

Brasagem dos Aços Inoxidáveis Duplex ‘Baixa Liga’ UNS S32101, UNS S32304 e Superduplex UNS S32750 com Metal de Adição AWS A5.3 Tipo BNi-7 (Ni-Cr-P)

(Brazing of UNS S32101 and UNS S32304 lean duplex stainless steels and UNS S32750 superduplex with AWS A5.3 BNi-7 (Ni-Cr-P) filler metal)

Dany Michell Andrade Centeno¹, Clovis Carvalho Jr.², Sérgio Duarte Brandi¹,

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP São Paulo, Brasil, damianc245@gmail.com; sebrandi@usp.br

²IBTM Brasagem e Tratamento em Metais Ltda. São Paulo, Brasil, clovis@brasagem.com

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex, devido à sua resistência à corrosão, têm uma grande aplicação em diversos segmentos industriais, onde a resistência à corrosão é uma propriedade requerida. Por terem resistência mecânica superior aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos convencionais, podem produzir equipamentos mais leves. Quando ciclados termicamente, estes aços podem ter suas propriedades alteradas, principalmente quando se emprega processos de junção, como a brasagem, e quando ocorre o desbalanceamento da fração volumétrica ferrita/austenita. O objetivo deste trabalho é caracterizar a brasagem de aços inoxidáveis duplex ‘baixa liga’ e superduplex, verificando o efeito da folga e do tempo de brasagem na formação de intermetálicos contínuos no interior da junta brasada. Neste trabalho foram brasados, em forno contínuo com atmosfera de hidrogênio, corpos-de-prova de aço inoxidável duplex UNS S32101, UNS S32304 e UNS S32750 com a adição para brasagem BNi-7 (Ni-Cr-P), na temperatura de 1100°C, por tempos de 12 min e 32 min, utilizando-se folgas das juntas de 0,0 e 0,3 mm, seguidos de resfriamento em forno. Os corpos de prova foram caracterizados utilizando-se microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura com EDS e difração de raios X. Os resultados mostraram que a melhor condição para a brasagem em forno empregado foi a brasagem com a folga de 0,0 mm. Ambas as folgas apresentaram microestruturas variadas, porém a folga de 0,0 mm mostrou a presença de uma fase contínua CFC (cúbica de face centrada), rica em níquel, que é denominada, frequentemente, de γ -Ni. Para folgas de 0,3 mm, forma-se uma região eutética contínua no centro da junta, que pode prejudicar as propriedades mecânicas da mesma. Esta região é composta de fases intermetálicas ricas em fósforo. Foram observadas precipitações de fase sigma no metal de base no AID UNS S35750, nas condições de brasagem estudadas.

Palavras-chave: Brasagem; aço inoxidável duplex ‘baixa liga’; metal de adição para brasagem Ni-Cr-P.

Abstract: Duplex stainless steels, due to their superior corrosion resistance, have wide application in various industries where corrosion resistance is an important issue. Equipment made of these stainless steels are lighter than equipment produced with conventional ferritic and austenitic stainless steels, due to superior mechanical properties of the duplex stainless steels. These steels can have their properties changed when thermally cycled, especially employing joining processes, such as brazing, and when the austenite/ferrite balanced microstructure is changed. The objective of this work is to study the brazing of lean duplex and superduplex, analyzing the effect of the joint gap and the brazing time on the formation of continuous intermetallic phases in the brazed joint. In this work, samples were brazed in a continuous hydrogen atmosphere furnace, using lean duplex stainless steel UNS S32101, UNS S32304 and UNS S32750 with the brazing filler metal BNi-7 (Ni-Cr-P). The experiments were conducted at 1100°C, during 12 min and 32 min, using joint gaps of 0.0 and 0.3 mm, followed by a cooling thermal cycles in the oven. The samples were characterized using optical microscope, scanning electron microscope with EDS and X-rays diffraction. The results showed that the best condition for furnace brazing of these stainless steels was the joint gap of 0.0 mm and 32 min. brazing time. The 0.0 mm joint gap showed the presence of a continuous Ni-rich FCC (face-centered cubic) phase, which is often referred as γ -Ni. For joint gap of 0.3 mm, a continuous eutectic region in the center of the joint was produced, indicating the joint gap is larger than the ideal gap. A continuous eutectic phase in the joint middle can affect the mechanical properties of the joint. This region consists of intermetallic phases rich in phosphorus. It was observed the precipitation of sigma phase in the base metal UNS S35750, for all brazing conditions studied.

Key-words: Brazing; lean duplex stainless steels; Ni-Cr-P brazing filler metal.

Recebido em 05/09/2013, texto final em 15/10/2013.

1. Introdução

A soldagem ou a junção dos aços inoxidáveis duplex (AID) possui pontos críticos para serem considerados quando da história térmica em que o material é submetido durante o processo. Como a microestrutura típica dos AID's é composta por austenita e ferrita, numa relação volumétrica de aproximadamente 1:1, esta pode ser alterada, comprometendo as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superiores com relação aos aços inoxidáveis austeníticos usuais [1-4]. Apesar da complexa metalurgia dos modernos AID'S, estes aços podem ser soldados com alguns cuidados por processos de fusão convencionais. No entanto, as altas temperaturas atingidas durante a soldagem ou a junção, geram gradientes de temperatura e, conseqüentemente, velocidades de resfriamento que afetam a estabilidade da microestrutura, alterando, desta maneira, a fração volumétrica da ferrita e da austenita. Dependendo da fração volumétrica da ferrita obtida na junta soldada durante o resfriamento pode ocorrer a precipitação de fase sigma e nitreto de cromo [5,6]. Assim, processos de junção realizados em temperatura constante, como a brasagem, podem ser uma alternativa para a junção desta classe de aços. É importante, porém, que se tomem cuidados com a temperatura de brasagem do metal de adição e com as velocidades de resfriamento após a brasagem, para evitar a formação destas fases no metal de base. No entanto, o desenvolvimento adequado do processo de brasagem dos AID's envolve considerações importantes a respeito da escolha dos parâmetros de processamento e do metal de adição para evitar transformações de fase que alterem tanto a resistência mecânica como a resistência à corrosão [7,8]. Neste caso o metal de adição para brasagem deve possuir uma temperatura de brasagem próxima de 1100°C, que é a temperatura onde as frações volumétricas de ferrita e de austenita atingem seus valores de equilíbrio. Da mesma maneira, os processos de brasagem com forno a vácuo ou forno contínuo, podem proporcionar um melhor controle nos parâmetros de processo (temperatura e tempo de brasagem), porém tendo-se o cuidado com a taxa de resfriamento para prevenção de eventuais precipitações de fases

intermetálicas no metal de base [8].

No processo de brasagem o metal de adição contém elementos depressores da temperatura eutética, como o B, Si e P, para auxiliar no preenchimento da junta quando aquecido até a temperatura eutética (ou liquidus), porém sem atingir a temperatura liquidus do metal base [9]. A difusão e a dissolução de elementos de liga do metal de adição e do metal de base definem a microestrutura da junta brasada, em conjunto com a folga da junta. O enriquecimento de elementos de liga provenientes do metal de adição fundido, a partir da interface entre o metal de base e o metal de adição, será consequência direta da temperatura e do tempo de brasagem [10].

