido a sua alta fluorita, resultando numa proteção de -

ficiente do metal de solda. As porosidades nas soldas com os fluxos F4 e F7, foram atribuídas à secagem deficiente do fluxo ou hidratação do mesmo antes da soldagem. É provável que todas as soldas que apresentaram uma excessiva luminosidade (conforme a tabela 6) tenham sofrido algum tipo de contaminação pelo ar, por uma possível falta de proteção por parte do fluxo.

A presença de porosidade impediu a retirada do número de corpos de prova necessários para o ensaio de impacto Charpy nas soldas A3, F4 e F7 e para análise de oxigênio, no caso da solda C3.

Apenas os fluxos do sistema B apresentaram alguma dificuldade na remoção da escória. Nos demais, a destacabilidade foi sempre total. A destacabilidade da escória torna-se uma característica muito importante nas soldas em multipasses, para que evite-se inclusões de escória no metal /95/.

Não foram visualmente observados indícios de formação de trincas em nenhuma das soldas, durante a retirada dos corpos de prova.

3.4 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises químicas no metal de solda foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas da Aços Finos Piratini S.A.. Análises de oxigênio, carbono, silício, manganês, fósforo, enxofre e titânio foram executadas. Para tanto, foi retirada lima-lha da região do metal de solda. Para a análise de oxigênio, um cilindro de aproximadamente 7 mm de diâmetro foi usinado, sempre do centro do cordão soldado. O mesmo foi aquecido por indução num aparelho LECO RO 16, com nitrogênio como gás de arraste, pa-

ra a análise. Carbono e enxofre foram analisados por combustão direta e silício, manganês e titânio por espectrometria de absorção atômica. Finalmente, o fósforo foi analisado através de fotometria de azul molibdênio.

NORTH et alii /66/ lembraram que a análise por ativação de nêutrons seria a mais adequada para a obtenção do nível de oxigênio. Todavia, independente da técnica utilizada, as análises de oxigênio do metal de solda são sempre aproximadas. Por exemplo, LAU et alii /60/ encontraram que o oxigênio é 60 - 80 ppm (0,006 - 0,008 %) maior no centro da solda. Entretanto, como os erros devem ter sido iguais para todas as análises, ela torna-se apropriada aos objetivos deste trabalho.

As análises químicas do metal de solda são reveladas na tabela 7. Juntamente é apresentado um valor " Δ ", que corresponde à diferença entre o valor obtido da análise química para um dado elemento e o seu nível médio, correspondente à mistura entre eletrodo e metal base. Tal valor médio foi calculado em função da diluição, que é fornecida na tabela 8. Se o " Δ " para este elemento é positivo, o mesmo sofreu transferência da escória para o metal de solda. Se " Δ " é negativo, o elemento foi, então, transferido do metal de solda para a escória.

3.5 ANÁLISES METALOGRÁFICAS

Para a análise da microestrutura do metal de solda depositado, dois corpos de prova foram removidos da zona central de cada junta soldada. Os mesmos foram lixados, polidos e quimicamente atacados com uma solução de álcool e 2 % de ácido nítrico, de modo a revelar a estrutura secundária do metal de solda /97/. A princípio, observamos os corpos de prova ao microscópio

utilizando aumentos de X 200 e X 500. A seguir, foi realizada análise quantitativa da microestrutura seguindo o esquema sugerido pelo IIW /97,98/. Esta análise consiste, basicamente, na contagem das microestruturas existentes em pontos, numa área pré-estabelecida do metal a ser analisado, a um aumento de X 500. O número de pontos contados, determina o erro estatístico inerente à contagem /33/. Este erro diminui com o aumento no número de pontos, conforme indica a figura 3.8. ABSON e DOLBY /33/ lembraram, porém, que existem outros erros próprios à quantificação da microestrutura, como a incerteza na identificação da mesma, que não podem ser medidos. A identificação da microestrutura no presente trabalho, seguiu a normalização apresentada na figura 3.9.

Para execução destas análises, utilizamos um microscópio da marca JENA Nu e um contador SWIFT F. Um total de 1000 pontos foram contados por solda realizada. A região analisada na seção transversal da solda é esquematicamente ilustrada na figura 3.10. A tabela 9 exibe os resultados da metalografia quantitativa.

3.6 ENSAIOS MECÂNICOS

Foram realizados ensaios de dureza Vickers (HV 10) sobre os mesmos corpos de prova utilizados para metalografia. Os resultados são revelados na tabela 10. A figura 3.11 expõe a distribuição das impressões de dureza na seção transversal de um corpo de prova. Foram tomadas sempre mais do que dez impressões por solda realizada.

Ensaios de impacto Charpy foram executados nas temperaturas de -30, 0 e 25°C, sendo a média e desvio padrão dos resul -

tados expostos na tabela 11. Observamos que a tabela não está completa devido à presença de porosidades e insuficiência de penetração em algumas das soldas, o que impediu a retirada do suficiente número de corpos de prova. A figura 3.2 exhibe a posição dos corpos de prova na junta, ou seja, a 1 mm da superfície da chapa, estando a face com o entalhe perpendicular à superfície. O entalhe foi executado com brochadeira. As dimensões dos corpos de prova e o perfil do entalhe foram feitos de acordo com a ASTM A-23-72.

3.7 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DO CORDÃO SOLDADO E RENDIMENTO DO FLUXO

Para medição destas características, uma nova série de 28 soldas foi realizada. Foram utilizadas as mesmas condições de soldagem, mesmos fluxos, metal base e eletrodo, conforme descrito nos itens 3.1 e 3.2. Neste caso, porém, não utilizamos junta com chanfro, sendo as soldas depositadas sobre a chapa (solda "bead-on-plate"). O comprimento médio dos cordões foi de 200 mm. Novamente, foi tomado cuidado para a completa remoção dos óxidos da superfície da chapa.

A tabela 12 fornece a relação entre o peso da escória fundida para o peso de metal depositado em cada fluxo, largura, penetração e ângulo de contato do cordão soldado e altura do reforço, como definidos na figura 3.12.

3.8 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FLUXOS

As análises termogravimétricas (ATG) permitem-nos determinar a ocorrência de reações e transformações de fase num dado material sob aquecimento. Elas podem informar-nos, também, so-

bre possíveis mudanças de peso e temperaturas destas transformações.

As condições utilizadas nas ATG foram as seguintes: 10°C/min. de velocidade de aquecimento da amostra; cadinho de platina; termopar Pt/Rh 10 % - Pt; aquecimento até 1500°C; amostra de referência alumina pré-análise.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METAL DE SOLDA

Neste item, de início, correlacionaremos a composição química do metal de solda à composição do fluxo. A seguir, analisaremos a viabilidade da aplicação da termodinâmica metalúrgica para predizer a magnitude e direção de algumas reações gás-metal-escória ou, apenas, supor uma teoria que permita-nos entender mais formalmente os mecanismos que regem a transferência de elementos entre fluxo e metal. Possíveis reações de desoxidação não serão consideradas, pela complexidade de sua natureza, conforme vimos no capítulo 2.

4.1.1 Teoria

Existindo equilíbrio termodinâmico entre os elementos presentes na interface metal-escória, o potencial de oxigênio (PO) que cada reação $X + O_2 = XO_2$ define, é o mesmo (X é um elemento qualquer dissolvido no ferro, XO é seu óxido correspondente na escória e O_2 representa o oxigênio em equilíbrio na reação). Esta situação, num diagrama de Ellingham, é ilustrada na figura 4.1. Portanto, na temperatura de equilíbrio, não ocorrem reações na interface. PALM /89/ sugeriu um equilíbrio deste tipo durante a soldagem. CHAI e EAGAR /76/ propuseram que as reações com o silício e manganês atingem o equilíbrio na interface durante a soldagem.

Se existem diferenças de PO entre as reações numa dada temperatura, não há equilíbrio nesta temperatura, ocorrendo, então, reações entre os elementos na interface metal-escória. No modelo que proporemos no estudo das reações gás-metal-escória duran-

te a soldagem, admitiremos que não é atingido o equilíbrio na interface. Tal modelo baseia-se nas seguintes premissas:

a) Embora admitamos que não haja equilíbrio entre as reações $\underline{X} + O_2 = XO_2$, suporemos que tais reações atingem o equilíbrio internamente, condição necessária para que possamos aplicar as equações da termodinâmica. Reações deste tipo podem atingir muito rapidamente o equilíbrio /99/.

b) A temperatura na qual as reações ocorrem será denominada de "temperatura efetiva de equilíbrio" (TEE). A TEE para o elemento X (T_X) será calculada a partir do conhecimento da energia livre padrão para a reação $\underline{X} + \underline{O} = XO$, (ΔG_X); da composição química do metal de solda, (% X e % O); e da atividade termodinâmica do óxido XO, (a_{XO}). Deste modo, a T_X poderá ser determinada conforme a equação $a_{XO}/\%X\%O = \text{EXP}(-\Delta G_X/RT_X)$.

c) Na TEE, todos os elementos em estudo estão em solução no ferro, ou seja, não há produtos de desoxidação formados.

d) No caso de não dispormos de valores de atividade dos óxidos na TEE, suporemos que a escória tem um comportamento de solução regular, o que permitir-nos-á extrapolar dados de atividade da temperatura conhecida para a TEE. Tal extrapolação foi utilizada por CHAI /8/.

e) Existe, na atmosfera da caverna, a presença dominante do gás CO, oriundo da oxidação do carbono do metal, ou da decomposição do carbonato de cálcio ($CaCO_3$), de modo que possamos tomar a pressão parcial de CO na interface gás-metal-escória (p_{CO}) como 1 atm. O uso deste valor de pressão é uma simplificação muito freqüente na literatura que trata da elaboração do aço /12,14/. Na soldagem ao arco submerso, autores /65,68/ consideraram que a oxidação do carbono, ainda no estágio gotas, é intensa, formando-se uma atmosfera rica em CO na caverna. De fato, vemos no diagra-

ma de Ellingham (figura 2.9) que a estabilidade deste óxido é crescente com a temperatura, pela característica singular da linha de sua reação apresentar uma declividade negativa. Assim, ao longo do arco, onde as temperaturas são muito elevadas, a formação do CO pela oxidação do carbono é muito provável. Ainda no mesmo diagrama, observamos que a reação $2\text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{CO}$ torna-se espontânea a elevadas temperaturas. Desta forma, mesmo em fluxos carbonatados, onde há liberação de CO_2 pelo fluxo, a atmosfera pode ser tomada como predominantemente de CO.

Devemos analisar dois casos distintos, quando estudamos as reações em que um elemento X do metal de solda, de composição média entre eletrodo e metal base X_m , envolve-se:

4.1.1.1 O elemento X está presente no fluxo com seu óxido correspondente XO

Para prevermos o comportamento deste elemento, adotaremos o seguinte procedimento:

a) Calculamos o PO para a reação com o elemento X na T_X .

b) Calculamos o PO para outras reações na T_X . Se a reação com um elemento genérico Y tem um PO diferente da com X, ocorrerão reações de oxidação e redução envolvendo estes elementos na interface. Duas situações são possíveis:

b.1) $PO^X > PO^Y$: O PO calculado para a reação com o elemento X é maior do que o calculado para a reação com o elemento Y. Isto significa que o óxido do elemento Y é mais estável termodinamicamente e deverá reduzir XO para X. Haverá, portanto, um aumento do elemento X no metal de solda em relação a X_m . Tal comparação pode ser visualizada no esquema do diagrama de Ellingham da figura 4.2 (a).

b.2) $P_0^X < P_0^Y$: XO é o óxido mais estável termodinamicamente e X deveria ser oxidado para a escória, havendo uma diminuição deste elemento no metal de solda em relação a X_m . Esta situação é ilustrada na figura 4.2 (b).

4.1.1.2 O elemento X não existe no fluxo

Neste caso, a perda do elemento X para a escória, deverá aumentar com o aumento na oxidação do sistema, ou o aumento no P_0 da interface, de acordo com a reação $\underline{X} + O_2 \rightarrow XO$. Como, em geral, não existe equilíbrio entre as reações na interface, cada reação define um diferente P_0 na mesma. Não teríamos aquela situação ilustrada na figura 4.1 e sim aquela exibida nas figuras 4.2 (a,b). Nesta situação, adotaremos como determinante do grau de oxidação do sistema, o P_0 médio definido pelas várias reações na interface. Se tal relação é correta, a perda do elemento X deve aumentar com o P_0 médio da interface.

4.1.2 Cálculos das temperaturas efetivas de equilíbrio e potenciais de oxigênio

No cálculo das TEE para as reações com o silício (T_{Si}) e com o manganês (T_{Mn}), utilizaremos as equações 3 e 4, respectivamente, cujas deduções são fornecidas no Anexo I.

$$T_{Si} = 28360 / (10,61 - \log (\%Si \cdot \%O^2 / a_{SiO_2})) \quad (\text{equação 3})$$

$$T_{Mn} = 12760 / (5,68 - \log (\%Mn \cdot \%O / a_{MnO})) \quad (\text{equação 4})$$

T_{Si} , T_{Mn} = TEE nas reações com o silício e manganês, em Kelvin (K)
 $\%Si$, $\%Mn$, $\%O$ = Porcentagem em peso destes elementos, da análise química do metal de solda (tabela 7).

$a_{\text{MnO}}, a_{\text{SiO}_2}$ = Atividade do óxido de manganês e da sílica na escória, numa temperatura de 1850°C (2123 K), que correspondeu a uma média das TEE inicialmente calculadas de valores de atividade a 2000°C (2273 K). Os diagramas de isoatividade na temperatura de 1850°C, são exibidos no Anexo II. A composição da escória pode ser tomada como aproximadamente igual à do fluxo /8, 65/.

O cálculo do PO na interface é exibido nas equações 5, 6 e 7 para as reações com o carbono, silício e manganês, respectivamente. As deduções são fornecidas no anexo III.

$$PO^{\text{C}} = 3,974 T (\ln p_{\text{CO}} - \ln \%C_m - 16784/T - 5,118) \quad (\text{equação } 5)$$

$$PO^{\text{Si}} = -185747 + 47,16 T - RT \ln (\%Si_m/a_{\text{SiO}_2}) \quad (\text{equação } 6)$$

$$PO^{\text{Mn}} = -172754 + 50,6 T - 2 RT \ln (\%Mn_m/a_{\text{MnO}}) \quad (\text{equação } 7)$$

$PO^{\text{C}}, PO^{\text{Si}}, PO^{\text{Mn}}$ = Potencial de oxigênio na interface, para as reações com o carbono, silício e manganês (cal/mol)

$\%C_m, \%Si_m, \%Mn_m$ = Porcentagem média, entre eletrodo e metal base, de carbono, silício e manganês. Estes valores foram calculados com base no valor de diluição indicado na tabela 8.

p_{CO} = Pressão parcial de monóxido de carbono na interface, inicialmente tomado como 1 atm, conforme a premissa "e" do item 4.1.1.

T = TEE (K)

R = Constante universal dos gases (1,987 cal/molK)

Neste ponto, é interessante salientarmos que quando trata-se do assunto em pauta, é amplamente admitido o uso de unidades outras que do Sistema Internacional (SI), tais como cal/mol.

4.1.3 Aplicação da teoria e interpretação dos resultados

A tabela 13 exhibe o cálculo de T_{Si} para os fluxos dos quais dispomos de dados para a_{SiO_2} e os valores de $PO^{\text{C}}, PO^{\text{Si}}$ e PO^{Mn} nesta temperatura. Na tabela 14 apresentamos os cálculos para T_{Mn} e os correspondentes valores de $PO^{\text{C}}, PO^{\text{Si}}$ e PO^{Mn} . Na tabela 15

foi calculado um valor médio para o PO, das tabelas 13 e 14. Finalmente, na tabela 16, os mesmos PO^C , PO^{Si} e PO^{Mn} foram calculados agora para uma temperatura média de 1850°C (2123 K).

4.1.3.1 Reações com o oxigênio

O oxigênio envolve-se em complexas reações durante a soldagem, conforme vimos na seção 2.5. Devido a esta complexidade, é comum o oxigênio do metal de solda ser empiricamente relacionado ao IB do fluxo, segundo a figura 2.7.

A figura 4.3 apresenta a relação do IB com o oxigênio para os fluxos dos sistemas A, C, D e E. Nesta figura, os pontos tenderam a seguir, aproximadamente, a conhecida relação entre IB e oxigênio, da figura 2.7. A figura 4.4 indica, no entanto, que o IB correlacionou-se de forma diferente com o oxigênio nos sistemas B e F. Concluimos, assim, que tal relação depende do fluxo utilizado.

A fórmula do IB ignora a presença de material carbonatado que libera, no calor do arco, CO_2 . Este gás pode ser uma fonte de oxigênio /54,66,70,71/, o que explicaria os níveis de oxigênio mais altos do que os esperados para um dado IB, no caso dos fluxos do sistema B. O MnO , no IB, é considerado um óxido básico. Desta forma, um aumento deste composto nos fluxos F, deveria resultar numa diminuição no oxigênio. No entanto, fluxos do tipo $MnO.SiO_2$ são, reconhecidamente /3,22/, fluxos que depositam altos níveis de oxigênio. De fato, da figura 4.5 concluimos que um aumento do MnO no fluxo, elevou o oxigênio do metal de solda. Deste modo, o IB pode não ser adequado para prever o oxigênio do metal de solda, dependendo do tipo de fluxo.

Comparando os fluxos dos sistemas químicos A, C e D vemos que a troca de CaO por MgO resultou num aumento no oxigênio do metal de solda. Já a substituição do SiO₂ pelo TiO₂ (fluxos E), praticamente não o alterou (tabela 7).

A relação entre $P_{O\text{ médio}}$ (tabela 15) e o oxigênio, é fornecida na figura 4.6. Vemos que existiu uma razoável correspondência entre ambos, à exceção dos pontos correspondentes aos fluxos B3, B6 e B7. Observamos, na tabela 4, que estes fluxos correspondem àqueles com maior quantidade de material carbonatado, dentre aqueles fluxos que foram plotados no gráfico da figura 4.6. Desse modo, em nossa opinião, a pressão parcial de CO reinante na interface com estes fluxos deveria ter sido maior que aquela inicialmente considerada (1 atm). Isto porque, como vimos na premissa "e", o CO₂ liberado pelo material carbonatado pode tornar-se termodinamicamente instável em altas temperaturas, decompondo-se para CO. Na equação 5 vemos que o aumento na p_{CO} , aumenta $P_{O\text{ C}}$. (O mesmo poderíamos visualizar no diagrama de Ellingham esquematicamente mostrado na figura 4.7, onde um aumento na p_{CO} causou uma rotação para cima na linha de reação entre C-CO).

Se a reta traçada na figura 4.6 representou, efetivamente, a relação entre $P_{O\text{ médio}}$ e oxigênio, os fluxos B3, B6 e B7 deveriam induzir um $P_{O\text{ médio}}$ na interface de - 88060 cal/mol. Para que isto ocorresse, o $P_{O\text{ C}}$ para os fluxos B3, B6 e B7 deveriam ser - 91320, - 89520 e - 86720 cal/mol, respectivamente. Estes valores correspondem a uma p_{CO} na interface, da equação 5, de 1,4, 1,7 e 2,5 atm para os respectivos fluxos. Tais pressões são bastante coerentes com a quantidade de carbonato de cálcio no fluxo, conforme a figura 4.8 (quanto maior a quantidade de fontes de CO₂, maior a p_{CO}).

Podemos correlacionar, ainda, oxigênio e PO médio calculado a uma temperatura média de 1850°C (2123 K) (tabela 16), como na figura 4.9. Vemos que, à exceção das soldas com os fluxos C1 e C2, manteve-se a relação aproximada entre ambos. No caso dos fluxos C1 e C2, algum erro na estimativa das atividades da sílica pode explicar a divergência observada. A estimativa foi tomada de um diagrama de atividades para o binário MgO-SiO₂ (figura II.b, do anexo II). Entretanto, o sistema químico C foi composto de MgO-SiO₂-CaF₂. A presença do CaF₂ pode fazer com que a reação $\text{SiO}_2 + 2\text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{CaO} + \text{SiF}_4$ tenda fortemente para a direita, pela ausência de CaO no sistema, resultando numa redução na atividade da sílica, em relação aos valores de atividade apresentados na tabela 13.

Deste modo, desde que tenhamos estimativas das atividades de óxidos instáveis termodinamicamente, como MnO e SiO₂, da pCO e das TEE, podemos correlacionar oxigênio com PO. Como é difícil estimar pCO, podemos tomá-la, como fizemos, igual a 1 atm e no caso dos fluxos carbonatados, relacionar pCO ao teor de CaCO₃ do fluxo, conforme a figura 4.8. A TEE pode ser tomada como 1850°C.

O oxigênio pode ser correlacionado ao PO de outras formas, como ao PO máximo da interface, ou seja, o PO definido pelo óxido mais instável presente no sistema gás-metal-escória, como em outro trabalho /100/. De qualquer forma, as relações entre oxigênio e PO têm fundamento teórico, ao contrário das relações com o IB. Este fato indica que o conceito de PO poderá, futuramente, substituir o IB como indicativo do nível de oxigênio do metal de solda no processo ao arco submerso.

4.1.3.2 Reações com o silício

A figura 4.10 ilustra a relação do IB com o ganho de silício pelo metal de solda (ΔSi). Portanto, um aumento na basicidade do fluxo conduziu a uma maior perda deste elemento para a escória, conforme já observado por TULIANI et alii /3/. Isto ocorre porque um aumento na basicidade corresponde a uma diminuição na quantidade de sílica e, por conseguinte, na sua atividade. Observamos na tabela 7, que fluxos com MgO (sistemas C, D e E) apresentaram um menor ganho de silício no metal de solda do que os fluxos com CaO, mesmo quando aqueles possuíam uma maior atividade estimada da sílica. A explicação para este fato é a mesma dada anteriormente, ou seja, a estimativa de atividade não considerou a presença de CaF_2 , que é capaz de rebaixar a atividade da sílica.

O ganho de silício pelo metal também diminuiu quando o TiO_2 substituiu a sílica nos fluxos do sistema químico E, de acordo com a figura 4.11.

A figura 4.12 exhibe a comparação entre PO^C e PO^{Si} para os fluxos A, C e D e o ΔSi . Vemos que uma diminuição de PO^{Si} em relação ao PO^C conduziu a uma diminuição no ganho de silício até que, quando PO^{Si} tornou-se menor que PO^C , houve uma perda de silício do metal de solda para a escória. Assim, as retas de potencial deveriam cruzar-se a ΔSi igual a zero. Na figura 4.12 isto ocorre num valor um pouco acima de ΔSi zero, o que pode ter sido perfeitamente o resultado do somatório de erros inerentes às premissas feitas. É possível, por exemplo, que nestes fluxos a pCO fosse menor que 1 atm, o que não é difícil imaginarmos, uma vez que tais fluxos não possuíam material carbonatado e assim,

todo o CO gerado foi resultado, unicamente, da oxidação do carbono do metal. Se, de fato, a p_{CO} é menor que 1 atm, da equação 5, vemos que existiria uma diminuição no PO^C . Isto quer dizer que sua linha na figura 4.12 seria deslocada para a direita, fazendo com que o cruzamento dos potenciais ocorresse mais próximo a ΔSi zero.

Nos fluxos carbonatados (B) vemos que existiu uma maior perda de silício que nos fluxos correspondentes no sistema químico A, não carbonatados (tabela 7). Assim, a liberação de CO_2 causou uma maior perda de silício no metal. A figura 4.13 (a) mostra a comparação entre potenciais e ΔSi para os fluxos do sistema B. (Elaboramos este gráfico já efetuando as correções na p_{CO} para os fluxos B3, B6 e B7.) Novamente, o cruzamento de PO^{Si} e PO^C ocorreu próximo a ΔSi zero, agora um pouco abaixo deste valor. O cruzamento dar-se-ia sobre ΔSi zero se adotássemos uma p_{CO} ligeiramente maior que aquelas calculadas no item 4.1.3.1, como sugerido em outro trabalho /100/. Apenas por curiosidade, na figura 4.13 (b) exibimos a mesma figura anterior, sem a correção nas p_{CO} , ou seja, a p_{CO} é mantida igual a 1 atm. Vemos que as retas de PO cruzar-se-iam somente para um valor de perda de silício muito elevado. Desta forma, sem a correção na p_{CO} , seria impossível inferirmos o sentido das reações com o silício nos fluxos carbonatados.

Finalmente, nos fluxos do sistema F, apenas no fluxo mais básico analisado (F7) houve perda deste elemento para a escória. Nos demais, houve um ganho de silício no metal de solda, embora este tenha sido inferior a aquele observado em outros sistemas (A, C, D e E). Nos fluxos deste sistema dos quais possuímos dados termodinâmicos (F1, F2, F3, F5 e F6), houve sempre um óxido, CO

ou MnO , mais estável que a sílica, reduzindo-a para o metal. No caso dos fluxos F2 e F3, tanto MnO como CO foram capazes de fazê-lo, situação caracterizada na figura 4.14 (a). Nos fluxos F4 e F5, só o CO poderia reduzir a sílica. Esta situação é ilustrada na figura 4.14 (b). A figura 4.15 expõe a relação existente entre PO e Si para o sistema químico F. Observamos que o rendimento de silício no metal foi diminuindo à medida que PO^{Si} tornou-se mais negativo em relação ao PO^{Mn} e PO^{Si} .

Apesar das considerações acima terem sido feitas com base em poucos resultados experimentais, elas apresentam coerência termodinâmica e portanto podem explicar o mecanismo das reações durante a soldagem.

4.1.3.3 Reações com o manganês

O rendimento ou teor de manganês no metal de solda aumentou com a elevação do IB, como indicam as figuras 4.16 (a,b). Na figura 4.16 (a) é ilustrada a comparação entre IB e a perda de manganês do metal de solda para a escória ($-\Delta Mn$) para os fluxos dos sistemas químicos A e B, que diferiam somente pela presença do CO_2 no último. Vemos que a perda de manganês foi maior nos fluxos do sistema B. Este fato foi atribuído /64/ à maior taxa de evaporação do manganês sob atmosferas mais oxidantes.

Os fluxos do sistema químico E apresentaram uma notável perda de manganês para escória, indicando que o TiO_2 influenciou negativamente o rendimento deste elemento no metal de solda.

Em qualquer caso, a análise das reações com o manganês fica prejudicada, pois este elemento tem um ponto de ebulição muito baixo, consumindo-se facilmente do metal de solda. Vários

autores observaram evaporação de manganês do metal /64,88/, enquanto outros concluíram que este elemento era evaporado na escória /62/. LAU et alii /64/, por exemplo, constataram uma perda de até 45 % de manganês na ponta do eletrodo e nas gotas. Na figura 4.16 (b) vemos que mesmo em fluxos com adição de 15 % de óxido de manganês, continuou havendo perda do elemento.

A aplicação do PO às reações com o manganês fica limitada pela constatação acima. Podemos analisar dois casos:

a) Fluxos sem MnO: Na figura 4.17, $-\Delta\text{Mn}$ tendeu a diminuir com a redução do PO médio, o que está de acordo o proposto no item 4.1.1.2. Esta relação não se manteve, estranhamente, nos fluxos carbonatados (B).

b) Fluxos com MnO: Considerações a respeito de PO, puderam agora ser feitas utilizando-se a TEE para a reação com o manganês (T_{Mn}), fornecidos na tabela 14. Isto é possível pois, nestes fluxos, temos uma estimativa de atividade para o MnO. Vemos, nesta tabela, que mesmo PO^{Mn} sendo maior que PO^{Si} e PO^{C} (fluxos F5 e F6), ocorreu uma perda de manganês. Em nossa opinião, este fato pode ser explicado pela evaporação do manganês ou do seu óxido. Contudo, existiu ao menos uma tendência desta perda de manganês do metal de solda diminuir com a elevação do PO^{Mn} , como ilustra a figura 4.18.

4.1.3.4 Reações com o carbono

Sempre existiu uma perda de carbono do metal de solda, como indica a análise química da tabela 7.

A reação entre carbono e silício é fornecida abaixo, juntamente com sua constante de equilíbrio /88/:



$$K = \frac{\%C^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}}{\%Si \cdot p_{\text{CO}}^2} = 10^{(28131/T - 15,84)}$$

Supondo que ocorram interações gás-metal, conforme esta reação, em algum estágio primitivo de transferência do metal, onde ainda não exista proteção da escória sobre o metal, podemos tomar $a_{\text{SiO}_2} \cong 1$ e $\%Si = 0,24$ (silício do eletrodo). Desta forma, é possível traçar o gráfico da figura 4.19, que mostra a relação entre temperatura e carbono em equilíbrio para a reação acima, a diferentes p_{CO} . Vemos que o nível de carbono em equilíbrio, mesmo a 3 atm de p_{CO} é muito baixo a altas temperaturas. Este fato demonstra a espontaneidade da reação de oxidação do carbono para CO nas altas temperaturas da ponta do eletrodo. (A figura 4.19 vem substanciar a premissa "e", na qual supomos haver uma atmosfera rica em CO.) Assim, o uso do PO, calculado para temperaturas relativamente baixas, pode agora não ser mais suficiente para explicar as reações com o carbono.

Dois casos podem ser analisados:

a) Fluxos não carbonatados: A perda de carbono do metal de solda ($-\Delta C$) diminuiu com o aumento no IB do fluxo, conforme ilustra a figura 4.20. O mesmo ocorreu com a diminuição no PO médio (figura 4.21).

b) Fluxos carbonatados (B): Na figura 4.22 fornecemos a relação entre IB e $-\Delta C$. Vemos que existiu, inicialmente, uma tendência em $-\Delta C$ diminuir com a elevação da basicidade (até um IB de aproximadamente 1,5), para em seguida, haver um aumento em $-\Delta C$. Podemos concluir, então, que a p_{CO} não é o único fator que

interferiu no rendimento do carbono, já que existe um concomitante aumento da p_{CO} com o IB, segundo vimos no item 4.1.3.1.

Nos processos sob proteção gasosa, maiores temperaturas na poça são associadas às soldas realizadas com CO_2 /101/. Se tal ocorre, podemos explicar a forma da figura 4.22 pela existência de dois fenômenos contrários agindo juntos. Ou seja, aumentando a basicidade ou a quantidade de CO_2 no sistema químico B, ocorreria um aumento na temperatura do sistema, resultando numa diminuição do carbono em equilíbrio com o ferro, conforme a figura 4.19. Com o aumento na basicidade, também a p_{CO} aumenta, o que deveria induzir um aumento no nível de carbono das gotas. Em nosso entender, o primeiro fenômeno é determinante para um IB maior que 1,5, enquanto o segundo é mais operante para IB menores que 1,5.

4.1.3.5 Reações com o titânio

Podemos observar, na análise química da tabela 7, que a substituição crescente da sílica do fluxo pelo rutilo (TiO_2) não, necessariamente, aumentou o nível de titânio no metal de solda. Na falta de dados termodinâmicos que incluam o rutilo, foi difícil realizarmos uma melhor avaliação das reações com o titânio. Existem, no entanto, alguns trabalhos /59,72/ que estudaram a redução do titânio do fluxo para o metal de solda. KOHNO et alii /59/ concluíram que o rendimento deste elemento crescia quando eram utilizados teores crescentes de óxidos considerados mais estáveis termodinamicamente e maiores IB. A perda de titânio para a escória teria, portanto, diminuído com a redução no PO médio. A relação de redução (%Ti no metal/% TiO_2 no fluxo) encontrada por KOHNO et alii variou dentro de uma faixa aproximada de 0,5 a

$1,5 \times 10^{-3}$. No presente experimento, tal relação variou dentro destes mesmos valores. A figura 4.23 mostra que a relação de redução não dependeu do IB, uma vez que embora a primeira tenha sofrido esta variação significativa, o IB foi mantido aproximadamente constante.

4.1.3.6 Reações com o fósforo

A reação de desfosforização é uma reação metal-escória que, simplificada, pode ser escrita como /14,19,102/:



O metal é desfosforizado, ou a reação acima tende mais fortemente para a direita /14,19,102/, sob uma atmosfera oxidante, com a utilização de uma escória básica (estas induzem uma baixa $a_{P_2O_5}$) e baixas temperaturas de equilíbrio. A figura 4.24 exhibe, no entanto, que o ganho de fósforo pelo metal de solda (ΔP) não diminuiu com o aumento da basicidade. Ao contrário, existiu uma ligeira tendência do ΔP aumentar com este índice. Nesta mesma figura, vemos a elevada tendência dos sistemas químicos analisados em aumentarem o fósforo do metal de solda, uma vez que os fluxos possuíam, originalmente, um teor residual de fósforo inferior a 0,05 %. Este fato pode ser uma decorrência das altas temperaturas inerentes à soldagem. Existiu, porém, à exceção dos fluxos do sistema F, uma ligeira tendência do ΔP diminuir com o aumento do PO médio, como caracterizado na figura 4.25.

4.1.3.7 Reações com o enxofre

A reação de dessulfuração entre metal e escória, pode ser expressa como /15,103/:



onde \underline{S} e \underline{O} representam o enxofre e oxigênio dissolvidos no metal e S^{2-} e O^{2-} os íons destes elementos na escória. A reação de dessulfuração acima é favorecida por um baixo PO no sistema, alta basicidade na escória (induz a um aumento em $a_{O^{2-}}$ e uma diminuição em $a_{S^{2-}}$). No entanto, não encontramos qualquer tendência do enxofre do metal em relacionar-se com o IB ou PO médio. A dispersão encontrada nos resultados, pode ser devida a traços de enxofre existentes nos compostos. Para melhor avaliarmos a capacidade dessulfurante dos sistemas analisados, seria interessante termos a análise de enxofre da escória. É, porém, aceito que escórias com teores crescentes de óxidos básicos (CaO, MgO e MnO, por exemplo), têm uma maior capacidade dessulfurante /19/. As escórias em que o rutilo substitui a sílica também /103/.

4.2 MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS

No item 4.1, vimos que é possível termos algum controle sobre a composição química do metal de solda. Tal controle é importante na medida em que a composição química deve influenciar o tipo de microestrutura do metal de solda e assim, propriedades mecânicas, conforme a revisão feita no item 2.3.

No presente item correlacionaremos a composição química do metal de solda com sua microestrutura. A seguir, ambas serão relacionadas às propriedades mecânicas.

