



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Centro de Ciências Exatas e da Terra

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM

**BRASAGEM A ALTA TEMPERATURA DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
DUPLEX COM FITAS AMORFAS À BASE DE NÍQUEL**

EMANOELA PEREIRA DE MATTOS

MSc. Engenheira Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Augusto José de Almeida Buschinelli

Co-Orientador: Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

Tese de Doutorado

Natal - RN

2017

**EMANOELA PEREIRA DE MATTOS**

**BRASAGEM A ALTA TEMPERATURA DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
DUPLEX COM FITAS AMORFAS À BASE DE NÍQUEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Augusto José de Almeida Buschinelli

Co-Orientador: Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

Natal - RN

2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Mattos, Emanoela Pereira de.

Brasagem a alta temperatura de aços inoxidáveis duplex com fitas amorfas à base de níquel / Emanoela Pereira de Mattos. - 2017.

134f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2022.

Orientador: Dr.-Ing. Augusto José de Almeida Buschinelli.

Coorientador: Dr. Rubens Maribondo do Nascimento.

1. Fitas amorfas a base de Ni - Tese. 2. Aço inoxidável austenítico - Tese. 3. Aço inoxidável duplex - Tese. 4. Aço inoxidável lean duplex - Tese. 5. Intermetálicos - Tese. I. Buschinelli, Augusto José de Almeida. II. Nascimento, Rubens Maribondo do. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

**Dedico este trabalho aos meus pais Manoel Arnóbio (*in memoriam*) e Clayr  
por todo empenho na minha educação e amor incondicional.**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Augusto José de Almeida Buschinelli pela dedicada orientação, paciência e incentivo ao longo de todo o trabalho.

Ao Prof. Rubens Maribondo do Nascimento pela co-orientação, paciência, incentivo e suporte financeiro.

Ao Prof. Aloisio Nelmo Klein pela utilização do Laboratório de Materiais (LabMat/UFSC) para a realização das brasagens.

Ao Prof. Wanderson Santana da Silva pelas discussões sobre o trabalho.

Ao Prof. Nicolau Apoenca Castro pelas análises em MEV/FEG/EBSD e discussões sobre o trabalho.

Aos técnicos de laboratório Hudson Diniz, José Roberto de Melo Filho, Carla Costa e Igor Damasceno pelo auxílio nas análises.

Ao técnico de laboratório do LabMat/UFSC Paulo Orsi pela ajuda durante o período que realizei as atividades de brasagem.

Ao bolsista Jeverton Laureano Paixão pelo apoio durante grande parte deste trabalho e pela amizade desenvolvida ao longo deste tempo.

Ao amigo MSc. Eng. Eugênio Teixeira de Carvalho Filho por me inserir na UFRN e por todo suporte dado durante esse período;

À toda a minha família pelo incentivo e apoio durante toda minha vida, em especial ao amor inigualável e todo o exemplo de força e dedicação da minha mãe Clayr Pereira de Mattos.

Ao meu noivo Paulo Maurício Reis por todo apoio, incentivo e amor, além de tudo que me proporciona para que meus objetivos sejam atingidos.

À família do meu noivo pelo acolhimento carinhoso e por todo apoio;

A todos os amigos que fiz em Natal e que me acolheram de modo tão especial;

À OUTOKUMPU STAINLESS AB pela doação do aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101.

À APERAM SOUTH AMERICA pela doação dos aços inoxidáveis *lean duplex* UNS S2304 e padrão UNS S2205.

À METGLAS®, INC pela doação das fitas amorfa a base de níquel.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1-1 Pressão de vapores para diferentes elementos químicos (LUGSCHEIDER, Notas de Aula).....	8
Figura 3.1-2 Variação do teor de Mn de aço (14%Mn) a 1100°C em função do tempo em diferentes atmosferas (DORN, 1985).....	9
Figura 3.1-3 Zona afetada pela brasagem do aço austenítico 304. Adaptado de (a) BUSCHINELLI; DUARTE; NOGOSEKE, 2005 (B) JIANG; GONG; TU, 2010.....	13
Figura 3.1-4 Espessura de difusão no metal de base AISI 321 (a)1200 °C / 10 min, (b)1050 °C / 30 min e (c) 1050 °C / 120 min (Adaptado de KOLENAK et.al., 2010).....	14
Figura 3.1-5 Microestrutura de um aço inoxidável duplex laminado a quente e recozido (Adaptado de FARGAS et al, 2008).....	15
Figura 3.1-6 Diagrama pseudo-binário a altas temperaturas para os aços inoxidáveis duplex. Adaptado de LIPPOLD; KOTECKI, 2005,.....	16
Figura 3.1-7 Diagrama TTT de precipitação de fases de aços duplex (FREITAS NETO, 2016).....	19
Figura 3.2-1 Classificação da brasagem em função da temperatura e principais ligas de adição (NASCIMENTO, 2001).....	23
Figura 3.2-2 Forças de tensão superficial que agem quando uma gota de líquido molha uma superfície sólida (Adaptado de JACOBSON; HUMPSTON, 2005). ....	24
Figura 3.2-3 Representação esquemática de uma junta brasada (Brazing Handbook, 1991).....	25
Figura 3.2-4 Ensaio em cunha para determinação da folga ideal. Adaptado de LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983.....	25

Figura 3.2-5 Determinação da folga ideal. Adaptado de LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983. .....	26
Figura 3.2-6 Máxima folga de brasagem para ligas fosfídicas (~10%P) (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico (Adaptado de LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983). .....	29
Figura 3.2-7 Morfologia dos precipitados intermetálicos formados na junta para (a) 12 minutos e (b) 32 minutos de brasagem (CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013). .....	30
Figura 3.2-8 Morfologia típica de junta brasada com liga BNi-9 a 1070 °C por 300s (a) MEV e (b) Zona I ampliada (Adaptado de YUAN et al, 2012). .....	31
Figura 3.2-9 Máxima folga de brasagem para ligas silicídicas-borídicas (~5% Si). (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico (Adaptado de LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983). .....	32
Figura 4.1-1 Micrografia dos aços inoxidáveis duplex como recebidos. (a) AISI 316L, (b) UNS S32205, (c) UNS S32304 e (d) UNS S32101. MO. 500X. Átque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	34
Figura 4.2-1 (a) Chapa e pente de aço inoxidável austenítico AISI 316L; (b) Núcleo dos trocadores de calor desenvolvidos pelo Labtucal/EMC/UFSC (Adaptado de MORTEAN, 2017). .....	36
Figura 4.2-2 Desenho esquemático da montagem para brasagem do aço inoxidável austenítico 316L. ....	37
Figura 4.2-3 Desenho esquemático da montagem das amostras de aço inoxidável duplex para brasagem. ....	37
Figura 4.2-4 Desenho esquemático do ensaio em cunha.....	38
Figura 4.2-5 Montagem do ensaio em cunha com utilização de peso cerâmico. ....	38

Figura 5.1-1 Aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-1a (Si-Fe-B). Aumento de 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	44
Figura 5.1-2 Detalhe do aço austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-1a (Si-Fe-B). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	45
Figura 5.1-3 MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-1a (Si-Fe-B). Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	45
Figura 5.1-4 EDS via MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-1a (Si-Fe-B). Ponto A – Precipitado intergranular, Ponto B – Precipitado intergranular e Ponto C – Grão austenítico. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	46
Figura 5.1-5 Aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-5b (Si-B). Aumento de 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	48
Figura 5.1-6 Detalhe da formação de intermetálicos na zona brasada à 1160°C por 30 minutos, refino de grão e precipitação do aço inoxidável austenítico 316L com liga BNi-5b (Si-B). Aumento 200X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	49
Figura 5.1-7 EDS via MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-5b (Si-B). Ponto A – Precipitado intermetálico contínuo e Ponto B – matriz da zona brasada. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	49
Figura 5.1-8 Aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-5b (Si-B). Aumento de 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	51
Figura 5.1-9 MEV/FEG do pente brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-5b (Si-B). Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	52
Figura 5.1-10 Análise via EBSD da ZAB do aço 316L brasado com liga BNi-5b (Si-B) a 1160°C por 30 minutos. Aumento 500X (a) e 2000X (b) .....	52
Figura 5.2-1 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado a 1020°C com BNi-6 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	54

Figura 5.2-2 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado à 1020°C com liga fosfídica alto Cr por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 200X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	56
Figura 5.2-3 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado à 1100°C com BNi-9 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	58
Figura 5.2-4 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado a 1100°C com BNi-1a (Si-Fe-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 200X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	59
Figura 5.2-5 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado à 1100°C com BNi-5b (SI-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	60
Figura 5.3-1 Aço inoxidável lean duplex UNS S32304 brasado a 1020°C com BNi-6 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	61
Figura 5.3-2 Aço inoxidável lean duplex UNS S32304 brasado à 1020°C com liga fosfídica alto Cr por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	63
Figura 5.3-3 Aço inoxidável lean duplex UNS S32304 brasado à 1100°C com BNi-9 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	64
Figura 5.3-4 Aço inoxidável lean duplex UNS S32304 brasado a 1100°C com liga BNi-1a (Si-Fe-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 200X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	65
Figura 5.3-5 Aço inoxidável lean duplex UNS S32304 brasado à 1100°C com BNi-5b (Si-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 200X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	66

Figura 5.4-1 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1020°C com BNi-6 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. .....	68
Figura 5.4-2 MEV e EDS da amostra de UNS S32101 brasada com BNi-6 à 1020°C por 30 minutos. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	69
Figura 5.4-3 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1020°C com liga fosfídica alto Cr por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	72
Figura 5.4-4 MEV e EDS na amostra de UNS S32101 brasada com liga fosfídica alto cromo à 1020°C por 30 minutos. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	73
Figura 5.4-5 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1160°C com liga borídica por 30 minutos. Aumento 100X e 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	75
Figura 5.4-6 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1100°C com liga borídica por 1 hora. Aumento 100X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	76
Figura 5.4-7 MEV/FEG da amostra de UNS S32101 brasada com liga borídica BNi-9 à 1160°C por 30'.....	77
Figura 5.4-8 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1160°C com liga BNi-1a (Si-Fe-B) por 30 minutos. Aumento 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. .....	78
Figura 5.4-9 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1100°C com BNi-1a (Si-Fe-B) por 30 minutos. Aumento 100X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. .....	79
Figura 5.4-10 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1160°C com BNi5b (Si-B) por 30 minutos. Aumento 200X e 500X (sem ataque). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	80

Figura 5.4-11 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1100°C com BNi-5b (Si-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico (a) e Behara (b). .....	80
Figura 5.4-12 Micrografia do aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo. (a) Borda estreita (b) Adjacente à borda estreita (c) Centro (d) Adjacente à borda larga (e) Borda larga. MO. Aumento 200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	83
Figura 5.4-13 Micrografia do aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo e tratado termicamente a 1000°C por 60 minutos.(a) Borda estreita (c) Adjacente à borda estreita (d) Centro (e) Adjacente à borda larga (f) Borda larga. MO. Aumento (a,c,d,e) 200X, (b) 1000X e (f) 100X Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	85
Figura 5.4-14 Montagem de micrografias indicando trinca continua entre matriz e precipitados intermetálicos. MO. Aumento 500X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	86
Figura 5.4-15 Micrografia do aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo e tratado termicamente a 1100°C por 60 minutos. MO. Aumento (a) 500X e (b) - (e)200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	87
Figura 5.4-16 Micrografia do aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo e tratado termicamente a 1100°C por 120 minutos. MO. Aumento (b) 100X e (a), (c), (d) e (e)200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	89
Figura 5.4-17 Amostras no momento em que foram retiradas do forno à vácuo após brasagem a 1100°C por (a) 30 minutos e (b) 1 hora.....	91
Figura 5.4-18 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga borídica BNi-9 a 1160°C por 30 minutos.(a) e (b) Interface de brasagem. (c) Superfície da amostra. Aumento 50X (a e c) e 200X (b). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. Microdureza Vickers 25g. ....	92

Figura 5.4-19 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga borídica BNi-9 a 1100°C por 1 hora.(a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 50X (a) e 100X (b). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	93
Figura 5.4-20 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-1a (Si-Fe-B) a 1160°C por 30 minutos.(a) e (b) Interface de brasagem. (c) Superfície da amostra. Aumento 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. Microdureza Vickers 25g.....	94
Figura 5.4-21 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-1a (Si-Fe-B) a 1110°C por 30 minutos.(a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 100X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	95
Figura 5.4-22 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-1a (Si-Fe-B) a 1110°C por 1 hora.(a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	95
Figura 5.4-23 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-5b (Si-B) a 1160°C por 30 minutos.(a) e (b) Interface de brasagem. (c) Superfície da amostra. Aumento 200X (a), 100X (b) e 50X (c). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. Microdureza Vickers 25g. ....	96
Figura 5.4-24 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-5b (Si-B) a 1100°C por 30 minutos.(a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 200X (a) e 100X (b). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.....	97
Figura 5.4-25 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-5b (Si-B) a 1100°C por 1 hora.(a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 100X (a) e 50X (b). MO. Ataque: Behara. ....	97
Figura 5.4-26 Superfícies externas das amostras brasadas e tratadas termicamente a 1000°C por 60 minutos. (a) inferior e (b) Superior. MO. Aumento 200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	98

Figura 5.4-27 Superfícies externas das amostras brasadas e tratadas termicamente a 1000°C por 120 minutos. (a) inferior e (b) Superior. MO. Aumento 200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	98
Figura 5.4-28 Superfícies externas das amostras brasadas e tratadas termicamente a 1100°C por 60 minutos. (a) inferior e (b) Superior. MO. Aumento 100X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	99
Figura 5.4-29 Superfícies externas das amostras brasadas e tratadas termicamente a 1100°C por 120 minutos. (a) inferior e (b) Superior. MO. Aumento 100X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	99
Figura 5.4-30 DRX do aço UNS S32101 na zona duplex. ....	100
Figura 5.4-31 DRX do aço UNS S32101 depois da brasagem na zona de crescimento de grão ferrítico. ....	100
Figura 5.4-32 MEV/FEG da amostra brasada com liga borídica a 1160°C/30'. Região A – Aço lean UNS S32101; Região B – Grão ferrítico crescido na ZAB. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1-1 Composição química média de alguns dos aços inoxidáveis mais utilizados (Adaptado de WESTIN, 2010). .....	5
Tabela 3.1-2 Pressão de vapor para diferentes elementos químicos (ARAUJO JR, 2007). .....	8
Tabela 3.1-3 Valores do coeficiente de difusão para diferentes elementos químicos (FOLKHARD, 1988). .....	10
Tabela 4.1-1 Composição química do aço inoxidável austenítico 316L e dos aços inoxidáveis lean duplex UNS S32205 e UNS S2304 e duplex UNS S32101 (conforme fabricante). .....	33
Tabela 4.1-2 Composição das ligas amorfas a base de níquel (conforme fabricante). ....	35
Tabela 4.1-3 Temperaturas solidus, liquidus e de brasagem dos metais de adição (conforme fabricante). .....	35
Tabela 5.1-1 EDS via MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L com liga. BNi-1a (Si-Fe-B). Ponto A – Precipitado intergranular, Ponto B – Precipitado intergranular e Ponto C – Grão austenítico. ....	46
Tabela 5.1-2 EDS via MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L com liga BNi-5b (Si-B). Ponto A – Precipitado intermetálico contínuo e Ponto B – matriz da zona brasada. ....	50
Tabela 5.2-1 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 brasado com liga fosfídica zero cromo à 1020°C em diferentes tempos. ....	55
Tabela 5.2-2 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 brasado com liga fosfídica alto cromo à 1020°C em diferentes tempos. ....	57

Tabela 5.2-3 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 brasado com liga borídica à 1100°C em diferentes tempos. ....	58
Tabela 5.2-4 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 brasado com liga BNi-5b (Si-B) à 1100°C em diferentes tempos.....	60
Tabela 5.3-1 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2304 brasado com liga fosfídica zero cromo à 1020°C em diferentes tempos. ....	62
Tabela 5.3-2 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2304 brasado com liga fosfídica alto cromo à 1020°C em diferentes tempos. ....	63
Tabela 5.3-3 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2304 brasado com liga borídica à 1100°C em diferentes tempos. ....	65
Tabela 5.3-4 Espessura da região central da junta para o aço inoxidável lean duplex UNS S2304 brasado com liga BNi-5b (Si-B) à 1160°C e 1100°C em diferentes tempos. ....	67
Tabela 5.4-1 EDS na amostra de UNS S32101 brasada com liga fosfídica zero cromo a 1020°C por 30 minutos.....	70
Tabela 5.4-2 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica zero cromo à 1020°C em diferentes tempos. ....	71
Tabela 5.4-3 EDS via MEV na amostra de UNS S32101 brasada com liga fosfídica alto cromo à 1020°C por 30 minutos.....	73
Tabela 5.4-4 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo à 1020°C em diferentes tempos. ....	74
Tabela 5.4-5 EDS via MEV/FEG na amostra de UNS S32101 brasada com liga borídica BNi-9 à 1160°C por 30'. ....	77
Tabela 5.4-6 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga borídica à 1160°C e 1100°C em diferentes tempos. ....	77
Tabela 5.4-7 Espessura da região central da junta para o aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga BNi-5b (Si-B) à 1160°C e 1100°C em diferentes tempos. ....	81

Tabela 5.4-8 Medição do crescimento de grão na interface da ZB e ZAB do aço UNS S32101 brasado em diferentes tempos e temperaturas.....	101
Tabela 5.4-9 Medição do crescimento de grão na superfície do aço UNS S32101 brasado em diferentes tempos e temperaturas.....	101
Tabela 5.4-10 Medição do crescimento de grão na superfície do aço UNS S2101 tratado termicamente em diferentes tempos e temperaturas.....	101
Tabela 5.4-11 EDS via MEV/FEG da amostra brasada com liga borídica a 1160°C/30'.Região A – Aço lean UNS S32101; Região B – Grão ferrítico crescido na ZAB. ....	103

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PRE (Pitting Resistance Equivalent) – Equivalência de resistência a pite

$Cr_{eq}$  – Cromo equivalente

$Ni_{eq}$  – Níquel equivalente

$\alpha$  – Ferrita alfa

$\gamma$  – Austenita

$\delta$  – Ferrita delta

$\sigma$  – Fase sigma

CFC – Cúbica de face centrada

ZB – Zona brasada

ZAB – Zona afetada pela brasagem

BAT – Brasagem a alta temperatura

MFB – Máxima folga de brasagem

MO – Microscopia óptica

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

FEG – Microscopia por emissão de campo

EBSD – Difração de Elétrons Retroespalhados

## RESUMO

Aços inoxidáveis duplex, caracterizados pela microestrutura bifásica com frações similares de ferrita e austenita, vêm ampliando sua aplicação em diversos campos, em detrimento do uso de tradicionais aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, em particular nas indústrias químicas e petroquímicas onde atendem vantajosamente requisitos de resistência mecânica e à corrosão em meios agressivos. Para fabricação de componentes com geometrias complexas e/ou com chapas de reduzida espessura os processos mais indicados são soldagem por difusão no estado sólido e a brasagem a alta temperatura (BAT) em detrimento dos métodos convencionais de soldagem por fusão. Neste contexto este trabalho descreve inicialmente resultados de testes de BAT no aço inoxidável austenítico AISI 316L, explorando a aplicabilidade dessa tecnologia como rota alternativa de fabricação para trocadores de calor compactos. Além disso, como objetivo principal do trabalho foram avaliados mais detalhadamente diferentes sistemas de brasagem formados por 3 aços inoxidáveis duplex e 5 diferentes ligas de adição a base de níquel. Como metais de base foram empregadas chapas dos aços inoxidáveis *lean* duplex UNS S32101 e UNS S32304 e duplex UNS S32205 e como metais de adição, fitas amorfas a base de níquel com diferentes quantidades de elementos de liga como Cr, Fe e em especial os metaloides Si, B, P e C. O processo de brasagem foi realizado em alto vácuo (10<sup>-4</sup> mbar) sob temperaturas de 1020, 1100 e 1160°C por tempos de 30 minutos e 1 hora. Realizou-se ainda ensaio de brasagem em cunha a 1020°C com tratamento térmico posterior (1000 e 1100°C por 60 e 120 minutos) para o aço *lean* duplex UNS S32101 com liga de adição contendo P afim de determinar o comportamento dos intermetálicos na junta. A caracterização das juntas brasadas quanto à integridade microestrutural dos aços, presença de fases intermetálicas na zona de fusão e na interface metal base/metal de adição foi realizada por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV/FEG), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD), difração de raios-X (DR-X) e microdureza Vickers. O

metal de adição com melhor desempenho é a liga com adição de Si-B, apresentando na zona de brasagem fase  $\gamma$ -Ni continua com precipitação dispersa de boretos e nitretos. O aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101 mostrou fenômeno de alto crescimento de grão ferrítico sob vácuo a temperaturas superiores a 1100 C, tanto na superfície livre como na interface de brasagem. Discute-se a influência da atmosfera de brasagem na perda por sublimação dos elementos Mn e N, bem como do teor de B no metal de adição na ocorrência desse efeito.

Palavras chave: Brasagem a alta temperatura, Fitas amorfas a base de Ni, Aço inoxidável austenítico, Aço inoxidável duplex, Aço inoxidável *lean* duplex, Intermetálicos.

## **ABSTRACT**

*Duplex stainless steels, characterized by biphasic microstructure composed of similar fractions of ferrite and austenite, have been expanding their application in several fields, to the detriment of the use of traditional austenitic and ferritic stainless steels, in particular in the chemical and petrochemical industries where they can advantageously meet the requirements of mechanical resistance and corrosion in aggressive media. For fabrication of components with complex geometries and / or with reduced thickness sheets the most indicated processes are solid state diffusion welding and high temperature brazing (BAT) over conventional fusion welding methods. In this context, this work initially describes the results of BAT tests on austenitic stainless steel AISI 316L, exploring the applicability of this technology as an alternative manufacturing route for compact heat exchangers.. In addition, as main objective of the work were evaluated in more detail different brazing systems formed by 3 duplex stainless steels and 5 different nickel-based addition alloys. As base metals were used plates of duplex stainless steels UNS S32101 and UNS S32304 and duplex UNS S32205 and as addition metals, amorphous ribbons based on nickel with different amounts of alloying elements such as Cr, Fe and in particular the Si metalloids , B, P and C. The brazing process was carried out in a high vacuum atmosphere ( $10^{-4}$  mbar), under temperatures of 1020, 1100 and 1160 ° C for times of 30 minutes and 1 hour. A wedge brazing test at 1020 ° C with subsequent heat treatment (1000 and 1100 ° C for 60 and 120 minutes) was performed for the lean duplex UNS S32101 steel with addition alloy containing P in order to determine the behavior of intermetallics in the joint. The characterization of the brazed joints for the microstructural integrity of the steels, the presence of intermetallic phases in the melting zone and the base metal / metal addition interface was performed by optical microscopy, field emission scanning electron microscopy, dispersive energy spectroscopy, backscattered electron diffraction, X-ray diffraction and Vickers microhardness. The best-performing addition metal is the Si-B addition alloy, with*

*continuous  $\gamma$ -Ni phase brazing and dispersed precipitation of borides and nitrides in the brazing zone. The lean duplex stainless steel UNS S32101 showed a phenomenon of high ferritic grain growth under vacuum at temperature over 1100 C, both on the free surface and at the brazing interface. The influence of the brazing atmosphere on the loss by sublimation of Mn and N, as well as the B content in the occurrence of this effect is discussed.*

**Key words:** *High temperature brazing, Ni-based amorphous foils, Duplex stainless steel, Lean duplex stainless steel, Intermetallics.*

# Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Aços inoxidáveis.....	4
3.1.1 Efeito dos elementos de liga.....	5
3.1.2 Aço inoxidável austenítico .....	12
3.1.3 Aço Inoxidável Duplex.....	14
3.1.4 Precipitação .....	18
3.2 Brasagem .....	22
3.2.1 Conceitos gerais e aplicações: .....	22
3.2.2 Brasagem a alta temperatura com ligas de Ni .....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Materiais .....	33
4.2 Metodologia.....	35
4.2.1 Preparação dos corpos de prova .....	35
4.2.2 Montagem dos corpos de prova para brasagem.....	36
4.2.3 Parâmetros de brasagem .....	38
4.2.4 Tratamento térmico após ensaio em cunha.....	40
4.2.5 Preparação das amostras brasadas .....	41
4.2.6 Análise das amostras brasadas.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
5.1 Estudo da brasagem com aço inoxidável austenítico AISI 316L com diferentes fitas amorfas de ligas à base de Ni .....	42
5.1.1 Brasagem do aço AISI 316L com liga silicídica-borídica (Si-Fe-B) BNi-1a	42
5.1.2 Brasagem do aço AISI 316L com liga silicídica-borídica (Si-B) BNi-5b	47
5.2 Estudo da brasagem do aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 com diferentes fitas amorfas de ligas à base de Ni.....	53
5.2.1 Brasagem com liga fosfídica zero cromo (BNi-6).....	53
5.2.2 Brasagem com liga fosfídica alto cromo (MBF 62).....	55
5.2.3 Brasagem com Liga Borídica (BNi-9).....	57
5.2.4 Brasagem com Liga Silicídica-borídica – Si-Fe-B (BNi-1a) .....	58
5.2.5 Brasagem com Liga Silicídica-borídica Si-B (BNi-5b) .....	59

5.3	Estudo da brasagem com aço inoxidável <i>lean</i> duplex UNS S2304 com diferentes fitas amorfas de ligas à base de Ni .....	61
5.3.1	Brasagem com liga fosfídica zero cromo (BNi-6).....	61
5.3.2	Brasagem com liga fosfídica alto cromo (MBF 62/--) .....	62
5.3.3	Brasagem com Liga Borídica (BNi-9).....	64
5.3.4	Brasagem com liga silicídica-borídica Si-Fe-B (BNi-1a) .....	65
5.3.5	Brasagem com liga silicídica-borídica Si-B (BNi-5b) .....	66
5.4	Estudo da brasagem do aço inoxidável <i>lean</i> duplex UNS S2101 com diferentes fitas amorfas de ligas à base de Ni .....	67
5.4.1	Brasagem com Liga Fosfídica Zero Cromo (BNi-6).....	67
5.4.2	Brasagem com Liga Fosfídica Alto Cromo (MBF 62/--).....	71
5.4.3	Brasagem com Liga Borídica (BNi-9).....	75
5.4.4	Brasagem com Liga Silicídica-borídica – Si-Fe-B (BNi-1a) .....	78
5.4.5	Brasagem com liga silicídica-borídica Si-B (BNi-5b) .....	79
5.4.6	Ensaio de brasagem em cunha para o aço UNS S2101 e liga fosfídica alto cromo (MBF 62).....	82
5.4.7	Crescimento de grão ferrítico no aço inoxidável <i>lean</i> duplex UNS S32101 90	
6.	CONCLUSÕES .....	105
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
8.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	107

# 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos pela aplicação na indústria quando se necessita de boas resistências mecânica e à corrosão em meios agressivos e o AISI 316L está entre os mais utilizados para esta demanda. Este aço vem sendo empregado no desenvolvimento de trocadores de calor compactos fabricados pela técnica de soldagem por difusão (MORTEAN et al, 2016; MORTEAN, 2017) e foi estudo do presente trabalho com o objetivo de eventualmente desenvolver rota alternativa de produção pelo processo de brasagem com ligas à base de níquel, tendo ainda o intuito de aproveitar a molhabilidade do metal de adição como forma de suavizar cantos agudos apresentados pelos canais do núcleo dos trocadores de calor.

Já os aços inoxidáveis duplex vêm sendo cada vez mais utilizados na indústria em substituição aos tradicionais aços inoxidáveis austeníticos, isto se deve ao fato das excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão que os mesmos apresentam (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007). Nas mais diversas aplicações, muitas vezes, componentes complexos precisam ser fabricados e a união destes aços torna-se necessária, porém processos de soldagem convencional por fusão (altas temperaturas e elevados gradientes térmicos) encontra limitações devido aos múltiplos pontos de união a às paredes finas características dos trocadores de calor.

Atualmente, a brasagem tem sido um método não convencional de união largamente utilizado para a fabricação dos mais diversos componentes existentes e vem sendo cada vez mais aplicada também aos aços inoxidáveis duplex por apresentar alta qualidade da junta, alta resistência ao calor e resistência à corrosão. As propriedades como escoamento e capilaridade são diferenciais deste processo, uma vez que soluciona problemas de fabricação devido a aspectos de geometria das peças, como paredes finas e concavidades na zona de união. Para a realização da brasagem, ligas de ponto de fusão mais baixos que o metal de base são necessárias para que ocorra a união, porém estas devem ser rigorosamente selecionadas de modo a apresentarem determinadas propriedades, tais como resistência mecânica, à corrosão compatíveis às apresentadas pelos metais de base a fim de não comprometer o desempenho em serviço do componente.

Diferentes tipos de ligas já foram desenvolvidos para a brasagem de aços inoxidáveis, dentre elas ligas de Ag, Cu e Cu-Zn que são aplicadas em brasagens duras (menores temperaturas), porém não atendem a demanda de fabricação de peças aptas a trabalhar a altas temperaturas. Diante desse desafio, metais de adição para brasagem a altas temperaturas foram desenvolvidos, dentre eles ligas a base de metais preciosos (Au, Ag, Pd, Pt) e as ligas a base de Ni. Mesmo apresentando juntas de excelente qualidade, com alta ductilidade, os metais preciosos possuem custos muito elevados, abrindo caminho para as ligas de Ni.

Embora o Ni apresente elevado ponto de fusão, quando combinado com determinados elementos químicos forma eutéticos com temperaturas mais baixas de fusão, tornando possível seu uso para brasagem. Diferentes metaloides são usados com esse intuito, podendo ser adicionados sozinhos ou em conjunto, sendo eles P, B, Si e as ligas classificadas em fosfídicas, silicídicas-borídicas, borídicas e silicídicas de acordo com o tipo de elemento químico empregado. Porém, a adição desses metaloides tende a estabilizar fases frágeis na zona brasada que influenciam nas propriedades da junta. Portanto, a aplicação dessas ligas requer um controle muito rigoroso nos parâmetros do processo e as interações com o metal de base devem ser detalhadamente estudadas afim de que as melhores combinações de metais de base, de adição e parâmetros de brasagem sejam aplicadas para o melhor desempenho do componente.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal a avaliação de juntas de aços inoxidáveis duplex brasadas com diferentes ligas de adição à base de níquel como eventuais alternativas de processo de fabricação e de material estrutural para trocadores de calor, em substituição ao aço inoxidável AISI 316L soldado por difusão no estado sólido.

Assim sendo foram os seguintes os objetivos específicos:

- 1 – Avaliação da aplicabilidade da BAT na obtenção de juntas de aço AISI 316L, levando em consideração a geometria específica dos “pentes” e utilizando as ligas silicídicas-borídicas, além do efeito da aplicação de pressão sobre o conjunto a ser brasado.
- 2 – Avaliação microestrutural de uniões do aço duplex padrão UNS S32205 e dos *lean* duplex UNS S32304 e UNS S32101 com ligas de adição à base de níquel (fosfídicas, borídica e silicídicas-borídicas): verificando a influência de parâmetros de processo (T e t) e folga da junta na qualidade da junção.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis fazem parte de um grande grupo que possui, entre outras características, boa resistência à corrosão devido a adição de teores acima de 12% de cromo. Classifica-se os diferentes tipos de aços inoxidáveis em termos dos principais elementos de liga que afetam as propriedades de corrosão e ainda através da PRE (Pitting Resistance Equivalent) que corresponde a equivalente de resistência a pite e é calculada segundo a equação (3) (FONTES, 2009, FERREIRA, 2009, WESTIN, 2010):

$$PRE = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \%N \quad (1)$$

Os aços inoxidáveis são classificados ainda conforme o tipo de microestrutura que possuem em: austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação. Cada tipo apresenta diferentes propriedades específicas e a escolha do aço inoxidável será determinada pela aplicação ao qual ele se destina. Na Tabela 3.1-1 são apresentadas composições médias de alguns dos aços inoxidáveis mais utilizados, bem como os valores de PRE atribuídos a cada um (SILVA; MEI, 1988, KRAUSS, 2005).

Tabela 3.1-1 Composição química média de alguns dos aços inoxidáveis mais utilizados (Adaptado de WESTIN, 2010).

	Material	EM	ASTM/UNS	C	N	Cr	Ni	Mo	Outros	PRE
Ferrítico	409	1.4003	S40977	0.02	.	11.5	0.5	.	.	12
	430	1.4016	430	0.04	.	16,5	.	.	.	17
	444	1.4521	444	0.02	0.01	17.8	.	2.1	Ti	25
Duplex	LDX 2101*	1.4162	S32101	0.03	0.22	21.5	1.5	0.3	5Mn	26
	2304	1.4362	S32304	0.02	0.10	23	4.8	0.3	.	26
	2205	1.4462	S32205	0.02	0.17	22	5.7	3.1	.	35
	2507	1.4410	S32750	0.02	0.27	25	7	4	.	43
Austenítico	304	1.4301	304	0.04	.	18.1	8.1	.	.	18
	304L	1.4307	304L	0.02	.	18.1	8.1	.	.	18
	321	1.4541	321	0.04	.	17.3	9.1	.	Ti	17
	316	1.4401	316	0.04	.	17.2	10.1	2.1	.	24
	316L	1.4404	316L	0.02	.	17.2	10.1	2.1	.	24
	316L	1.4432	316L	0.02	.	16.9	10.7	2.6	.	25
	316Ti	1.4571	316Ti	0.04	.	16.8	10.9	2.1	Ti	24

### 3.1.1 Efeito dos elementos de liga

Os elementos de liga presentes nos aços têm como objetivo conferir propriedades de resistência mecânica, à corrosão, endurecimento, entre outras. Determinados elementos são responsáveis por conferir microestrutura ferrítica, são os chamados alfa-gênicos (estabilizadores da fase  $\alpha$ ) e são expressos em termos de Cr equivalente ( $Cr_{eq}$ ), já outros conferem microestrutura austenítica e são conhecidos como gama-gênicos (estabilizadores da fase  $\gamma$ ) sendo expressos em termos de Ni equivalente ( $Ni_{eq}$ ). Dentre as equações mais usadas para Cr e Ni equivalentes estão as equações 2 e 3, respectivamente.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb \quad (2)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \%Mn + 30 (\%C + \%N) \quad (3)$$

### 3.1.1.1 Cromo

O cromo é o elemento de liga primordial dos aços inoxidáveis, onde em teores de no mínimo 12% forma película passiva na superfície do material conferindo-lhe resistência à corrosão, além de endurecer a ferrita e a austenita por solução sólida. Presente nos duplex em níveis relativamente elevados (20-29%) é responsável por estabilizar a fase ferrítica, sendo benéfico para a resistência à corrosão uniforme e localizada e diminui a taxa de propagação do pite. Há um limite máximo do teor de cromo a ser adicionado (30-32%), pois a precipitação de fase intermetálica pode reduzir acentuadamente a ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão dessas ligas (SOUZA, 2012, FONTES, 2009, WESTIN, 2010).

### 3.1.1.2 Níquel

O níquel é o principal elemento de liga dos aços austeníticos, uma vez que é forte estabilizador da fase austenítica e ainda favorece a ductilidade, a resistência mecânica, a soldabilidade, tenacidade do material, possui efeito positivo na tenacidade ao impacto em baixas temperaturas e em associação ao cromo, melhora a resistência à corrosão. Porém, devido ao seu alto custo e susceptibilidade às variações do mercado, aços com altos teores desse elemento estão sujeitos à instabilidade de preços. Nos aços inoxidáveis duplex, a função principal do níquel é manter o equilíbrio entre as fases, sendo adicionado em menor quantidade e em combinação com outros elementos estabilizadores da fase austenítica, em especial Mn e N, de forma a garantir a proporção similar de estrutura bifásica (SOUZA, 2012, WESTIN, 2010).

### 3.1.1.3 Molibdênio

O molibdênio é, juntamente com o cromo e o níquel, um importante elemento de liga dos aços inoxidáveis. É estabilizador da fase ferrítica, assim como o cromo, possuindo grande influência na passividade e na resistência química do aço, sobretudo na presença de cloretos, aumentando a resistência à corrosão por pite e em frestas do material, uma vez que a passividade do cromo nesses meios é pouco estável. Também é utilizado para melhorar a dureza do aço. Sua adição em aços inoxidáveis duplex não deve exceder aproximadamente 4%, uma vez que

torna o material mais suscetível à precipitação de fase intermetálica (FONTES, 2009, SOUZA, 2012, WESTIN, 2010).

#### 3.1.1.4 Nitrogênio

Em aços de baixa liga, o nitrogênio é muitas vezes um elemento indesejável, mas em aços inoxidáveis austeníticos e duplex é um importante elemento de liga, sendo intersticial e estabilizador da austenita, tem forte influência em diversas propriedades. Ele aumenta consideravelmente a resistência mecânica e devido à estabilização da austenita, melhora a tenacidade do material. Geralmente é adicionado a ligas contendo molibdênio, aprimorando assim a resistência à corrosão em cloretos. O N tem alta influência na resistência à corrosão por pite como pode-se ver pela equação (1) de cálculo do PRE, onde, diferentemente do Cr que é calculado pelo fator 1, o N recebe um fator de 16. Além de reduzir o índice de precipitação de carbonetos de cromo, diminuindo assim a susceptibilidade à sensitização, e ainda diminuir a tendência de formação da fase sigma (SOUZA, 2012, FONTES, 2009, WESTIN, 2010, KNYAZEVA; POHL, 2013 Parte II).

#### 3.1.1.5 Manganês

O manganês é um elemento de liga estabilizador da austenita, podendo substituir parcialmente o níquel, com quem associado, aumenta a resistência mecânica dos aços. Adições de manganês são usadas nos aços inoxidáveis para aumentar a solubilidade do nitrogênio, que tem uma influência benéfica na resistência à corrosão por pite. A substituição do níquel pelo manganês e nitrogênio também traz vantagem em relação aos custos, uma vez que o preço do níquel apresenta grande flutuação no mercado, o aço apresenta valores mais estáveis sem grandes adições desse elemento de liga (FONTES, 2009, WESTIN, 2010).

Porém, o Mn possui uma pressão de vapor alta quando se trata de temperaturas elevadas, conforme apresentado pela Tabela 3.1-2, sendo comparável aos elementos Zn, Mg, Ag, Cd e Sn, como mostrado na Figura 3.1-1.

Segundo SUSAKI (1981), para os processos de refino de liga em fornos de indução sob vácuo ocorre a diminuição do teor de alguns elementos químicos de liga por evaporação. Estudos indicam que elementos de liga com elevada pressão de vapor sofre substancial taxa de

perda por evaporação quando se empregam baixas pressões de refino. Observou-se ainda, que injetando-se uma certa quantidade de gás neutro na câmara de refino, por exemplo o argônio, a perda de Mn por evaporação é praticamente desprezível.

Tabela 3.1-2 Pressão de vapor para diferentes elementos químicos (ARAUJO JR, 2007).

Elemento	Pressão de vapor (Pa)			
	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Si	$2,25 \times 10^{-7}$	$5,40 \times 10^{-6}$	$8,13 \times 10^{-5}$	$8,44 \times 10^{-4}$
Fe	$2,99 \times 10^{-6}$	$6,47 \times 10^{-5}$	$8,85 \times 10^{-4}$	$8,40 \times 10^{-3}$
Cr	$1,08 \times 10^{-5}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-2}$
Cu	$4,23 \times 10^{-4}$	$6,10 \times 10^{-3}$	$5,94 \times 10^{-2}$	$4,23 \times 10^{-1}$
Mn	0,38	3,23	19,88	94,69

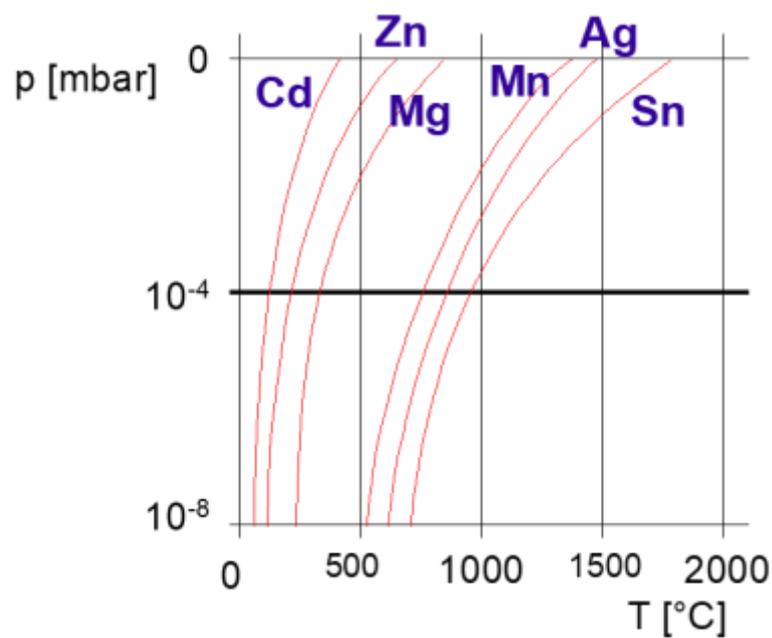


Figura 3.1-1 Pressão de vapor para diferentes elementos químicos (LUGSCHEIDER, Notas de Aula).

