

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução da soldagem subaquática molhada, revisão da metalurgia do processo, incluindo os mecanismos de absorção de oxigênio e hidrogênio no metal de solda, e principais problemas associados à soldagem subaquática molhada.

Tem sido demonstrado que a soldagem subaquática molhada é uma técnica aceitável de reparo para profundidades abaixo de 100m e também tentativas feitas sobre estruturas de aço carbono abaixo de 200m (Ibarra, Grubbs e Liu, 1983).

O ambiente aquoso atua como um severo médio de tempera, o qual endurece a zona termicamente afetada, fazendo-a susceptível a trincamento pelo hidrogênio. Por esta razão tem sido demonstrado que com poucas exceções a técnica de solda subaquática molhada está limitada a aços de baixo carbono equivalente ($CE < 0,4\%$ em peso) (1) (Grubbs e Seth, 1972). O carbono equivalente é dado pela seguinte expressão:

$$CE = C + Mn /6 + (Cr + Mo + V) /5 + (Ni + Cu) /15 \quad (1)$$

A resistência dos aços carbono usados nas estruturas marítimas vem aumentando nos últimos anos. Estes aços de alta resistência usualmente têm maiores teores de carbono ou elementos de liga e por tanto, altos valores de carbono equivalente, os quais fazem com que seja mais difícil para soldar na água, especialmente aqueles aços com carbono equivalente maior do que 0,4% em peso. Atualmente considera-se que os processos mais são a soldagem por atrito, arame tubular (FCAW e eletrodos revestidos)

O maior atrativo do processo eletrodos revestidos, como um método de reparo de estruturas metálicas marinas, está na sua flexibilidade, baixo custo e facilidade de movimentação. Por isso é o processo de ter sido mais largamente empregado. Problemas tais como porosidade, modificações na microestrutura e na composição e trincamento a frio são comuns em soldas molhadas como consequência da decomposição da água em Oxigênio e Hidrogênio (Sánchez-Osio, Liu e Olson, 1996).

Não se encontra até agora, comercialmente, um eletrodo revestido capaz de resolver os problemas associados com o meio aquoso e a pressão. Assim, existe a necessidade de desenvolvimento de novas formulações de revestimentos e de aumentar a compreensão dos fenômenos envolvidos durante a transferência metálica e durante a formação da poça de fusão.

2.1.Efeito do ambiente aquoso sobre a qualidade da solda molhada

Como a água esta presente em grande quantidade durante a solda molhada, ela deve ser considerada em possíveis cálculos termodinâmicos. O diagrama de Ellingham da Figura 2 (Gaskell, 1981) mostra que a água, assim como outros óxidos componentes do revestimento do eletrodo (por exemplo, SiO_2 e TiO_2), é um composto instável e decompõe facilmente no arco elétrico gerando oxigênio e hidrogênio os quais a altas temperaturas não vão formar água necessariamente.

Dependendo dos elementos presentes no metal base ou no revestimento do eletrodo, outros compostos podem se formar, e a formação destes possíveis compostos vai depender tanto da termodinâmica quanto da disponibilidade dos elementos envolvidos. Como o ferro é o elemento predominante no aço, e o óxido de ferro é mais estável do que à água, o oxigênio não consumido pelos desoxidantes reagirá com o ferro. Mediante este processo os desoxidantes são levados para a escória e as inclusões ricas em oxigênio permanecerão no metal de solda. Uma parte do hidrogênio que não reage escapa formando bolhas na água enquanto outra parte se dissolve no aço líquido.

Ando e Asahina (1983) verificaram que a bolha de gás pode conter desde 77% até 93% de volume de hidrogênio dependendo do tipo de eletrodo usado. O hidrogênio dissolvido no aço é uma possível causa de porosidade e trincamento.

A água também é responsável pelas altas taxas de resfriamento encontradas nas juntas soldadas na faixa de temperatura desde 800 até 500°C que pode promover regiões de alta dureza. A alta dureza combinada com a alta concentração de hidrogênio e elevadas tensões residuais pode causar trincamento a frio, tanto na zona termicamente afetada quanto no metal de solda.

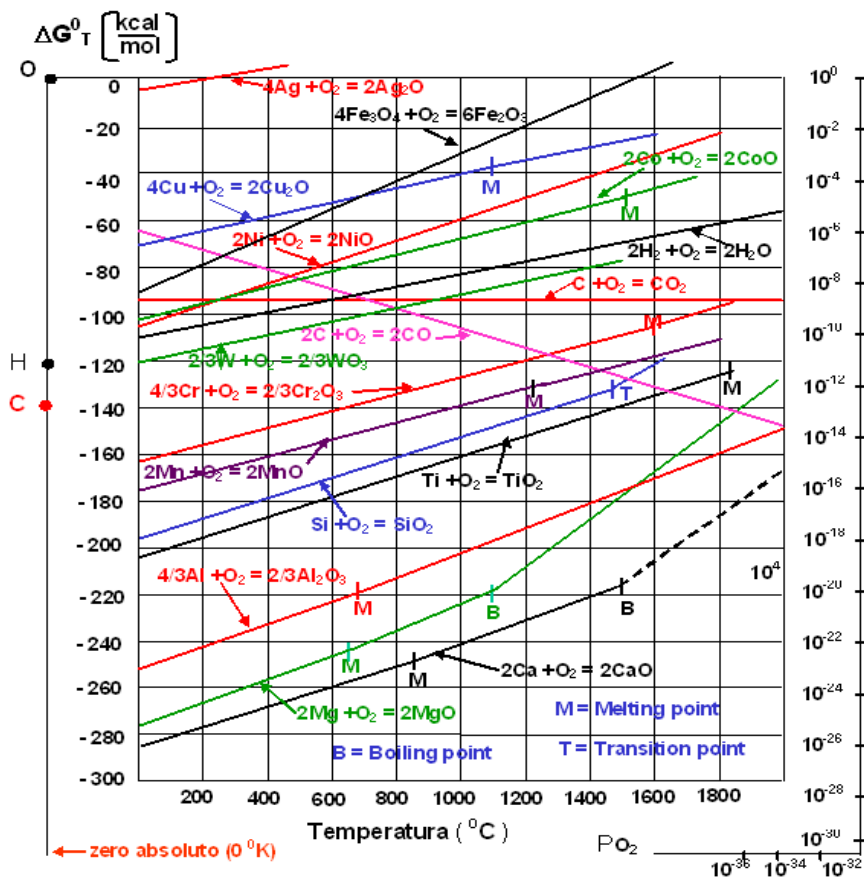


Figura 2 – Diagrama Richardson-Ellingham da energia livre de Gibbs versus temperatura para oxidação de metais (Gaskell, 1981)

2.2. Absorção de oxigênio durante a solda

Na soldagem de aços, o oxigênio absorvido reagirá primeiramente com elementos desoxidantes presentes no líquido como o carbono, silício e manganês formando compostos como CO, CO₂, SiO₂, MnO que podem ser eliminados do metal de solda, na forma de fumos ou escória, ou ficar aprisionados, na forma de poros ou inclusões. Se a quantidade de desoxidantes for pequena o próprio ferro será oxidado formando FeO. Neste caso, como pode ser concluído após uma análise do diagrama de fase Fe-O da Figura 3 (Van Vlack, 1977) o teor de oxigênio no metal de solda não aumentará continuamente, mas atingirá um valor constante, determinado pelo limite de solubilidade do oxigênio no ferro líquido. De acordo com a Figura 3, este teor limite, a 1600°C, é de 0.22% em peso de oxigênio: acima deste valor, se forma uma nova fase denominada óxido de ferro líquido (FeO_{líq}). O óxido de ferro, sendo imiscível com o ferro líquido e possuindo menor densidade, é facilmente separado do ferro líquido passando a fazer parte da escória.

