



ANALISE MICROESTRUTURAL DE JUNTA BRASADA DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32101¹

Dany Michell Andrade Centeno²
Sérgio Duarte Brandt²

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex são materiais de interesse devido à sua grande aplicação em diversos segmentos industriais, onde a resistência à corrosão é uma propriedade importante. Por terem propriedades mecânicas superiores aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos convencionais, podem produzir equipamentos mais leves. Neste trabalho foram brasados em forno a vácuo corpos de prova de aço inoxidável duplex UNS 32101 com a adição para brasagem BNi-7 (Ni-Cr-P), na temperatura de 1100°C, por tempos de 10 min, 30 min, utilizando-se folgas de 0,1 e 0,5 mm, seguidos de resfriamento em forno. Os corpos de prova foram caracterizados utilizando-se microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura com EDS. Os resultados mostraram que a melhor condição para a brasagem em forno empregado foi a brasagem com a folga de 0,1 mm. Ambas as folgas apresentaram microestruturas variadas, porém a folga de 0,1 mm mostrou a presença de uma fase contínua fcc, rica em níquel, que é denominada, freqüentemente, de austenita. Para folgas de 0,5 mm, forma-se uma região eutética no centro da junta, prejudicando as propriedades mecânicas da mesma. Esta região é composta de fases ricas em fósforo. Não foram observadas precipitações de fase sigma no metal de base nas condições de brasagem estudadas.

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

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF BRAZING JOINT FOR DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32101

Abstract

Duplex stainless steels are materials of interest due to its wide application in several industries, where corrosion resistance is an important property. By having superior mechanical properties to ferritic and austenitic stainless steels can produce lighter equipment. When thermally cycled, these steels can have their properties changed, especially when it employs welding processes or join. In this work was brazed, in a hydrogen atmosphere continuous furnace, samples of UNS S32101 duplex stainless steel with brazing filler metal BNi-7 (Ni-Cr-P). Brazing were carried out at 1100°C, for 10 min or 30 min, using joint gaps of 0.1 and 0.5 mm, followed by furnace cooling. The specimens were characterized using optical microscope and scanning electron microscope with EDS. The results showed that the best furnace brazing condition was for 0.1 mm joint gap. The observed microstructure was composed of a fcc nickel rich solid solution, usually called austenite and small amounts of eutectic phase. For larger gap (0.5 mm), a continuous eutectic region in the center of the joint was formed, which can affect the brazed joint mechanical properties. This eutectic region is composed of phases such as phosphorus rich phases. Sigma phase precipitation was not observed in the base metal.

Key-words: Brazing; Duplex stainless steel 'low alloy'; Alloy; Ni-Cr-P alloy.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP São Paulo, Brasil



1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis duplex (AID) algumas décadas atrás, incrementou seu uso na indústria, devido a sua excelente combinação de resistência mecânica e à corrosão. Essas excelentes propriedades são consequência direta da microestrutura bifásica característica dos AID, sendo as fases presentes ferrita e austenita, com frações volumétricas aproximadamente iguais.⁽¹⁻³⁾ Os AID são freqüentemente utilizados nas indústrias química e petroquímica, de papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias e de geração de energia.

Dependendo da temperatura e ambiente de trabalho, as propriedades dos AID podem-se ver alteradas, mais precisamente, quando o material é exposto a ciclos térmicos que envolvem altas temperaturas. Nos AID durante o resfriamento, a fase ferrítica pode gerar a precipitação de diferentes fases intermetálicas prejudiciais, como a fase sigma e o nitreto de cromo,^(4,5) dependendo da temperatura máxima atingida.

Processos de soldagem ou junção são necessários para a fabricação de equipamentos ou peças com este tipo de aço inoxidável. Os tradicionais processos de soldagem por fusão são freqüentemente usados na união de AID. No entanto, as altas temperaturas atingidas pelos processos de soldagem por fusão comprometem a resistência mecânica ou à corrosão, principalmente devido à alteração na fração volumétrica das fases presentes no metal base na condição como-recebido, ou devido à precipitação de fases intermetálicas, como apresentado anteriormente.

