

COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO EM JUNTA BRASADA DE AÇO DE INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32101¹

*Dany Michell Andrade Centeno²
 Sérgio Duarte Brandi³*

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex (AID) caracterizam-se pela sua microestrutura mista composta por austenita numa matriz ferrítica, com fração volumétrica média de cada fase de 50%. A combinação destas características confere-lhes excelente resistência mecânica e à corrosão. A soldagem/junção destes aços é frequentemente uma operação crítica, já que, ao sofrer ciclos térmicos, estes aços podem ter suas propriedades alteradas. O presente trabalho estabelece um comparativo entre as técnicas de identificação microestrutural: Microanálise Química de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Difração de Raios-X em juntas brasadas de AID. Corpos-de-prova de AID baixa liga UNS S32101 foram brasados em forno contínuo com metal de adição BNi-7 (Ni-Cr-P), na temperatura de 1100°C, por tempos de 12 min e 32 min, seguidos de resfriamento em forno, utilizando-se folgas de 0,5 e 0,05 mm. Os corpos de prova também foram caracterizados utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) e EDS. A técnica de difração de Raios-X apresentou uma melhor identificação das fases formadas na junta, embora a técnica de EDS tenha apresentado bons resultados para frações volumétricas maiores. A fase contínua fcc, rica em níquel, que usualmente é denominada de "austenita" apresenta-se preferencialmente em toda a região da junta. No entanto, observou-se a formação de uma fase eutética no centro da junta composta preferencialmente por fosfetos. Não foram observadas precipitações de fase sigma no metal de base e na interface após a brasagem.

Palavras-chave: Brasagem; Aço inoxidável duplex 'baixa liga'; Adição à base de níquel.

COMPARISON OF IDENTIFICATION TECHNIQUES FOR BRAZED JOINTS OF DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32101

Abstract

The duplex stainless steels (AID) are characterized by its mixed microstructure consisting of austenite in a ferritic matrix, with an average volume fraction of each phase of 50%. The combinations of these features give them excellent mechanical strength and corrosion resistance. The welding / joining of these steels is often a critical operation, since the suffering thermal cycles, these steels can have their properties changed. This paper shows a comparison between the microstructural identification techniques: Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction of AID brazed joints. Coupons of AID UNS S32101 were brazed in a continuous furnace with filler metal BNi-7 (Ni-Cr-P), at a temperature of 1100°C for times of 12 min and 32 min, followed by cooling in furnace, using joint gaps of 0.5 and 0.05 mm. The samples were also characterized using scanning electron microscope (MEV) and EDS. The diffraction of X-rays showed a better identification of phases formed at the joint, although the EDS technique has shown good results for larger volume fractions. The fcc solid phase rich in nickel, which is usually called "austenite" is present in the entire region of the joint. However, it was observed the formation of a eutectic phase in the center of the joint, preferably composed by phosphides. There were no precipitation of sigma phase in the base metal and the interface after brazing.

Key-words: Brazing; Lean duplex stainless steel; Ni-Cr-P filler metal.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Aluno de mestrado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil.*

³ *Professor titular. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A soldagem/junção dos aços inoxidáveis duplex (AID) possui pontos críticos para ser considerados quando existe ciclagem térmica no processo, pois a microestrutura típica dos AID's composta por austenita e ferrita numa relação volumétrica de aproximadamente 1:1 pode-se ver alterada, comprometendo as suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.⁽¹⁻⁴⁾ Apesar da complexa metalurgia dos modernos AID, estes aços podem ser facilmente soldados por processos de fusão convencionais, no entanto, as altas temperaturas atingidas geram gradientes de temperatura durante o resfriamento que afetam a estabilidade da microestrutura, sendo a fase ferrítica a mais susceptível a gerar precipitação de fases intermetálicas prejudiciais, como a fase sigma.^(5,6) Por tanto, processos de junção com ausência de gradientes de temperatura como a brasagem, mostra-se como uma solução prática para a junção destes aços. No entanto, o adequado desenvolvimento do processo de brasagem em AID envolve considerações importantes a respeito da escolha dos parâmetros de processamento e metal de adição.⁽⁷⁾

No caso dos AID, processos de brasagem em forno a vácuo ou contínuo, proporcionam um melhor controle nos parâmetros de processo (temperatura, tempo e taxa de resfriamento), obtendo-se uma distribuição uniforme de temperatura e homogeneidade ao longo da junta e no metal base.