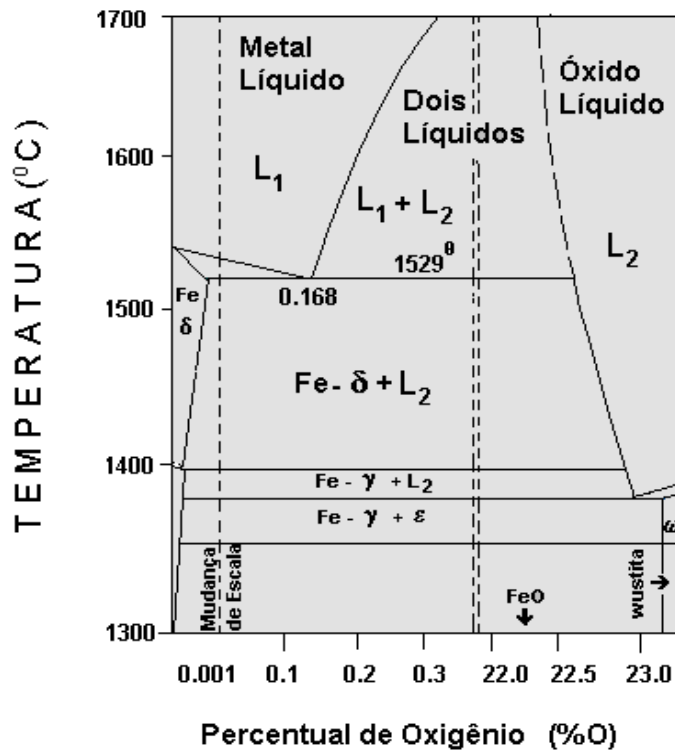


Figura 3 – Diagrama de equilíbrio Ferro-Oxigênio (Van Vlack, 1977)

Pode-se então prever que o teor de oxigênio do metal de solda irá aumentar com o aumento da pressão parcial de oxigênio no meio envolvente, mas deverá estabilizar num determinado valor limite. Dados experimentais confirmando este fato são apresentados na Figura 4a (Kuwana e Sato, 1990) para soldas realizadas a seco e com pressões parciais crescentes de CO_2 e Figura 4b (Ibarra, Grubbs e Olson, 1987) para soldas molhadas depositadas a diferentes profundidades com eletrodo rútilico. Nos dois casos o teor de oxigênio da solda assume um valor constante que depende do teor de manganês do consumível e o teor de manganês do metal de solda diminui com o aumento da profundidade, indicando assim que este elemento é perdido para a escória, devido à oxidação.

Deve ser observado na Figura 4a, que para o caso do ferro puro, o oxigênio no metal de solda atinge um valor que coincide com o limite de solubilidade do oxigênio no ferro líquido a 1600°C : 0.22% em peso. Pode se notar também que esta temperatura é suficientemente próxima da temperatura de reação monotética do sistema Fe-O em equilíbrio (1529°C) e das temperaturas da poça de fusão experimentalmente determinadas como 1637°C (Kuwana e Sato, 1986) e 1538°C (Kluken e Grong, 1989). A obtenção destes teores de oxigênio, próximos aos valores de equilíbrio em metais de solda, pode ser explicada por uma rápida cinética de separação metal-óxido (escória).

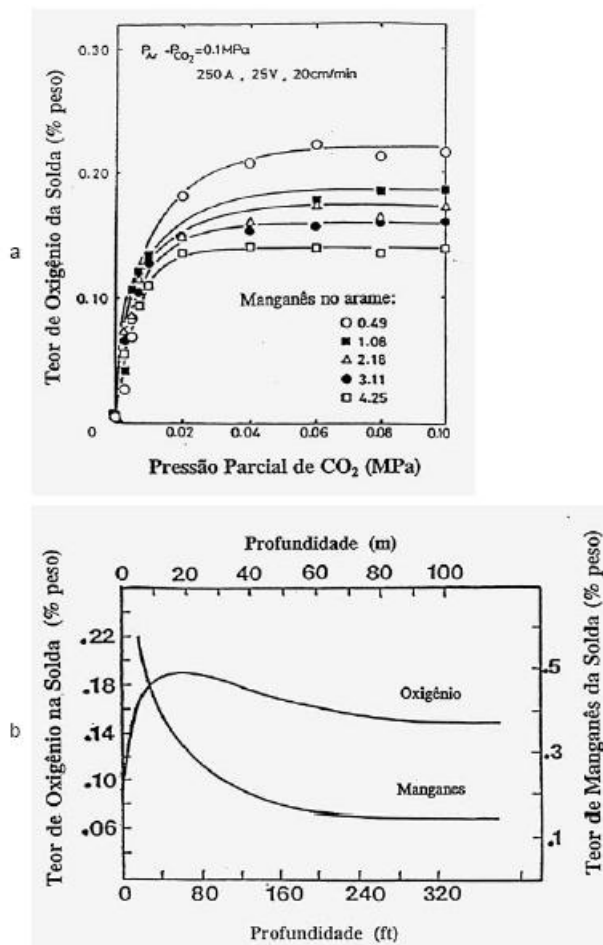


Figura 4 – a) Efeitos da pressão parcial de CO₂ e do teor do Mn no conteúdo de O₂ de metais de solda depositados pelo processo GMAW (Kuwana e Sato, 1990) e b) efeito da profundidade de soldagem nos teores de O₂ e Mn de soldas molhadas depositadas com eletrodo rutilico (Ibarra, Grubbs e Olson, 1987)

Dois mecanismos podem ser mencionados para justificar essa rápida separação do óxido de ferro do metal líquido de composição hipermonotética, isto é, com teor de oxigênio superior a 0,22% em peso (Pope, 1995). Um deles baseia-se no fato do oxigênio ser um elemento tenso ativo no ferro, e o outro se relaciona com a possibilidade de ocorrer decomposição espinodal no sistema Fe-O.

Na primeira hipótese, à medida que vai sendo absorvido pelo ferro ou enquanto a temperatura cai, o oxigênio tende a se concentrar na interface gás-líquido. Enquanto o teor de oxigênio está abaixo do limite de solubilidade, ou a temperatura é suficientemente elevada, nada ocorre. No momento em que esse limite é excedido, uma nova fase, FeO, torna-se termodinamicamente estável e o seu surgimento no metal líquido passa a depender da existência de condições favoráveis de nucleação e crescimento. Para iniciar o processo de nucleação é necessário certo grau de sub-resfriamento, condição facilmente satisfeita por um

cordão de solda em resfriamento. Estas condições ocorrem no presente caso, pois o fenômeno ocorre no estado líquido, onde os processos de difusão são mais rápidos, e as áreas ricas em oxigênio, propensas a formarem núcleos da nova fase, já estão localizadas na superfície. Além disso, a tensão superficial do FeO líquido é menor do que a do ferro líquido facilitando o molhamento do óxido na interface gás-líquido.

O segundo mecanismo de separação metal-escória envolvendo uma possível reação espinodal não requer nucleação (Cahn e Charles, 1965). A única dúvida sobre essa possibilidade está na existência de pontos espinoidais dentro do diagrama de equilíbrio Fe-O. Para que estes pontos existam é necessária a existência de uma temperatura crítica na região de imiscibilidade. Embora esta temperatura seja estimada cerca de 2830°C, ela nunca foi verificada na prática (Massalski, 1990).

Na Figura 4 é importante ressaltar que, embora o oxigênio do metal de solda tenha variado, respectivamente, com as pressões parciais de CO₂ e de água, o que realmente controla a absorção de oxigênio é a pressão parcial de oxigênio no ambiente que circunda o metal líquido (Distin e Whiteway, 1980; Greenberg e McLean, 1974). Nos casos destas figuras o oxigênio é provido pela decomposição do CO₂ ou da água de acordo com as seguintes equações: CO₂ = CO + ½ O₂ e H₂O = H₂ + ½ O₂. Pode se esperar que a presença de qualquer outra substância oxidante na vizinhança do arco tenha efeito semelhante no teor de oxigênio no metal de solda. Um exemplo de tal substância é a hematita (Fe₂O₃), que sendo termodinamicamente mais instável do que a água, se decompõe facilmente em wustita e oxigênio (Fe₂O₃ = 2 FeO + ½ O₂). Experiências revelaram que os teores de oxigênio de metais de solda depositados a 0.5m de profundidade aumentam com o acréscimo da quantidade de hematita no revestimento do eletrodo (Figura 5), acabando por se estabilizar no patamar de 0.22% em peso (Pope, Liu e Olson, 1994). Este resultado demonstra que eletrodos com revestimentos oxidantes depositam, em pequenas profundidades, soldas molhadas contendo teores de oxigênio semelhantes aos de soldas depositadas a grandes profundidades por eletrodos de tipo rutílico. Por tanto, é razoável esperar que o teor de oxigênio de soldas feitas com eletrodos oxidantes seja insensível à profundidade da soldagem.