O autor DORN (1985) mostra na Figura 3.1-2 a variação do teor de Mn observado na superfície de um aço contendo teores de 14% mantido a alta temperatura (1100°C) em função do tempo transcorrido para atmosfera de vácuo ( $10^{-4}$  mbar) e para atmosfera em argônio. Pode-se notar que há considerável queda do teor de Mn para tempos abaixo de 60 minutos podendo atingir valores de 2% independentemente da atmosfera utilizada, mantendo-se constante para tempos mais elevados.

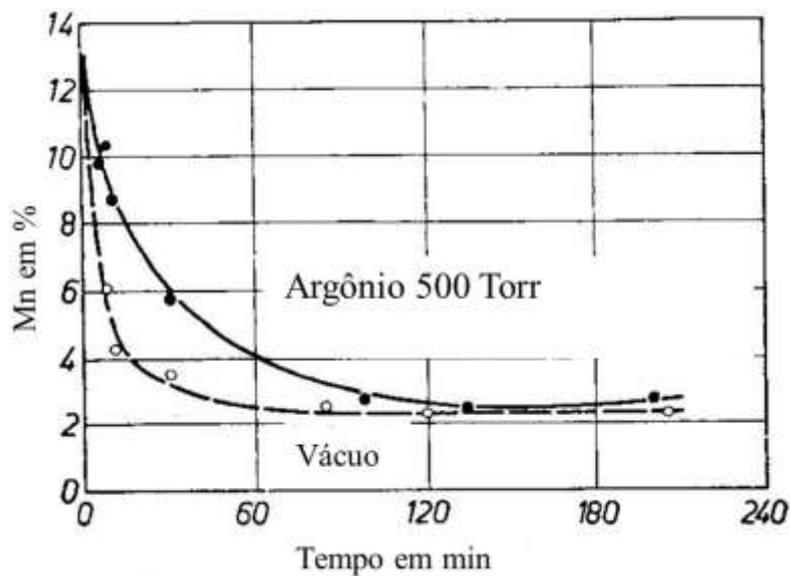


Figura 3.1-2 Variação do teor de Mn de aço (14%Mn) a 1100°C em função do tempo em diferentes atmosferas (DORN, 1985).

Embora a pressão de vapor do Mn seja alta e hajam relatos de perda deste elemento na superfície de aços enriquecidos dele, o coeficiente difusional apresentado pelo Mn é muito baixo ( $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s para 1100°C) como pode-se ver na Tabela 3.1-3, ficando este fenômeno limitado especialmente a superfície do material.

Tabela 3.1-3 Valores do coeficiente de difusão para diferentes elementos químicos (FOLKHARD, 1988).

Elemento	Coeficiente de difusão (cm <sup>2</sup> /s)									
	Fe- $\alpha$ ( $\delta$ )					Fe- $\gamma$				
	Temperatura (°C)					Temperatura (°C)				
	20	400	800	1100	1400	20	400	800	1100	1400
$\alpha(\gamma)$ -Fe	10 <sup>-46</sup>	10 <sup>-19</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-53</sup>	10 <sup>-22</sup>	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
Al			10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-36</sup>	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-8</sup>	
B						10 <sup>-20</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	
C	10 <sup>-17</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>		10 <sup>-27</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	
Cr	10 <sup>-42</sup>	10 <sup>-38</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-37</sup>	10 <sup>-18</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
Co	10 <sup>-44</sup>	10 <sup>-19</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup>		10 <sup>-68</sup>	10 <sup>-26</sup>	10 <sup>-16</sup>	10 <sup>-12</sup>	
Cu			10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>		10 <sup>-49</sup>	10 <sup>-20</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup>	
H	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>		10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	
Mn						10 <sup>-53</sup>	10 <sup>-22</sup>	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
Mo	10 <sup>-46</sup>	10 <sup>-18</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-49</sup>	10 <sup>-21</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
N	10 <sup>-17</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>		10 <sup>-31</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup>	
Nb								10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
Ni	10 <sup>-45</sup>	10 <sup>-18</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>		10 <sup>-54</sup>	10 <sup>-23</sup>	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
P	10 <sup>-34</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>			10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-8</sup>
S			10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-39</sup>	10 <sup>-16</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>
Si	10 <sup>-50</sup>	10 <sup>-21</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-48</sup>	10 <sup>-20</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-9</sup>
Ti	10 <sup>-47</sup>	10 <sup>-19</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-49</sup>	10 <sup>-21</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
V			10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>			10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
W	10 <sup>-60</sup>	10 <sup>-26</sup>	10 <sup>-17</sup>	10 <sup>-10</sup>		10 <sup>-68</sup>	10 <sup>-30</sup>	10 <sup>-20</sup>	10 <sup>-16</sup>	

### 3.1.1.6 Outros elementos

O tungstênio é usado juntamente com o molibdênio para melhorar a resistência à corrosão, entretanto, foi relacionado por promover a formação de fases intermetálicas e causar uma fragilização mais rápida do que o molibdênio. O cobre é adicionado a austeníticos altamente resistentes à corrosão para melhorar ainda mais a resistência à meios especialmente agressivos. Na maioria das ligas duplex modernas, o carbono é limitado a níveis de 0,03% em peso para minimizar o risco de formação de carbonetos de cromo e, assim, diminuir a susceptibilidade dos aços inoxidáveis duplex a corrosão intergranular (WESTIN, 2010).

## Tipos de aços inoxidáveis

- Aço inoxidável ferrítico: Possui cromo como principal elemento de liga, contendo de 11% a 27% deste elemento em sua composição, apresentam estrutura predominantemente ferrítica, já o carbono é restrito (máximo 0,20%), tanto para manter alta tenacidade quanto ductilidade e prevenir a formação de austenita, uma vez que o carbono é elemento gamagênico, ou seja, aumenta o campo de estabilidade austenítico. Devido ao baixo teor de C, esses aços não são endurecíveis por têmpera. Essas ligas possuem boa resistência à corrosão sob tensão, corrosão por pites e corrosão galvânica por fenda (particularmente em ambientes de cloreto). São usadas em uma variedade de aplicações onde a resistência à corrosão, ao invés de propriedades mecânicas (tensão, tenacidade e ductilidade), é o principal requisito de serviço (KRAUS, 2005, CHIAVERINI, 2002, LIPPOLD; KOTECKI, 2005).
- Aço inoxidável martensítico: Caracterizados por serem aços contendo cromo entre 11,5 e 18%, com composições que interceptam o campo austenítico no diagrama de fases, sendo, portanto, endurecíveis por tratamento térmico. Já o C varia desde valores muito baixos (0,02%) nos tubos de boa soldabilidade supermartensíticos até mais de 1% em ferramentas de corte e bisturis. Possuem resistência à corrosão inferior aos ferríticos. Podem ser facilmente trabalhados, tanto a quente como a frio, sobretudo quando teor de carbono for baixo, além de apresentar boa resistência a corrosão quando expostos ao tempo, a ação da água e de certas substâncias químicas.  
(SILVA; MEI, 1988, CHIAVERINI, 2002, GENTIL, 2011, CENTENO, 2013)
- Aço inoxidável endurecível por precipitação: Esses aços foram desenvolvidos para proporcionar alta resistência e dureza, mantendo a resistência à corrosão de aços inoxidáveis. São assim designados pois derivam grande parte de sua resistência às reações de precipitação, pois contém elementos que formam precipitados finos quando tratados termicamente. Para a maioria desses aços, o endurecimento também é realizado pela formação de martensita, sendo classificados em três famílias: martensíticos, austeníticos e semi-austeníticos. Os elementos de liga podem ser equilibrados para produzir estruturas martensíticas à temperatura ambiente, austenita metaestável que pode ser convertida prontamente em martensita ou austenita completamente estável (SILVA; MEI, 1988, KRAUS, 2005, LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

- Aços inoxidáveis austenítico e duplex serão tratados com mais detalhe a seguir.

### 3.1.2 Aço inoxidável austenítico

Os aços inoxidáveis austeníticos estão entre os aços que apresentam melhores propriedades de resistência à temperatura elevada. Estas propriedades podem ser otimizadas explorando-se as possibilidades de endurecimento por precipitação. Por terem estrutura FCC, apresentam excelentes valores de resistência ao impacto e não sofrem o fenômeno de transição dúctil-frágil sendo, portanto, os mais indicados para serviços criogênicos ou quando a garantia de tenacidade em qualquer situação é fundamental.

Elementos que promovem a formação da austenita, especialmente o Ni, são adicionados em grande quantidade (geralmente acima de 8%), aumentando a sua resistência mecânica e acelerando a formação da camada protetora de óxido de cromo. Outros elementos que estabilizam a fase austenítica são C, N e Cu. O C é adicionado para melhorar a resistência a altas temperaturas (resistência à fluência) e o N que além de ser forte gamagênico, aumenta a resistência, especialmente a temperatura ambiente e criogênica. (SILVA; MEI, 1988, LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

A brasagem dos aços austeníticos com ligas de Ni já foi estudada por diversos autores desde a década de 70, que descrevem a boa relação entre os materiais quanto a molhabilidade, preenchimento da junta e interação entre os metais. As ligas de Ni são utilizadas em conjunto com os aços inoxidáveis por apresentarem resistência à corrosão compatíveis com as requeridas para as aplicações usuais desses aços, e por possuírem maior intervalo de fusão, são adequadas às aplicações para os componentes que operam em temperaturas mais elevadas (SHEWARD; BELI, 1976, LUGSCHEIDER; KNOTEK; KLOHN, 1978, LUGSCHEIDER; KLOHN; LISON, 1979). Porém metais de adição de ligas de Ni com adições de B brasados a altas temperaturas tem apresentado precipitação na zona afetada no metal de base, sendo alguns casos apresentados a seguir.

Os autores BUSCHINELLI; DUARTE; NOGOSEKE, 2005 estudaram a brasagem de aço austenítico 304 com liga BNi-1a, realizando os ensaios em forno de alto vácuo a temperatura de 1100°C por 20 minutos e obtendo ótimos resultados para zona brasada com pequena folga, porém a zona afetada pela brasagem indicou presença de compostos de boro nos contornos de grão e também no interior dos mesmos, devido à alta difusividade do B a altas

temperaturas ( $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s). Resultado similar foi encontrado pelos autores JIANG; GONG; TU, 2010, onde os mesmos materiais foram empregados a uma temperatura de 1050°C por 30 minutos de brasagem. Micrografias das regiões afetadas obtidas pelos autores supracitados são apresentadas na Figura 3.1-3.

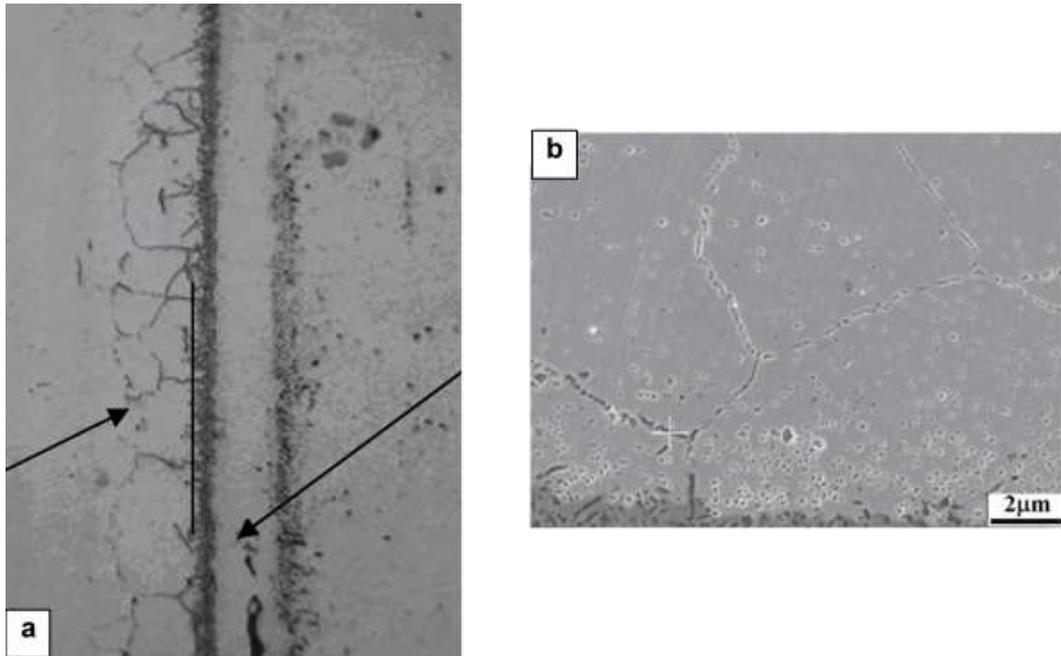


Figura 3.1-3 Zona afetada pela brasagem do aço austenítico 304. Adaptado de (a) BUSCHINELLI; DUARTE; NOGOSEKE, 2005 (B) JIANG; GONG; TU, 2010.

Já os autores KOLENAK et al. (2010) realizaram estudo para o aço 321 brasado com liga de Ni contendo 2% de B em forno de alto vácuo para diferentes tempos entre 10 e 120 minutos e temperaturas que variam entre 1050 e 1200°C afim de avaliar, além da zona brasada, a extensão da zona afetada pela difusão do metal de adição no metal de base. Conforme pode-se observar pela Figura 3.1-4, tanto o aumento da temperatura quanto o aumento do tempo de brasagem resultam em um aumento dessa espessura afetada pela difusão. Além disso, nota-se que há refino de grão na ZAB na região mais próxima da interface de brasagem.

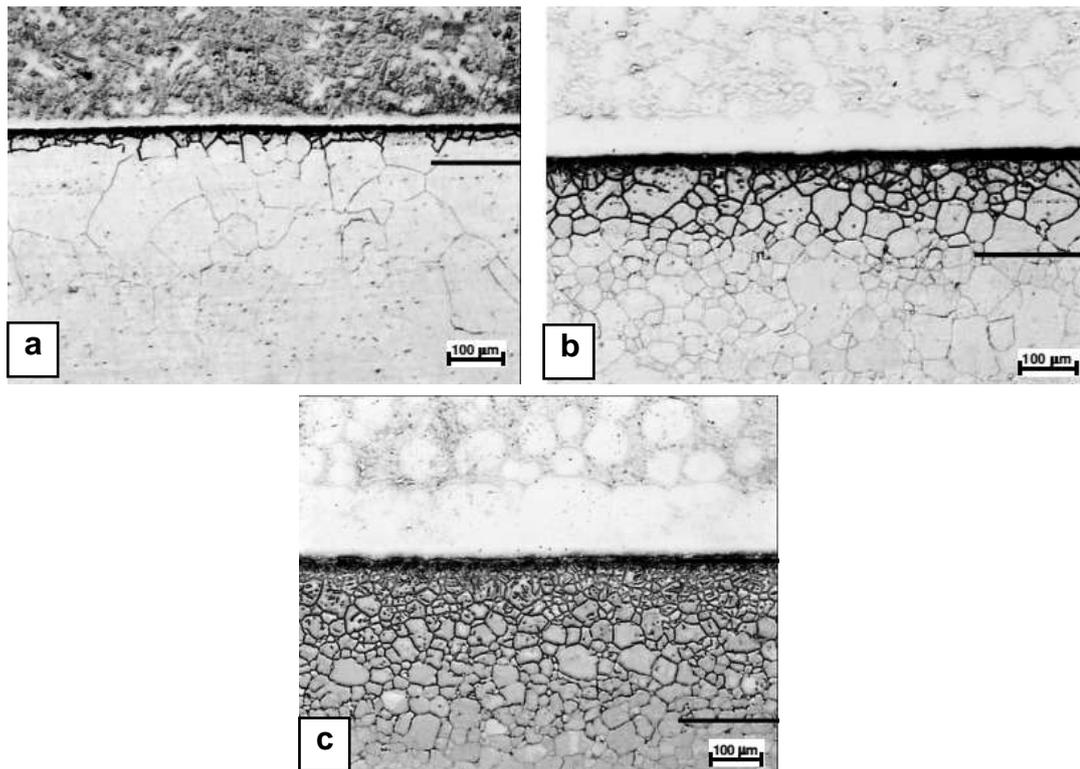


Figura 3.1-4 Espessura de difusão no metal de base AISI 321 (a)1200 °C / 10 min, (b)1050 °C / 30 min e (c) 1050 °C / 120 min (Adaptado de KOLENAK et.al., 2010).

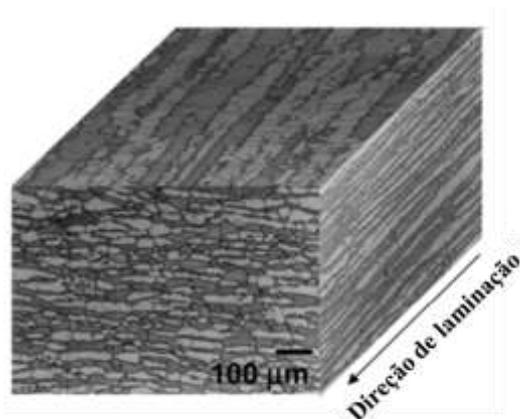
### 3.1.3 Aço Inoxidável Duplex

O aço inoxidável duplex vem sendo cada vez mais empregado como material estrutural em componentes críticos de usinas nucleares, indústrias químicas, petróleo e gás, papel e celulose, transporte e outras aplicações de engenharia em geral devido às suas elevadas resistências mecânica e à corrosão sob tensão e boa soldabilidade.

As propriedades mecânicas apresentadas por este material estão relacionadas com a presença em quantidades aproximadamente iguais de ferrita e austenita que constituem a dupla estrutura encontrada nos mesmos, conforme apresentado na Figura 3.1-5 e que, aliada ao elevado teor de cromo, resultam em melhor resistência à corrosão e à corrosão sob tensão em diversos meios, apresentando resistência a corrosão sob tensão e corrosão intergranular sensivelmente aumentadas em relação aos aços austeníticos (SILVA; MEI, 1988, SAHU et al.,

2009, JIMÉNEZ et al, 2001, FARGAS et al, 2008, BADJI; BACROIX; BOUABDALLAH, 2011, SOUZA Jr et al, 2008, LIU et al, 2013; OUTOKUMPU, 2013).

Esta estrutura de duas fases encontrada neste tipo de aço é resultado de adições de em proporções equilibradas de elementos alfa-gênicos, tais como Cr, Mo, Ti, Nb, Si, Al e gama-gênicos, tais como Ni, Mn, C, N. Além de um tratamento termomecânico que geralmente é realizado em uma faixa de temperatura de 1000 e 1250°C produzindo estrutura lamelar de grãos alongados na direção de laminação, sendo matriz ferrítica (~35-55%) com ilhas de austenita (45-65%) (GONÇALVES, 2015, SENATORE; FINZETTO e PEREA, 2007, FARGAS et al, 2008, FONTES, 2009).



*Figura 3.1-5 Microestrutura de um aço inoxidável duplex laminado a quente e recozido (Adaptado de FARGAS et al, 2008).*

A relação  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ , para os aços duplex fica entre 2,25 e 3,5, como pode-se observar pela região hachurada na Figura 3.1-6, que apresenta o diagrama pseudo binário para os aços duplex a altas temperaturas em função da composição. A partir do gráfico, pode-se ver que a solidificação dos aços duplex se dá de forma 100% ferrítica e só então, pela transformação no estado sólido com a diminuição da temperatura que há a precipitação de austenita em ilhas na matriz ferrítica (LIPPOLD; KOTECKI, 2005, FONTES, 2009).

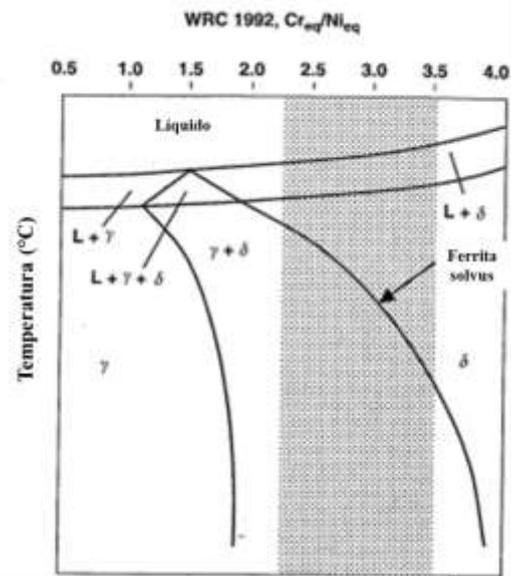


Figura 3.1-6 Diagrama pseudo-binário a altas temperaturas para os aços inoxidáveis duplex. Adaptado de LIPPOLD; KOTECKI, 2005,

Ainda segundo suas composições químicas, os aços inoxidáveis podem ser subdivididos em três diferentes tipos: Aços inoxidáveis duplex padrão, superduplex e *lean duplex*.

### Aços inoxidáveis duplex padrão

O aço duplex de padrão UNS S32205 foi o primeiro a ser desenvolvido na década de 1970, mas foi otimizado com níveis de nitrogênio mais elevados para maior soldabilidade. e ainda é o mais utilizado, representando atualmente cerca de 85% da produção total de aços duplex. Contém 21-23% de cromo, 4,5-6% de níquel, 2,5-3,5% de molibdênio e 0,10-0,22% de nitrogênio. O PRE de 2205 é cerca de 35, resultando em uma resistência à corrosão localizada semelhante aos aços inoxidáveis austeníticos, sendo atualmente reconhecido como uma solução economicamente viável e tecnicamente eficiente, substituindo aços austeníticos bastante tradicionais em diversas aplicações (WESTIN, 2010, SOUZA, 2012).

### **Aços inoxidáveis superduplex**

Os aços inoxidáveis superduplex foram desenvolvidos recentemente para atender às demandas mais exigentes em relação à resistência mecânica e para suportar ambientes muito agressivos, afim de competir com as ligas superausteníticas e as ligas à base de níquel. São os que apresentam maior quantidade de elementos de liga, com uma composição média em torno de 24-29% de cromo, 4,5-8% de níquel, 2,7- 4,5% de molibdênio, 0,1-0,35% de nitrogênio e, em alguns casos, são ligados com cobre e tungstênio. Esta classe de aços é caracterizada por apresentar PRE acima de 40. Possuem aplicação em plantas de dessalinização e sistemas de água do mar (WESTIN, 2010, SOUZA, 2012).

### **Aços inoxidáveis *lean duplex***

Buscando a maior estabilização de custos, os aços inoxidáveis duplex *lean* foram desenvolvidos através da redução dos teores de elementos de liga mais suscetíveis às variações do mercado, como o Ni e Mo, com adição de maiores quantidades de Mn e N como forma de estabilizar a fase austenítica e manter a proporção similar entre as fases presentes (ferrita e austenita). Estes aços apresentam composição típica que varia entre 20-24% de cromo, 1-5% de níquel, 0.1-0.3% de molibdênio, 0,10-0.22% de nitrogênio e o manganês podendo chegar a 5%.

Os aços *lean duplex* tem mostrado grande potencial para aplicações industriais pois sua resistência é comparável com a do aço inoxidável duplex UNS S32205 e as propriedades de corrosão, com um valor de PRE em torno de 26, são similares, ou ainda maiores, que às apresentadas pelos aços inoxidáveis austeníticos (WESTIN, 2010, STRUBBIA et al., 2014, WEI et al., 2008, SIEURIN; SANDSTRÖM; WESTIN,2006, CARDOSO JR, 2012). Este tipo de aço inoxidável mostra-se como uma alternativa aos austeníticos, pois, além da alta resistência à corrosão, sua estrutura bifásica apresenta a combinação dos efeitos benéficos das duas fases, resistência mecânica elevada (ferrita) e boa tenacidade (austenita) inclusive em baixas temperaturas. (SANTOS, 2012; ALVES, 2015).

O desenvolvimento do aço *lean 2304* se deu, principalmente, para competir com o aço austenítico 316L, porém apresentando o dobro de resistência mecânica e uma resistência à

corrosão sob tensão significativamente melhor. Apresenta PRE entre 24-25, que é aproximadamente o mesmo para o 316L, proporcionando uma resistência a corrosão localizada igual ou superior a desses aços (WESTIN, 2010).

O aço *lean* 2101, recentemente desenvolvido, possui composição 21% de Cr, 1,5% de Ni, tendo o equilíbrio de fases garantido pela adição de 5% de Mn e 0,22% de N e já se tornou um dos maiores volumes de duplex vendidos em todo o mundo. O 2101 substituiu com sucesso as classes austeníticas 304L, 316L e aço de construção em aplicações como vasos de pressão, pontes e tanques de armazenamento. Devido à alta resistência mecânica, podem propiciar economia quanto a custos com material e transporte apresentado pelo menos o mesmo desempenho em corrosão (WESTIN, 2010).

#### 3.1.4 Precipitação

Os aços inoxidáveis duplex possuem em sua composição quantidades substanciais de elementos de liga, que são adicionados principalmente com intuito de melhorar as propriedades mecânicas e/ou resistência à corrosão, além de estabilizar as fases ferrítica e austenítica. Porém, estes benefícios vêm acompanhados de desvantagens, como por exemplo, instabilidade microestrutural, uma vez que durante algum processamento ao qual seja submetido ou mesmo o próprio uso são frequentemente expostos a altas temperaturas e as proporções de volume de ferrita e austenita podem ser alteradas juntamente com a precipitação de vários compostos e algumas fases intermetálicas.

As precipitações das fases indesejáveis podem ocorrer em uma grande faixa de temperatura que varia entre 300°C e 1000°C, reduzindo não somente as propriedades mecânicas do aço, como também sua resistência à corrosão. Dentre estes compostos, destacam-se as fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ), R e pi ( $\pi$ ), e alguns carbonetos e nitretos conforme apresentado na Figura 3.1-7 (ESCRIBA et al, 2009, ZHANG et al, 2009, GARCIA, 2011, FREITAS NETO, 2016, ALVES, 2015).

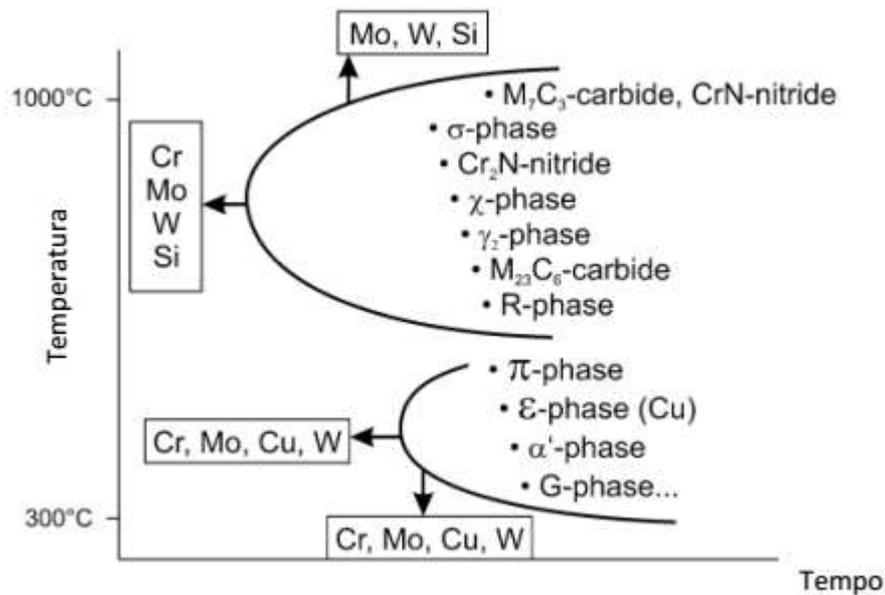


Figura 3.1-7 Diagrama TTT de precipitação de fases de aços duplex (FREITAS NETO, 2016).

A seguir alguns dos compostos mais relevantes para o presente trabalho formados pela precipitação nos aços inoxidáveis serão discutidos em maiores detalhes.

### Fase sigma ( $\sigma$ )

A fase  $\sigma$  é um composto intermetálico de natureza extremamente dura e frágil, sendo geralmente considerado como o principal precipitado nos aços inoxidáveis uma vez que a sua presença resulta em fragilidade e redução da resistência à corrosão. Rica em Cr e Mo, esta fase possui ampla faixa de temperatura na qual se dá sua formação, que pode ser mais alta ou mais baixa, dependendo da composição química da liga, porém varia entre 600 e 1000°C. Para aços duplex com menores teores de elementos de liga, como os *lean duplex*, essa faixa é mais baixa, já para maiores teores essa faixa tende a ser mais alta.

Sua origem se dá preferencialmente a partir da ferrita presente na microestrutura, uma vez que sua composição é rica em Cr e Mo, elementos estes estabilizadores da ferrita e que possuem maior velocidade de difusão na ferrita do que na austenita (FOLKHARD, 1988, MAGNABOSCO, 2009, CENTENO, 2013, SOUZA JR, 2008, ALVES, 2015).

Estudos recentes para aços duplex apontam para uma faixa de precipitação da fase  $\sigma$  que varia entre 700 e 900°C, atingindo um pico a 850°C. A fase sigma formada a 900°C apresenta

morfologia de partícula isoladas, sendo precipitada a partir da ferrita. No intervalo entre 700 e 800°C observa-se a decomposição eutetóide da ferrita, resultando em fase sigma de morfologia lamelar e austenita secundária com menor teor de Cr e Mo quando comparada a austenita prévia existente no aço duplex. Já a 850°C a formação da ferrita pode se dar por três mecanismos distintos: nucleação e crescimento a partir da ferrita, decomposição eutetóide da ferrita com formação de austenita secundária e crescimento a partir da austenita após consumo total de ferrita original. Esses três mecanismos levam à redução de Cr na matriz adjacente, resultando em menor resistência à corrosão (MAGNABOSCO, 2009).

Segundo FREITAS NETO (2016) que cita recente trabalho dos autores Breda, Pellizzari e Frigo (2015), a formação da fase sigma para o aço *lean duplex* 2101 (0,28% Mo) não foi detectada a 800°C mesmo para longos tempos de tratamentos térmicos (50 horas), porém para o *lean duplex* 2404 (com maior teor de Mo – 1,54%) a fase sigma precipitou a 800°C somente depois de 1 hora de tratamento, e em quantidade não muito significativa. Esta diferença foi atribuída a maior quantidade de Mo, que juntamente com o Cr controla fortemente as quantidades de fase sigma, bem como sua cinética de precipitação.

### **Nitretos de Cr**

Assim como citado anteriormente, o N é adicionado ao aço duplex com intuito de estabilizar a fase austenítica e ainda melhorar resistência, tenacidade e resistência à corrosão por pite. Porém estes efeitos positivos só são alcançados quando este encontra-se dissolvido em solução sólida na matriz, portanto, a formação de quaisquer nitretos deve ser evitada. A solubilidade do N em aços bifásico pode ser aumentada pela adição de maiores teores de Cr, porém aumenta-se também a tendência a precipitação de nitreto de cromo, havendo um limite máximo de N e Cr adicionados.

Para os aços duplex, a maior quantidade de N encontra-se dissolvida na austenita, uma vez que a solubilidade nessa fase é maior do que na ferrita, porém a precipitação dos nitretos se dá na fase ferrítica ou na fronteira  $\alpha/\gamma$ . Isto deve-se ao fato de a difusão na ferrita ser maior do que na austenita, porém apresentar menor solubilidade (RAMIREZ; LIPPOLD; BRANDI, 2003, KNYAZEVA; POHL, 2013 Parte II).

Em estudo realizado pelos autores RAMIREZ; LIPPOLD; BRANDI (2003) diferentes aços duplex (2304, 2205, 2550, 2750, e 2760) foram submetidos a tratamento térmico de

ferritização e posteriormente passaram por diferentes ciclos de aquecimento e resfriamento rápido com temperaturas variando de 900 a 1200°C por tempos de 1 a 10s, onde observou-se que para os tratamentos a alta temperatura houve precipitação intragranular do nitreto de cromo do tipo Cr<sub>2</sub>N na forma de agulhas, sendo ricos em Cr, Fe, Mo, and V, conforme composição química do aço para o tratamento de ferritização. Observou ainda que houve pequena quantidade de nitretos precipitados na interface  $\alpha/\gamma$  após os tratamentos térmicos posteriores ao tratamento de ferritização, apresentando composição similar ao precipitado intragranular, onde foi constatado um mecanismo de cooperativo de precipitação entre nitretos e austenita secundária ( $\gamma_2$ ).

Segundo FREITAS NETO (2016), que cita Säfsten (2009) e Iversen (2012), trabalhos recentes mostram aumento da precipitação de nitretos de cromo com o aumento da temperatura de solubilização, uma vez que a ferrita aumenta a solubilidade do N para temperaturas mais elevadas, aumentando a quantidade de N presente na ferrita, o qual não difunde para a austenita rapidamente durante o resfriamento e precipita na forma de nitreto de cromo, principalmente nos tipos CrN e Cr<sub>2</sub>N em formas de agulha dentro da ferrita ou nos contornos de grão. A precipitação intragranular se dá em maior quantidade para maiores taxas de resfriamento, pois haverá menor tempo para a difusão do N para fora da ferrita. O refino de grão é apontado como uma maneira de reduzir esta precipitação, uma vez que há maior possibilidade do N difundir para a austenita, onde sua solubilidade é maior.

Assim, atribui-se a precipitação de nitretos a altas temperaturas de tratamento, bem como altas taxas de resfriamento aos quais os materiais podem ser submetidos, sendo durante fabricação das peças e componentes ou ainda às condições de trabalho as quais são submetidos.

## 3.2 Brasagem

### 3.2.1 Conceitos gerais e aplicações:

A norma alemã DIN 8505 distingue entre brasagem branda, brasagem dura e brasagem a alta temperatura, onde leva-se em consideração não somente a faixa de temperatura, mas ainda a liga de adição, o uso ou não de fluxo e a atmosfera de brasagem com as quais a união é realizada, conforme Figura 3.2-1. **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

- Brasagem Branda ( $T < 450^{\circ}\text{C}$ ): a menor temperatura minimiza possíveis distorções térmicas dos materiais. Os metais de adição mais utilizados são ligas a base de Pb ou Zn, com fluxo, que tem o objetivo de evitar a oxidação e facilitar o molhamento do substrato. O aquecimento dos materiais pode ser em fornos resistivos, ultrassom, chama ou indução.
- Brasagem Dura ( $450^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$ ): Os metais de adição geralmente utilizados são ligas a base de Cu, Cu-Zn ou Ag, com ou sem a presença de fluxo, em atmosfera gasosa (gás redutor ou inerte), sob vácuo ou ao ar. O aquecimento das peças pode ser em fornos resistivos, indução, chama, laser ou feixe eletrônico.
- Brasagem a Alta Temperatura – BAT ( $T > 900^{\circ}\text{C}$ ): Utiliza geralmente como metal de adição as ligas a base de Ni, Cu e metal nobre (Au, Ag, Pd-Pt), sendo sempre executada sob atmosfera protetora ou vácuo. O aquecimento se dá através de fornos resistivos, laser, feixe eletrônico ou indução (NASCIMENTO, 2001).

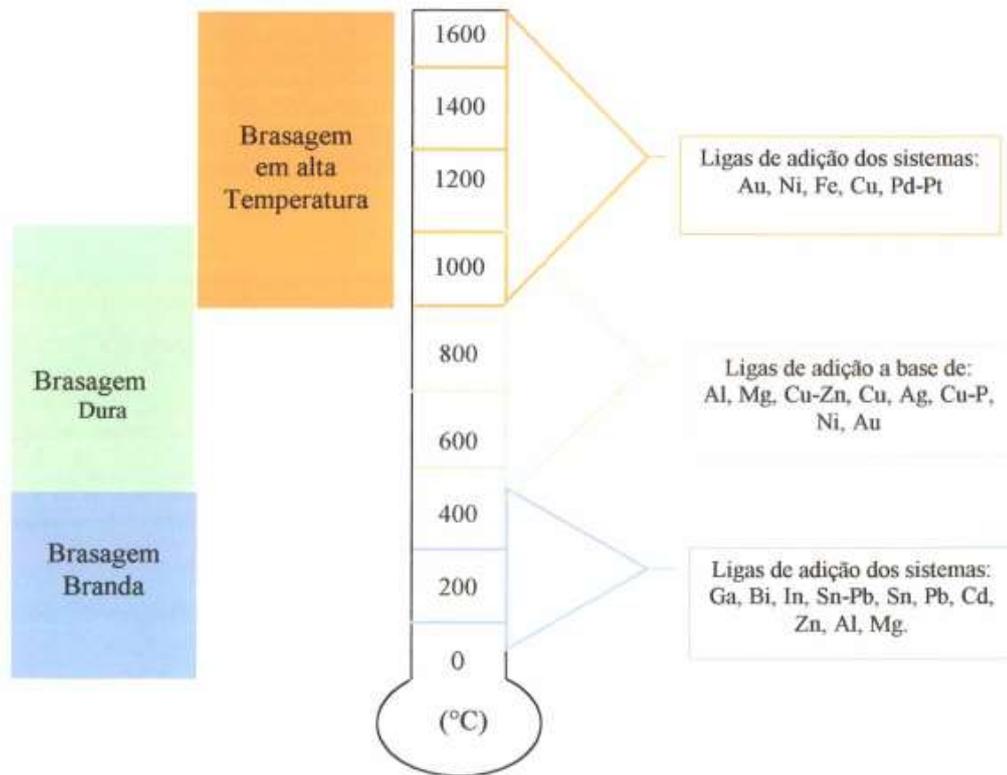


Figura 3.2-1 Classificação da brasagem em função da temperatura e principais ligas de adição (NASCIMENTO, 2001).

Para a realização da brasagem, existem dois fenômenos fundamentais que precisam acontecer, sendo eles o molhamento, que irá viabilizar a união metalúrgica e a capilaridade que possibilitará o perfeito preenchimento da junta (MACHADO, 1996).

O comportamento de uma gota líquida em uma superfície plana sólida descreve o modelo clássico de molhabilidade, onde o líquido se espalha sobre o sólido plano, rígido e inerte ao líquido até que as tensões superficiais estejam em equilíbrio, conforme Figura 3.2-2. As três tensões superficiais presentes são formadas entre a gota de líquido e o sólido ( $\gamma_{SL}$ ), a gota de líquido e o vapor ( $\gamma_{LV}$ ) e o sólido e o vapor ( $\gamma_{SV}$ ), sendo  $\theta$  definido como o ângulo de contato (JACOBSON; HUMPSTON, 2005).

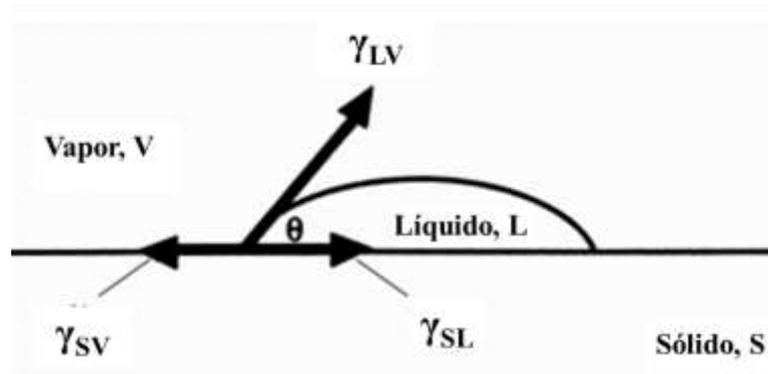


Figura 3.2-2 Forças de tensão superficial que agem quando uma gota de líquido molha uma superfície sólida (Adaptado de JACOBSON; HUMPSTON, 2005).