Existem diversas classificações de metal de adição para a brasagem dos AID's, sendo as ligas à base de níquel uma das mais utilizadas [11,12], já que, além de proporcionar juntas com excelente resistência a altas temperaturas e à corrosão [7], a faixa de temperatura de brasagem da liga está entre 930 e 1200°C, que esta dentro da faixa de temperatura onde a precipitação de fase sigma é bastante lenta e pode-se obter uma microestrutura balanceada dos AID's. No entanto, a variação de elementos de liga nos metais de adição a base níquel promovem a formação de diferentes compostos intermetálicos tanto na linha central da junta como nas interfaces durante a brasagem. Conforme mencionado anteriormente, esses elementos de liga depressores da temperatura de brasagem são os principais formadores de compostos intermetálicos, que constituem junto com o níquel e o cromo, compostos intermetálicos e estruturas eutéticas com fases extremamente duras e frágeis [13], que podem alterar significativamente a resistência mecânica da junta. Na microestrutura da junta brasada podem aparecer fases frágeis na forma de boretos, silicetos e fosfetos [14], dependendo do elemento presente no metal de adição. A formação destes compostos depende da temperatura e tempo de brasagem além da folga da junta. A folga é considerada como 'folga ideal' quando isenta de eutéticos contínuos no centro da junta [15-18]. A figura 1 mostra um gráfico esquemática da resistência mecânica de uma junta brasada em função do valor da folga.

Nesta figura observam-se dois campos de interesse, o

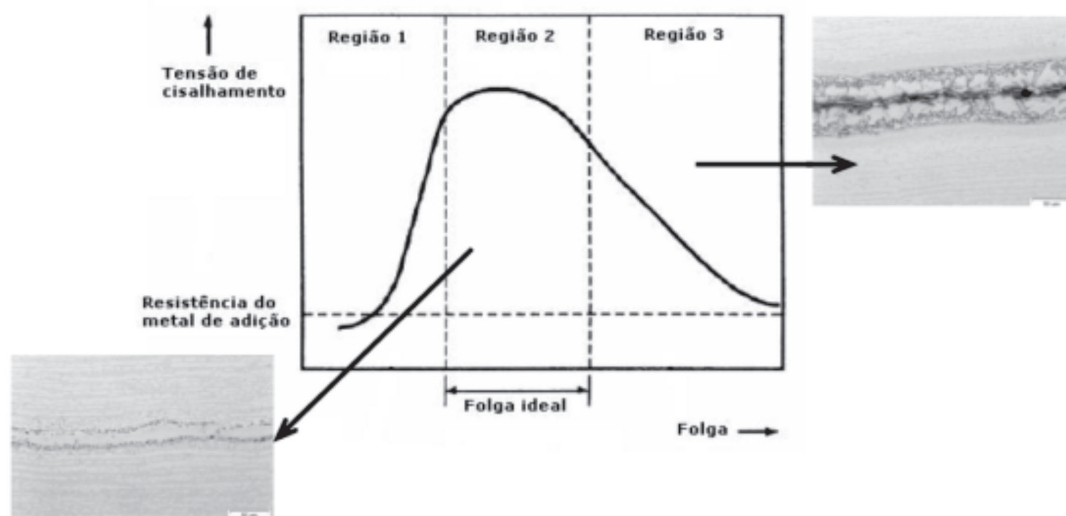


Figura 1 - Relação entre a folga da junta e resistência mecânica mostrando as regiões de folga ideal e acima da ideal [16-18].

Tabela 1. Composição química dos materiais empregados neste estudo.

Materiais	Composição Química (% em peso)										
	Fe	N	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	B
UNS S32101	Rem.	0,22	0,023	0,64	4,98	0,025	0,16	1,64	21,51	0,2	-
UNS S32304	Rem.	0,125	0,019	0,39	1,48	0,028	0,22	4,84	23,35	0,36	
UNS S32750	Rem.	0,30	0,016	0,21	0,81	0,022	0,20	6,86	25,08	3,82	
BNI-7	0,05	-	0,014	0,05	<0,001	10,14	-	Rem.	13,76	-	0,01

intervalo que define a folga ideal, que apresenta os maiores valores de resistência mecânica, e o intervalo que apresenta folgas acima da região de folga ideal, que mostra uma queda na resistência mecânica da junta brasada. No caso da folga ideal, observa-se a formação de uma solução sólida contínua na junta brasada e, caso ocorra a formação de intermetálicos no centro da junta, estes intermetálicos não são contínuos. Já o caso da folga acima da ideal ocorre a formação de regiões contínuas no centro da junta, compostas de intermetálicos que, por serem duros e frágeis, reduzem a resistência mecânica da junta brasada, quando do ensaio de cisalhamento.

Pesquisas relacionadas com as mudanças de microestrutura, determinação de tamanhos máximos de folgas ideais em função dos parâmetros de brasagem no caso de AID's não são muito frequentes, sendo poucos os trabalhos publicados na literatura [16-20] relacionados a brasagem desta família de aços inoxidáveis.

Para determinar a faixa de folga ideal utiliza-se o ensaio da cunha, onde a folga do material que se quer estudar varia de 0,0 mm até um valor que está acima do valor da faixa ideal (neste caso 0,3 mm). Após a realização da brasagem em uma dada condição, o corpo-de-prova é seccionado e é feita uma análise microestrutura para encontrar o local onde o intermetálico no centro da junta está no formato contínuo. Este ponto determina o valor máximo da folga ideal. O valor mínimo é determinado pelo local onde o molhamento não se completou.

O objetivo deste trabalho é analisar a microestrutura presente na brasagem de AID's com a liga BNI-7 (Ni-Cr-P) em função dos parâmetros de brasagem (tempo e folga) utilizando diferentes técnicas de identificação microestrutural como: microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), EDS e Difração de Raios-X.

2. Materiais e Métodos

No presente trabalho, foram utilizadas chapas de 3 mm de espessura dos aços inoxidáveis duplex 'baixa liga' (lean duplex) UNS S32101, UNS S32304 e o superduplex (AISD) UNS S32750 como material base e a liga BNI-7 (Ni-Cr-P) como metal de adição. A composição química dos materiais utilizados é apresentada na tabela 1.

Para a realização do ensaio foram cortados pequenos corpos de prova de cada material com dimensões de 25x20x3 mm. Uma vez feita a limpeza da superfície dos corpos de prova foi inserido o metal de adição entre as duas superfícies dos corpos de prova para brasagem na geometria de uma cunha com abertura máxima

de 0,3 mm, que está acima do valor da folga máxima ideal, e na geometria sobreposta para a folga de 0,0 mm. As folgas foram conseguidas através de um espaçador calibrado. A figura 2 mostra o esquema dos corpos-de-prova do teste da cunha.

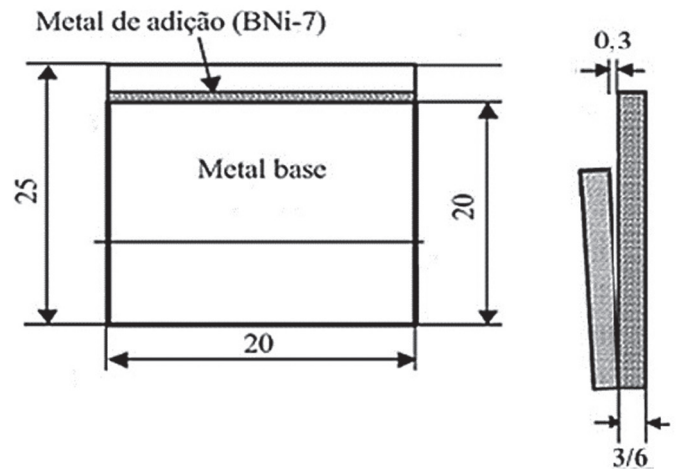


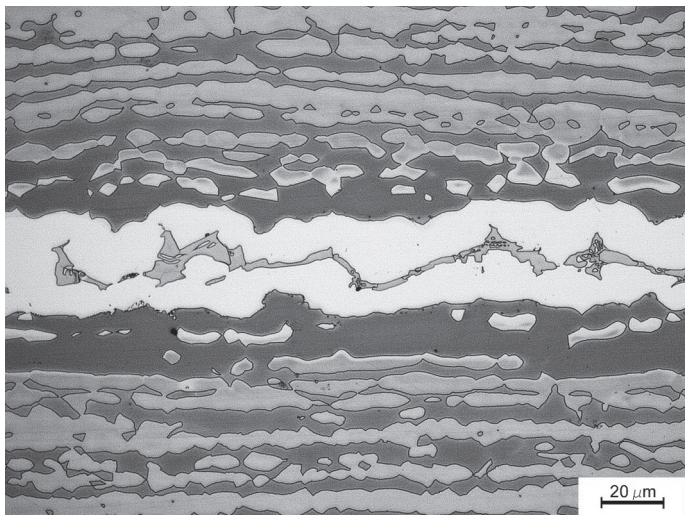
Figura 2. Esquema da montagem dos corpos de prova para o teste da cunha utilizado neste trabalho.