4.2.1 Observações preliminares

As figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29 ilustram a microestrutura dominante em algumas das soldas realizadas. As figuras 4.26(

a,b) comparam a microestrutura das soldas A3 e B7, que possuíam o mesmo tipo de escória. O fluxo B7 possuía uma atmosfera rica em CO_2 e, portanto, este gás teve um efeito danoso sobre a microestrutura, tornando-a grosseira, conforme a figura 4.26 (b). Nas figuras 4.27 (a,b) vemos que soldas com nível similar de oxigênio (soldas A2 e C4) apresentaram marcantes variações na microestrutura. Já as figuras 4.28 (a,b) exibem microestruturas obtidas do sistema químico E. Observamos haver uma piora na microestrutura com adições de titânio no metal de solda acima de 0,007 %. Finalmente, as figuras 4.29 (a,b) ilustram a microestrutura sempre grosseira obtida nos fluxos do sistema químico F.

4.2.2 Efeito da composição química do metal de solda sobre sua microestrutura

Vimos no item 2.4 que elementos como oxigênio, silício, manganês e titânio podem alterar muito a microestrutura do metal de solda de aços ferríticos.

Para a análise do efeito de um elemento, é importante isolarmos o efeito dos demais. Por exemplo, se desejamos analisar o efeito do elemento genérico X sobre a microestrutura, a porcentagem em peso dos demais elementos químicos deve manter-se, aproximadamente, constante.

4.2.2.1 Efeito da relação Mn/Si

Consideramos tal relação porque manganês e silício têm, ao que parece, efeitos contrários sobre a microestrutura. Ou seja, enquanto o aumento no manganês decresce não só a temperatura de transformação da austenita, como também a taxa de crescimento da ferrita primária /3,37,39/, o aumento do silício no metal de solda a-

crece ambas /3,37/. A variação desta relação foi significativa nas soldas realizadas, variando na faixa de 2 até 10. Seu valor é fornecido na tabela 17.

Consideramos o efeito isolado da relação ou para níveis de oxigênio mantidos aproximadamente constantes (outros elementos, tal como carbono, fósforo e enxofre sofreram pouca variação). As soldas do sistema químico E foram excluídas desta análise, por apresentarem titânio no metal. Concluímos que a relação Mn/Si atua de forma diversa sobre a microestrutura, dependendo do nível de oxigênio presente no metal de solda.

Nas figuras 4.30 (a,b), os níveis de oxigênio são menores que 300 ppm (0,03 %), nível considerado ideal, por alguns autores /34,36,54/, para a nucleação de ferrita acicular. Porém, para baixas relações Mn/Si, praticamente não houve nucleação da mesma. Aumentando esta relação houve um aparente acréscimo da fração volumétrica de ferrita acicular, em detrimento de produtos de mais alta temperatura de formação, como ferrita primária e ferrita com MAC alinhado. Este fato pode ser o resultado da elevação do grau de superresfriamento da austenita com o aumento da relação Mn/Si. O decréscimo na ferrita primária pode, ainda, ter sido causado por uma redução na taxa de crescimento da mesma com a variação na relação.

As figuras 4.31 (a,b), ilustram o caso para níveis de oxigênio maiores que 300 ppm no metal de solda. Novamente, um aumento em Mn/Si reduziu a quantidade de ferrita primária. A relação foi, no entanto, incapaz de alterar a quantidade de ferrita acicular, que manteve-se sempre a níveis muito baixos (menos que 5% em volume). Também existiu um aumento concomitante

entre a fração volumétrica de ferrita com MAC e Mn/Si. Estas alterações microestruturais podem ser novamente atribuídas às mudanças que a relação causa na temperatura de transformação austenítica e na taxa de crescimento da ferrita primária. Tais alterações na quantidade de ferrita primária e com MAC só ocorreram até Mn/Si igual a quatro. Para relações maiores, a quantidade destes microconstituintes manteve-se praticamente constante (60 e 35%, respectivamente).

4.2.2.2 Efeito do oxigênio

Para melhor estudarmos o efeito do oxigênio, mantivemos a relação Mn/Si constante. Observamos que também o oxigênio tem um comportamento distinto, a diferentes faixas da relação, quando em soldas sem titânio.

Nas figuras 4.32 (a,b) é exibida a influência do oxigênio para relações Mn/Si inferiores a quatro. Houve pouca nucleação de ferrita acicular (menos que 5% em volume). A única influência do oxigênio pareceu ser uma ligeira elevação na fração volumétrica de ferrita primária, em detrimento à ferrita com MAC, com o aumento do oxigênio. Este fato poderia ser explicado se, realmente, o aumento do elemento resultasse numa diminuição do tamanho de grão austenítico. Um menor tamanho de grão, aumenta sua superfície de contorno a partir da qual pode nuclear a ferrita primária, podendo haver, assim, um acréscimo deste microconstituente com a elevação no nível de oxigênio.

Para relações Mn/Si maiores que cinco, o efeito do oxigênio foi bem mais notável (figuras 4.33(a,b,c)). Uma diminuição no nível de oxigênio abaixo dos 300 ppm resultou numa aparente queda nas frações volumétricas de ferrita com MAC e ferrita pri-

mária e um brusco aumento na quantidade de ferrita acicular , respectivamente exibido nas figuras 4.33 (a), (b) e (c). A diminuição na ferrita primária pode ser, agora, o resultado do aumento do grão austenítico e da menor quantidade de inclusões associadas aos contornos, capazes de agir como nucleantes desta morfologia de ferrita /37,42,43/. A formação mais intensa de ferrita acicular pode ser atribuída à densidade de inclusões oxidadas ideal para sua nucleação. Tal nucleação foi intensa, porém, para níveis de oxigênio considerados comumente muito baixos pela literatura, para nuclear ferrita acicular (por exemplo a solda A3). Todavia, como vimos no item 3.4, devemos dar uma tolerância elevada às análises de oxigênio no metal de solda, pelas variações que o nível deste elemento sofre ao longo do cordão soldado.

4.2.2.3 Efeito do titânio

As figuras 4.34 (a,b) exibem o efeito de adições crescentes do titânio sobre a microestrutura do metal de solda. Observamos que o titânio, na faixa estudada (0,007 a 0,010%), foi incapaz de alterar a fração volumétrica de ferrita primária, ao contrário do oxigênio e da relação Mn/Si. Nos níveis mais baixos do elemento (0,007%), o mesmo mostrou-se um nucleante de ferrita acicular. Estranhamente, para teores maiores no metal de solda (0,008 e 0,010), praticamente não houve nucleação desta fase. É possível assim, que haja um limite para a adição deste elemento, acima do qual ele aumenta o desregistro δ (equação 1) entre inclusão e ferrita acicular. Porém, só seria possível prová-lo, através de uma análise das inclusões formadas, o que foge ao escopo do presente trabalho.

A variação dos demais elementos analisados (carbono, fósforo e enxofre) não foi, ao que parece, suficiente para causar alguma variação na microestrutura.

4.2.3 Propriedades mecânicas do metal de solda

Foram realizados ensaios de impacto Charpy nas temperaturas de -30, 0 e 25°C, com entalhe em "V" e ensaio de dureza Vickers, conforme o capítulo 3 e cujos resultados são fornecidos nas tabelas 11 e 10, respectivamente.

4.2.3.1 Tenacidade

Podemos observar, na tabela 9, que as microestruturas obtidas no metal de solda foram, predominantemente, ferrita primária e ferrita com MAC alinhado. Devido a este aspecto da microestrutura, nas figuras 4.35 (a,b) são exibidas a energia absorvida no ensaio Charpy, em joules, em função da fração volumétrica de ferrita primária, em soldas com menos que 5 % de ferrita acicular (para isolarmos o efeito deste microconstituente). Alguns pontos da tabela 11 foram omitidos por apresentarem excessivo desvio (B2, B3, D1, F6 à 0 e -30°C), mas não alterariam a tendência exibida nas figuras 4.35 (a,b). Notamos que, para baixas temperaturas (0 e -30°C), existiu uma tendência da energia absorvida diminuir com o aumento na ferrita primária, conforme as figuras 4.35 (a,b). Esta tendência pode ser explicada pelo fato da ferrita primária ser um caminho livre à propagação de trincas de clivagem. Como nas soldas onde foram plotados os gráficos da figura 4.35, praticamente só existiam ferrita primária e ferrita com MAC, podemos dizer que nestas soldas nas temperaturas em questão, a tenacidade aumentou com o acréscimo da fração volumétrica desta última. À temperatura ambiente, a dispersão foi

muito grande para supormos alguma tendência. Isto porque, em geral, a tenacidade na temperatura ambiente ou altas temperaturas é associada ao nível de oxigênio ou quantidade de inclusões presentes no metal, e não à microestrutura. Nestas temperaturas, o mecanismo proposto para a fratura /48/, consiste na formação e coalescimento de cavidades ou "dimples", a partir de inclusões. Segundo DALLAM et alii /23/, deve existir uma diminuição na tenacidade com a elevação no oxigênio do metal de solda, principalmente porque o mesmo diminui o trabalho de deformação plástica entre os "dimples". Efetivamente, a energia absorvida pelo ensaio nas temperaturas de 0 e 25°C tendeu a diminuir com o aumento no nível de oxigênio do metal de solda, conforme ilustram as figuras 4.36 (a) e (b).

Nas figuras 4.37 (a,b,c) é exposta a relação entre o teor de ferrita acicular e a tenacidade a -30, 0 e 25°C. Observamos que este microconstituente tendeu a aumentar a tenacidade do metal de solda, notadamente quando em níveis superiores a 15 %, embora uma melhor avaliação devesse ser realizada, analisando mais soldas com ferrita acicular.

4.2.3.2 Dureza

Na tabela 10, podemos constatar que os maiores valores de dureza corresponderam às soldas com maior fração volumétrica de ferrita acicular (A3,C3,C4), embora o aumento verificado não tenha sido muito expressivo. Este fato é atribuído /34,37,41,43, 44/ à maior resistência mecânica deste microconstituente. As durezas medidas nas demais soldas, não apresentaram uma grande variação, ficando em torno de 170 HV. Isto pode ser explicado pela pequena variação que sofreu a microestrutura e o somatório dos elementos endurecedores (carbono, manganês e silício), nas soldas analisadas.

4.2.4 Outras relações

É possível correlacionarmos microestrutura e propriedades mecânicas com outros dados conhecidos, embora não haja uma direta relação entre eles.

Nas figuras 4.38 (a,b) é exposta a comparação entre o teor equivalente de CaO no fluxo, nos sistemas químicos A e B, e a fração volumétrica de ferrita primária. Observamos na figura 4.38 (a) que, no sistema químico A, o teor de ferrita primária só diminuiu para valores de CaO maiores que 40 %. Já no sistema químico B, onde há a liberação adicional de CO₂, esta fase manteve-se sempre a níveis elevados, mas sofrendo uma ligeira redução com o teor de CaO. Na figura 4.39 vemos, agora, a relação entre a fração volumétrica de ferrita acicular e o teor equivalente de CaO no fluxo, nos sistemas químicos A e B. No sistema A, a nucleação de ferrita acicular tornou-se mais intensa a partir de 40 % de CaO. No B, a liberação de CO₂ aparentemente inibiu a formação de ferrita acicular já que mesmo em altos teores de CaO (53 %), ela não se formou. A adição de MnO ao fluxo (F) também inibiu sua formação.

As figuras 4.40 (a,b) exibem o efeito de adições de MgO no fluxo, sobre a fração volumétrica de ferrita primária e acicular, no sistema químico C. Observamos que a adição de MgO reduziu a primeira já a adições de 20 % e aumentou a última a partir de adições acima de 30 %. Assim, ao que parece, este composto teve efeitos benéficos sobre a microestrutura a teores bem mais baixos que o CaO, embora este último tenha induzido uma redução maior na ferrita primária e uma maior elevação na ferrita acicular.

4.3 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DO CORDÃO SOLDADO

A tabela 12 exhibe uma série de características medidas dos cordões de solda depositados sobre uma chapa, conforme descrito no capítulo 3.

4.3.1 Penetração

Alguns autores /11,26,27/ tentaram correlacionar penetração com estabilidade do arco, viscosidade do fluxo e tensões interfaciais, porém, conforme relatamos no item 2.3, tais correlações sempre sofreram contestações.

A única relação mais convincente encontrada entre composição do fluxo e penetração é exibida na figura 4.41, ou seja, a penetração diminuiu quando o rutilo substituiu a sílica nos fluxos do sistema químico E.

A solda que resultou a maior penetração (10,6 mm) foi, também, a que possuía o maior teor de sílica no fluxo (B1). Aliás, nos sistemas químicos B, C, E e F, as soldas com maior penetração corresponderam àquelas com maior teor de sílica no fluxo. Assim, a sílica pode ter atuado sobre uma ou mais das características mencionadas acima, quais sejam, estabilidade do arco, viscosidade do fluxo ou tensões interfaciais, supostamente capazes de alterar a penetração. Este efeito ocorreu apenas para níveis de sílica muito altos (60 %), enquanto que para mais baixos teores, não houve maior relação entre o composto em questão e a penetração (exceto os fluxos do sistema químico E).

Embora no item 4.1.3.4 tenhamos associado uma maior temperatura média às soldas com liberação de CO_2 (fluxos B), não observamos um aumento significativo na penetração do cordão nestas soldas.

4.3.2 Reforço do cordão

A forma do cordão é determinada pela altura, largura e ângulo de molhamento ou contato do mesmo, de acordo com a figura 3.12.

Condições de soldagem que reduzam o ângulo de molhamento, podem levar à formação de mordeduras no cordão, enquanto um aumento em θ , pode conduzir o cordão a sobrepor-se sobre a chapa. Os únicos compostos que mostraram-se capazes de alterar tal ângulo foram o CaF_2 , no sistema químico C, aumentando-o, e o TiO_2 no sistema químico E, reduzindo-o. Este possível aumento no ângulo de molhamento com o CaF_2 do fluxo, pode ter sido o resultado do aumento na tensão superficial do ferro líquido, em virtude da presença deste composto /26/.

A figura 4.42 exhibe a relação entre a largura do cordão e o teor de sílica no fluxo. Observamos que o composto tendeu a diminuir a largura do cordão, à exceção dos fluxos dos sistemas químicos B e D. O mesmo podemos dizer com relação à figura 4.43, ou seja, à exceção dos fluxos dos sistemas B e D, um aumento no teor da sílica também tendeu a diminuir a razão largura/penetração do cordão, embora a dispersão tenha sido considerável. Outros compostos não apresentaram maior correlação com esta razão.

4.4 RENDIMENTO DO FLUXO

O fluxo não fundido durante a soldagem pode ser parcialmente reaproveitado em novas soldas. Portanto, é de interesse econômico determinarmos a razão entre a quantidade de fluxo que funde e a de metal de solda depositado. Tal razão é exibida na tabela 12. Ao que parece, a mesma foi principalmente função da

largura do cordão (figura 4.44), nos diferentes sistemas químicos analisados. Assim, se desejamos uma mínima perda de fluxo durante a soldagem, esta poderia ser obtida pelo uso de um maior teor de sílica no mesmo, pela aparente capacidade deste composto em tornar mais estreito o cordão, de acordo com o que vimos no item 4.3.2.

4.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

A figura 4.45 exhibe a análise térmica diferencial das amostras. Vales profundos representam fortes reações endotérmicas, enquanto picos representam reações exotérmicas. Vemos que fluxos dos sistemas A, C e F apresentaram uma reação endotérmica a 450°C, aproximadamente. Os fluxos do sistema B não apresentaram a mesma reação, enquanto que nos fluxos E, uma reação semelhante ocorreu numa mais baixa temperatura (300°C). Nos fluxos A, B, E e F existiu outra reação endotérmica em torno de 800°C. Os fluxos do sistema C não possuíram tal reação. Aproximadamente 1200°C, todos os fluxos analisados sofreram uma outra reação endotérmica, que, por sua intensidade, foi creditada à fusão do fluxo. Antes desta última reação, nos fluxos do sistema B houve uma forte reação exotérmica, que foi aumentando de intensidade com o teor de CaCO_3 no mesmo.

A figura 4.46 exhibe a variação em peso sofrida pelas amostras. As reações endotérmicas que ocorreram a, aproximadamente, 800°C, mencionadas acima, são sempre acompanhadas de perda em peso. Assim, tais reações devem ter sido o resultado da calcinação de CaCO_3 para CaO . Fluxos do sistema B exibiram uma perda em peso crescente com o teor de CaCO_3 , nesta temperatura. Nos demais fluxos (A, E e F) a perda em peso na temperatura foi bem pe-

quena, e pôde ser creditada à presença de alguma cal não perfeitamente calcinada. As reações endotérmicas a 450°C nos fluxos do sistema A, C e F, podem ser debitadas à desidratação do CaO ou do MgO, devido a perda em peso que estes fluxos demonstraram na temperatura. Notável é a intensidade da perda no caso dos fluxos do sistema A, o que demonstra a grande capacidade do CaO em hidratar-se. Nos fluxos do sistema B houve, ainda, uma perda em peso em torno de 1200°C, que tendeu a diminuir com a basicidade do fluxo. A reação nos fluxos E a 300°C, não foi associada mudança em peso.

Se desejamos, portanto, evitar a presença de água cristalizada no fluxo, devemos utilizar compostos do tipo CaCO_3 ou MgO no fluxo, em lugar do CaO. Para uma total eliminação do material carbonatado do fluxo é, também, preferível o uso de MgO no lugar do CaO calcinado, pelos resíduos de CO_2 que este último ainda libera.

5 CONCLUSÕES

5.1 QUANTO À COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METAL DE SOLDA

a) Mudanças na composição química do metal de solda ocorreram com a variação no IB do fluxo. Houve uma tendência generalizada do oxigênio e silício do metal de solda diminuírem e do manganês e carbono aumentarem com a elevação no IB.

b) A substituição de CaO por CaCO_3 resultou num aumento do oxigênio e numa diminuição no silício do metal de solda. Este comportamento pode ser explicado por um possível aumento na p_{CO} na interface metal-escória-gás que a troca induziu, tornando a soldagem mais oxidante. Resultou, ainda, uma maior perda de manganês. A única vantagem constatada nesta substituição, foi a menor capacidade hidratante dos fluxos com CaCO_3 .

c) A substituição do CaO por MgO não alterou marcadamente a composição química do metal de solda, exceto por um ligeiro aumento no seu oxigênio. De fato, fluxos com este composto apresentaram um PO médio, na interface, maior.

d) Quando quantidades crescentes de TiO_2 substituíram o SiO_2 no fluxo, ocorreu, também, uma crescente diminuição no ganho de silício pelo metal de solda. A presença de TiO_2 ainda resultou numa maior perda de manganês do mesmo. O aumento no nível deste composto, não significou um correspondente acréscimo no titânio do metal de solda e tão pouco a relação de redução do titânio do fluxo ($\% \text{ Ti no metal} / \% \text{ TiO}_2 \text{ no fluxo}$) tendeu a relacionar-se com o IB do fluxo.

e) A presença de MnO nos fluxos induziu um considerável au-

mento no oxigênio do metal de solda. Este fato foi imputado a uma possível elevação no PO da interface metal escória, ocasionada pelo composto. Ocorreu, ainda, um menor ganho de silício pelo metal de solda, em relação aos fluxos sem MnO.

f) Mesmo com adições de até 15 % de MnO no fluxo, não houve ganho de manganês pelo metal de solda. Este fato indicou que, aparentemente o manganês deve evaporar-se do sistema gás-metal-escória durante a soldagem.

g) O aumento na perda de carbono no sistema químico B para IB mais elevados, pode ter sido o resultado de um acréscimo na temperatura média da poça, devido à maior liberação de CO₂ pelo fluxo.

h) Fósforo e enxofre não se relacionaram com o IB ou com o PO. A capacidade dos fluxos em dessulfurar o metal foi maior que sua capacidade desfosforizante. Portanto, nos sistemas químicos analisados, o controle sobre o fósforo nos minerais que compõem os fluxos, deve ser mais cuidadoso.

5.2 QUANTO ÀS REAÇÕES QUÍMICAS

a) Considerações termodinâmicas, como PO, podem ser aplicáveis para prevermos a direção de reações e entendermos mais formalmente os mecanismos que as controlam no processo de soldagem ao arco submerso.

b) O aumento no PO médio resultou num aumento da oxidação do metal de solda e numa maior perda de elementos de liga do metal base e eletrodo. O modelo mostrou-se, porém, pouco eficiente quanto às reações com o manganês no sistema químico B.

c) Foi razoável a hipótese de supormos uma atmosfera rica em CO na caverna, reagindo com o metal e outros óxidos da escória.

d) A comparação do PO para as reações com o silício e carbono podem ser úteis para determinarmos se o metal sofrerá ganho ou perda de silício em relação àquele médio entre metal base e eletrodo.

e) Somente uma compreensão completa das reações gás-metal-escória, que incluem /8/ reações químicas, dissociação, associação, adsorção, vaporização e transporte de massa entre as fases, permitirá avaliar a composição química final do metal de solda com alguma precisão.

5.3 QUANTO À MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS

a) As microestruturas resultaram, em sua maioria, em ferrita com MAC alinhado e ferrita primária. Ferrita acicular ocorreu somente em quatro das soldas realizadas.

b) Um aumento na relação Mn/Si do metal de solda conduziu a uma ligeira diminuição na ferrita primária do mesmo. A elevação desta relação resultou, também, num aumento aparente na ferrita acicular e numa diminuição na ferrita com MAC, quando o oxigênio foi menor que 300 ppm.

c) O oxigênio do metal de solda só teve uma influência marcante sobre a microestrutura para relações Mn/Si maiores que 5. Nestes casos, observamos que uma redução no nível de oxigênio abaixo dos 300 ppm, elevou a fração de ferrita acicular e também diminuiu a fração volumétrica de ferrita com MAC e ferrita primária. Portanto, aparentemente, a condição necessária pa-

ra a nucleação de ferrita acicular foi termos um oxigênio inferior a 300 ppm e Mn/Si superior a 5.

d) O titânio influenciou, principalmente, a relação entre as frações volumétricas de ferrita acicular e ferrita com MAC. Com 0,007 % de titânio no metal de solda, houve nucleação de ferrita acicular no lugar de ferrita com MAC. Entretanto, para valores maiores, não houve, praticamente, nucleação da primeira.

e) A substituição de ferrita com MAC por ferrita primária resultou numa diminuição da tenacidade a -30 e 0°C .

f) Ao que tudo indica, a substituição dos demais tipos de estruturas por ferrita acicular eleva a tenacidade, principalmente quando em teores maiores que 15%, embora mais experiências devessem ser realizadas para melhores avaliações. Na temperatura ambiente, a tenacidade também parece ter aumentado com a diminuição no nível de oxigênio dissolvido no metal de solda.

g) As soldas que apresentaram maior dureza foram aquelas com maior fração volumétrica de ferrita acicular.

h) Para teores maiores que 40 % de CaO e maiores que 30 % de MgO, começou a haver nucleação de ferrita acicular no metal de solda. A fração volumétrica desta fase nucleada no caso dos fluxos com CaO foi maior que com MgO. A adição de MnO ao fluxo ou a superposição de uma atmosfera rica em CO_2 aparentemente inibiu a nucleação da ferrita acicular.

5.4 QUANTO À ESCÓRIA E FORMA DO CORDÃO

a) Observamos um aumento na penetração do cordão para a -
crêscimos nos teores de sílica acima de sessenta por cento em
peso.

b) Diminuindo a largura do cordão, a relação entre a quan-
tidade de fluxo fundido por metal de solda depositado diminuiu.

c) Fluorita (CaF_2) e rutilo (TiO_2), aparentemente, influen-
ciaram o ângulo de molhamento do cordão de solda, aumentando - o
e diminuindo-o, respectivamente.

d) Soldas com MnO e TiO_2 no fluxo apresentaram melhor as-
pecto superficial. Alto teor de CaCO_3 no fluxo ocasionou marcas
de bolhas na superfície do cordão.

e) Apenas os fluxos com CaCO_3 não manifestaram total des-
tacabilidade da escória.

5.5 QUANTO ÀS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

a) Os fluxos analisados apresentaram um ponto de fusão em
torno de 1200°C .

b) Fluxos com CaO tiveram alta tendência à cristalização de
umidade, o que pode levar a porosidades no metal de solda, de -
vido à liberação de H_2O durante a soldagem. Nos fluxos com MgO
esta tendência foi menos marcante e nos fluxos com CaCO_3 , ine -
xistente.

c) Fluxos do sistema B liberaram quantidades crescentes de
 CO_2 com o teor de CaCO_3 no mesmo.

d) Fluxos com CaO exibiram uma pequena perda em peso na
temperatura de calcinação do CaCO_3 , indicando uma possível li -

liberação de CO_2 e que a total eliminação do material carbona -
tado nestes casos é difícil.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

a) Novos trabalhos deveriam ser realizados aplicando e/ou aprimorando a teoria aqui proposta, baseada no conceito de potencial de oxigênio, para que entendamos de forma mais precisa as reações que ocorrem durante a soldagem. Por exemplo, poderia ser estudada a influência dos parâmetros de soldagem sobre as TEE e os PO.

b) Um modelo teórico mais completo deveria ser postulado para o estudo das reações com o manganês, levando em consideração a evaporação deste elemento.

c) O conceito do PO poderia ser aplicado, também, às reações com elementos de liga como titânio, cromo, níquel, molibdênio, etc. Para tanto, deveriam ser desenvolvidas experiências com aços ligados.

d) Adições de TiO_2 , a diferentes basicidades, deveriam ser realizadas para melhor observarmos o efeito do IB sobre o rendimento do titânio no metal de solda.

e) O efeito do titânio sobre a microestrutura não está claro e um estudo mais cuidadoso sobre o assunto seria muito proveitoso.

f) O efeito do oxigênio sobre o tamanho de grão austenítico e deste sobre a fração volumétrica de ferrita primária, poderia ser confirmado.

g) A influência do CaF_2 e do TiO_2 sobre a geometria do cordão, particularmente o ângulo de molhamento, deveria ser estudada de forma mais sistemática.

h) A formulação de novas composições de fluxos, capazes de resultar numa maior fração volumétrica de ferrita acicular no metal de solda e que, ao mesmo tempo, sejam menos sensíveis à umidade, tenham ótima destacabilidade da escória e um aspecto superficial liso, deve ser perseguida.

7 BIBLIOGRAFIA

- 1 AMERICAN WELDING SOCIETY. Fundamentals of welding. In: Welding handbook. 7.ed. Miami, 1976. v.1.
- 2 DICKINSON, F.S. & WATKINS, B. Aspects of welding applications to nuclear power in U.K. Welding and Metal Fabrication, London, 34(6):205-15, June 1966.
- 3 TULIANI, S.S.; BONISZEWSKI, T.; EATON, N.F. Notch toughness of comercial submerged-arc weld metal. Welding and Metal Construction, London, 37(8):327-39, Aug. 1969.
- 4 JACKSON, C.E. Fluxes and slags in welding. New York, Welding Research Council, Dec. 1973. 25p. (WRC Bulletin, 190).
- 5 LANCASTER, J.F. The physics of welding. London, Pergamon, 1984. 297p.
- 6 DRAYTON, P.A. An examination of the influence of process parameters on submerged arc welding. Welding Research International, Abington, 2(2):1-19, 1972.
- 7 DAVIS, L. Abington, The Welding Institute, 1981. (Research Report, M/83).
- 8 CHAI, C.S. Slag-metal reactions during flux shielded arc welding. Massachusetts, Massachusetts Institute of Technology, 1980. 225p. Tese dout.
- 9 PATCHETT, B.M. Some effects of flux physical properties on weld-bead formation, in the SAW process. Journal of Materials for Energy Systems, Metals Park, 5(3):165-75, Dec. 1983.
- 10 INDACOCHEA, J.E. & OLSON, D.L. Relationship of weld-metal microstructure and penetration to weld-metal oxygen content. Journal of Materials for Energy Systems, Metals Park, 5(3):139-48, Dec. 1983.
- 11 SCHWEMMER, D.D.; OLSON, D.L.; WILLIAMSON, D.L. The relationship of weld penetration to the welding flux. Welding Journal, Miami, 58(5):153s-60s, May 1979.
- 12 LÚCIO, A. Físico-química metalúrgica: 2 parte. Belo Horizonte, UFMG, 1981. 677p.
- 13 COUDURIER, L.; HOPKINS, D.W.; WILKOMIRSKY, I. Fundamentals of metallurgical processes. London, Pergamon, 1978. 381 p.
- 14 CAMPOS, V.F. Tecnologia de fabricação do aço líquido; fundamentos. Belo Horizonte, ABM, 1980. v.1.

- 15 DAVIS, L.E. & COE, F.R. The chemistry of submerged arc welding fluxes. Abington, The Welding Institute, May 1977. 70p. (Research Report, 39).
- 16 MASSON, C.R. Thermodynamics and constitution of silicate slags. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 210(2):89-96, Feb. 1972.
- 17 BUTLER, C.A. & JACKSON, C.E. Submerged - arc welding characteristics of the CaO-TiO₂-SiO₂ system. Welding Journal, New York, 46(10):448s-56s, Oct. 1967.
- 18 DAVIS, M.L.E. & BAILEY, N. Properties of submerged arc fluxes; a fundamental study. Metal Construction, Cambridge, 14(4):202-9, Apr. 1982.
- 19 McGANNON, H.E. The making, shaping and treating of steel. Pittsburg, United States Steel, 1971. 1420p.
- 20 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATAIS. Refratários para side - rurgia. São Paulo, 1977. 566p.
- 21 MILLS, K.C. & KEENE, B.J. Physicochemical properties of molten CaF₂-based slags. International Metals Reviews, London, 26(1):21-69, 1981.
- 22 LIU, S.; DALLAM, C.B.; OLSON, D.L. Performance of the CaF₂-CaO-SiO₂ system as a submerged arc welding flux for a niobium based HSLA steel. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WELDING TECHNOLOGY FOR ENERGY APPLICATIONS, Gatlinburg, May 1982. p.445-65.
- 23 DALLAM, C.B.; LIU, S.; OLSON, D.L. Flux composition dependence of microstructure and toughness of submerged arc HSLA weldments. Welding Journal, Miami, 64(5):140s-51s, May 1985.
- 24 FERRERA, K.P. & OLSON, D.L. Performance of the MnO-SiO₂-CaO system as a welding flux. Welding Journal, Miami, 54(7):211s-5s, July 1975.
- 25 EAGAR, T.W. Sources of weld metal oxygen contamination during submerged arc welding. Welding Journal, Miami, 57(3):76s-80s, Mar. 1978.
- 26 HAZLETT, T.H. Coating ingredients' influence on surface tension, arc stability and bead shape. Welding Journal, New York, 36(1):18s-22s, Jan. 1957.
- 27 PATCHETT, B.M. & DANCY, E.A. Discussion to SCHWEMMER, D. D.; OLSON, D.L.; WILLIAMSON, D.L. The relationship of weld penetration to the welding flux. Welding Journal, Miami, 59(1):31s-6s, Jan. 1980.
- 28 BOL'SHAKOVA, L.I. & PERSHINA, R.F. The viscosities and solidification temperatures of certain fused and ceramic fluxes. Automatic Welding, London, 32(8):28-31, Aug. 1979.

- 29 KOMAROV, A.I. et alii. Effects of the surface tension of steels and fluxes on the shape of deposited metal. Automatic Welding, London, 35(3):27-8, Mar. 1983.
- 30 BELTON, G.R.; MOORE, T.J.; TANKINS, E.S. Slag-metal reactions in submerged-arc welding. Welding Journal, New York, 42(7):289s-97s, July 1963.
- 31 RENWICK, B.G. & PATCHETT, B.M. Operating characteristics of the submerged arc process. Welding Journal, Miami, 55(3):69s-76s, Mar. 1976.
- 32 MACHADO, I.G. Fluxos e escórias na soldagem elétrica. In: SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA DA SOLDAGEM NA REGIÃO SUL, 1., Porto Alegre, 23 - 26 setembro 1986. p. 67-95.
- 33 ABSON, D.J. & DOLBY, R.E. A scheme for the quantitative description of ferritic weld metal microstructures. The Welding Institute Research Bulletin, Abington, 21(4):100-3, Apr. 1980.
- 34 ITO, Y.; NAKANISHI, M.; KOMIZO, Y. Effects of oxygen on low carbon steel weld metal. Metal Construction, Cambridge, 14(9):472-8, Sept. 1982.
- 35 INAGAKI, M. & SEKIGUCHI, H. Continuous cooling transformation diagrams of steels for welding and their applications. Transactions of National Research Institute for Metals, 2(2):40-56, 1960.
- 36 ABSON, D.J. & DOLBY, R.E. Microstructural transformations in steel weld metals; a reappraisal. The Welding Institute Research Bulletin, Abington, 19(7):202-7, July 1978.
- 37 GRONG, Ø.; SIEWERT, T.A.; EDWARDS, G.R. Effects of deoxidation practice on the transformation behavior and toughness of steel welds. Welding Journal, Miami, 65(11):279s-88s, Nov. 1986.
- 38 SOLARI, M. & BILONI, H. Origen de los elementos estructurales en el metal de soldadura. Buenos Aires, CNEA, 1982. 180p.
- 39 CHOI, C.L. & HILL, D.C. A study of microstructural progression in as-deposited weld metal. Welding Journal, Miami, 57(8):232s-6s, Aug. 1978.
- 40 FERRANTE, M. & FARRAR, R.A. The role of oxygen rich inclusions in determining the microstructure of weld metal deposits. Journal of Materials Science, London, 17(11):3293-8, Nov. 1982.
- 41 HARRISON, P.L. & FARRAR, R.A. Influence of oxygen-rich inclusions on the $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transformation in high-strength low-alloy (HSLA) steel weld metals. Journal of Materials Science, London, 16(8):2218-26, Aug. 1981.