O molhamento do sólido pelo líquido pode ser avaliado através do ângulo de contato formado ( $\theta$ ) em equilíbrio, onde em condições de molhamento tem-se  $\theta < 90^\circ$  e em condições de não-molhamento  $\theta > 90^\circ$ , ou ainda pela relação de desigualdade entre as tensões superficiais, onde para  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$  ocorre molhamento enquanto que para  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL} < \gamma_{LV}$  o não-molhamento acontece (NASCIMENTO, 2001, JACOBSON; HUMPSTON, 2005).

Entretanto, para que ocorra a brasagem, o metal de adição precisa, não somente molhar o metal de base, mas também preencher completamente a folga em um curto espaço de tempo e, para fluir corretamente, o mesmo depende de leis que regem o fenômeno da atração por capilaridade (MACHADO, 1996).

A capilaridade é resultante da tensão superficial entre metal de base e de adição, fluxo ou atmosfera e o ângulo de contato formado entre os metais de base e de adição. Na prática, as características de fluxo do metal de adição também são influenciadas por considerações dinâmicas envolvendo viscosidade, pressão de vapor, gravidade e reações metalúrgicas entre os materiais. A ação capilar resulta no fenômeno onde a tensão superficial faz com que o metal de adição seja aspirado para a região de superfícies paralelas que serão unidas, conforme indicado na Figura 3.2-3.

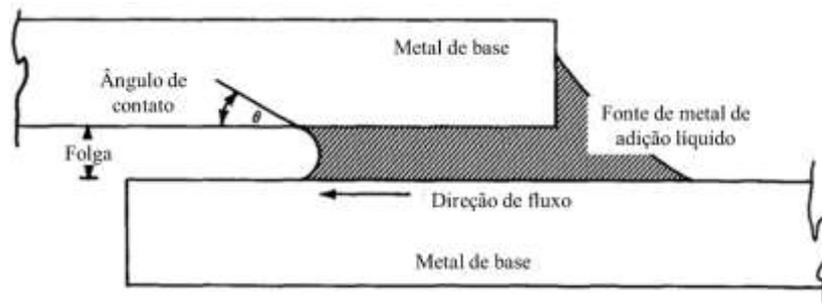


Figura 3.2-3 Representação esquemática de uma junta brasada (Brazing Handbook, 1991).

A brasabilidade de um material envolve ainda diferentes aspectos como: a escolha da folga ideal; o metal de adição que preencha a junta por capilaridade; o tipo de atmosfera ou fluxo; a temperatura e o tempo do processo de brasagem além de eventuais alterações que podem ocorrer no metal de base durante a brasagem (SANTOS et al, 2007). Os parâmetros mais relevantes ao presente trabalho serão discutidos a seguir.

Para a determinação da folga ideal, ensaios em cunha são realizados no conjunto a ser brasado, conforme Figura 3.2-4, onde as peças são separadas por espaçadores de espessuras conhecidas e o metal de adição disposto de forma a fornecer material suficiente para o total preenchimento da junta por capilaridade. Após a brasagem, a seção transversal da junta é analisada e os valores de folga ideal e máxima folga de brasagem são determinados conforme Figura 3.2-5.

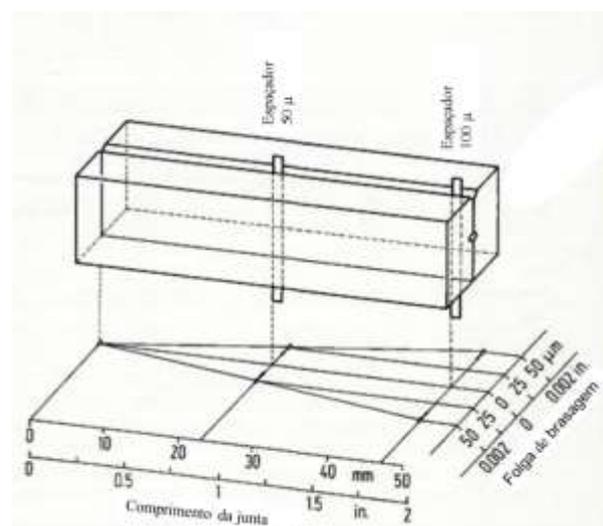


Figura 3.2-4 Ensaio em cunha para determinação da folga ideal. Adaptado de LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983.

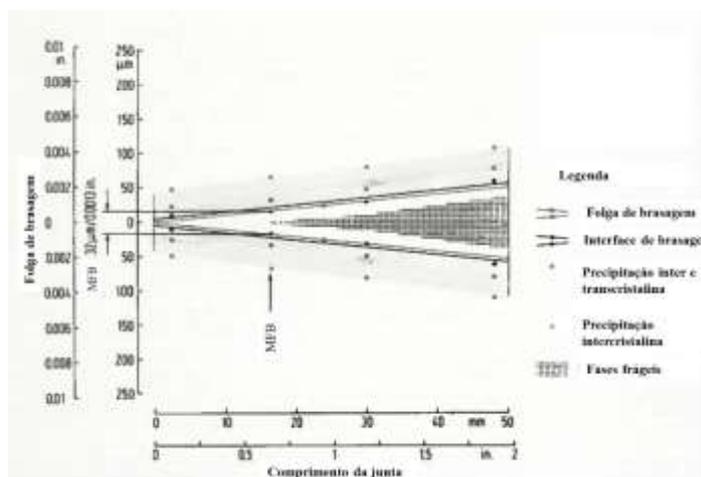


Figura 3.2-5 Determinação da folga ideal. Adaptado de LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983.

Segundo os autores LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983, folga ideal é definida como ausência de fases intermetálicas, sendo MFB a máxima folga de brasagem para determinadas condições de brasagem que não apresentam fases duras, como ilustrado na Figura 3.2-5. Já os autores SANTOS et al, 2007 e CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013 definem folga ideal como formação de solução sólida contínua na junta brasada e, caso ocorra a formação de intermetálicos no centro da junta, estes não são contínuos. O ponto onde o intermetálico no centro da junta está no formato contínuo determina o valor máximo da folga ideal e o valor mínimo é determinado onde o molhamento não se completou.

Durante a brasagem, tem-se ainda um fenômeno bastante conhecido e que já foi amplamente estudado por diversos autores, que é o aumento da espessura da zona brasada em relação à folga inicial imposta, como pode-se ver na Figura 3.2-5, onde a interface de brasagem é indicada como sendo mais larga do que a folga inicial de brasagem. Este fenômeno recebe o nome de erosão de brasagem e se dá devido a dissolução do metal de base pelo metal de adição, sendo função da diferença dos teores de elementos de liga entre o metal de adição e o metal de base, a temperatura *liquidus* do metal de adição e o tempo de brasagem (LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983, CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013).

Outro fator de extrema importância para a realização da brasagem é a escolha do metal de adição. Os principais aspectos a serem considerados são as propriedades deste, o design da

junta, as solicitações em serviço do componente, a composição do metal de base e os custos e disponibilidade da liga (WEINSTEIN; PEASLEE; MILLER, 2009).

Para os aços inoxidáveis, os metais de adição geralmente utilizados são à base de Ag, Cu e Ni. Entretanto, as ligas a base de Ag possuem baixa temperatura de brasagem, custos elevados e baixa resistência à corrosão. Já ligas à base de Cu possuem a vantagem do baixo custo do material, porém também apresentam baixa resistência à corrosão. Tais ligas são satisfatórias quando a vida exigida da junta a alta temperatura é curta, ou o ambiente não é muito agressivo.

A utilização de aços inoxidáveis para motores de aeronaves propiciou um desafio no desenvolvimento de metais de adição com resistência mecânica e resistência à corrosão adequadas para temperaturas superiores às obtidas pelos metais de adição até então disponíveis. As ligas de brasagem à base de Ni mostraram-se como excelentes alternativas na brasagem de aços inoxidáveis aplicados em temperaturas moderadas e ambientes corrosivos (SHEWARD; BELL, 1976, CHEN; SHIUE, 2012).

O documento de especificações da AWS A5.8/A5.8M:2004 é o mais recente e completo de ligas a base de níquel como metais de adição, nele constam informações sobre propriedades e aplicações para metais de adição específicos.

### 3.2.2 Brasagem a alta temperatura com ligas de Ni

As ligas de níquel têm sido amplamente utilizadas em indústrias de alta tecnologia principalmente para aços inoxidáveis devido suas propriedades e demonstraram ser capazes de produzir juntas de alto desempenho com excelente resistência à carga estática e dinâmica, bem como alta resistência à corrosão.

A estas ligas são adicionados teores de cromo com o intuito de melhorar a resistência a corrosão e também metaloides que funcionam como elementos depressores da temperatura de fusão da liga, tais como Si, B e P. Devido ao seu elevado teor de metalóides, a utilização destas ligas requer um controle ainda mais rigoroso dos parâmetros do processo, a fim de evitar a precipitação intermetálica e conseqüentemente a fragilidade da junta (SAKAMOTO et al , 1989, WU et al., 2001, SHEWARD; BELL, 1976, LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983, CHEN;

SHIUE, 2012, BUSCHINELLI; DUARTE; NOGOSEKE, 2005, WEINSTEIN; PEASLEE; MILLER, 2009, STRATFORD et al, 2011).

Estes materiais apresentam caráter frágil em seus estados cristalinos convencionais devido às suas composições complexas que são ricas em metalóides, não podendo ser produzidos em formas contínuas como folhas e fios, por exemplo, estando disponíveis somente na forma de pós e seus derivados. Porém a própria presença desses metaloides em concentração eutética ou próxima dela, promove a conversão dessas ligas em folhas amorfas dúcteis na solidificação ultrarrápida via *melt spinning*.

Estas folhas possuem homogeneidade química e de fase extremamente altas, maior capacidade de difusão e capilaridade do que o metal de adição cristalino e faixas estreitas de fusão e solidificação, no entanto, essas vantagens desaparecem quando o metal de adição funde durante a brasagem. Entretanto, pesquisas indicam que a alta resistência da junta e a boa molhabilidade são resultantes principalmente do fluxo livre do metal de adição amorfo, o qual reduz a contaminação por óxidos. A fita amorfa flui mais livremente após a fusão do que qualquer forma de pó (DECRISTOFARO; BOSE, 1986, RABINKIN, 2004, WEIYUAN; WENJIANG; TIANDONG, 2013).

### **Ligas Fosfídicas**

Ligas fosfídicas são ligas de adição à base de níquel para brasagem com adições de P como elemento depressor da temperatura de fusão, podem conter demais elementos químicos que contribuem para a diminuição da temperatura e/ou melhoram as propriedades da liga. Dentre as ligas para brasagem a alta temperatura, estas são as que possuem faixas de temperatura mais baixas.

De forma geral, o P tem efeito benéfico na fluidez e, conseqüentemente no molhamento da liga de adição, produzindo uma liga com boas propriedades de brasagem ao formar somente solução sólida austenítica rica em Ni. Entretanto, também forma compostos intermetálicos, que em quantidades consideráveis afeta a resistência mecânica da junta, tornando-a frágil e reativa.

Geralmente adicionado em teores que variam de 10 a 12%, presença de fósforo em grande quantidade pode propiciar a formação de fosfetos na camada brasada através da ligação

do fósforo com outros elementos de liga presentes tanto no metal de base quanto na própria liga de adição, tais como cromo e níquel (ZORC; KOSEC, 2000, SANTOS, et al., 2007, CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013, CENTENO, 2013).

A brasagem com liga fosfídica para condições de folga ideal produz uma junta com formação de fase austenítica rica em Ni contínua. Porém este tipo de liga apresenta valores muito baixos de máxima folga de brasagem, sendo da ordem de  $10\mu\text{m}$  ou inferior para a total ausência de intermetálicos (LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983), conforme Figura 3.2-6 a. De acordo com a proposta de outros autores apresenta valores relativamente altos de  $0,10\text{ mm}$  quando se considera a presença de intermetálicos em ilhas dispersas na fase austenítica de Ni como componentes de uma junta com folga ideal, não admitindo-se a presença desses de forma contínua (SANTOS et al, 2007).

Segundo os autores LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983, a utilização de tratamento térmico de difusão posterior não se mostra efetivo para a aumento desta reduzida folga máxima de brasagem, como pode-se ver na Figura 3.2-6 b, onde tratamentos térmicos a temperaturas de  $1000$  e  $1100^\circ\text{C}$  foram realizados por tempos de  $60$  e  $120$  minutos em amostra previamente brasada a  $1065^\circ\text{C}$  por  $10$  minutos com liga fosfídica contendo aproximadamente  $10\%$  de P.

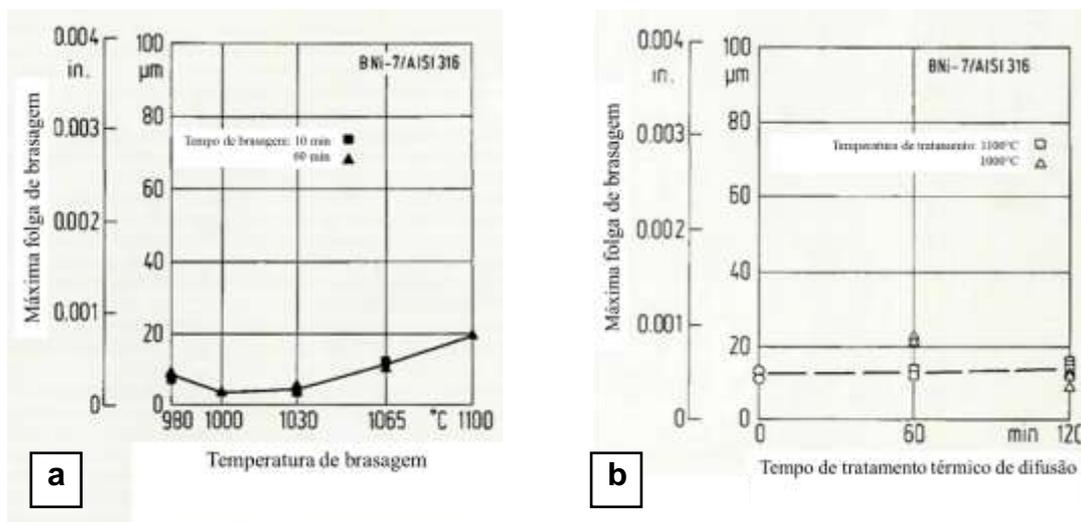


Figura 3.2-6 Máxima folga de brasagem para ligas fosfídicas (~10%P) (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico (Adaptado de LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983).

Já os autores CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI (2013) afirmam que maiores tempos de brasagem são capazes de modificar a morfologia dos precipitados intermetálicos devido ao maior tempo de difusão, conforme mostrado nas Figura 3.2-7, onde o precipitado passa de uma forma contínua formado no tempo de 12 minutos de brasagem (a) para uma morfologia em ilhas para o tempo de 32 minutos (b) para as condições de folga zero, temperatura de brasagem de 1100°C e liga contendo em média 10% de P.

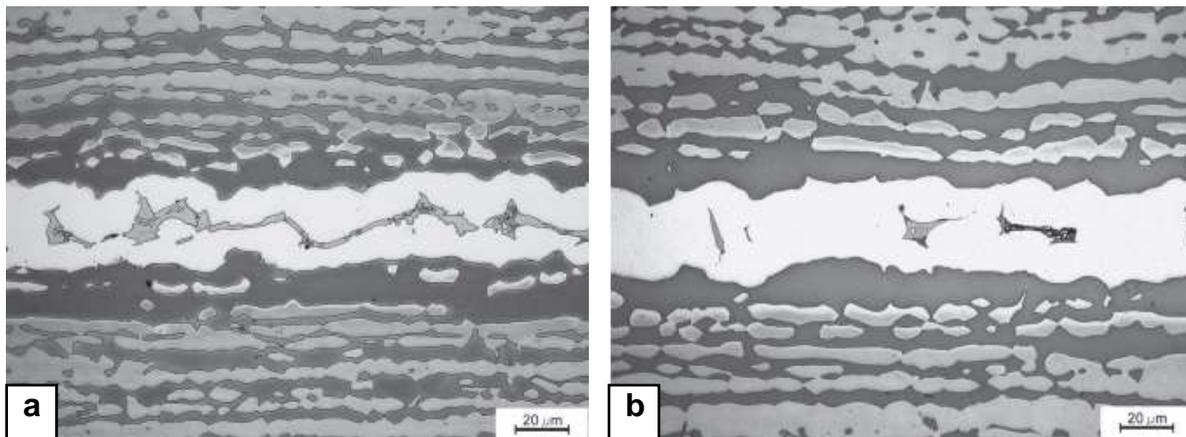


Figura 3.2-7 Morfologia dos precipitados intermetálicos formados na junta para (a) 12 minutos e (b) 32 minutos de brasagem (CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013).

### Ligas Borídicas e Silicídicas-Borídicas

As ligas borídicas possuem o boro como elemento principal para a diminuição da temperatura de fusão das ligas. Devido à alta difusividade deste elemento, cuidados especiais devem ser tomados para brasagem com ligas borídicas afim de evitar a formação de boretos ao utilizar este tipo de metal de adição (SHIUE; WU; HUNG, 2002, YUAN; KIM; KANG, 2009, YUAN et al, 2012).

O boro tem habilidade em conceder propriedades auto-fluxantes e possui alto poder depressor da temperatura *liquidus* da liga, pois quando combinado com o Ni tende a formar eutéticos com baixo ponto de fusão, porém a permanência destes na junta promove pontos de fragilidade e limitação da temperatura máxima de serviço. As adições de B sempre são menores que 5% (CENTENO, 2013).

Diversos estudos com metais de adição contendo B em sua composição descrevem a junta formada como sendo composta por zona brasada de fase austenítica de Ni com formação

$\text{Ni}_3\text{B}$  e boretos ricos em Cr, conforme Figura 3.2-8, tendendo a apresentar zona brasada composta unicamente de fase autenítica rica em Ni para maiores tempos de brasagem (3600 segundos a temperatura de 1090 °C).

Quando da utilização dessas ligas com metais de base com maior teor de N em sua composição, pode-se observar a formação de BN na interface de brasagem, como pode-se ver na Figura 3.2-8 a, apresentando aumento na proporção destes precipitados com o aumento do tempo de processamento (YUAN; KIM; KANG, 2009, YUAN; KANG; KIM, 2009, YUAN et al, 2012)

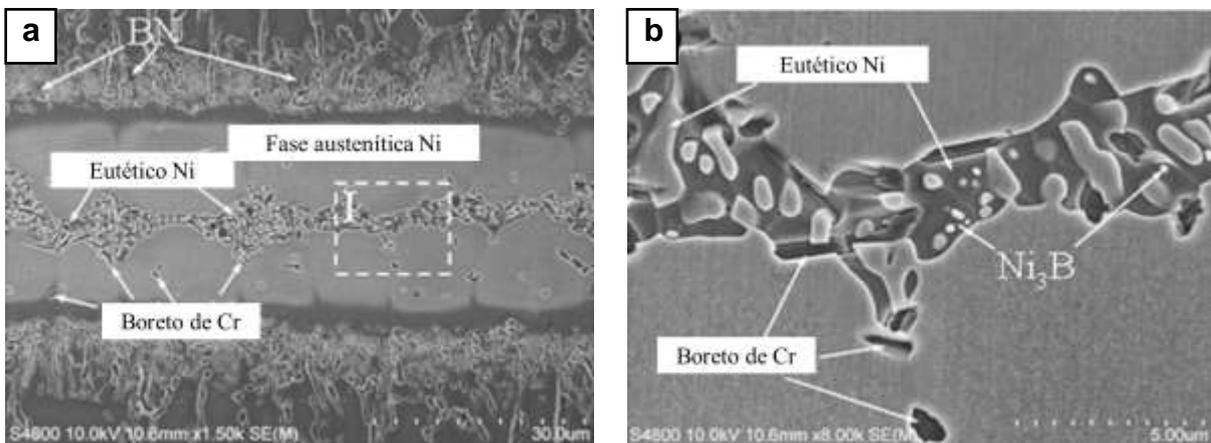


Figura 3.2-8 Morfologia típica de junta brasada com liga BNi-9 a 1070 °C por 300s (a) MEV e (b) Zona I ampliada (Adaptado de YUAN et al, 2012).

Os metais de adição de ligas a base de níquel silicídicas-borídicas possuem, além do B, o Si como elemento depressor da temperatura. Tendo sido considerado como um dos mais importantes depressores de temperatura durante o início do desenvolvimento das ligas a base de Ni, o Si também proporciona propriedades auto-fluxantes e em combinação com o B formam silicatos que dissolvem óxidos de Fe e Ni, tornando-se importante durante a utilização, já que a escória de B-Si age como fluxo, garantindo um melhor molhamento do metal de base pelo metal de adição.

O Si é geralmente utilizado em associação ao B, diminuindo o teor deste último e, conseqüentemente os efeitos prejudiciais do mesmo, pois por apresentar tamanho de átomo maior, a difusividade do Si é baixa, uma vez que se dá de forma substitucional, diferentemente do B (CENTENO, 2013).

Nas análises feitas com a ligas de níquel com adição de Si, Fe e B independentemente da quantidade de cromo (BNi-1 e BNi-2) há a formação de fase austenítica rica em Ni para condições de folga ideal. Porém para folgas não ideais há a formação de fase eutética e fases frágeis ao longo do centro da junta. Para teores de C e B mais elevados há formação de carboboretos na interface (SANTOS et al, 2007).

Os valores de folga ideal atribuídos a este tipo de liga são relativamente altos como pode-se notar pela Figura 3.2-9 para brasagem com liga BNi-2, onde varia de 30 até quase 100  $\mu\text{m}$  para brasagem entre 1010 a 1170°C por tempos entre 10 e 60 minutos (a) e atinge valores ainda mais elevados para aplicações de tratamento térmico posterior utilizando temperaturas de 1000 e 1100°C e tempos de 60 e 120 minutos (b).

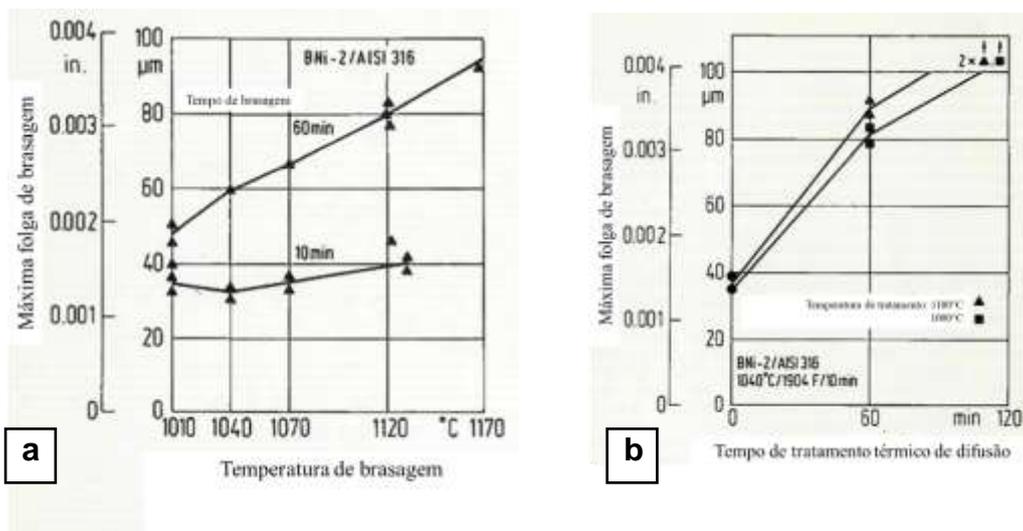


Figura 3.2-9 Máxima folga de brasagem para ligas silicídicas-borídicas (~5% Si). (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico (Adaptado de LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram utilizados como metais de base o aço inoxidável austenítico AISI 316L cedido pelo Labtucal/EMC/UFSC na forma de pentes e chapas com espessura de 3 mm, o aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101 cedido pela OUTOKUMPU STAINLESS AB (LDX 2101®) em chapas de 6 mm de espessura e os aços inoxidáveis *lean* duplex UNS S32304 e duplex UNS S32205 cedidos pela APERAM SOUTH AMERICA também na forma de chapas com 4 mm de espessura, cujas composições são dadas pela Tabela 4.1-1. As microestruturas no estado como recebido estão apresentadas na Figura 4.1-1, exceto para o AISI 316L.

Tabela 4.1-1 Composição química do aço inoxidável austenítico 316L e dos aços inoxidáveis *lean* duplex UNS S32205 e UNS S2304 e duplex UNS S32101 (conforme fabricante).

Aço inoxidável	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Outros
<b>316L</b>	0,03	2,0	0,8-1,0	0,045	0,03	16,5-18,5	10-13	2,0-2,5	0,11	
<b>S32205</b>	0,03	2,0	1,0	0,03	0,015	22 a 23	4,5 a 5,5	3,0 a 3,5	0,14 a 0,20	
<b>S32304</b>	0,03	2,0	1,0	0,035	0,015	22 a 24	3,5 a 5,5	0,1 a 0,6	0,05 a 0,2	Cu = 0,1 a 0,6
<b>S32101</b>	0,03	5,0				21,5	1,5	0,3	0,22	

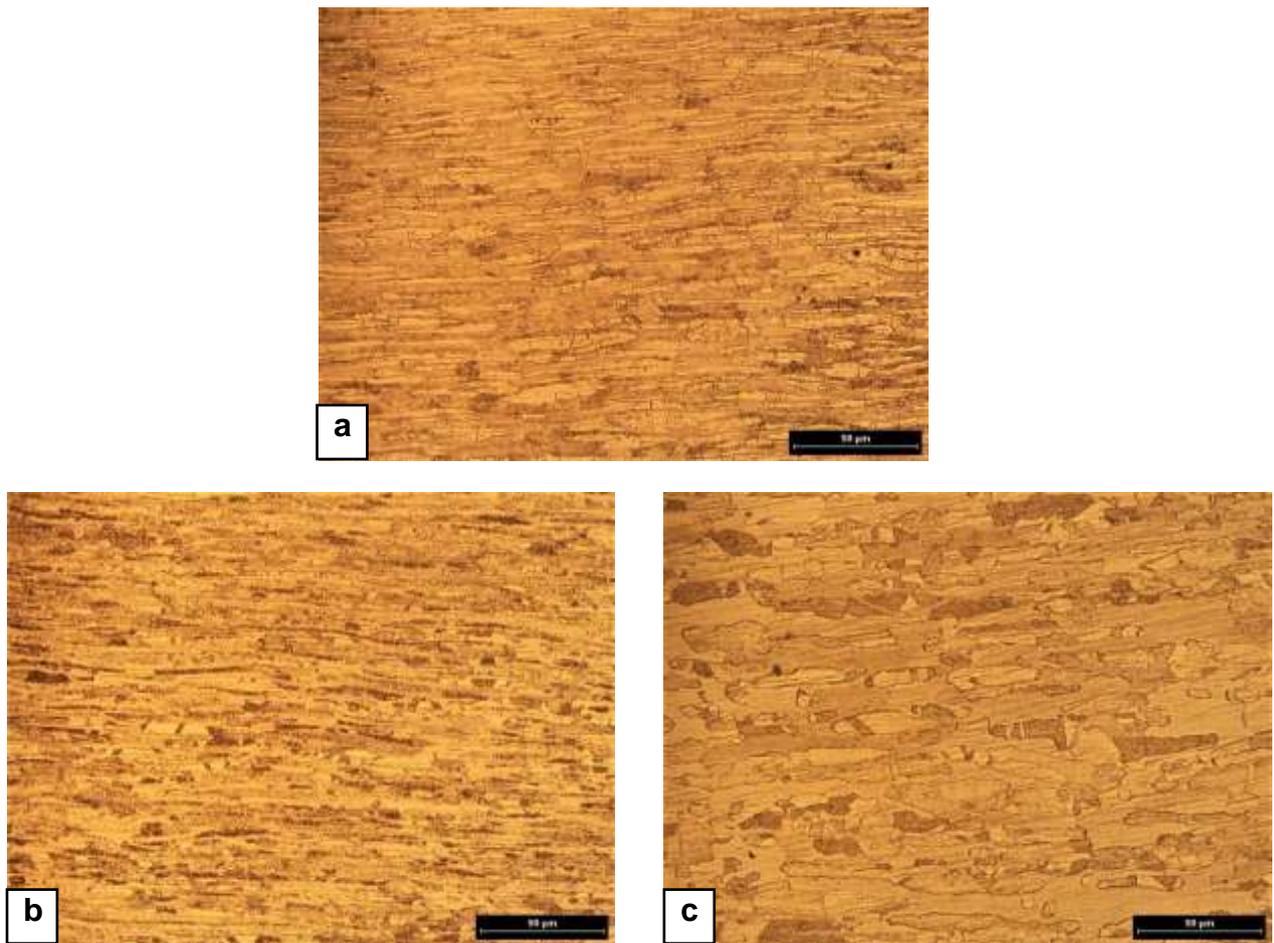


Figura 4.1-1 Micrografia dos aços inoxidáveis duplex como recebidos. (a) UNS S32205, (b) UNS S32304 e (c) UNS S32101. MO. 500X. Átque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Como metais de adição utilizou-se cinco diferentes tipos de fitas amorfas de ligas à base de níquel cedidas pela METGLAS®, INC. que possuem composições químicas conforme Tabela 4.1-2 e são divididas basicamente em fosfídicas, silicídicas-borídicas e borídica. Estas ligas são produzidas pelo método de fabricação *melt spinning* e apresentam espessuras muito finas que variam entre 25,4 µm e 50,8 µm.

Tabela 4.1-2 Composição das ligas amorfas a base de níquel (conforme fabricante).

	AWS	Cr	Fe	Si	C	B	P	Mo	Ni	Espessura (µm)
<b>Si-Fe-B</b>	<b>BNi-1a</b>	13	4,2	4,5	0,03	2,8	-		Rest.	50,8
<b>Silicídica Si-B</b>	<b>BNi-5b</b>	15	-	7,25	0,06	1,4	-		Rest.	25,4
<b>Fosfídica zero cromo</b>	<b>BNi-6</b>	-	-	-	0,1	-	11		Rest.	25,4
<b>Fosfídica alto cromo</b>	-----	21	<1	0,5	-	0,5	8	1	Rest.	50,8
<b>Borídica</b>	<b>BNi-9</b>	15,2	-	-	0,06	4	-	-	Rest.	38,3

As fitas amorfas de ligas a base de níquel possuem diferentes elementos de liga em sua composição com a função de baixar a temperatura de fusão das mesmas. A seguir, na Tabela 4.1-3, são apresentadas as temperaturas *solidus* e *liquidus* destes materiais, bem como as temperaturas de brasagens indicadas pelo fabricante das fitas.

Tabela 4.1-3 Temperaturas *solidus*, *liquidus* e de brasagem dos metais de adição (conforme fabricante).

AWS	Intervalo de Fusão (C°)		Temperatura de Brasagem (aprox.) (°C)
	Solidus	Liquidus	
BNi-1a	965	1103	1135
BNi-5b	1030	1126	1195
BNi-6	883	921	950
-----	878	990	1020
BNi-9	1048	1091	1120

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Preparação dos corpos de prova

O aço inoxidável austenítico AISI 316L foi cedido na forma de chapas e pentes polidos, conforme Figura 4.2-1 (a), não necessitando de preparação para os corpos de prova deste material. Em (b) está apresentada a configuração formada pelas peças para a fabricação dos trocadores de calor.

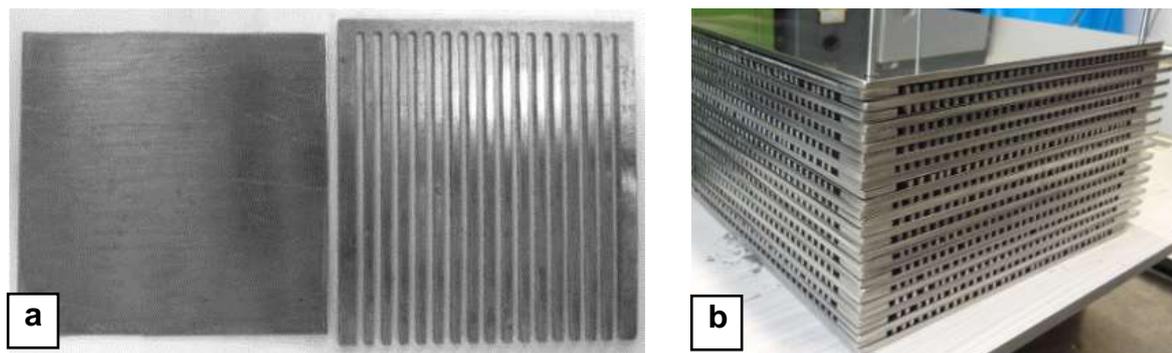


Figura 4.2-1 (a) Chapa e pente de aço inoxidável austenítico AISI 316L; (b) Núcleo dos trocadores de calor desenvolvidos pelo Labtucal/EMC/UFSC (Adaptado de MORTEAN, 2017).

Os aços inoxidáveis *lean* duplex e duplex padrão foram cortados em peças de aproximadamente  $30 \times 15 \text{ mm}^2$  e tiveram a superfície preparada posteriormente ao corte através de lixamento até granulometria 2000.

O aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101 também foi cortado em peças  $20 \times 15 \text{ mm}^2$  com chanfro na superfície a ser brasada para posterior ensaio em cunha, como será descrito no item de montagem dos corpos de prova. Para estas amostras em ensaio em cunha (dimensões  $30 \times 15$  e  $20 \times 15 \text{ mm}^2$ ) as superfícies não foram preparadas, sendo utilizadas após acabamento em fresa realizado como forma de minimizar distorções quanto à planeza do material, com as linhas da usinagem alinhadas na direção longitudinal da amostra (direção de brasagem) conforme indicam os autores SIGISMUND; LISON para preparação superficial.

Todos os materiais passaram ainda por etapa de limpeza em ultrassom imersos em acetona por 15 minutos antes de serem submetidos ao processamento de brasagem em forno à vácuo ou forno a plasma híbrido com atmosfera redutora.

#### 4.2.2 Montagem dos corpos de prova para brasagem

O aço inoxidável austenítico 316L foi utilizado na forma de chapas e pentes polidos de modo a formar, em conjunto, estrutura similar aos trocadores de calor desenvolvidos pelo Labtucal/EMC/UFSC, que atualmente são soldados por difusão no estado sólido (MORTEAN et al, 2016; MORTEAN, 2017), conforme Figura 4.2-2. Para este aço foram utilizadas somente as ligas silicídicas-borídicas BNi-1a e BNi5b.

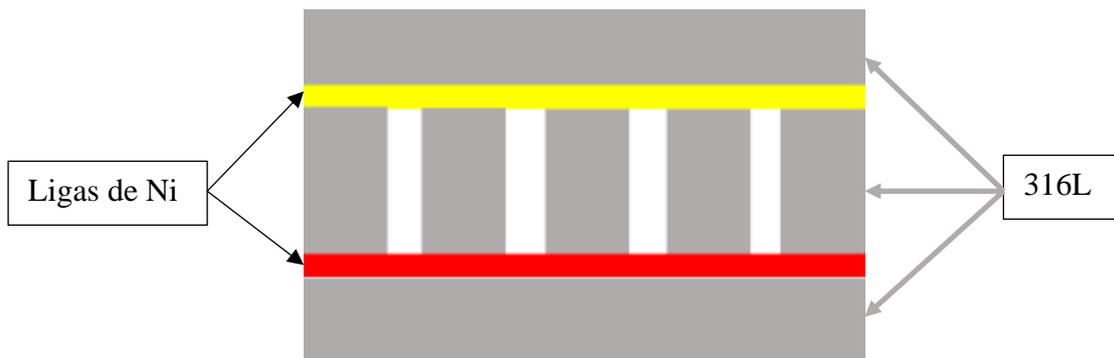


Figura 4.2-2 Desenho esquemático da montagem para brasagem do aço inoxidável austenítico 316L.

Já os corpos de prova dos aços inoxidáveis duplex, tanto os aços *lean* UNS S32101 e UNS S32304, quanto o padrão UNS S32205 de tamanho 30x15 mm<sup>2</sup> foram dispostos conforme Figura 4.2-3. Para cada tipo de aço duplex foram utilizados os cinco diferentes tipos de fitas amorfas de ligas à base de níquel, formando um corpo de prova para cada condição.



Figura 4.2-3 Desenho esquemático da montagem das amostras de aço inoxidável duplex para brasagem..

O aço UNS S32101 passou ainda pelo ensaio em cunha e teve sua montagem realizada conforme desenho esquemático apresentado na Figura 4.2-4, sendo a base composta por peças de 30x15 mm<sup>2</sup> e a parte superior de 20x15 mm<sup>2</sup>. Na peça superior foi inserido pequeno chanfro na geometria da amostra afim de facilitar o encaixe das fitas amorfas para preenchimento da junta durante a brasagem, utilizou-se ainda peso cerâmico como forma de manter o conjunto em posição, como pode ser visto em Figura 4.2-5.

Para formação da cunha deixou-se as peças em contato direto em uma das extremidades do corpo de prova, enquanto que na outra extremidade espaçadores de alumina com espessura de aproximadamente 70 μm e com cerca de 1 mm<sup>2</sup> de área foram posicionados para manter a

folga inicial constante e uniforme. Os espaçadores foram dispostos nas laterais dos corpos de prova de modo a deixar caminho livre para o preenchimento da junta.

As fitas amorfas de ligas à base de níquel foram recortadas e empilhadas (como indicado) em quantidade suficiente para preenchimento total do volume formado na cunha. Para este ensaio utilizou-se a liga fosfídica alto cromo com objetivo de avaliar a formação de fases frágeis em função da espessura da folga e posteriores tratamento térmicos.

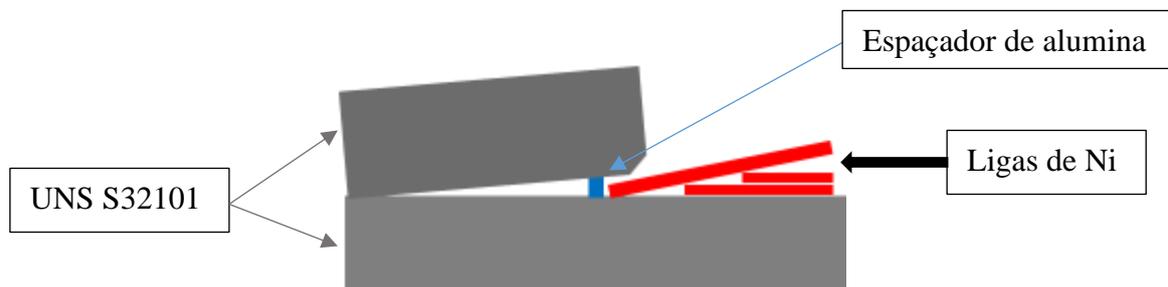


Figura 4.2-4 Desenho esquemático do ensaio em cunha



Figura 4.2-5 Montagem do ensaio em cunha com utilização de peso cerâmico.

### 4.2.3 Parâmetros de brasagem

Todos os ensaios de brasagem foram realizados no Laboratório de Materiais (LabMat) no Departamento de Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As brasagens para os corpos de prova representados pela Figura 4.2-3 foram realizadas em forno à vácuo ( $\sim 10^{-4}$  mbar) nas diferentes temperaturas e tempos citados a seguir.

Para as brasagens do aço austenítico 316L (Figura 4.2-2), do ensaio em cunha (Figura 4.2-4) e dos tratamentos térmicos posteriores utilizou-se o forno a plasma híbrido com atmosfera redutora de hidrogênio e pressão de 0,01 mbar (1 Pa) para as diferentes temperaturas e tempos estudados.

Observando-se a Tabela 4.1-3, e, levando-se em consideração a otimização da utilização do forno de brasagem, foram selecionadas três temperaturas distintas para o presente trabalho.

Para as ligas fosfídicas, que possuem temperatura de brasagem menores, foi utilizada a temperatura de 1020°C, uma vez que esta corresponde à temperatura de brasagem da liga fosfídica alto cromo e está acima do valor para a liga fosfídica zero cromo. Os tempos de brasagem para estas ligas foram de 30 minutos e 1 hora, com o seguinte ciclo:

- Rampa 1: 20°C até 900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min
- Patamar 1: 900°C → 10min
- Rampa 2: 900°C até 1020°C com taxa de aquecimento de 4°C/min
- Patamar 2: Temperatura de brasagem (1020°C) → tempo de brasagem (30 minutos ou 1 hora)
- Resfriamento livre em forno.