A brasagem dos corpos de prova foi feita num forno contínuo com atmosfera de hidrogênio. As variáveis operacionais consideradas foram: temperatura de brasagem de (1150 ± 10) °C e velocidade da esteira do forno de 80 e 200 mm/min. O equipamento onde se realizou a brasagem consta de cinco zonas de aquecimento, cada zona com um comprimento de 480 mm. Como o comprimento da região de brasagem do forno era de 2520 mm Os tempos de brasagem calculados para as velocidades de esteira de 80 mm/min e 200 mm/min, foram de aproximadamente 32 e 12 minutos respectivamente.

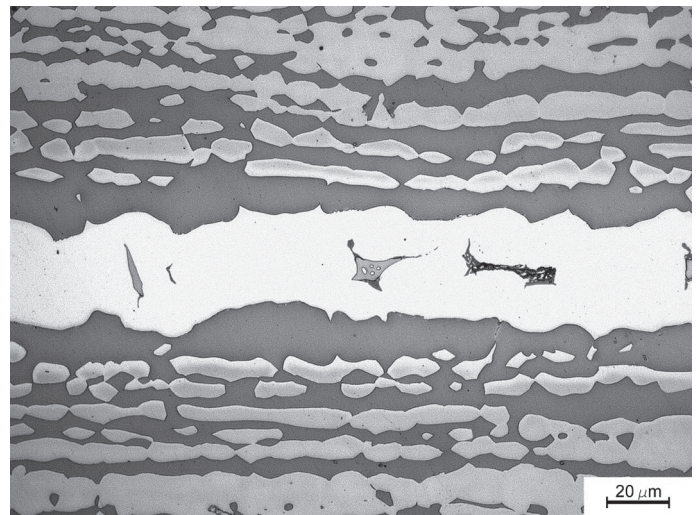
O exame metalográfico foi realizado nos corpos de prova seccionados transversalmente, visando uma melhor avaliação da junta brasada. Para revelar a microestrutura da junta utilizaram-se os reagentes NaOH 20% e Acido Crômico 10%. A análise da microestrutura foi realizada mediante microscopia óptica, assim como microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise química por dispersão de energia (EDS). Utilizou-se a análise por difração de raios-X para caracterizar as fases presentes na região da junta brasada, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), corrente de 40 mA, tensão aplicada de 40 kV e passo de varredura angular de $0,02^\circ/\text{s}$, compreendendo uma faixa de ângulo de varredura (2θ) entre 20 e 110° .



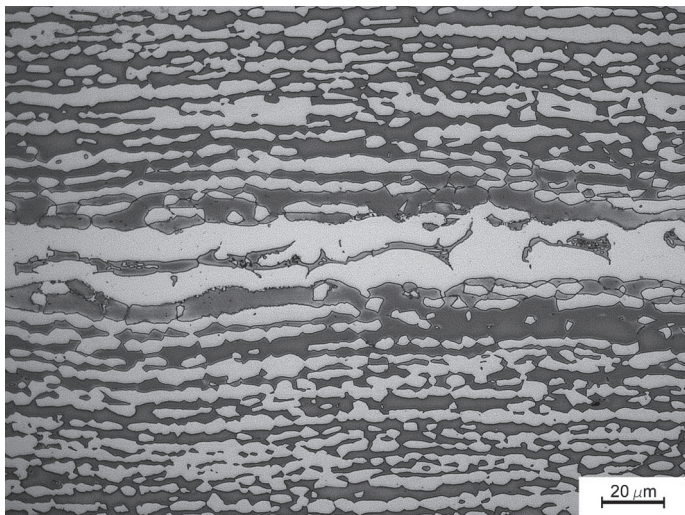
Figura 3. Microestrutura da junta brasada após ataque metalográfico obtida por microscopia óptica para os AID'S com o tempo de 12 min e folga máxima de 0,3 mm, (a) UNS S32101, (b) UNS S32304 e (c) UNS S32750 e (d) UNS S32101, (e) UNS S32304 e (f) UNS S32750 para o tempo de 32 min e folga de 0,3 mm.



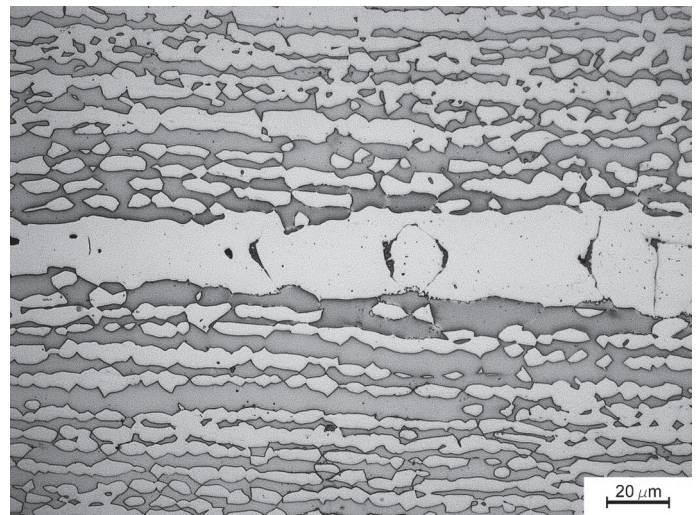
(a)



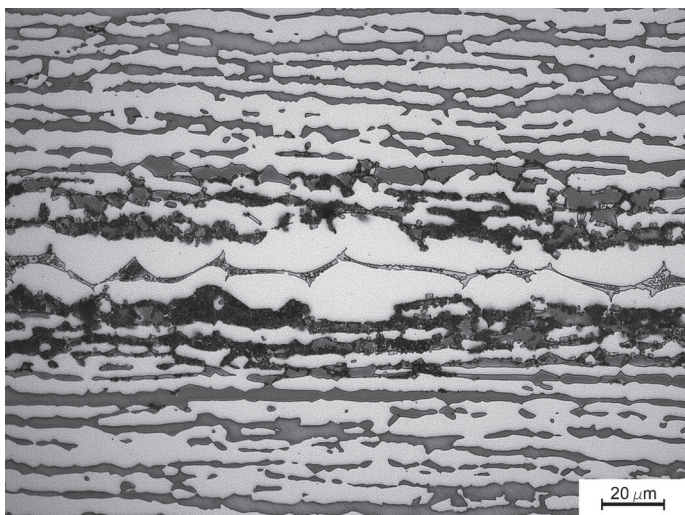
(d)



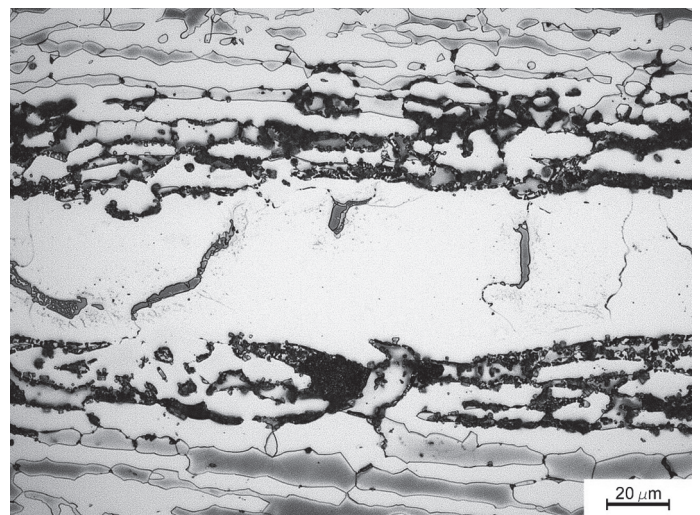
(b)