No processo de junção o metal de adição contendo elementos depressores de temperatura como o B, Si e P preenche a junta quando aquecido até o ponto de fusão, porém sem atingir a temperatura liquidus do metal base.⁽⁸⁾ A interdifusão de elementos de liga entre o metal de adição e o metal de base, essencialmente a difusão de elementos depressores de temperatura, define a microestrutura da junta brasada. A profundidade de 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 tempo de brasagem.⁽⁹⁾

Existem diversas classificações de metal de adição para a brasagem dos AID, sendo as ligas à base níquel uma das mais utilizadas,^(10,11) já que, além de proporcionar juntas com excelente resistência a altas temperaturas e à corrosão⁽⁷⁾, a faixa de temperatura de brasagem da liga (930-1200°C) não altera a microestrutura balanceada do AID. 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. Como mencionado anteriormente são os elementos depressores de temperatura como: boro, silício e fósforo, os principais formadores de compostos intermetálicos. Estes elementos desenvolvem junto com o níquel e o cromo, compostos intermetálicos e estruturas eutéticas extremamente duras e frágeis.⁽¹²⁾ Na microestrutura da junta brasada aparecem como fases frágeis na forma de boretos, silicetos e fosfetos.⁽¹³⁾ A formação destes compostos depende da temperatura e tempo de brasagem. Adicionalmente às características da adição para brasagem, outro parâmetro importante que determina a microestrutura, além do bom preenchimento da junta, é o tamanho da folga. Considerada como folga "ideal" quando isenta de eutéticos descontínuos no centro da junta, esta distância é o valor máximo de folga admissível.⁽¹⁴⁾

Pesquisas relacionadas com as mudanças de microestrutura, determinação de tamanhos máximos de folgas admissíveis em função dos parâmetros de brasagem no caso de AID não são muito estudados, sendo poucos os trabalhos publicados na

literatura⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ relacionados a esta família de aços inoxidáveis. O presente trabalho estabelece um comparativo entre as técnicas de identificação microestrutural: Microanálise Química de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Difração de Raios-X em juntas brasadas de AID UNS S32101, considerando os parâmetros de brasagem estabelecidos no processo (tempo e folga).

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma chapa de AID UNS S32101 com 3 mm de espessura e liga a base níquel BNi-7 foram utilizadas como metal de base e metal de adição durante o processo de brasagem. A composição química destes materiais está apresentada na Tabela 1. A chapa de AID foi cortada em pequenos corpos de prova com dimensão de 25x20x3, o metal de adição foi inserido entre as duas superfícies dos corpos de prova, mantendo-se um formato de “sandwich”, com as folgas de 0,05 e 0,5 mm. As folgas foram conseguidas através de um espaçador calibrado.

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 460 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.

Os corpos de prova foram cortados, preparados e observados em microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando a técnica de elétrons retroespalhados (BSE). Mediante o suporte das imagens obtidas no MEV foram analisadas as regiões de interesse via EDS considerando os parâmetros de aquisição de dados com menor faixa de erro. As fases foram identificadas pela composição atômica, em diferentes regiões da junta brasada. Além disso, os mesmos corpos de prova foram analisados por difração de raios X operando com radiação de cobre (CuK α , λ = 1,542 Å), com corrente de 40 mA, tensão aplicada de 40 kV e passo de varredura angular de 0,02°/s, compreendendo uma faixa de ângulo de varredura (2 θ) entre 20 e 110°. O equipamento utilizado foi um difratômetro marca PHILIPS X'PERT

Tabela 1. Composição química dos materiais

Materiais	Composição Química (% em peso)											
	Fe	N	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	B
UNS S32101	Rem.	0,22	0,023	0,64	4,98	0,025	0,001	0,16	1,64	21,51	0,2	-
BNi-7	0,05	-	0,014	0,05	<0,001	10,14	0,008	-	Rem.	13,76	-	0,01