Já as ligas silicídicas-borídicas e borídica foram submetidas a duas temperaturas diferentes, primeiramente utilizou-se a temperatura de 1160°C por 30 minutos para os três tipos de ligas de alta temperatura de brasagem, pois este valor estaria acima dos valores correspondentes à temperatura de brasagem para a liga BNi-1a (Si-Fe-B) e para a liga BNi-9, além de ser maior que a temperatura *liquidus* da liga BNi-5b (Si-B).

- Rampa 1: 20°C até 950°C com taxa de aquecimento de 10°C/min
- Patamar 1: 950°C → 10min
- Rampa 2: 950°C até 1160°C com taxa de aquecimento de 4°C/min
- Patamar 2: Temperatura de brasagem (1160°C) → tempo de brasagem (30 minutos)
- Resfriamento livre em forno.

Em um segundo momento a temperatura das ligas silicídicas-borídicas e borídica foi limitada a 1100°C para tempos de 30 minutos e 1 hora de processamento, abaixo da temperatura indicada de brasagem, mas ainda assim muito próxima à temperatura *liquidus* dos materiais.

- Rampa 1: 20°C até 950°C com taxa de aquecimento de 10°C/min
- Patamar 1: 950°C → 10min
- Rampa 2: 950°C até 1100°C com taxa de aquecimento de 4°C/min
- Patamar 2: Temperatura de brasagem (1100°C) → tempo de brasagem (30 minutos ou 1 hora)
- Resfriamento livre em forno.

#### 4.2.4 Tratamento térmico após ensaio em cunha

Após a brasagem, quatro das cinco amostras do ensaio em cunha foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos no forno a plasma híbrido com atmosfera redutora de hidrogênio e pressão de 0,01 mbar (1 Pa) no Laboratório de Materiais (LabMat)/EMC/UFSC. Os parâmetros estão descritos a seguir:

- Tratada termicamente a 1000°C por 60 minutos
  - Rampa 1: 20°C até 900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min
  - Patamar 1: 900°C → 10min
  - Rampa 2: 900°C até 1000°C com taxa de aquecimento de 4°C/min
  - Patamar 2: 1000°C → 60 minutos
  - Resfriamento livre em forno.
- Tratada termicamente a 1000°C por 120 minutos
  - Rampa 1: 20°C até 900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min
  - Patamar 1: 900°C → 10min
  - Rampa 2: 900°C até 1000°C com taxa de aquecimento de 4°C/min
  - Patamar 2: 1000°C → 120 minutos
  - Resfriamento livre em forno.
- Tratada termicamente a 1200°C por 60 minutos
  - Rampa 1: 20°C até 950°C com taxa de aquecimento de 10°C/min
  - Patamar 1: 950°C → 10min
  - Rampa 2: 950°C até 1100°C com taxa de aquecimento de 4°C/min

- Patamar 2: 1100°C → 60 minutos
  - Resfriamento livre em forno.
- Tratada termicamente a 1000°C por 120 minutos
- Rampa 1: 20°C até 950°C com taxa de aquecimento de 10°C/min
  - Patamar 1: 950°C → 10min
  - Rampa 2: 950°C até 1100°C com taxa de aquecimento de 4°C/min
  - Patamar 2: 1100°C → 120 minutos
  - Resfriamento livre em forno.

#### 4.2.5 Preparação das amostras brasadas

Após o processo de brasagem, as amostras foram cortadas para análise da seção transversal. Em seguida, lixadas com lixas de carbetto de silício nas granulometrias de 150, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000 e polidas com solução de alumina em suspensão de 1 $\mu$  e 0,3 $\mu$ . A microestrutura foi revelada através de ataque químico em solução de 20g de ácido pícrico em 100 ml de ácido clorídrico ou Behara (50 ml de água destilada, 10 ml de HCl e 0,5 g de metabissulfito de potássio).

#### 4.2.6 Análise das amostras brasadas

As amostras tiveram suas seções transversais analisadas via microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Algumas regiões foram submetidas a ensaio de microdureza Vickers com carga de 25g com os procedimentos conforme norma (ASM Vol 8, 2000, ASTM E384, 2011). Utilizou-se ainda o programa de análise de imagens Image J para a medição da espessura da região brasada e crescimento de grão ferrítico.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo da brasagem com aço inoxidável austenítico AISI 316L com diferentes fitas amorfas de ligas à base de Ni

As brasagens do aço 316L foram realizadas com as ligas silicídicas-borídicas BNi-5b (Si-B) e BNi-1a (Si-Fe-B) com espessura de 25,4  $\mu\text{m}$  e 50,8  $\mu\text{m}$ , respectivamente, conforme Figura 4.2-2 à temperatura de 1160°C por 30 minutos.

#### 5.1.1 Brasagem do aço AISI 316L com liga silicídica-borídica (Si-Fe-B) BNi-1a

A liga BNi-1a (Si-Fe-B) possui como elementos de liga, além de Si (4,5%) e B (2,8%) que tem como objetivo principal a diminuição da temperatura de fusão, também os elementos Fe (4,2%) e Cr (13%) este último com o intuito de diminuir o gradiente de composição entre os materiais, metal de base e metal de adição e ainda garantir a resistência à corrosão do conjunto formado após brasagem.

A temperatura de brasagem indicada pelo fabricante (Metglas®) é de 1135°C, com temperatura *liquidus* de 1103°C, porém, como forma de otimização do uso do forno, a amostra foi brasada à 1160°C por 30 minutos.

Conforme Figura 5.1-1 pode-se observar que, embora tenha ocorrido molhamento pelo metal de adição, somente um dos dentes do pente (c) apresentou preenchimento da folga. O não preenchimento dos demais dentes deve-se ao fato de tanto a chapa quanto o pente não apresentarem planeza adequada, uma vez que os mesmos estavam visivelmente abaulados antes do processamento e, conseqüentemente, haver excessiva folga inicial da junta.

Nota-se ainda, que o dente (c) não apresentou junta integralmente preenchida, apesar da boa molhabilidade pelo metal de adição, devido ao canto arredondado (destacado em c) e

consequente alargamento local da folga, que necessitaria de maior quantidade de material para completo preenchimento.

Em todas as junções verifica-se uma ZAB (zona afetada pela brasagem) caracterizada por uma faixa com grande refino de grão do aço inoxidável austenítico 316L nas regiões molhadas pelo metal de adição, sendo mostrada em maior detalhe na Figura 5.1-2 via análise por microscopia óptica e na Figura 5.1-3 em análise via MEV/FEG.

Além disso é visível a precipitação tanto trans como intergranular, nos detalhes das imagens (c) e (d) da Figura 5.1-3, fenômeno que é tipicamente reportado para a ZAB com metais de adição contendo boro (SANTOS, 2007; YUAN; KANG; KIM, M.B, 2009; YUAN; KIM.; KANG, 2009, YUAN et. al., 2012).

A espessura da fita amorfa escolhida é de 50,8  $\mu\text{m}$ , este valor está entre os valores indicados para folga máxima de brasagem para a faixa de temperatura utilizada em tempos que variam de 10 a 60 minutos de processamento para liga similar (BNi-2) estudada por LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983, conforme observa-se na Figura 3.2-9 a.

Quanto ao refino de grão austenítico numa faixa da ordem de 60  $\mu\text{m}$ , admite-se seja resultado da alteração da relação  $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$  nessa zona do metal de base. Apesar do elevado gradiente de composição química entre a liga BNi1-a e o aço 316L (Tabela 4.1-1 e Tabela 4.1-2) seria desprezível o efeito dos elementos Ni e Si, face ao seu baixíssimo coeficiente de difusão ( $D \approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Admite-se assim, que a reação alfa-gama na temperatura de brasagem, seja efeito da ação ferritizante do elemento boro. Uma estimativa do percurso médio de difusão desse átomo intersticial, para  $D \geq 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  sustenta essa hipótese. Ou seja, utilizando-se um coeficiente de difusão médio para o B ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), calcula-se que no tempo de brasagem (30 minutos) o caminho médio percorrido pelo B é de cerca de 1340  $\mu\text{m}$  (1,34 mm). Já para os elementos como Ni e Si ( $D \approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) o deslocamento é da ordem de 1,34  $\mu\text{m}$  (FOLKHARD, 1988).

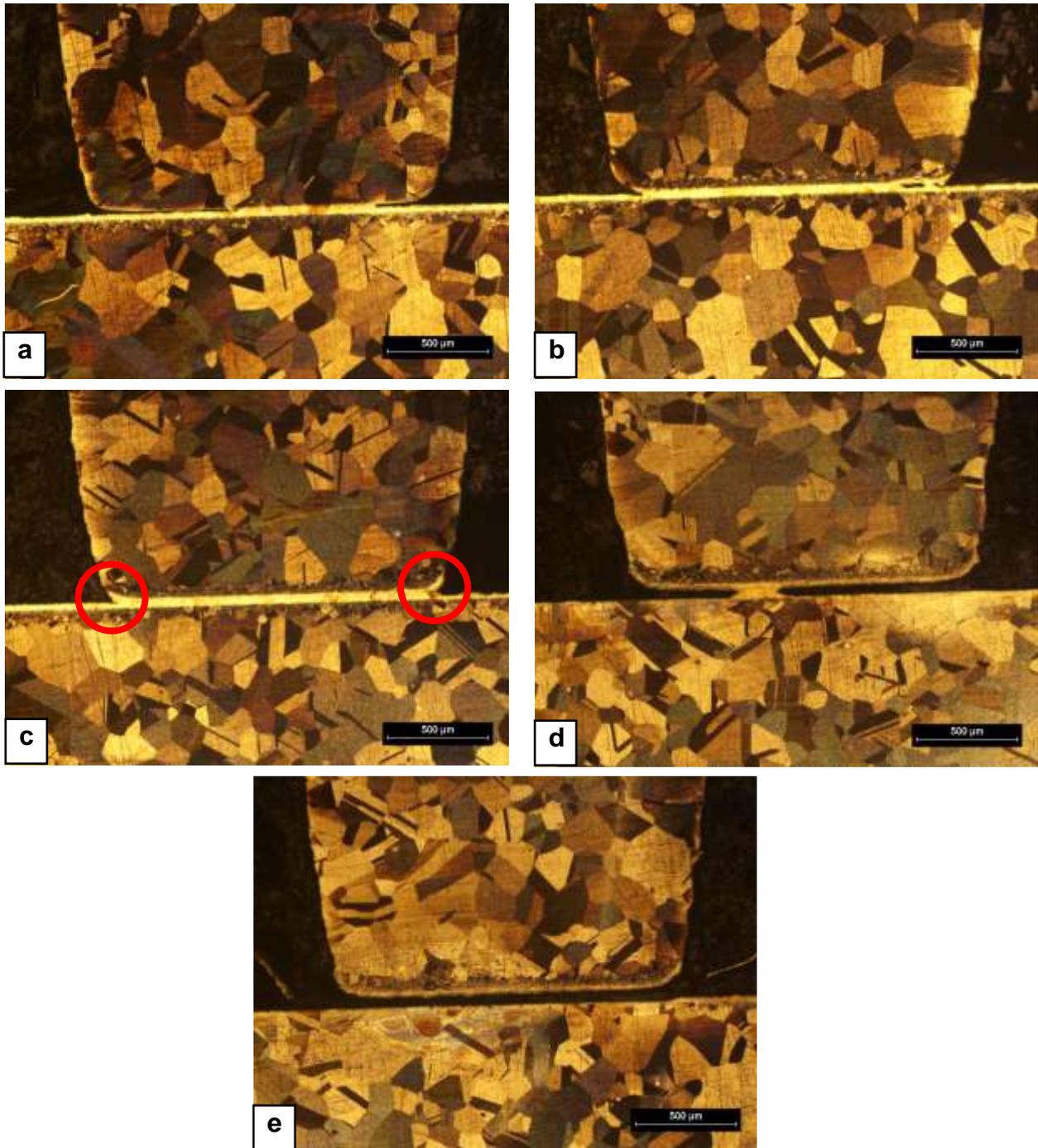


Figura 5.1-1 Aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-1a (Si-Fe-B). Aumento de 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

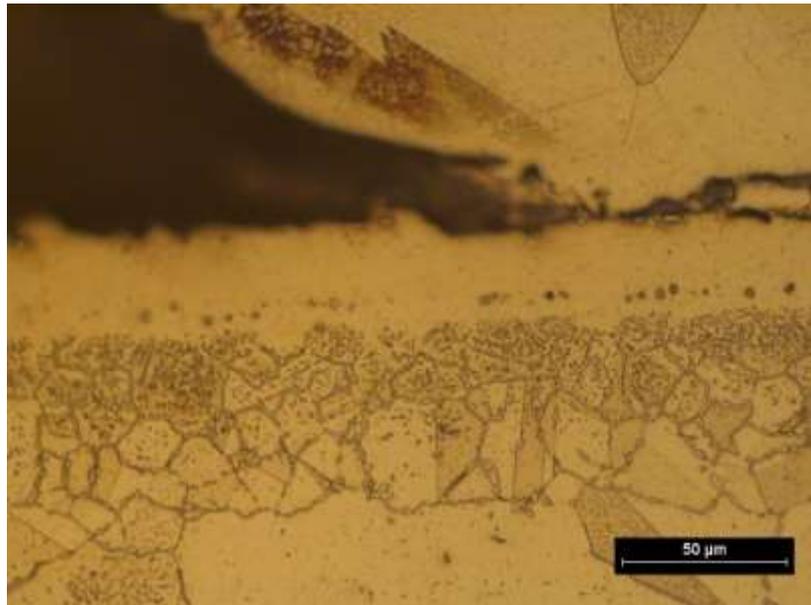


Figura 5.1-2 Detalhe do aço austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-1a (Si-Fe-B). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

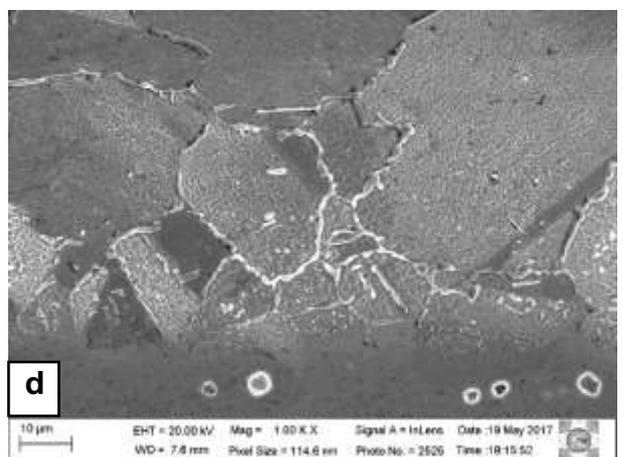
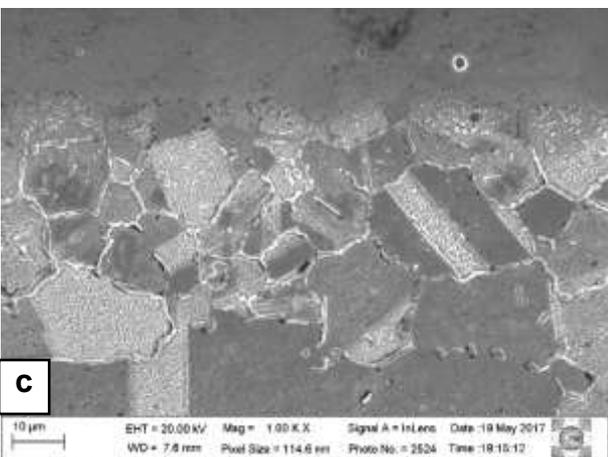
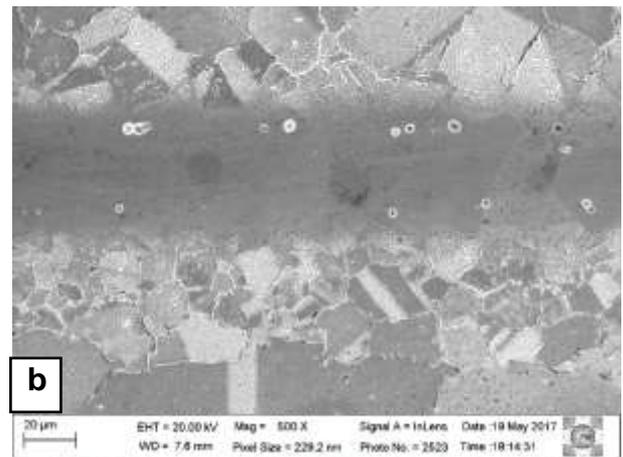
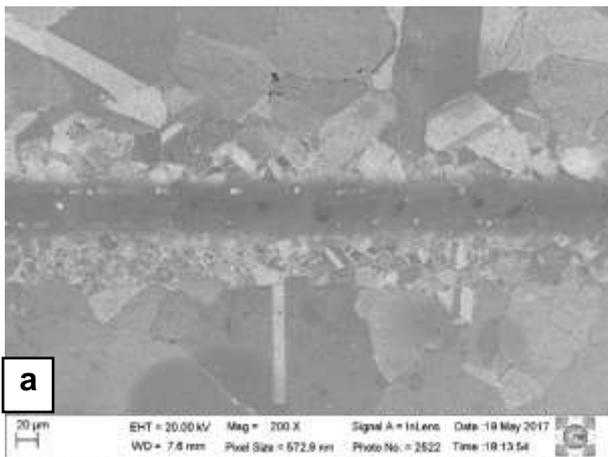


Figura 5.1-3 MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-1a (Si-Fe-B). Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Na Figura 5.1-4 observa-se a região de refino de grão austenítico e precipitação inter e transgranular via MEV/FEG. A mesma foi submetida à análise de EDS em três diferentes pontos conforme assinalado (A, B e C) e os resultados obtidos apresentados na Tabela 5.1-1.

Percebe-se que nos precipitados intergranulares analisados há presença de elementos de liga provenientes principalmente do metal de base, tais como Cr, Mn e Mo, e conseqüentemente o empobrecimento desse aço, deixando-o susceptível, por exemplo, à corrosão devido ao baixo teor de Cr encontrado na análise do ponto C (grão austenítico do aço 316L).

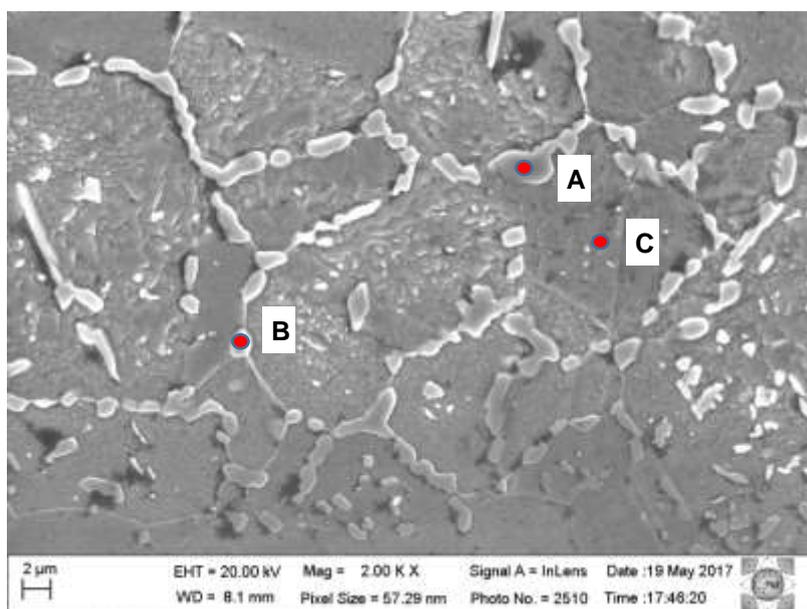


Figura 5.1-4 EDS via MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga. BNi-1a (Si-Fe-B). Ponto A – Precipitado intergranular, Ponto B – Precipitado intergranular e Ponto C – Grão austenítico. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Tabela 5.1-1 EDS via MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L com liga. BNi-1a (Si-Fe-B). Ponto A – Precipitado intergranular, Ponto B – Precipitado intergranular e Ponto C – Grão austenítico.

Ponto	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
A	0,01	41,9	1,73	30,41	0,61	2,73
B	0,13	27,1	0,98	41,31	4,17	2,29
C	0,42	10,76	0,22	51,68	7,73	1,74

### 5.1.2 Brasagem do aço AISI 316L com liga silicídica-borídica (Si-B) BNi-5b

A liga BNi-5b possui Si (7,25%) e um teor mais baixo de B (1,4) como elementos de liga depressores da temperatura de fusão, levando a temperatura de brasagem a 1195°C, conforme indicada pelo fabricante (Metglas®). Entretanto, como forma de otimização do uso do forno à vácuo, os ensaios foram realizados a temperatura mais baixa (1160°C) por 30 minutos, mas ainda assim, acima da temperatura *liquidus* da liga.

Pode-se ver na Figura 5.1-5 que a molhabilidade da liga é boa e apresenta preenchimento para todos os dentes do pente brasado, entretanto as juntas não são completamente preenchidas em razão dos cantos arredondados apresentados pelo material (conforme destacado), que alarga localmente a folga e demanda maior quantidade de metal de adição para o completo preenchimento.

Nota-se também que a ZB é composta de fase clara homogênea indicando solução sólida da fase CFC rica em Ni, conforme literatura (CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013, SANTOS et al, 2007, YUAN; KIM; KANG, 2009, YUAN et al, 2012, CHEN; SHIUE, 2012). Há ainda a presença de intermetálicos contínuos no centro da junta (c) devido à falta de planeza adequada e, conseqüentemente, folga elevada (~65 µm). Conforme estudo dos autores LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983 para liga similar (BNi-2) à utilizada neste conjunto, a folga ideal máxima acima é de 20 µm para tempos de brasagem de 10 minutos e, valores ainda maiores para tempos mais elevados de processamento, como pode-se ver na Figura 3.2-9 a. Porém para 1160°C/30' pode-se estimar que o valor de aproximadamente 65 µm esteja acima da folga máxima de brasagem. Este fato é mostrado em detalhe na Figura 5.1-6, onde nota-se também que, assim como observado para a liga BNi-1a (Si-Fe-B), o refino de grão austenítico está presente na ZAB para a liga BNi-5b (Si-B), porém em menor grau e extensão e admite-se que seja devido a menor quantidade de boro presente nesta liga.

A seguir a ZB com precipitado intermetálico contínuo foi analisada via MEV/FEG e EDS em duas regiões distintas conforme mostram a Figura 5.1-7 e a Tabela 5.1-2, onde pode-se notar que o ponto A apresenta elevados teores, principalmente de Ni e Si e o ponto B de Si, Cr, Fe e Ni. Segundo literatura (SANTOS, 2007; YUAN; KANG; KIM, M.B, 2009), ligas silicídicas-borídicas apresentam componentes do tipo Ni<sub>3</sub>Si e Ni<sub>3</sub>B em matriz de Ni rica em Cr, Si e/ou B, elementos difundidos e/ou segregados durante a solidificação. Devido à limitação do

equipamento em detectar elementos leves, não se tem como estimar a quantidade de boro afim de determinar especificamente o precipitado.

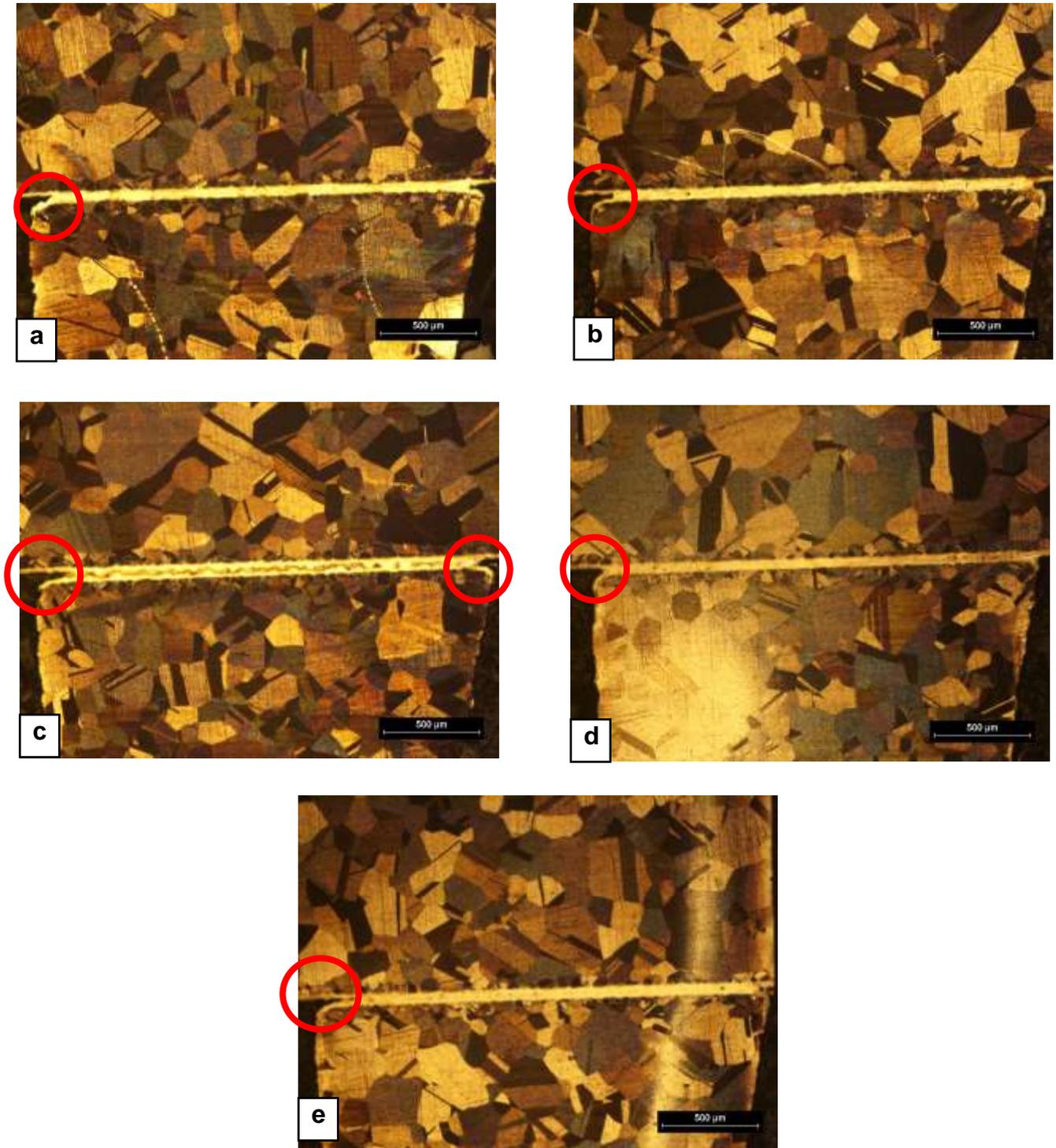


Figura 5.1-5 Aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-5b (Si-B). Aumento de 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

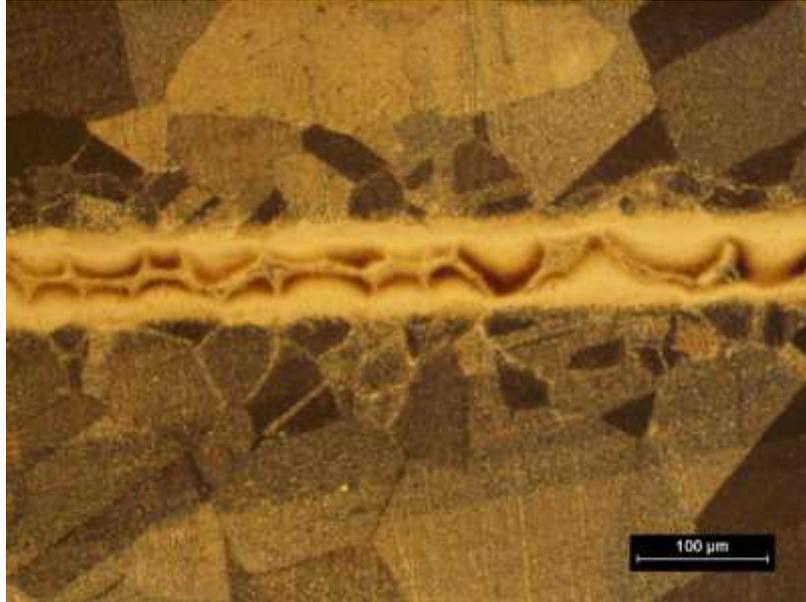


Figura 5.1-6 Detalhe da formação de intermetálicos na zona brasada à 1160°C por 30 minutos, refino de grão e precipitação do aço inoxidável austenítico 316L com liga BNi-5b (Si-B). Aumento 200X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

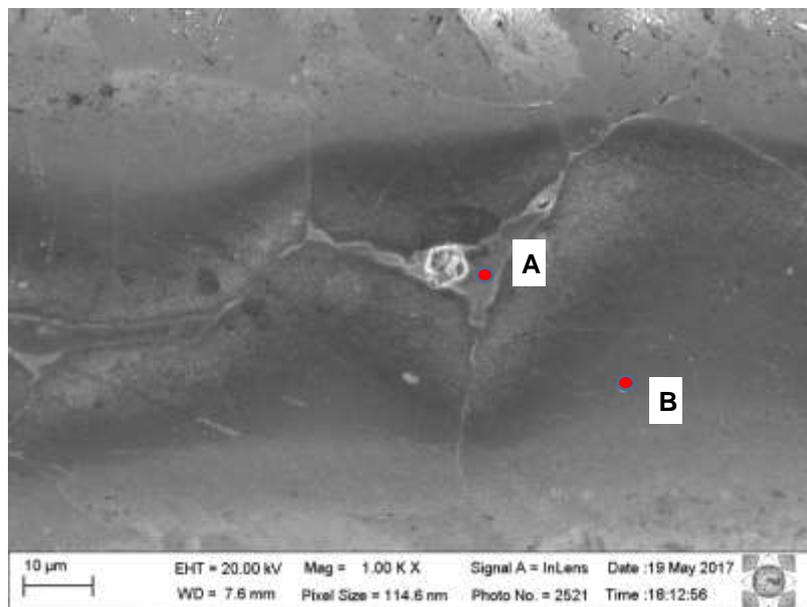


Figura 5.1-7 EDS via MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-5b (Si-B). Ponto A – Precipitado intermetálico contínuo e Ponto B – matriz da zona brasada. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

*Tabela 5.1-2 EDS via MEV/FEG do aço inoxidável austenítico 316L com liga BNi-5b (Si-B). Ponto A – Precipitado intermetálico contínuo e Ponto B – matriz da zona brasada.*

<b>Ponto</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>A</b>	11	0,32	4,34	0,42	3.39	52,8
<b>B</b>	3,97	0,19	12	0,67	14,55	42,94

Para a liga BNi-5b (Si-B) realizou-se processamento com aplicação de um peso sobre a junta, acarretando uma pressão de aproximadamente 3,2 MPa. As chapas e pentes foram submetidos às mesmas condições de brasagem (1160°C por 30 minutos) e os resultados via microscopia óptica são apresentados na Figura 5.1-8. Nota-se que a brasagem apresentou preenchimento satisfatório para todos os dentes do pente, não indicando formação de precipitados intermetálicos na junta brasada, uma vez que a folga da junta se manteve constante, não atingindo valores acima da folga ideal de brasagem.

Percebe-se também que a aplicação de pressão no conjunto resulta em significativa melhora quanto ao preenchimento da junta, uma vez a ZB apresenta-se mais uniforme na distribuição do metal de adição nas extremidades, proveniente da minimização dos efeitos dos cantos arredondados conforme observado na condição sem pressão.

Conforme Figura 5.1-9, pode-se ver que esta configuração continua apresentando refino de grão austenítico, bem como precipitados trans e intergranulares como na configuração sem aplicação de pressão, porém ainda em menor grau e quantidade quando comparado à brasagem realizada com liga BNi-1a (Si-Fe-B).

A análise dos precipitados inter e transgranulares encontrados na ZAB foi realizada via técnica de EBSD e é apresentada na Figura 5.1-10. Juntamente à análise está a legenda das cores utilizadas para identificar cada componente presente no material segundo padrão de difração utilizado como referência. Pode-se ver que a microestrutura é austenítica em sua maioria e que os precipitados foram identificados como sendo boretos de cromo do tipo Cr<sub>2</sub>B, corroborando para os indícios da alta taxa de difusão de boro para a ZAB.

Nota-se ainda pequena quantidade de Fe- $\alpha$  no contorno de grão austenítico (vermelho), proveniente da transformação a alta temperatura da austenita em ferrita delta que durante o resfriamento permaneceu na forma ferrítica. A mesma encontra-se na ZAB, bem próxima da ZB e, portanto, mais rica em B que difundiu do metal de adição.

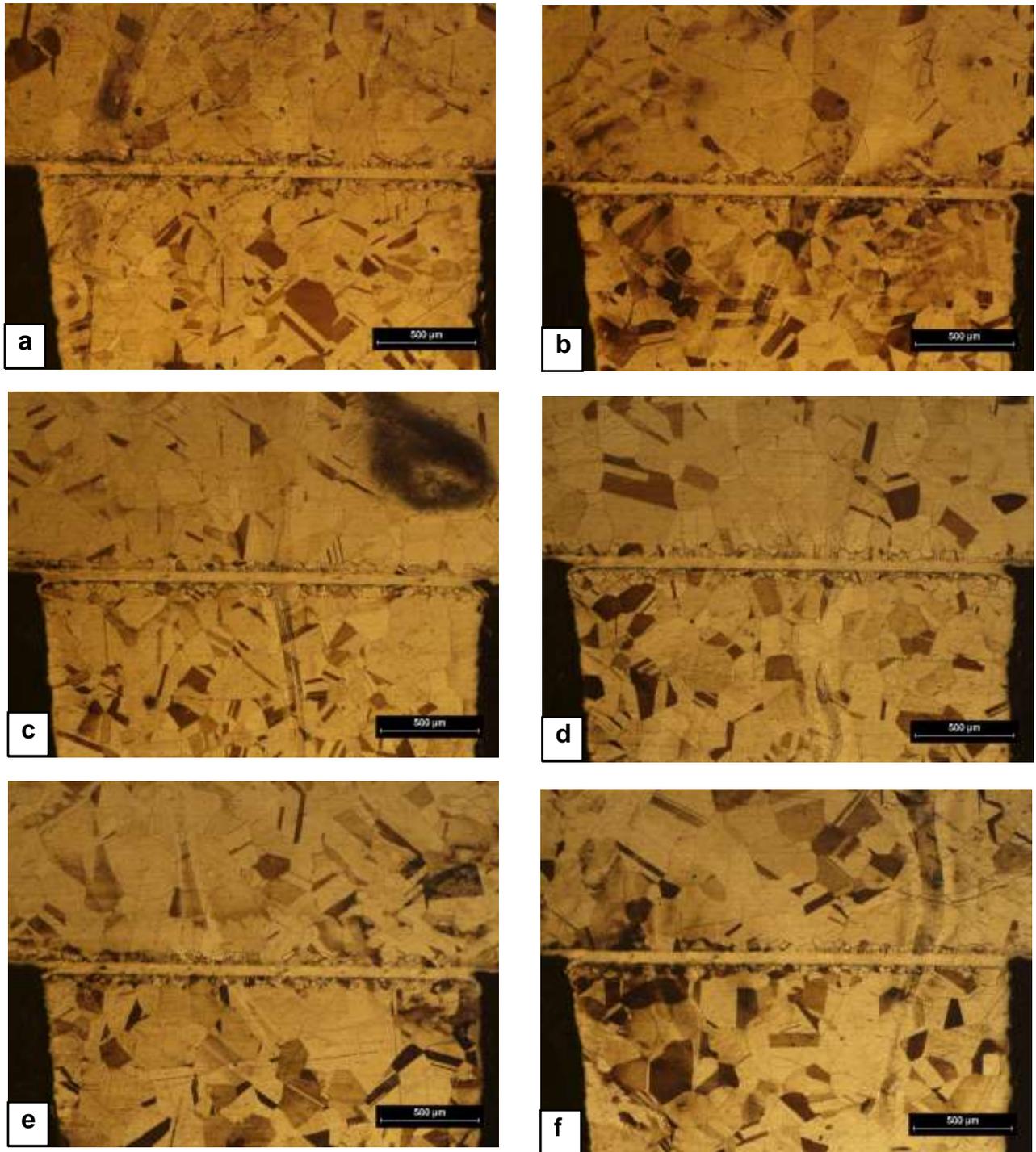


Figura 5.1-8 Aço inoxidável austenítico 316L brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-5b (Si-B). Aumento de 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

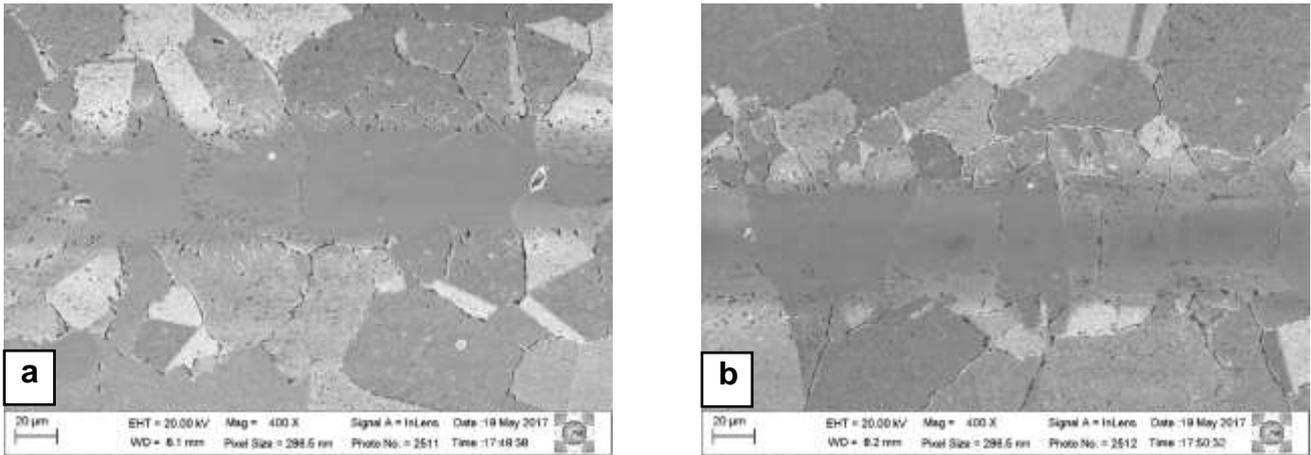


Figura 5.1-9 MEV/FEG do pente brasado à 1160°C por 30 minutos com liga BNi-5b (Si-B). Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

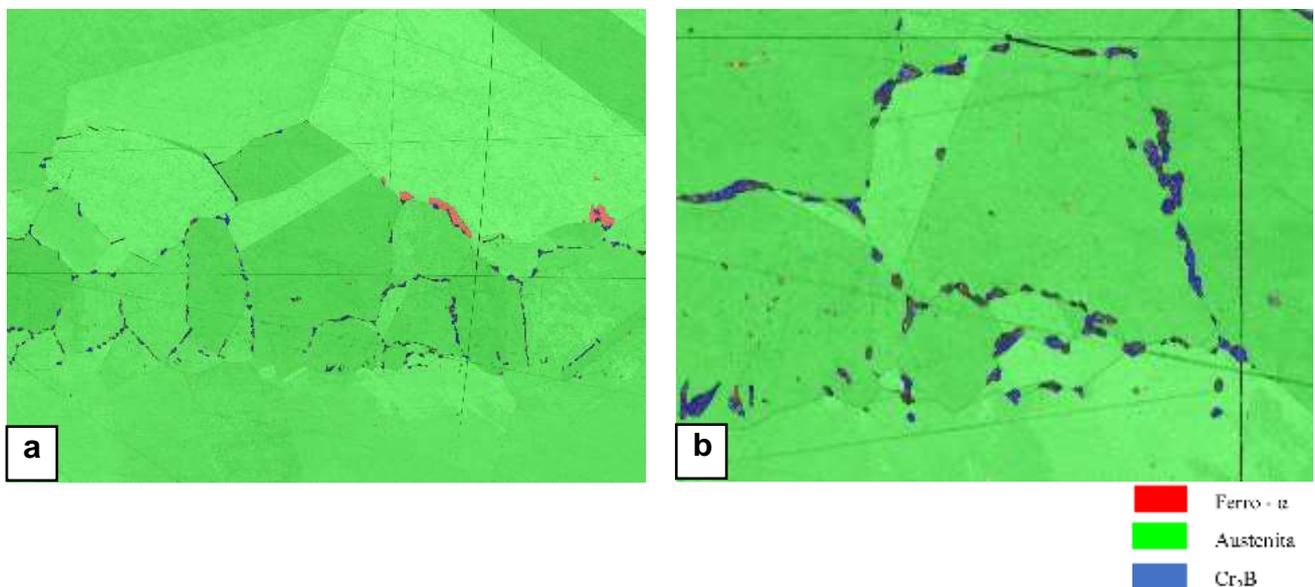


Figura 5.1-10 Análise via EBSD da ZAB do aço 316L brasado com liga BNi-5b (Si-B) a 1160°C por 30 minutos. Aumento 500X (a) e 2000X (b)

Dados os resultados encontrados, pode-se afirmar que, dentre os dois tipos de ligas silicídicas-borídicas utilizadas, o melhor metal de adição empregado na brasagem do aço inoxidável austenítico AISI 316L foi o BNi-5b (Si-B), que apresentou melhor preenchimento da junta brasada e, por possuir menor teor de B em sua composição, apresenta menor ZAB.