(e)

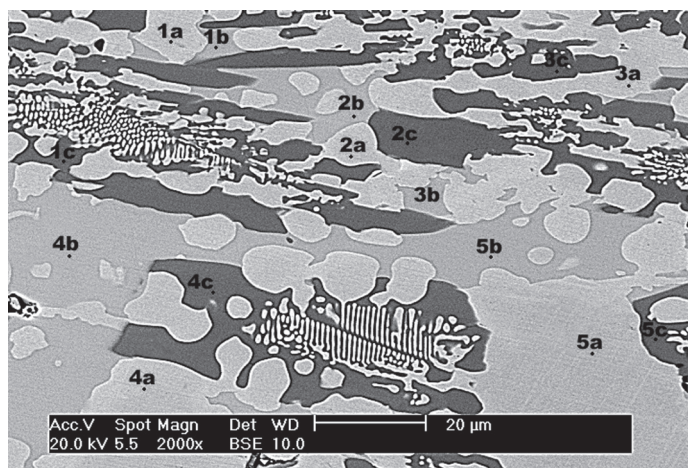


(c)

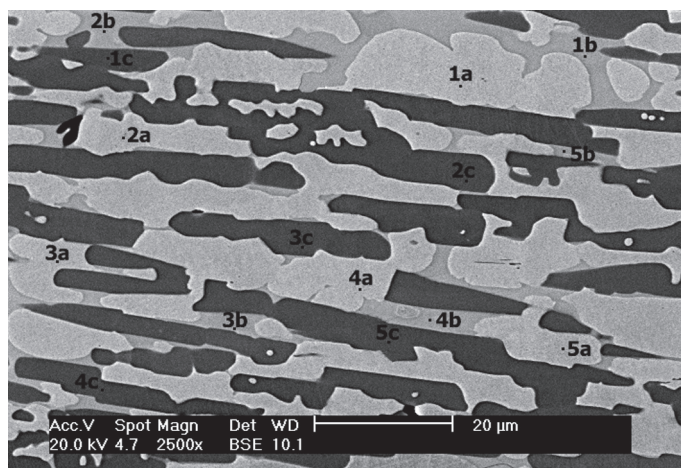


(f)

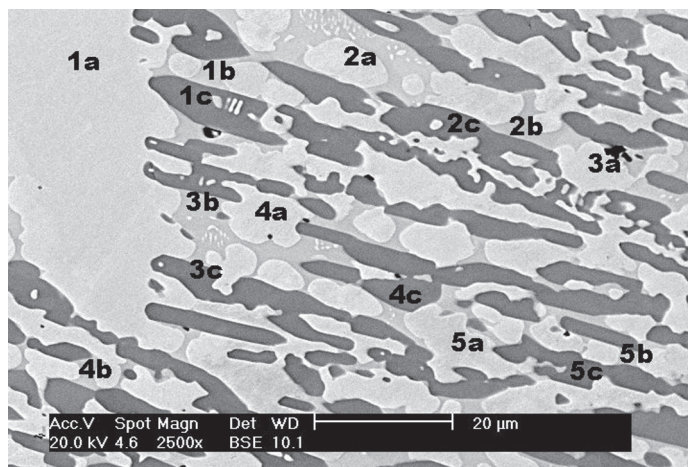
Figura 4. Microestrutura da junta brasada após ataque metalográfico obtida por microscopia óptica para os AID's com o tempo de 12 min e folga de 0,0 mm (a) UNS S32101, (b) UNS S32304 e (c) UNS S32750 e (d) UNS S32101, (e) UNS S32304 e (f) UNS S32750 para o tempo de 32min. e folga de 0,0 mm.



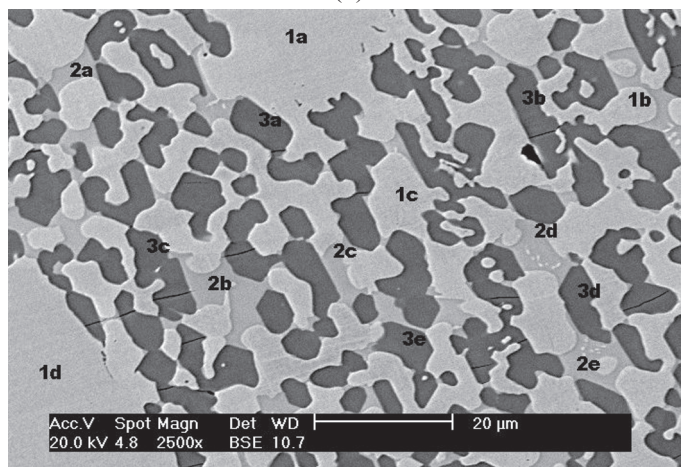
(a)



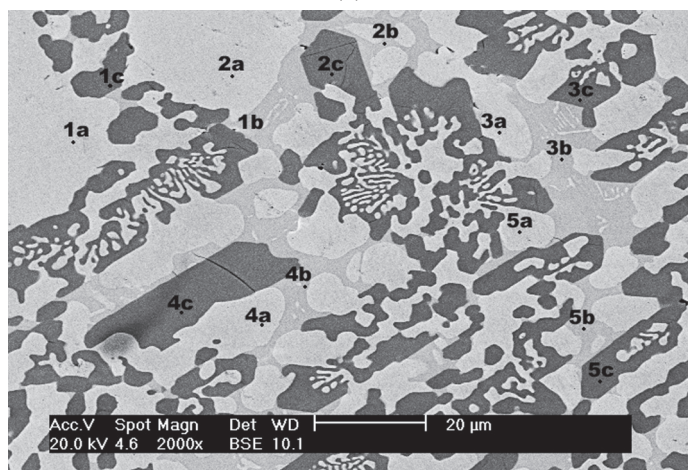
(d)



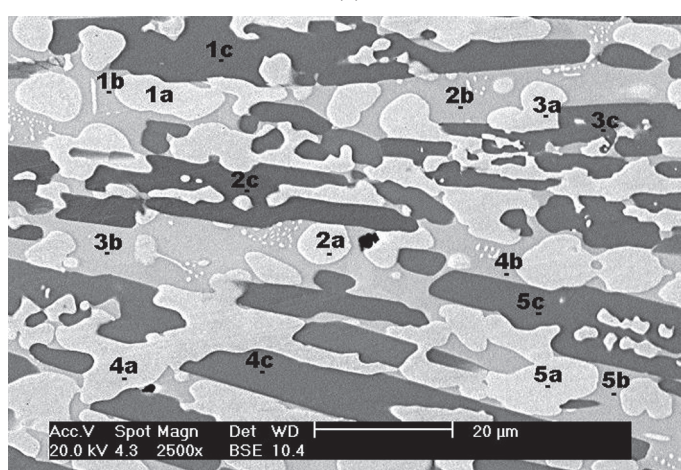
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 5. Microestrutura da região interior da junta brasada obtida por MEV para folga máxima de 0,3 mm e tempo de brasagem de 12 min. (a) UNS S32101, (b) UNS S32304, (c) UNS S32750 e (d) UNS S32101, (e) UNS S32304 e (f) UNS S32750 para o tempo de 32 min de brasagem e folga de 0,3 mm.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise microestrutural por microscopia óptica

A. Microestrutura da junta para folga máxima de 0,3 mm e

tempo de brasagem de 12 min e 32 min.