- 42 COCHRANE, R.C. & KEVILLE, B.R. Influence of inclusion morphology on microstructure and toughness of submerged arc weldments. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STEELS FOR LINE PIPE AND PIPELINE FITTINGS, London, Oct. 1981. p.51-60.
- 43 FLECK, N.A. et alii. The role of filler metal wire and flux composition in submerged arc weld metal transformation kinetics. Welding Journal, Miami, 65(5):113s-21s, May 1986.
- 44 FARRAR, R.A.; TULIANI, S.S.; NORMAN, S.R. Relationship between fracture toughness and microstructure of mild steel submerged-arc weld metal. Welding and Metal Fabrication, London, 42(2):68-73, Feb. 1974.
- 45 LIU, S. & OLSON, D.L. The role of inclusions in controlling HSLA steel weld microstructures. Welding Journal, Miami, 65(6):139s-49s, June 1986.
- 46 RICKS, R.A.; HOWELL, P.R.; BARRITE, G.S. The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals. Journal of Materials Science, London, 17(3):732-40, Mar. 1982.
- 47 AARONSON, H.I. & WELLS, C. Sympathetic nucleation of ferrite. Journal of Metals, New York, 8(10):1216-23, Oct. 1956.
- 48 EATON, N.F.; GLOVER, A.G.; McGRATH, J.T. Aspects of fracture in the production and service of welded structures. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRACTURE, 4., Waterloo, 19 - 24 June 1977. Proceedings ... New York, Pergamon, 1978. v.1, p. 751-73.
- 49 SNYDER, J.P. & PENSE, A.W. The effects of titanium on submerged arc weld metal. Welding Journal, Miami, 61(7):201s-11s, July 1982.
- 50 EVANS, G.M. Effect of Manganese on the microstructure and properties of all-weld-metal deposits. Welding Journal, Miami, 59(3):67s-75s, Mar. 1980.
- 51 AMERICAN WELDING SOCIETY. Welding Process. In: ____. Welding handbook. 7.ed. Miami, 1976. v.2.
- 52 TULIANI, S.S. & FARRAR, R.A. The effects of silicon in submerged-arc weld metals at low concentrations. Welding and Metal Fabrication, London, 43(7):553-8, Sept. 1975.
- 53 TULIANI, S.S.; BONISZEWSKI, T.; EATON, N.F. Carbonate fluxes for submerged-arc welding of mild steel. Welding and Metal Fabrication, London, 40(7):247-59, July 1972.
- 54 TERASHIMA, H. & TSUBOI, J. Submerged arc flux for low oxygen and hydrogen weld metal. Metal Construction, London, 14(12):648-54, Dec. 1982.
- 55 LATHABAI, S. & STOUT, R.D. Shielding gas and heat input effects on flux cored weld metal properties. Welding Journal, Miami, 64(11) : 303s-13s, Nov. 1985.

- 56 BAILEY, N. & JONES, S.B. The solidification cracking of ferritic steel during submerged arc welding. Welding Journal, Miami, 57(8):217s-31s, Aug. 1978.
- 57 WIDGERY, D.J. Deoxidation practice for mild steel weld metal. Welding Journal, Miami, 57(3):57s-68s, Mar. 1978.
- 58 NORTH, T.H. et alii. Notch toughness of low oxygen content submerged arc deposits. Welding Journal, Miami, 58(12):343s-54s, Dec. 1979.
- 59 KOHNO, R. et alii. New fluxes of improved weld metal toughness for HSLA steels. Welding Journal, Miami, 61(12):373s-80s, Dec. 1982.
- 60 LAU, T.; WEATHERLY, G.C.; McLEAN, A. The sources of oxygen and nitrogen contamination in submerged arc welding using CaO-Al₂O₃ based fluxes. Welding Journal, Miami, 64(12):343s-7s, Dec. 1985.
- 61 POTAPOV, N.N. & LYUBAVSKII, K.V. Oxygen content of weld metal deposited by automatic submerged arc welding. Welding Production, Abington, 18(1):16-20, Jan. 1971.
- 62 INDACOCHEA, J.F. et alii. Chemical reactions during submerged arc welding with FeO-MnO-SiO₂ fluxes. Metallurgical Transactions B, Warrendale, 16(2):237-45, June 1985.
- 63 CHRISTENSEN, N. & GRONG, Ø. Reactions of acid and weakly basic submerged-arc fluxes. Scandinavian Journal of Metallurgy, Stockholm, 15(1):30-40, 1986.
- 64 LAU, T.; WEATHERLY, G.C.; McLEAN, A. Gas/metal/slag reactions in submerged arc welding using CaO-Al₂O₃ based fluxes. Welding Journal, Miami, 65(2):31s-8s, Feb. 1986.
- 65 TSUNETOME, E. & FUJITA, H. Prediction of chemical compositions of submerged-arc welds. Welding in the World, London, 9(910):272-93, 1971.
- 66 NORTH, T.H. et alii. Slag/metal interaction, oxygen and toughness in submerged arc welding. Welding Journal, Miami, 57(3):63s-75s, Mar. 1978.
- 67 CHAI, C.S. & EAGAR, T.W. Slag metal reactions in binary CaF₂-metal oxide welding fluxes. Welding Journal, Miami, 61(7):229s-32s, July 1982.
- 68 KOKH, B.A. Thermodynamic calculation of alloying from the slag and deoxidation of the metal during welding. Automatic Welding, London, 30(7):16-21, July 1977.
- 69 KOKH, B.A. A graphical analysis method of determining the alloying and deoxidation of welds. Automatic Welding, London 35(4):15-9, Apr. 1982.
- 70 BITTENCOURT, E. & MACHADO, I.G. Introdução ao estudo de fluxos para arco submerso e influência da composição quím-

- mica sobre algumas propriedades do metal de solda. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DA SOLDAGEM, 12., Campos do Jordão, 5-8 out. 1986. p.93-114.
- 71 NOOR, M.A.B.; NORTH, T.H.; BFULL, H.B. Characteristic properties of flux formulations used in submerged arc welding. Welding and Metal Fabrication, London, 46(3):193-9, Apr. 1978.
 - 72 BLAKE, P.D. Oxygen and Nitrogen in weld metal. Welding Research International, Abington, 9(1):23-56, 1979.
 - 73 CLAUSSEN, G.E. The metallurgy of covered electrode weld metal. Welding Journal, New York, 28(1):12-24, Jan. 1949.
 - 74 CHRISTENSEN, N. Metallurgical aspects of welding mild steel. Welding Journal, New York, 28(8):373s-80s, Aug. 1949.
 - 75 BABCOCK, D.E. The fundamental nature of welding. Part 5: The physical chemistry of arc-welding process. Welding Journal, New York, 20(4):189s-97s, Apr. 1941.
 - 76 CHAI, C.S. & EAGAR, T.W. Slag-metal equilibrium during submerged arc welding. Metallurgical Transactions B, Warrendale, 12(3):539-47, Sept. 1981.
 - 77 MITRA, U.; SUTTON, R.D.; EAGAR, T.W. Comparison of theoretically predicted and experimentally determined submerged arc weld deposit compositions. Metallurgical Transactions B, Warrendale, 14(3):510-3, Sept. 1983.
 - 78 MITRA, U. & EAGAR, T.W. Slag metal reactions during submerged arc welding of alloy steels. Metallurgical Transactions A, Warrendale, 15(1):217-27, Jan. 1984.
 - 79 KINISHCHEV, B.P. Titanium reduction from the slag during the submerged arc welding of steel. Welding Production, Abington, 18(12):30-4, Dec. 1971.
 - 80 ZEKE, J. Expressing the basicity of welding fluxes. Cambridge, V.E. Rieckensky, Technical Translations, 1980. 25p. (Translation, VR/11717).
 - 81 TAYLOR, L.G. & FARRAR, R.A. Metallurgical aspects of the mechanical properties of submerged-arc weld metal. Welding and Metal Fabrication, London, 43(4):305-10, May 1975.
 - 82 HERASYMENKO, P. & SPEIGHT, G.E. Ionic theory of slag-metal equilibria. Part 1: Derivation of the fundamental relationships. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 166(Part 3): 169-83, Nov. 1950.
 - 83 HERASYMENKO, P. & SPEIGHT, G.E. Ionic theory of slag-metal equilibria. Part 2: Applications to the basic open-hearth process. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 166(part 4):289-303, Dec. 1950.
 - 84 TURKDOGAN, E.T. Nucleation, growth, and flotation of oxide inclusions in liquid steel. Journal of the Iron and Steel

- Institute, London, 204(9):914-9, Sept. 1966.
- 85 PLÜCKINGER, E. Influence of deoxidation practice on cleanness of steel. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 201(7):576-81, July 1963.
 - 86 CARYLL, D.B. & WARD, R.G. Study of slag-metal equilibria by levitation melting: application to the Fe-Mn-O system. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 205(1): 28-31, Jan. 1967.
 - 87 DAINES, W.L. & PEHLKE, R.D. Kinetics of manganese oxide reduction from basic slags by silicon dissolved in liquid iron. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, New York, 242(4):565-75, Apr. 1968.
 - 88 POLLARD, B. & MILNER, D.R. Gas-metal reactions in CO₂ arc welding. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 209(4):291-300, Apr. 1971.
 - 89 PALM, J.H. How fluxes determine the metallurgical properties of submerged arc welds. Welding Journal, Miami, 51(7):358s-60s, July 1972.
 - 90 CHAI, C.S. & EAGAR, T.W. The effect of SAW parameters on weld metal chemistry. Welding Journal, Miami, 59(3):93s-8s, Mar. 1980.
 - 91 CHRISTENSEN, N. & CHIPMAN, J. Slag-metal interaction in arc welding. Welding Research Council Bulletin Series, New York (15):1-14, Jan. 1953.
 - 92 POTAPOV, N.N. & LYUBAVSKII, K.V. Interaction between the metal and slag in the reaction zone during submerged arc welding. Welding Production, Abington, 18(7):14-8, July 1971.
 - 93 BOYNTON, R.S. Chemistry and technology of lime and limestone. New York, John Wiley & Sons, 1966. 520 p.
 - 94 LÚCIO, A. Cal e sua fabricação. Parte 1: Físico-química da calcinação. Engenharia, Mineração e Metalurgia, Rio de Janeiro, 45(266):63-7; 70, fev. 1967.
 - 95 BENNETT, A.P. Using basic fluxes. Metal Construction and British Welding Journal, London, 2(12):523-7, Dec. 1970.
 - 96 MACHADO, I.G. Weldability aspects of high yield strenght Q and T steels. Cranfield, Cranfield Institute of Technology, 1984. 268p. Tese dout.
 - 97 INTERNATIONAL INSTITUTE OF WELDING. Compendium of weld metal microstructures and properties: submerged-arc welds in ferritic steel. Abington, The Welding Institute, 1985. 54 p.
 - 98 INTERNATIONAL INSTITUTE OF WELDING. Guidelines for classification of weld metal microstructural constituents using the light microscope. Abington, 1983. (IIW Doc. 1XJ

- 78).
- 99 ALMQVIST, G. et alii. Some basic factors controlling the properties of weld metal. In: INTERNATIONAL CONFERENCE IN WELDING RESEARCH RELATED TO POWER PLANTS, Southampton, Nov. 1972. p.204-31.
 - 100 BITTENCOURT, E. & MACHADO, I.G. O potencial de oxigênio e as reações gás-metal-escória nas soldas por arco submerso. Trabalho a ser apresentado no 42º Congresso da Associação Brasileira de Metais, Salvador, 18-23 out. 1987.
 - 101 TEUBEL, G.P. La soldadura eléctrica bajo gas protector. Revista de Metalurgia, Madrid, CENIN, 6(3):341-9, mayo/jun. 1970.
 - 102 TURKDOGAN, E.T. & PEARSON, J. Activities of constituents of iron and steelmaking slags. Part 3 - Phosphorus pentoxide. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 173:398-401, Dec. 1953.
 - 103 BROWN, S.D. et alii. Sulphide capacity of titania-containing slag. Ironmaking and Steelmaking, London, 9(4):163-7, July 1982.
 - 104 HILDEBRAND, J.H.; PRAUSNITZ, J.M.; SCOTT, R.L. Regular and related solutions. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970. 228p.
 - 105 KUZ'MENKO, V.G. Special features of the interaction between calcium fluoride and silicon dioxide at 800-1900°C. Automatic Welding, London, 33(6):27-9, June 1980.
 - 106 SOMMERVILLE, I.D. & KAY, D.A.R. Activity determinations in the $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ system at 1450°C. Metallurgical Transactions, New York, 2(6):1727-32, June 1971.
 - 107 REIN, R.H. & CHIPMAN, J. Activities in the liquid solution $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ at 1600°C. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, New York, 233(2):415-25, Feb. 1965.
 - 108 CARVALHO, J.L.R. de; ASSIS, P.S.; CAMILO, R.D. Dados termodinâmicos para metalurgistas. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 1977.
 - 109 KOR, G.J.W. Equilibria between liquid Mn-Si alloys and MnO-SiO₂-CaO-MgO slags. Metallurgical Transactions B, Warrendale, 10(3):367-74, Sept. 1979.

Tabela 1: Denominação das microestruturas para um metal de solda ferrítico /33/.

Microestrutura		Descrição	Antigas denominações
Ferrita Primária (F)	Ferrita de contorno de grão	Veios ou grãos poligonais associados com contornos de grão austeníticos	Ferrita próeutetóide Veios de ferrita
	Ferrita poligonal intragranular	Grãos poligonais intragranulares, maiores que 3 vezes os grãos de ferrita vizinhos	Ferrita poligonal Ilhas de ferrita
Ferrita Acicular (AF)		Ferrita de Windmanstätten intragranulares. Também ripas isoladas de alta relação comprimento/largura	
Ferrita com MAC* alinhado (AC)		Duas ou mais ripas de ferrita paralelas, com relação comprimento / largura maior que 4	Ferrita side-plate Bainita Produto lamelar
Agregado Ferrita-Carbeto (FC)		Perlita ou ferrita com interfase de carbeto, onde tamanho da colônia é maior que as ripas ou grãos de ferrita	Perlita Ferrita com interfase de carbeto
Martensita (M)		Colônia deve ser maior que os grãos vizinhos	

* Martensita, Austenita ou Carbeto

Tabela 2: Análise química do aço utilizado como eletrodo de soldagem (% em peso).

C	Si	Mn	P	S	O (ppm)
0,11	0,24	1,01	0,024	0,012	37

Tabela 3: Análise química do aço utilizado como metal de base (% em peso).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	O (ppm)
0,15	0,20	1,01	0,015	0,018	0,02	0,02	0,01	16

Tabela 4: Composição química dos fluxos utilizados (% em peso). Valores entre parêntesis fornecem a composição do fluxo B calcinado.

Fluxo	CaO	CaCO ₃	MgO	CaF ₂	SiO ₂	MnO	TiO ₂	IB*
A1	25	-	-	25	50	-	-	1
A2	40	-	-	25	35	-	-	1,9
A3	53	-	-	25	22	-	-	3,5
B1	(6)	10	-	25 (26)	65 (68)	-	-	0,5
B2	(16)	25	-	25 (28)	50 (56)	-	-	0,8
B3	(23)	35	-	25 (30)	40 (47)	-	-	1,1
B4	(27)	40	-	25 (30)	35 (42)	-	-	1,4
B5	(31)	45	-	25 (31)	30 (37)	-	-	1,7
B6	(39)	53	-	25 (33)	22 (29)	-	-	2,5
B7	(53)	68	-	17 (25)	15 (22)	-	-	3,5
C1	-	-	14	29	58	-	-	0,7
C2	-	-	24	32	44	-	-	1,3
C3	-	-	35	35	30	-	-	2,3
C4	-	-	53	25	22	-	-	3,5
D1	17	-	33	25	25	-	-	3
D2	33	-	17	25	25	-	-	3
D3	8	-	17	25	50	-	-	1
D4	17	-	8	25	50	-	-	1
E1	-	-	23	30	42	-	5	1,2
E2	-	-	22	29	40	-	10	1,1
E3	-	-	22	29	34	-	15	1,2
F1	15	-	-	20	60	5	-	0,7
F2	10	-	-	20	60	10	-	0,7
F3	5	-	-	20	60	15	-	0,7
F4	35	-	-	20	40	5	-	1,5
F5	30	-	-	20	40	10	-	1,5
F6	25	-	-	20	40	15	-	1,5
F7	50	-	-	20	25	5	-	3,0

* Conforme a equação 2

Tabela 5: Composição química dos fluxos utilizados, em fração molar.

Fluxo	CaO	MgO	CaF ₂	SiO ₂	MnO	TiO ₂	IB*
A1	0,22	-	0,31	0,47	-	-	1
A2	0,36	-	0,31	0,33	-	-	1,9
A3	0,48	-	0,31	0,21	-	-	3,5
B1	0,05	-	0,32	0,63	-	-	0,5
B2	0,14	-	0,34	0,52	-	-	0,8
B3	0,20	-	0,36	0,44	-	-	1,1
B4	0,24	-	0,37	0,39	-	-	1,4
B5	0,27	-	0,38	0,35	-	-	1,7
B6	0,34	-	0,39	0,27	-	-	2,5
B7	0,48	-	0,31	0,21	-	-	3,5
C1	-	0,09	0,36	0,55	-	-	0,7
C2	-	0,16	0,41	0,43	-	-	1,3
C3	-	0,24	0,46	0,30	-	-	2,3
C4	-	0,39	0,36	0,24	-	-	3,5
D1	0,16	0,23	0,34	0,26	-	-	3
D2	0,31	0,11	0,33	0,25	-	-	3
D3	0,08	0,11	0,32	0,49	-	-	1
D4	0,15	0,05	0,32	0,48	-	-	1
E1	-	0,15	0,39	0,41	-	0,05	1,2
E2	-	0,14	0,37	0,39	-	0,09	1,1
E3	-	0,14	0,37	0,33	-	0,16	1,2
F1	0,13	-	0,25	0,56	0,06	-	0,7
F2	0,09	-	0,24	0,56	0,11	-	0,7
F3	0,04	-	0,24	0,55	0,16	-	0,7
F4	0,31	-	0,25	0,38	0,06	-	1,5
F5	0,27	-	0,25	0,38	0,11	-	1,5
F6	0,22	-	0,24	0,38	0,17	-	1,5
F7	0,45	-	0,25	0,24	0,06	-	3,0

* Conforme a equação 2

Tabela 6: Observações realizadas quanto ao aspecto do cordão, escória e luminosidade, durante a soldagem.

Fluxo	Aspecto do cordão	cor da escória	luminosidade durante a soldagem
A1	Normal	Verde claro	Normal
A2	Normal	Cinza esverdeado	Normal
A3	Com porosidade	Marron	Normal
B1	Irregular	Verde claro	Normal
B2	Com depressões	Verde claro	Normal
B3	Com depressões	Verde claro	Normal
B4	Com depressões	Verde claro	Normal
B5	Com depressões	Cinza esverdeado	Normal
B6	Com depressões	Cinza	Normal
B7	Irregular	Marron	Excessiva
C1	Irregular	Verde claro	Normal
C2	Normal	Cinza esverdeado	Normal
C3	Com porosidade	Cinza claro	Normal
C4	Liso	Cinza	Normal
D1	Irregular	Cinza	Excessiva
D2	Irregular	Cinza	Excessiva
D3	Normal	Verde claro	Normal
D4	Liso	Verde claro	Excessiva
E1	Liso	Cinza	Normal
E2	Liso	Cinza azulado	Normal
E3	Normal	Cinza azulado	Normal
F1	Liso	Verde claro	Normal
F2	Liso	Verde claro	Normal
F3	Liso	Verde claro	Normal
F4	Com porosidade	Vítrea/verde escuro	Normal
F5	Liso	Vítrea/marron	Normal
F6	Liso	Vítrea/verde escuro	Normal
F7	Com porosidade	Vítrea/marron	Excessiva

Tabela 7: Composição química do metal de solda (% em peso).

Fluxo	Si	ΔSi	Mn	ΔMn	C	ΔC	P	ΔP	S	ΔS	Ti	O (ppm)	TB
A1	0,39	+0,18	0,79	-0,22	0,10	-0,04	0,021	+0,003	0,015	-0,001	-	393	1
A2	0,36	+0,15	0,82	-0,19	0,11	-0,03	0,023	+0,005	0,017	+0,001	-	243	1,9
A3	0,16	-0,05	0,95	-0,06	0,13	-0,01	0,023	+0,005	0,012	-0,004	-	124	3,5
B1	0,31	+0,10	0,74	-0,26	0,11	-0,03	0,019	+0,001	0,014	-0,002	-	570	0,5
B2	0,27	+0,06	0,63	-0,38	0,11	-0,03	0,015	-0,003	0,016	0	-	574	0,8
B3	0,22	+0,01	0,61	-0,40	0,11	-0,03	0,020	+0,002	0,017	+0,001	-	509	1,1
B4	0,21	0	0,71	-0,30	0,13	-0,01	0,021	+0,003	0,015	-0,001	-	458	1,4
B5	0,13	-0,08	0,75	-0,26	0,12	-0,02	0,018	0	0,013	-0,003	-	520	1,7
B6	0,15	-0,06	0,70	-0,31	0,12	-0,02	0,021	+0,003	0,017	+0,001	-	506	2,5
B7	0,09	-0,12	0,87	-0,14	0,11	-0,03	0,019	+0,001	0,011	-0,005	-	505	3,5
C1	0,35	+0,14	0,83	-0,18	0,10	-0,04	0,019	+0,001	0,015	-0,001	-	441	0,7
C2	0,36	+0,15	0,78	-0,23	0,10	-0,04	0,020	+0,002	0,015	-0,001	-	329	1,3
C3	0,30	+0,09	0,88	-0,13	0,11	-0,03	0,020	+0,002	0,015	-0,001	-	-	2,3
C4	0,21	-0,01	0,96	-0,05	0,10	-0,03	0,019	0	0,011	-0,005	-	275	3,5
D1	0,19	-0,02	0,87	-0,14	0,11	-0,03	0,019	+0,001	0,013	-0,003	-	321	3
D2	0,18	-0,03	0,90	-0,11	0,11	-0,03	0,020	+0,002	0,014	-0,002	-	320	3
D3	0,37	+0,16	0,73	-0,28	0,09	-0,04	0,019	+0,001	0,013	-0,003	-	501	1
D4	0,34	+0,13	0,76	-0,25	0,10	-0,04	0,019	+0,001	0,015	-0,001	-	430	1
E1	0,35	+0,14	0,65	-0,36	0,09	-0,05	0,020	+0,002	0,015	-0,001	0,007	367	1,2
E2	0,31	+0,09	0,66	-0,35	0,10	-0,03	0,014	-0,005	0,014	-0,002	0,010	322	1,1
E3	0,30	+0,08	0,76	-0,25	0,10	-0,03	0,019	0	0,013	-0,002	0,008	383	1,2
F1	0,30	+0,09	0,81	-0,20	0,10	-0,04	0,020	+0,002	0,014	-0,002	-	643	0,7
F2	0,30	+0,09	0,80	-0,21	0,10	-0,04	0,020	+0,002	0,014	-0,002	-	602	0,7
F3	0,30	+0,09	0,89	-0,12	0,10	-0,04	0,021	+0,003	0,014	-0,002	-	781	0,7
F4	0,29	+0,08	0,83	-0,18	0,10	-0,04	0,021	+0,003	0,018	+0,002	-	495	1,5
F5	0,24	+0,03	0,86	-0,15	0,10	-0,04	0,021	+0,003	0,019	+0,003	-	536	1,5
F6	0,24	+0,03	0,83	-0,18	0,09	-0,05	0,021	+0,003	0,017	+0,001	-	642	1,5
F7	0,15	-0,07	0,98	-0,03	0,10	-0,03	0,023	+0,004	0,018	+0,003	-	409	3

Tabela 8: Diluição nas soldas ou porcentagem do metal base no metal de solda.

Fluxo	Diluição (%)
A1	69
A2	68
A3	65
B1	69
B2	64
B3	63
B4	70
B5	67
B6	71
B7	70
C1	63
C2	64
C3	64
C4	61
D1	65
D2	65
D3	69
D4	70
E1	68
E2	61
E3	57
F1	71
F2	72
F3	63
F4	71
F5	67
F6	71
F7	53

Tabela 9: Fração volumétrica dos microconstituintes presentes no metal de solda, com os diferentes fluxos (% em volume). Valores computados da região do metal de solda conforme exibido na figura 3.10.

Fluxo	Ferrita Primária (F)	Ferrita Acicular (AF)	Ferrita com MAC Alinhado (AC)	Agregado Ferrita-carbeto (FC)
A1	63	3	31	3
A2	62	3	32	4
A3	42	36	20	2
B1	63	3	30	3
B2	67	2	27	4
B3	57	4	36	4
B4	60	2	34	4
B5	61	3	31	4
B6	55	3	37	5
B7	58	3	34	5
C1	72	2	22	4
C2	60	4	33	4
C3	60	17	20	2
C4	57	29	12	2
D1	66	2	30	3
D2	59	2	35	4
D3	64	3	30	3
D4	70	2	26	2
E1	70	13	16	2
E2	67	2	28	3
E3	66	3	28	3
F1	65	3	28	4
F2	64	3	31	3
F3	69	3	25	4
F4	69	2	25	4
F5	61	2	34	3
F6	61	3	31	5
F7	63	2	31	3

Tabela 10: Resultados dos ensaios de dureza (HV 10) no metal de solda com os diferentes fluxos. Impressões foram tomadas conforme a figura 3.11.

Fluxo	Dureza (HV 10)
A1	173
A2	173
A3	187
B1	172
B2	166
B3	168
B4	169
B5	167
B6	172
B7	169
C1	162
C2	170
C3	191
C4	179
D1	172
D2	168
D3	171
D4	171
E1	170
E2	170
E3	171
F1	178
F2	177
F3	166
F4	170
F5	176
F6	171
F7	170

Tabela 11: Média e desvio padrão dos resultados do ensaio Charpy-V (joules), nas temperaturas de -30, 0 e 25 °C, para o metal de solda. Posição dos corpos de prova na junta é mostrada na figura 3.2.

Temp. (°C)	-30	0	25
Fluxo			
A1	35 [±] 1	55 [±] 6	89 [±] 10
A2	38 [±] 7	64 [±] 20	91 [±] 16
A3	-	-	-
B1	32 [±] 3	57 [±] 10	67 [±] 1
B2	42 [±] 15	67 [±] 30	93 [±] 13
B3	50 [±] 30	69 [±] 27	114 [±] 15
B4	57 [±] 19	84 [±] 4	97 [±] 25
B5	54 [±] 5	-	94 [±] 17
B6	35 [±] 14	81 [±] 15	101 [±] 4
B7	34 [±] 10	73 [±] 0	98 [±] 18
C1	40 [±] 2	83 [±] 0	104 [±] 13
C2	57 [±] 20	86 [±] 10	102 [±] 29
C3	65 [±] 18	93 [±] 9	124 [±] 3
C4	55 [±] 12	113 [±] 7	138 [±] 8
D1	53 [±] 38	-	117 [±] 16
D2	42 [±] 2	-	113 [±] 7
D3	46 [±] 13	-	87 [±] 53
D4	42 [±] 0	-	82 [±] 10
E1	57 [±] 22	79 [±] 10	104 [±] 6
E2	42 [±] 9	74 [±] 4	122 [±] 25
E3	-	81 [±] 23	107 [±] 11
F1	44 [±] 10	57 [±] 20	61 [±] 16
F2	46 [±] 23	53 [±] 11	80 [±] 14
F3	25 [±] 6	51 [±] 4	86 [±] 1
F4	34 [±] 1	-	82 [±] 7
F5	43 [±] 8	54 [±] 0	89 [±] 13
F6	42 [±] 37	62 [±] 4	100 [±] 9
F7	-	-	-

Tabela 12: Características geométricas do cordão soldado, conforme definidos na figura 3.12, e rendimento do fluxo.

Fluxo	peso da escória peso do metal depositado	Penetração da solda(mm)	Reforço do cordão:		Ângulo $\theta(^{\circ})$
			Altura(mm)	Largura(mm)	
A1	0,68	8,6	3,7	17,7	47
A2	0,96	8,3	3,8	19,2	46
A3	-	9,8	3,6	22,1	46
B1	0,31	10,6	5,2	17,3	49
B2	0,45	9,0	3,6	20,6	41
B3	0,62	7,8	3,9	21,8	38
B4	0,51	9,0	2,7	18,8	45
B5	0,57	8,2	4,2	19,4	43
B6	0,51	8,8	4,4	19,1	55
B7	0,45	8,2	3,9	18,5	46
C1	0,37	10,0	4,3	18,8	49
C2	0,58	8,4	4,4	18,2	56
C3	0,70	8,2	4,3	21,2	48
C4	0,53	8,7	3,7	18,8	44
D1	0,56	9,3	4,3	20,0	42
D2	0,69	8,9	3,6	19,6	40
D3	0,65	8,4	3,5	20,7	29
D4	0,73	8,5	3,1	20,6	30
E1	0,63	10,1	4,2	19	50
E2	0,75	9,4	3,9	20,3	48
E3	0,61	7,7	4,3	20,2	40
F1	0,65	10,3	3,7	18,5	38
F2	0,63	10,4	4,1	18,2	43
F3	0,71	9,3	3,8	19,6	34
F4	0,83	8,6	3,4	20,5	37
F5	1,11	8,1	4,2	20,3	34
F6	0,82	8,8	3,6	20,8	36
F7	0,81	9,9	4,1	20,4	44

Tabela 13: Valores de PO (Kcal/mol) (equações 5,6 e 7) na temperatura T_{Si} (K) (equação 3). Também são fornecidos valores de atividade para o SiO_2 e o MnO , a uma temperatura de 1850 °C (2123 K) (Anexo II).

Fluxo	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B6	B7	C1	C2	D3	D4	F1	F2	F3	F5	F6
a_{SiO_2}	0,17	0,10	0,027	0,71	0,34	0,12	0,069	0,027	0,87	0,49	0,40	0,32	0,73	0,76	0,75	0,07	0,08
a_{MnO}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,07	0,11	0,17
T_{Si}	2171	2135	2078	2107	2150	2193	2205	2237	2068	2069	2141	2130	2120	2108	2145	2248	2266
$-PO^C$	93,9	93,4	92,7	93,0	93,6	94,2	94,3	94,7	92,6	92,6	93,5	93,4	93,3	93,1	93,6	94,9	95,0
$-PO^{Si}$	84,3	88,2	96,2	81,3	82,3	84,8	86,6	89,4	82,4	84,7	82,0	83,5	80,5	80,9	79,2	84,6	83,2
$-PO^{Mn}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	91,3	87,0	78,9	74,2

Tabela 14: Valores de PO (Kcal/mol) (equações 5,6 e 7) na temperatura T_{Mn} (K) (equação 4).

Fluxo	F2	F3	F5	F6
T_{Mn}	2240	2245	2106	2063
$-PO^C$	94,8	94,8	93,0	95,1
$-PO^{Si}$	74,4	74,2	91,0	92,4
$-PO^{Mn}$	86,2	83,0	84,7	83,0

Tabela 15: Média dos valores de PO calculados nas tabelas 13 e 14 (Kcal/mol).

Fluxo	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B6	B7	C1	C2	D3	D4	F1	F2	F3	F5	F6
-PO médio	89,1	90,8	94,5	87,2	88,0	89,5	90,5	92,1	87,5	88,7	87,8	88,5	86,9	86,8	85,3	87,9	87,2

Tabela 16: Valores de PO (Kcal/mol) (equações 5,6 e 7) na temperatura média de 1850 °C (2123 K). Também é fornecida a média destes valores. Os valores de PO^C para os fluxos B3, B6 e B7 já levam em consideração a correção na pCO₂, conforme o texto.

Fluxo	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B6	B7	C1	C2	D3	D4	F1	F2	F3	F5	F6
-PO ^C	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	90,5	88,8	85,6	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3
-PO ^{Si}	86,5	88,8	94,3	80,5	83,6	88,0	90,4	94,3	79,6	82,0	82,9	83,8	80,3	80,2	80,2	90,3	89,7
-PO ^{Mn}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90,6	87,8	84,0	80,3
-PO ^{2123K} médio	89,9	91,1	93,8	86,9	88,5	89,3	89,6	90,0	86,5	87,7	88,1	88,6	86,8	88,0	87,1	89,2	87,8

Tabela 17: Relação Mn/Si da análise química do metal de solda.

Fluxo	Mn/Si
A1	2
A2	2,3
A3	5,9
B1	2,4
B2	2,3
B3	2,8
B4	3,4
B5	5,8
B6	4,7
B7	9,7
C1	2,4
C2	2,2
C3	2,9
C4	4,6
D1	4,6
D2	5
D3	2
D4	2,2
E1	1,9
E2	2,1
E3	2,5
F1	2,7
F2	2,7
F3	3
F4	2,9
F5	3,6
F6	3,5
F7	6,5

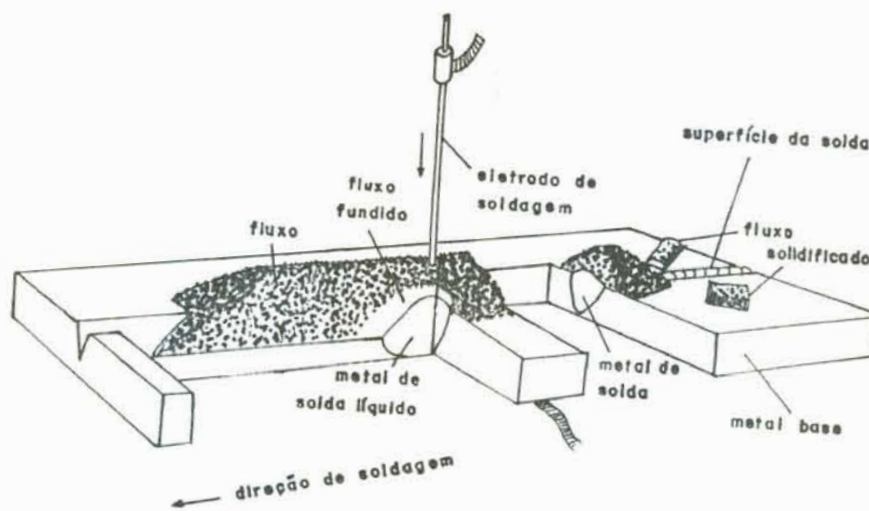


Figura 2.1: Produção de uma solda por arco submerso.

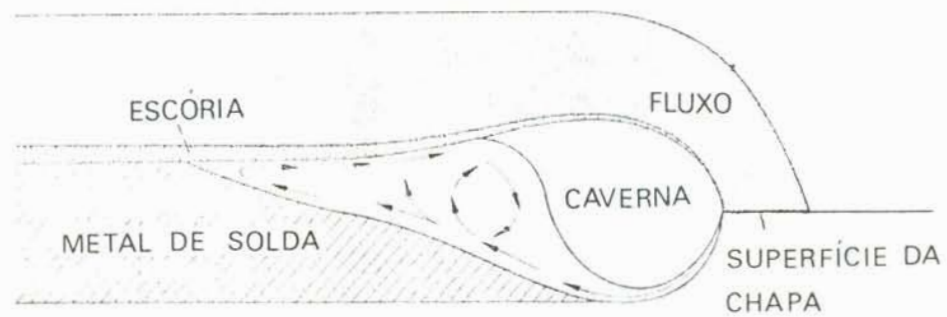


Figura 2.2: Aspesto típico da poça de fusão no processo ao arco submerso e do fluxo de metal no interior da mesma, representado por setas / 5/.