Já em relação à utilização de pressão de brasagem, nota-se claramente que o processamento teve significativa melhora quanto ao preenchimento da junta na condição em que foi aplicada pressão sobre o conjunto, não sendo, entretanto satisfatório, porém, admite-se que uma pressão mais elevada contribuiria nesse sentido.

## 5.2 Estudo da brasagem do aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 com diferentes fitas amorfas de ligas à base de Ni

Cada vez mais, os aços inoxidáveis duplex tem substituído os aços inoxidáveis austeníticos em aplicações onde são requeridas boas resistência mecânica e à corrosão. Neste subcapítulo, o aço inoxidável duplex padrão foi estudado na aplicação de brasagem com ligas de adição à base de níquel.

O aço duplex padrão empregado neste estudo possui maior teor de Cr e Mo e menor de Ni em comparação ao austenítico 316L, apresentando microestrutura bifásica de proporções similares de ferrita e austenita.

As brasagens foram realizadas com os cinco diferentes tipos de liga de adição à base de níquel: fosfídicas (alto e zero Cr), silicídicas-borídicas (Si-Fe-B e Si-B) e borídica.

### 5.2.1 Brasagem com liga fosfídica zero cromo (BNi-6).

A liga BNi-6 possui o fósforo (11% em peso) como elemento de liga depressor da temperatura de fusão, sendo possível a brasagem com temperatura a partir de 950°C, conforme indicado pelo fabricante (Metglas®). Assim, como forma de otimização do uso do forno à vácuo, os ensaios foram realizados à temperatura de 1020°C e conduzidos por tempos de 30 minutos e 1 hora.

Na Figura 5.2-1 o metal de base é caracterizado por fase clara correspondendo à ferrita e escura à austenita, devido ao tipo de ataque utilizado, em microestrutura bandeada característica do processo de laminação ao qual o material foi submetido no processo de fabricação. Pode-se ver que, para ambos os tempos, a microestrutura do metal de base não apresenta alterações quanto à proporção de fases após as condições de tempo e temperatura as quais foram submetidas as amostras, apresentando somente pequeno coalescimento de ambas, resultando em modificação da morfologia das fases.

Nota-se ainda excelente molhamento pelo metal de adição, com total preenchimento da junta, resultando em uma ZB composta de solução sólida da fase CFC rica em Ni com a presença de intermetálicos dispersos ao longo de toda a junta, provenientes da precipitação do fósforo presente no metal de adição, resultando na formação de fosfetos, que são compostos

bastante frágeis. Este tipo de liga já foi estudado por alguns autores na brasagem de aços inoxidáveis austeníticos e a presença de fosfetos é citada por LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983 como sendo resultante de folgas não ideais. Os referidos autores citam que, para este tipo de liga, a folga ideal é abaixo de 10  $\mu\text{m}$ , ou seja, para uma fita de metal de adição com espessura de 25  $\mu\text{m}$ , como aqui utilizada, é de se esperar que haja a presença dos precipitados citados.

Pode-se ver também que a ZAB é pequena e definida pela região mais escura (ataque mais forte), onde não há precipitação.

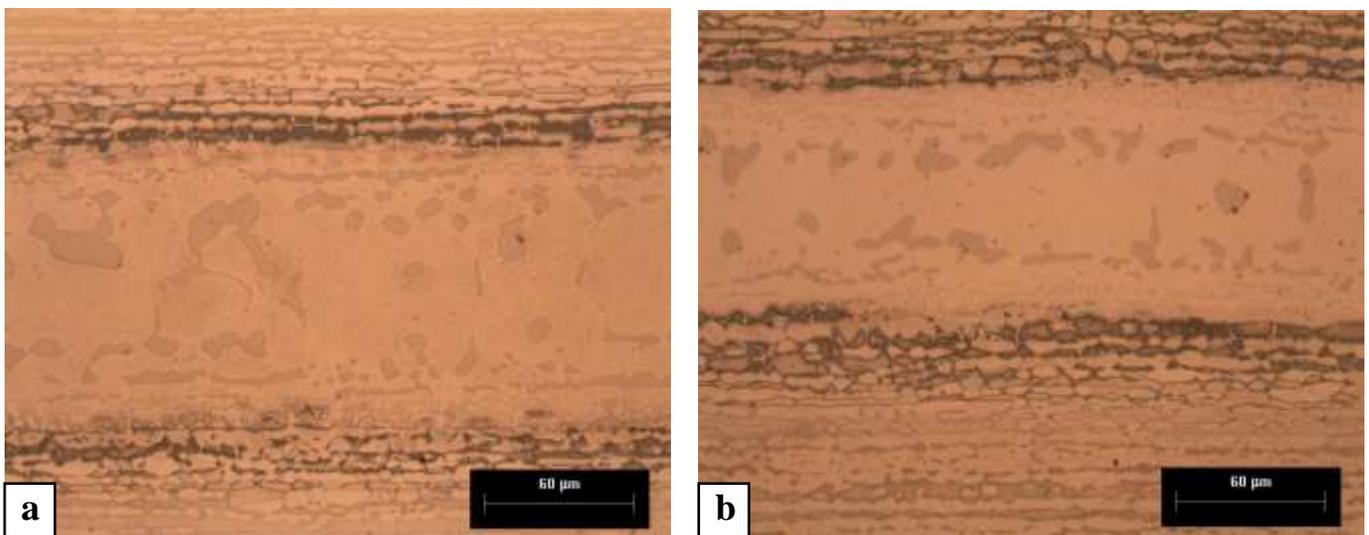


Figura 5.2-1 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado a 1020°C com BNi-6 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Utilizando-se o recurso do programa Image J de análise de imagens pode-se medir a espessura da zona brasada obtida após os materiais serem submetidos ao processamento.

Na Tabela 5.2-1 são apresentados os valores referentes às espessuras medidas das ZBs para a fita fosfídica BNi-6 com espessura de 25,4  $\mu\text{m}$ . Nota-se que a erosão de brasagem atinge valores de quatro vezes o valor da espessura da liga, resultado do alto gradiente de composição química presente entre os materiais brasados que promove a difusão dos elementos de liga. O tempo de brasagem não apresentou influencia na extensão do fenômeno, uma vez que a espessura se manteve praticamente constante.

Este aumento da espessura da zona brasada em relação à folga inicial já é um fenômeno conhecido e estudado por diversos autores há bastante tempo, como pode-se observar em

LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983, que na determinação da folga ideal de brasagem mostra distintas regiões conforme pode-se ver na Figura 3.2-5, onde a interface de brasagem é mais larga do que a folga inicial. Já CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013 descrevem e denominam esse fato como sendo o fenômeno de erosão de brasagem, que é gerado pela dissolução do metal de base pelo metal de adição, sendo função da diferença dos teores de elementos de liga entre o metal de adição e o metal de base, a temperatura líquidus do metal de adição e o tempo de brasagem.

*Tabela 5.2-1 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 brasado com liga fosfídica zero cromo à 1020°C em diferentes tempos.*

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	
	30 minutos	1 hora
UNS S32205	109	100

### 5.2.2 Brasagem com liga fosfídica alto cromo (MBF 62)

A liga fosfídica alto cromo não apresenta classificação segundo AWS (BNi), e é citado somente seu nome comercial (MBF 62). Esta liga possui menor teor de P (8%) que a liga BNi-6 e conta com adição de Cr (21%) e pequenas quantidades de Mo (1%), Fe (<1%), Si (0,5%) e B (0,5%), correspondendo a um menor gradiente de composição química quando se utiliza aço inoxidável como metal de base.

A brasagem foi realizada à temperatura de 1020°C, conforme indicado pelo fabricante (Metglas®) pelos tempos de 30 minutos e 1 hora e as micrografias são apresentadas na Figura 5.2-2.

A ZB é composta por solução sólida da fase CFC rica em Ni com a faixa contínua de precipitados intermetálicos. A morfologia do fosfeto na forma continua possui caráter ainda mais deletério para o material em termos de resistência mecânica do que a morfologia em ilhas, uma vez que propicia caminho para propagação de possíveis trincas. Esta morfologia

diferenciada é resultado da maior espessura da fita utilizada, uma vez que a solidificação inicia-se a partir da interface, há maior tempo para a segregação dos elementos de liga para a frente de solidificação.

Segundo CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013, mesmo para uma folga zero, há formação de intermetálicos contínuos no centro da junta brasada à temperatura de 1100°C por 12 minutos para ligas fosfídicas. Conforme esses autores, ao aumentar-se o tempo de brasagem tende-se a observar uma modificação na morfologia das fases frágeis (fosfetos) devido ao tempo de difusão dos elementos químicos ser maior, fazendo com que estes passem de uma forma contínua para ilhas isoladas. Porém este resultado não foi aqui encontrado, uma vez que a morfologia dos precipitados é bastante semelhante e contrariamente ao que afirmam, há acréscimo da largura da faixa de precipitados em função do aumento do tempo de brasagem transcorrido.

A ZAB é caracterizada pela faixa escura adjacente à ZB, onde não há características de precipitação.

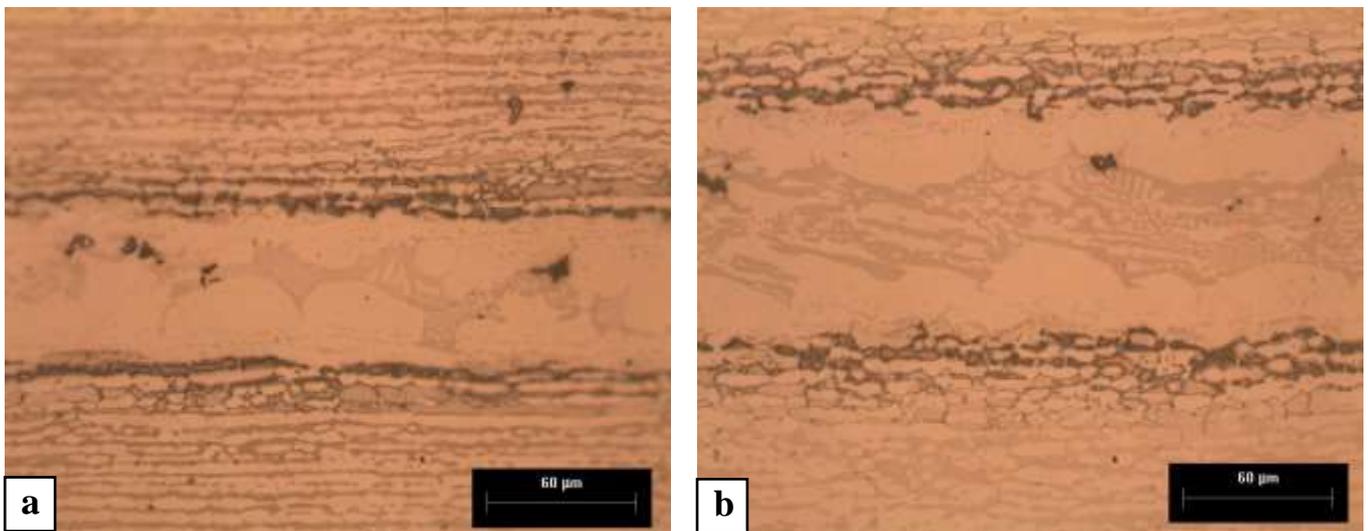


Figura 5.2-2 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado à 1020°C com liga fosfídica alto Cr por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Na Tabela 5.2-2 estão apresentados os valores das espessuras da zona brasada para o aço duplex padrão com liga fosfídica alto cromo de 50,8 µm de espessura. Percebe-se que para o tempo de 30 minutos o fenômeno de erosão de brasagem é muito pequeno, pois o gradiente de composição química não é tão elevado como para a liga fosfídica zero cromo, que apresentou valores elevados do fenômeno. Para o tempo de 1 hora de brasagem, nota-se que a erosão foi

mais elevada, devendo-se ao maior tempo de processamento que propicia maior difusão entre os materiais.

*Tabela 5.2-2 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 brasado com liga fosfídica alto cromo à 1020°C em diferentes tempos.*

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	
	30 minutos	1 hora
UNS S32205	62	92

### 5.2.3 Brasagem com Liga Borídica (BNi-9)

A liga BNi-9 possui o boro (4%) como elemento depressor da temperatura de fusão e, conseqüentemente da temperatura de brasagem, que é determinada pelo fabricante (Metglas®) como sendo de 1120°C. Porém, como forma de otimização do uso do forno à vácuo, as temperaturas utilizadas foram 1100°C e os tempos de processamento de 30 minutos e 1 hora. A espessura da fita amorfa é de 38,3  $\mu\text{m}$  e esta é a espessura atribuída a folga da junta a ser brasada.

Na Figura 5.2-3 percebe-se que, mesmo à temperatura mais elevada, a microestrutura do metal de base não sofre alterações quanto à relação de proporção, havendo somente o coalescimento das fases.

Nota-se ótimos molhamento e preenchimento da junta pelo metal de adição. A ZB é composta por solução sólida da fase CFC rica em Ni com a presença de grande quantidade de vazios ao longo de toda a junta, provenientes do arrancamento dos precipitados que se encontravam nessa região durante a preparação das amostras pela aplicação de pressão excessiva na etapa de lixamento e/ou da agressividade do ataque químico utilizado para a revelação das fases. Os precipitados foram identificados, em estudo similar com a liga BNi-9, como sendo boretos ricos em Cr ou BN (SHIUE; WU; HUNG, 2002, YUAN; KIM; KANG, 2009, YUAN et al, 2012). A ZAB é caracterizada pela fase clara adjacente à ZB e, aparentemente, livre de precipitados para ambos os tempos de brasagem, porém os mesmos autores relatam presença de precipitação de BN nessa região.

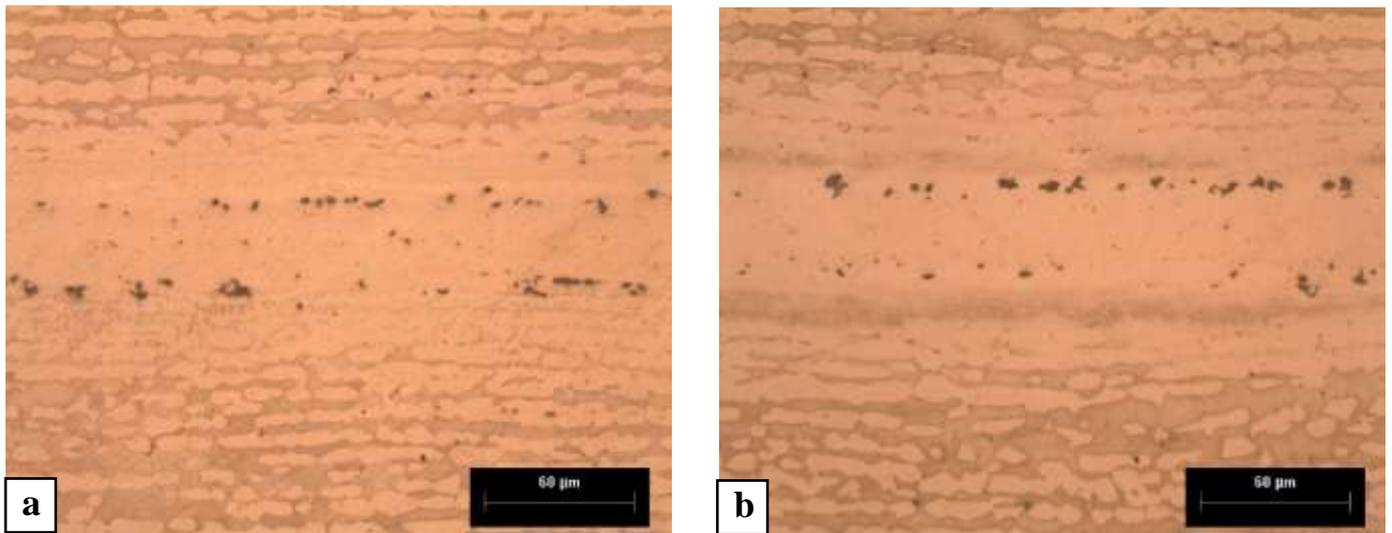


Figura 5.2-3 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado à 1100°C com BNi-9 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Os valores das espessuras das ZBs para o aço duplex padrão com liga borídica de espessura 38,3 µm são apresentados na Tabela 5.2-3 para os diferentes tempos de processamento a temperatura de 1100°C. Pode-se observar pequena variação de espessura entre os diferentes tempos de brasagem aos quais o material foi submetido, havendo pequeno aumento para um maior tempo de brasagem.

Tabela 5.2-3 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 brasado com liga borídica à 1100°C em diferentes tempos.

Aço Duplex	Espessura (µm)	
	1100°C	
	30 minutos	1 hora
UNS S32205	45	60

#### 5.2.4 Brasagem com Liga Silicídica-borídica – Si-Fe-B (BNi-1a)

Nas FigurasFigura 5.2-4 (a) e (b) estão as micrografias para a liga BNi-1a (Si 4,5% e B 2,8%) à temperatura de 1100°C por 30 minutos e 1 hora, respectivamente.

Pode-se ver houve molhamento pelo metal de adição para ambos os tempos do processamento, porém em nenhum deles o preenchimento da junta foi satisfatório.

É conhecido que a baixa viscosidade acelera o processo de preenchimento da folga, sendo esta uma característica das ligas que possuem pequeno intervalo de solidificação (MACHADO, 1996). No caso em análise, o intervalo de solidificação de 138°C da liga silicídica-borídica (Si-Fe-B) é elevado, resultando em uma maior viscosidade, que associada à falta de planeza devido ao abaulamento das amostras, uma vez que o desempenamento das mesmas (amostra retirada de bobina) pode ter sido insuficiente, possam ser a causa da falta de preenchimento das juntas

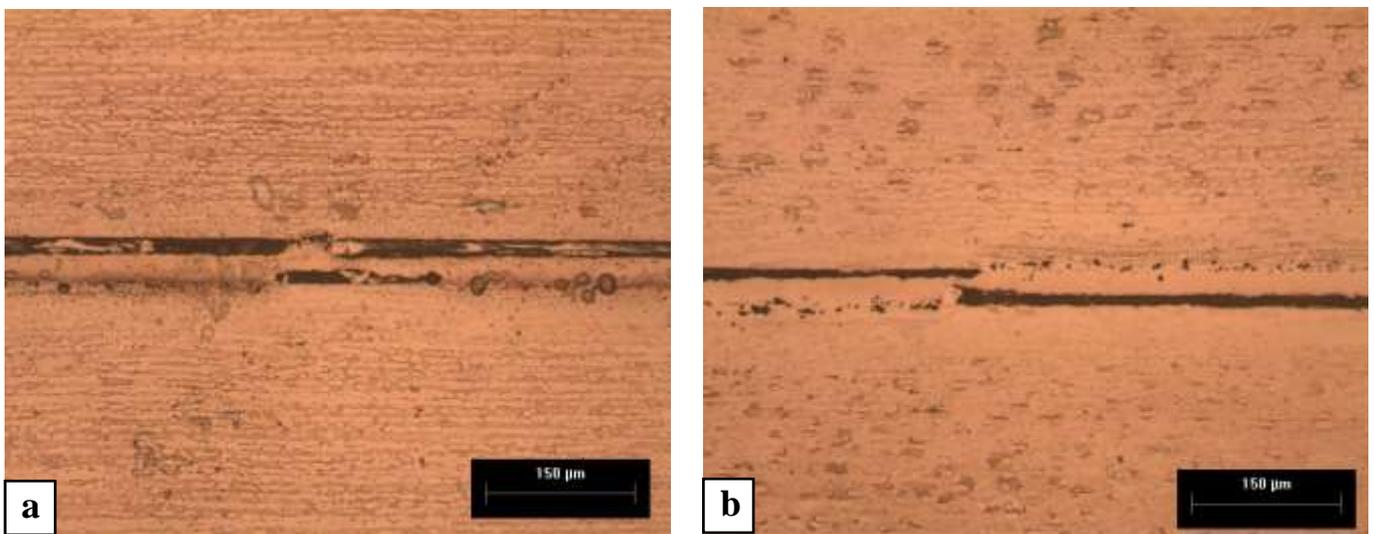


Figura 5.2-4 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado a 1100°C com BNi-1a (Si-Fe-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 200X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

### 5.2.5 Brasagem com Liga Silicídica-borídica Si-B (BNi-5b)

As micrografias resultantes da brasagem com liga silicídica-borídica (Si 7,25% e B 1,4) à temperatura de 1100°C a tempos de 30 minutos e 1 hora são apresentadas nas Figuras Figura 5.2-5 (a) e (b), respectivamente.

Não há alteração visual na região correspondente à ZAB, não havendo modificação microestrutural e nem indicando presença de precipitação.

A ZB é composta por fase CFC rica em Ni com a presença de vazios ao longo da região próxima a interface de brasagem, conforme setas indicativas admitindo-se que sejam

provenientes do arrancamento dos precipitados (boreto de Cr, Ni e/ou NB). Nota-se que estes precipitados/vazios possuem tamanho menor e estão dispersos na fase Ni- $\gamma$ , diferentemente do encontrado na liga borídica.

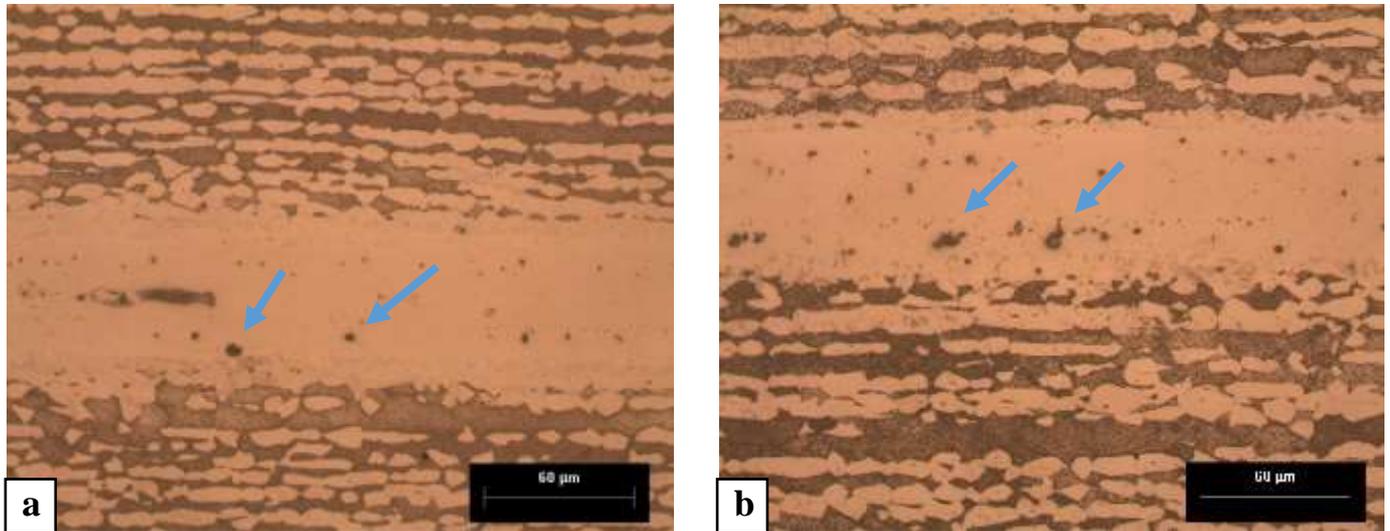


Figura 5.2-5 Aço inoxidável duplex UNS S32205 brasado à 1100°C com BNi-5b (SI-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

A medição da zona brasada para a liga Si-B com espessura da fita de 25,4  $\mu\text{m}$  é apresentada na Tabela 5.2-4. Pode-se ver que houve erosão de brasagem, uma vez que o valor medido da zona de brasagem é duas vezes maior do que a espessura da liga. Percebe-se ainda que o aumento do tempo praticamente não influencia no fenômeno de erosão.

Tabela 5.2-4 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável duplex padrão UNS S2205 brasado com liga BNi-5b (Si-B) à 1100°C em diferentes tempos.

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	
	1100°C	
	30 minutos	1 hora
UNS S32205	58	62

Considerando todos os resultados obtidos via microscopia óptica, nota-se que, dentre todos os metais de adição utilizados na forma de fitas amorfas à base de níquel para a brasagem do aço duplex padrão, a liga que apresentou os melhores resultados foi a silicídica-borídica BNi-5b, uma vez que além de ótimos molhamento e preenchimento da junta, têm-se menor quantidade de precipitação na ZB, com precipitados pequenos e isolados.

### 5.3 Estudo da brasagem com aço inoxidável *lean* duplex UNS S2304 com diferentes fitas amorfas de ligas à base de Ni

O aço *lean* UNS S32304 (Ni ~ 4% e Mo ~ 0,3%) foi do mesmo modo caracterizado na aplicação da brasagem com os cinco diferentes tipos de fitas de ligas à base de Ni.

#### 5.3.1 Brasagem com liga fosfídica zero cromo (BNi-6).

As Figuras Figura 5.3-1 (a) e (b) apresentam as microestruturas de juntas do aço inoxidável *lean* duplex UNS S32304 brasadas a 1020°C com liga fosfídica zero cromo, respectivamente para os tempos de 30 minutos e 1 hora.

A ZAB é caracterizada pela região adjacente à ZB e apresenta-se escura devido ao ataque realizado, não havendo a presença de precipitação.

Na ZB nota-se ótimos molhamento e preenchimento da junta pelo metal de adição, com Ni- $\gamma$  e grande quantidade de intermetálicos ao longo de toda a junta, bem como quantidade significativa de vazios cuja a localização e morfologia indica claramente que podem ser atribuídos às condições de preparação e consequente arrancamento de parte desses precipitados.

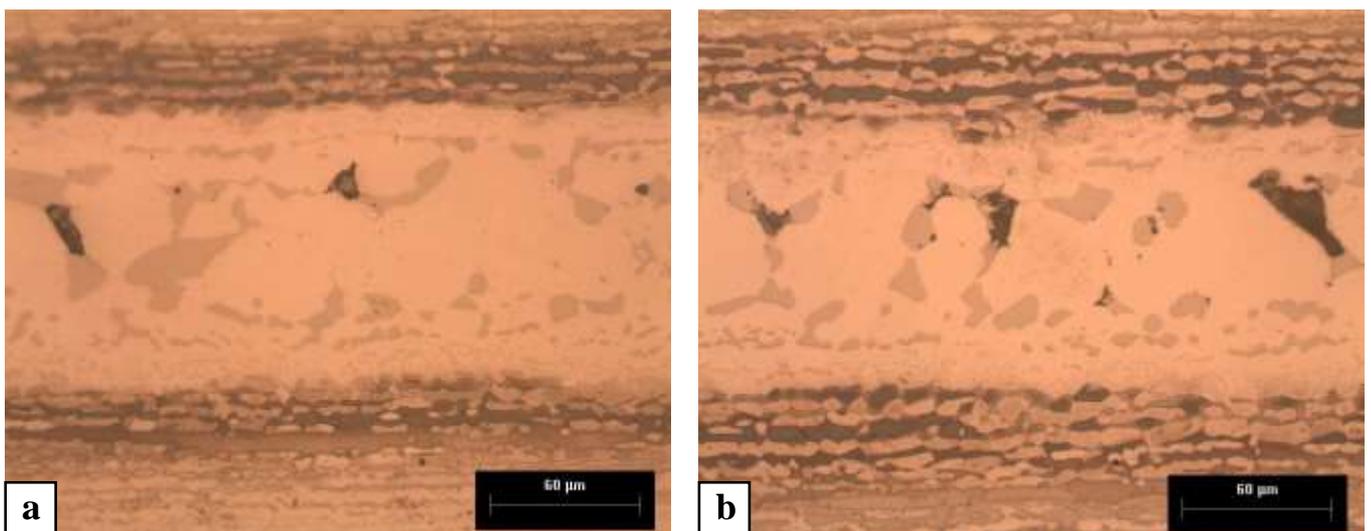


Figura 5.3-1 Aço inoxidável *lean* duplex UNS S32304 brasado a 1020°C com BNi-6 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

A medição da zona de união para o *lean* UNS S2304 brasado com a liga fosfídica zero cromo (BNi-6), que possui espessura inicial de 25  $\mu\text{m}$ , apresenta os valores conforme Tabela 5.3-1. Nota-se que houve significativo aumento da espessura da zona brasada em relação à folga inicial. A relação de aumento de 4 vezes, indica a elevada erosão de brasagem resultante do elevado gradiente de composição química entre o metal de base e o metal de adição. Não percebe-se aumento de espessura com o aumento de tempo de brasagem.

*Tabela 5.3-1 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2304 brasado com liga fosfídica zero cromo à 1020°C em diferentes tempos.*

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	
	30 minutos	1 hora
UNS S32304	110	110

### 5.3.2 Brasagem com liga fosfídica alto cromo (MBF 62/--)

As Figuras Figura 5.3-2 (a) e (b) apresentam a microestrutura para o aço *lean* duplex UNS S32304 brasadas a 1020°C com liga fosfídica alto cromo, respectivamente para os tempos de 30 minutos e 1 hora.

Na ZAB não há indicação da presença de precipitados e nem decomposição de fases.

A ZB é caracterizada por fase CFC rica em Ni apresentando precipitados intermetálicos frágeis de forma contínua. Nota-se que também houve o arrancamento de alguns precipitados, devido às condições de preparação, porém em pequena quantidade.

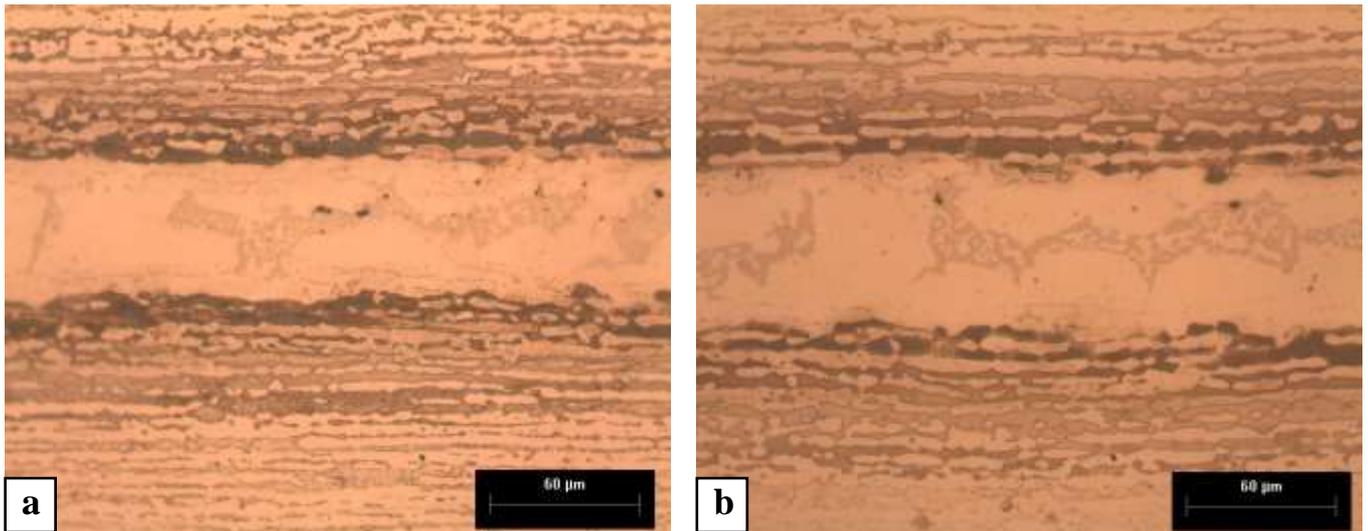


Figura 5.3-2 Aço inoxidável lean duplex UNS S32304 brasado à 1020°C com liga fosfídica alto Cr por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Partindo-se de uma espessura inicial da fita amorfa da liga fosfídica de alto cromo de 50,8  $\mu\text{m}$ , apresenta-se os valores obtidos para cada condição na Tabela 5.3-2.

Nota-se que a espessura da zona brasada a 30 minutos é igual a folga inicial imposta pela espessura da fita amorfa inserida para a união do aço inoxidável, indicando que a erosão de brasagem não ocorre, pois o gradiente de composição química é pequeno. Para o tempo de 1 hora de brasagem, nota-se pequeno aumento da espessura da zona brasada em relação a folga inicial e, ainda, ao tempo de 30 minutos, indicando que a dissolução se deu pelo maior tempo imposto.

Tabela 5.3-2 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2304 brasado com liga fosfídica alto cromo à 1020°C em diferentes tempos.

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	
	30 minutos	1 hora
UNS S32304	51	76

### 5.3.3 Brasagem com Liga Borídica (BNi-9)

Na Figura 5.3-3 são mostrados os resultados das brasagens realizadas com o aço *lean* e liga borídica a temperatura de 1100°C para os tempos de 30 minutos (a) e 1 hora (b).

Para ambas as condições pode ser notar que houve ótima molhabilidade e preenchimento da junta, porém com quantidade significativa de vazios na interface entre o metal de adição e o metal de base, provenientes do arrancamento dos precipitados boretos e/ou nitretos presentes nessa região.

Há também uma significativa ZAB (região clara, onde o ataque não foi efetivo) pelo processo devido à alta quantidade de boro presente nesta liga e ainda, à alta difusividade deste elemento. Percebe-se ainda, que com o aumento do tempo, a ZAB cresce, pois o tempo permite com que o boro e outros elementos químicos tenham um caminho de difusão maior.

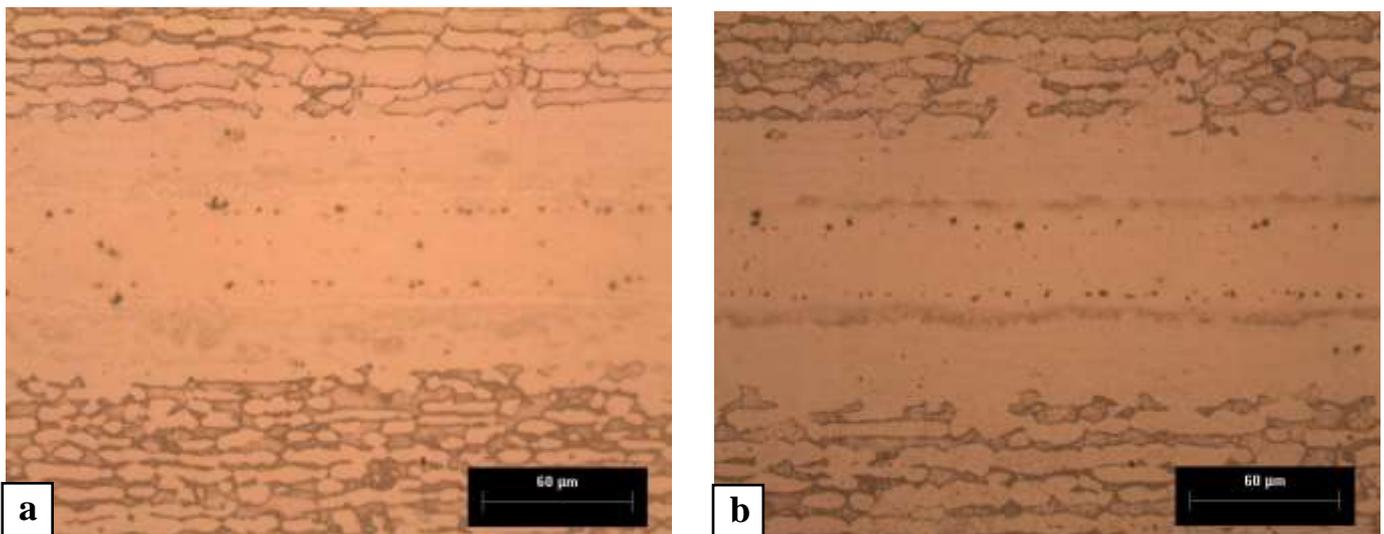


Figura 5.3-3 Aço inoxidável *lean duplex* UNS S32304 brasado à 1100°C com BNi-9 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Ao realizar a medição da espessura para a amostra com liga borídica, cuja espessura da fita é de 38,3 µm, levou-se em consideração duas situações, somente da zona brasada e incluindo a zona afetada. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3-3.

A espessura da zona brasada praticamente não varia com o aumento do tempo de brasagem, porém a zona afetada apresenta pequeno acréscimo com o tempo.

Tabela 5.3-3 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2304 brasado com liga borídica à 1100°C em diferentes tempos.

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	
	1100°C	
	30 minutos	1 hora
UNS S32304	45/102	47/118

### 5.3.4 Brasagem com liga silicídica-borídica Si-Fe-B (BNi-1a)

A seguir a brasagem do aço inoxidável *lean duplex* UNS S32304 com a liga BNi-1a à 1100°C por 30 minutos e 1 hora é mostrada, respectivamente nas Figuras Figura 5.3-4 (a) e (b).

Percebe-se que o processamento desta condição novamente não resultou em brasagem satisfatória, pois, embora tenha ocorrido molhamento do metal de adição no metal de base, não houve preenchimento da junta para ambos os tempos. A falta de preenchimento é proveniente da falta de planeza associada ao abaulamento do aço, além da alta viscosidade da liga, conforme visto na item 5.2.4.

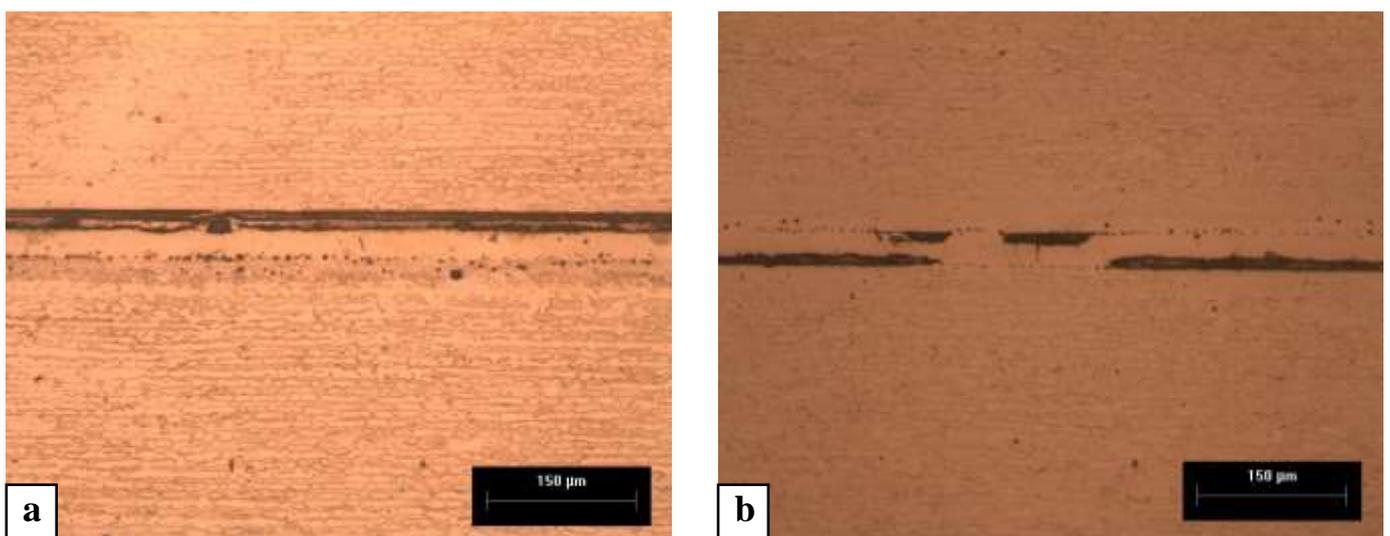


Figura 5.3-4 Aço inoxidável lean duplex UNS S32304 brasado a 1100°C com liga BNi-1a (Si-Fe-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 200X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

### 5.3.5 Brasagem com liga silicídica-borídica Si-B (BNi-5b)

Na Figura 5.3-5, está a imagem do aço inoxidável *lean duplex* UNS S32304 também brasado a 1100°C pelos tempos de 30 minutos (a) e 1 hora (b).