A microestrutura da junta após ataque metalográfico para as duas condições de tempo de brasagem é apresentada na figura 3. Nota-se claramente a microestrutura bifásica típica dos AID'S, sendo identificada a fase clara como a austenita (γ) e fase escura

como a ferrita (α), como indicado nas micrografias da fig. 3. Por outro lado, não se distingue nenhuma diferença significativa na microestrutura entre os diferentes tipos de AID'S após brasagem.

De forma geral observa-se na fig. 3 que para todos os casos existe a presença de três regiões diferenciadas: a região do metal de base, a região da interface e a região central da junta. Analisando e comparando a região da interface em todos os casos, verifica-se excelente interação entre o metal de base e o metal de adição, indicando a alta compatibilidade metalúrgica entre ambos. No entanto, pode-se observar uma diferença na formação da fase clara identificada como uma solução sólida rica níquel, na junta brasada, denominada γ -Ni. Na brasagem dos três diferentes AID'S, mostra-se uma clara tendência de aumento d espessura da solução sólida ao variar o tempo de brasagem de 12 para 32 minutos. Esta diferença de proporção está relacionada com o tempo de dissolução do metal base e o tempo de permanência na solidificação isotérmica da junta, que é maior para tempos maiores de brasagem. Além disso, o volume de metal de adição é maior para a folga maior do corpo-de-prova do teste da cunha.

Por outro lado, na região central da junta observa-se a formação de uma microestrutura bastante complexa para os três diferentes AID'S, mostrando-se com formato mais alongado para o tempo de 32 minutos. Nesta região podem-se distinguir três diferentes tonalidades de cor, correspondendo as mais escuras a fosfetos provenientes do metal de adição.

Observa-se nas figuras 3d e 3f que existe uma diferença no tamanho da folga de 0,3 mm. Este fato pode estar relacionado ao fenômeno da erosão na brasagem, que é gerado pela dissolução do metal de base pelo metal de adição. O fenômeno da erosão

é função da diferença nos teores de elementos de liga entre o metal de adição e o metal base, a temperatura liquidus do metal de adição e o tempo de brasagem. Observa-se que para os três aços a folga é maior para o tempo de brasagem maior, como era de se esperar.

B. Microestrutura da junta para folga de 0,0 mm e tempo de brasagem de 12 min e 32 min

A figura 4 apresenta a microestrutura da região brasada dos AID'S UNS S32101, UNS S32304 e UNS S32750. Com a diminuição no tamanho da folga a microestrutura da junta apresenta uma morfologia totalmente diferente à verificada na condição anterior, principalmente devido ao volume de metal de adição que foi fundido na junta. Observando-se a figura 4, percebe-se que a região brasada, para todos os AID'S, está principalmente composta pela solução sólida rica em níquel, γ -Ni. Contudo, existe a presença de intermetálicos, em menor proporção, distribuídos no centro da junta de forma semi-contínua para o tempo de brasagem de 12 minutos. Quando o tempo de brasagem aumenta para 32 minutos estes intermetálicos mudam para pequenas ilhas distribuídas na região da junta, apresentando formato e quantidade diferente do observado para o tempo de 12 min. Esta alteração na fração volumétrica das fases intermetálicas presentes pode estar relacionada à difusão dos elementos químicos que compõe os intermetálicos pela fase γ -Ni.

Analisando-se a região da interface nos três diferentes AID'S para as duas condições de tempos de brasagem, observa-se a ausência de precipitados próximos a esta região, com base nas técnicas de análise microestrutural utilizadas neste trabalho.

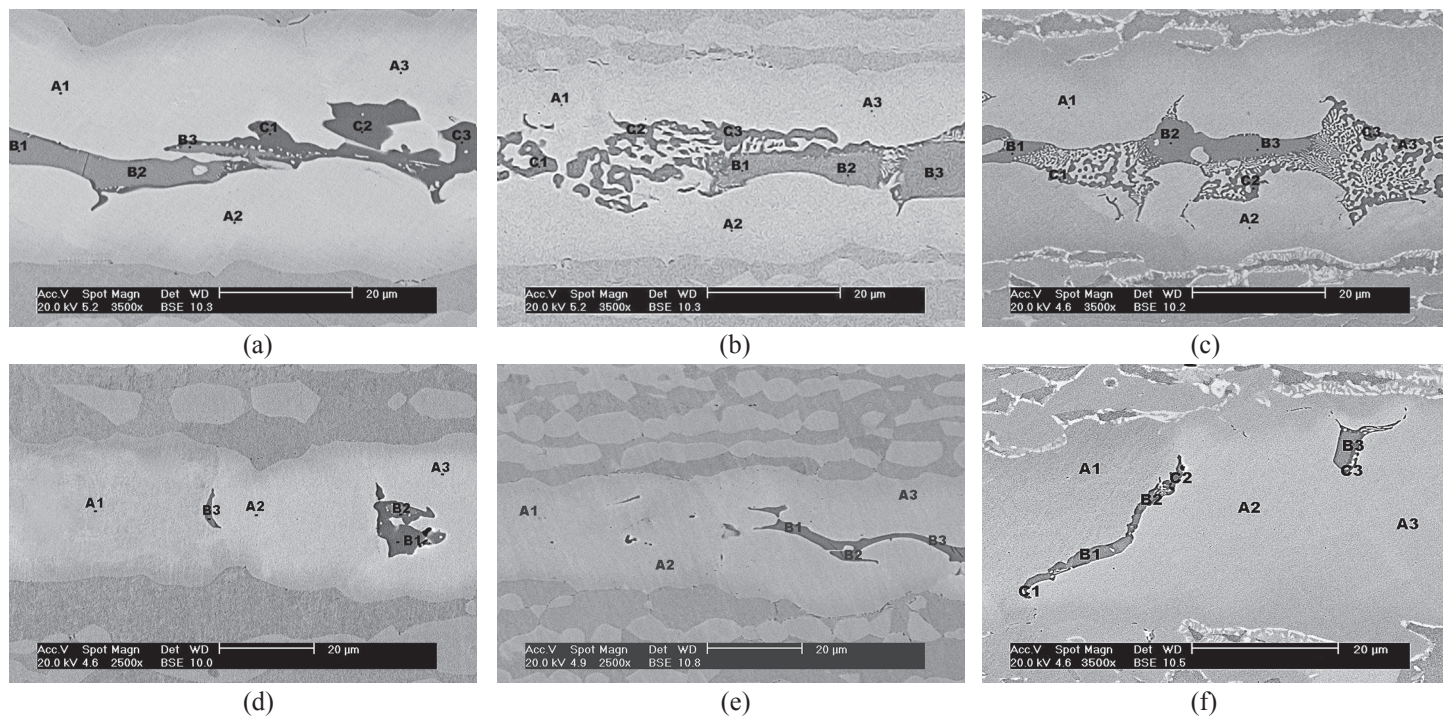


Figura 6. Microestrutura da região interior da junta brasada obtida por MEV para folga de 0,0 mm e tempo de brasagem de 12 min (a) UNS S32101, (b) UNS S32304, (c) UNS S32750 e (d) UNS S32101, (e) UNS S32304 e (f) UNS S32750 para o tempo de 32 min de brasagem e folga de 0,0 mm.

Tabela 2. Média dos valores da análise química por EDS das regiões indicadas na figura 5.