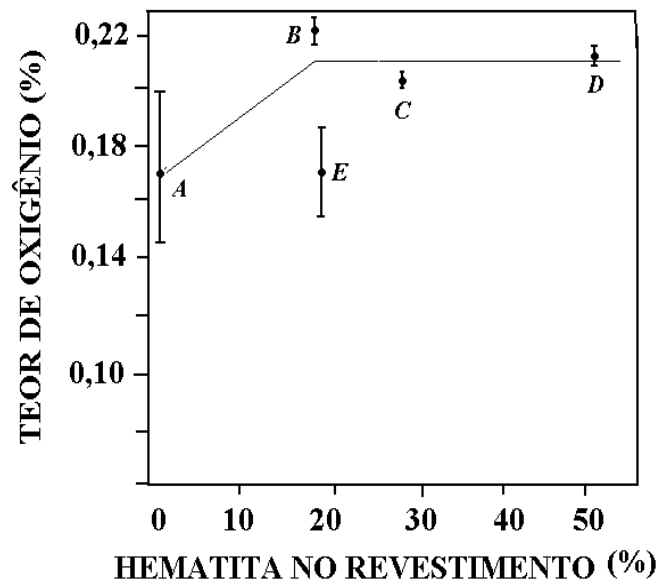


Figura 5 – Teor de oxigênio de metais de solda molhada em função da quantidade de hematita no revestimento dos eletrodos. Profundidade de soldagem em água doce de 0.5m (Pope, Liu e Olson, 1994)

Como a solubilidade do oxigênio no ferro sólido é bastante baixa (Figura 3) o oxigênio medido no metal de solda está todo combinado, sob a forma de inclusões de óxidos. Desta forma se conclui que a quantidade de inclusões de oxido no metal de solda atinge um valor constante. Este fato foi observado por Kuwana e Sato (1986) é mostrado na Figura 6.

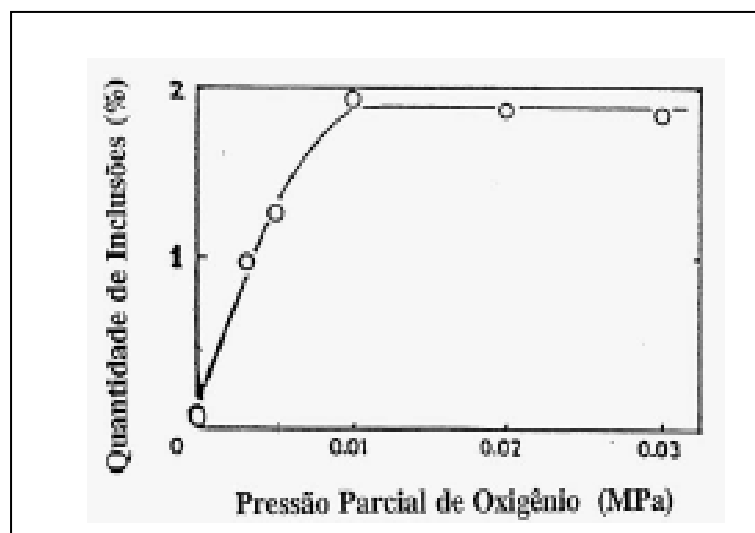


Figura 6 – Quantidade de inclusões em soldas feitas pelo processo GMAW em função da pressão parcial de oxigênio no gás de proteção (Kuwana e Sato, 1986)

Resumindo, a decomposição da água nos processos de soldagem molhada, levando um elevado teor de oxigênio no arco elétrico, é responsável pelas seguintes alterações químicas do metal de solda:

Queda do teor de elementos desoxidantes com a profundidade causando redução da temperabilidade e modificações microestruturais.

Aumento do teor de oxigênio e da quantidade de inclusões de óxidos com a profundidade até valores máximos. Os valores limites são de 0,22% em peso de oxigênio ou 1,9% em volume de inclusões de óxidos.

Estas alterações de composição química podem deteriorar as propriedades mecânicas do metal de solda.

2.3.Modificações na composição química

Nos eletrodos rúflicos os teores de manganês e silício no metal de solda diminuem com o aumento da profundidade (Ibarra, Grubbs e Olson, 1987). Simultaneamente o teor de oxigênio aumenta com a profundidade até atingir um valor próximo do limite de solubilidade do oxigênio no ferro líquido (da ordem de 0,25%) como mostrado na Figura 4b.

O carbono pode diminuir ou permanecer constante (Christensen, 1983) ou pode aumentar para um valor constante (Ibarra, Grubbs e Olson, 1987). O aumento do teor de carbono no metal de solda com a profundidade foi atribuído à reação do monóxido de carbono devido à presença de carbonato de cálcio no fluxo (Grong, Olson e Christensen, 1985). Ibarra, Grubbs e Olson (1987) propuseram que, para o eletrodo testado, a reação do monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)} = \text{C} + \text{O}$) controla o teor de oxigênio no metal de solda em águas pouco profundas. Eles propuseram também que para profundidades maiores do que 50m, a decomposição da água ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) é a reação de controle e o produto (C). (O) assume um valor constante de 0,016 (Figura 4).

Como conseqüência das variações na composição química, a microestrutura também pode variar com a profundidade, ate permanecer constante a uma profundidade específica. Para o eletrodo testado por Ibarra, Grubbs e Olson (1987) este comportamento ocorre para profundidades maiores do que 50m, apresentando uma microestrutura consistindo de ferrita pro eutetóide, ferrita com segunda fase alinhada e inclusões de óxido. Resultados similares foram encontrados por Wood e Bruce (1991).

A concentração de níquel, cobre e outros elementos estáveis, como enxofre e fósforo, não são afetados significativamente com o aumento da profundidade.

Eles são protegidos da oxidação pela alta reatividade e disponibilidade do ferro e do hidrogênio.

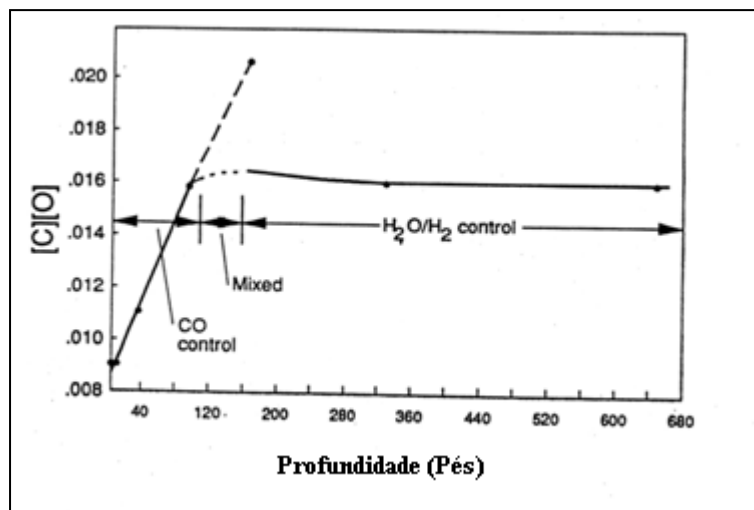


Figura 7 – Produto do teor de carbono e oxigênio do metal de solda em função da profundidade da soldagem (Ibarra, Grubbs e Olson, 1987)

Na soldagem, a desoxidação é geralmente acompanhada adicionando elementos químicos com alta afinidade pelo oxigênio mais do que o ferro no banho líquido. Por essa razão, o FeO remanescente na fusão pode ser usado como um indicador do grau de desoxidação do aço. Os produtos de desoxidação podem ser classificados como primários e secundários de acordo à temperatura na qual ocorrem as reações de desoxidação. Se a desoxidação ocorre à alta temperatura, no momento quando os elementos de desoxidação são adicionados na fusão, o produto resultante é chamado de primário. A desoxidação secundária pode ocorrer durante o resfriamento do aço sólido e líquido a baixas temperaturas (devido à ação dos elementos de liga e à diminuição da solubilidade do oxigênio). Os produtos de desoxidação primários são mais fáceis de eliminar do que os secundários. A baixa temperatura, a baixa mobilidade das espécies químicas devido à solidificação parcial e à débil convecção da poça de fusão são os maiores fatores para aprisionar estes produtos secundários.