Percebe-se que houve ótimo molhamento pelo metal de adição, com ótimo preenchimento da junta brasada, resultando em ZB continua composta por fase CFC rica em Ni com a presença de alguns vazios (boretos e/ou nitretos) ao longo da região central da mesma. Nota-se ainda que os precipitados apresentam-se dispersos ao longo da ZB e em menor quantidade em relação à liga borídica, devido ao menor teor de B.

A ZAB não pode ser identificada visualmente, uma vez que não apresenta diferença após ataque realizado na amostra.

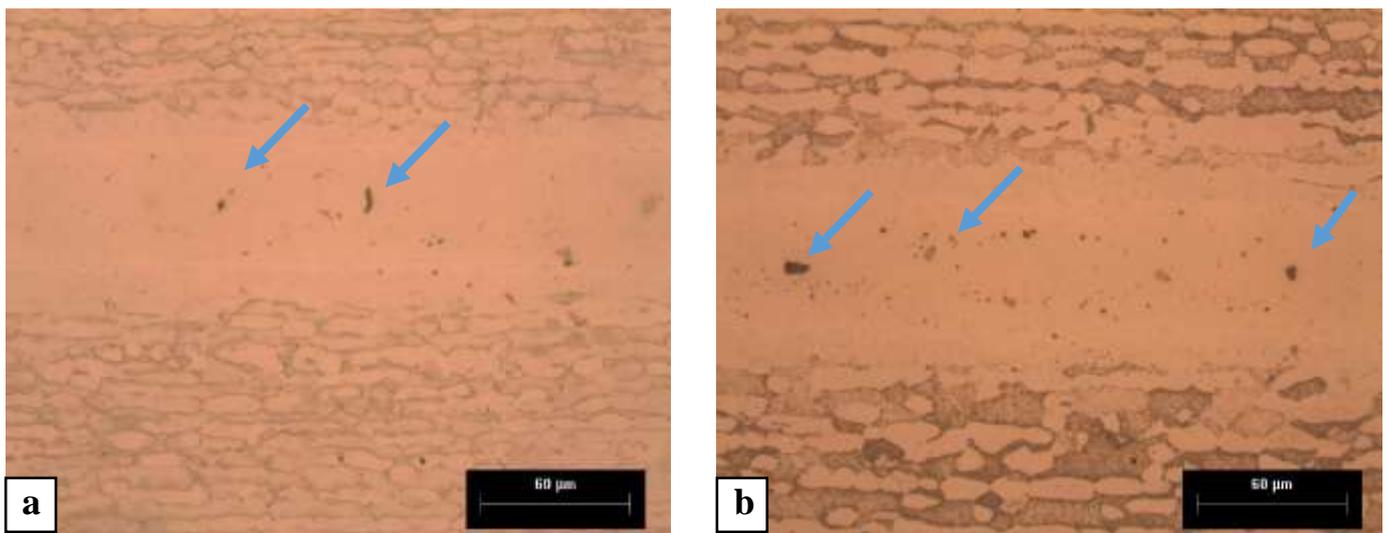


Figura 5.3-5 Aço inoxidável *lean duplex* UNS S32304 brasado à 1100°C com BNi-5b (Si-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

A medição da zona brasada para a liga BNi-5b com espessura da fita de 25,4 μm é apresentada na Tabela 5.3-4. Pode-se notar que houve significativa erosão de brasagem para esta condição, apresentando um aumento de mais de três vezes o valor da folga inicial, determinada pela espessura da fita, para ambas as condições de tempo, e ainda pequeno aumento para o maior tempo.

Tabela 5.3-4 Espessura da região central da junta para o aço inoxidável *lean duplex* UNS S2304 brasado com liga BNi-5b (Si-B) à 1160°C e 1100°C em diferentes tempos.

Aço Duplex	Espessura (µm)	
	1100°C	
	30 minutos	1 hora
UNS S32304	81	91

Analisando-se os resultados obtidos até aqui para o aço *lean duplex* UNS S32304 brasado com as diferentes fitas amorfas à base de níquel, pode-se afirmar que o metal de adição mais indicado para a aplicação, dados os parâmetros utilizados no presente estudo, também é a liga BNi-5b (Si-B), uma vez que esta apresentou comportamentos satisfatórios para molhabilidade e preenchimento da junta, resultando em uma ZB homogênea com a presença de pequenos e dispersos precipitados, diferentemente do encontrado para as demais ligas.

#### 5.4 Estudo da brasagem do aço inoxidável *lean duplex* UNS S2101 com diferentes fitas amorfas de ligas à base de Ni

O aço *lean* UNS S32101 (Ni ~ 1,5%, Mo ~ 0,3%, Mn ~5% e N ~0,22%) também foi brasado com os cinco diferentes tipos de ligas de adição à base de Ni e suas caracterizações são apresentadas a seguir.

##### 5.4.1 Brasagem com Liga Fosfídica Zero Cromo (BNi-6).

Nas Figuras Figura 5.4-1 (a) e (b) são mostradas as micrografias para aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101 brasado à temperatura de 1020°C por 30 minutos e por 1 hora, respectivamente. Observa-se que os materiais de base apresentam microestrutura típica de aços inoxidáveis duplex, sendo a região clara a ferrita e a escura a austenita de estrutura bandada

com pequeno coalescimento das fases e, conseqüentemente, modificação da morfologia em relação à condição como recebida.

O metal de adição apresenta excelente molhabilidade, com preenchimento da junta completamente satisfatório, resultando em ZB de fase Ni- $\gamma$ , porém com a presença de grande quantidade de intermetálicos provenientes da precipitação de fosfetos, compostos estes de alta fragilidade.

Na região central da ZB nota-se também a presença de vazios angulados, resultado provável do arrancamento de alguns precipitados (fases duras).

A ZAB é caracterizada por zona escura adjacente à ZB, apresentando pequena espessura, com indicação de precipitação nesta região conforme setas indicativas.

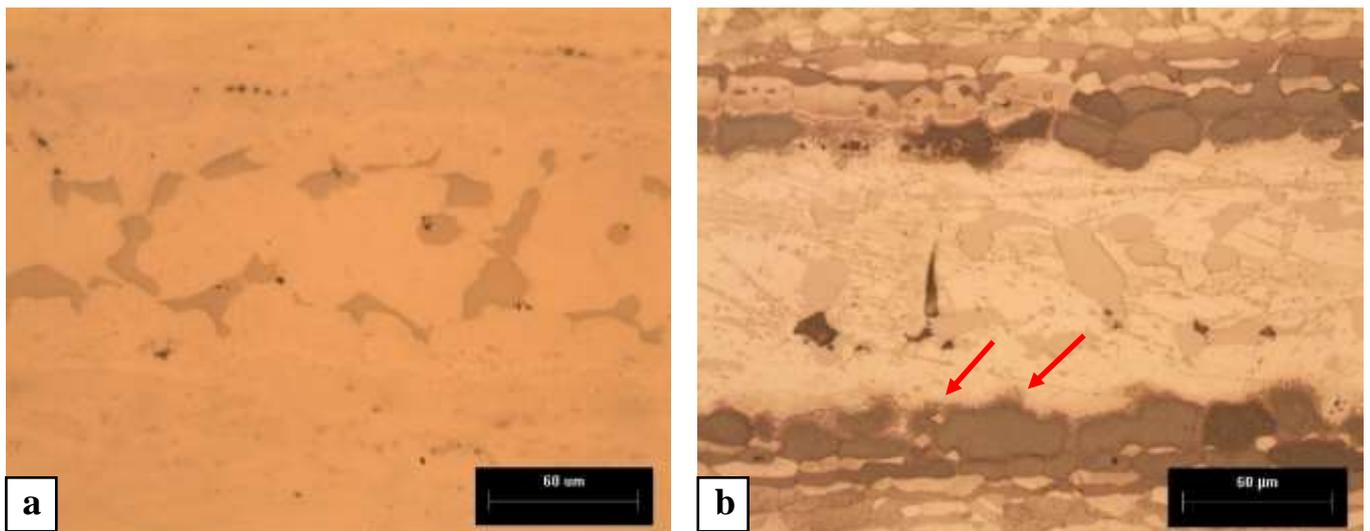
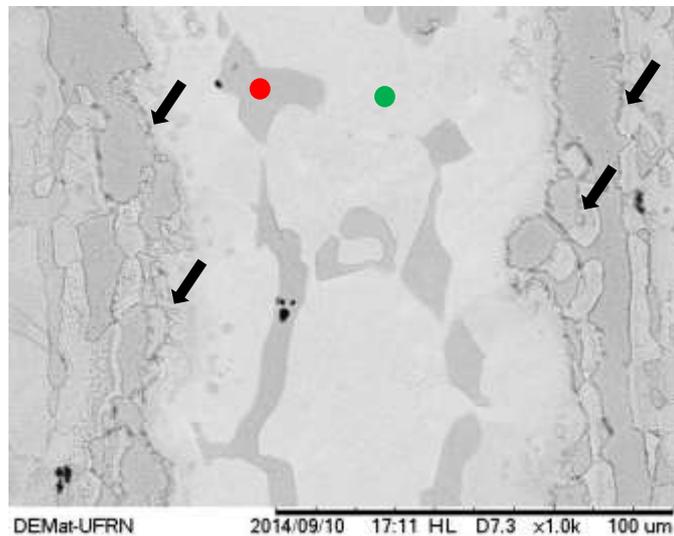


Figura 5.4-1 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1020°C com BNi-6 por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar com maior aumento as regiões de interesse nas estruturas resultantes do processamento das amostras, bem como utilizar a técnica de espectroscopia por dispersão de energia para obtenção da composição química de determinadas áreas e/ou pontos nas regiões de interesse da amostra.

Essas análises foram realizadas somente para o aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101 brasado a temperatura de 1020°C no tempo mais curto (30 minutos). Na Figura 5.4-2 pode-se ver a região central da amostra brasada em aumento de 1000 vezes e os pontos em destaque

(verde e vermelho) onde a análise por EDS e os ensaios de microdureza foram realizados, sendo os valores apresentados na Tabela 5.4-1.



*Figura 5.4-2 MEV e EDS da amostra de UNS S32101 brasada com BNi-6 à 1020°C por 30 minutos. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.*

Na Figura 5.4-2 está apresentada a região central da junta, onde pode-se ver a microestrutura resultante do processamento de brasagem. A ZB é formada por solução sólida da fase CFC rica em Ni com a presença de precipitados intermetálicos ao longo de toda a junta, conforme já observado via MO. Na ZAB nota-se a alteração microestrutural do aço inoxidável duplex, com a presença de precipitados intergranulares nesta região, conforme indicado pelas setas.

Os pontos assinalados correspondem às análises via EDS e aos ensaios de microdureza realizados na amostra. O ponto verde corresponde a fase clara indicativa de Ni- $\gamma$  na ZB e o ponto vermelho, ao precipitado intermetálico encontrado ao longo de todo o centro.

*Tabela 5.4-1 EDS na amostra de UNS S32101 brasada com liga fosfídica zero cromo a 1020°C por 30 minutos.*

Elemento (%peso)	Ponto vermelho	Ponto verde
P	22.4	-
Cr	30.5	12.8
Mn	3.9	3.1
Fe	25.2	50.4
Ni	17.9	33.7
Dureza (HV <sub>0,025</sub> )	651	221

Pela Tabela 5.4-1 pode-se observar que os precipitados intermetálicos (ponto vermelho) são ricos em fósforo, ou seja, fosfetos provenientes de ligações químicas do fósforo com elementos de liga do aço inoxidável duplex como por exemplo, o cromo, ou ainda do próprio níquel presente no metal de adição (ZORC; KOSEC, 2000, SANTOS, et al., 2007, CENTENO; CARVALHO JR; BRANDI, 2013). Estes intermetálicos apresentam dureza elevada 651HV, sendo extremamente frágeis e prejudicando a resistência mecânica da junta como um todo, visto que a dureza média na solução sólida da fase CFC rica em Ni (ponto verde) fica em torno de 221HV.

A fase clara (ponto verde) trata-se de solução sólida da fase CFC rica em Ni com a presença de grande quantidade de elementos químicos provenientes do metal de base, tais como Fe, Cr e Mn resultante do fenômeno de difusão resultante não apenas da difusão no estado sólido (relativamente baixa), mas também do fenômeno de erosão do metal de base pela liga de adição liquefeita. Haja visto que, esta liga de adição não contem Cr em sua composição, e a análise mostrou grande quantidade deste elemento na ZB, nota-se que houve grande perda pelo metal de base, ficando assim, suas propriedades de resistência a corrosão prejudicada na zona afetada. Admitindo-se que os precipitados intergranulares no aço UNS S2101 na zona afetada possam conter Cr, tem-se ainda mais empobrecimento deste elemento no metal de base e consequentemente maior susceptibilidade à corrosão do componente (GENTIL, 2011, HIGA, 2011).

A liga BNi-6 em forma de fita amorfa possui espessura inicial de 25  $\mu\text{m}$ , porém após o processo de brasagem, observa-se que a espessura da ZB apresenta valores bem acima da folga inicial (considerada igual à espessura da fita), conforme Tabela 5.4-2. Pode-se notar que a ZB

apresenta valores equivalentes a 4 vezes a folga inicial, resultante da elevada erosão de brasagem proveniente do alto gradiente de composição química entre os metais de base e de adição empregados, praticamente não variando com o tempo transcorrido.

*Tabela 5.4-2 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica zero cromo à 1020°C em diferentes tempos.*

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	
	30 minutos	1 hora
UNS S32101	103	110

#### 5.4.2 Brasagem com Liga Fosfídica Alto Cromo (MBF 62/--)

Na Figura 5.4-3 estão apresentadas as microestruturas do aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101 para os tempos de 30 minutos (a) e 1 hora (b) brasado a temperatura de 1020°C com liga de fosfídica alto cromo.

A ZAB é caracterizada pela região escura adjacente à ZB, onde não há indícios de precipitação.

A ZB é composta por fase CFC rica em Ni com formação de faixa contínua de precipitação intermetálica ao longo de toda a junta, independentemente do tempo empregado, mostrando que, assim como já citado nos itens 5.2.2 para o aço duplex padrão e 5.3.2 para o aço *lean* 2304, o maior tempo de brasagem não modifica a característica contínua do precipitado.

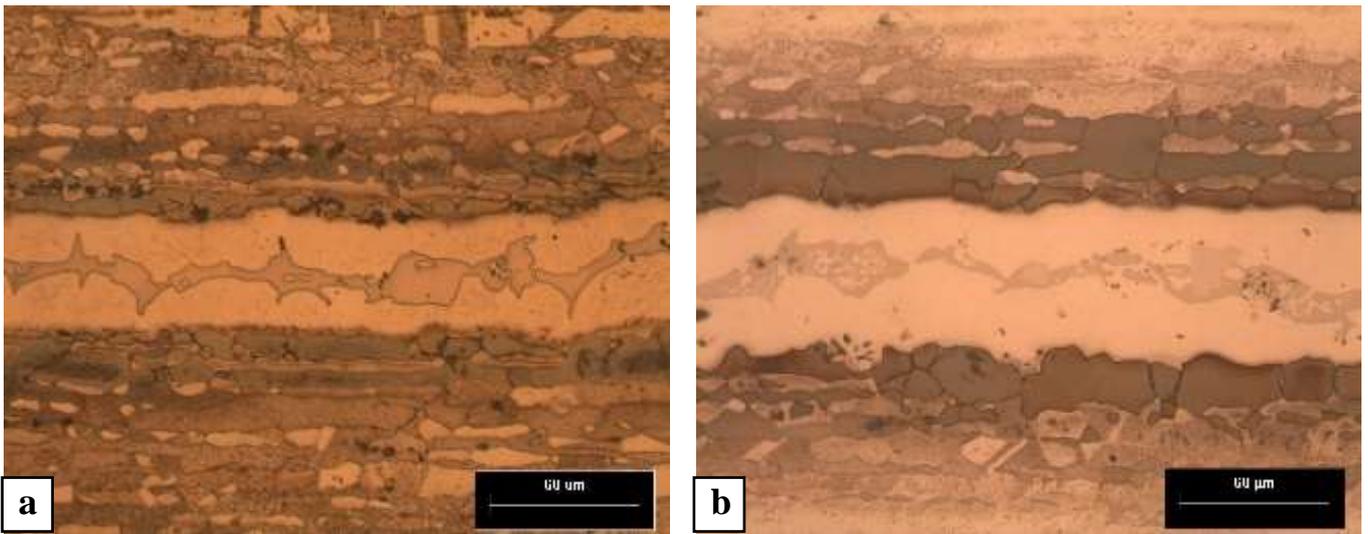


Figura 5.4-3 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1020°C com liga fosfídica alto Cr por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Análises via MEV, EDS e microdureza Vickers são apresentadas a seguir e as regiões observadas são mostradas na Figura 5.4-4, onde pode-se ver a região central da junta e os pontos onde as análises de EDS e microdureza foram realizadas, ou seja, na fase clara correspondente à solução sólida da fase CFC rica em Ni da ZB (verde) e no precipitado presente nesta zona (vermelho). Os resultados obtidos através das análises são mostrados na Tabela 5.4-3 a seguir.

Assim como foi constatado via MO, a ZB é formada por fase clara homogênea Ni- $\gamma$  sem defeitos e apresenta região contínua de precipitados ao longo de toda a extensão da ZB. A principal característica observada via MEV que não fica evidente via MO é a região de interface entre metal de base e a zona brasada que apresenta linha de transição bem definida entre eles, não havendo modificação e/ou decomposição de fases do metal de base, assim como precipitação nesta região.

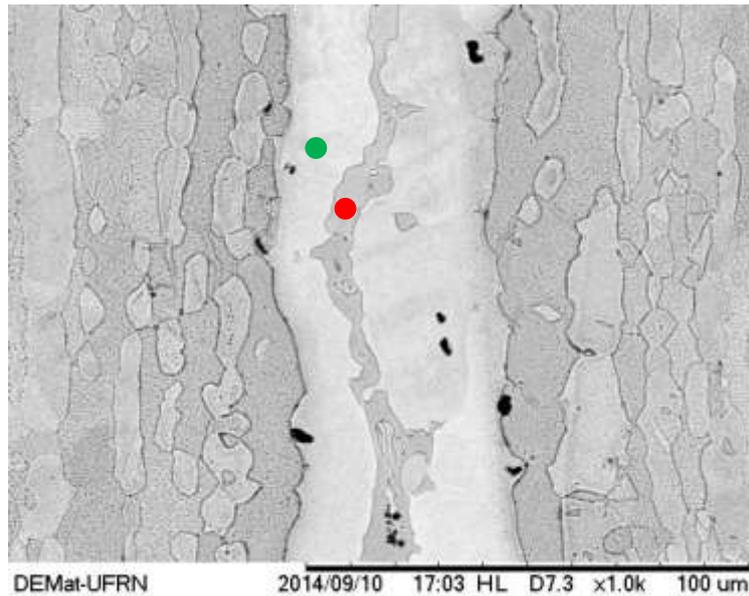


Figura 5.4-4 MEV e EDS na amostra de UNS S32101 brasada com liga fosfídica alto cromo à 1020°C por 30 minutos. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Tabela 5.4-3 EDS via MEV na amostra de UNS S32101 brasada com liga fosfídica alto cromo à 1020°C por 30

Elemento (%peso)	Ponto vermelho	Ponto verde
P	15.9	-
Cr	43.4	21.6
Mn	1.5	-
Fe	20.3	28.8
Ni	18.7	49.5
Dureza (HV <sub>0,025</sub> )	670	254

A Tabela 5.4-3 apresenta a composição via análise de EDS para os precipitados encontrados na ZB (ponto vermelho), onde pode-se ver grande quantidade dos elementos P, Cr, Fe e Ni, indicando que, assim como encontrado na liga zero cromo, trata-se de fosfetos formados com os demais elementos provenientes da própria liga de adição e do metal de base. O resultado da microdureza no fosfeto (670 HV) indica que realmente trata-se de fase bastante frágil em relação a matriz (254 HV).

Já para a fase clara analisada tem-se grande quantidade de Ni, constatando novamente que se trata de solução sólida da fase CFC rica em Ni com grande quantidade dos elementos Fe e Cr provenientes do metal de base.

Nota-se que as quantidades de elementos encontrados para as fases presentes na brasagem com liga fosfídica alto cromo são diferentes das encontradas com a liga zero cromo, o próprio cromo foi encontrado na fase CFC rica em Ni em teores que se aproximam ao teor dele na liga de adição antes da brasagem e em teores bem mais altos no fosfeto, visto que se encontra disponível na própria liga, não necessitando difundir desde o metal de base para se ligar ao P.

O Mn proveniente do metal de base não foi detectado na matriz e teve seu teor no precipitado bem abaixo (1,5%) do encontrado na liga zero cromo (3,9%), o Fe também apresentou redução significativa. Fatos estes devido ao menor gradiente de composição presente neste sistema, uma vez que a liga de adição possui composição mais próxima do metal de base do que a condição anterior (zero cromo) havendo menor difusão.

Partindo-se de uma espessura inicial da fita amorfa da liga fosfídica de alto cromo de 50,8  $\mu\text{m}$ , apresentam-se os valores obtidos para cada condição na Tabela 5.4-4 abaixo. Pode-se notar que a zona brasada não apresentou crescimento significativo em relação à espessura inicial da fita amorfa utilizada como metal de adição (50,8  $\mu\text{m}$ ). Isto ocorre devido a composição do metal de adição ser mais próxima da composição do metal de base, restringindo o fenômeno de erosão de brasagem. Em relação ao tempo de brasagem, o aumento da espessura da zona brasada é bem pequeno para o tempo de 1h em relação ao tempo de 30 minutos, uma vez que a dissolução do metal de base no metal de adição ficou bem restrita, o tempo não foi suficiente para promover uma difusão mais efetiva.

*Tabela 5.4-4 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo à 1020°C em diferentes tempos*

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	
	30 minutos	1 hora
UNS S32101	47	60

### 5.4.3 Brasagem com Liga Borídica (BNi-9)

Na Figura 5.4-5 apresenta-se a micrografia do aço *lean duplex* brasado com a liga BNi-9 a temperatura mais elevada de 1160°C por 30 minutos. Pode-se ver que a microestrutura do aço sofreu alterações na ZAB apresentando grãos ferríticos de tamanho bastante elevado em relação a microestrutura original do metal de base, assunto este a ser tratado em item específico a seguir. O metal de base continua apresentando proporção similar de fases ferrita e austenita, porém com coalescimento de ambas em função do aquecimento.

O metal de adição apresenta boa molhabilidade e ótimo preenchimento da junta, com grande quantidade de precipitação (boretos e/ou nitretos) na região de interface ZB/ZAB, sendo muitos deles representados por vazios devido ao arrancamento durante preparação.

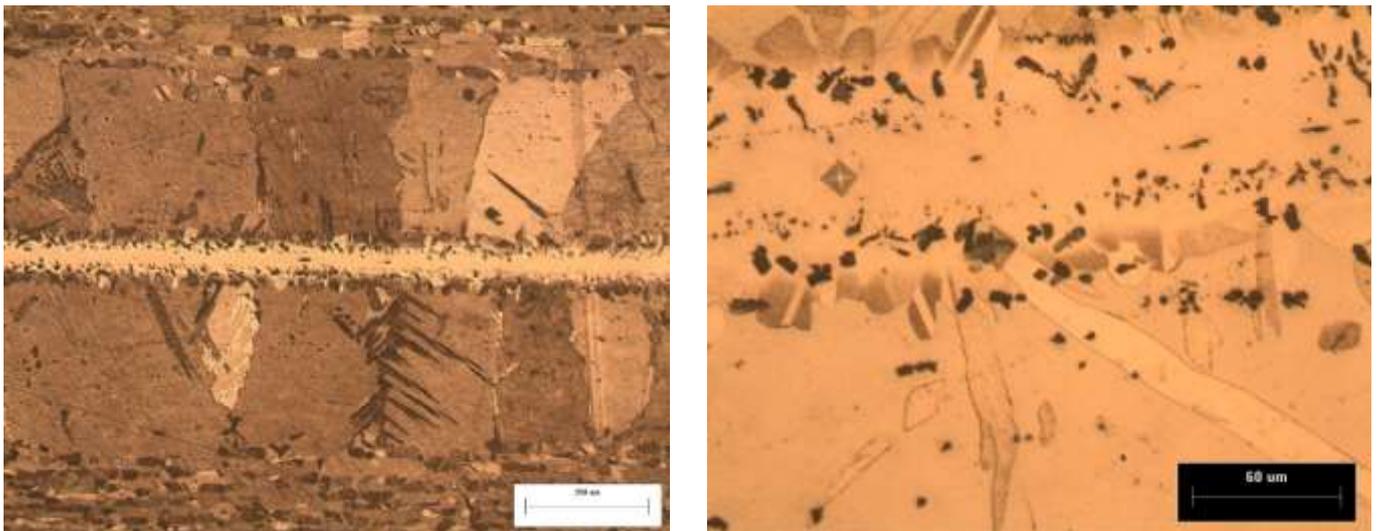


Figura 5.4-5 Aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101 brasado à 1160°C com liga borídica por 30 minutos. Aumento 100X e 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

A temperatura foi então reduzida para 1100°C como tentativa de minimizar os danos causados no metal de base, e o tempo utilizado foi de 1 hora a alto vácuo, sendo o resultado mostrado na Figura 5.4-6. Apesar do ataque ter ficado relativamente fraco, pode-se ver que a alteração microestrutural na ZAB permanece, apresentando ainda o grão crescido (que será estudado separadamente em item a seguir).

Ao longo de toda a região do aço inoxidável *lean duplex* afetada pelo crescimento anormal de grão, nota-se a presença de pontos escuros nos contornos de grão e também nos próprios grãos. Estes podem ser boretos precipitados provenientes do B que difundiu para o metal de base devido ao maior tempo de brasagem.

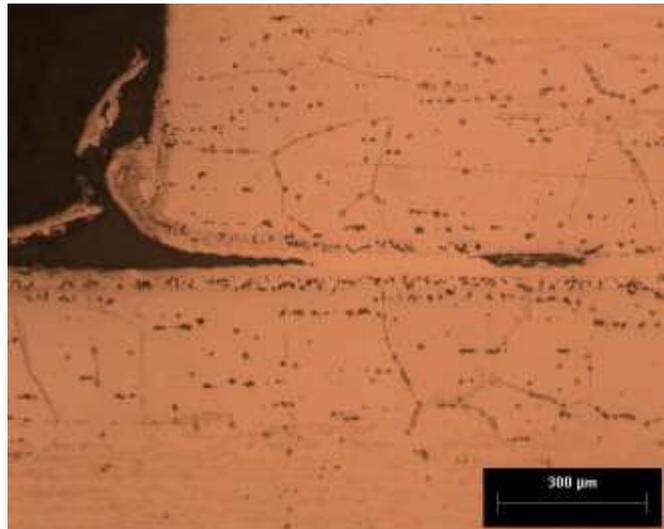


Figura 5.4-6 Aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101 brasado à 1100°C com liga borídica por 1 hora. Aumento 100X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

A análise via MEV/FEG é a apresentada na Figura 5.4-7 para a amostra brasada a 1160C/30' e tem o intuito de analisar as diferentes zonas e precipitados formados durante a brasagem, bem como identifica-los através da composição química via EDS.

Pela Tabela 5.4-5 nota-se que na ZAB o ponto A (crescimento de grão ferrítico) é composto por fase rica em Fe com elevado teor de Ni difundido do metal de adição. Já na ZB o ponto B é correspondente à fase Ni- $\gamma$  com alto teor de Fe difundido do metal de base. O ponto C (precipitado na interface ZB/ZAB) foi identificado, assim como encontrado na literatura, como BN, uma vez que o metal de base é rico em N e o metal de adição em B e ambos possuem alto coeficiente de difusão atribuído.

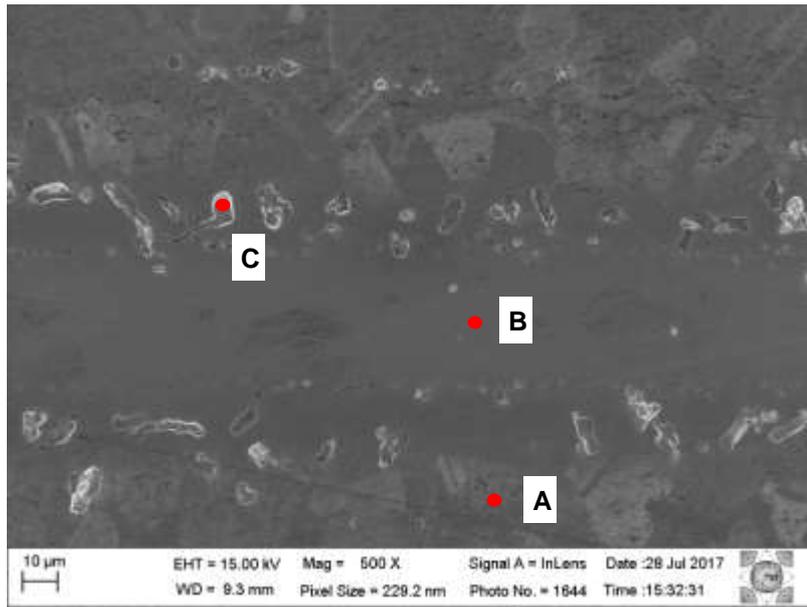


Figura 5.4-7 MEV/FEG da amostra de UNS S32101 brasada com liga borídica BNi-9 à 1160°C por 30'.

Tabela 5.4-5 EDS via MEV/FEG na amostra de UNS S32101 brasada com liga borídica BNi-9 à 1160°C por 30'.

Composição química em %peso						
Ponto	B	C	N	O	Fe	Ni
A	-	2,7	-	9,3	83,6	4,5
B	-	1,9	-	6,6	15,1	76,4
C	31,6	7,9	42,5	4,1	9,3	4,5

As fitas amorfas de liga borídica apresentam espessura de 38,3 µm. Realizando-se medição das zonas brasadas através da análise das micrografias apresentadas, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 5.4-6. Para diferentes tempos o crescimento da espessura da ZB é muito pequeno

Tabela 5.4-6 Espessura da zona brasada para o aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga borídica à 1160°C e 1100°C em diferentes tempos.

Aço Duplex	Espessura (µm)	
	1160°C	1100°C
	30 minutos	1 hora
UNS S32101	53	59

#### 5.4.4 Brasagem com Liga Silicídica-borídica – Si-Fe-B (BNi-1a)

Na Figura 5.4-8 está a micrografia obtida para a brasagem com BNi-1a à temperatura de 1160°C por 30 minutos. Pode-se notar que, embora tenha tido molhamento do metal de adição no metal de base, o preenchimento não foi satisfatório, não se obtendo assim uma boa junta brasada. Do mesmo modo ao visto nos itens 5.2.4 para o aço *padrão* UNS S32205 e 5.3.4 para o aço *lean* UNS S32304, este fato é atribuído às características de viscosidade da liga associada à falta de planeza do metal de base.

Como a ZAB apresentou expressiva modificação microestrutural, mostrando grãos ferríticos muito grosseiros, a brasagem foi feita a 1100°C por 30 minutos, com o intuito de minimizar os danos causados no metal de base. Os resultados são apresentados na Figura 5.4-9.

Em primeiro lugar, assim como observado à 1160°C, o metal de base também apresenta crescimento de grão na interface com a zona de brasagem. Além disso, não se obteve sucesso na brasagem desta liga para esta mais baixa temperatura, pois, embora tenha ocorrido molhamento do metal de adição no metal de base não houve preenchimento suficiente da junta.

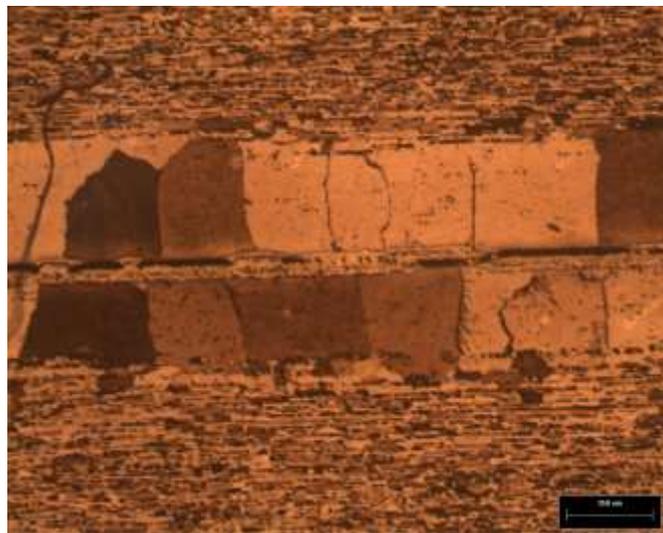
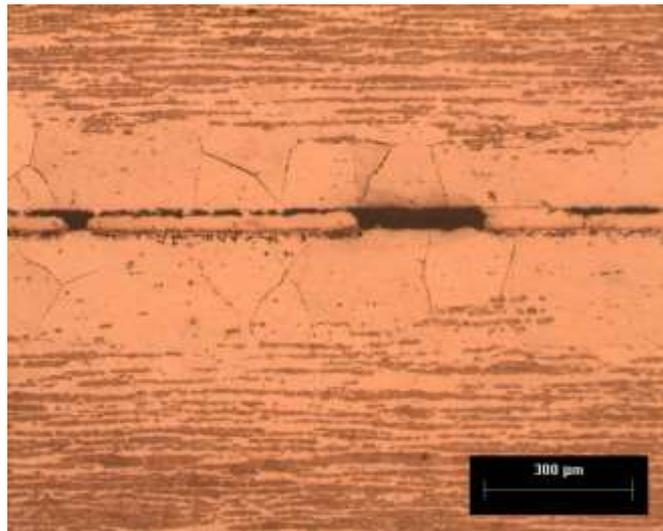


Figura 5.4-8 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1160°C com liga BNi-1a (Si-Fe-B) por 30 minutos. Aumento 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.



*Figura 5.4-9 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1100°C com BNi-1a (Si-Fe-B) por 30 minutos. Aumento 100X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.*

#### 5.4.5 Brasagem com liga silicídica-borídica Si-B (BNi-5b)

Pela Figura 5.4-10, para a brasagem com a liga BNi-5b à 1160°C por 30 minutos nota-se resultados satisfatórios em termos de molhabilidade e preenchimento da junta, porém a microestrutura do metal de base foi afetada na ZAB, apresentando pequeno crescimento de grão.

A ZB é caracterizada por fase CFC rica em Ni com grande quantidade de precipitados (boretos e/ou nitretos) ao longo de toda a junta, com a presença de alguns precipitados arrancados nessa região. Nota-se que a precipitação é dispersa em toda fase Ni- $\gamma$ , diferentemente do encontrado para liga borídica, onde as mesmas se concentram na interface ZB/ZAB.

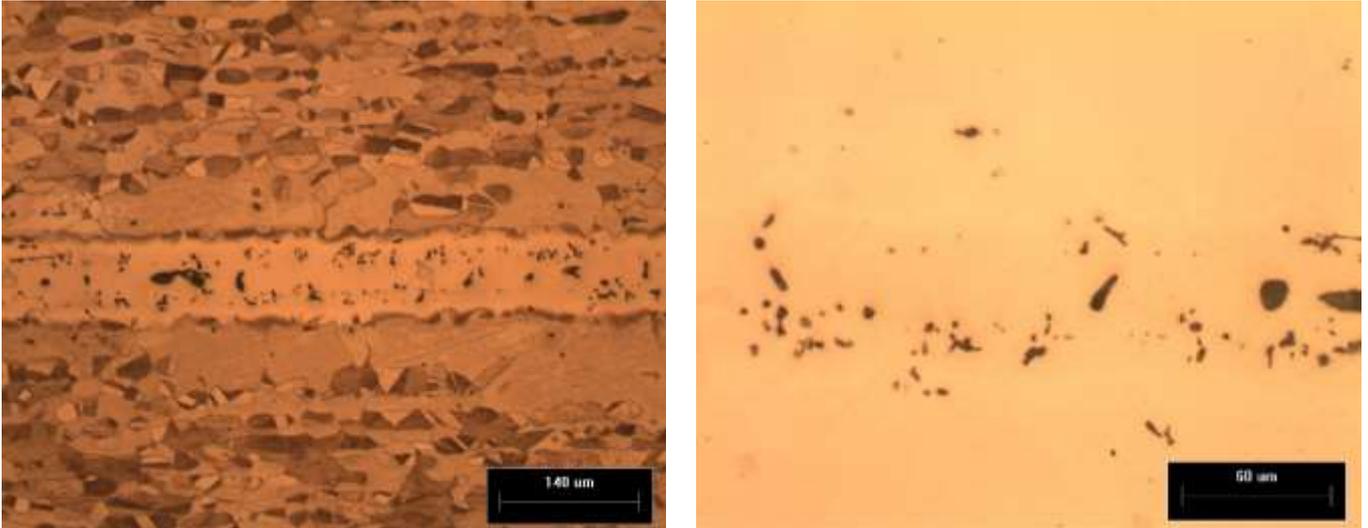


Figura 5.4-10 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1160°C com BNi5b (Si-B) por 30 minutos. Aumento 200X e 500X (sem ataque). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Num segundo momento as brasagens foram realizadas a uma temperatura de 1100°C por tempos de 30 minutos e 1 hora de processamento. Na Figura 5.4-11 (a) o ataque realizado revela ferrita em cor clara e austenita em cor mais escura no aço inoxidável *lean duplex*, porém na Figura 5.4-11 (b) utiliza-se ataque diferente (Behara), que revela a ferrita em tom mais escuro e austenita em tom claro.

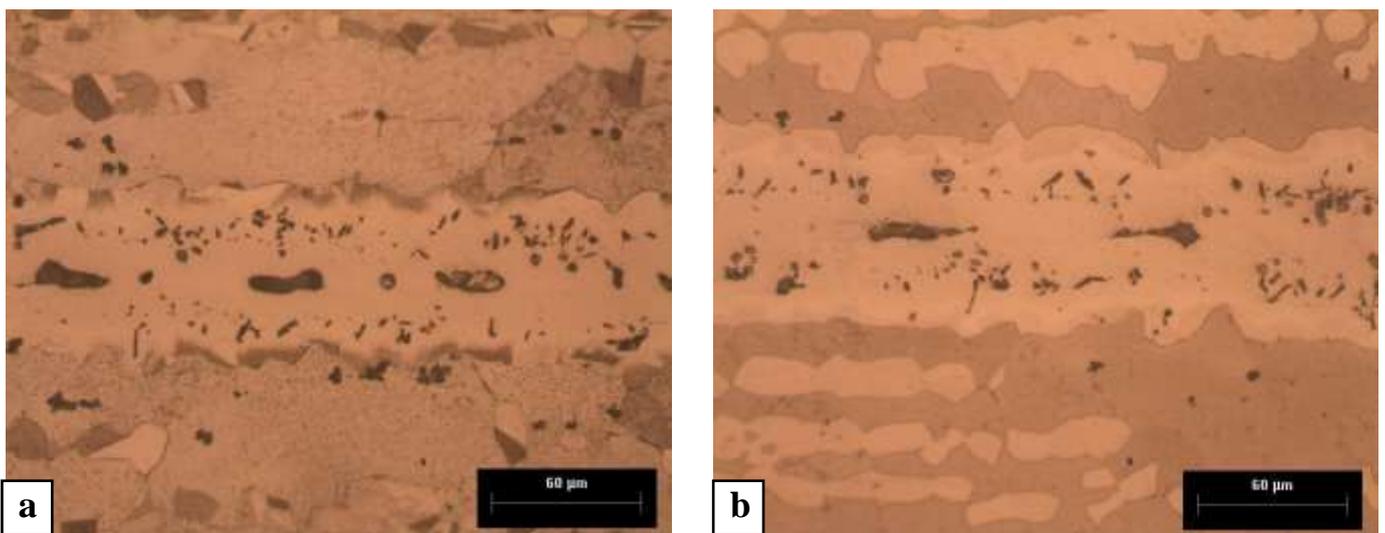


Figura 5.4-11 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 brasado à 1100°C com BNi-5b (Si-B) por 30 minutos (a) e 1 hora (b). Aumento 500X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico (a) e Behara (b).