Processos alternativos para a união de AID, como a brasagem em forno estão sendo estudados, devido ao melhor controle dos parâmetros de processamento durante a união do aço. Na brasagem dos AID em fornos contínuos assim como em fornos a vácuo, é possível um melhor controle de aquecimento, resfriamento e tempo de homogeneização. A alteração das frações volumétricas das fases presentes não ocorre durante a brasagem, uma vez que a adição é escolhida para ter uma temperatura de brasagem que não afeta a fração volumétrica das fases presentes na chapa.⁽⁶⁻⁸⁾ A junção durante este processo é feita sem fusão do material base, fundindo somente o metal de adição.^(9,10) O preenchimento da folga é por efeito capilar do metal de adição fundido,^(9,10) que está diretamente relacionado com a concentração de oxigênio na atmosfera do forno.

Uma das classificações de metal de adição para a brasagem dos aços inoxidáveis são as ligas à base níquel. Este tipo de metal de adição proporciona juntas com uma excelente resistência a altas temperaturas e à corrosão.⁽¹⁰⁾ Além disto, estas adições possuem temperatura de brasagem próxima de 1.100°C,^(6,8) que está na faixa de tratamento termomecânico para obter a microestrutura balanceada dos AID. Os elementos de liga presentes no metal de adição além do cromo, como o fósforo, tem a finalidade de reduzir a temperatura da junção.⁽⁶⁾ Este elemento também influencia na fluidez, e na capilaridade, da adição, gerando comportamentos diversos no preenchimento da junta. Adicionalmente as características da adição para brasagem e propriedades do metal base e junta brasada, existe uma faixa de abertura de junta adequada para os diferentes tipos de adições. Essa faixa ideal é determinada pelo bom preenchimento, pela quantidade e natureza de fases intermetálicas e pela incidência de microporosidade, devido à contração de solidificação.⁽⁸⁾ Geralmente quando se forma um eutético descontínuo no centro da junta, esta distância é o valor máximo de folga admissível.

Com relação à brasagem dos aços inoxidáveis duplex, existem poucos trabalhos publicados na literatura,⁽¹¹⁻¹³⁾ principalmente para os aços duplex baixa liga (*lean*

duplex) e para os superduplex. O objetivo deste trabalho é caracterizar a microestrutura presente na brasagem de um aço inoxidável duplex baixa liga com liga BNi-7 (Ni-Cr-P) em função dos parâmetros de brasagem (tempo e folga) para uma dada temperatura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

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. As composições químicas 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 0,1 mm 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 $(1.150 \pm 10^\circ\text{C})$ e velocidade da esteira do forno de 80 mm/min 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 30 e 10 minutos respectivamente.

Os corpos de prova foram cortados, preparados e observados em microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise por dispersão de energia. As fases foram identificadas pela composição atômica, em diferentes regiões da junta brasada, comparadas com os diagramas de fase Ni-P, Cr-P e Ni-Cr-P.

Tabela 1. Composição química dos materiais

Materiais	Composição Química (% em peso)													
	Fe	N	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Ni	Cr	Mo	B	Al
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	-	<0,001	Rem.	13,76	-	0,01	<0,001

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Para a Folga de 0,1 mm e Tempos de 30 minutos e 10 minutos na Temperatura de Brasagem

Na Figura 1 são apresentadas as microfotografias eletrônicas de varredura da junta brasada do AID. Nas duas microfotografias observam-se claramente, as fases ferrítica (pontos indicados como "5a" e "7b") e austenítica (pontos indicados como "6a" e "8b") características do metal base. Além das duas fases típicas do metal base verificam-se em ambos os casos a presença de duas fases na junta soldada: uma fase clara (pontos "3a", "4a", "5b" e "6b") e outra fase escura, composta do eutético da adição de brasagem, no centro da junta (pontos "1a", "2a", "1b" e "2b"). No entanto, na Figura 1.b é possível distinguir a presença de uma terceira fase cinza clara (pontos indicados como "3b" e "4b").