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Microestrutural por EDS

3.1.1 Para a folga de 0,05 mm e tempos de 32 e 12 minutos

A Figura 1 apresenta as micrografias da junta brasada, obtidas por MEV utilizando a técnica de elétrons retroespalhados. Verificam-se nas duas microfotografias as fases ferrita (α) e austenita (γ) características do metal base. Na Figura 1a, é possível identificar duas fases na região da junta, sendo a fase massiva contínua marcada como AX (“X” representa a numeração dos diferentes pontos analisados via EDS) com tonalidade cinza clara uma solução sólida rica em Ni e a fase escura não

continua na região central da junta marcada como BX um intermetálico eutético da adição de brasagem. De igual forma, na Figura 1b, verifica-se a presença da fase continua rica em níquel, contudo, distingue-se na região central duas fases intermetálicas não contínuas, uma com uma tonalidade escura, e outra com tonalidade intermediária marcada como C'X numa proporção parecida com a outra fase intermetálica.

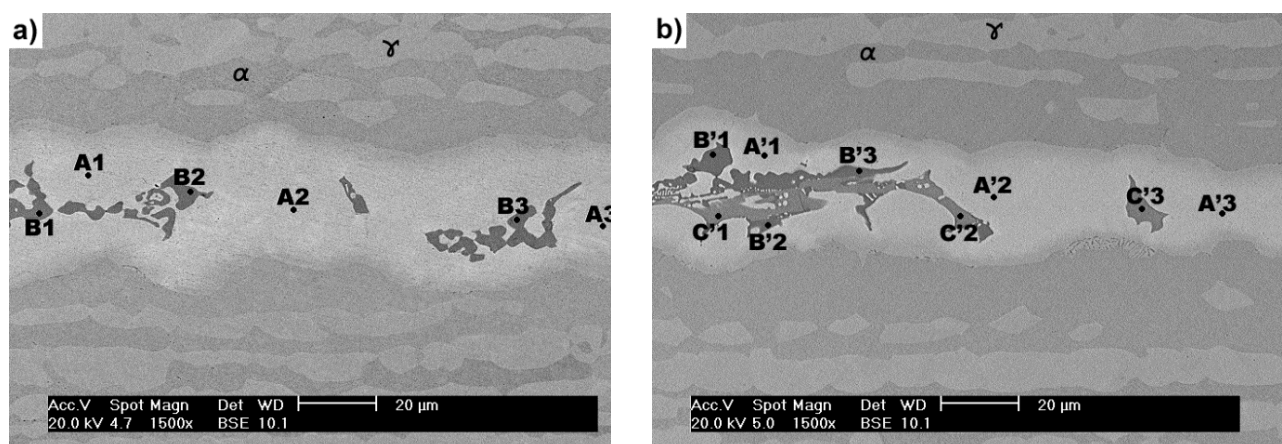


Figura 1 – Microestrutura da junta brasada com a liga BNi-7 e folga de 0,1 mm.(a) para o tempo de 0 min e (b) para o tempo de 10 min na temperatura de brasagem.

A Tabela 2 apresenta a média dos valores da análise química obtida via EDS para cada região, identificada com uma letra e um número, na junta brasada.

Tabela 2 – Média dos valores da análise química por EDS das regiões indicadas na Figura 1

Região	Composição Química (at.%)					Relação [(Ni+Cr)/P]
	P	Mo	Cr	Fe	Ni	
A	1,26	0,25	13,61	37,19	47,68	-
B	33,03	0,19	30,75	15,14	20,90	1,56
A'	1,83	0,43	16,73	40,35	40,67	-
B'	33,30	0,26	29,57	15,08	21,80	1,54
C'	24,76	0,30	34,99	22,12	17,85	2,13

Verifica-se na Tabela 2, que as regiões A e A' possuem uma composição química bastante similar, sendo que, para ambas regiões, a quantidade de P dissolvido é notavelmente baixo. Portanto, baseados na composição química e a baixa dissolução de P, é possível identificar estas duas regiões como a fase rica em níquel, descrita por alguns autores como γ -Ni,⁽¹⁶⁾ a qual é formada durante a solidificação isotérmica num primeiro estágio do processo de brasagem.