A solubilidade de oxigênio no ferro líquido é aproximadamente 1600 ppm no ponto de fusão (Kießling, 1980). Na solidificação, isto diminui até 860 ppm a 1500°C em ferro delta (Kießling, 1980). Durante a solidificação, o excesso de oxigênio se combina com os elementos de liga tais como manganês, silício, alumínio, titânio, etc. para formar inclusões. Os desoxidantes usados normalmente na soldagem de aços são manganês, silício e alumínio. Em condições normais de

desoxidação da poça de fusão pela sílica, o único produto que pode existir e a silício sólido (Kießling, 1980).

Com alta concentração de oxigênio e baixo teor de silício na poça de fusão, o silicato de ferro líquido pode se formar (FeO-SiO_2 , faialita).

Usando manganês como único desoxidante no sistema, as inclusões podem ser MnO sólido e líquido contendo uma pequena quantidade de FeO (Kießling, 1980). Isto sugere que a composição da inclusão depende do nível de manganês e da atividade do MnO , no banho fundido.

A influência do oxigênio sobre as propriedades mecânicas das soldas pode ser muito complexa. É necessário considerar a composição estrutural das soldas multipasses. De uma forma simples, pode ser considerada como uma mistura de grãos colunares e grãos equiaxiais. De acordo com a literatura a influência do oxigênio sobre a dureza de cada uma destas regiões é diferente.

O oxigênio, na forma de inclusões, pode ter um forte efeito sobre a temperatura de transição da região dos grãos colunares das soldas (Liu e Olson, 1986; Abson e Pargeter, 1986). Altos teores de oxigênio diminuem a dureza da solda promovendo a formação de ferrita pró-eutetoide grosseira e frágil, e baixos níveis de oxigênio favorecem a formação de outro constituinte chamado ferrita com segunda fase (alinhada e não alinhada) e existe um teor de oxigênio ótimo para a região de grãos colunares, o qual é responsável pela aparição de ferrita acicular.

2.4. Evolução microestrutural das soldas subaquáticas molhadas

A microestrutura do metal de solda de aço baixo carbono consiste de várias frações de ferrita, bainita (carbetos alinhados), e martensita (Indacochea e Olson, 1983). A microestrutura da solda mostra características do processo de solidificação com grãos dendrítico-celular ou dendrítico-alongado crescendo desde as bordas da poça de fusão para o centro da solda. Existem três tipos de ferrita associada com o metal de solda: ferrita de contorno de grão, ferrita de placas laterais e ferrita acicular. Os contornos de grão podem promover a formação de ferrita de contorno de grão, mas também são os sítios para nucleação e crescimento de ferrita de placas laterais ou de Widmanstätten, os quais sobressaem dos contornos de grão dentro dos grãos de austenita primária. A ferrita acicular se forma dentro dos grãos da austenita primária e apresenta uma estrutura

tipo cesta entrelaçada mais fina. Outros micro constituintes, como perlita, cementita e martensita, podem aparecer também. A altas taxas de resfriamento, a composição da microestrutura do metal de solda consiste de grandes quantidades de bainita e carbeto alinhados e estrutura martensítica, com menores quantidades de ferrita.

É admitido que a ferrita acicular é o constituinte microestrutural que oferece alta resistência à fratura por clivagem em soldas de aço estruturais de baixo carbono (Ibarra e Olson, 1992; Matlock, Edwards, Olson e Ibarra, 1983; Szelagowski, Stuhff, Shafstall, Blight e Pachniuk, 1990). Fatores que conduzem para o aumento na fração de volume deste constituinte usualmente melhoram a dureza do metal de solda. A promoção de ferrita acicular deve resultar da apropriada quantidade de super resfriamento alcançado através de alterações da composição química no metal de solda. Agentes de endurecimento tais como manganês são efetivos para incrementar a quantidade de ferrita acicular no metal de solda. O boro impede a formação de ferrita de contorno de grão e o óxido de titânio promove a formação de ferrita acicular. Para obter uma ótima resistência e dureza, devem-se evitar as microestruturas com alta porcentagem de ferrita de contorno de grão, a qual resulta de um resfriamento mais lento, e aquelas que contem martensita, as quais resultam de um resfriamento mais rápido.

Os diagramas de transformação de resfriamento contínuo (TCC) podem ser usados para explicar a relação que existe entre o processo de solda, o metal de solda (metal base e consumíveis da soldagem), composição química, meio ambiente da solda e a microestrutura do metal de solda. A Figura 8 ilustra um diagrama esquemático TCC para um metal de solda de um aço ligado baixo carbono. Também se pode notar neste diagrama uma curva de resfriamento específica que intercepta a curva de nucleação de ferrita na região de ferrita acicular. Se a taxa de resfriamento for muito lenta, a curva de resfriamento interceptará a curva de ferrita de contorno de grão. A altas taxas de resfriamento, a curva de resfriamento intersecta as curvas da bainita e da martensita. Com este diagrama é possível prognosticar a orientação dos câmbios microestruturais que ocorreram com a mudança na taxa de resfriamento.

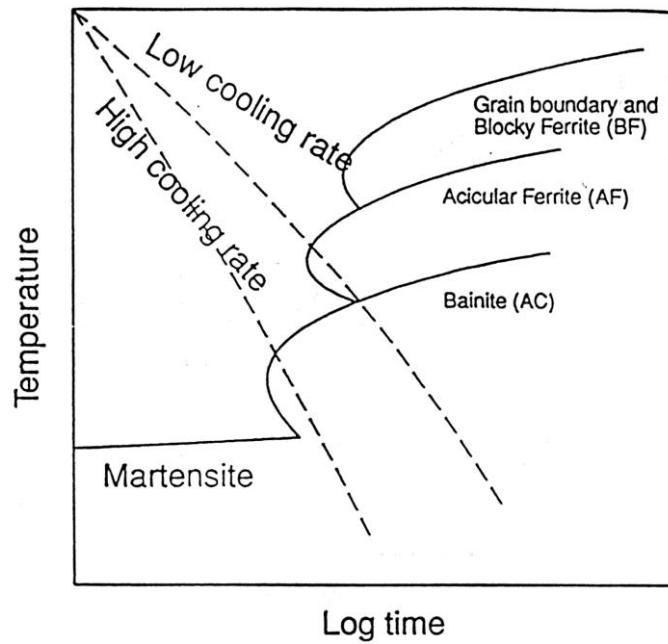


Figura 8 – Influência da taxa de resfriamento sobre a formação de microestruturas específicas do metal de solda (Liu e Olson, 1986; Abson e Pargeter, 1986)

Variações no oxigênio e manganês do metal de solda causarão mudanças nas curvas do início de transformação (nucleação) no diagrama TCC como pode ser observado na Figura 9. Este incremento na nucleação desloca as curvas para tempos curtos, o qual pode modificar a microestrutura e as propriedades mecânicas do metal de solda. Aumentar o manganês causa um incremento no endurecimento e na estabilidade da austenita, o qual mudará as curvas de transformação de ferrita para tempos mais longos. Os diagramas TCC podem ser usados para entender e ajudar na modificação da composição da liga dos consumíveis da soldagem de modo que a janela da ferrita acicular no diagrama TCC intersecte a curva de resfriamento para maximizar sua formação e sua dureza no metal de solda. Especificando uma correta composição de metal de solda pode reduzir os efeitos de uma têmpera severa devido ao resfriamento alto sobre o metal de solda.