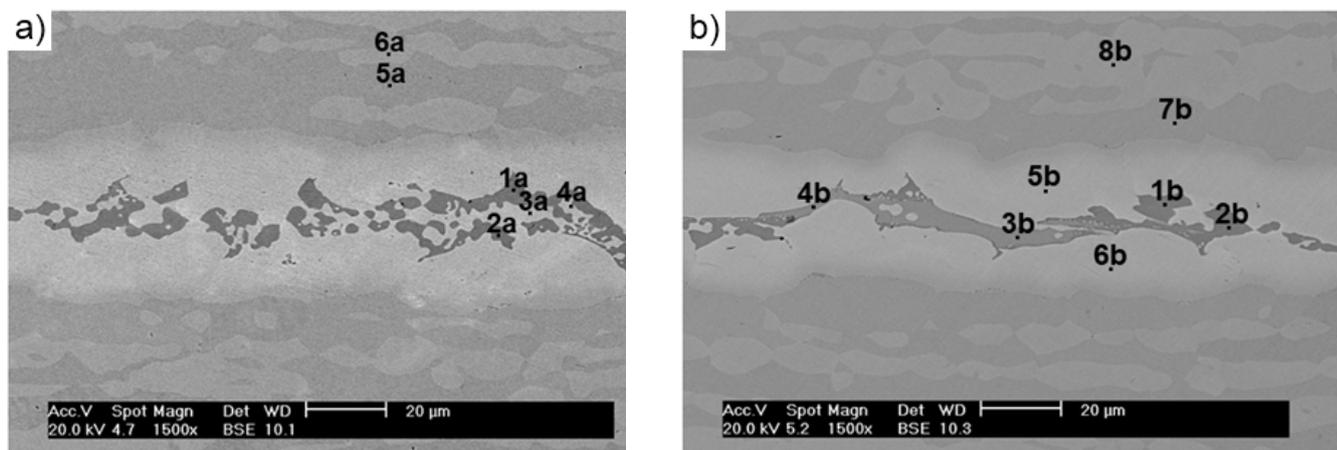


Figura 1 – Microestrutura da junta brasada com a liga BNi-7 e folga de 0,1 mm.(a) para o tempo de 30 min e (b) para o tempo de 10 min na temperatura de brasagem. MEV com elétrons retroespalhados.

A análise química destas regiões, obtidas por dispersão de energia, está mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise química por dispersão de energia das regiões indicadas na Figura 1

		Elementos				
		P	Mo	Cr	Fe	Ni
Média da região 1a e 2a	% em peso	21,71	0,39	33,93	17,95	26,04
	% atômica	33,03	0,19	30,75	15,14	20,90
Média da região 3a e 4a	% em peso	0,69	0,43	12,53	36,78	49,57
	% atômica	1,26	0,25	13,61	37,19	47,68
Região 5a	% em peso	0,38	0	23,52	73,89	2,2
	% atômica	0,68	0	24,79	72,48	2,06
Região 6a	% em peso	0,89	1,34	21,22	74,44	2,11
	% atômica	1,58	0,77	22,43	73,25	1,97
Média da região 1b e 2b	% em peso	21,87	0,52	32,61	17,86	27,15
	% atômica	33,30	0,26	29,57	15,08	21,80
Média da região 3b e 4b	% em peso	15,66	0,58	37,15	25,22	21,40
	% atômica	24,76	0,30	34,99	22,12	17,85
Média da região 5b e 6b	% em peso	1,01	0,73	15,51	40,19	42,58
	% atômica	1,83	0,43	16,73	40,35	40,67
Região 7b	% em peso	0,49	0,37	23,26	73,41	2,47
	% atômica	0,86	0,21	24,53	72,08	2,31
Região 8b	% em peso	0,83	0,99	21,97	73,83	2,38
	% atômica	1,46	0,57	23,19	72,55	2,23

Para a identificação das fases é necessário empregar o diagrama ternário de fases Cr-Ni-P na Figura 2.