Com base na relação estequiométrica segundo os dados apresentados na tabela 2 e os diagramas de fase Ni-P e Cr-P, apresentados na Figura 3. As regiões de composição similar B e B' poderiam ser identificadas como os fosfetos Ni_2P , $Ni_{12}P_5$ ou Cr_2P e Cr_3P . Já a região C' com uma relação [(Ni+Cr)/P] acima de 2 poder-se-ia tratar das fases Ni_5P_2 , Ni_3P ou $Cr_{12}P_7$.

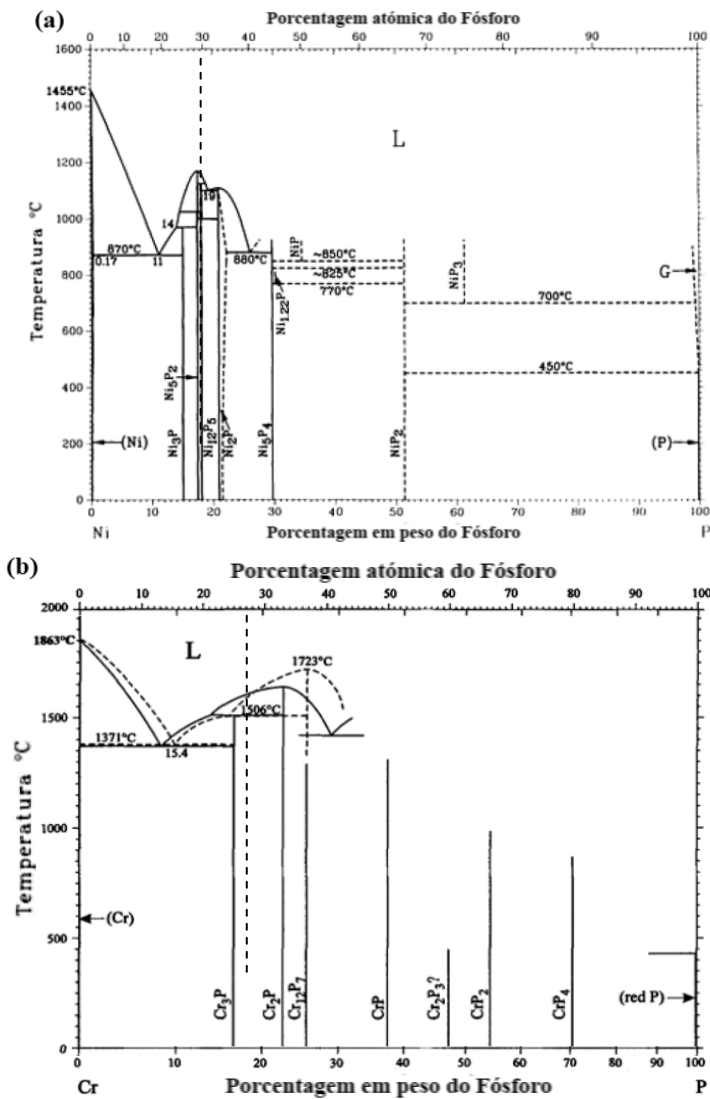


Figura 3 - Diagramas de fase. (a) Ni-P e (b) Cr-P.

3.1.2 Para a folga de 0,5 mm e tempos de 32 e 12 minutos

A Figura 4 mostra a microestrutura da zona central da junta brasada para um tamanho de folga fora do ideal, as micrografias foram obtidas por MEV utilizando a técnica de elétrons retroespalhados. Distinguem-se nas duas microfotografias três regiões descontínuas com tonalidades diferentes de cinza. Uma região “a” e “a” de tonalidade cinza clara, uma outra região “b” e “b” de tonalidade intermediária e uma última região “c” e “c” de tonalidade escura. Na Figura 4(b) observam-se fases eutéticas distribuídas na microestrutura, fenômeno que não se apresenta na Figura 4(a). Este fato está diretamente relacionado com o tempo de brasagem de cada amostra.