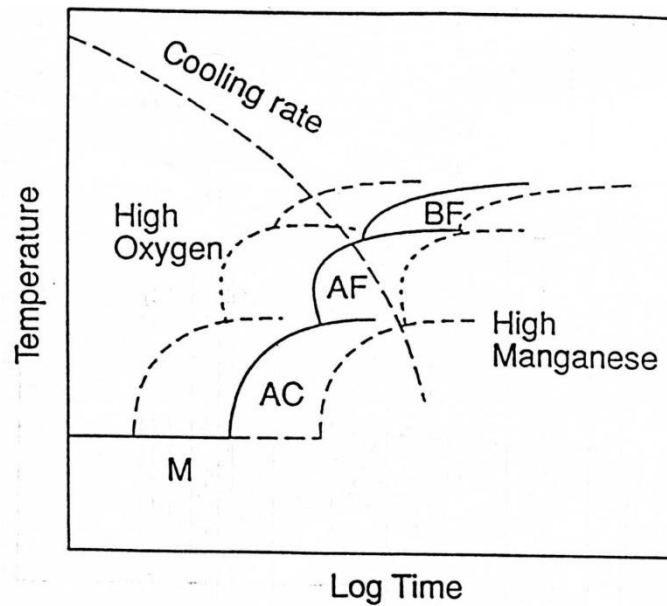


Figura 9 – Influência do conteúdo de manganês e oxigênio do metal de solda sobre a temperabilidade da solda (Liu e Olson, 1986; Abson e Pargeter, 1986)

As quantidades relativas de cada morfologia de ferrita, as quais foram medidas para soldas subaquáticas molhadas abaixo de 100m, estão reportadas na Figura 10. A profundidades próximas na superfície, o metal de solda é primeiramente ferrita de contorno de grão com entre 10 e 20% em volume de bainita superior. Aumentando a profundidade, a quantidade relativa de ferrita primária de contorno de grão diminui cerca de 50%, com um incremento de bainita superior e ferrita de placas laterais. Até 50m de profundidade ocorrem as mudanças maiores na microestrutura do metal de solda. A profundidades maiores do que 50m, a microestrutura do metal de solda permanece constante. Este resultado é consistente com a observação do conteúdo de oxigênio do metal de solda constante, o qual sugere uma taxa de oxidação constante.

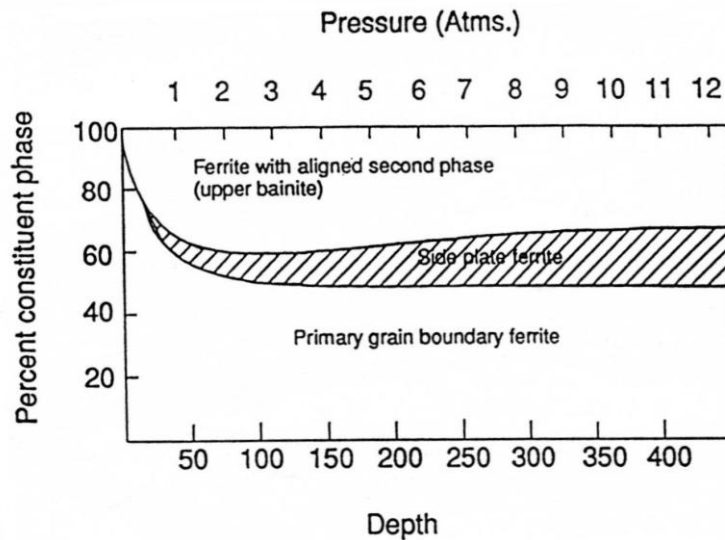


Figura 10 – Porcentagem dos constituintes microestruturais do metal de solda para soldas subaquáticas molhadas como uma função da profundidade da água (Ibarra, Grubbs e Olson, 1988)

No lugar da predominante microestrutura de ferrita de contorno de grão e ferrita de placas laterais, o metal de solda com alta fração em volume de ferrita acicular resultará em uma dureza maior. Ferrita de placas laterais apresenta um mecanismo de formação de segmentos alongados parecido ao mecanismo da ferrita acicular, mas nucleando sobre ferrita de contorno de grão existente e cresce dentro da austenita retida. A ferrita acicular, por outro lado, nucleia sobre as inclusões sob condições específicas. O eletrodo de tipo E6013 usualmente empregado para soldagem subaquática produz uma composição de metal de solda que resulta em pequena quantidade de ferrita acicular.

A formação de ferrita acicular em soldas subaquáticas molhadas com adições controladas de elementos de liga ao metal de solda, tais como titânio e boro com teores apropriados de manganês e oxigênio no metal de solda (Liu e Olson, 1987) modificaram com sucesso eletrodos para soldas subaquáticas usando o processo SMAW para introduzir adições de titânio e boro na poça de fusão resultando em altos teores de ferrita acicular.

A Figura 11 mostra um diagrama esquemático TCC indicando as curvas de nucleação de várias morfologias de ferrita e suas posições para explicar as mudanças microestruturais como uma função da pressão ou da profundidade. O aumento na quantidade de ferrita de placas laterais com o aumento da profundidade (Figura 11) sugere que um aumento no teor de carbono com o incremento da profundidade promove o endurecimento e desloca a curva de ferrita

de placas laterais do diagrama TCC para a direita. O aumento de carbono neutraliza a influência da redução do teor de manganês no metal de solda e o aumento no teor de oxigênio no metal de solda. Ademais, a posição do domínio da ferrita de placas laterais relativa ao domínio da ferrita acicular sobre o diagrama TCC proposto, sugere que com o incremento do endurecimento (por exemplo, através de adição de manganês), as curvas podem ser deslocadas suficientemente para a direita para formar ferrita acicular.

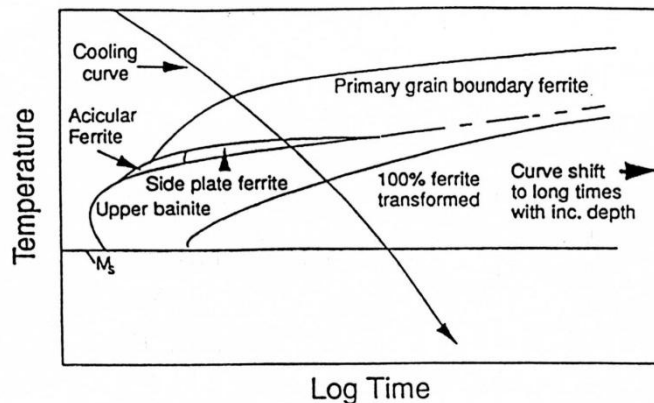


Figura 11 – Esquema proposto para fazer um gráfico da temperatura *versus* logaritmo do tempo ilustrando as curvas de nucleação para as diferentes morfologias de ferrita do metal de solda em soldas subaquáticas molhadas (Olson e Ibarra, 1986)

Olson e Ibarra (1986) sugeriram o uso de um diagrama de metal de solda oxigênio-manganês para prever a microestrutura do metal de solda com essas variações complexas de composição. Eles usaram o teor de manganês do metal de solda efetivo, na forma de $(Mn + 6C)$ para combinar o efeito dos elementos de endurecimento, manganês e carbono.

A Figura 12 ilustra que para uma entrada de calor dada, e por tanto uma taxa de resfriamento, existe uma faixa de composição específica no carbono, manganês e oxigênio do metal de solda para conseguir uma dureza ótima. Esta região está ilustrada pela faixa sublinhada na figura. A forma desta faixa segue os resultados reportados por Kikuta et al. (1980). A Figura 13 mostra o depósito de um eletrodo E6013 usado para soldagem subaquática. O diagrama foi construído baseado sobre a análise de composição e microestrutural, e representa uma taxa de resfriamento encontrada tipicamente em soldas subaquáticas no Golfo de México. Repare-se que este diagrama sugere que a obtenção da ferrita acicular desejada requer aumento tanto no manganês quanto no oxigênio do metal de solda. Este entendimento gráfico incrementará a habilidade para desenhar novas formulações

para eletrodos usados na soldagem subaquática para assim melhorar a qualidade das soldas molhadas a grandes profundidades.