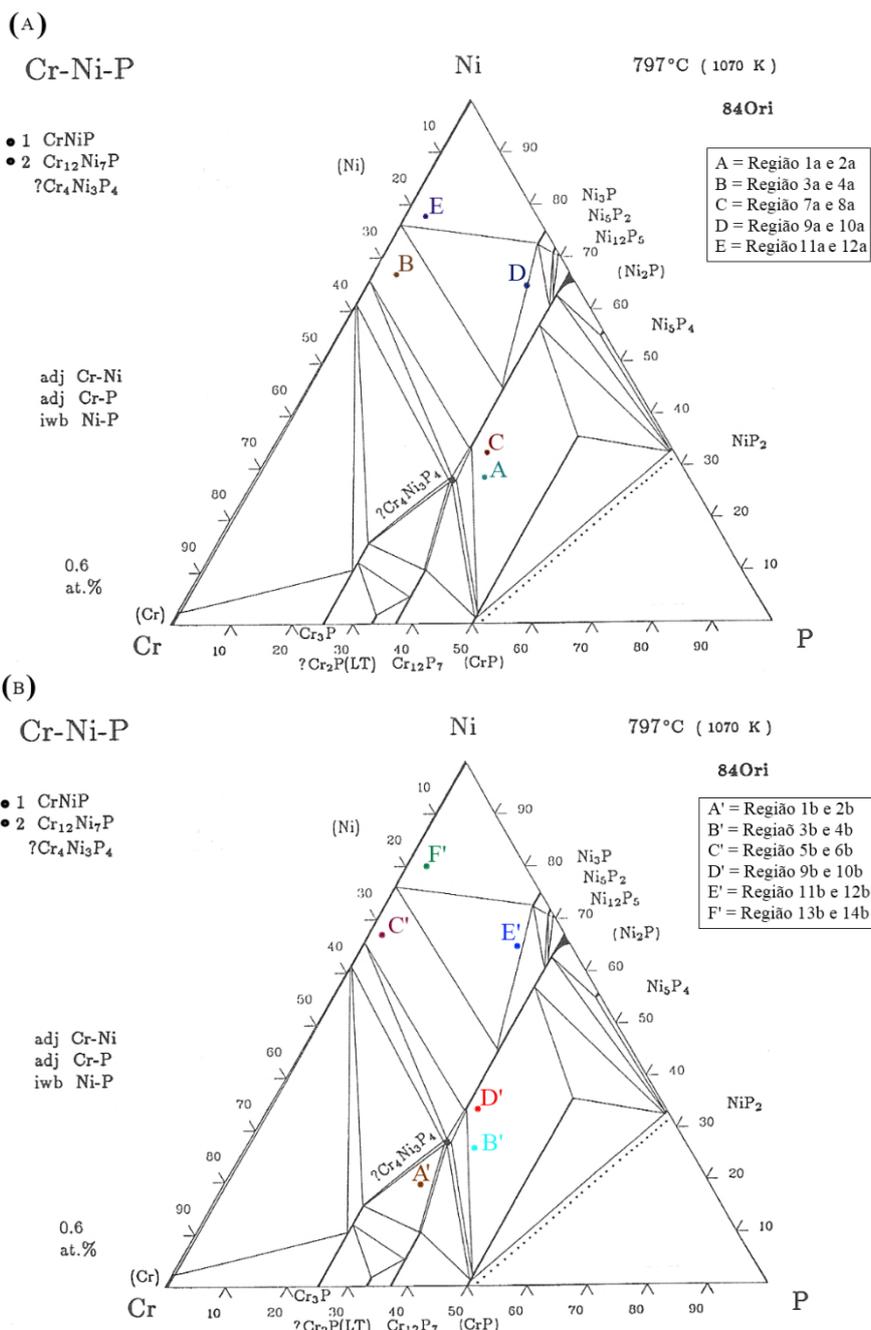
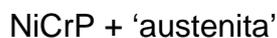


Figura 2 - Diagramas de fase ternário Cr-Ni-P com as composições químicas das regiões. (A) para o tempo de 30 min e (B) para o tempo de 10 min.

Com base nas composições em % atômica e na estequiometria das fases prováveis nos diagramas de fases apresentados nota-se que as fases indicadas pelos números “5a” e “6a”, marcadas na Figura 1, são as duas fases já identificadas que compõem a estrutura do AID, a ferrita e austenita respectivamente. As regiões representadas pelos pontos 1a, 2a, 1b e 2b podem ser o intermetálico NiCrP. As regiões representadas pelo pontos 3a, 4a, 5b e 6b são representados pela fase chamada de ‘austenita’, que é CFC e é uma solução sólida rica em níquel, contendo basicamente ferro, cromo e fósforo dissolvidos. Nesta condição, as fases que compõe o eutético são:



Comparando-se as composições químicas das fases presentes nas juntas brasadas com as composições do metal base e do metal de adição, nota-se que as regiões ricas em ferro e cromo, foram devidas a erosão do metal base durante a brasagem, que neste momento aumentou o teor de ferro e cromo no metal de adição líquido. Além disto, provavelmente por questões cinéticas, as regiões 1b e 2b apresentaram uma fase que contém Ni, Cr e Fe na forma M_3P , que está presente em todos os diagramas de fase apresentados. Esta fase não foi observada no corpo-de-prova que ficou mais tempo no forno de brasagem.