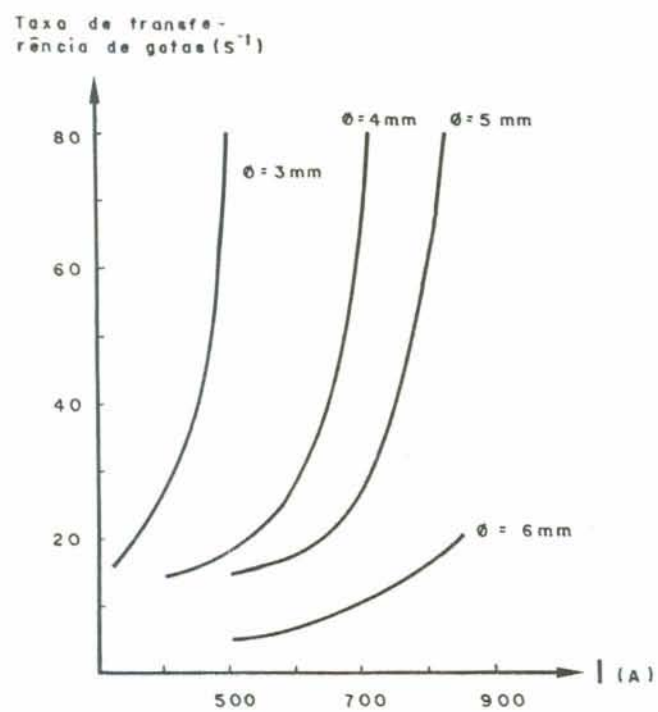


Figura 2.3: Taxa de transferência de gotas no processo arco submerso em função da corrente de soldagem e do diâmetro do eletrodo.

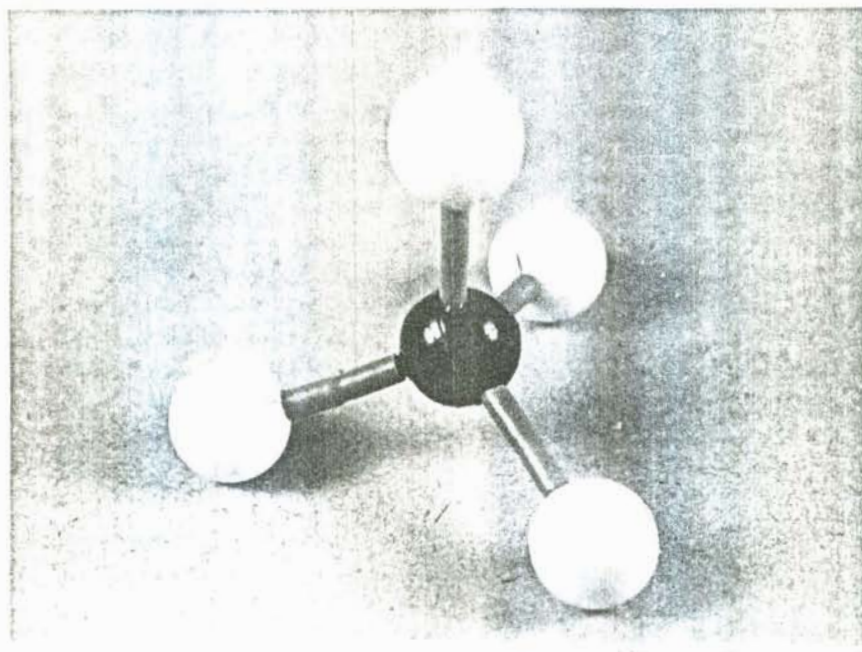


Figura 2.4: Unidade básica das escórias à base de sílica (tetraedro de sílica). Na figura, Si^{4+} é compartilhado por quatro íons O^{2-} (em branco).

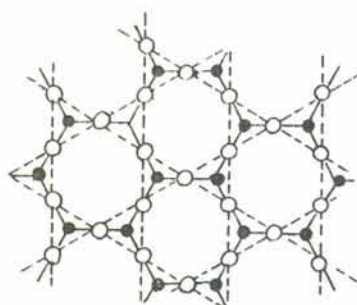


Figura 2.5: Disposição dos átomos na sílica sólida /12/.

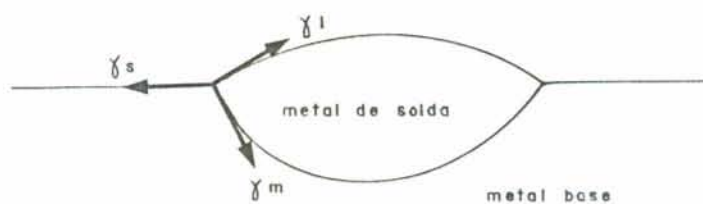


Figura 2.6: Seção transversal de um cordão soldado, expondo as tensões interfaciais que atuam entre o metal base sólido e metal de solda líquido (γ_m), entre o metal de solda líquido e a escória líquida (γ_l) e entre a escória líquida e o metal base sólido (γ_s) /11,26/.

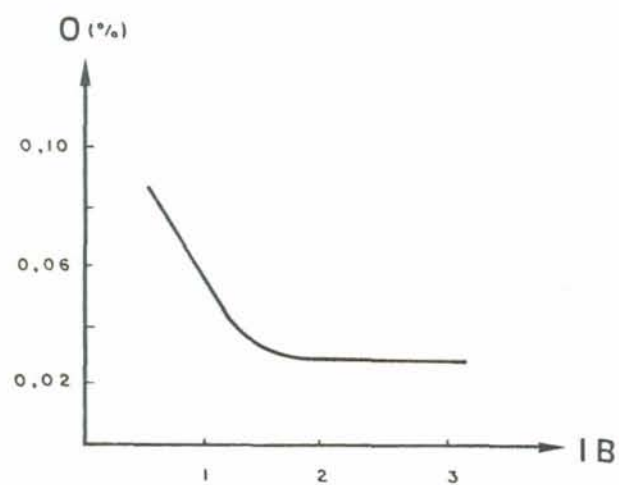


Figura 2.7: Relação entre o nível de oxigênio no metal de solda e o IB do fluxo /3/.

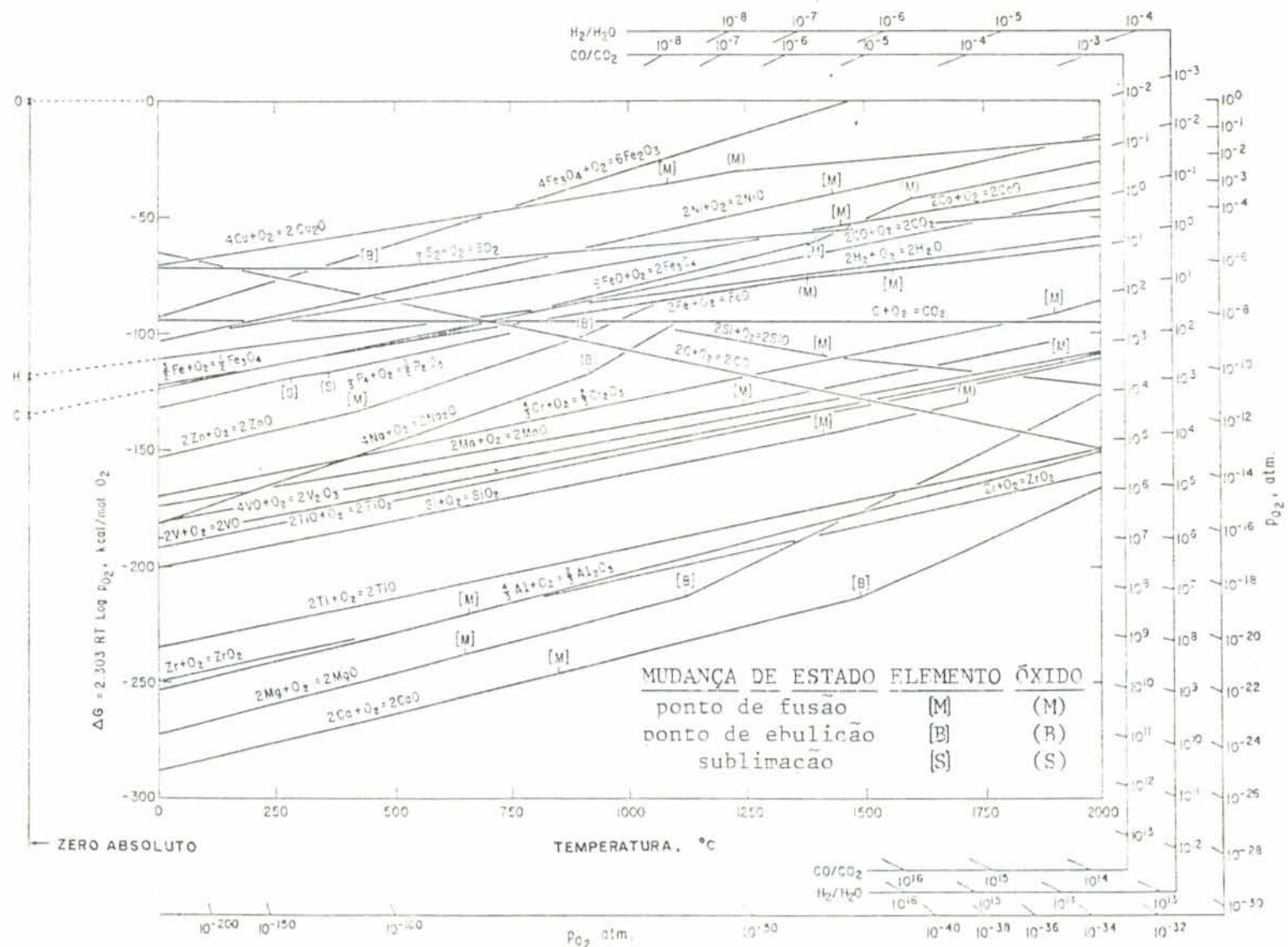


Figura 2.8: Diagrama de Ellingham /19/. Fornece a energia livre de formação de óxidos (estado padrão: óxidos e elementos puros e pressão 1 atm).

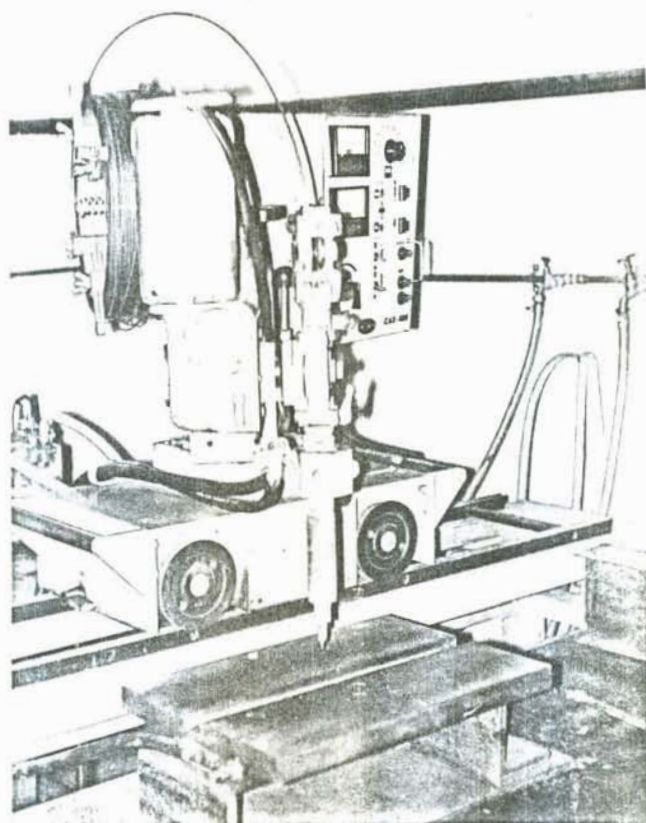


Figura 3.1: Equipamento de soldagem ao arco submerso utilizado.

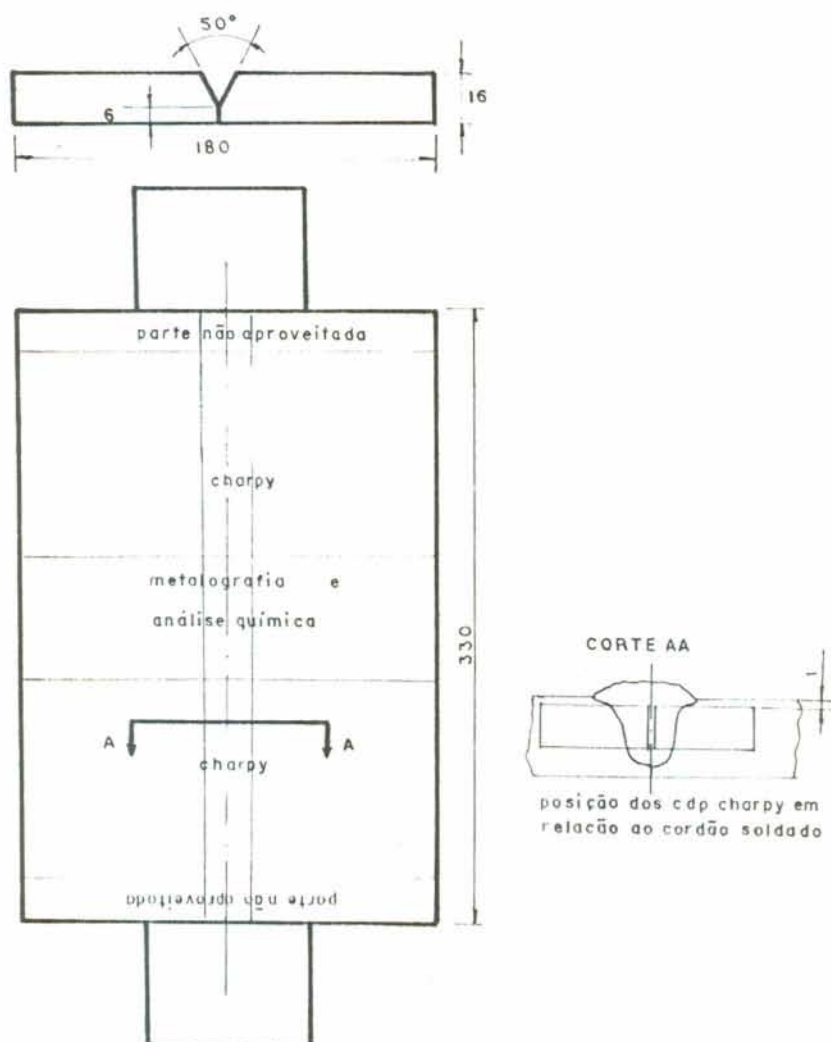


Figura 3.2: Junta utilizada na soldagem e posição de retirada de corpos de prova para análise química, metalografia e ensaio de impacto Charpy-V. No corte A-A é exibida a altura da qual foram removidos os corpos de prova para este ensaio.



Figura 3.3: Aspecto típico exibido pelos fluxos experimentais.

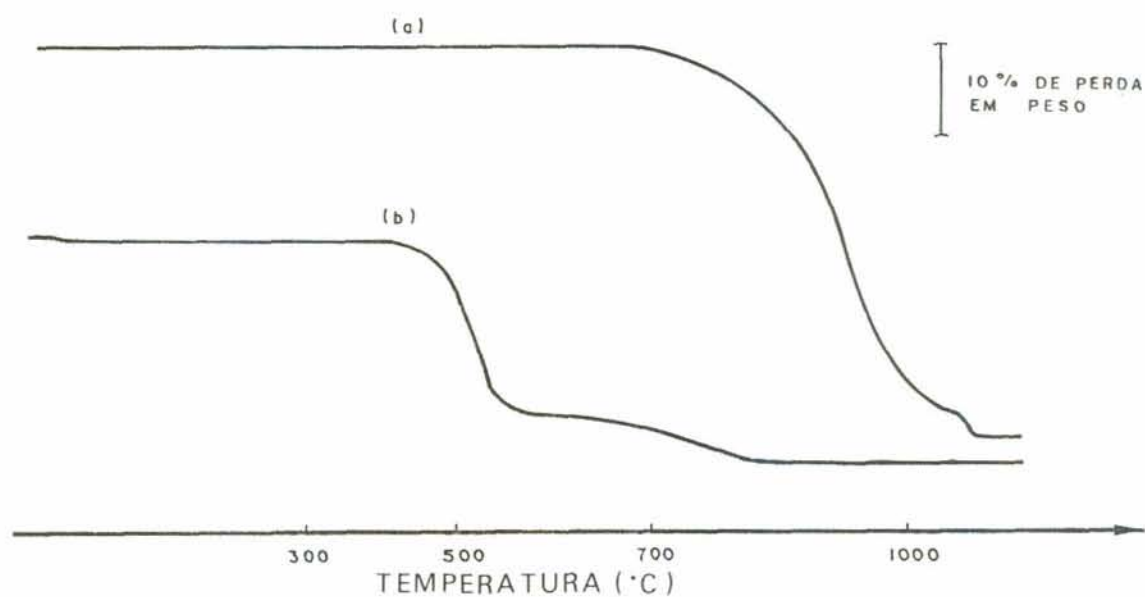


Figura 3.4: (a) Perda em peso (%) do composto CaCO_3 dos fluxos com o aquecimento. (b) Perda em peso (%) do composto CaO .

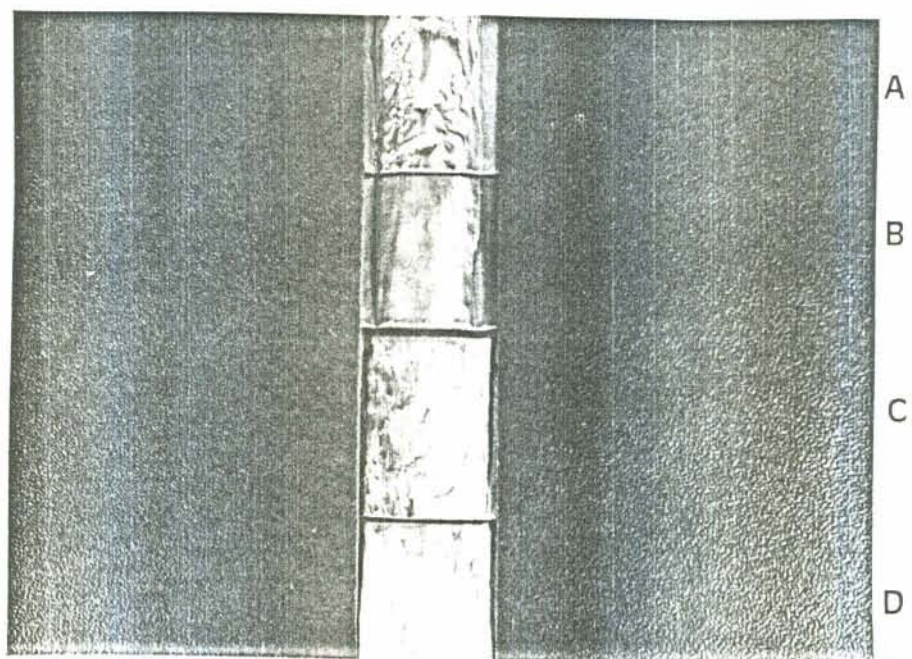


Figura 3.5: Tipos de acabamento superficial encontrados nas soldas realizadas: A-irregular; B-liso; C-com depressões; D-normal.

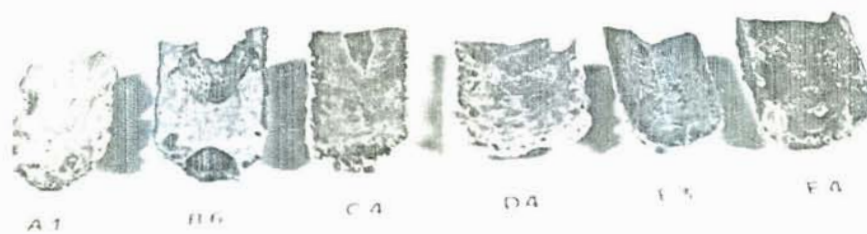


Figura 3.6: Aspecto típico das escórias em cada um dos diferentes sistemas químicos estudados.

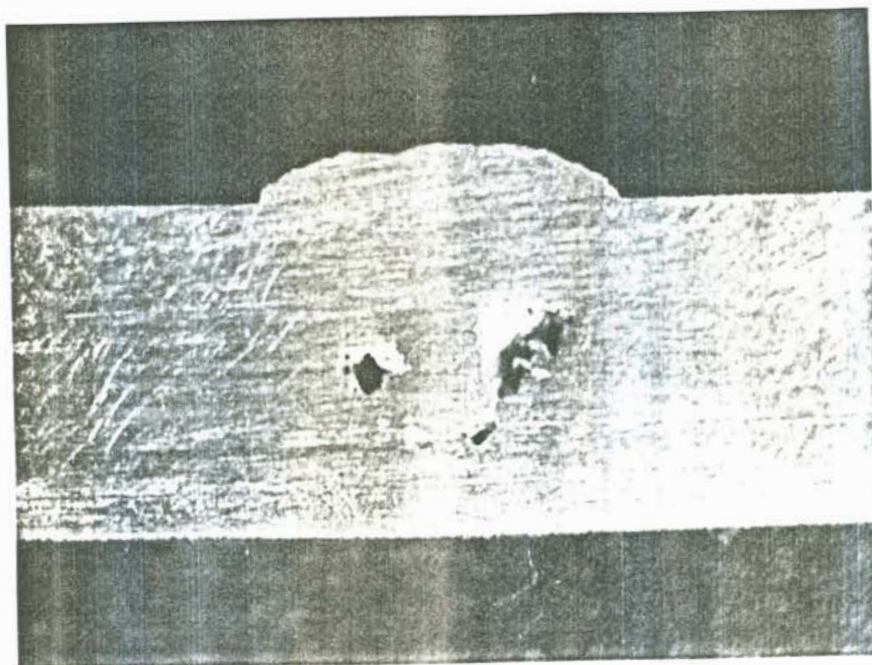


Figura 3.7: Macrografia caracterizando o defeito encontrado nas soldas A3, C3, F4 e F7.

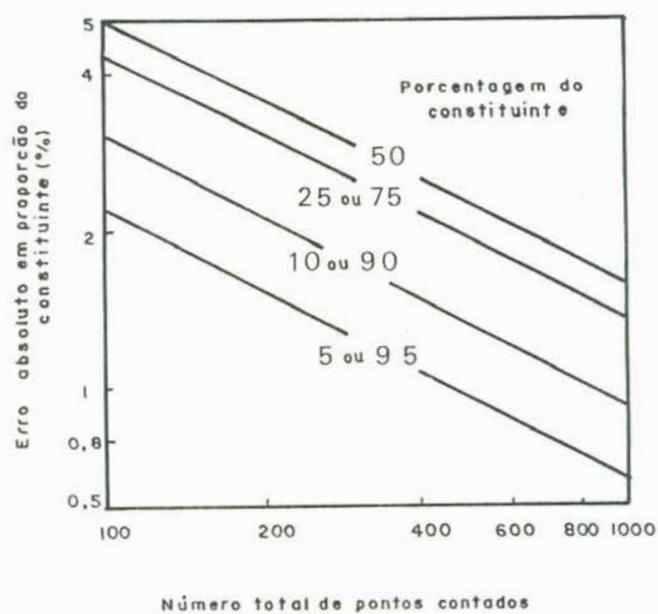
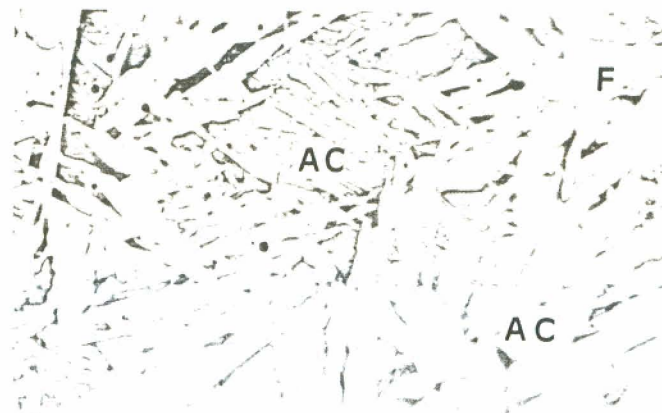


Figura 3.8: Erro estatístico na proporção do microconstituente, como uma função do número total de pontos contados /33/.



20µm

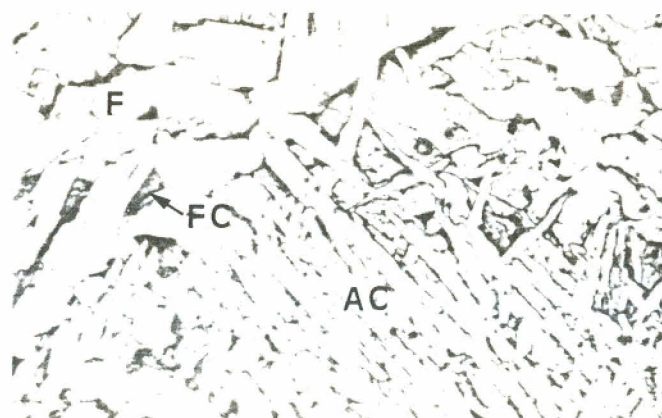
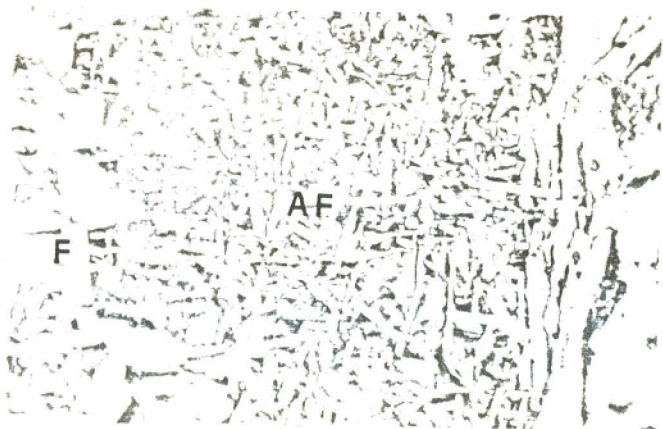


Figura 3.9: Normalização das estruturas encontradas nas soldas analisadas (nital 2%; X 500).
Código conforme a tabela 1.

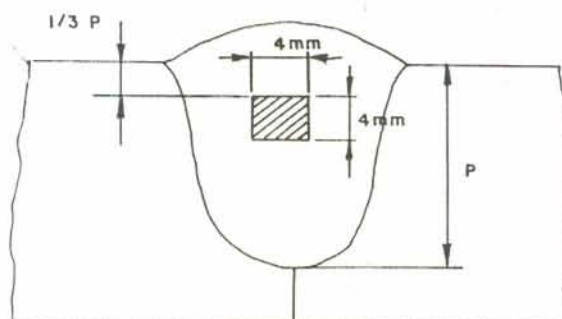


Figura 3.10: Região hachurada exibe a zona da seção transversal da solda a partir da qual foi realizada a contagem da microestrutura.

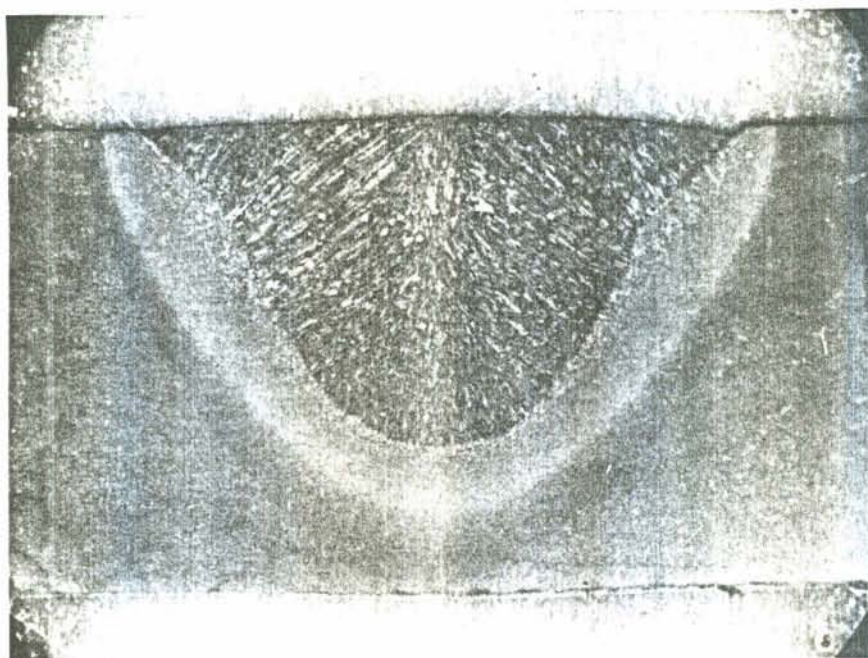


Figura 3.11: Macrografia e impressões de dureza numa macrografia típica.

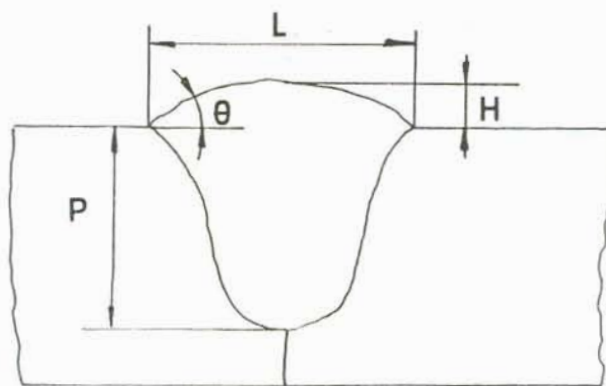


Figura 3.12: Definição de algumas características geométricas do cordão soldado: L-largura do cordão; θ -ângulo de molhamento ou contato do cordão; H-altura do reforço do cordão; P-penetração.

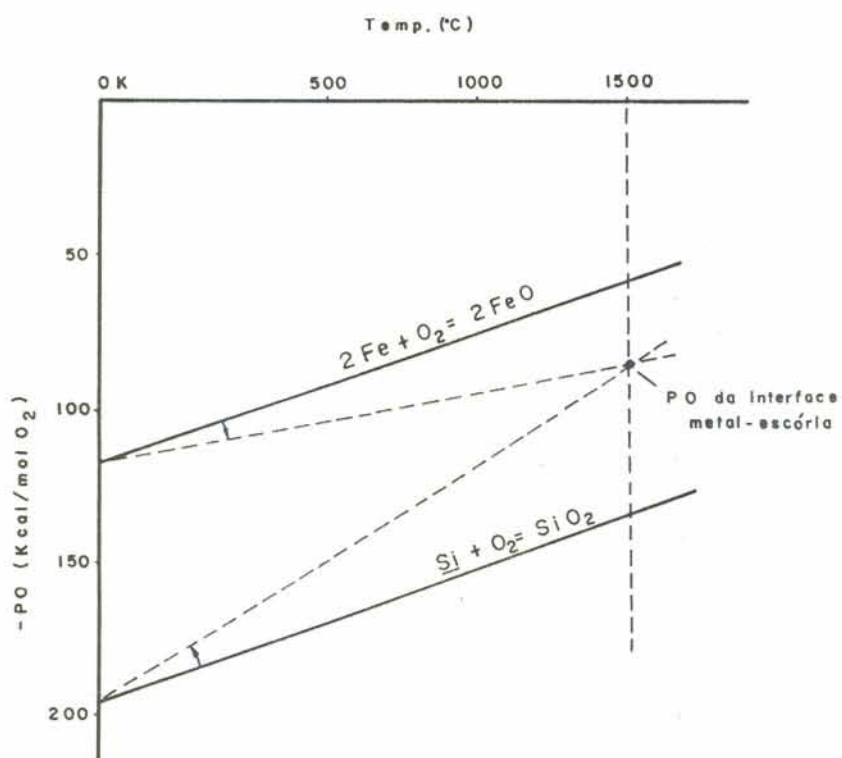


Figura 4.1: Esquema do diagrama de Ellingham, exibindo o PO quando existe equilíbrio na interface metal escória. Também é ilustrado a rotação que sofre as linhas do diagrama quando existem dissoluções no metal e na escória.

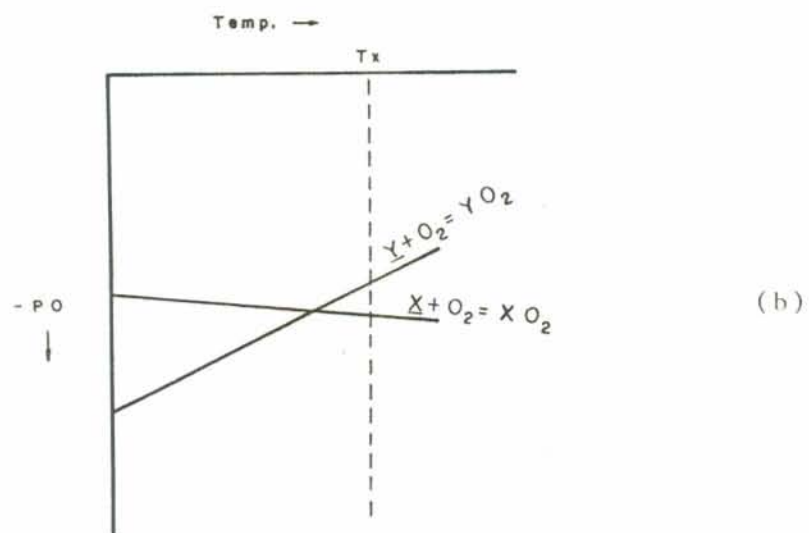
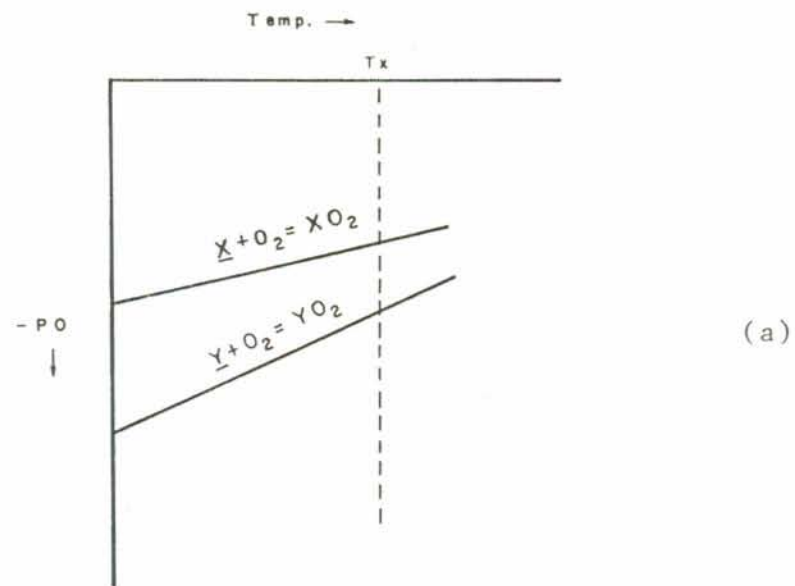


Figura 4.2: Situações de não equilíbrio na interface metal-escória:
 (a) YO reduz XO da escória para o metal;
 (b) XO reduz YO da escória para o metal.