Para ambos os tempos de brasagem, a liga apresentou boa molhabilidade e um ótimo preenchimento da folga imposta. Porém, mesmo diminuindo a temperatura do processo, a ZAB ainda apresenta crescimento de grão, sendo este o assunto abordado no item 5.4.7.

A ZB é caracterizada por fase CFC rica em Ni com muitos precipitados (boretos e/ou nitretos) ao longo de toda a junta, além de alguns vazios (precipitados).

A liga BNi-5b possui espessura de 25,4  $\mu\text{m}$  e, após o processamento, foi realizada a medição da zona brasada correspondente. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.4-7, pode-se notar que houve erosão de brasagem e que há um pequeno aumento dessa espessura com o aumento do tempo ou temperatura.

*Tabela 5.4-7 Espessura da região central da junta para o aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga BNi-5b (Si-B) à 1160°C e 1100°C em diferentes tempos.*

Aço Duplex	Espessura ( $\mu\text{m}$ )		
	1160°C	1100°C	
	30 minutos	30 minutos	1 hora
UNS S32101	87	65	80

Para o aço *lean* duplex UNS S32101 nota-se que, com os parâmetros utilizados, não há condições de apontar a melhor fita amorfa de liga à base de níquel a ser empregada, uma vez que as ligas fosfídicas possuem espessuras acima da folga máxima ideal de brasagem, resultando em grande quantidade de precipitação intermetálica na ZB. Para as ligas borídica e silicídicas-borídicas, que são brasadas a temperaturas mais elevadas, houve modificação microestrutural do aço, resultando em crescimento de grão ferrítico tanto na superfície externa da amostra quanto na ZAB.

Uma opção para esse aço seria a utilização de liga com temperatura de brasagem mais baixa (fosfídica) com uma menor folga da junta. A liga mais indicada é a de menor gradiente de composição química (fosfídica alto cr), uma vez que não apresentou precipitação na ZAB. Porém a espessura desta liga é de 50,8  $\mu\text{m}$ , muito acima da folga máxima de brasagem indicada. Sendo assim, decidiu-se realizar um ensaio em cunha para a observação da formação das fases frágeis conforme a espessura de brasagem correspondente. E ainda, realizou-se diferentes

tratamentos térmicos posteriores para a avaliação da possível dissolução destes precipitados, conforme sugestões de outros pesquisadores (LUGSCHEIDER et al, 1983, CENTENO et al, 2013).

#### 5.4.6 Ensaio de brasagem em cunha para o aço UNS S2101 e liga fosfídica alto cromo (MBF 62)

Todas as amostras foram brasadas juntas, sendo submetidas às mesmas condições e, só então cada uma passou pelo tratamento térmico correspondente. Na sequência, a caracterização microestrutural é apresentada para cada condição de tratamento térmico, sendo observada toda a seção transversal do centro da amostra brasada em cunha, mostrando as diferentes espessuras ao longo da junta.

##### **Análise da microestrutura conforme brasada**

As micrografias da amostra na condição somente brasada à temperatura de 1020°C pelo tempo de 30 minutos, sem tratamento térmico posterior, são apresentadas na Figura 5.4-12. Ao observar a borda estreita pode-se notar que o objetivo de folga zero não foi atingido conforme se esperava obter pelo ensaio em cunha. Atribui-se às forças de capilaridade que tenham atingido valores elevados ao ponto de elevar a parte superior da junta em cunha, mantida em posição somente pelo peso de peça cerâmica. Porém os resultados obtidos são passíveis de análise e comparação com as demais condições.

Através de medições realizadas via software Image J, chegou-se a valores de ZB que variam de 32 (para a borda estreita) a 140 µm (para a borda larga), sendo estes valores altos quando se trata de brasagem utilizando ligas fosfídicas, conforme descreve LUGSCHEIDER; PARTZ, 1983.

Verifica-se que a junta brasada apresenta diversos locais com falta de preenchimento, sendo a região central a mais afetada (c). Além disso, nas regiões ao longo de toda a seção transversal da amostra, onde houve preenchimento da junta, nota-se que há a formação de

intermetálicos para todas as espessuras de ZBs obtidas, inclusive na borda estreita (a), apresentando formação de fase eutética para maiores larguras da junta.

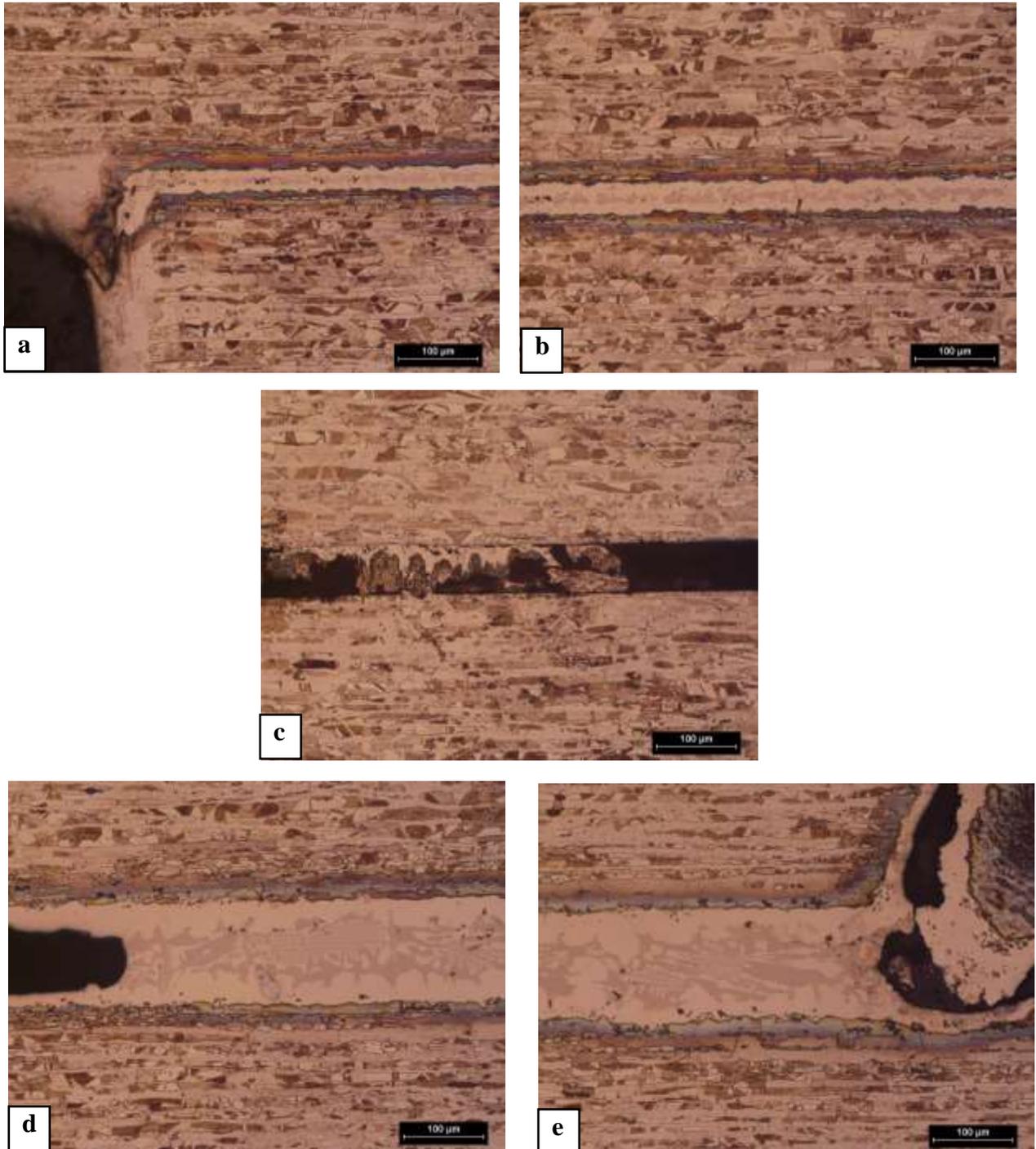


Figura 5.4-12 Micrografia do aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo. (a) Borda estreita (b) Adjacente à borda estreita (c) Centro (d) Adjacente à borda larga (e) Borda larga. MO. Aumento 200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

### **Efeito do tratamento térmico a 1000°C por 60 minutos**

A amostra brasada a 1020°C por 30 minutos foi, posteriormente, submetida à tratamento térmico a temperatura de 1000°C por 60 minutos e suas micrografias são apresentadas na Figura 5.4-13.

Na borda estreita (a) não houve o preenchimento completo, para uma espessura mínima da zona brasada de 18  $\mu\text{m}$ , onde pode-se notar no detalhe em maior aumento (b) da região indicada, a presença de precipitados intermetálicos. Na Figura 5.4-13 (c) está apresentada a região adjacente à borda estreita, onde se percebe a presença de faixa contínua de precipitados intermetálicos no centro da junta, sendo a ZB com espessura variável de 21 à 28  $\mu\text{m}$ . A região central da seção transversal da junta em cunha, representada em (d), mostra uma ZB com espessura variando entre 76 e 82  $\mu\text{m}$ , com formação de faixa contínua e larga de precipitados intermetálicos frágeis, apresentando inclusive morfologia eutética. A Figura (e) mostra a região adjacente à borda larga, onde pode-se ver que a faixa dos precipitados fica mais espessa, assim como a ZB que varia de 85 a 90  $\mu\text{m}$ , sendo ainda possível perceber a presença de vazios, que podem ser atribuídos ao arrancamento de precipitados durante a preparação e ao início da falta de preenchimento observado na extremidade mais larga (f). Essa região chega a apresentar espessura em torno de 120  $\mu\text{m}$  e pouco material revestindo ambas as superfícies de brasagem.

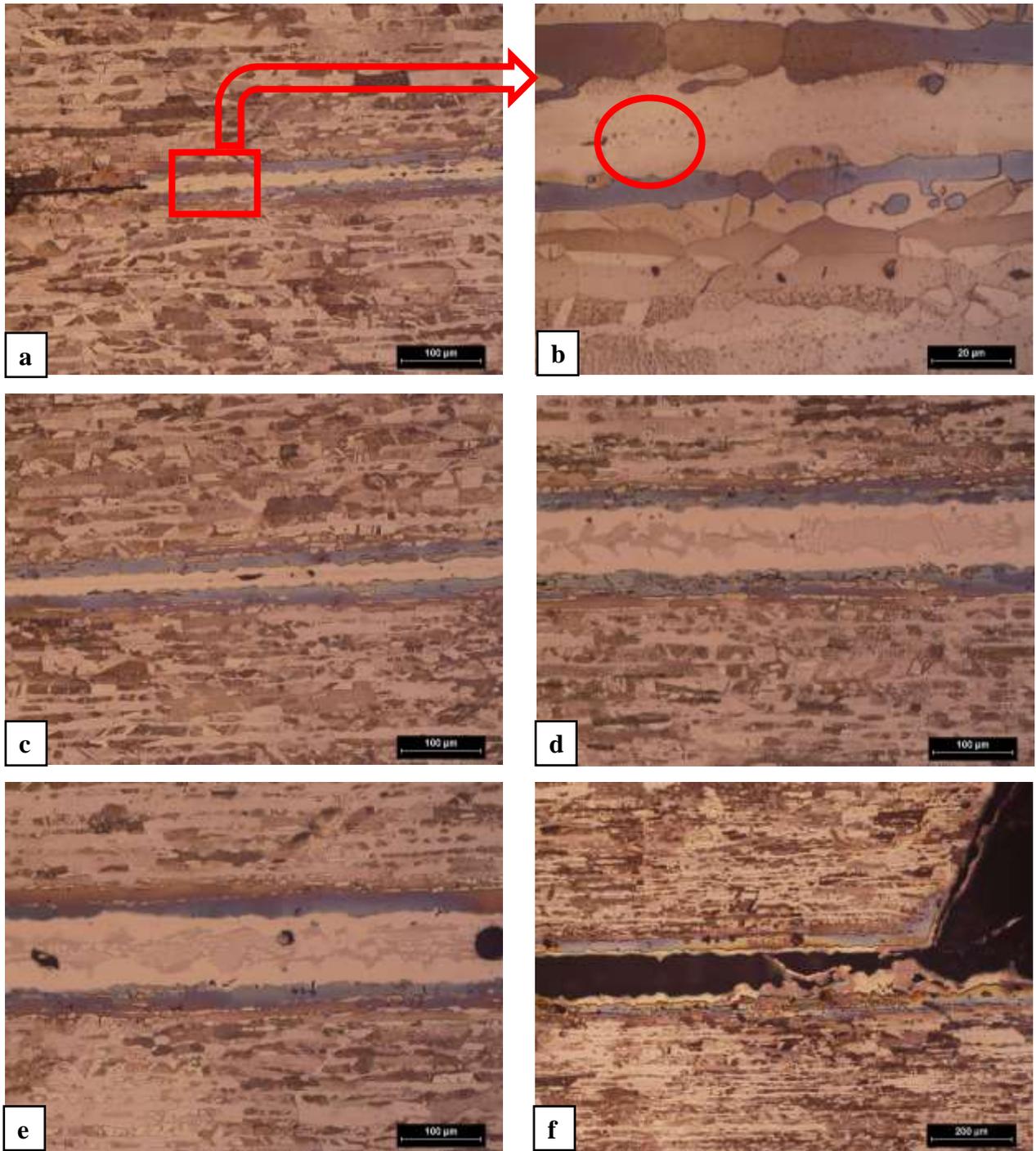


Figura 5.4-13 Micrografia do aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo e tratado termicamente a 1000°C por 60 minutos. (a) Borda estreita (c) Adjacente à borda estreita (d) Centro (e) Adjacente à borda larga (f) Borda larga. MO. Aumento (a,c,d,e) 200X, (b) 1000X e (f) 100X Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

### Efeito do tratamento térmico a 1000°C por 120 minutos

A amostra que primeiramente foi brasada e na sequência submetida a tratamento térmico à temperatura de 1000°C pelo tempo de 120 minutos apresentou resultado similar ao tratamento a mesma temperatura por 60 minutos. Observou-se espessura de ZB variando entre 55 e 145  $\mu\text{m}$  com continua faixa de precipitação no centro da junta. A partir da borda mais larga, observou-se a presença de trinca continua entre matriz e precipitado que se estende até o vazio mais próximo resultante da falta de preenchimento, possuindo um comprimento médio de 1,6 mm, como pode-se ver na Figura 5.4-14.

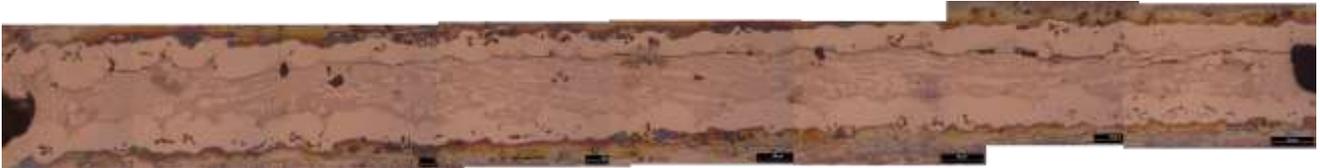


Figura 5.4-14 Montagem de micrografias indicando trinca continua entre matriz e precipitados intermetálicos. MO. Aumento 500X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

### Efeito do tratamento térmico a 1100°C por 60 minutos

Após brasagem a aplicação do tratamento térmico a uma temperatura mais elevada (1100°C) pelo tempo de 60 minutos permitiu monitorar a morfologia do precipitado. Nas micrografias mostradas na Figura 5.4-15 a imagem (b) corresponde à borda estreita da cunha, onde nota-se que a espessura de brasagem é bem pequena (~15 a 20  $\mu\text{m}$ ). Diferentemente dos resultados obtidos até então para as outras amostras em cunha, mostrando uma região livre de precipitados intermetálicos na junta brasada. Pode-se notar a boa molhabilidade do metal de adição e ainda, conseqüentemente, o arredondamento dos “cantos vivos” presentes na borda da junta, suavizando o ângulo formado pelas peças.

Dando continuidade, (a) apresenta a região adjacente à borda estreita em maior aumento (500X) com espessura média de 30  $\mu\text{m}$  e zona brasada homogênea e livre de precipitados. O item (c) corresponde ao centro da cunha, onde observa-se faixa continua de precipitados intermetálicos ao longo da zona brasada (espessura em torno de 75  $\mu\text{m}$ ), faixa esta que apresenta-se de maneira mais estreita do que observado para as outras condições a espessuras semelhantes. A borda mais larga (d) apresenta espessura média de 115  $\mu\text{m}$  e grande quantidade

de precipitados contínuos ao longo da zona brasada. Já a região adjacente à borda larga (e) mostra que há também falta de preenchimento para esta condição de brasagem seguida de tratamento térmico.

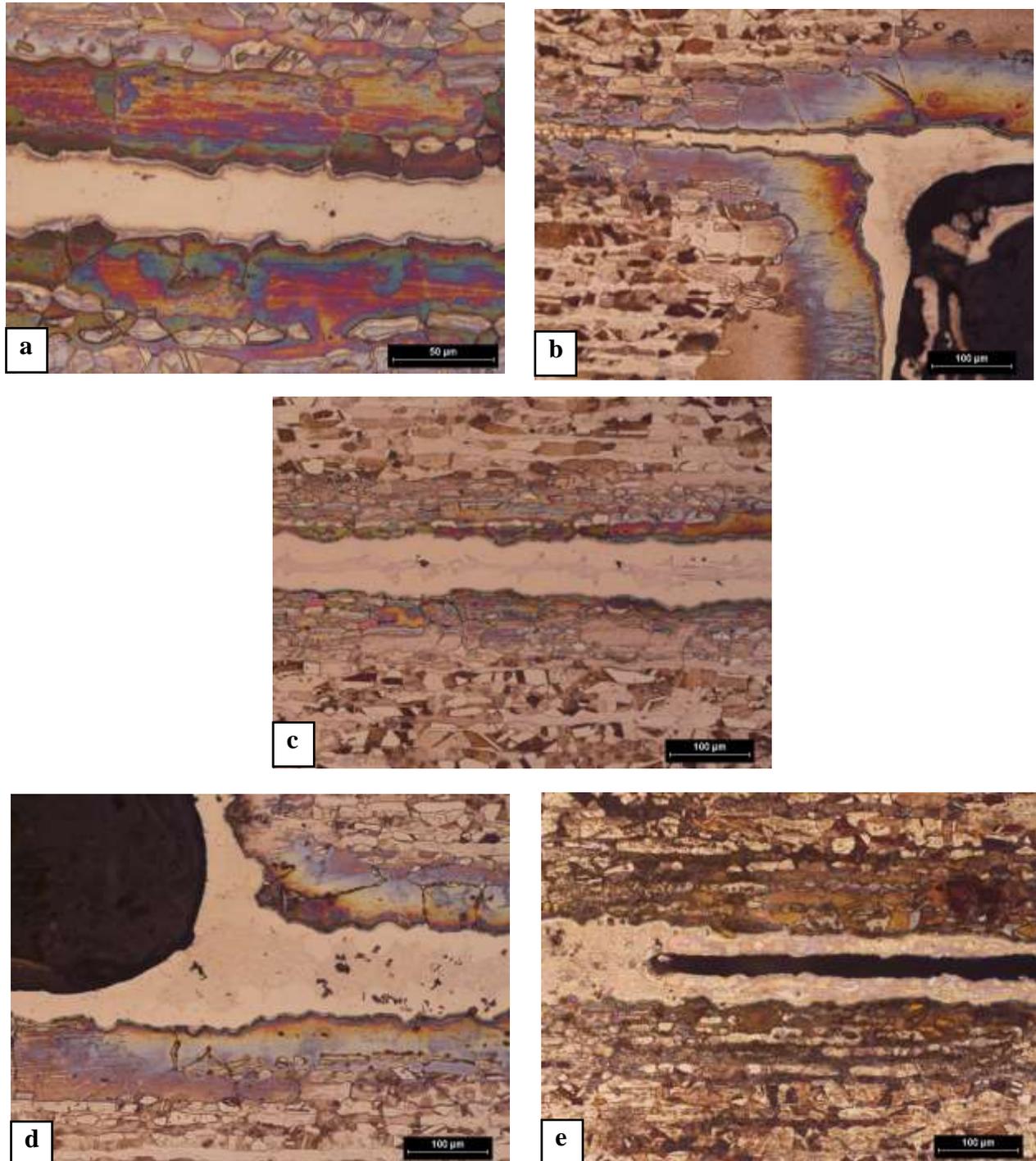


Figura 5.4-15 Micrografia do aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo e tratado termicamente a 1100°C por 60 minutos. MO. Aumento (a) 500X e (b) - (e)200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

### **Efeito do tratamento térmico a 1100°C por 120 minutos**

Por fim um último tratamento térmico foi realizado à mesma temperatura elevada (1100°C) com um tempo de 120 minutos, onde obteve-se o resultado apresentado na Figura 5.4-16. Em (a) tem-se a borda estreita da cunha, onde pode-se ver que atingiu-se espessuras muito pequenas de ZB, variando ente 8 e 35  $\mu\text{m}$  em uma região livre de precipitados intermetálicos estendendo-se pela região adjacente (b) que tem espessuras entre 35 e 60  $\mu\text{m}$  e também livre de precipitação intermetálica. Já (c) corresponde a região central da seção transversal da amostra com espessura em torno de 120  $\mu\text{m}$  e presença de faixa contínua de precipitados intermetálicos ao longo de toda a ZB, assim como para a zona adjacente à borda larga (d) e a própria borda larga (e) que chega a atingir espessura da ZB de 160  $\mu\text{m}$ . Nestas regiões (c, d e e) também nota-se a presença de alguns vazios próximos aos precipitados, podendo estes serem atribuídos ao arrancamento de algum precipitado durante a preparação.

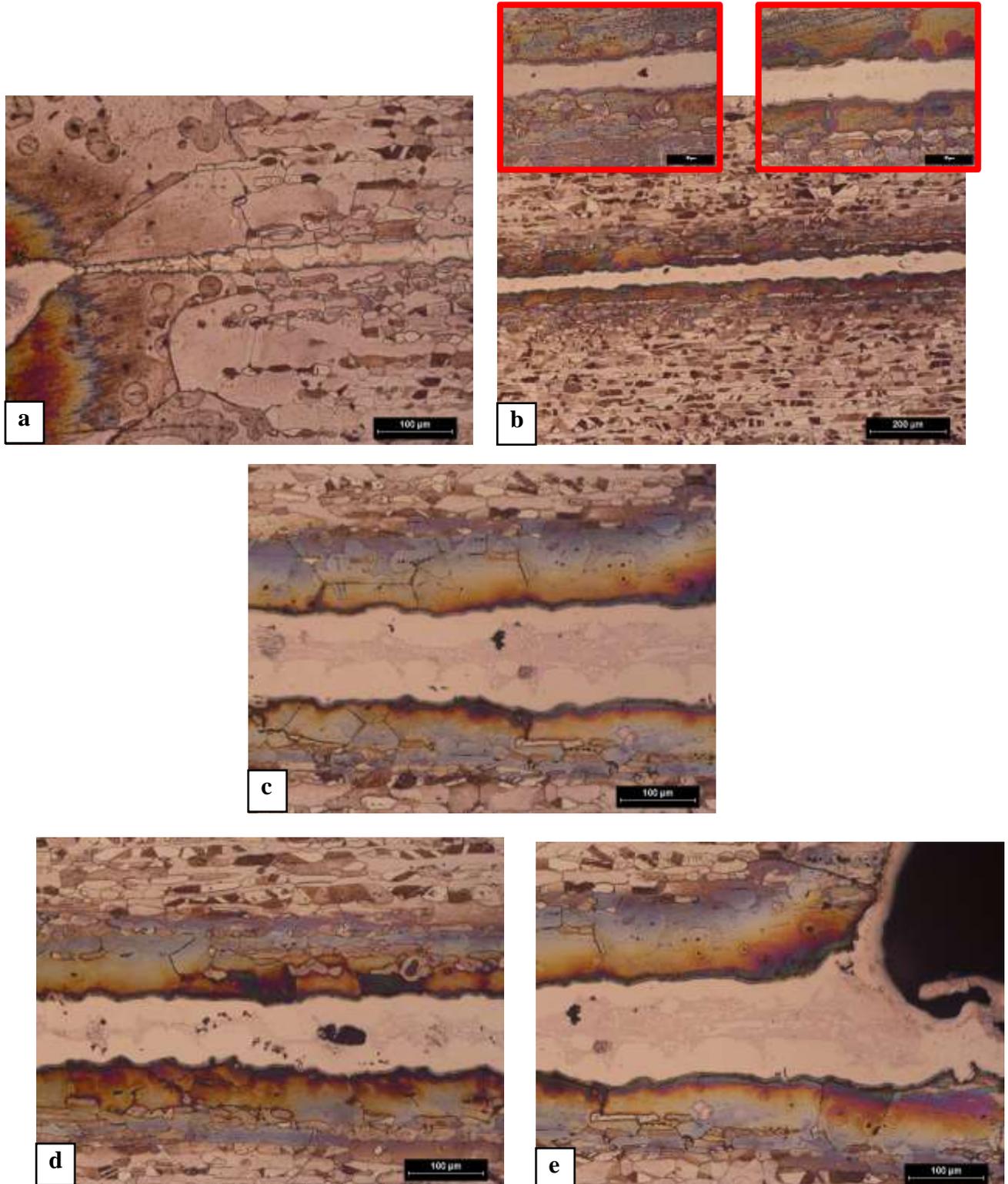


Figura 5.4-16 Micrografia do aço inoxidável lean duplex UNS S2101 brasado com liga fosfídica alto cromo e tratado termicamente a 1100°C por 120 minutos. MO. Aumento (b) 100X e (a), (c), (d) e (e)200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Com a realização do ensaio em cunha para o aço *lean* UNS S32101 e liga fosfídica alto Cr pode-se notar que, embora não tenha atingido espessuras próximas de zero para todas as condições, o tratamento térmico a alta temperatura (1100°C) para ambos os tempos mostrou-se satisfatório no aumento do limite da folga máxima ideal para este tipo de liga, sendo mais efetivo para maiores tempos de tratamento, atingindo valores que podem chegar a cerca de 60 µm sem a presença de precipitação. Entretanto, o metal de base apresentou crescimento de grão ferrítico na superfície devido aos altos tempos e temperatura impostos pelo tratamento térmico posterior e a ainda baixa pressão (1,3 mbar) de operação do forno.

#### 5.4.7 Crescimento de grão ferrítico no aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101

O aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101 apresentou o fenômeno de crescimento de grão quando submetido as temperaturas de 1100°C e 1160°C em forno com atmosfera controlada de alto vácuo ( $\sim 10^{-4}$  mbar) e até para temperatura de 1020°C quando em longo período de tratamento térmico em atmosfera redutora de H<sub>2</sub> (1,3 mbar).

A Figura 5.4-17 mostra os corpos de prova ao saírem do forno à vácuo após a brasagem a 1100°C com brilho metálico, onde pode-se notar nos detalhes destacados em vermelho que o crescimento de grão é visível a olho nu. Cabe salientar que para os demais aços duplex (padrão UNS S32205 e *lean* UNS S32304) submetidos às mesmas condições não houve alteração microestrutural superficial.

No decorrer da brasagem pode-se observar que a pressão apresentou elevações de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  mbar quando as amostras de aço UNS S32101 estavam presentes no forno, porém este fenômeno só ocorreu para as temperaturas mais elevadas (1100° e 1160°C) não sendo observado para 1020°C.

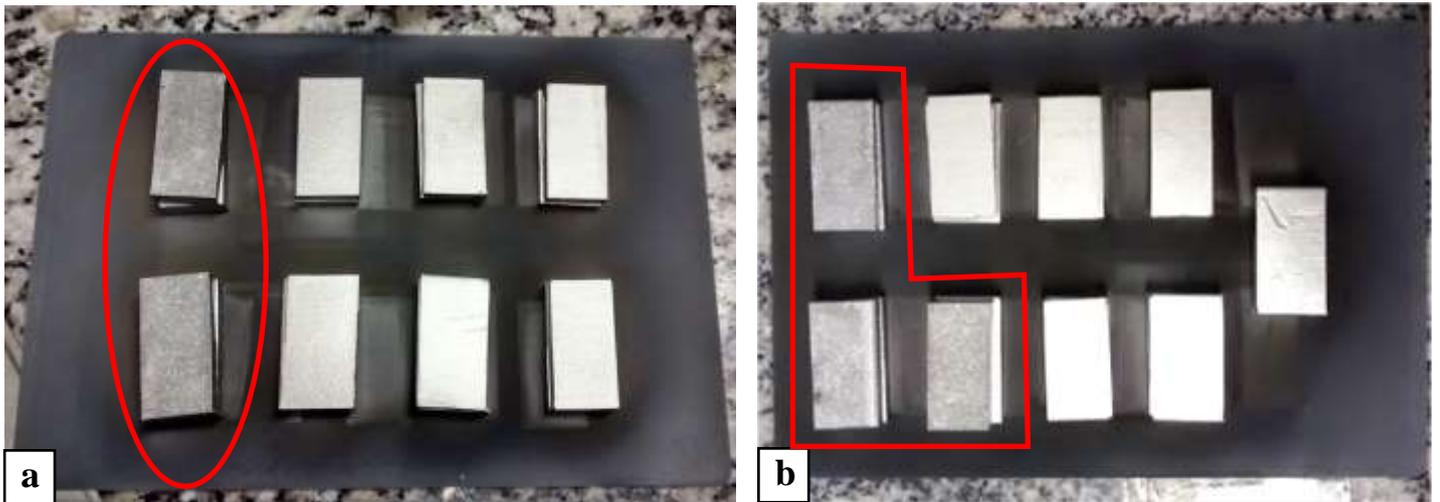


Figura 5.4-17 Amostras no momento em que foram retiradas do forno à vácuo após brasagem a 1100°C por (a) 30 minutos e (b) 1 hora.

A Figura 5.4-18 mostra a microestrutura encontrada após análise via MO e alguns pontos indicativos de microdureza (com carga de 25g) realizados em locais estratégicos para o aço brasado com liga borídica a 1160°C por 30 minutos. Houve notável crescimento de grãos ferríticos não somente em uma faixa superficial da amostra brasada (c), mas também na região de interface metal de base/metal de adição (a e b). As setas da Figura 5.4-18 (b) indicam a presença em algumas regiões de placas de austenita de Widmanstätten formadas no resfriamento após brasagem.

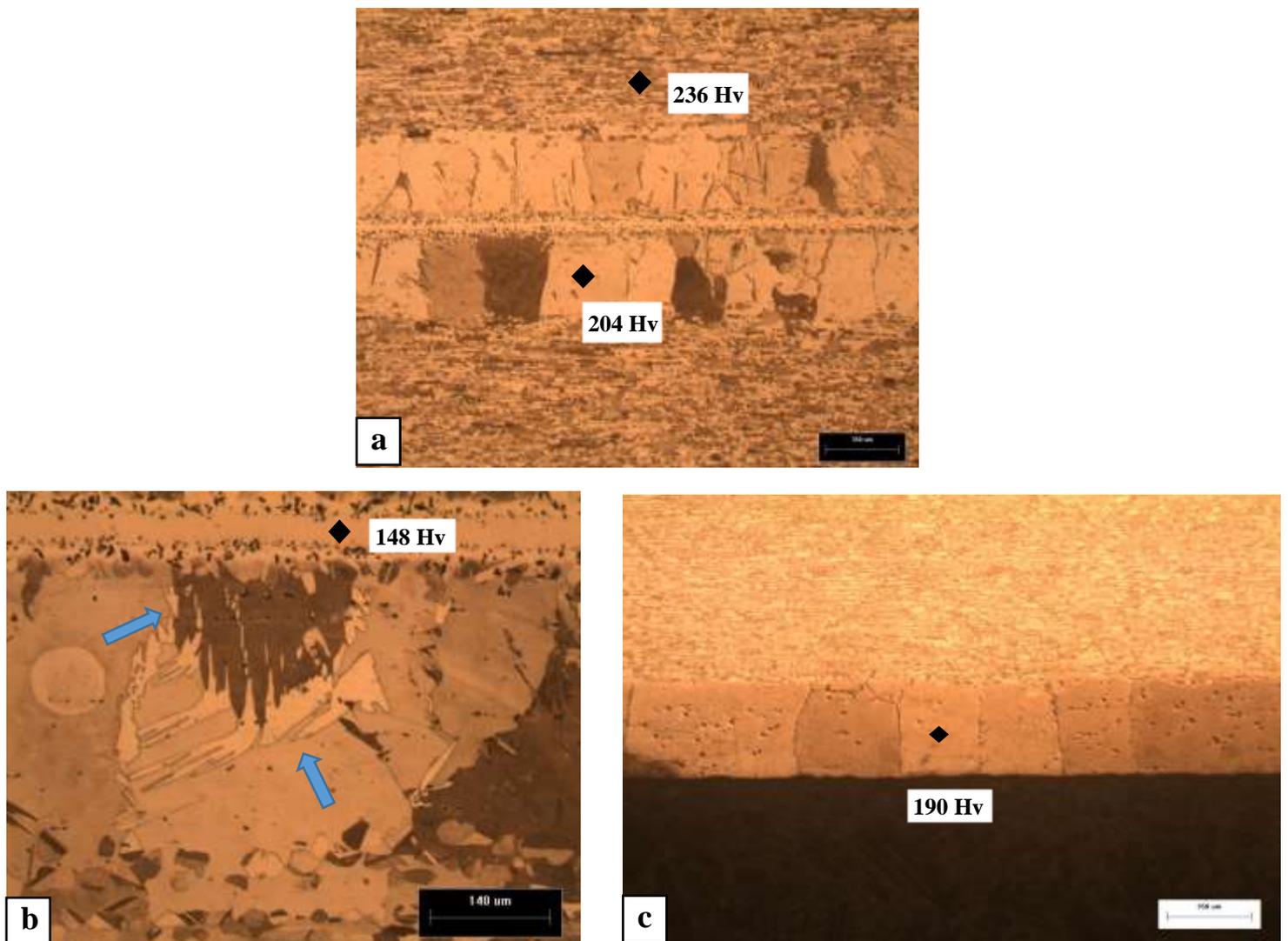


Figura 5.4-18 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga borídica BNi-9 a 1160°C por 30 minutos. (a) e (b) Interface de brasagem. (c) Superfície da amostra. Aumento 50X (a e c) e 200X (b). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. Microdureza Vickers 25g.

O resultado da análise de microdureza na região bifásica (ferrita e austenita) que não foi afetada pelo aquecimento do aço inoxidável *lean duplex* foi de 236 Hv, já na região de crescimento de grão, o valor foi compatível com grão ferrítico em aço inoxidável duplex estando de acordo com os valores encontrados na literatura para esta microestrutura (ASM Vol 9, 1985, HORVATH et al, 1998, ASM Vol 8, 2000, SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007). Pode-se ver também o valor obtido para a ZB, na região de fase CFC rica em Ni, sendo a mesma coerente com os valores encontrados na literatura consultada (STRATFORD et al, 2011).

Com base nos resultados de morfologia e microdureza encontrados acima, pode-se afirmar que o crescimento anormal se deu no grão ferrítico do aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101.

Conforme observa-se na Figura 5.4-19, o crescimento de grão continua sendo observado mesmo reduzindo-se a temperatura de brasagem de 1160 para 1100°C, indicando que o fenômeno ainda ocorre para estas condições de brasagem.

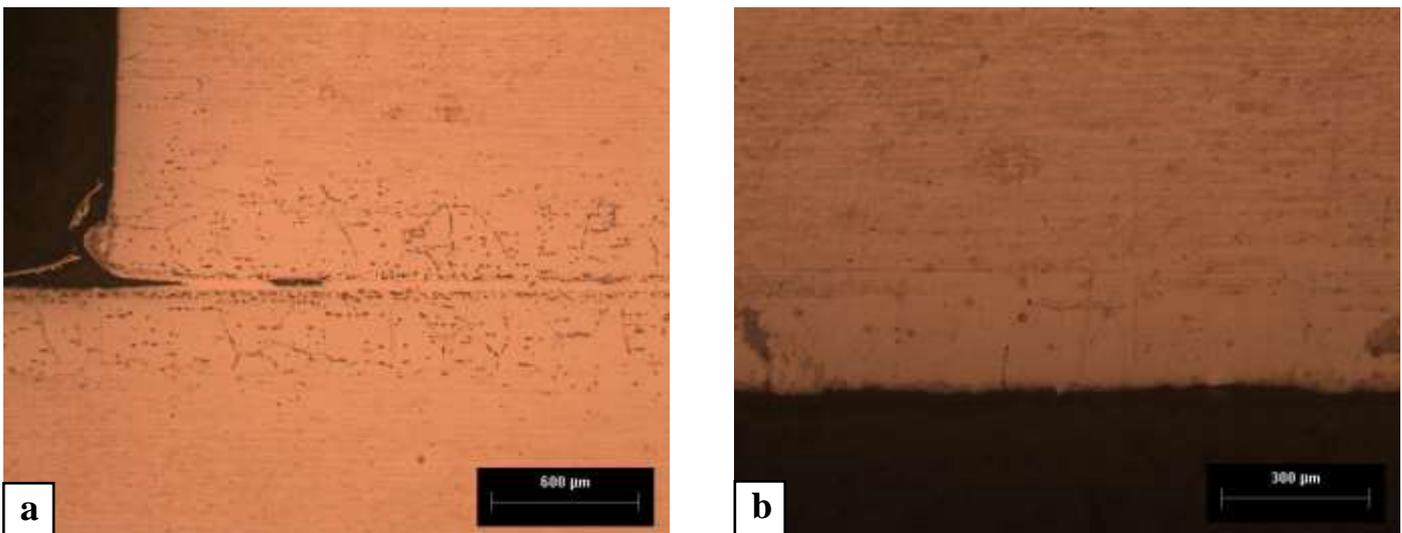


Figura 5.4-19 Aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101 após brasagem com liga borídica BNi-9 a 1100°C por 1 hora. (a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 50X (a) e 100X (b). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

As amostras brasadas com ligas silicídicas-borídicas (Si-Fe-B) foram analisadas tanto para a temperatura de 1160°C quanto para a temperatura de 1100°C nos dois tempos de brasagens (30 minutos e 1 hora).

Na Figura 5.4-20 são apresentadas as microestruturas e algumas medidas de microdureza para a liga de aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101 brasada por 30 minutos a temperatura de 1160°C.

Novamente, constata-se a presença dos grãos ferríticos crescidos tanto na interface de brasagem quanto na superfície externa do metal de base, porém nota-se também que há grande falta de preenchimento na ZB, deixando caminho livre para possíveis sublimações de elementos químicos.