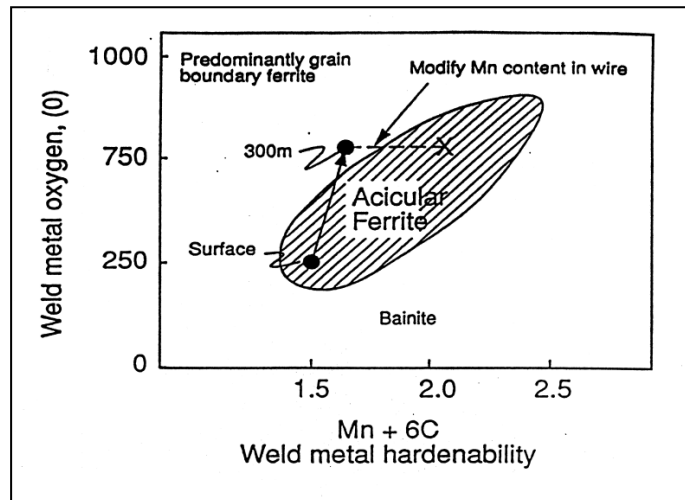


Figura 12 – Faixa de teor de ferrita acicular no gráfico de conteúdo de oxigênio do metal de solda *versus* endurecimento do metal de solda (Kikuta et al., 1980)

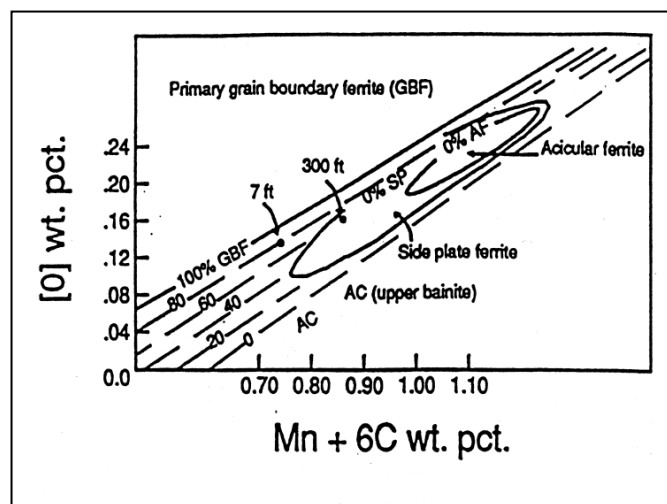


Figura 13 – Diagrama de composição sugerido para prever a microestrutura do metal de solda para soldas subaquáticas molhadas com eletrodo E6013 (Kikuta et al., 1980)

2.5. Absorção de Hidrogênio na solda

A absorção de hidrogênio pelo ferro líquido obedece a Lei de Sievert, isto é, a quantidade de hidrogênio dissolvida no metal líquido é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial de hidrogênio do gás. Ao contrário do oxigênio, o hidrogênio não forma hidretos estáveis, a não ser a própria água, capaz de limitar sua solubilidade no ferro. Quanto maior for a profundidade de soldagem, maior será a quantidade de hidrogênio dissolvida no metal líquido. Outro fator que influencia a solubilidade do hidrogênio é a temperatura. Como se vê na Figura 14, a solubilidade do hidrogênio no ferro líquido a uma atmosfera de pressão

apresenta um valor máximo de 50ml/100g ao redor de 2400°C e diminui com a redução de temperatura até o ponto de solidificação (Lancaster, 1993).

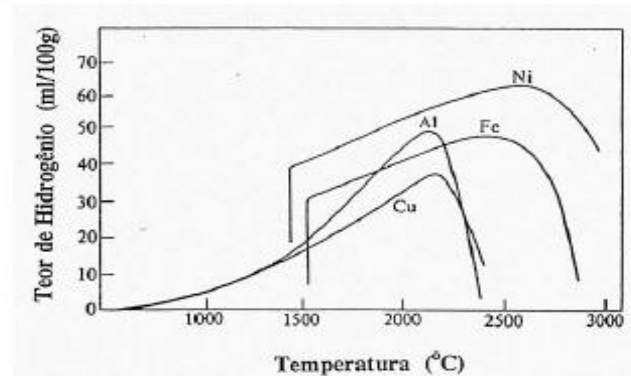


Figura 14 – Solubilidade do hidrogênio em vários metais em função da temperatura (Lancaster, 1993)

O hidrogênio absorvido que não consegue escapar do líquido durante a solidificação ficará no metal de solda dissolvido, na forma atômica, ou retido nos poros e nas interfaces inclusões-matriz, sob a forma molecular. Grande parte do hidrogênio atômico sendo capaz de se difundir no sólido com grande mobilidade, escapa do metal de solda enquanto alguma outra quantidade pode alcançar regiões susceptíveis causando fragilidade local. O hidrogênio sob esta forma é chamado de hidrogênio difusível e é medido por meio de testes padronizados (AWS, 1993). Assim sendo, dois tipos de problemas podem ser previstos originados da absorção de hidrogênio durante a soldagem molhada de aços, que são: porosidade e fissuração induzida pelo hidrogênio.

O efeito da pressão da água sobre a quantidade de poros em cordões sobre chapas depositados por solda molhada pode ser observado na Figura 15 a (Ando e Asahina, 1983) e Figura 15 b (Suga e Hasui, 1986). Eles determinaram que o hidrogênio é o principal gás contido nos poros (96.3 a 99.9% em volume).

Na Figura 15 b pode-se observar que a porosidade inicia a se manifestar intensamente a partir de 0.5kgf./mm² (ou 5m de profundidade) e aumenta continuamente com a pressão. A ocorrência de porosidade também depende do tipo de eletrodo empregado, como pode ser observado na Figura 8a onde o eletrodo de mais baixo hidrogênio (D4326) é o mais susceptível a porosidade apresentando uma significativa redução da densidade do metal depositado já a 0.3m de profundidade.

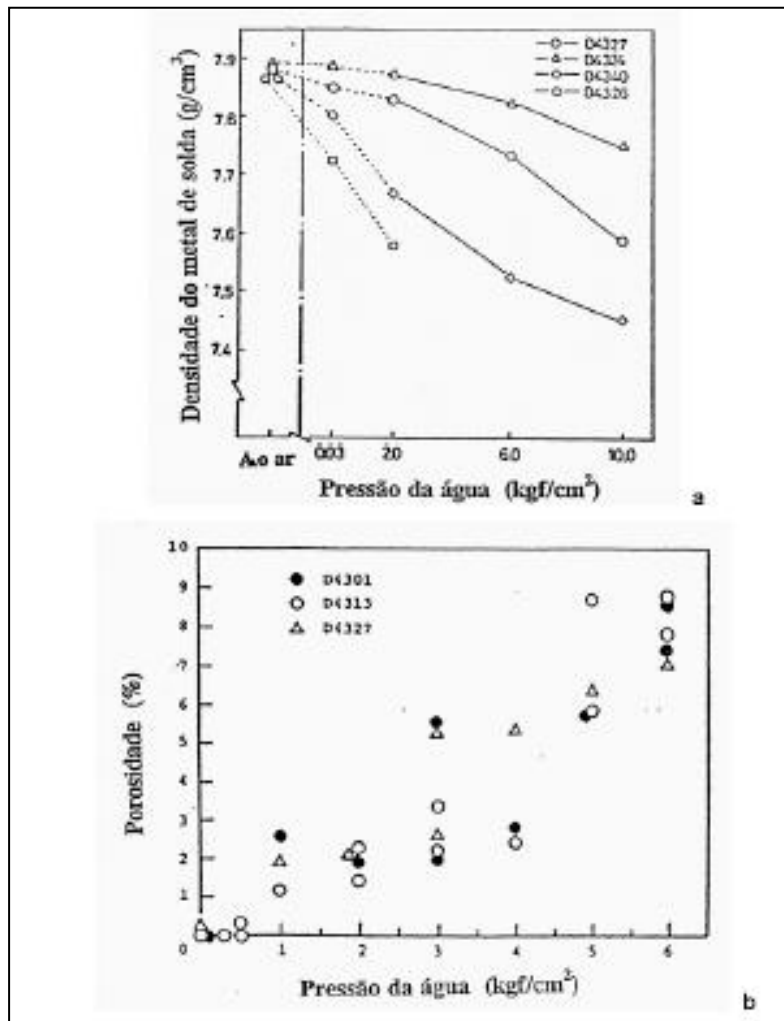


Figura 15 – Efeitos da pressão da soldagem na porosidade de metais de solda molhada. a) Porosidade medida como densidade relativa de solda (Ando e Asahina, 1983). b) Porosidade medida em porcentagem volumétrica (Suga e Hasui, 1986)

Outro problema associado com a absorção de hidrogênio na soldagem subaquática molhada é a fissuração induzida pelo hidrogênio. No caso da soldagem subaquática molhada a água tem outro papel importante na geração de trincas. Além de ser a principal fonte de hidrogênio, a água refrigera rapidamente a junta soldada podendo causar o aparecimento de regiões martensíticas na Zona Termicamente Afetada (ZTA). Estes dois fatores contribuem para a elevada susceptibilidade das juntas de solda subaquática molhada a apresentarem problemas de trincamento pelo hidrogênio.