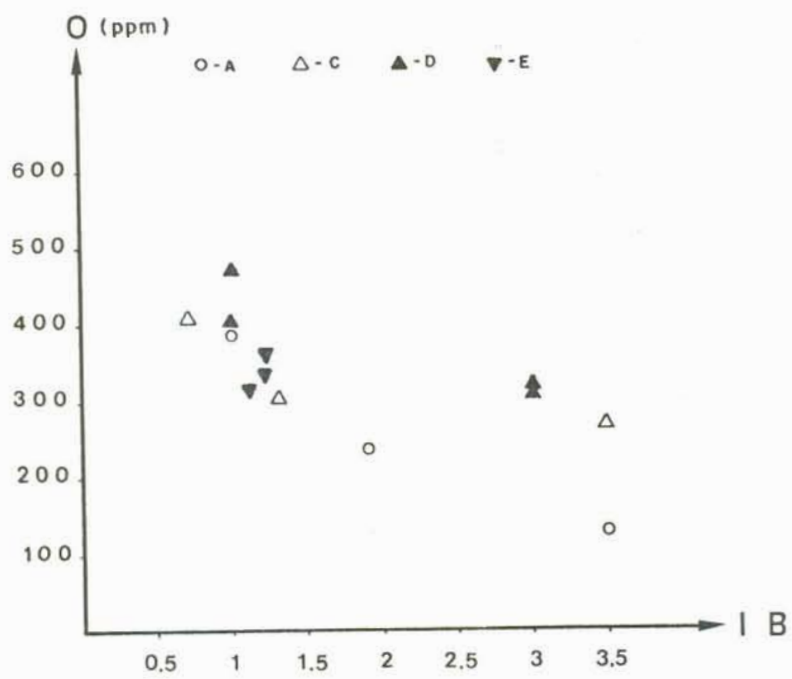


Figura 4.3: Relação do IB do fluxo com o oxigênio do metal de solda em fluxos não carbonatados e sem MnO.

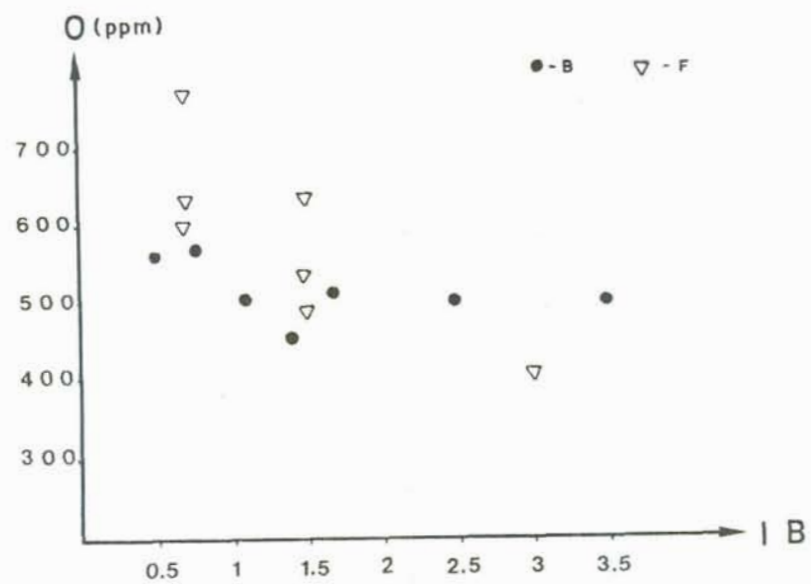


Figura 4.4: Relação do IB do fluxo com o oxigênio do metal de solda em fluxos carbonatados (B) e com MnO (F).

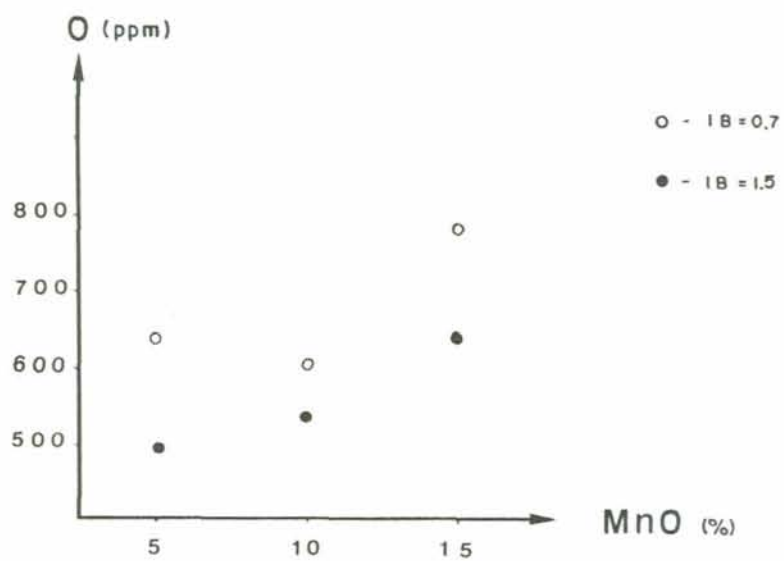


Figura 4.5: Efeito da adição de MnO no fluxo sobre o oxigênio do metal de solda, para valores de IB de 0,7 e 1,5.

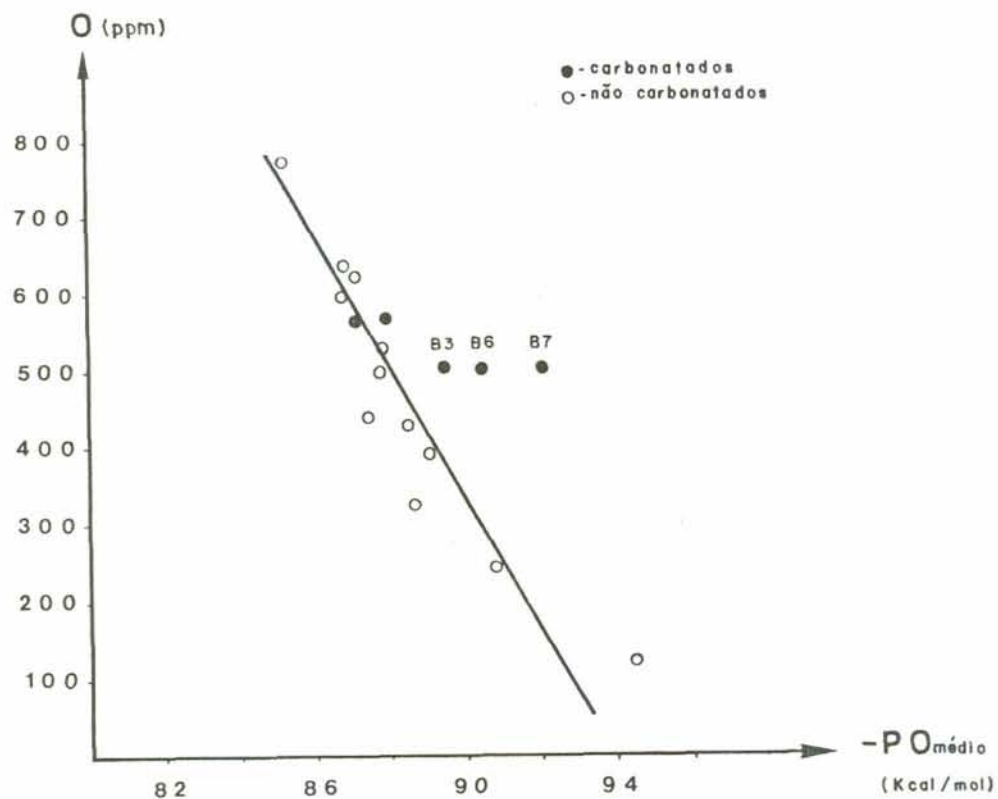


Figura 4.6: Relação entre o nível de oxigênio do metal de solda e o $P O$ médio (tabela 15). (A reta da figura foi traçada por regressão linear, desconsiderando os pontos correspondentes aos fluxos B3, B6 e B7. Coeficiente de correlação 0,92).

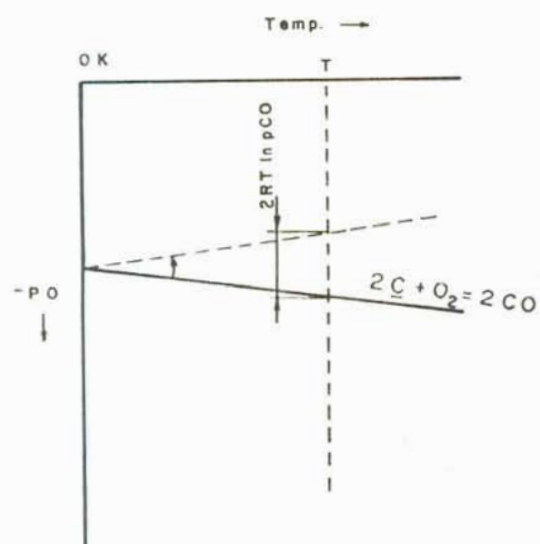


Figura 4.7: Efeito do aumento na p_{CO} na linha da reação C-CO do diagrama de Ellingham.

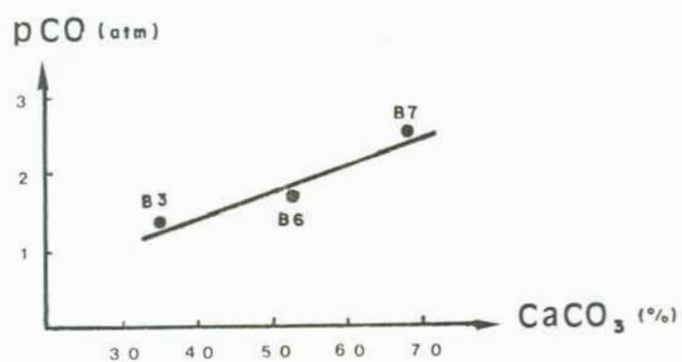


Figura 4.8: Aumento na p_{CO} (calculada) com o teor de $CaCO_3$ dos fluxos B3, B6 e B7.

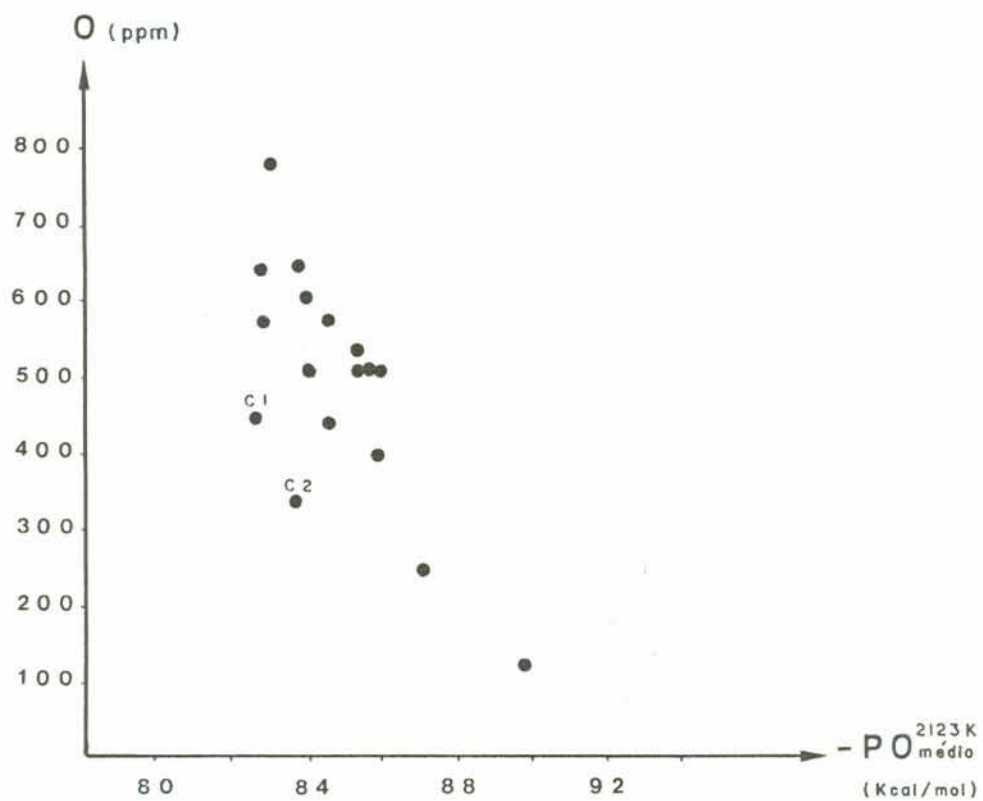


Figura 4.9: Relação entre o oxigênio do metal de solda e o $PO_{\text{médio}}^{2123K}$ (tabela 16).

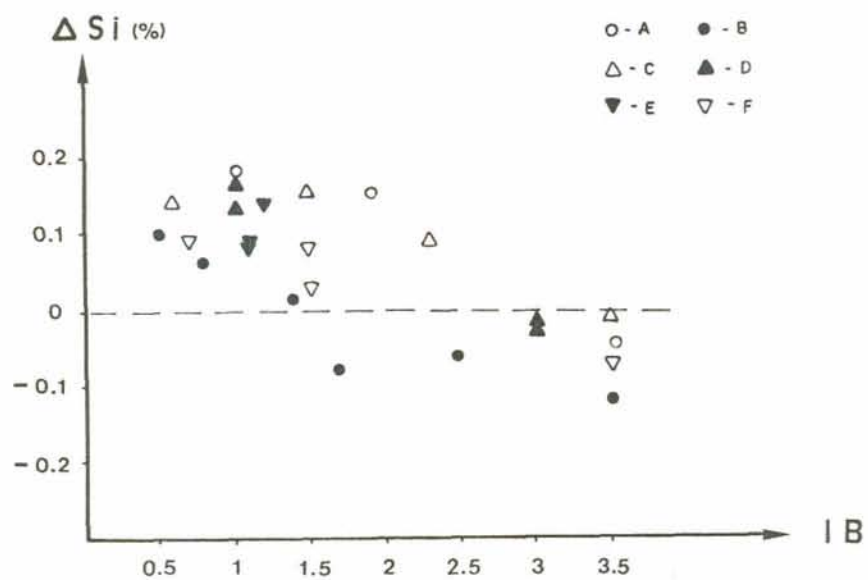


Figura 4.10: Relação entre o IB do fluxo e o ganho de silício pelo metal de solda (ΔSi).

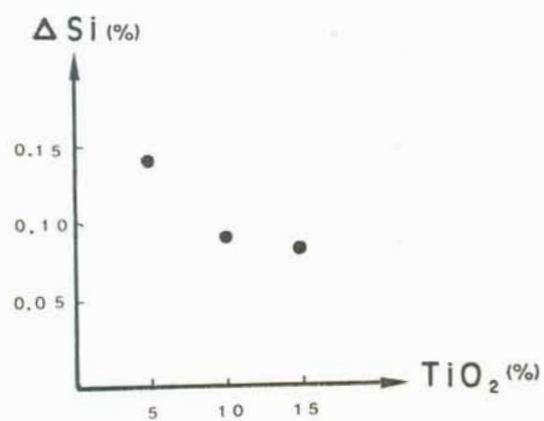


Figura 4.11: Relação entre o ganho de silício pelo metal de solda (ΔSi) e o teor de TiO_2 do fluxo.

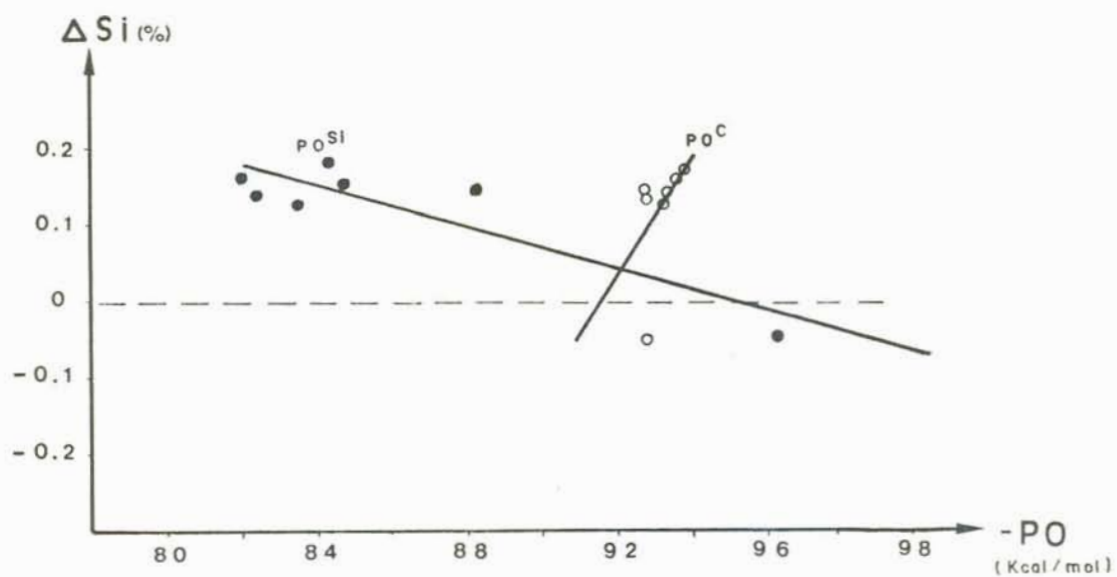


Figura 4.12: Relação entre o ganho de silício pelo metal de solda (ΔSi) e o $-PO$. Figura válida para os fluxos dos sistemas A, C e D.

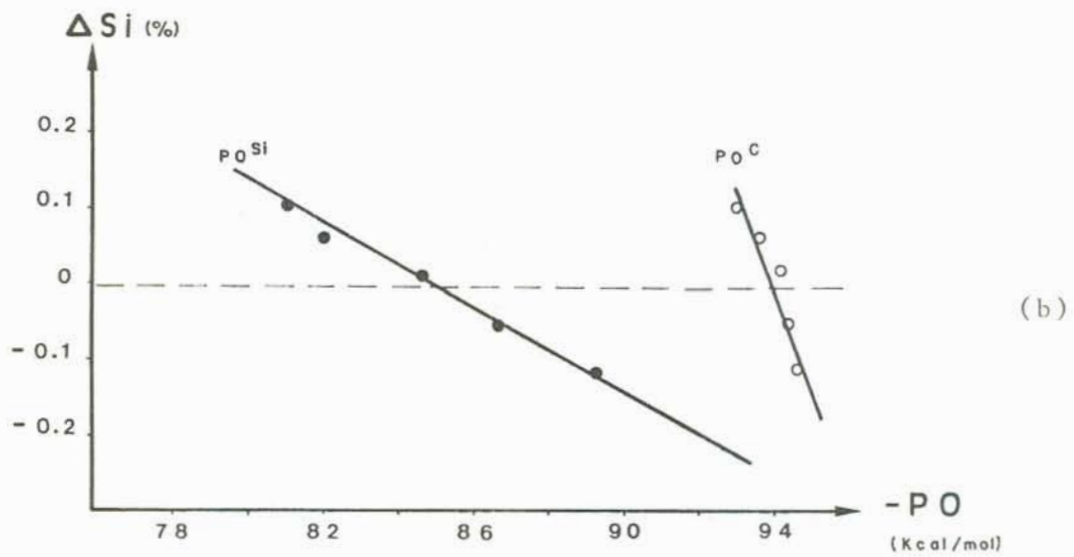
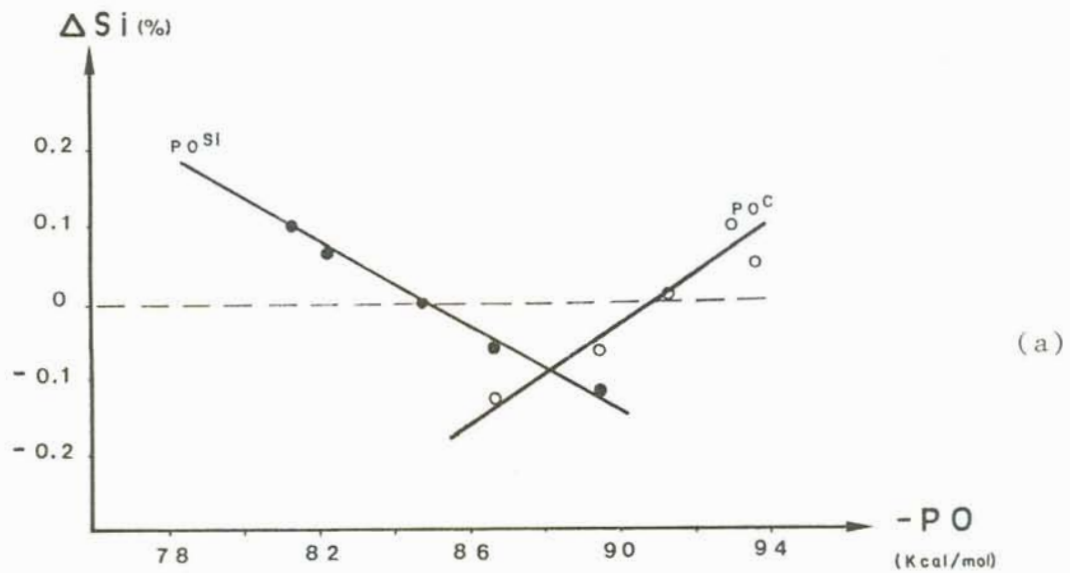


Figura 4.13: Relação entre o ganho de silício pelo metal de solda (ΔSi) e PO nos fluxos do sistema B: (a) com correção da pCO para alto $CaCO_3$; (b) sem correção.

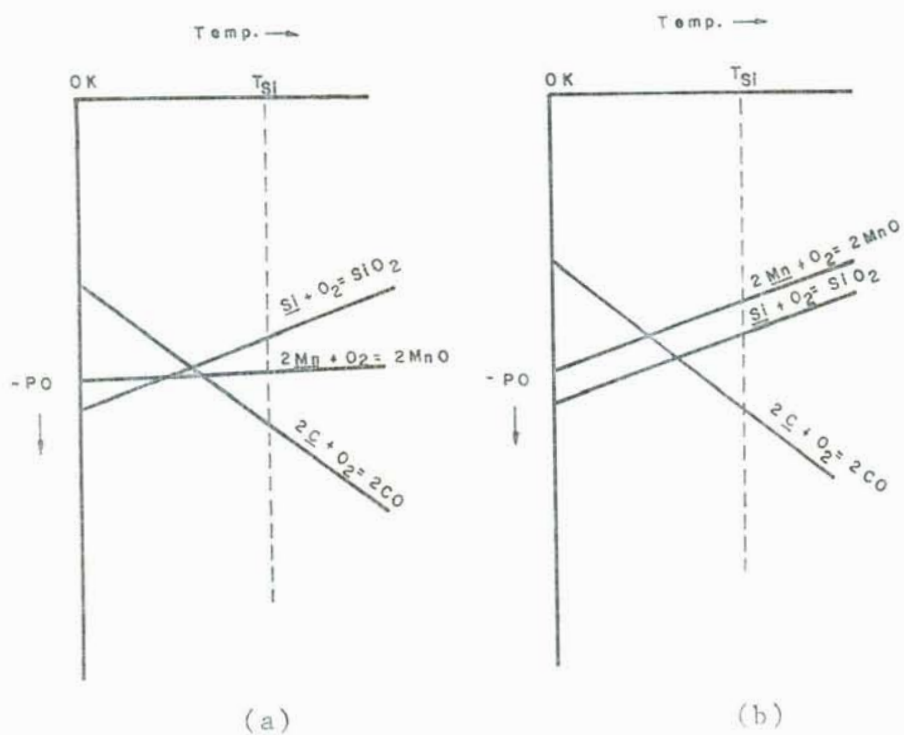


Figura 4.14: Estabilidade relativa dos óxidos na interface metal-escória: (a) no caso dos fluxos F2 e F3; (b) no caso dos fluxos F5 e F6.

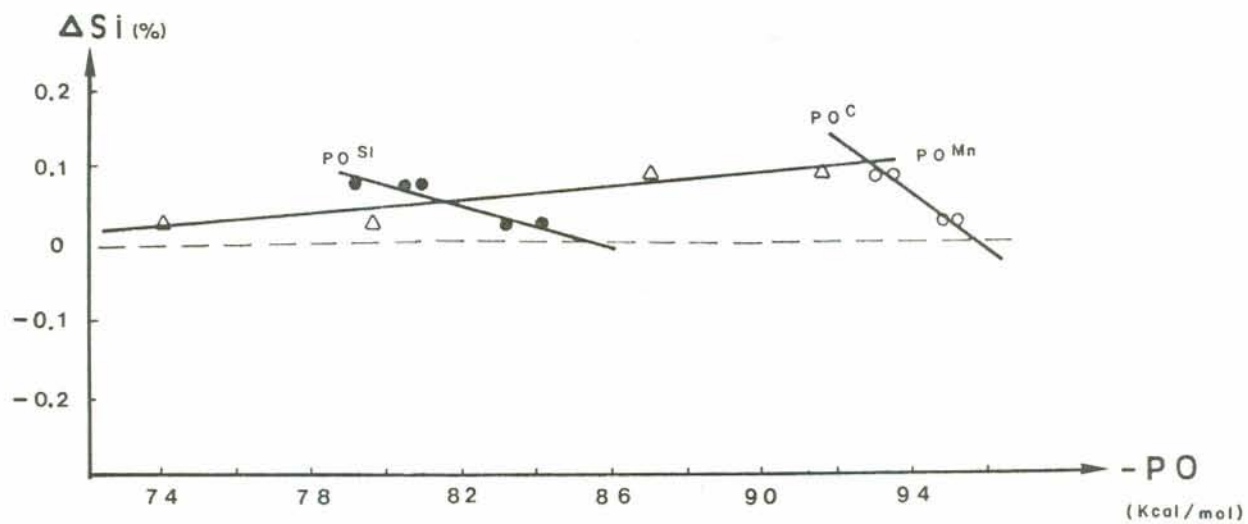


Figura 4.15: Relação entre ganho de silício pelo metal de solda (ΔSi) e PO nos fluxos do sistema F.

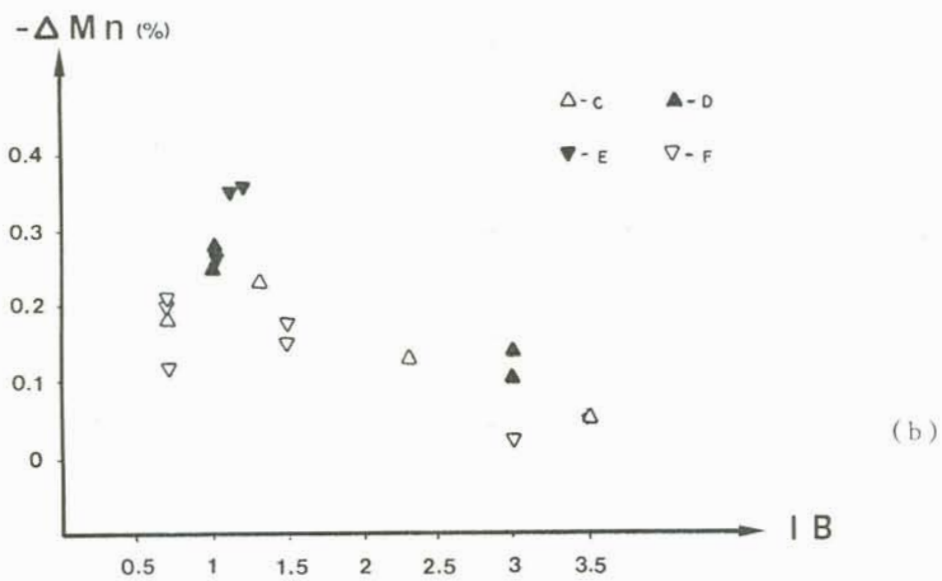
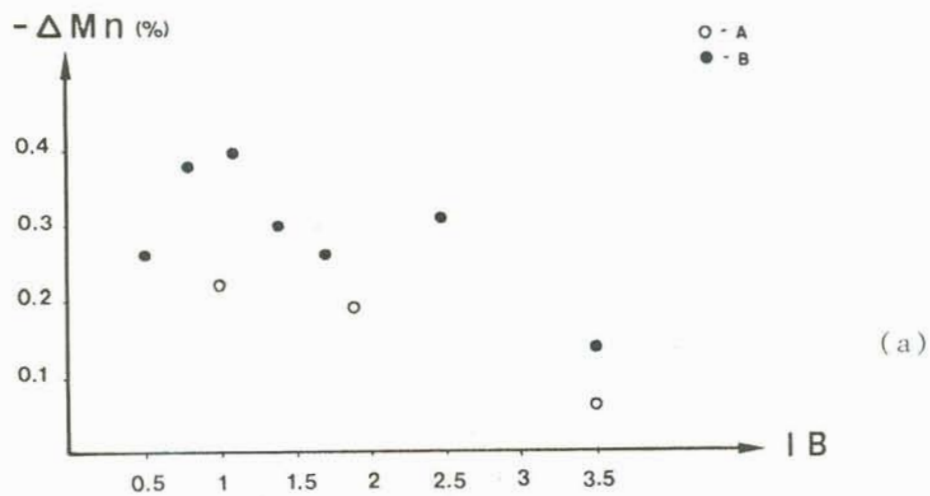


Figura 4.16: Relação entre o IB e a perda de manganês pelo metal de solda ($-\Delta Mn$) (a) nos sistemas A e B e (b) nos sistemas C, D, E e F.

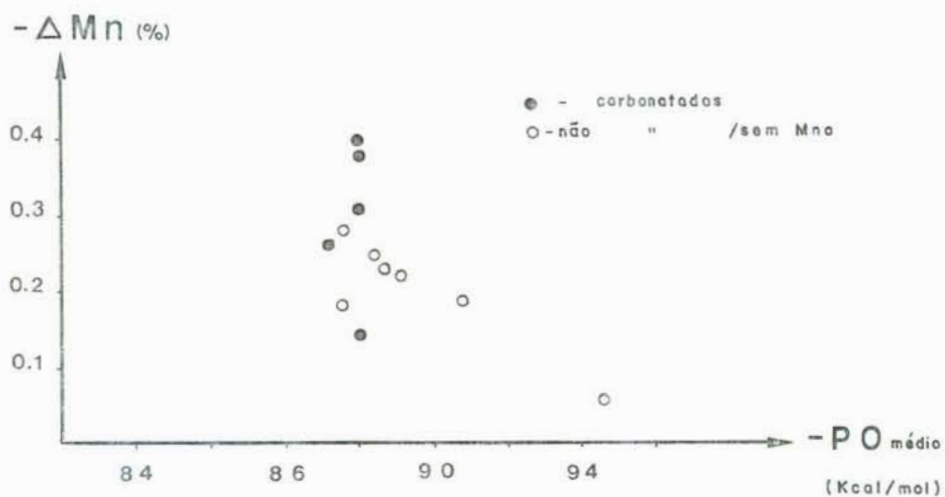


Figura 4.17: Relação entre a perda de manganês do metal de solda ($-\Delta\text{Mn}$) e o PO médio (tabela 15), para os fluxos sem MnO. Nos fluxos B3, B6 e B7 o PO médio tomado considerou a correção na $p\text{CO}$, conforme o texto.

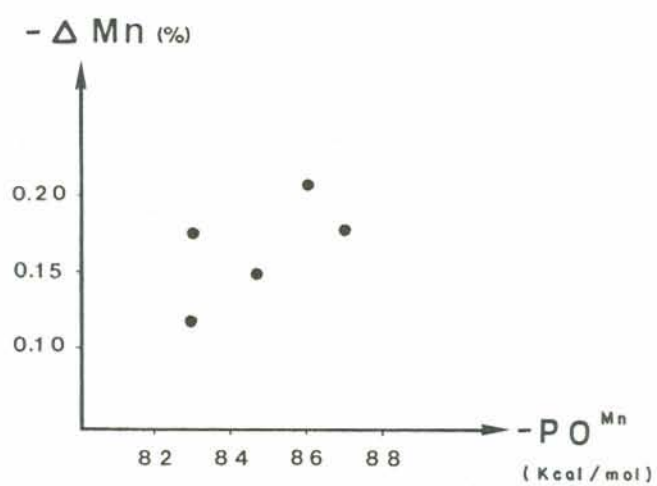


Figura 4.18: Relação entre a perda de manganês do metal de solda ($-\Delta \text{Mn}$) e o PO^{Mn} (tabela 14) nos fluxos F.

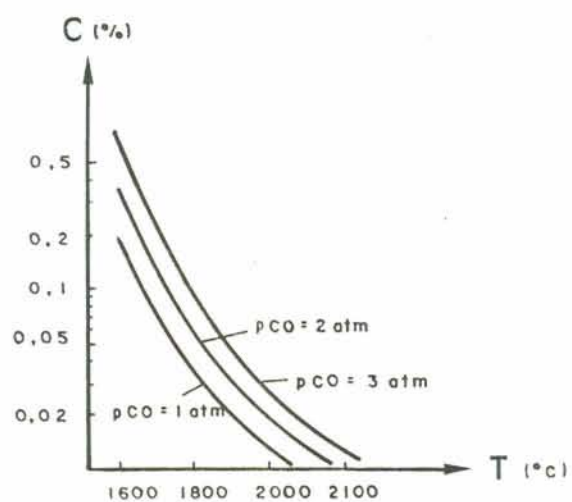


Figura 4.19: Nível teórico de carbono em equilíbrio para a reação $\text{Si} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 2\text{C}$, supondo $\% \bar{\text{Si}} = 0,24$ e a atividade do SiO_2 unitária, a diferentes p_{CO} .