UNS	Região	Composição Química (at.%)					Relação [(Ni+Cr)/P]	Relação (Ni /P)
		Ni	Fe	Cr	P	Si		
Tempo 12 min								
S32101	a	57,96	27,05	13,31	1,46	0,22	-	-
	b	58,84	8,35	7,48	24,98	0,35	-	2,36
	c	30,28	8,02	29,37	32,15	0,18	1,86	-
S32304	a	60,56	24,30	12,81	1,42	0,92	-	-
	b	58,18	8,67	8,39	23,07	1,69	-	2,52
	c	29,75	7,27	29,44	31,77	1,77	1,86	-
S32705	a	64,80	22,11	10,72	1,48	0,89	-	-
	b	58,53	7,23	9,51	23,09	1,64	-	2,53
	c	31,36	6,10	28,77	31,88	1,89	1,89	-
Tempo 32 min								
S32101	a	63,99	23,99	9,41	1,37	1,24	-	-
	b	57,55	9,66	8,71	22,20	1,89	-	2,59
	c	28,79	8,55	29,95	30,59	2,62	1,92	-
S32304	a	58,35	26,22	12,59	1,60	1,24	-	-
	b	58,25	12,08	8,31	19,85	1,51	-	2,93
	c	29,15	8,55	30,37	29,82	2,11	1,99	-
S32705	a	68,01	18,64	11,27	1,11	0,96	-	-
	b	60,88	6,66	9,05	21,85	1,56	-	2,78
	c	33,10	4,95	28,92	31,38	1,65	1,97	-

No entanto, o AID UNS S32750 apresenta notoriamente a decomposição da fase ferrítica próxima à região de interface, indicada por setas nas figuras 4c e 4f. Esta decomposição, pelas suas características, corresponde à formação de fase sigma e austenita [5,6], que é promovida pela concentração elevada de Cr e Mo na ferrita. Estes elementos de liga são fortes formadores de fase sigma. Devido a presença da interface ferrita/austenita a precipitação da fase sigma pode iniciar-se ao redor de 6 min na temperatura de 850°C [5,6], que pode ser o tempo de resfriamento da junta no forno após a brasagem. Contudo, este fenômeno não é observado nos AID'S baixa liga, uma vez que os teores de cromo e molibdênio são bem menores que os valores dos aços inoxidáveis superduplex.

3.2. Análise microestrutural da junta brasada através de microanálise por dispersão de energia (EDS)

A. Microestrutura da junta para folga máxima de 0,3 mm e tempo de brasagem de 12 min e 32 min

A figura 5 apresenta um conjunto de micrografias obtidas por MEV utilizando a técnica de elétrons retroespalhados. Estas imagens correspondem à região central da junta para os

três tipos de AID'S. Estabelecendo-se um comparativo entre as fases formadas após a brasagem dos três tipos de AID'S e considerando-se os dois tempos de processamento, constatou-se a formação de três fases distinguíveis pelo contraste que apresentam. A fase cinza clara marcada como "a" corresponde à solução sólida rica em níquel (γ -Ni), as fases de tonalidade cinza intermediária e escura, identificadas pelas letras "b" e "c" respectivamente, são compostos intermetálicos com altos teores de fósforo, como pode ser verificado na tabela 2. Esta tabela apresenta a análise química em átomos % obtidas por EDS dos pontos assinalados na figura 5.

Quando comparada a microestrutura da junta brasada nos dois tempos de processamento para cada tipo de AID, observa-se a transição na morfologia das fases. Para o tempo de 12 minutos (fig. 5a, 5b e 5c) a distribuição das fases não apresenta uniformidade podendo-se observar a maior proporção da solução rica em níquel, além de zonas eutéticas indicadas na fig. 5a e 5c. Já, para o tempo de brasagem de 32 minutos a fração volumétrica das fases é alterada. Assim, as fases identificadas pelas letras "a" e "c" coalescem e o formato é alterado, enquanto que a fase "b" diminui conforme o tempo de brasagem aumenta, já que este é um intermetálico proveniente do metal de adição.

A tabela 2 apresenta a média dos valores da composição

Tabela 3. Média dos valores da análise química por EDS das regiões indicadas na figura 6.

UNS	Região	Composição Química (at.%)					Relação [(Ni+Cr)/P]
		Ni	Fe	Cr	P	Si	
Tempo 12 min							
S32101	A	40,66	40,35	16,73	1,83	0,43	-
	B	17,85	22,12	34,99	24,76	0,30	2,13
	C	21,80	15,08	29,57	33,30	0,26	1,54
S32304	A	40,27	40,72	17,23	1,47	0,31	-
	B	15,48	22,31	37,07	24,65	0,49	2,13
	C	21,69	16,53	29,51	31,44	0,83	1,63
S32750	A	42,53	37,73	17,86	1,12	0,75	-
	B	16,96	19,65	39,10	23	1,30	2,44
	C	25,23	14,93	29,37	29,09	1,39	1,88
Tempo 32 min							
S32101	A	39,83	41,04	16,71	1,11	1,31	-
	B	20,22	17,92	29,78	30,10	1,97	1,66
S32304	A	26,83	50,51	20,26	1,21	1,19	-
	B	10,29	27,03	40,05	20,98	1,65	2,39
S32750*	A	29,59	28,29	15,96	1,28	1,03	-
	B	16,50	12,06	27,10	24,23	1,55	1,80
	C	26,79	20,98	25,83	22,23	1,60	2,34

*Para este aço detectou-se a presença de molibdênio para o tempo de 32 min, com valores de A=1,73 at%, B=2,75at% e C=2,57at%.

química obtida por EDS em cinco pontos diferentes para cada fase indicada na figura 5, para cada junta brasada de AID. Além disso, também é apresentada a relação “(Ni+Cr)/P” e “Ni/P” para as fases “b” e “c” respectivamente.

De acordo com a composição química e conforme foi discutido anteriormente, a fase “a” trata-se da solução rica em níquel, também chamada de γ -Ni. Verifica-se também que a composição química das fases “b”, assim como “c” apresentam teores altos de fósforo. Baseados na relação “Ni/P” e “(Ni+Cr)/P”, nota-se que a diminuição do fósforo nas fases “b” e “c” de um tempo de 12 minutos para o tempo de 32 minutos, corresponde à dissolução do mesmo, promovida pelo maior tempo de difusão, formando fases de maior estabilidade. Pode-se estabelecer também, por meio da relação “Ni/P” e “(Ni+Cr)/P” e a estequiometria dos compostos que a fase “b” poderia ser identificada como um fosfeto do tipo Ni_5P_2 . De igual forma, a região “c” pode tratar de fosfetos do tipo Ni_2P .

Comparando-se o teor de fósforo para todos os AID’S estudados nota-se que existe uma redução no teor de fósforo conforme o tempo de brasagem é aumentado, aumentando as razões “Ni/P” e “(Ni+Cr)/P”. Estes resultados confirmam o que foi discutido anteriormente com relação à difusão de fósforo para fora da liga, na direção contrária ao gradiente de concentração de fósforo.

A. Microestrutura da junta para folga de 0,0 mm e tempo de brasagem de 12 min e 32 min

A figura 6 mostra micrografias obtidas por MEV utilizando

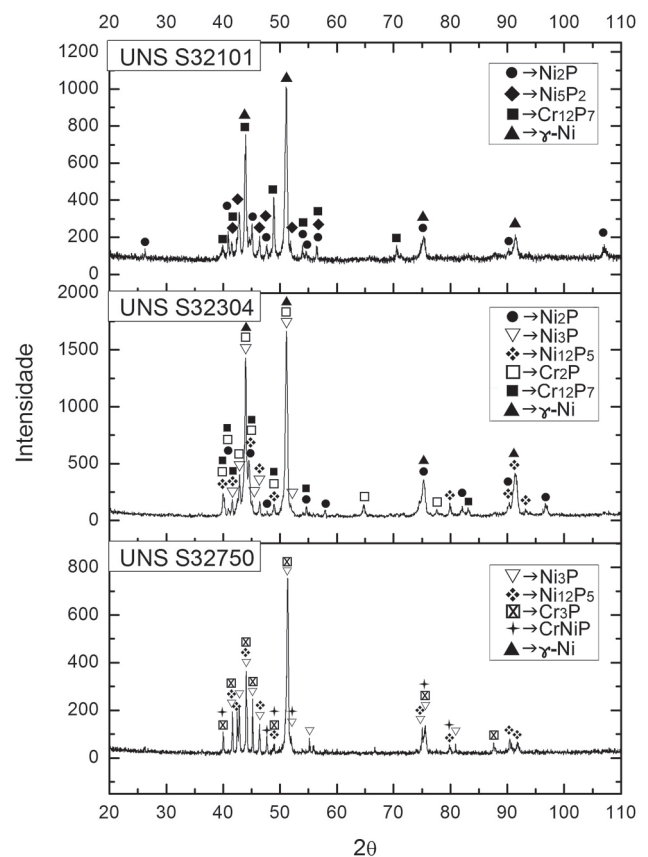


Figura 7. Comparativo dos difratogramas da junta brasada para os três AID's (UNS S32101, UNS S32304 e UNS S32101).