3.2 Para a Folga de 0,1 mm e Tempos de 30 minutos e 10 minutos na Temperatura de Brasagem

A Figura 3 mostra a microestrutura da junta brasada na região do centro da junta, mostrando o eutético contínuo formado no centro da junta brasada. Nesta figura observa-se também três fases distintas: uma cinza mais escura (pontos “7a”, “8a”, “9b” e “10b”), uma fase cinza mais clara (pontos “9a”, “10a”, “11b” e “12b”) além de uma fase branca (pontos “11a”, “12a”, “13b” e “14b”).

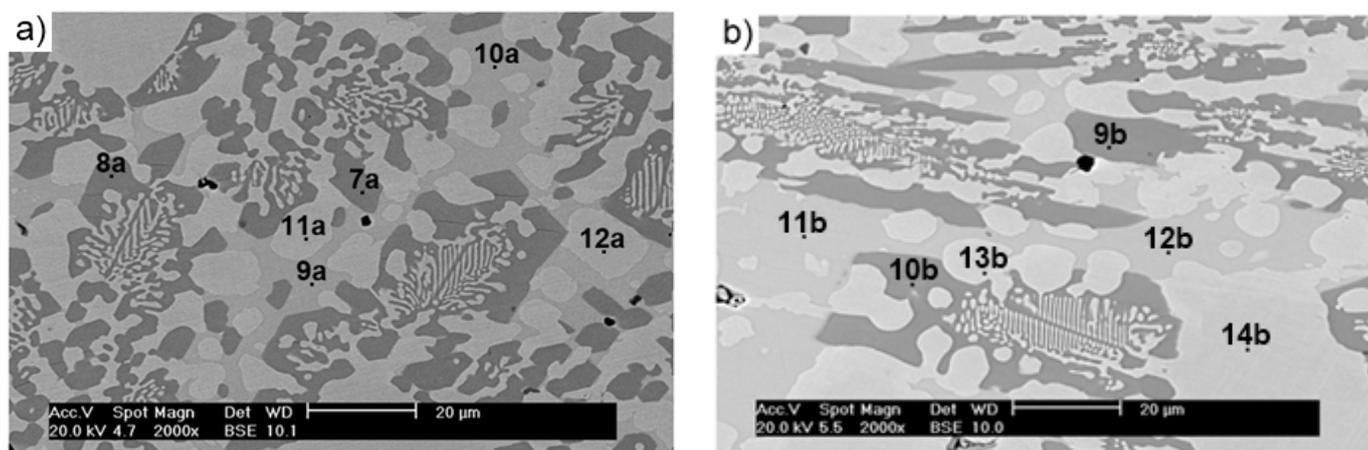


Figura 3 – Microestrutura da junta brasada com a liga BNi-7 e folga de 0,5 mm. (a) para o tempo de 30 min e (b) para o tempo de 10 min na temperatura de brasagem. MEV com elétrons retroespalhados.

A análise química destas regiões está mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise química por dispersão de energia das regiões indicadas na Figura 5

		Elementos				
		P	Mo	Cr	Fe	Ni
Média da região 7a e 8a	% em peso	21,44	0,36	32,22	9,98	36,01
	% atômica	32,84	0,18	29,40	8,48	29,11
Média da região 9a e 10a	% em peso	14,82	0,81	6,61	9,99	67,7
	% atômica	24,57	0,43	6,53	9,19	59,29
Média da região 11a e 12a	% em peso	1,30	1,04	8,33	24,89	64,43
	% atômica	2,39	0,62	9,12	25,38	62,49
Média da região 9b e 10b	% em peso	20,96	0	32,09	9,42	37,53
	% atômica	32,20	0	29,37	8,02	30,42
Média da região 11b e 12b	% em peso	15,13	0,66	7,60	9,12	67,51
	% atômica	24,98	0,35	7,48	8,35	58,83
Média da região 13b e 14b	% em peso	0,79	0,36	12,21	26,63	60,01
	% atômica	1,46	0,22	13,31	27,05	57,99