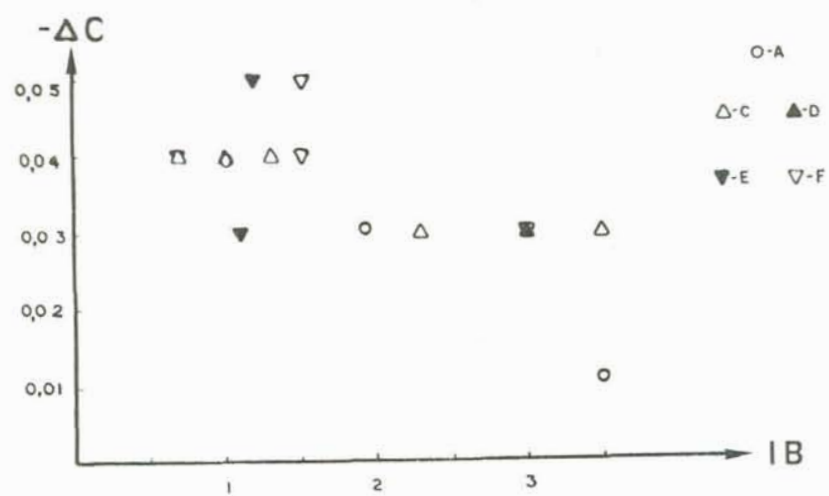


Figura 4.20: Relação entre a perda de carbono do metal de solda ($-\Delta C$), em fluxos não carbonatados.

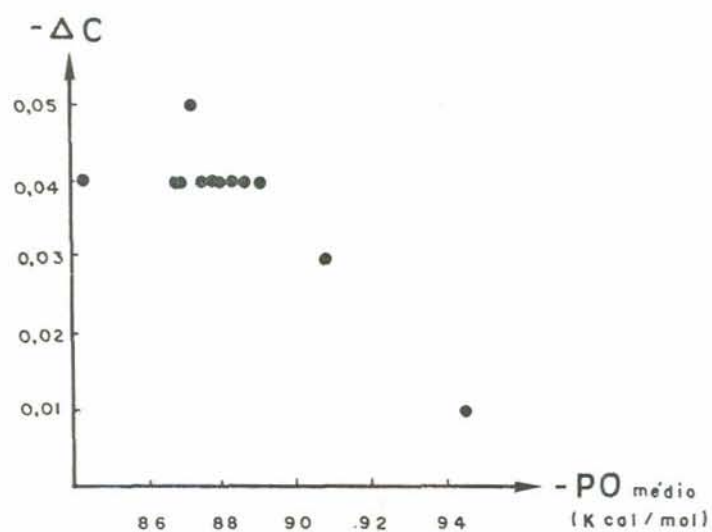


Figura 4.21: Relação entre a perda de carbono do metal de solda ($-\Delta C$) e o $\text{PO}_{\text{médio}}$ (tabela 15), em fluxos não carbonatados.

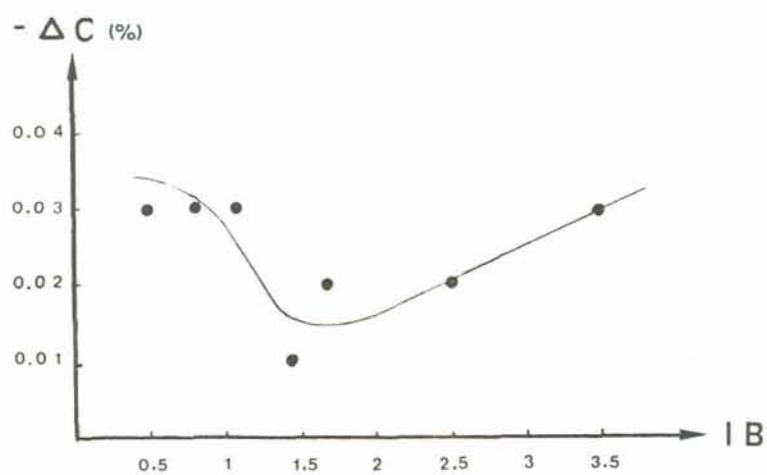


Figura 4.22: Relação entre o IB e a perda de carbono do metal de solda ($-\Delta C$) em fluxos carbonatados (B).

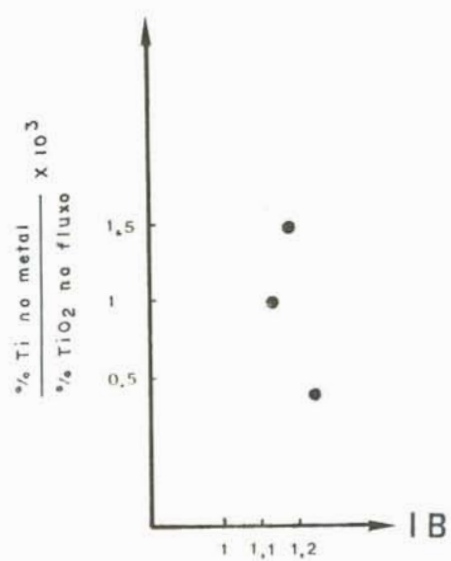


Figura 4.23: Variação da relação de redução do titânio com o IB.

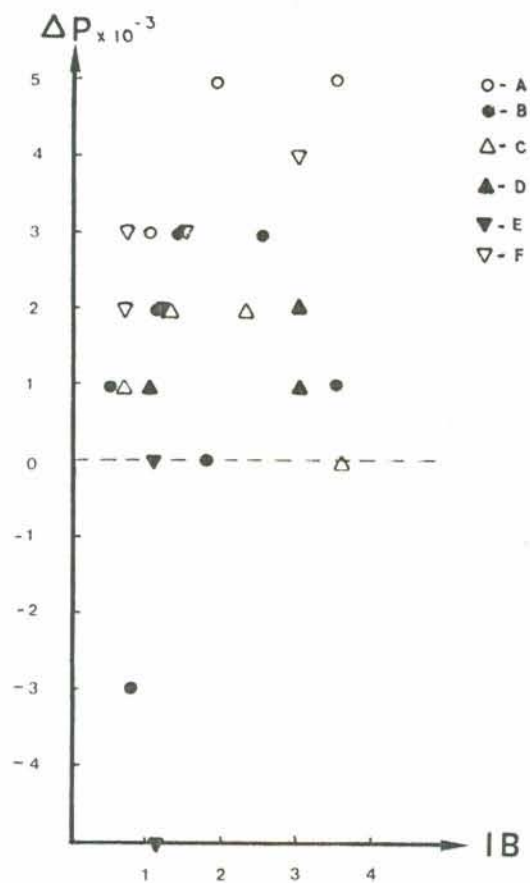


Figura 4.24: Relação entre o IB do fluxo e o ganho de fósforo pelo metal de solda (ΔP).

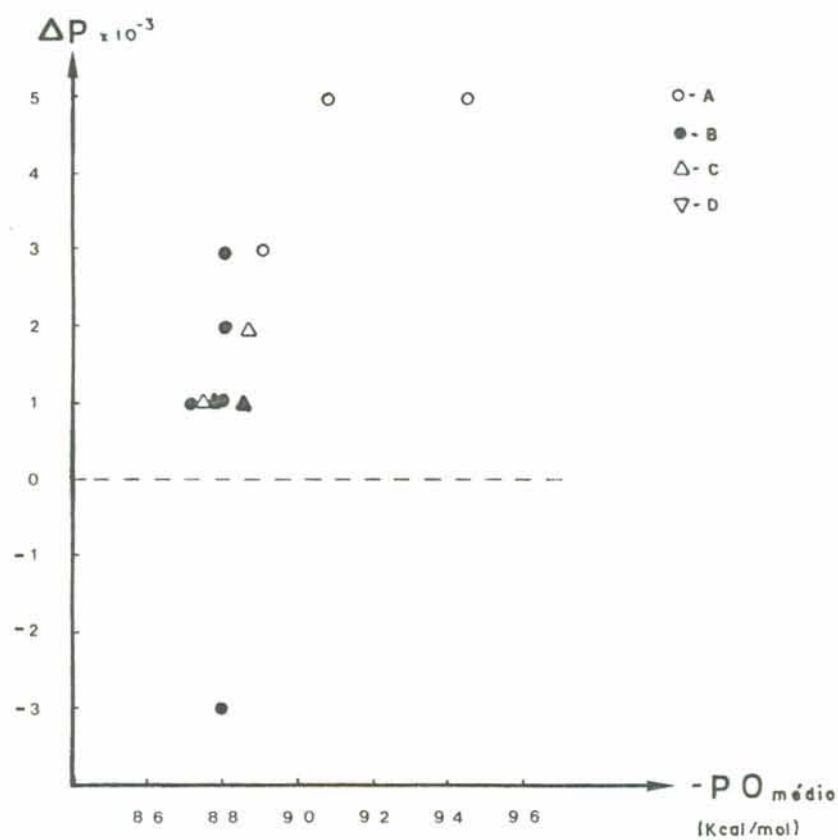


Figura 4.25: Relação entre o PO médio (tabela 15) e o ganho de fósforo pelo metal de solda (ΔP). Nos fluxos B3, B6 e B7 o PO médio tomado considerou a correção na pCO , conforme o texto.

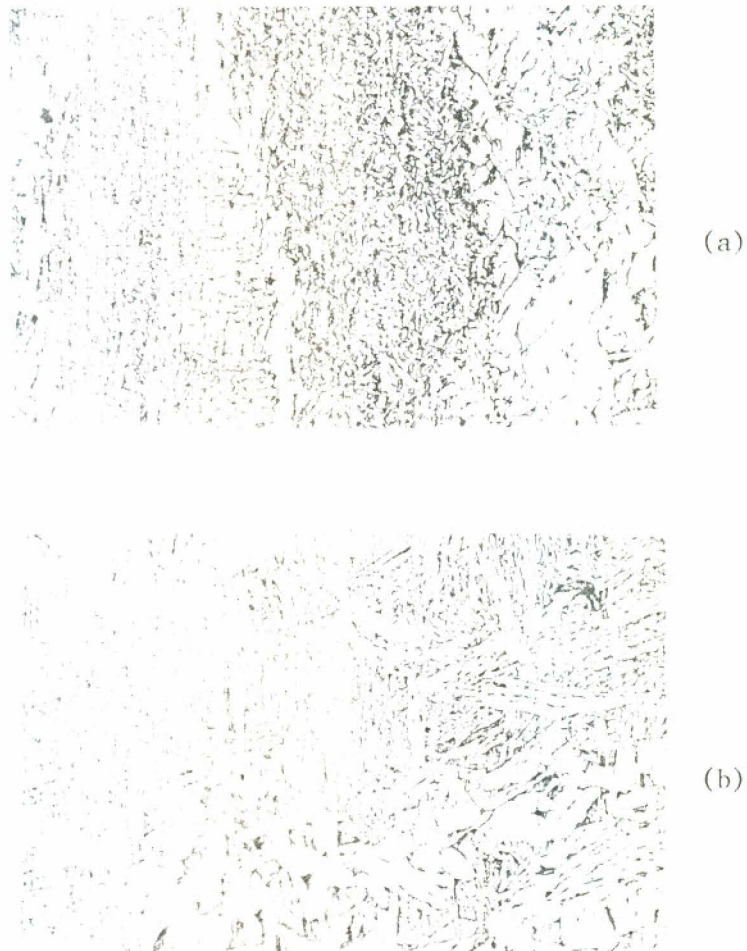


Figura 4.26: Microestructuras típicas, encontradas nas soldas (a) A3 e (b) B7 (nital 2 % ; X 200).

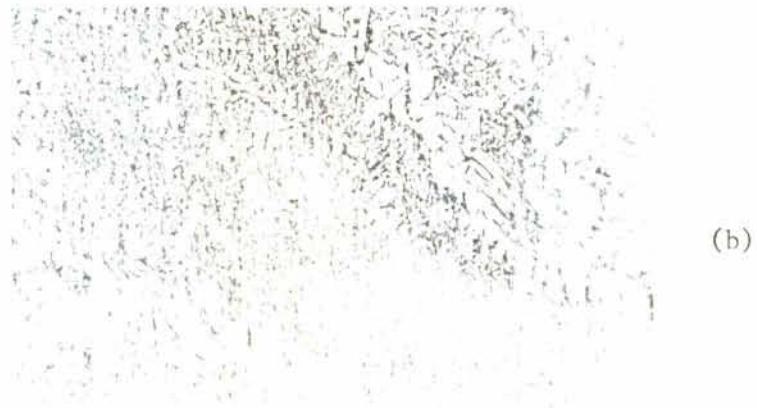


Figura 4.27: Microestruturas típicas, encontradas nas soldas (a) A2 e (b) C4 (nital 2%; X 200).



Figura 4.28: Microestruturas típicas encontradas nas soldas (a) E1 e (b) E2 (nital 2%; X 200).

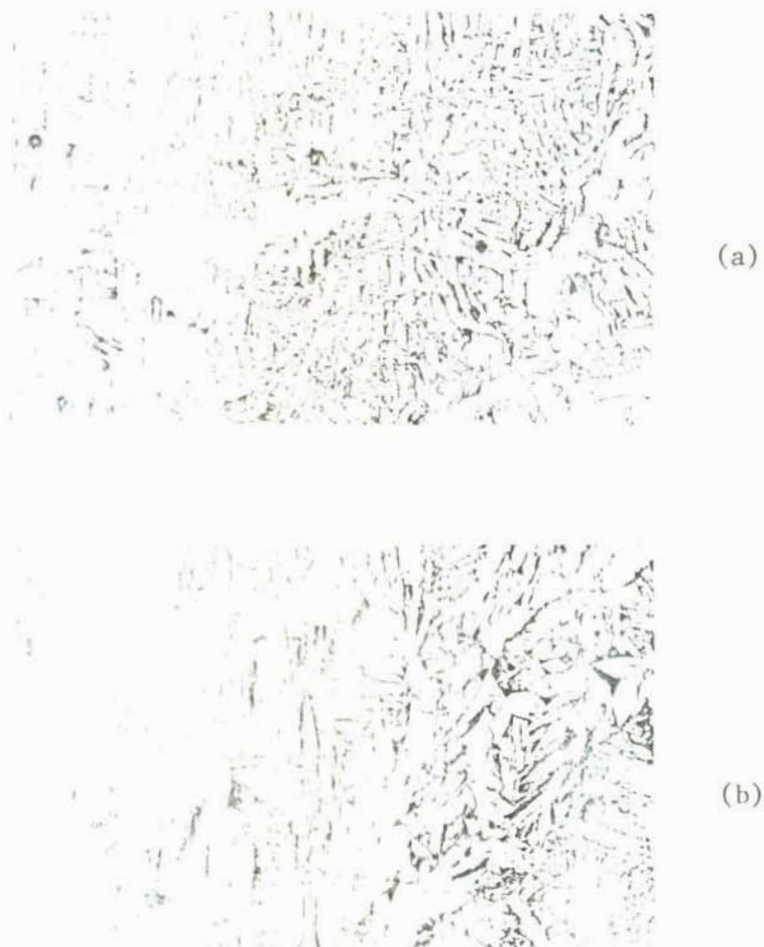
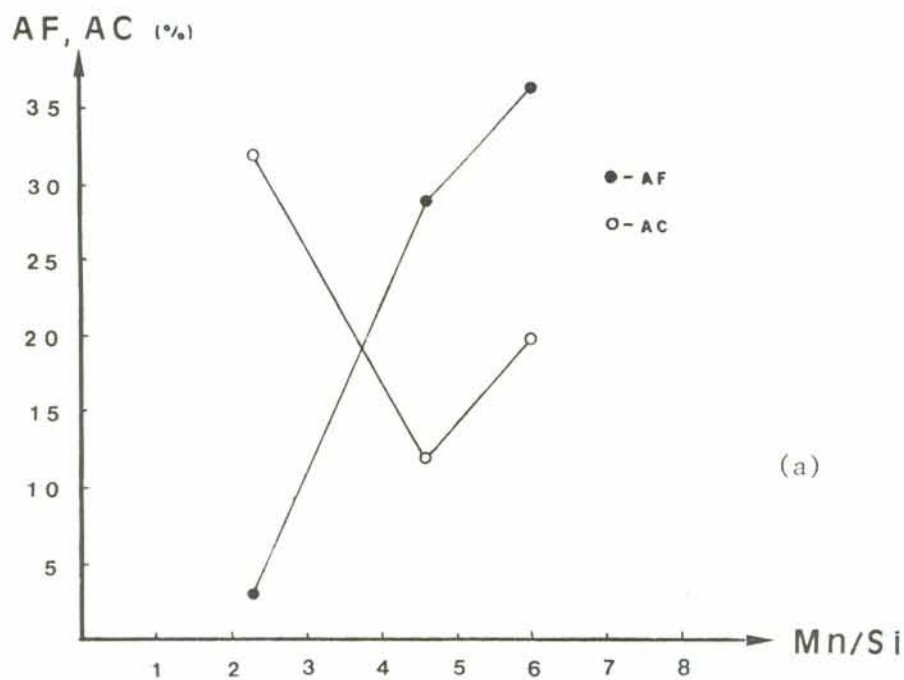
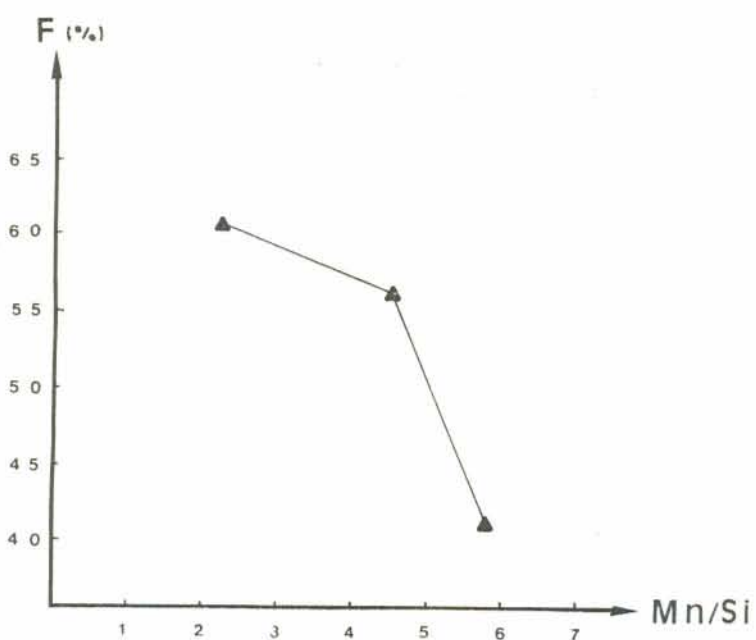


Figura 4.29: Microestrutura típica nas soldas do sistema F. Em (a) microestrutura da solda F2 e em (b) da solda F4 (nital 2%; X 200).



(a)



(b)

Figura 4.30: Efeito da relação $\tilde{Mn/Si}$ do metal de solda sobre a fração volumétrica de (a) ferrita acicular (AF), ferrita com MAC alinhado (AC) e (b) ferrita primária (F), em soldas com níveis de oxigênio menores que 300 ppm e sem titânio.

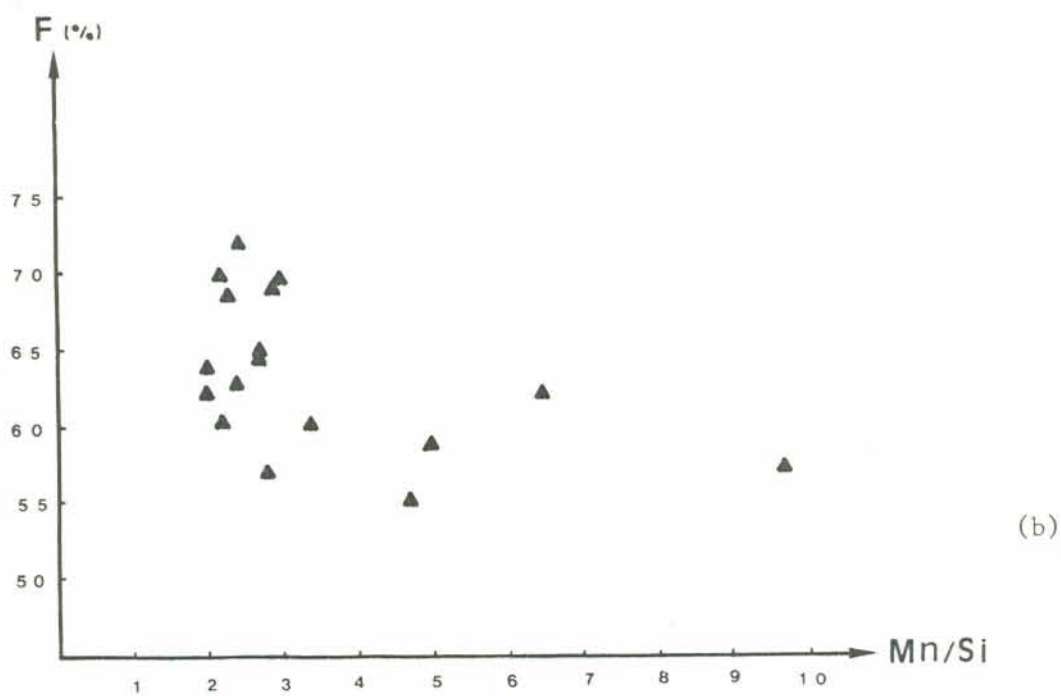
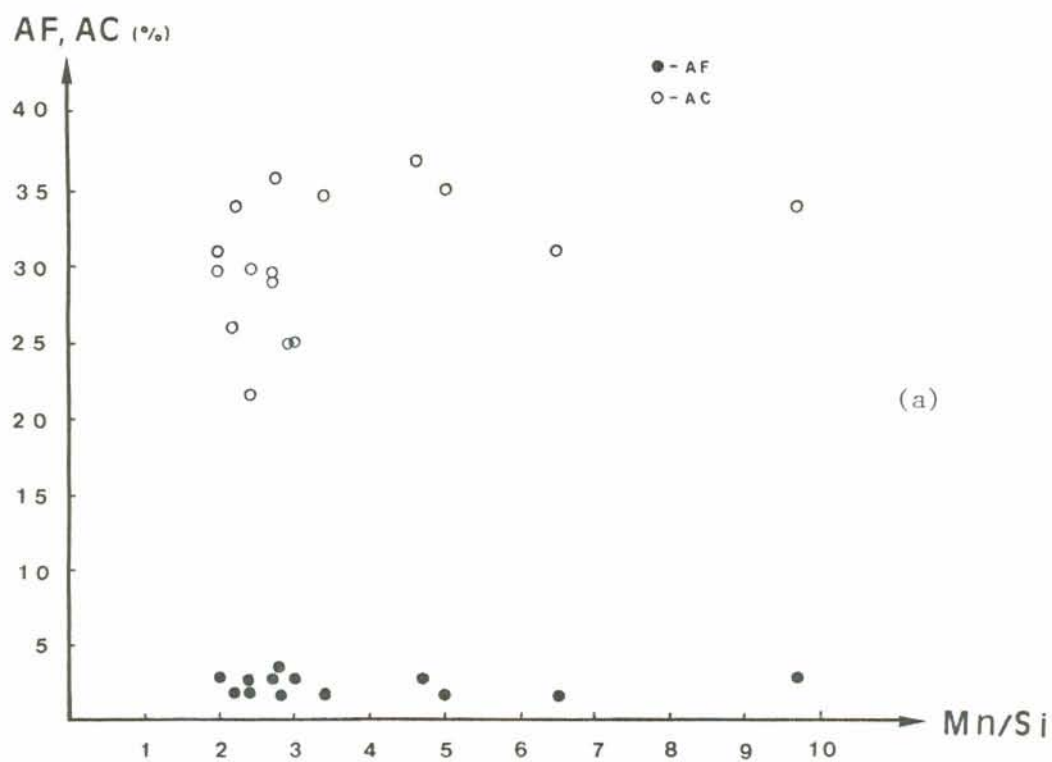


Figura 4.31: (a,b) Idem às figuras 4.30 (a,b), só que agora válidas somente para níveis de oxigênio no metal de solda maiores que 300 ppm.

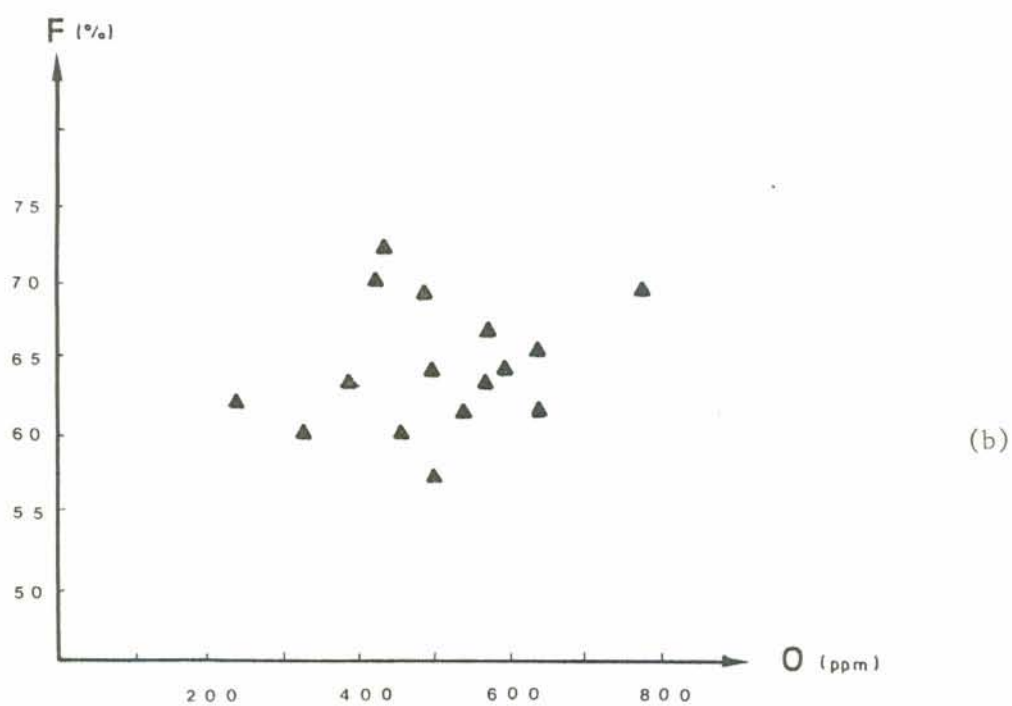
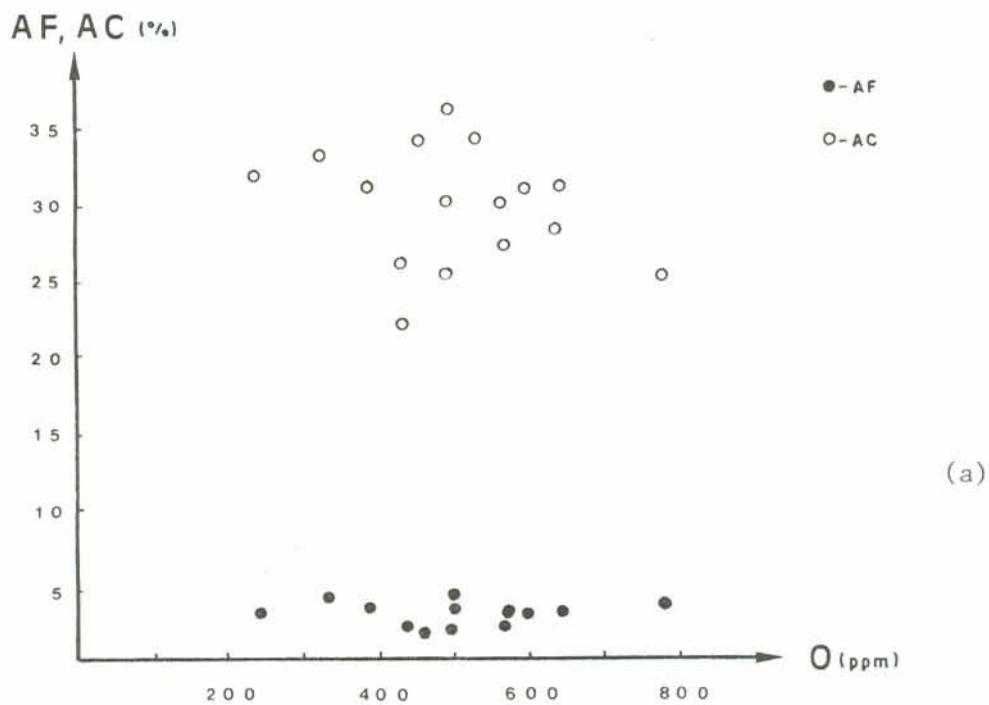


Figura 4.32: Influência do oxigênio do metal de solda sobre a fração volumétrica de (a) ferrita acicular, ferrita com MAC e (b) ferrita primária, para relações Mn/Si menores que quatro e sem titânio no metal de solda.

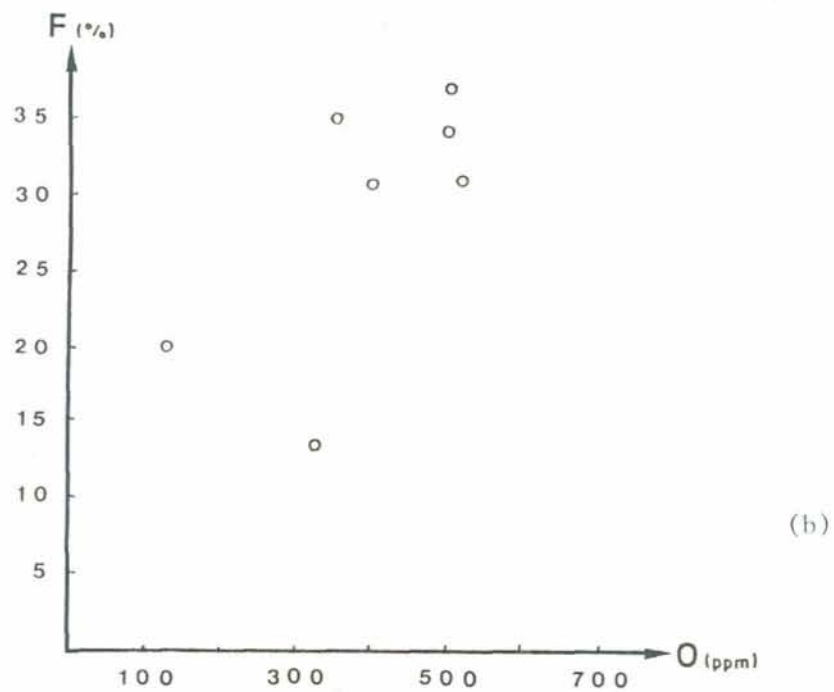
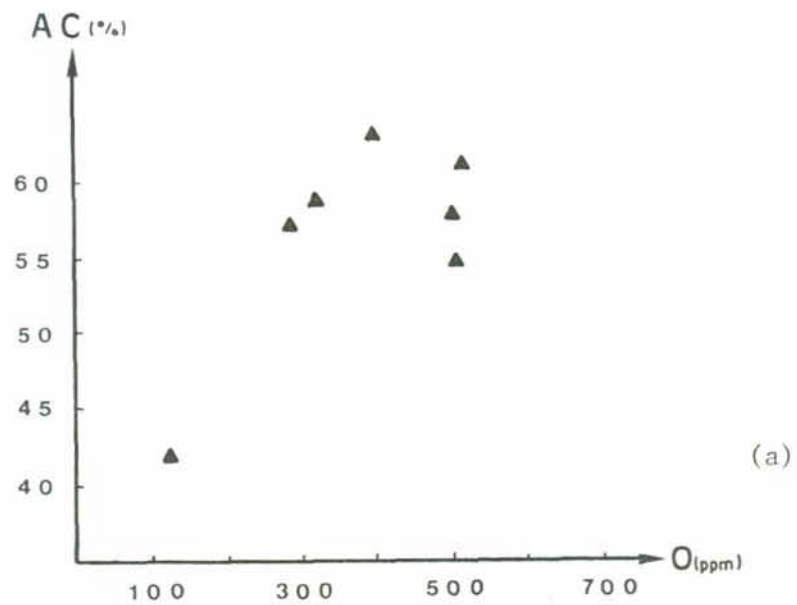


Figura 4.33: Efeito do oxigênio sobre a fração volumétrica de (a) ferrita com MAC e (b) ferrita primária, para relações Mn/Si maiores que cinco e sem titânio no metal de solda.

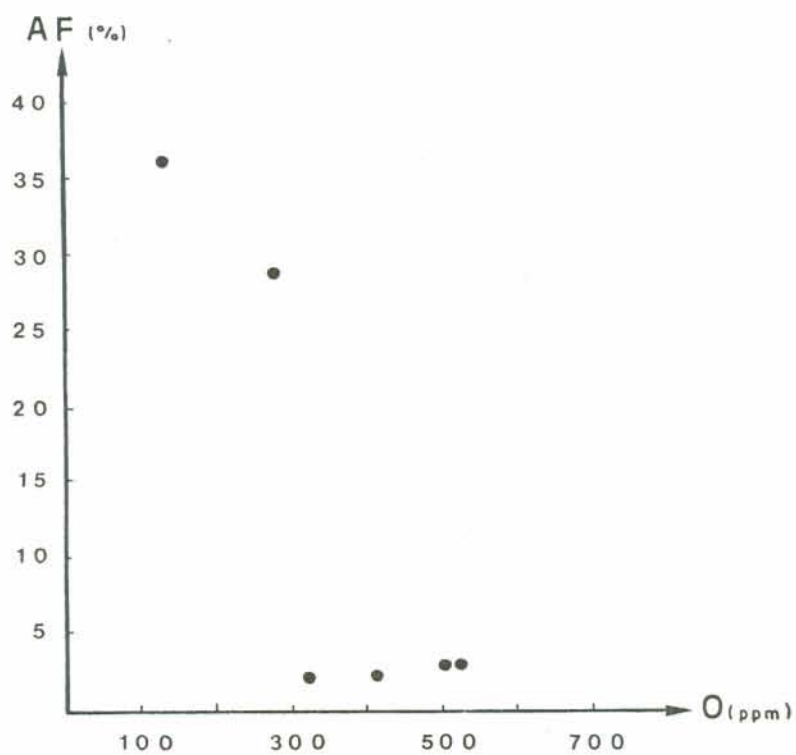


Figura 4.33: (c) Efeito do oxigênio sobre a fração volumétrica de ferrita acicular, também para relações Mn/Si maiores que cinco e sem titânio no metal de solda.