Tabela 4. Resumo das fases identificadas por difração de raios X nas juntas brasadas com 0,3 mm de folga máxima e com tempo de brasagem de 32 min.

UNS	Fases identificadas						
	γ -Ni	Ni ₂ P	-	Ni ₅ P ₂	-	Cr ₁₂ P ₇	-
S32101	γ -Ni	Ni ₂ P	-	Ni ₅ P ₂	-	Cr ₁₂ P ₇	-
S32304	γ -Ni	Ni ₂ P	Ni ₃ P	Ni ₅ P ₂	Cr ₂ P	Cr ₁₂ P ₇	-
S32750	γ -Ni	-	Ni ₃ P	Ni ₁₂ P ₅	Cr ₃ P	-	Cr _{1.2} Ni _{0.8} P

elétrons retroespalhados da região da junta brasada nos três tipos de AID’S, para os dois diferentes tempos de brasagem. Constatase que, a região da interface entre o metal base e o metal de adição, está isenta de precipitados. Contudo, existe evidência de decomposição da fase ferrítica no AISD UNS S32750. Verificase que, pela sua morfologia e localização, trata-se da fase sigma, corroborando-se a análise previa feita por microscopia óptica.

Nas figuras 6a, 6b e 6c observa-se que a região da junta para os três tipos de AID’S está constituída por três fases, a fase contínua “A”, que corresponde à solução sólida rica em níquel, a fase “B” e a fase “C”, identificados como compostos intermetálicos com consideráveis teores de fósforo, como se observa na tabela 3. A distribuição dos compostos intermetálicos é dada de forma contínua ao longo da zona central da junta, fato atribuído ao pouco tempo de brasagem (12 minutos).

Por outro lado, observa-se nas figuras 6d e 6f correspondentes aos AID’S baixa liga, a presença de duas fases na junta brasada. A microestrutura da junta é constituída pela fase contínua “A”, que é a fase que constitui a grande parte da junta, e a fase “B”, distribuída em pequenas ilhas no centro da junta. Esta fase “A”

é identificada como a solução sólida rica em níquel e a fase “B” identificada como um composto intermetálico com altos teores de fósforo. A quase inexistência de compostos intermetálicos na junta está relacionada ao prolongado tempo de brasagem que promoveu um maior tempo de solidificação isotérmica, que influenciou no crescimento da solução sólida. Já, na figura 6e a qual corresponde ao AISD, observa-se a presença de três fases que constituem a junta, sendo as fases “A” e “B” as mesmas indicadas nos AID’S baixa liga, e a fase “C” corresponde a uma fase intermetálica rica em fósforo. Esta fase foi unicamente observada na brasagem do AISD.

A tabela 3 apresenta a média dos valores da composição química obtida por EDS em três pontos diferentes para cada fase como indicada na figura 6 para cada junta brasada de AID. Além disso, também é apresentada a relação “(Ni+Cr)/P” e “Ni/P” para as fases “B” e “C” respectivamente.

De acordo com a composição química e, como foi discutido anteriormente, a fase “A” trata-se da solução rica em níquel também chamada de γ -Ni. Pode-se estabelecer também, por meio da relação “(Ni+Cr)/P” e a estequiometria dos compostos

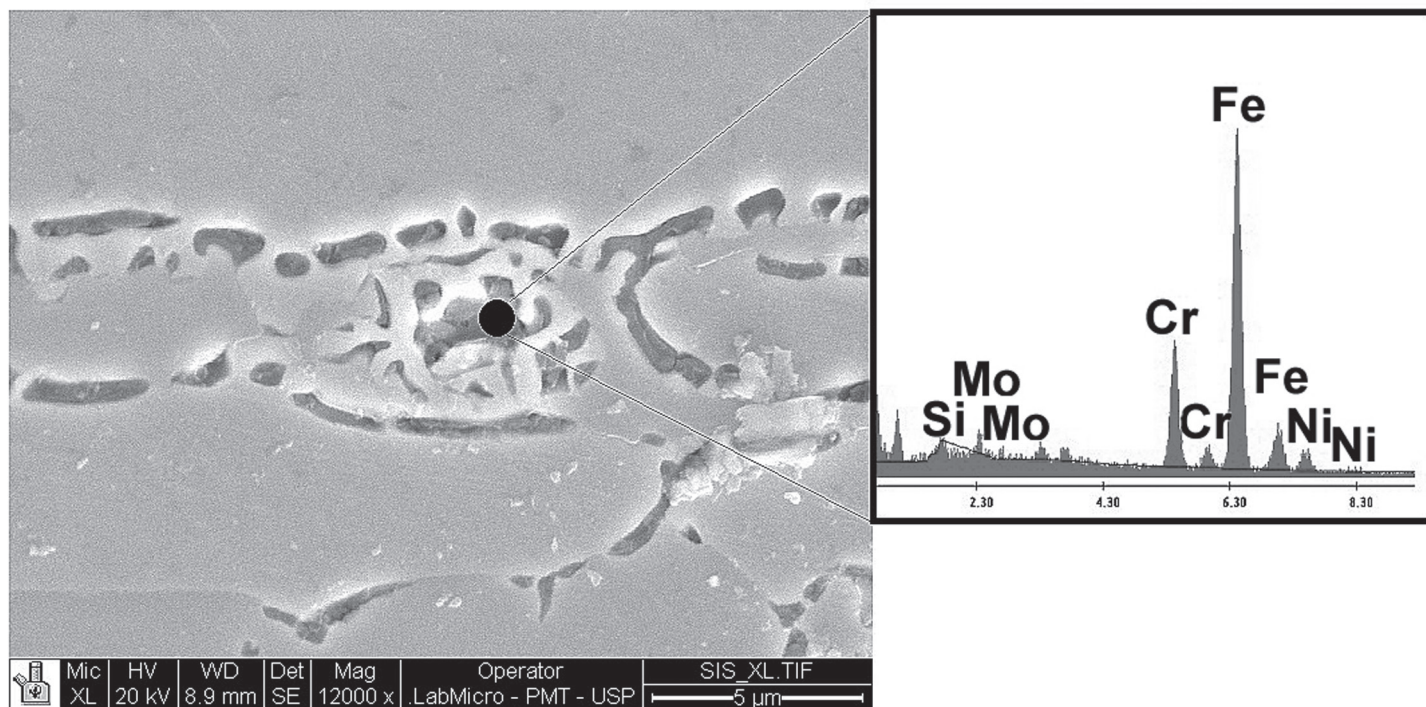


Figura 8. Análise química por EDS da fase identificada da junta brasada com 0,3 mm de folga e com tempo de brasagem de 32 min para o aço UNS S32750.

que as fases “B” e “C” poderiam ser identificadas como fosfetos Ni_2P , $Ni_{12}P_5$ ou Cr_2P e Cr_3P .

1.3 Difração de Raios X

A figura 7 mostra os difratogramas obtidos para a região brasada nos três diferentes AID’S, isto é, UNS S32101, UNS S32304 e UNS S32507, com as fases detectadas em maior fração volumétrica.

Em todos os corpos-de-prova dos aços inoxidáveis duplex estudados foi identificada a fase γ -Ni, que é a solução sólida Ni-Cr-Fe, rica em níquel.