Segundo diversos pesquisadores (Stalker, 1977; Nóbrega, 1981; e Gooch, 1983) o teor de hidrogênio difusível depositado por solda molhada varia com o tipo de revestimento do eletrodo. A Figura 16 mostra os resultados obtidos por Gooch (1983), onde se pode notar que os eletrodos de tipo oxidante são os que

depositam soldas com as menores quantidades de hidrogênio difusível e total. Estes eletrodos, devido a seus teores de hidrogênio difusível mais baixos, são capazes de depositar cordões isentos de trincas induzidas por hidrogênio, mesmo em alguns aços com carbono equivalente acima de 0.4% em peso (Stalker, 1977; Nóbrega, 1981; e Gooch, 1983).

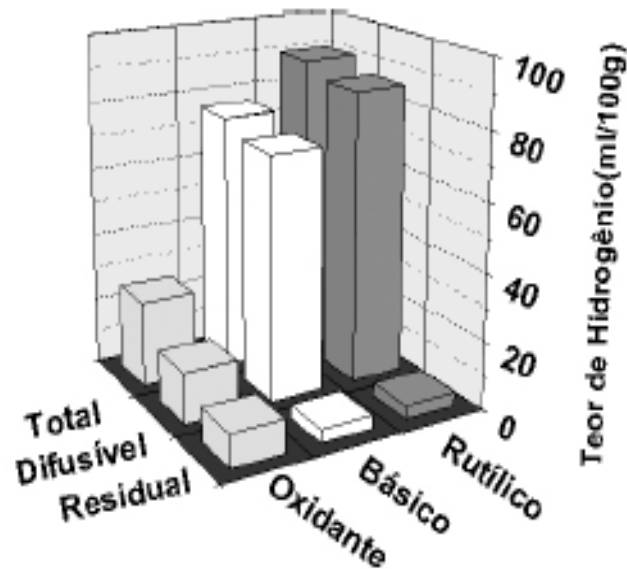


Figura 16 – Teores de hidrogênio total, difusível ou residual de soldas molhadas produzidas por eletrodos com revestimentos básicos, rútilicos ou oxidantes (Gooch, 1983)

O hidrogênio residual, o qual fica retido principalmente nas interfaces inclusões-matriz, tem valor mais elevado nas soldas depositadas pelos eletrodos oxidantes (Figura 16). Este resultado está relacionado com o fato das soldas feitas com eletrodos oxidantes possuírem maior teor de inclusões (maior teor de oxigênio), por tanto, tendo maior capacidade de reter hidrogênio. Como a quantidade de inclusões de óxidos atinge um valor de saturação (Figura 6) é razoável se esperar que o hidrogênio residual também atinja um valor limite. De fato, foi verificado experimentalmente que o teor de hidrogênio residual aumenta com o oxigênio do metal de solda atingindo um patamar de 5ml/100g para teores de oxigênio de cerca de 0.22% em peso (Pope, 1995).

A razão pela qual os eletrodos oxidantes depositam soldas com níveis de hidrogênio difusível mais baixos não é perfeitamente compreendida. Stalker (1977) e Gooch (1983) acreditam que o maior número de inclusões nos depósitos oxidantes atuando como armadilhas para o hidrogênio, seria um dos motivos. Mas

este mecanismo não explica o teor mais baixo de hidrogênio total nos cordões oxidantes em relação aos rutilicos e básicos. Este fato somente pode ser explicado por algum mecanismo capaz de reduzir a quantidade de hidrogênio absorvido pelo metal, desde o momento em que ele funde na ponta do eletrodo, até o instante de sua solidificação, no cordão de solda.

Um dos mecanismos possíveis para explicar o teor de hidrogênio mais baixo dos cordões de solda feitos com eletrodos oxidantes, baseia-se no fato de que a hematita (Fe_2O_3), sendo termodinamicamente mais instável do que a água, se decompõe no arco elétrico em FeO e Fe_3O_4 liberando oxigênio. O aumento da pressão parcial de oxigênio devido a essa reação atuaria no sentido de reduzir a atividade do hidrogênio no arco elétrico, seja pela sua diluição e/ou pela sua recombinação com oxigênio para formar água.

Outra explicação para esta característica dos eletrodos oxidantes é dada pela possível formação de uma barreira superficial que reduz a entrada de hidrogênio no metal líquido. Este mecanismo é usado para explicar o efeito de adições de elementos tensoativos (como o oxigênio, enxofre, selênio e telúrio) na redução de absorção de nitrogênio e hidrogênio (Pope, 1995) pelo ferro líquido. Segundo este mecanismo, os átomos de oxigênio, concentrados na superfície do ferro líquido, formam uma monocamada de $\text{Fe}+2\text{O}^{-2}$ capazes de retardar a cinética de absorção do nitrogênio ou hidrogênio. Um fato que suporta esta teoria é que, embora seja difícil detectar na prática a existência da monocamada iônica de FeO , foi possível detectar-se a presença de wustita (FeO sólido) na escória que envolve as gotículas, os cordões de solda e a ponta de eletrodos oxidantes (Pope, 1995).

2.6. Porosidade

Na soldagem atmosférica de aços o efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de metais de solda não guarda importância. Uma possível razão para isso pode estar relacionado com o fato de que as descontinuidades volumétricas, apesar de serem menos severas do que as planares pode mascarar a presença de defeitos mais graves se ocorrerem em grandes quantidades. Como elas são facilmente detectadas, e os fatores geradores do problema são bem conhecidos, o problema pode ser corrigido de forma eficaz e a ocorrência de poros em soldas atmosféricas acaba ficando limitada a pequenas quantidades, situação em que a influência nas propriedades mecânicas é desprezível. Isto não ocorre no caso de

soldas subaquáticas molhadas ou aços sinterizados, onde quantidades significativas de poros (acima de 2% em volume) devem ser consideradas como inerentes ao próprio processo de produção.

A influência da porosidade na resistência mecânica de metais de solda molhada foi estudada por Szelagowski et al (1990) que verificaram que soldas depositadas a profundidades maiores, e por tanto mais porosas, eram menos resistentes do que aquelas feitas em profundidades menores.

A porosidade é um dos maiores defeitos mais prejudiciais nas propriedades mecânicas das soldas molhadas. Poucos dados existem relatando os efeitos da porosidade sobre as propriedades mecânicas das soldas subaquáticas molhadas.

2.7. Trincamento Induzido pelo Hidrogênio

Outro problema especial associado com a soldagem subaquática molhada é o aparecimento de trincas induzidas pelo hidrogênio causado pela combinação de hidrogênio no arco elétrico com as altas taxas de resfriamento impostas sobre as juntas soldadas pelo ambiente aquoso. Em outras palavras a ocorrência de trincas induzidas pelo hidrogênio se deve ao aparecimento simultâneo dos seguintes quatro fatores (Easterling, 1992):

Concentração crítica de hidrogênio difusível;

Uma microestrutura suscetível ao hidrogênio;

Existência de tensões residuais;

Temperatura abaixo de 200°C.

Como o hidrogênio é muito abundante devido à dissociação da água no arco elétrico em hidrogênio e oxigênio, o hidrogênio tem uma disponibilidade muito alta na solda molhada. Nestas circunstâncias o hidrogênio é inevitável em soldas molhadas levando ao incremento do hidrogênio no metal de solda a torná-lo susceptível ao trincamento.

Pope (1995) comenta que alguns pesquisadores concordam que $\Delta t_{800^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}}$ de soldas molhadas está localizado entre 2 e 4 segundos para entradas de calor de 1.0 KJ/mm e 4.0 KJ/mm, respectivamente. Como está indicado na Figura 17 mostra que tentativas para diminuir a taxa de resfriamento usando técnicas exageradas para aumentar a entrada de calor não conseguem aumentar o tempo para resfriamento entre 800 e 500°C para valores satisfatórios. Como resultado do efeito combinado da rápida taxa de resfriamento, dando como resultado uma

dureza na ZTA do metal de solda muito alta e o alto conteúdo de hidrogênio no metal de solda, pode ocorrer trincamento a frio em soldas de aço estrutural com altos teores de elementos de liga.