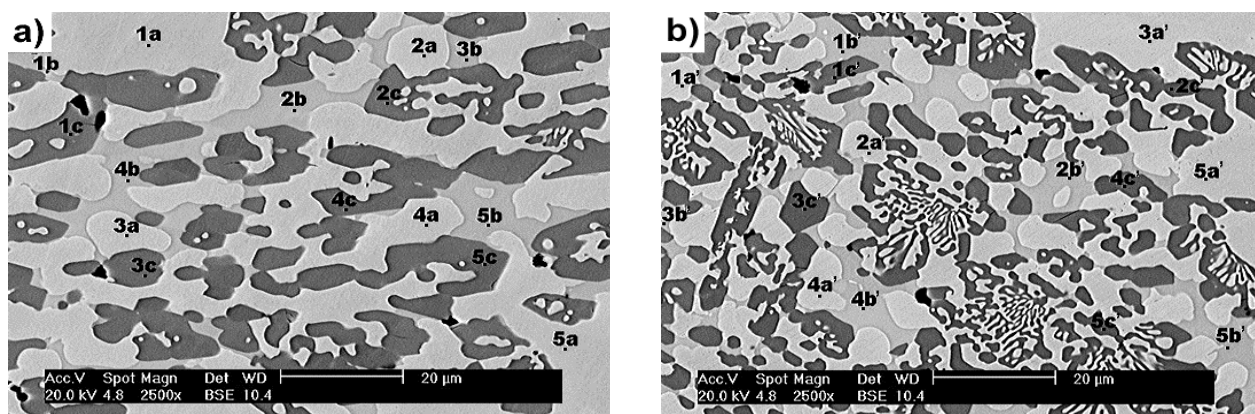


Figura 4 – Microestrutura da junta brasada com a liga BNi-7 e folga de 0,5 mm. (a) para o tempo de 30 min e (b) para o tempo de 10 min na temperatura de brasagem

Uma média dos valores da composição química de cada região da figura 4 obtida por EDS estão apresentados na tabela 3. Além disso, também é apresentada a relação “Ni/P” e “Ni+Cr/P” para algumas regiões.

Tabela 3 – Média dos valores da análise química por EDS das regiões indicadas na Figura 4.

Região	Composição Química (at.%)					Relação (Ni/P)	Relação [(Ni+Cr)/P]
	P	Si	Cr	Fe	Ni		
a	1,41	1,30	11,63	27,12	58,53	-	-
b	23,78	1,68	7,34	9,21	58,00	2,44	-
c	31,92	1,96	29,36	8,95	27,81	-	1,79
a'	1,48	1,30	11,38	25,84	60,00	-	-
b'	23,24	1,84	7,25	8,76	58,91	2,53	-
c'	31,17	1,83	29,05	8,42	29,54	-	1,88

De acordo com a composição química e como foi discutido anteriormente, tanto a região “a” e “a'” tratam-se da fase rica em níquel também chamada de γ -Ni. Verifica-se também que a composição química das regiões “b”, “b'” assim como, “c” e “c'” apresentam valores similares, apesar da diferença no tempo de brasagem. Baseados na relação “Ni/P” e “Ni+Cr/P” e o diagrama de fases Ni-P e Cr-P (figura 3), identifica-se a região “b” e “b'” como a fase Ni_5P_2 . De igual forma, a região “c” e “c'” tratar-se-ia da fase Ni_2P ou Cr_2P .

3.2 Difração de Raios X

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da identificação de fases por difração de raios-X. Diferente da análise por EDS, a sensibilidade da técnica de difração de raios-X mostrou uma quantidade mais precisa de fases detectadas.

Tabela 4 – Resultado das fases identificadas por difração de raios-X

	2 θ	d	%	Fases Identificadas			
				Ni ₂ P	Ni ₅ P ₂	Cr ₁₂ P ₇	Fe-Ni
1	26.2769	3.3916	6.15	(001)			
2	39.9732	2.2555	6.89			(2 $\bar{2}$ 0)	
3	40.9041	2.2063	13.3	(111)		(211)	
4	41.5316	2.1744	9.55		(420)	(310)	
5	42.8787	2.1091	27.2		(408)		
6	43.9782	2.0589	71.5			(301)	(111)
7	45.0969	2.0104	21.1	(021)			
8	46.4285	1.9558	12.6		(2 2 10)		
9	47.7087	1.9063	7.34	(210)	(600)		
10	48.9538	1.8607	36.7			(221)	
11	51.1335	1.7863	100				(200)
12	51.8967	1.7619	7.78		(610)		
13	54.0131	1.6977	6.52	(300)		(140)	
14	54.6181	1.6803	4.48	(002)			
15	56.4612	1.6298	9.57	(211)	(608)	(002)	
16	70.5694	1.3346	7.85			(222)	
17	75.3334	1.2616	13.97	(212)	(556)		(220)
18	90.1686	1.0886	4.88	(312)			
19	91.4870	1.0764	13.38				(311)
20	107.099	0.9576	6.54	(232)			