O difratograma do AID baixa liga UNS S32101 apresentou as fases Ni_2P , Ni_3P_2 e $Cr_{12}P_7$.

Com relação aos difratogramas do aço duplex baixa liga UNS S32304, foram identificadas as fases Ni_2P , Ni_3P , $Ni_{12}P_5$, Cr_2P e $Cr_{12}P_7$.

De igual forma os fosfetos Ni_3P , $Ni_{12}P_5$, Cr_2P foram identificados na junta brasada do AISD UNS S32750. Identificou-se também uma fase ternária $Cr_{12}Ni_{0,8}P$. A tabela 4 resume as fases encontradas nas juntas brasadas dos três aços inoxidáveis duplex.

Analisando-se a tabela 4 nota-se que as fases presentes dependem da concentração de fósforo na junta, ao seu volume além de questões relacionadas à cinética das transformações de fase no interior da junta brasada. Por exemplo, o intermetálico Ni_3P apresenta uma concentração de fósforo menor que o Ni_3P_2 e o Ni_2P . A presença de Ni_3P sugere uma maior dissolução do metal base no metal de solda da junta brasada em função da folga da junta. Assim, uma folga máxima de 0,3 mm tem uma maior concentração de fósforo, conforme pode ser observado comparando-se as concentrações de fósforo nas fases identificadas pelas letras “b” e pela letra “c”.

B. Caracterização do metal de base na interface da junta para folga máxima de 0,3 mm e tempo de brasagem de 12 min e 32 min

A caracterização da junta brasada na interface entre o metal de solda e o metal de base mostrou somente para o aço UNS S32750 a precipitação de uma fase intermetálica no metal base. A composição química desta fase está apresentada na figura 8.

Com base na figura 8, a composição química mostra que a fase precipitada é rica nos elementos Fe, Cr e Mo, indicando a presença de fase sigma, conforme resultados obtidos anteriormente para este aço [8]. Esta fase foi encontrada devido ao ciclo térmico de resfriamento da brasagem. Ela também está relacionada ao sigma equivalente [5,6,8,21], que é função dos teores de cromo, molibdênio e silício do metal base. A presença de níquel atrasa a precipitação desta fase nos aços inoxidáveis duplex [5,6,8].

4. Conclusões

Tendo em vista as técnicas experimentais utilizadas pode-se concluir que:

- As juntas brasadas dos AID’S UNS S32101, UNS S32304 e UNS S32750 com adição BNi-7, nas condições empregadas, não apresentaram a formação de fases ricas em fósforo no metal de base, adjacente à região brasada.
- A junta com folga de 0,3 mm apresentou a fase γ -Ni continua na zona de ligação e fases intermetálicas contínuas no centro da junta, mostrando que esta abertura não é ideal para a brasagem. O aumento do tempo de brasagem para esta folga mostrou um aumento no volume de fases intermetálicas no centro da junta.
- A junta com folga de 0,0 mm apresentou a fase γ -Ni continua na zona de ligação somente para tempos de brasagem de 32 min, indicando que a difusão do fósforo para fora da junta pode ser um dos motivos destas fases intermetálicas não serem contínuas no centro da junta. Assim, o tempo de brasagem de 32 min e a folga de 0,0 mm mostraram-se como condições ideais para a brasagem do ponto de vista somente da junta brasada, não para metal base.
- A fase precipitada na zona de ligação da junta brasada do aço inoxidável superduplex tem composição muito próxima da fase sigma, que pode ter se formado durante os ciclos de resfriamento da junta no forno, após a brasagem.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam agradecer à CAPES pela bolsa de Mestrado (DMAC), empresa BTM Brasagem e Tratamentos em Metais Ltda. pela realização dos corpos-de-prova brasados, ao Sr. Vinícius Freire Elias técnico do laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (PMT-EPUSP) e ao Sr. Rafael Rocha Maia, técnico do laboratório de Metalografia (PMT-EPUSP).

6. Referências Bibliográficas

- NILSSON J. O. Super duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*, August 1992. 8: p. 685-700.
- SOLOMON, H.D. DEVINE, T. M. A tale of two fases in Conference Duplex Stainless Steel’s82-Proceedings. 1982: St. Louis, Estados Unidos. p. 693-756.
- FOLKHARD, E. *Welding metallurgy of stainless steels*. Springer-Verlag, Austria, 1988. 186 p.
- GUNN, R.N., *Duplex Stainless Steel*. 2009, London.
- BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aço inoxidável duplex. In: II Seminário Brasileiro Inox 90, ABM, São Paulo, SP, 26-28 nov., 1990. P.135-152.
- BRANDI, S.D. Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex UNS S31803. 1992, p. 241. Tese Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- SCHWARTZ, M. *Brazing for engineering technologist*. 1995, New York: Chapman & Hall.
- BRANDI, S. D. Weldability and brazeability of lean, duplex and superduplex stainless steels. IN: Duplex Conference, Paris, França: Duplex World, 2010. v. único. p. 1-10.
- WELDING HANDBOOK; *Welding Processes*; AWS; vol. 2; 8ª ed. USA; 1991.

- [10] LUGSCHEIDER, E., KLÖHN, K., LISON, R. Strength of high temperature brazed joints - Influence of brazing parameters. 1980: p. 154-158.
- [11] BRAZING HANDBOOK, 4a ed. American Welding Society, Miami, USA, 1991.
- [12] PATEE, H.E. "High Temperature Brazing" IN: Source Book on Brazing and Brazing Technology, ASM, pg. 18-63, 1980.
- [13] ZORC, B; KOSEC, L. Comparison of brazed joints made with BNi-1 and BNi-7 nickel-base brazing alloys. Rev. Metal Madrid, 2000. p. 100-107.
- [14] SAKAMOTO, A., FUJIWARA, C., HATTORI, T., SAKAI, S. Optimizing processing variables in high-temperature brazing with nickel-based filler metal. Welding Journal, 1989. 68: p. 63-71.
- [15] LUGSCHEIDER, E., PARTZ, K. D. High temperature brazing of stainless steel with nickel-based filler metals BNi-2, BNi-5, BNi-7. Welding Journal, 1983: p. 160s-164s.
- [16] BRANDI, S. D. ; LIU, S. ; INDACOCHEA, J. E. . Brazeability and solderability of engineering materials. IN: American Society for Metals. (org.). ASM Metals Handbook "Welding, Brazing and Soldering" vol. 6. Estados Unidos: American Society for Metals, 1993, v. , p. 617-637.
- [17] SANTOS, C. R. ; KUNIOSHI, C. ; CARVALHO JR, C. ; BRANDI, S.D. Caracterização metalográfica de junta brasada de aço inoxidável duplex 2205. Soldagem e Inspeção (Impresso), v. 10, p. 79-88, 2007.
- [18] SANTOS, C. R. ; KUNIOSHI, C. ; CARVALHO JR, C. ; BRANDI, S. D. Metallographic characterization of 2205 duplex stainless steel brazed joint. Welding International, v. 22, p. 79-88, 2008.
- [19] XINJIANY.; CHUNGY.K.; MYUNGB.K. Microstructure and XRD analysis of brazing joint for duplex stainless steel using a Ni-Si-B filler metal. Materials Characterization, 2009. 60(9): p. 923-931.
- [20] Centeno, D. M. A. ; CARVALHO JR, C. ; Brandi, S.D. . Brazeability of UNS S 32101 and UNS S2304 lean duplex stainless steels. In: Trends in Welding Research 2012, 2013, Chicago. Trends in Welding Research 2012: Proceedings of the 9th International Conference. Miami: ASM International, 2013. p. 814-822.
- [21] CHIU, L.H.; HSIEH W. C.; WU, C. H. Cooling rate effect on vacuum brazed joint properties for 2205 duplex stainless steel. Materials Science and Engineering, 2003. 354: p. 82-91.