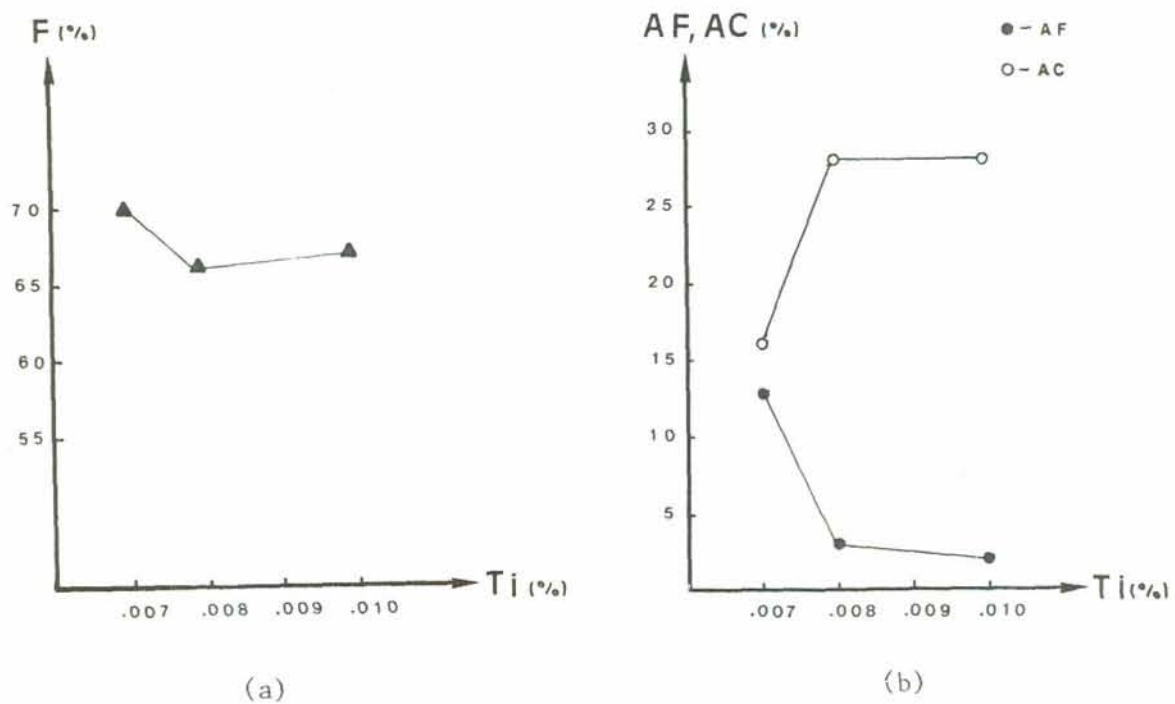


Figura 4.34: Efeito da porcentagem de titânio do metal de solda, sobre a fração volumétrica de (a) ferrita acicular, ferrita com MAC e (b) ferrita primária, nas soldas do sistema químico E.

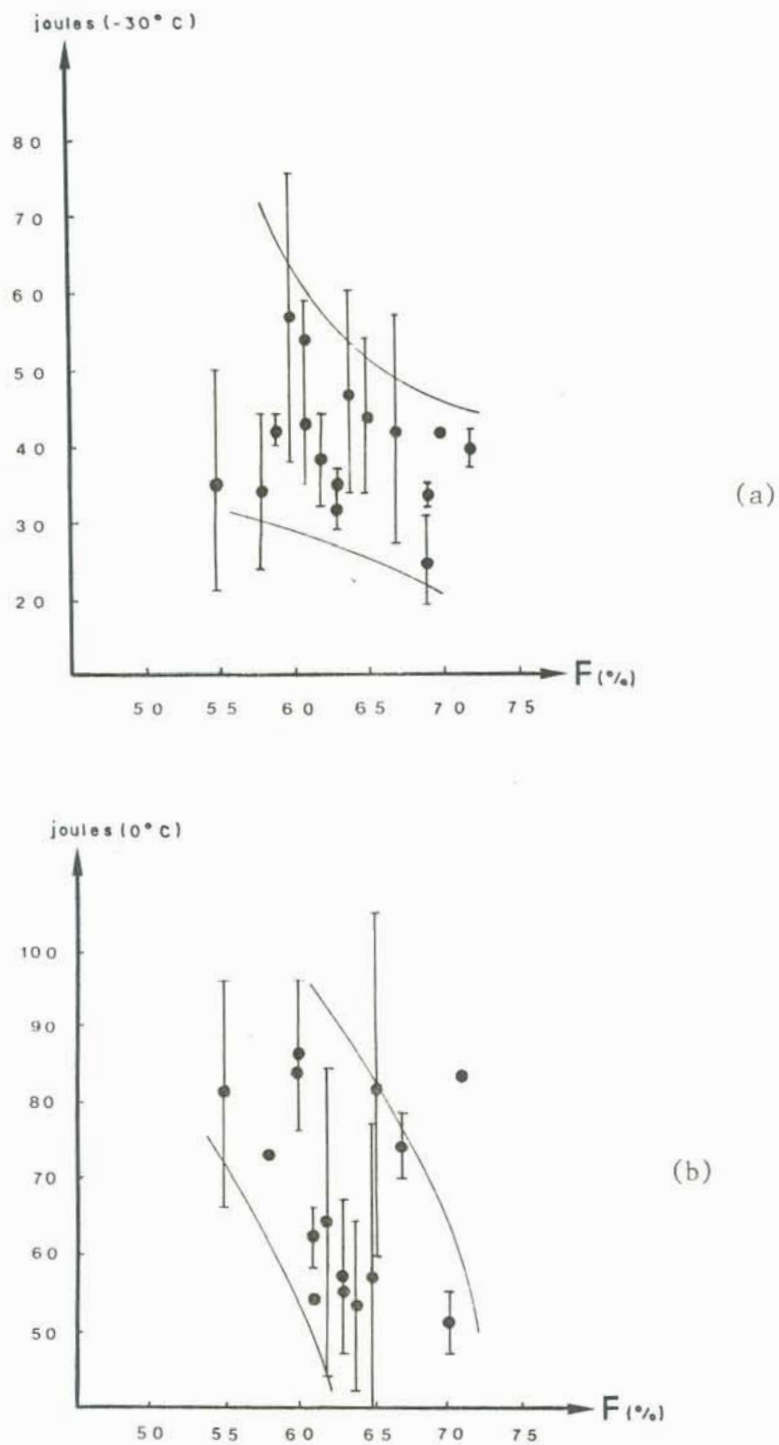


Figura 4.35: Efeito da fração volumétrica de ferrita primária sobre a tenacidade, nas temperaturas de (a) -30 e (b) 0°C . Válido para soldas com menos que 5% de ferrita acicular.

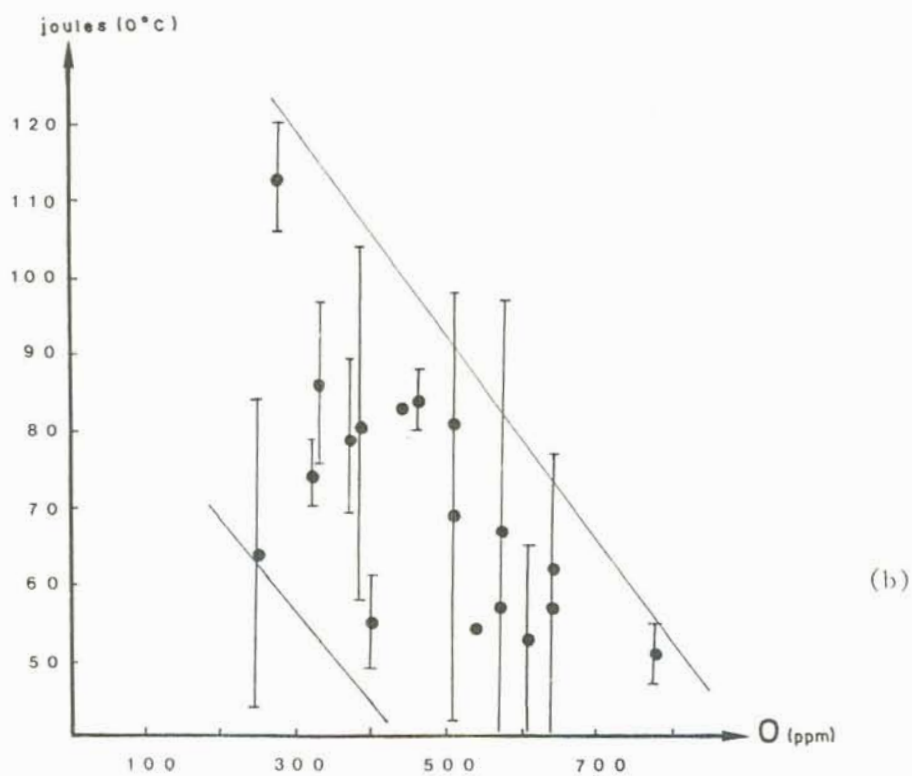
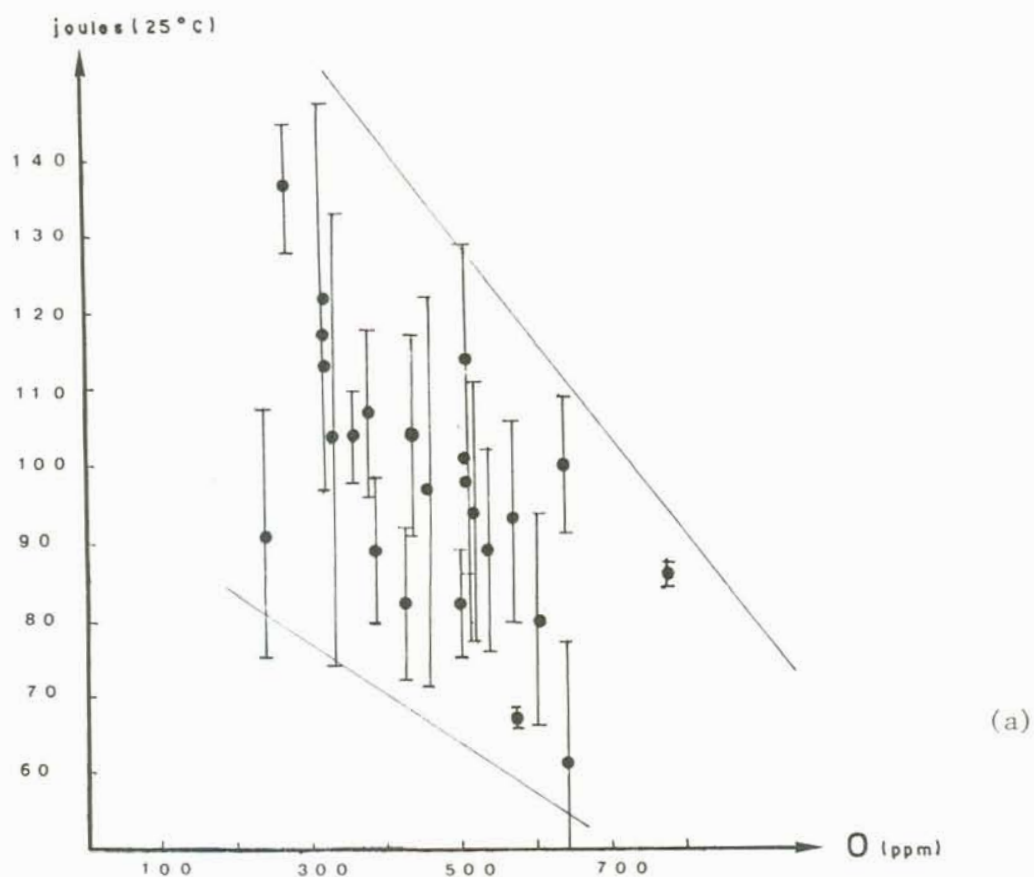


Figura 4.36: Efeito do oxigênio do metal de solda sobre a tenacidade, nas temperaturas de (a) 25 e (b) 0°C.

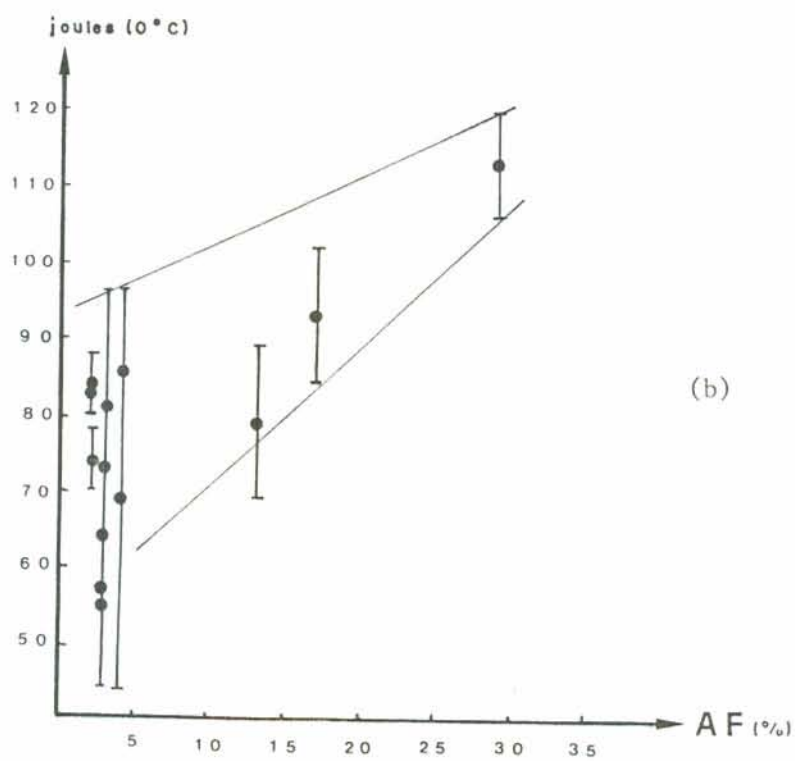
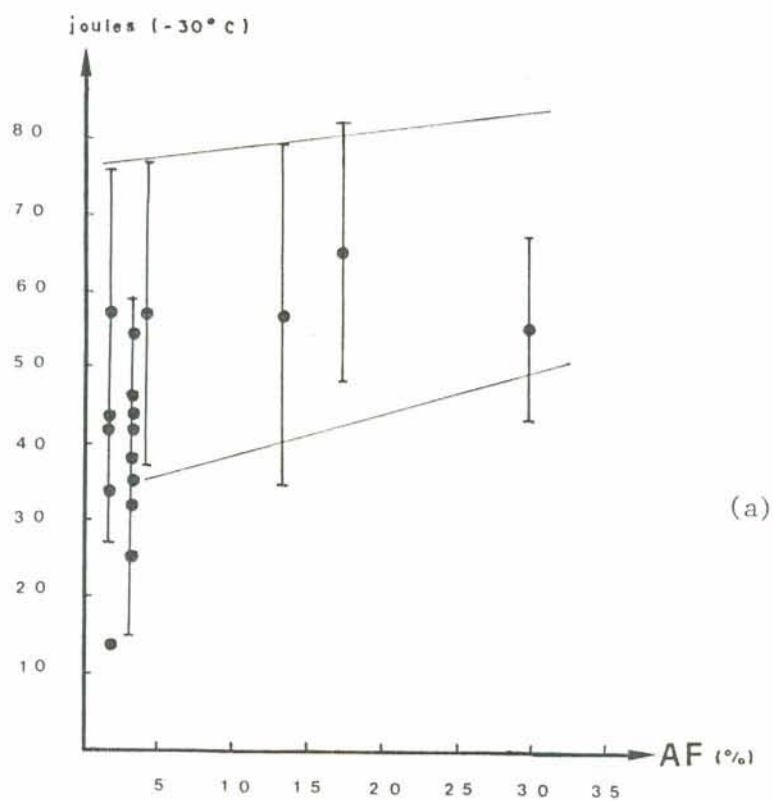


Figura 4.37: Efeito da ferrita acicular sobre a tenacidade, nas temperaturas de (a) -30 e (b) 0 °C.

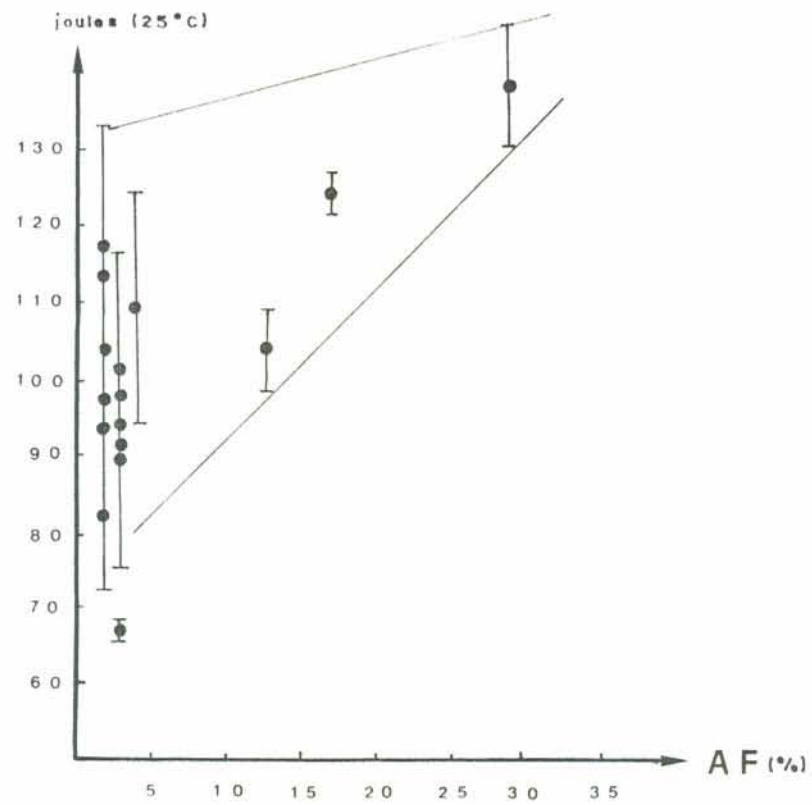


Figura 4.37: (c) Efeito da ferrita acicular sobre a tenacidade na temperatura de 25°C.

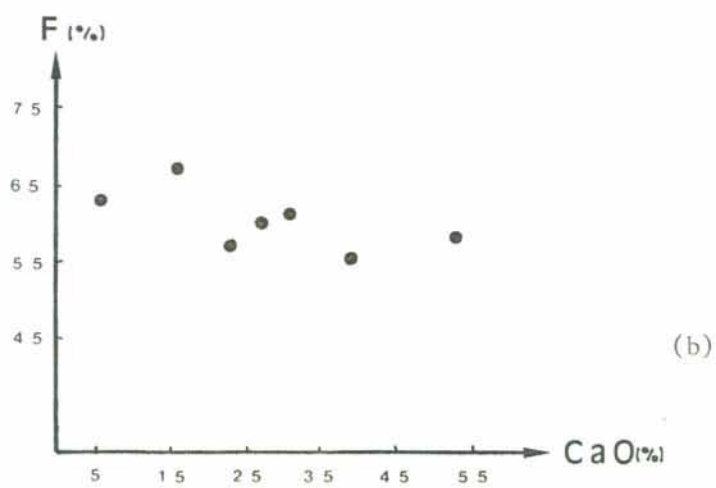
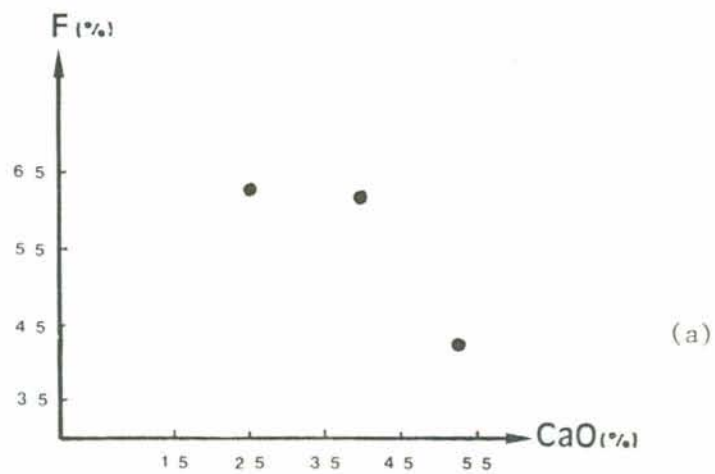


Figura 4.38: Comparação entre a fração volumétrica de ferrita primária e o teor de CaO no fluxo para os sistemas químicos (a) A e (b) B.

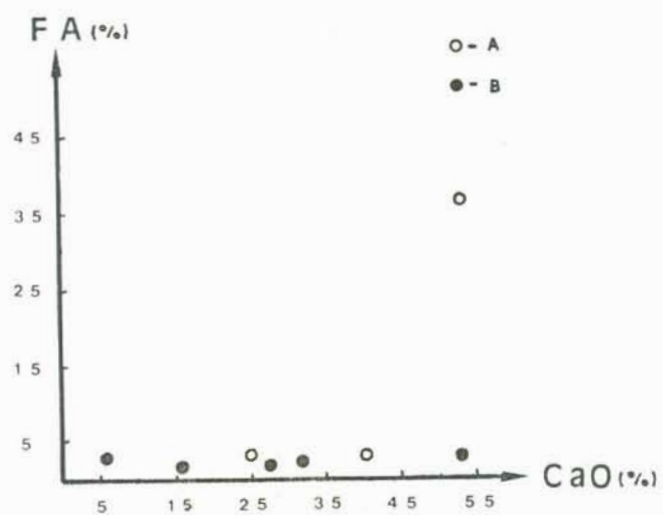


Figura 4.39: Comparação entre a fração volumétrica de ferrita acicular e o teor de CaO no fluxo, para os sistemas químicos A e B.

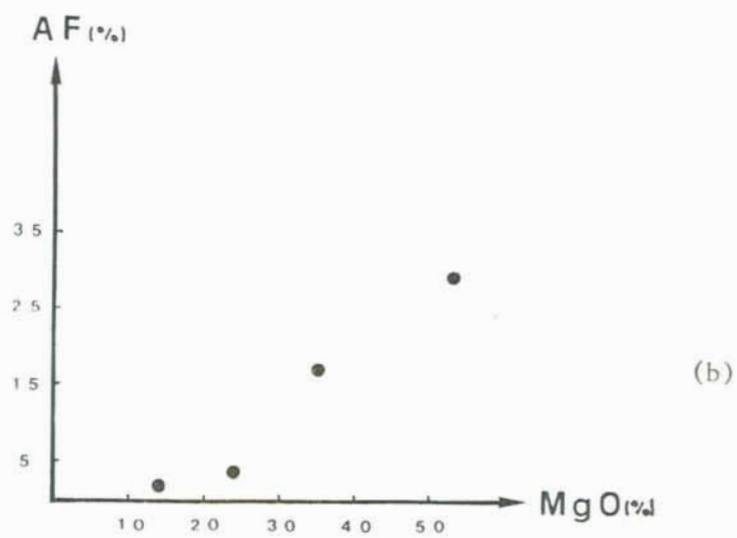
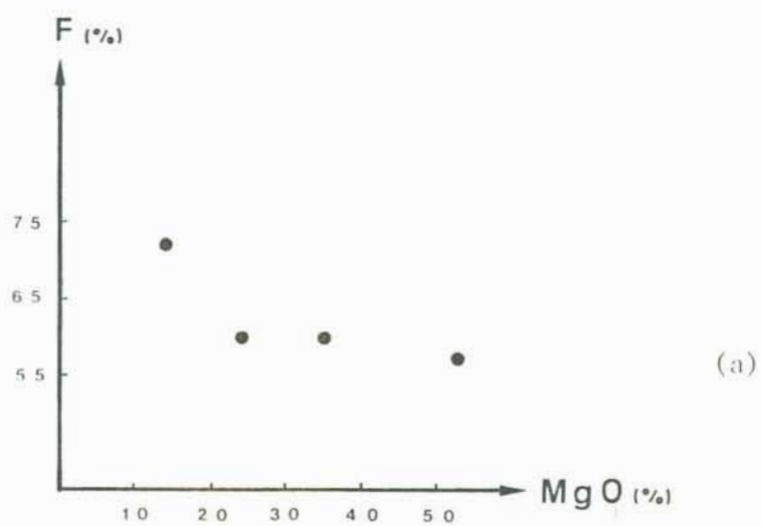


Figura 4.40: Efeito da adição de MgO sobre a fração volumétrica de (a) ferrita primária e (b) ferrita acicular, no sistema químico C.

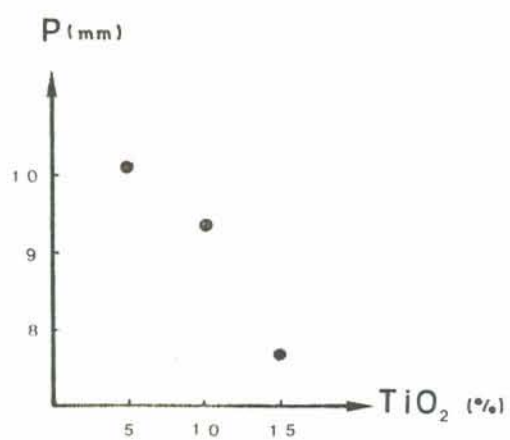


Figura 4.41: Diminuição na penetração do cordão soldado com o aumento na quantidade de rutilo (TiO₂) no fluxo.

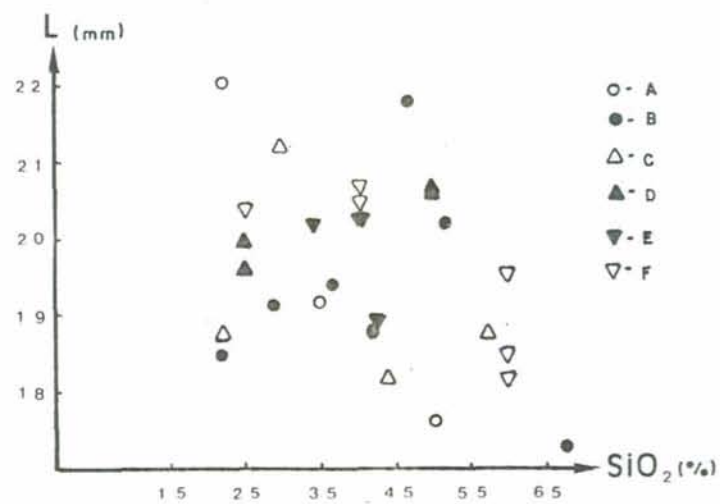


Figura 4.42: Relação entre a largura do cordão e o teor de sílica do fluxo.

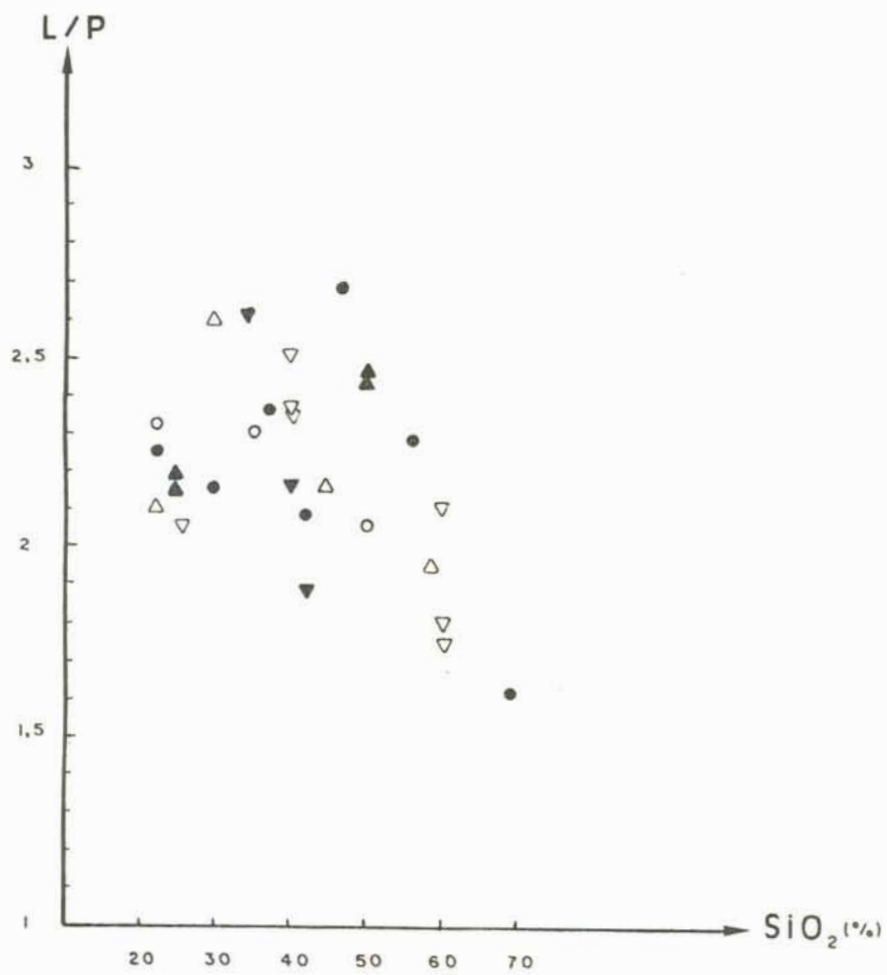


Figura 4.43: Comparação entre a relação largura/penetração do cordão e o teor de sílica do fluxo. Símbolos conforme a figura 4.42.

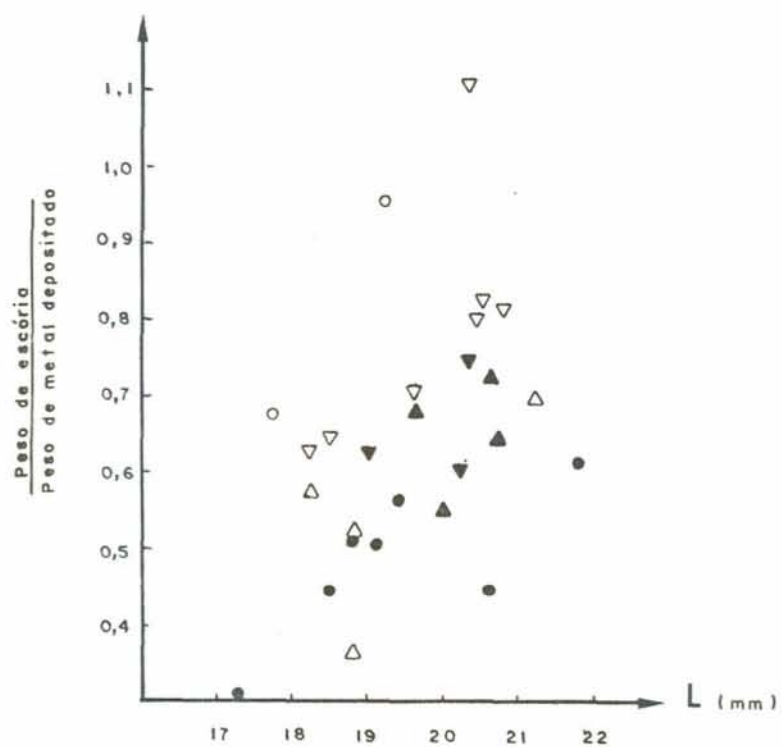


Figura 4.44: Comparação entre a relação peso de escória/peso de metal depositado e a largura do cordão. Símbolos conforme a figura 4.42.

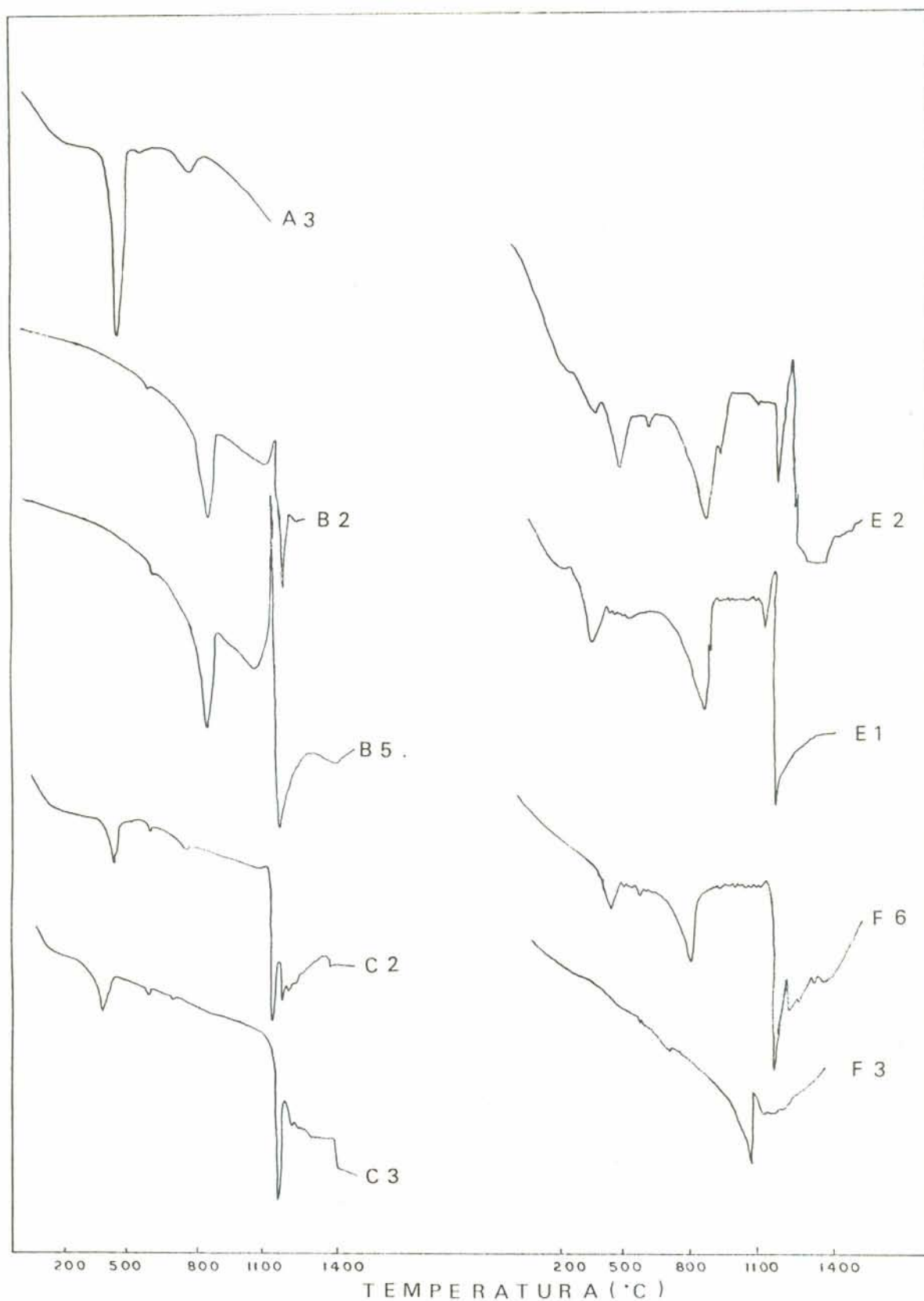


Figura 4.45: Análise térmica diferencial de alguns dos fluxos analisados. Vales correspondem às temperaturas de reações endotérmicas e picos às temperaturas de reações exotérmicas.