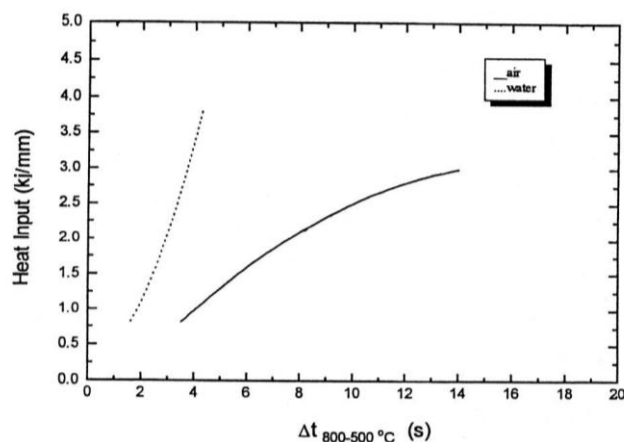


Figura 17 – Relação entre $\Delta t_{800-500\text{ }^{\circ}\text{C}}$ e a entrada de calor em chapas para soldas secas e molhadas de um aço de 25 mm de espessura

Os métodos empregados para reduzir trincas por hidrogênio estão baseados no fato de que o problema poderia ser evitado se pelo menos um dos fatores acima mencionados pudesse ser minimizado. Alguns dos procedimentos já experimentados em soldas molhadas incluem o uso de uma das seguintes técnicas:

Passe de revenimento (Ibarra e Olson, 1992);

Metal de solda de aço austenítico (Stalker, 1977, e Gooch, 1983);

Eletrodos oxidantes (Stalker, 1977; Nobrega, 1981; e Gooch, 1983);

Esta última técnica é discutida a seguir.

Alguns pesquisadores (Stalker, 1977; Nóbrega, 1981; e Gooch, 1983) encontraram que o trincamento por hidrogênio em soldas subaquáticas poderia ser evitado usando eletrodos oxidantes. O resultado de medições de hidrogênio em alguns eletrodos testados por Gooch (1983) são mostrados na Figura 16. Os eletrodos básicos e rutilicos contêm altos níveis de hidrogênio difusível e como consequência podem causar trincamento na ZTA das soldas subaquáticas molhadas com maior facilidade. O mais significativo desta Figura 16 é o fato de que os eletrodos oxidantes possuem o conteúdo de hidrogênio difusível mais baixo.

Sánchez-Osio et al. (1993) demonstraram que adições de quantidades limitadas de carbonato de cálcio ao revestimento do eletrodo foram de grande benefício reduzindo a porosidade dos metais de solda testados a 10m de profundidade. Este efeito pode ser explicado pela decomposição do carbonato de

cálcio liberando alguns gases tais como CO, CO₂ e O₂ no arco elétrico, reduzindo a atividade do hidrogênio. Pode se esperar resultados parecidos adicionando hematita (Fe₂O₃) ao fluxo, para o caso de eletrodos oxidantes. Como a hematita é menos estável do que à água e decompõe facilmente liberando oxigênio, diminui a atividade do hidrogênio no arco elétrico.

A decomposição da água em hidrogênio e oxigênio é a responsável pela formação de porosidade, inclusões ricas em oxigênio, e perda dos desoxidantes no metal de solda, todo isto contribuindo com que as propriedades mecânicas sejam baixas. Também, o efeito do alto hidrogênio difusível e as rápidas taxas de resfriamento, cria condições para induzir trincas por hidrogênio.

Recentes progressos sobre as propriedades mecânicas de soldas depositadas por eletrodos oxidantes obtidos a partir de adições de aproximadamente 2% em peso de níquel (Pope et al., 1995) resultam alentadores para o enfoque que recomendam o uso deste tipo de eletrodo para minimizar os problemas de trincas por hidrogênio em aços.

2.8. Efeito dos eletrodos oxidantes sobre o teor de hidrogênio difusível

Medeiros (1997) menciona que alguns pesquisadores como Reeve, confirmam que existe uma relação entre o teor de hidrogênio difusível do metal de solda depositado ao ar e seu conteúdo de FeO. A Figura 18 mostra a grande diminuição do hidrogênio difusível quando o eletrodo usado é oxidante. Ao gerar um gráfico com os dados de hidrogênio difusível e de oxigênio total, como mostrado na Figura 19, pode se notar que existe uma relação inversa. Isto significa que, ao diminuir o teor de oxigênio no metal de solda, o teor de hidrogênio difusível aumenta. Estes resultados levaram a sugerir que o hidrogênio que difunde dentro do espaço adjacente as inclusões, e contendo alta quantidade de FeO redutível, reagirá com FeO para formar H₂O_(vapor), o qual é o fator limitante, sendo a reação de controle H₂/H₂O para o sistema sólido Fe-FeO.

Esta reação toma lugar quando o depósito solidifica sendo mecanicamente débil, e formará cavidades devido à pressão de vapor. Quando as cavidades são formadas, uma parte de hidrogênio remanente, ainda disperso no estado atômico em todo o metal, continuará difundindo dentro das cavidades até o metal esfriar e serão retidas na forma molecular. O resultado é que mais hidrogênio difundirá

próximo a tais vazios até formar um equilíbrio de hidrogênio entre o reticulado cristalino e a cavidade, reduzindo ainda mais o hidrogênio difusível no metal de solda.

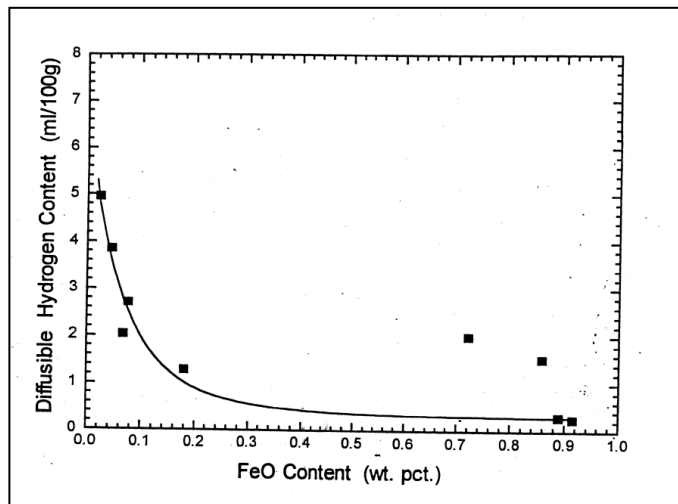


Figura 18 – Dependência do hidrogênio difusível do metal de solda sobre o poder de eletrodos oxidantes (Reeves, 1945)

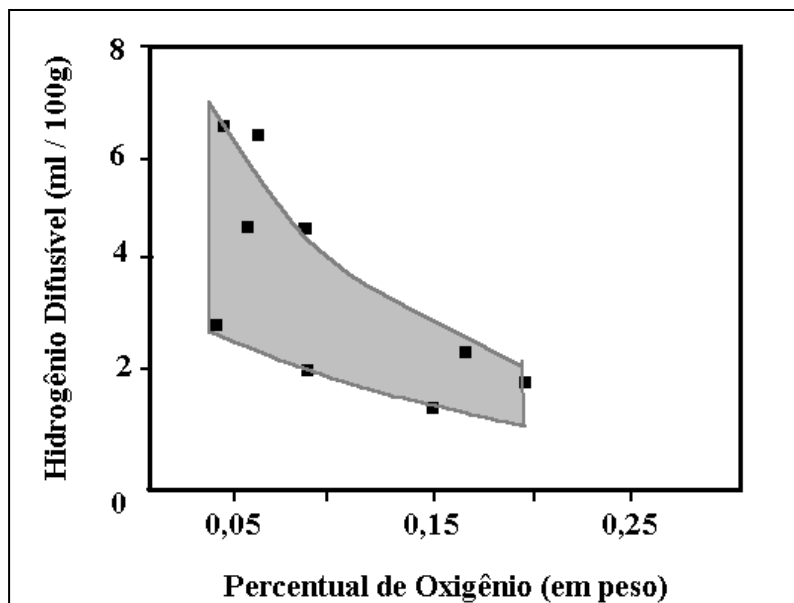


Figura 19 – Relação entre hidrogênio difusível e o conteúdo de oxigênio total em metais de solda (Reeves, 1945).