Com base nas composições em % atômica e na estequiometria das fases apresentadas nos diagramas de fase percebe-se que a fase cinza escura é composta da fase intermetálica NiCrP. A fase cinza clara é composta principalmente de Ni, com uma fórmula M_3P , porém contendo muito mais níquel e menos Fe e Cr do que as fases 7a e 8a, apresentada anteriormente. Calculando-se a porcentagem de átomos de Ni em relação à soma das quantidades de Ni, Fe e Cr na fase M_3P do item 3.1 (pontos “3b” e “4b”) e do item 3.2, nota-se que no primeiro caso tem-se aproximadamente 20% de Ni e no segundo quase um 60% de Ni. Isto indica que, provavelmente, a erosão do metal de base efetivamente influenciou na composição química das fases presentes na junta. A fase clara, identificada como 11a, 12a, 13b e 14b tem a mesma composição que a ‘austenita’ encontrada nas outras microestruturas. Provavelmente o eutético é composto das seguintes fases:



4 CONCLUSÕES

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

- A junta brasada de aço inoxidável duplex S32101 pela adição BNi-7 apresentou uma boa brasabilidade para as condições empregadas. Não foram observadas a formação de fases ricas em fósforo no metal de base, adjacente à região brasada.
- As juntas com 0,1 mm de folga apresentaram a presença de eutético contínuo, porém em menor quantidade que a ‘austenita’ formada na interface entre o metal base e o metal de adição fundido. Isto é um indício que a folga deve ser menor que 0,1 mm para este tipo de aço.
- As fases identificadas na junta brasada com folga de 0,1 e tempo de 30 min foram NiCrP e ‘austenita’, tanto compondo o eutético como fase contínua na interface entre o metal base e a adição líquida.
- As fases identificadas na junta brasada com folga de 0,1 e tempo de 10 min e nas folgas de 0,5 mm foram NiCrP, $(\text{Ni,Cr,Fe})_3\text{P}$ e ‘austenita’, compondo o eutético. A fase M_3P foi mais rica em Fe e Cr do que em Ni para a condição de folga de 0,1 e 10 min de brasagem. Já no caso das folgas com 0,5 mm a fase M_3P é basicamente composta de Ni.

Agradecimentos

Os autores gostariam agradecer à empresa BTM Brasagem e Tratamentos em Metais Ltda. pela realização dos corpos-de-prova brasados e ao Rafael Rocha Maia, técnico do laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da 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. Louis, Estados Unidos. p. 693-756.
- 3 GUNN, R.N., Duplex Stainless Steel. 2009, London.
- 4 BRANDI, S.D., Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex UNS S31803. 1992, p. 241. Tese Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.



- 5 KARLSSON, L.E.A.G., Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steel and weld metal metallurgy, influence on properties and welding aspects. *Welding in the world*, 1999. 43: p. 70-41.
- 6 BRANDI, S.D.; LIU, S.; J. E. INDACOCHEA, "Brazeability and solderability of engineering materials, *ASM Metals Handbook*, ed. 10. Vol. 6. 1993.
- 7 TUNG, S.K.; LIM, L.C.; LAI, M.O., Microstructural evolution and control in BNi-4 brazed joints of 270. *Scripta Metallurgical et Materiala*, 1995. 33: p. 1253-1259.
- 8 SCHWARTZ, M., *Brazing: For the engineering technologist*. Chapman & Hall. 1995, New York.
- 9 CARVALHO JR., C., "Estudo da brasabilidade de aço inoxidável duplex UNS S31803". 1999, p101. Tese Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 10 CARVALHO JR., C.; BRANDI, D. S., Estudo da brasabilidade de aço inoxidável duplex UNS S31803 por ligas à base níquel, In: XXV Encontro nacional de tecnologia da soldagem. 1999: Belo Horizonte, 1999. Proceedings. Minas Gerais - Brasil, ABS.
- 11 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.
- 12 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.
- 13 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.