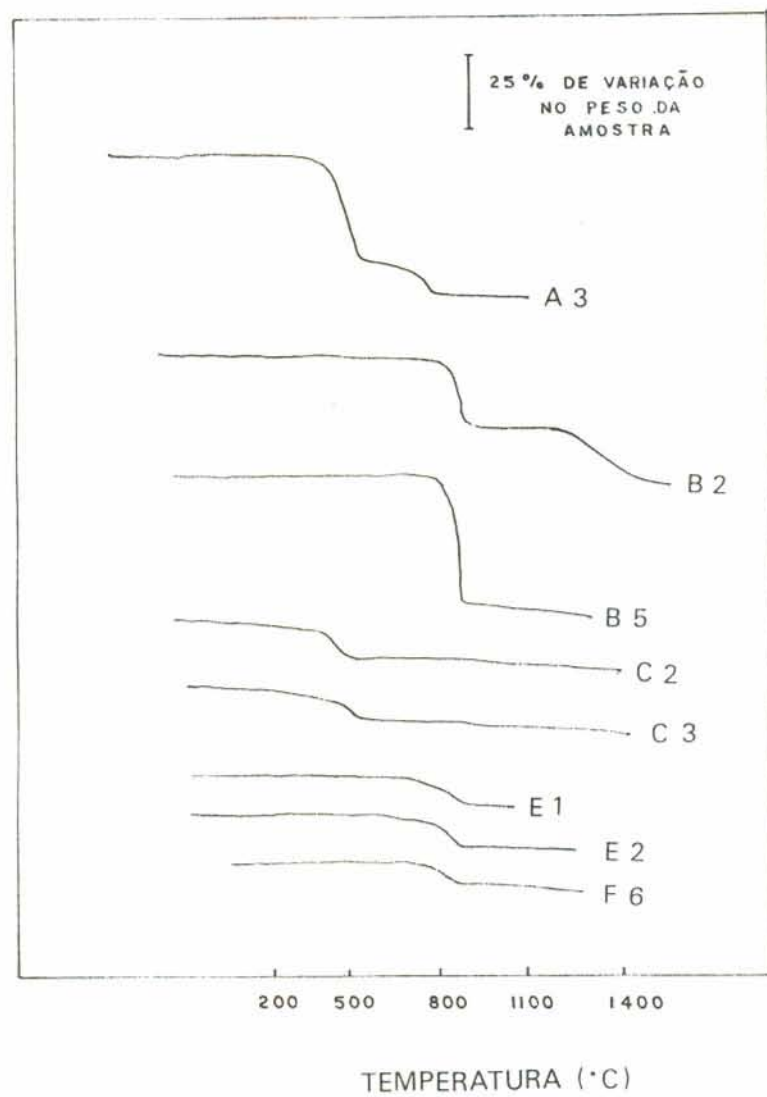


Figura 4.46: Perda em peso (%), em função da temperatura, apresentada por alguns dos fluxos.

ANEXO I (ver 4.1.2)

Cálculo da T_{Si} :

A energia livre de formação para a reação $(SiO_2)_{líq.} = \underline{Si}$
+ $\underline{2O}$ é fornecida na equação abaixo /30/:

$$\Delta G_{Si} = 129747 - 48,54 T_{Si}$$

como

$$\Delta G = -4,575 T \log K$$

resulta

$$K = 10^{(-28360/T_{Si} + 10,61)}$$

ou

$$T_{Si} = 28360 / (10,61 - \log K)$$

como a concentração dos elementos em questão no metal de solda é pequena, podemos tomar os coeficientes de atividade $f_0 = f_{Si} = 1$. Assim a equação acima pode ser reescrita como

$$T_{Si} = 28360 / (10,61 - \log(\%Si \cdot \%O^2 / a_{SiO_2}))$$

onde T_{Si} está em Kelvin (K).

Cálculo da T_{Mn} :

A energia livre de formação para a reação $(\text{MnO})_{\text{líq.}} = \underline{\text{Mn}} + \underline{\text{O}}$ é fornecida na equação abaixo /8/:

$$\Delta G_{\text{Mn}} = 58377 - 25,99 T_{\text{Mn}}$$

Tomando, novamente, f_{Mn} e f_{O} iguais a 1 (um), resulta

$$T_{\text{Mn}} = 12760 / (5,68 - \log(\% \text{Mn} \cdot \% \text{O} / a_{\text{MnO}}))$$

onde T_{Mn} está em Kelvin (K).

ANEXO II (ver 4.1.2)

A escória, à elevadas temperaturas, tem um comportamento de solução regular, ou seja, $H_i^m = RT \ln \chi_i$ é uma constante para uma dada composição. Tal hipótese permite extrapolar dados de atividade de escórias das temperaturas usuais de aciaria, para a temperatura suposta de equilíbrio na soldagem. CHAI e EAGAR / 76/ haviam utilizado esta hipótese para cálculo de valores de atividades dos óxidos na escória, argumentando, no entanto, que não haviam justificativas experimentais para executá-la e foi utilizada por eles na falta de outra melhor alternativa. Contudo, devemos lembrar, da teoria de soluções regulares introduzida por HILDEBRAND em 1929 /104/, que a entropia de formação das soluções regulares é a mesma que para uma solução ideal ou sua entropia de excesso é nula. Isto ocorre, segundo o autor, porque nas soluções regulares imagina-se que os átomos são distribuídos e orientados randomicamente, assim como nas soluções ideais. Como as temperaturas em estudo são muito altas, a tendência à desordem ou randomidade é grande, justificando, em parte, a extrapolação.

Uma estimativa inicial das temperaturas efetivas de equilíbrio para as reações indicou que as mesmas tinham um valor médio em torno de 1850 °C (2123 K). Assim sendo, os dados de atividade foram extrapolados para esta temperatura supondo um comportamento de solução regular, conforme acima. Os resultados são revelados nas figuras II.a até II.e. Na figura II.f é ilustrado um gráfico para atividade da sílica no sistema CaO-SiO₂ à temperatura de 1900 °C (2173 K), para frações molares de SiO₂ maiores que 0,4, de acordo com o trabalho de BELTON et alii /30/.

A atividade para a sílica nos sistemas químicos C, D e F e para o MnO no sistema químico F, foi tomada de diagramas em que o CaF_2 não está presente. Isto deu-se devido a dificuldade de encontrarmos dados termodinâmicos de sistemas que incluam este fluoreto. Porém, foi demonstrado /105/ que a atividade dos óxidos em questão deve ser pouco afetada pela presença do CaF_2 , quando este constitui menos que 25 % em peso da formulação da escória. CHAI e EAGAR /76/ também supuseram que tal hipótese é válida. Assim, nestes casos, para entrarmos nos diagramas, tomamos a fração molar de CaO como igual a soma das frações molares de CaO mais a do CaF_2 .

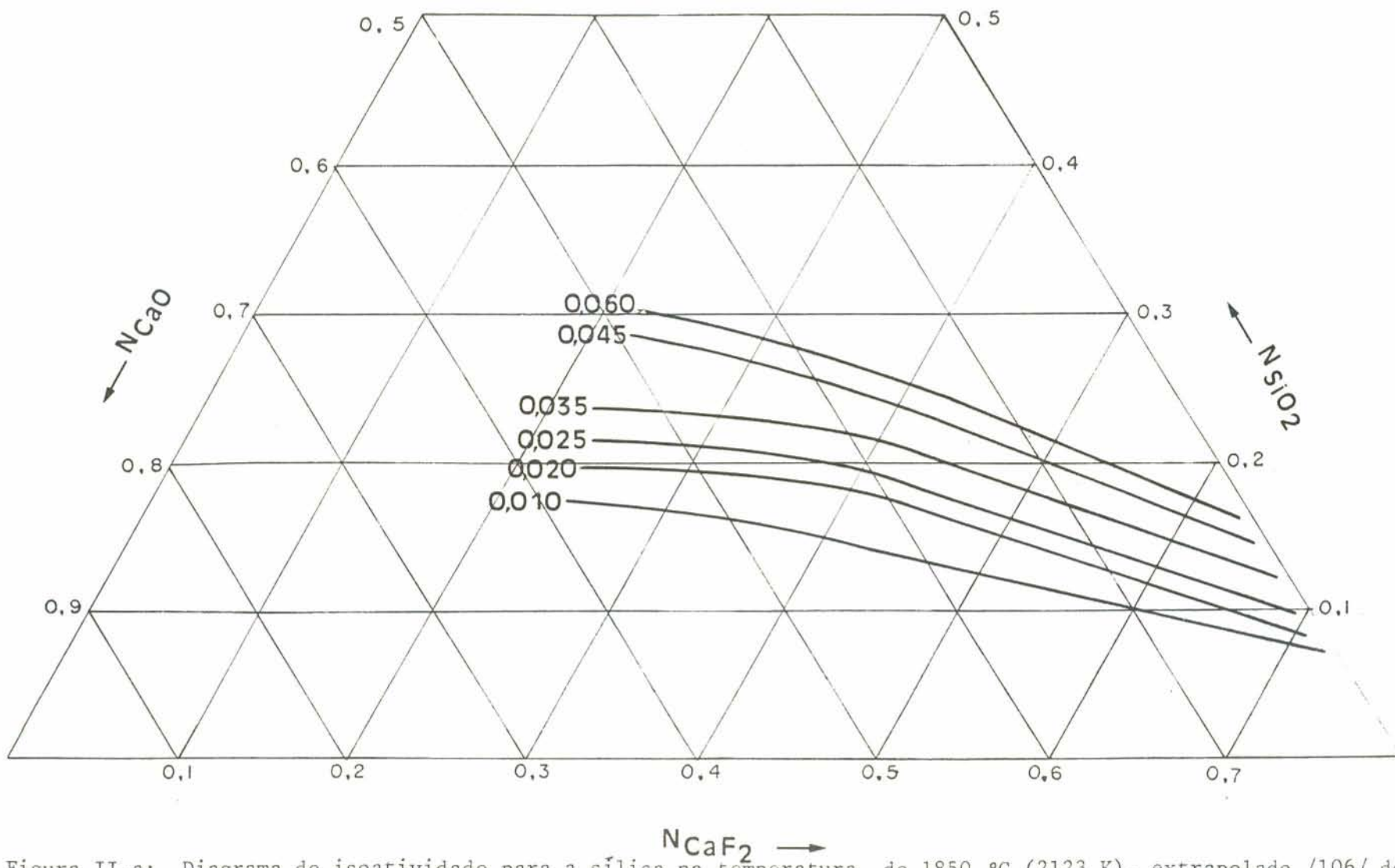


Figura II.a: Diagrama de isoatividade para a sílica na temperatura de 1850 °C (2123 K), extrapolado /106/ de um diagrama válido para a temperatura de 1450 °C (1713 K), supondo um comportamento de solução regular. Utilizado na estimativa da atividade da sílica nos sistema A e B para N_{SiO_2} menor que 0,3.

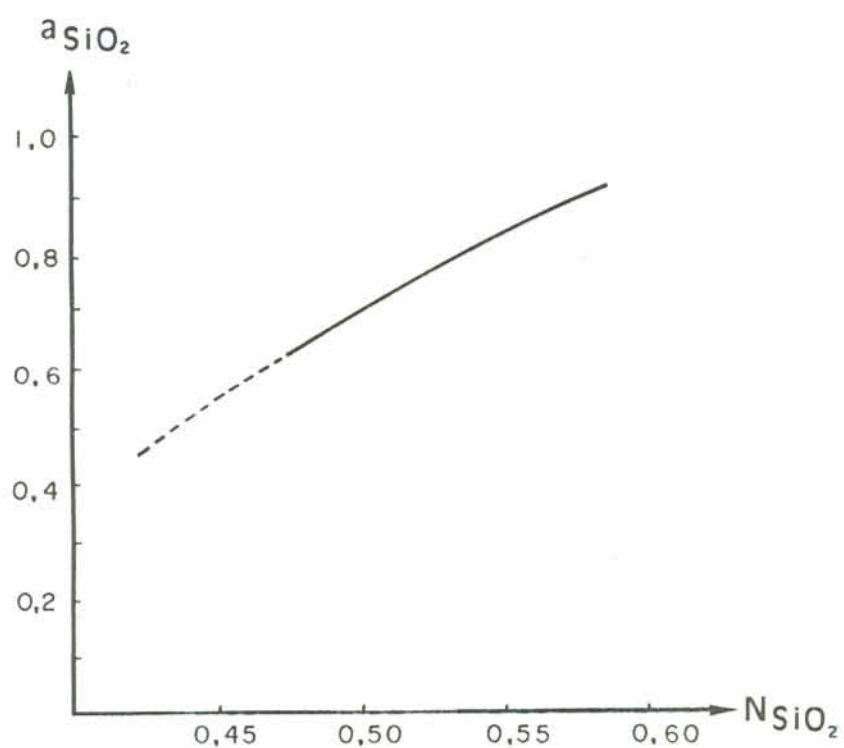


Figura II.b: Relação entre a atividade da sílica a 1850 °C e a fração molar de sílica, para escórias à base de MgO-SiO₂, extrapolado de uma relação válida para a temperatura de 1600 °C /107/, supondo um comportamento de solução regular. Utilizado na estimativa de atividades da sílica no sistema químico C.

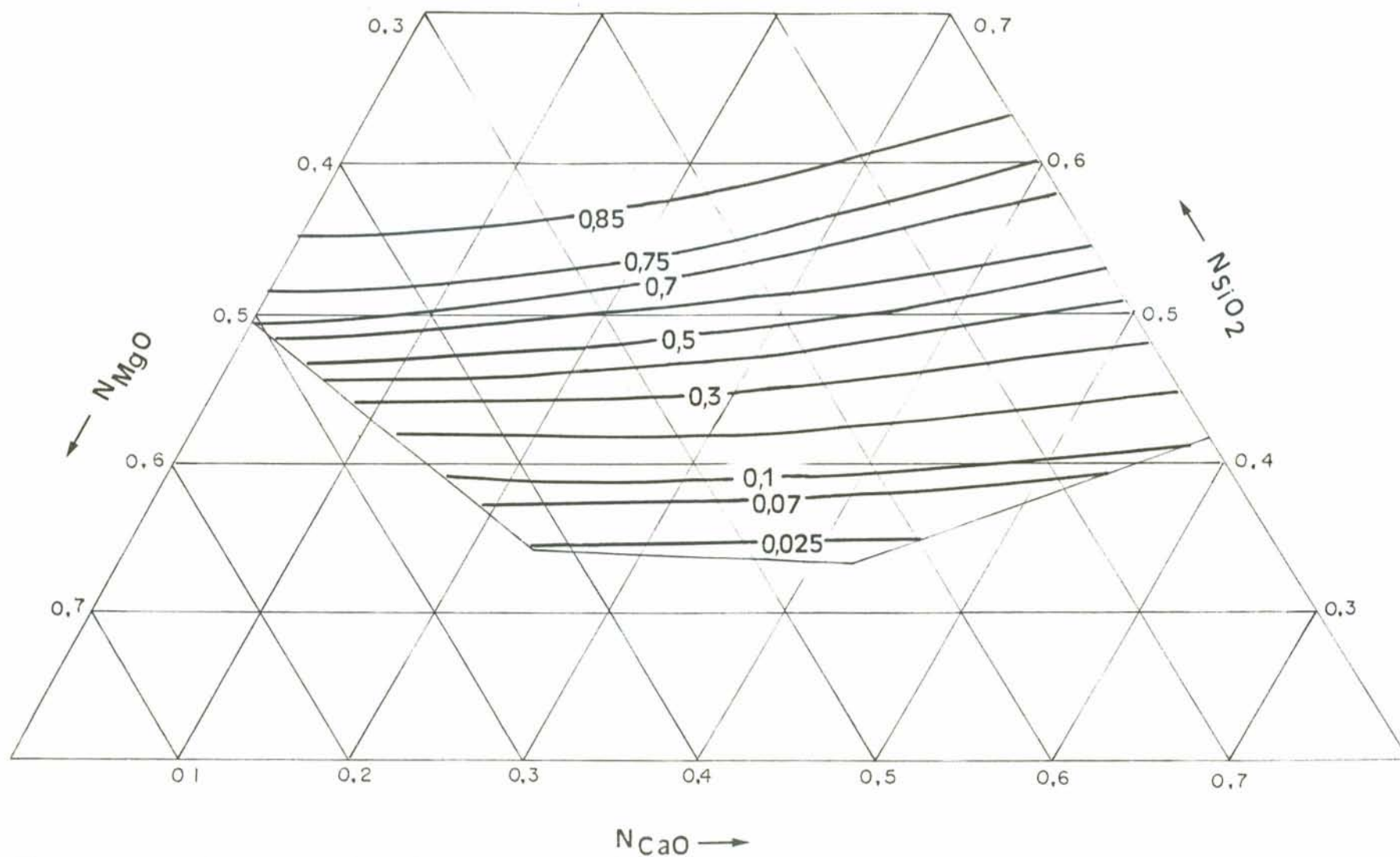


Figura II.c: Diagrama de isoatividade para a sílica na temperatura de 1850 °C, extrapolado /108/ de um diagrama válido para a temperatura de 1600 °C, supondo um comportamento de solução regular. Utilizado na estimativa da atividade da sílica no sistema químico D.

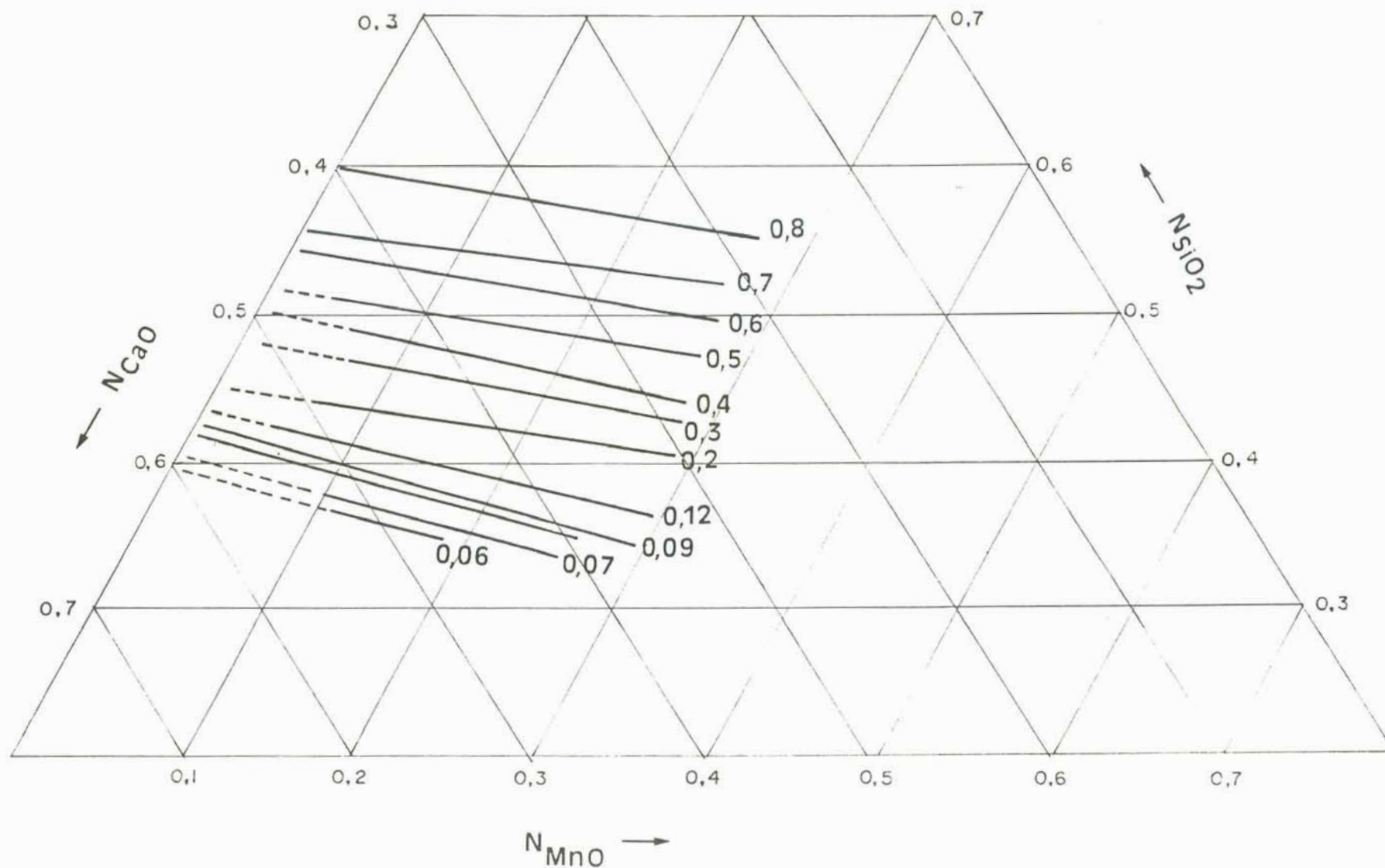


Figura II.d: Diagrama de isoatividade para a sílica na temperatura de 1850 °C, extrapolado /109/ de um diagrama válido para a temperatura de 1600 °C, supondo um comportamento de solução regular. Utilizado na estimativa da atividade da sílica no sistema químico F.

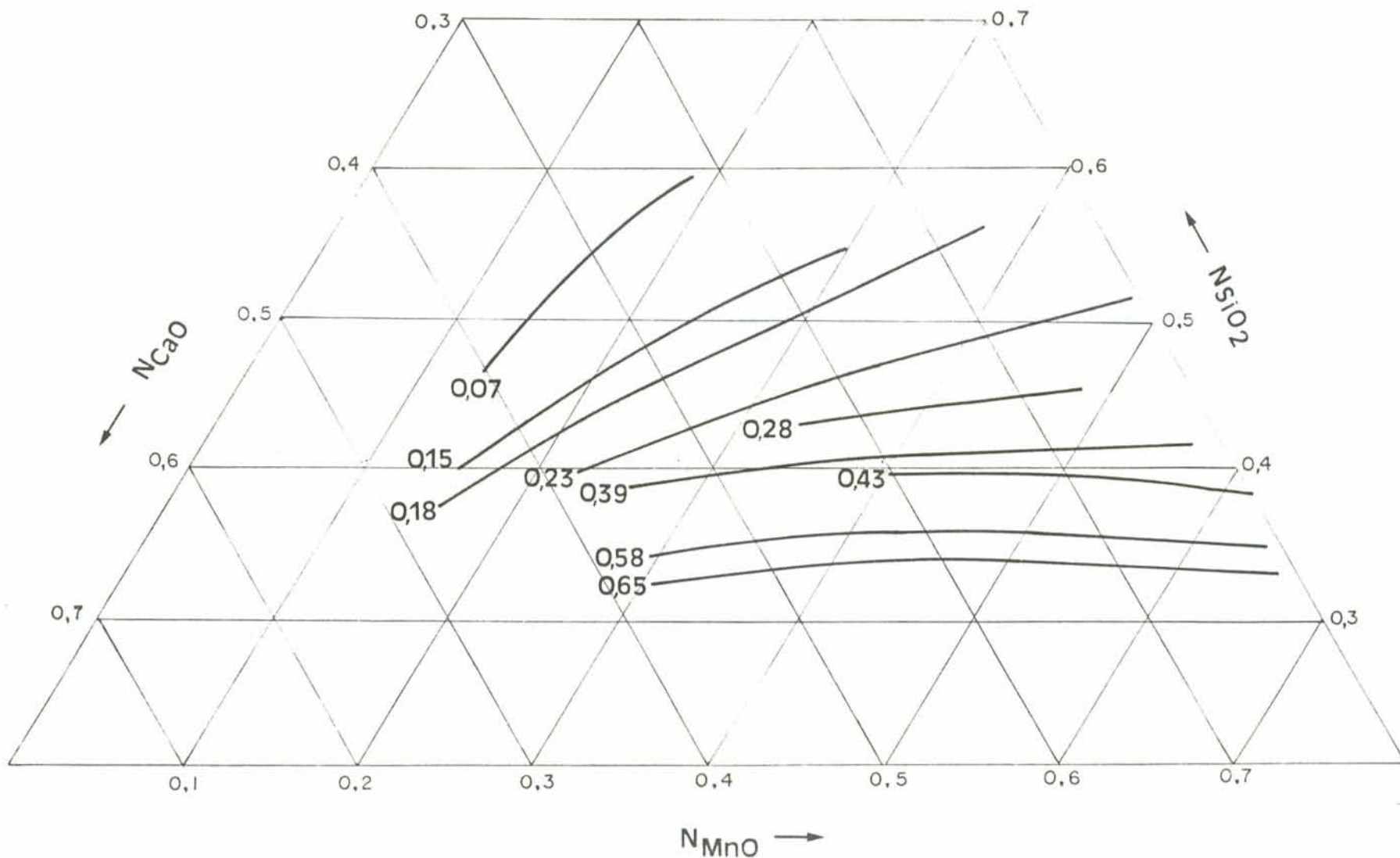


Figura II.e: Diagrama de isoatividade para o MnO na temperatura de 1850 °C, extrapolado /109/ de um diagrama válido para a temperatura de 1600 °C, supondo um comportamento de solução regular. Utilizado na estimativa da atividade do MnO no sistema químico F.

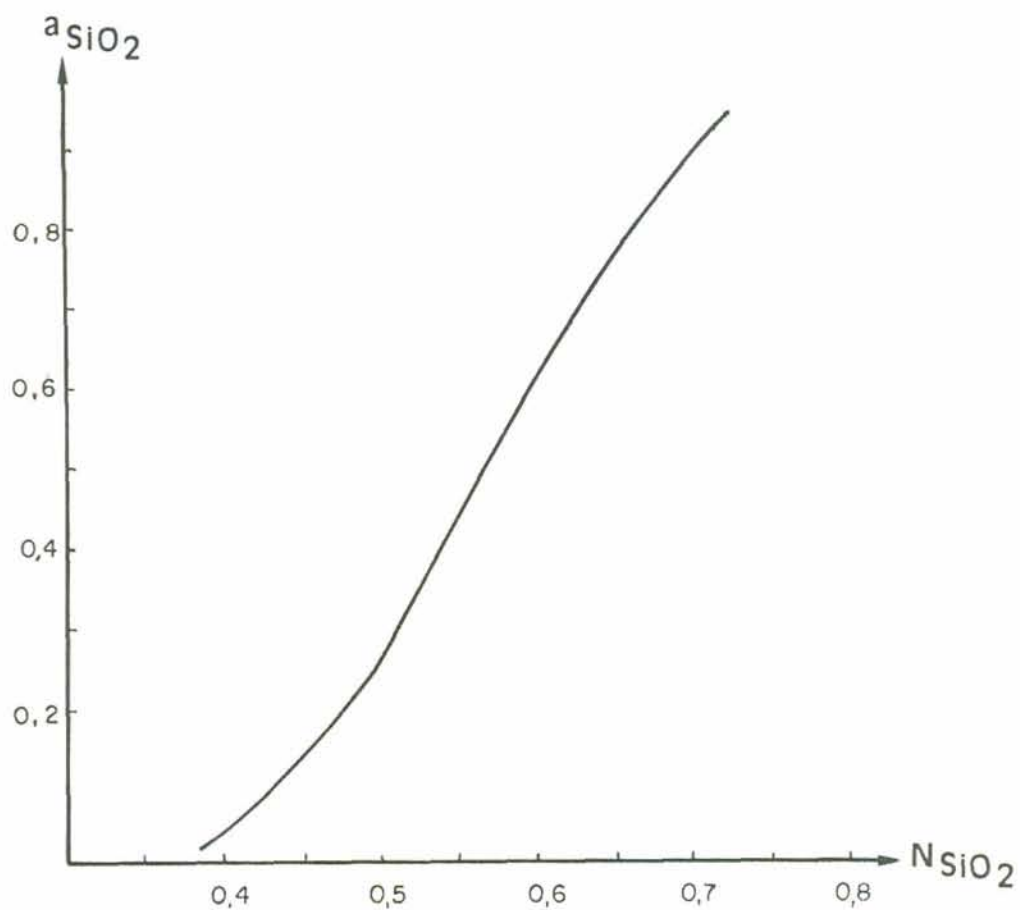
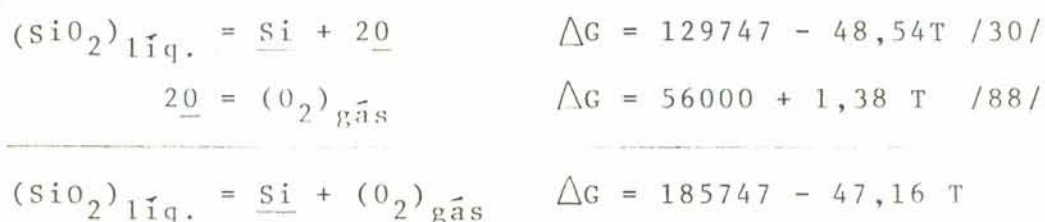


Figura II.f: Relação entre a atividade da sílica a 1900 °C e a fração molar de sílica, para escórias à base de CaO-SiO₂. Gráfico utilizado na estimativa da atividade da sílica, nos sistemas A e B para N_{SiO_2} maior que 0,4 /30/.

ANEXO III (ver 4.1.2)

PO na interface para a reação com o silício:

O PO para esta reação pode ser calculado pela energia livre de formação para a reação $(\text{SiO}_2)_{\text{líq.}} = \underline{\text{Si}} + (\text{O}_2)_{\text{gás}}$. Para tanto, efetuamos a soma abaixo:



Considerando que a concentração de silício no metal de solda é pequena, f_{Si} pode ser tomado como unitário, resultando

$$\Delta G = - RT \ln K = - RT \ln (\% \text{Si} \cdot p_{\text{O}_2} / a_{\text{SiO}_2})$$

$$\Delta G = - RT \ln (\% \text{Si} / a_{\text{SiO}_2}) - RT \ln p_{\text{O}_2}$$

como $RT \ln p_{\text{O}_2}$ é, por definição, o potencial de oxigênio, temos

$$PO = - \Delta G - RT \ln (\% \text{Si} / a_{\text{SiO}_2})$$

Substituindo ΔG pelo seu valor, a equação para PO resulta

$$PO = -185747 + 47,16 T - RT \ln (\% \text{Si} / a_{\text{SiO}_2})$$

onde

PO = Potencial de oxigênio na interface calculado pela rea-

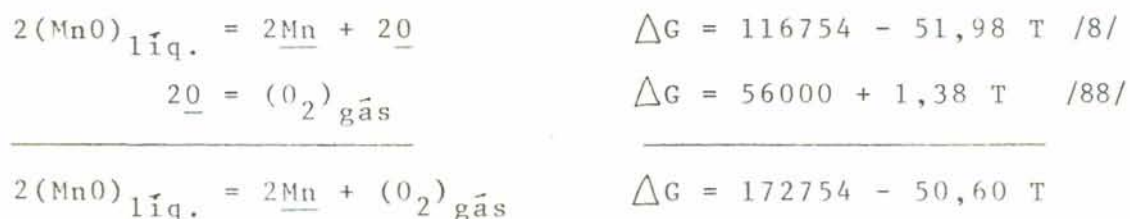
ção com o silício ($P_{O_{Si}}$) (cal/mol).

T = Temperatura efetiva de equilíbrio (K).

R = Constante universal dos gases (1,987 cal/mol K).

P_O na interface para as reações com o manganês:

O P_O para esta reação pode ser calculado pela energia livre de formação da reação $2(MnO)_{líq.} = 2Mn + (O_2)_{gás}$. Para obtê-la, realizamos a soma abaixo:



Considerando, novamente, f_{Mn} como unitário, a equação para a energia livre pode ser reescrita como

$$\Delta G = - RT \ln K = - RT \ln (\%Mn^2 \cdot P_{O_2} / (a_{MnO})^2)$$

$$\Delta G = - 2RT \ln (\%Mn/a_{MnO}) - P_O$$

Ao substituir ΔG pelo seu valor, obtemos

$$P_O = -172754 + 50,60T - 2RT \ln (\%Mn/a_{MnO})$$

onde P_O , neste caso, representa o potencial de oxigênio na interface calculado para a reação com o manganês ($P_{O^{Mn}}$) (cal/mol).

P_O na interface para as reações com o carbono:

Este P_O pode ser calculado pela energia livre de formação para a reação $(CO)_{g\tilde{a}s} = \underline{C} + 1/2 (O_2)_{g\tilde{a}s}$ cuja valor \tilde{c}

$$\Delta G = 33350 + 10,17 T$$

Substituindo $\Delta G = - RT \ln K$ na equação acima e tomando $f_C = 1$, como anteriormente, ela pode ser reescrita como

$$33350 + 10,17 T = - RT \ln (\%C \cdot pO_2^{1/2} / pCO)$$

$$33350 + 10,17 T = RT \ln pCO - RT \ln \%C - \frac{1}{2} PO$$

Finalmente,

$$PO = 3,974 T (\ln pCO - \ln \%C - 16784/T - 5,118)$$

onde, agora, PO representa o potencial de oxigênio na interface calculado para a reação com o carbono (PO^C) (cal/mol).