Comparando as duas técnicas, a análise por EDS apresentou uma aproximação das fases que possivelmente formam a microestrutura da junta. Contudo, a técnica de difração de raios-X identificou de forma precisa as fases Ni₂P, Ni₅P₂, Cr₁₂P₇ e a fase rica em níquel. Para confirmar a presença destas fases, calculou-se o parâmetro de rede para cada fase. Os resultados encontrados estão de acordo com as fichas de difração JCPDS conforme apresenta a Tabela 5.

Tabela 5 – Comparativo entre o parâmetro de rede calculado e o parâmetro de rede fichas JCPDS

UNS32101		Fichas JCPDS	
Ni ₂ P (Hex)			
a	c	a	c
5.786	3.374	5.862	3.372
Ni ₅ P ₂ (Hex)			
a	c	a	c
13.305	24.627	13.22	24.63
Cr ₁₂ P ₇ (Hex)			
a	c	a	c
9.017	3.327	8.981	3.313
γ -Ni (cfc)			
a		a	
3.569		3.568	

4 CONCLUSÕES

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

- a) Ao comparar as duas técnicas de identificação de fases, verifica-se a alta precisão de análise obtida por difração de raios X. No entanto, uma análise mais pontual é conseguida por meio do EDS.
- b) A análise mediante as duas técnicas da junta brasada de AID UNS S32101 pela adição BNi-7 nas condições empregadas, não identificaram a formação de fase sigma, adjacente à região brasada.
- c) Na análise via EDS da junta com folga de 0,05 mm é o tempo de brasagem que determina a quantidade de intermetálicos formados no centro da junta. Sendo menor a formação de intermetálicos para o tempo de brasagem 32 min.
- d) Na junta com folga de 0,5 mm o tempo de brasagem determinou a quantidade de fases eutéticas formadas na junta brasada. Apresentando-se nitidamente para o tempo de brasagem de 12 min.
- e) Identificou-se por difração a raios-X e EDS diferentes tipos de fosfetos na junta brasada.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 NILSSON J. O. Super duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*, August 1992. 8: p. 685-700.
- 2 SOLOMON, H.D.; DEVINE, T. M. A tale of two fases in Conference Duplex Stainless Steel's82-Proceedings. 1982: St. Lousi, Estados Unidos. p. 693-756.
- 3 FOLKHARD, E., *Welding metallurgy of stainless steels*. Springer-Verlag, Austria, 1988. 186 p.
- 4 GUNN, R.N., *Duplex Stainless Steel*. 2009, London.
- 5 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.
- 6 BRANDI, S.D., Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex UNS S31803. 1992, p. 241. Tese Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 7 SCHWARTZ, M., *Brazing for engineering technologist*. 1995, New York: Chapman & Hall.
- 8 WELDING HANDBOOK; *Welding Processes*; AWS; vol. 2; 8^a ed. USA; 1991.
- 9 LUGSCHEIDER, E., KLÖHN, K., LISON, R., Strength of high temperature brazed joints - Influence of brazing parameters. 1980: p. 154-158.
- 10 BRAZING HANDBOOK, 4^a ed. American Welding Society, Miami, USA, 1991.
- 11 PATEE, H.E. - "High Temperature Brazing" IN: *Source Book on Brazing and Brazing Technology*, ASM, pg. 18-63, 1980.
- 12 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.
- 13 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.

- 14 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.
- 15 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.
- 16 XINJIAN YUAN; CHUNG YUNG KANG; MYUNG BOK KIM, 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.
- 17 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.