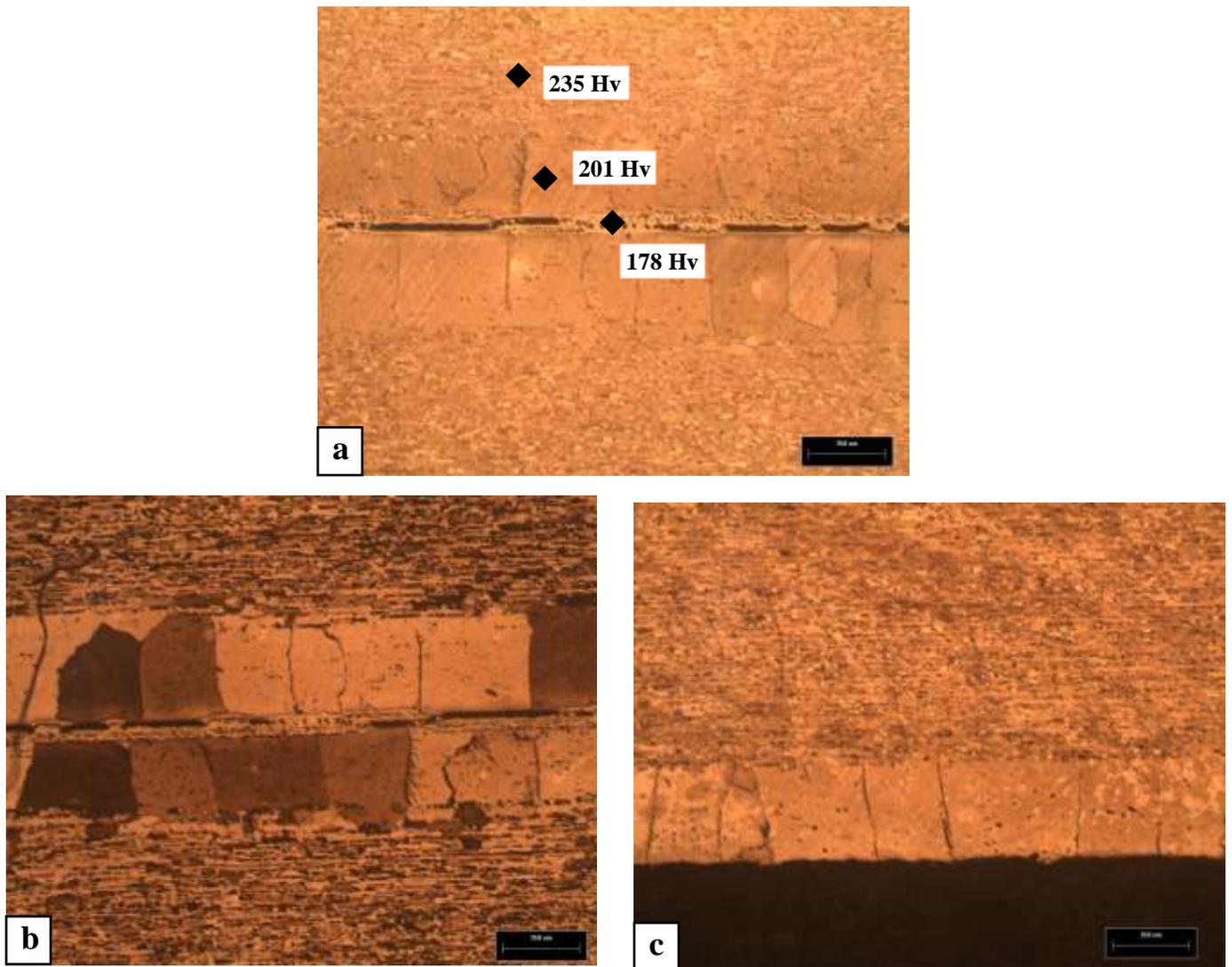


Figura 5.4-20 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-1a (Si-Fe-B) a 1160°C por 30 minutos. (a) e (b) Interface de brasagem. (c) Superfície da amostra. Aumento 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. Microdureza Vickers 25g.

A seguir a Figura 5.4-21 apresenta os resultados microestruturais para a mesma liga silicídica-borídica (Si-Fe-B) brasada a 1100°C/30'. Para a condição de 1 hora de brasagem com liga silicídica-borídica (Si-Fe-B), a micrografia é apresentada na Figura 5.4-22.

Assim como para as demais condições, o material apresenta crescimento de grão ferrítico na interface de brasagem e na superfície externa. Para o tempo de 30 minutos nota-se associado ao elevado crescimento de grão, a falta de preenchimento da junta.

Para a condição de brasagem com liga silicídica-borídica (Si-Fe-B) por 1 hora não houve formação da junta brasada devido à separação das partes do metal de base, porém do mesmo modo notou-se o fenômeno de crescimento de grão ferrítico tanto na interface com o metal de

adição (neste caso ausente) quanto na superfície externa do aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101.

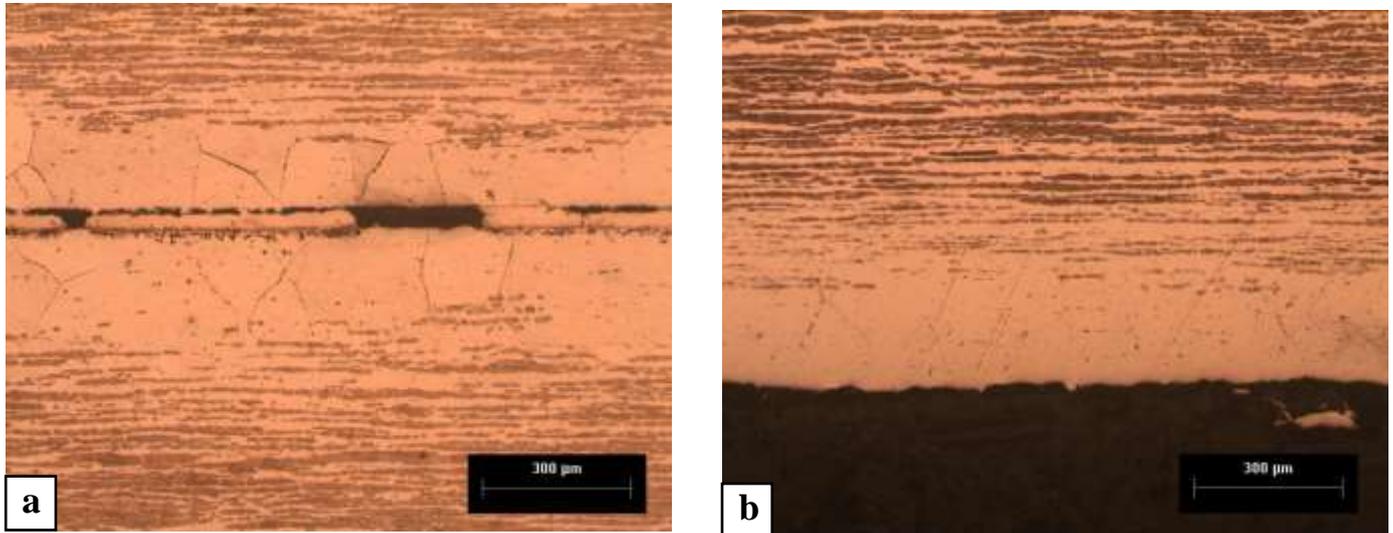


Figura 5.4-21 Aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101 após brasagem com liga BNi-1a (Si-Fe-B) a 1110°C por 30 minutos. (a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 100X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

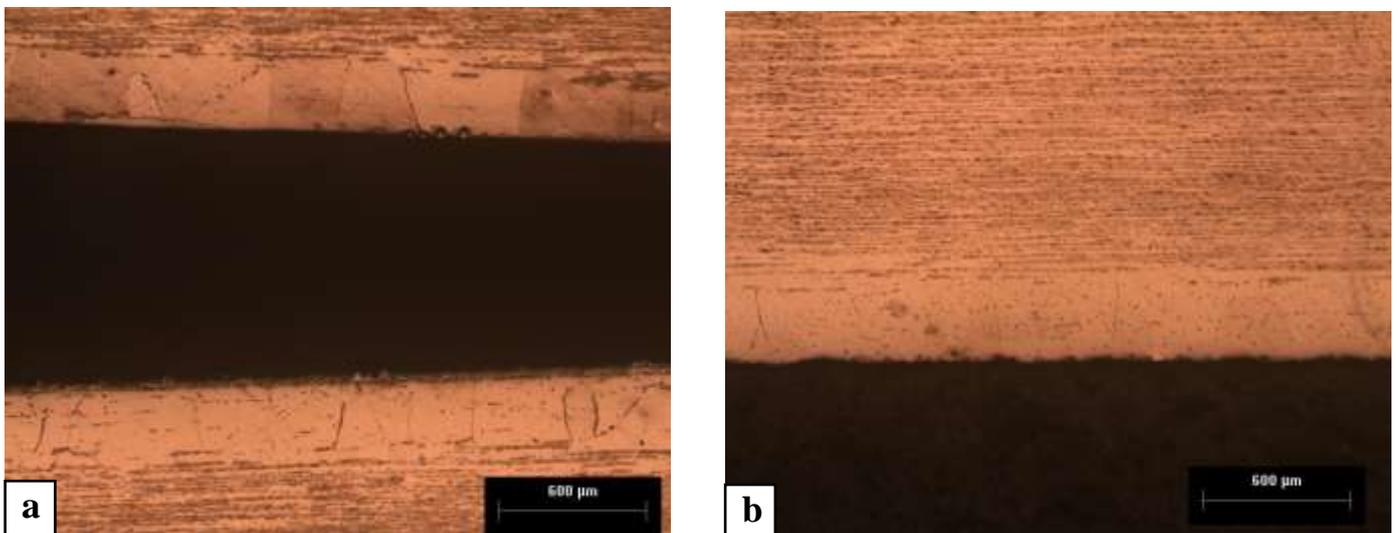


Figura 5.4-22 Aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101 após brasagem com liga BNi-1a (Si-Fe-B) a 1110°C por 1 hora. (a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 50X. MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

A seguir, as análises realizadas para as condições de brasagem com liga silicídica-borídica (Si-B) são apresentadas para temperatura de 1160 e 1100°C por 30 minutos e 1 hora, respectivamente nas Figuras Figura 5.4-23 a Figura 5.4-25.

Conforme pode-se observar o metal de base apresenta crescimento de grão ferrítico na superfície externa igualmente observado para as demais condições, porém na interface de brasagem com a liga silicídica-borídica (Si-B), este crescimento se dá de forma mais discreta em relação às outras interfaces de brasagem para as ligas borídica e silicídica (Si-Fe-B).

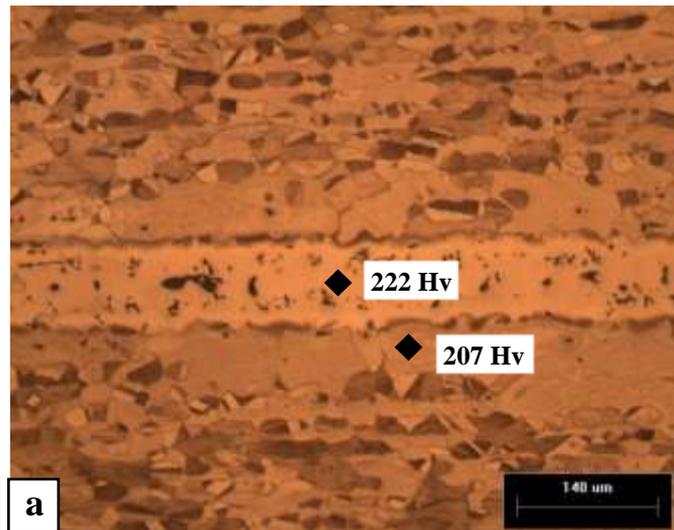


Figura 5.4-23 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-5b (Si-B) a 1160°C por 30 minutos. (a) e (b) Interface de brasagem. (c) Superfície da amostra. Aumento 200X (a), 100X (b) e 50X (c). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico. Microdureza Vickers 25g.

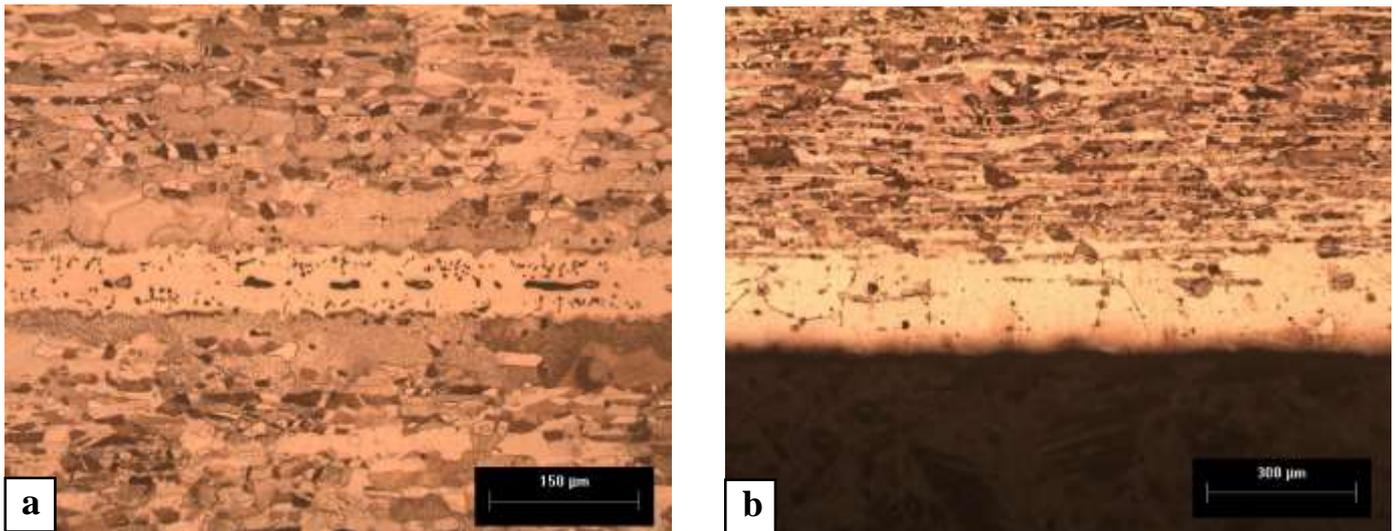


Figura 5.4-24 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-5b (Si-B) a 1100°C por 30 minutos. (a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 200X (a) e 100X (b). MO. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

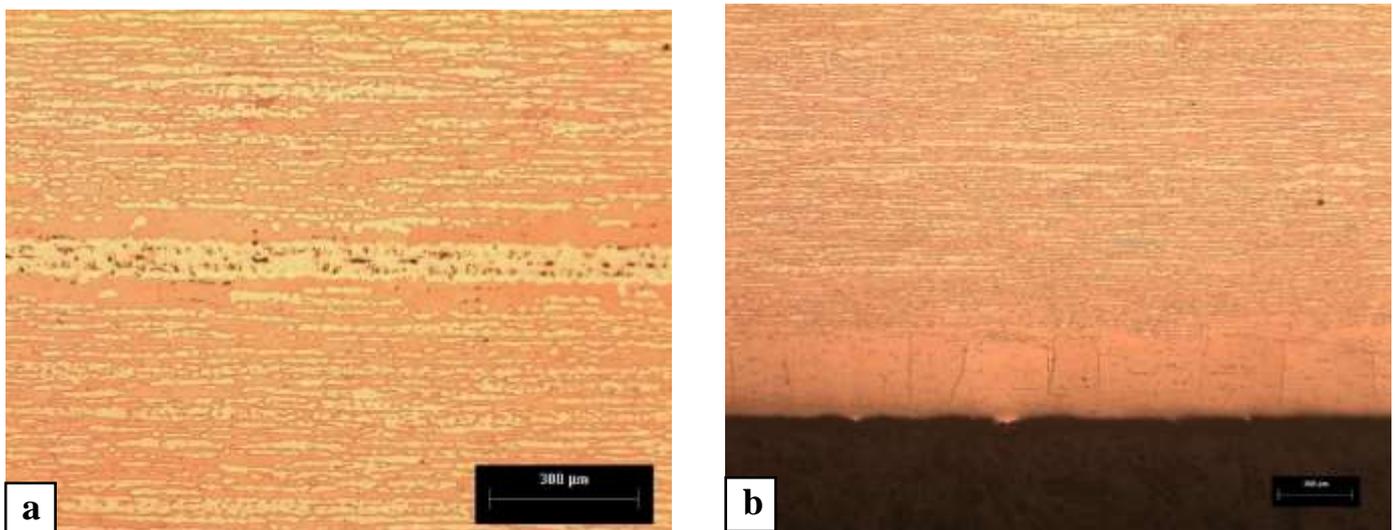


Figura 5.4-25 Aço inoxidável lean duplex UNS S32101 após brasagem com liga BNi-5b (Si-B) a 1100°C por 1 hora. (a) Interface de brasagem. (b) Superfície da amostra. Aumento 100X (a) e 50X (b). MO. Ataque: Behara.

Para as amostras brasadas em cunha que foram submetidas a tratamento térmico posterior, em forno a plasma híbrido com atmosfera redutora de  $H_2$  e pressão de 1,3 mbar a elevados tempos (60 e 120 minutos), também observou-se crescimento de grão ao longo de toda a superfície das amostras, inclusive para temperatura de 1000°C.

A seguir são mostrados os resultados obtidos após tratamento térmico a 1000 e 1100°C pelos tempos de 60 e 120 minutos das amostras brasadas em cunha.

As superfícies externas da amostra submetida a temperatura de 1000°C por 60 minutos têm suas micrografias apresentadas na Figura 5.4-26. Percebe-se que a superfície inferior não

apresenta qualquer alteração microestrutural (a), porém na superfície superior (b), tem-se crescimento de grão ferrítico.

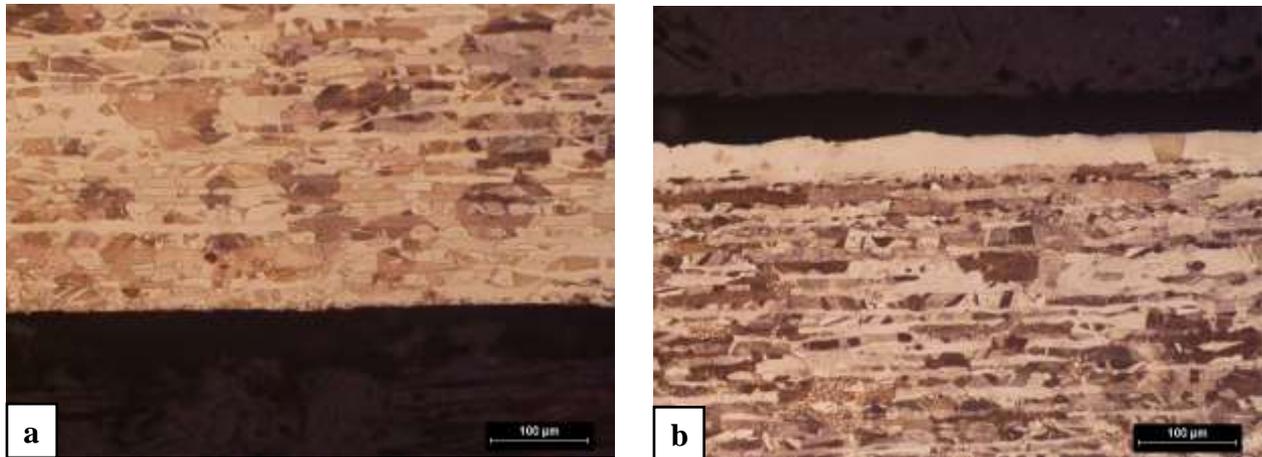


Figura 5.4-26 Superfícies externas das amostras brasadas e tratadas termicamente a 1000°C por 60 minutos. (a) inferior e (b) Superior. MO. Aumento 200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Na Figura 5.4-27, onde (a) indica a superfície inferior que estava em contato com o substrato de alumina e (b) a superfície superior da amostra estão apresentadas as micrografias para temperatura de 1000°C por 120 minutos. Nota-se que a superfície inferior (a) não apresenta nenhuma alteração microestrutural, continuando com proporções similares de ferrita e austenita, enquanto que a superfície superior (b) tem significativo crescimento do grão ferrítico.

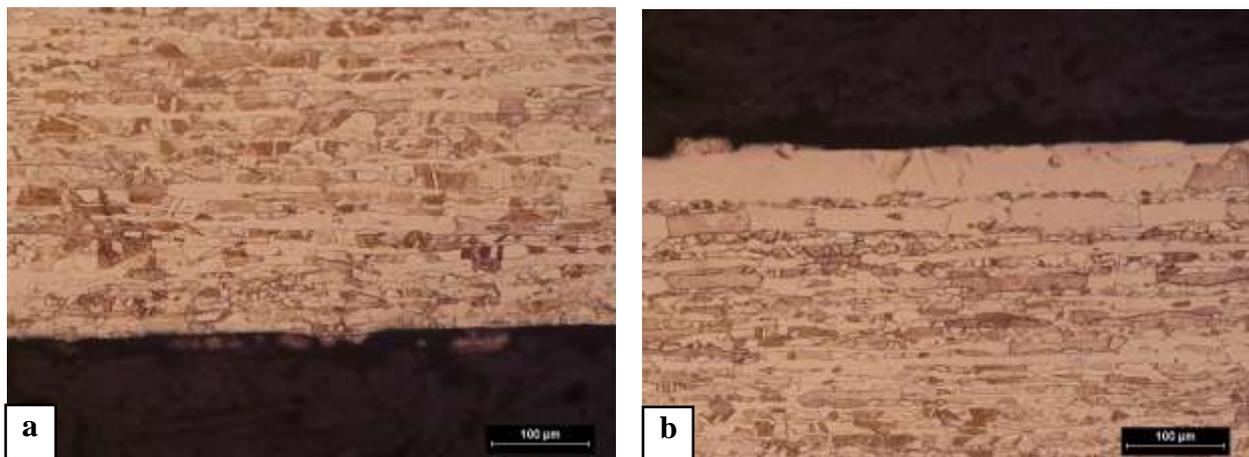


Figura 5.4-27 Superfícies externas das amostras brasadas e tratadas termicamente a 1000°C por 120 minutos. (a) inferior e (b) Superior. MO. Aumento 200X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Na Figura 5.4-28 tem-se as micrografias para a superfície externa da amostra submetida a 1100°C por 60 minutos. A partir de (a) pode-se ver que a região da superfície inferior da amostra começa a apresentar influência das condições aplicadas no crescimento anormal de grão ferrítico do aço inoxidável *lean duplex*. Já (b) mostra a grande influência do aumento do tempo e temperatura de exposição da superfície superior da amostra, resultando em elevado crescimento de grão.

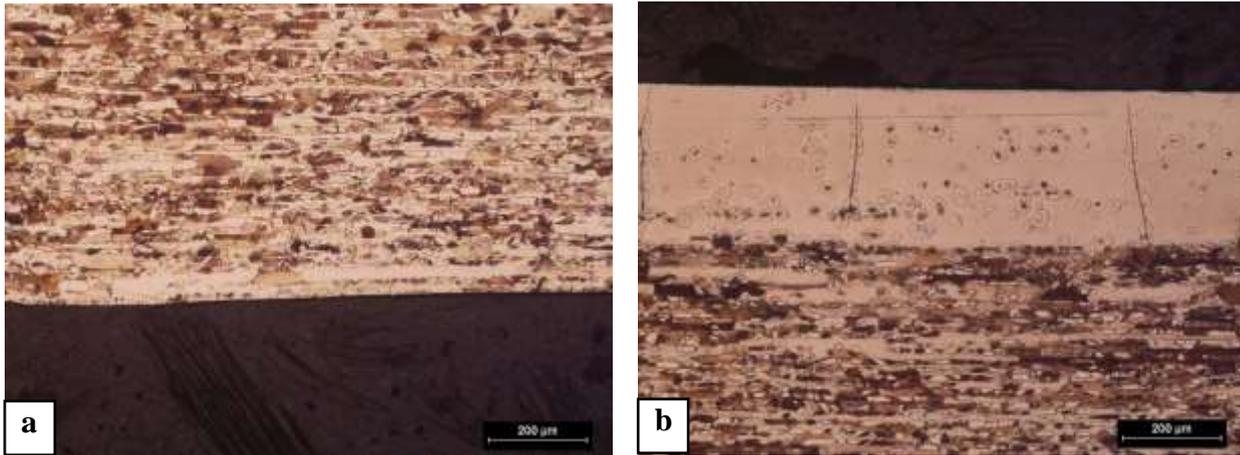


Figura 5.4-28 Superfícies externas das amostras brasadas e tratadas termicamente a 1100°C por 60 minutos. (a) inferior e (b) Superior. MO. Aumento 100X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

As superfícies externas da amostra submetida a temperatura de 1100°C por 120 minutos estão apresentadas na Figura 5.4-29. Ambas as superfícies apresentaram crescimento de grão ferrítico considerável, sendo a superfície inferior (a) a menos afetada, enquanto que a superfície superior (b) mostrando a grande influência do tempo e temperatura para o aço inoxidável *lean duplex* UNS S2101.

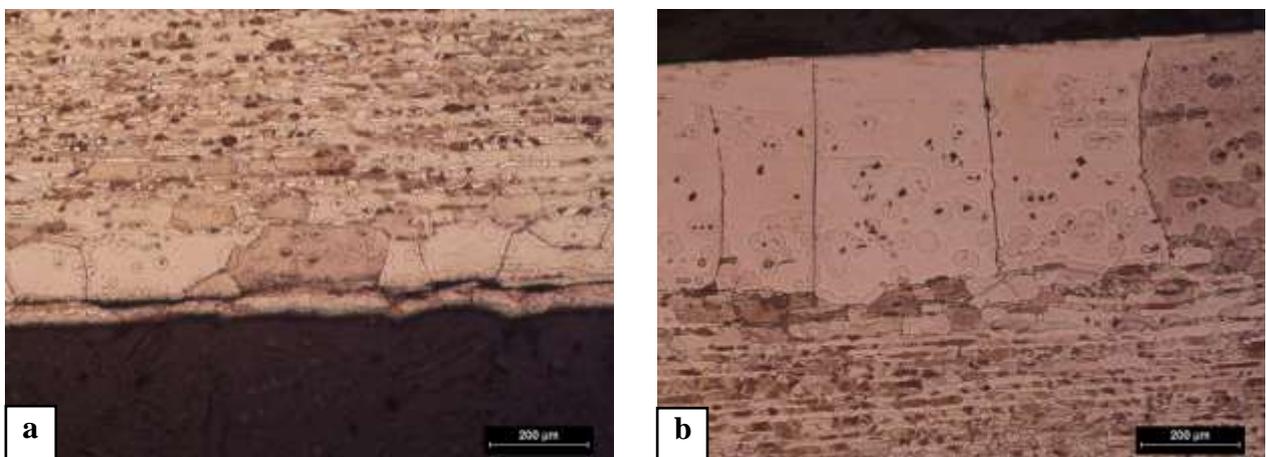


Figura 5.4-29 Superfícies externas das amostras brasadas e tratadas termicamente a 1100°C por 120 minutos. (a) inferior e (b) Superior. MO. Aumento 100X. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Análises via Dispersão de Raios –X foram realizadas na superfície do metal de base antes e depois do processo de brasagem, os resultados são apresentados a seguir na Figura 5.4-30, onde nota-se que anteriormente ao processo de brasagem o metal apresentava as fases ferrita e austenita e posteriormente a brasagem, conforme Figura 5.4-31, apresenta características puramente ferríticas.

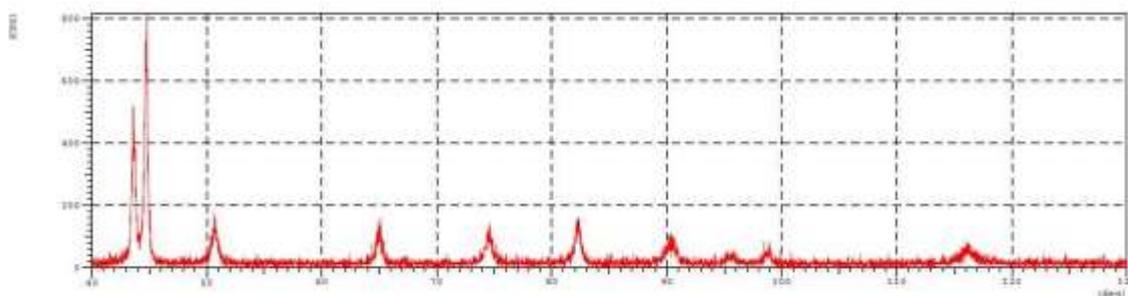


Figura 5.4-30 DRX do aço UNS S32101 na zona duplex.

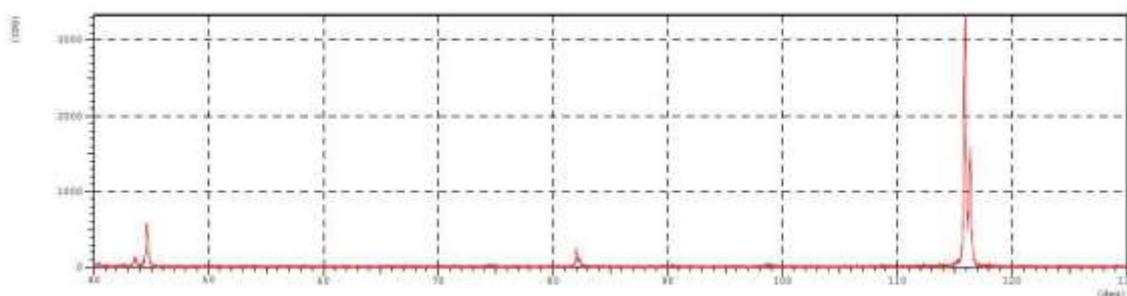


Figura 5.4-31 DRX do aço UNS S32101 depois da brasagem na zona de crescimento de grão ferrítico.

Nas Tabelas Tabela 5.4-8 a Tabela 5.4-10 são apresentados os valores obtidos para a medição das faixas de crescimento de grão no aço *lean* duplex UNS S32101 submetido aos diferentes tempos e temperaturas de brasagem e/ou tratamento térmico.

Para o crescimento de grão ferrítico na interface com o metal de adição, os casos que apresentaram grande crescimento tiveram a interface do metal de base exposta à atmosfera de brasagem em algum momento, seja por separação da amostra, seja por vazios e/ou porosidades presentes na própria interface de brasagem pela falta de preenchimento. Este fato pode ser atribuído à maior susceptibilidade à sublimação de elementos químicos presentes no aço nas regiões com preenchimento incompleto, esta hipótese será melhor abordada a seguir.

Nota-se que para a liga borídica (BNi-9), mesmo havendo preenchimento total da junta, há grande crescimento, este sendo observado na liga silicídica-borídica (Si-B) também com

ótimo preenchimento, porém em grau muito menor. Atribui-se o fato ao alto teor de B presente nessas ligas, em especial na borídica, e sua alta difusividade ( $\sim 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s) e alto poder ferritizante e de precipitação. Ou seja, o B difunde rapidamente para a ZAB e estabiliza a ferrita pela sua dissolução ou ainda pela precipitação de BN, que retira o N de solução, sendo este o principal elemento austenitizante adicionado ao *lean duplex* UNS S32101 e também possui elevada difusividade ( $\sim 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s), a fase austenítica torna-se instável.

Para a região da superfície externa das amostras, percebe-se que há grande crescimento, podendo atingir valores de mais de 500  $\mu$ m de espessura.

*Tabela 5.4-8 Medição do crescimento de grão na interface da ZB e ZAB do aço UNS S32101 brasado em diferentes tempos e temperaturas.*

<b>Interface de brasagem</b>				
	<b>1160°C</b>		<b>1100°C</b>	
	<b>30'</b>		<b>30'</b>	<b>1h</b>
<b>Si-Fe-B (BNi-1a)</b>	422		190	283
<b>Silicídica Si-B (BNi-5b)</b>	70		64	55
<b>Borídica (BNi-9)</b>	355		-	323

*Tabela 5.4-9 Medição do crescimento de grão na superfície do aço UNS S32101 brasado em diferentes tempos e temperaturas.*

<b>Superfície da amostra</b>				
	<b>1160°C</b>		<b>1100°C</b>	
	<b>30'</b>		<b>30'</b>	<b>1h</b>
<b>Si-Fe-B (BNi-1a)</b>	437		213	335
<b>Silicídica Si-B (BNi-5b)</b>	437		209	340
<b>Borídica (BNi-9)</b>	437			315

*Tabela 5.4-10 Medição do crescimento de grão na superfície do aço UNS S2101 tratado termicamente em diferentes tempos e temperaturas.*

<b>Superfície da amostra</b>				
	<b>1000°C</b>		<b>1100°C</b>	
	<b>60'</b>	<b>120'</b>	<b>60'</b>	<b>120'</b>
<b>Inferior (<math>\mu</math>m)</b>	-	-	50	180
<b>Superior (<math>\mu</math>m)</b>	45	58 - 90	330	510

Para todos os casos de brasagem e tratamento térmico, a superfície externa do metal de base está exposta à atmosfera do forno, no caso do presente trabalho o forno à vácuo com valores de  $10^{-4}$  mbar de pressão e o forno a plasma híbrido com atmosfera redutora de  $H_2$  com pressão de 0,01 mbar, favorecendo a sublimação de possíveis elementos de liga presentes no de aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101.

Sabendo que os demais aços inoxidáveis duplex utilizados nas brasagens, entre eles o também *lean duplex* UNS S2304 não apresentaram modificação microestrutural de crescimento anormal de grão ferrítico, mesmo sendo submetidos às mesmas condições de ensaio, conclui-se que o fenômeno ocorre somente para o aço *lean duplex* UNS S32101.

Ao observar a pressão de vapor atribuída a alguns elementos químicos (LUGSCHEIDER, ARAUJO JR, 2007), nota-se que a pressão de vapor para o Mn é alta e, quando se trata de temperaturas elevadas ( $1100^\circ C$ ), pode chegar a atingir valores de 19,88 Pa (0,1988 mbar) ou ainda maiores para maiores temperaturas. Segundo DORN, 1985 há considerável redução do teor de Mn na superfície de um aço com elevado teor do mesmo (14%) em função do tempo sob vácuo  $10^{-4}$  mbar e atmosfera de argônio a  $1100^\circ C$ , conforme pode-se ver na Figura 3.1-2. Porém como pode-se notar, o crescimento se dá por uma extensão muito elevada do material e, segundo o coeficiente de difusão do Mn ( $\sim 10^{-11}$   $cm^2/s$ ) quando o material é submetido à uma brasagem a  $1100^\circ C$  de 30 minutos a distância média percorrida pelo elemento é de 1,3  $\mu m$ , já as espessuras de crescimento encontradas para esta condição são da ordem de 200  $\mu m$ .

Outro elemento que é adicionado em maior quantidade a este aço com intuito de estabilizar a fase austenítica é o N, e este apresenta alto coeficiente de difusão ( $\sim 10^{-7}$   $cm^2/s$  na  $\gamma$ , chegando a  $10^{-5}$   $cm^2/s$  na  $\alpha$ ) e, para as mesmas condições citadas acima  $1100^\circ C/30'$  apresenta uma distância que varia entre 130 (na  $\gamma$ ) e 1300  $\mu m$  (na  $\alpha$ ), ou seja, há grande possibilidade de que o elemento N esteja sublimando quando o material é levado ao processamento.

Assim, análise de composição química foi realizada em uma das amostras que apresentaram o fenômeno de crescimento de grão. Na Figura 5.4-32 estão as micrografias obtidas via MEV/FEG da amostra brasada com liga borídica a  $1160^\circ C/30'$  para as regiões A (aço inoxidável *lean duplex* sem crescimento de grão) e B (ZAB com crescimento de grão ferrítico) onde foram realizadas análises de composição química por EDS e os valores obtidos apresentados na Tabela 5.4-11.

A análise de composição química não apresentou diferença na quantidade de Mn entre as zonas de crescimento de grão ferrítico e zona bifásica do aço. Já análise do N não foi possível devido às limitações do equipamento.

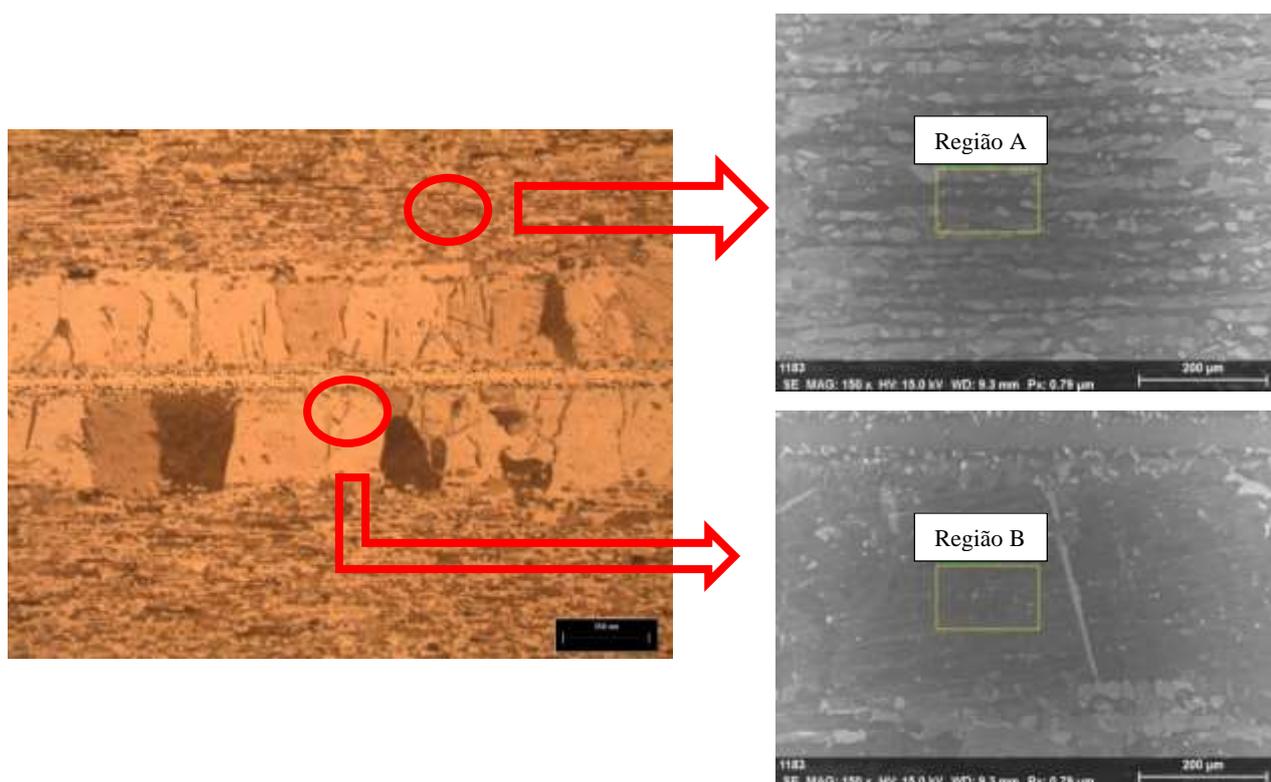


Figura 5.4-32 MEV/FEG da amostra brasada com liga borídica a 1160°C/30'. Região A – Aço lean UNS S32101; Região B – Grão ferrítico crescido na ZAB. Ataque: ácido pícrico e ácido clorídrico.

Tabela 5.4-11 EDS via MEV/FEG da amostra brasada com liga borídica a 1160°C/30'. Região A – Aço lean UNS S32101; Região B – Grão ferrítico crescido na ZAB.

	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>
<b>Região A</b>	65,8	19,3	4,3	0,6	1,4
<b>Região B</b>	67,2	19,8	4,3	0,6	-

Desta forma, conforme descrito acima, mesmo que haja sublimação do Mn na superfície de brasagem, esta não é a principal causa do extenso crescimento de grão ferrítico, uma vez que a mobilidade do elemento é limitada pela baixa difusividade. Analogamente, apresentando alto coeficiente de difusão o N é apontado como o responsável pelo fenômeno de crescimento de grão tanto na superfície (e interface com falta de preenchimento) pela sublimação, quanto na interface de brasagem pela difusão para a ZB e precipitação na forma de BN.

## 6. CONCLUSÕES

- A brasagem com o aço inoxidável austenítico AISI 316L com liga silicídica-borídica BNi-5b (Si-B) mostrou-se satisfatória, sendo passível de aplicação na fabricação de trocadores de calor. Porém maiores cuidados devem ser tomados no que diz respeito a preparação das peças, uma vez que a falta de planeza resulta em falta de preenchimento e/ou formação de precipitação na ZB. Já a aplicação de pressão no conjunto propicia uma união de melhor qualidade, restringindo a folga e contribuindo para a planeza. Deve-se ainda utilizar pequenos tempos de processamento, pois a difusão do B resulta em precipitação de boretos de cromo na ZAB e refino de grão na região próxima da interface metal de base/metal de adição;
- Para os aços inoxidáveis duplex padrão UNS S2205 e *lean* UNS S2304 e UNS S32101 obteve-se excelentes resultados na aplicação de BAT para a liga silicídica-borídica BNi-5b. Embora grande quantidade de precipitação tenha sido encontrada na ZB, estas se apresentam de forma pequena e dispersa.
- O aço inoxidável *lean* duplex UNS S32101 mostrou-se susceptível a baixas pressões e a altas temperaturas de brasagem e/ou tratamento térmico (1100 e 1160°C) e temperatura mais baixa (1000°C) por longos períodos (60 e 120 minutos) apresentando crescimento de grão ferrítico, admite-se que por perda de N presente no material por sublimação;
- As ligas fosfídicas apresentaram precipitação intermetálica na ZB para todos os ensaios realizados devido à elevada folga inicial da junta, porém a aplicação de tratamento térmico posterior a temperatura de 1100°C por 60 e 120 minutos mostrou-se eficiente na dissolução dessa precipitação, indicando maiores espessuras de folga máxima de brasagem.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### **Quanto ao emprego do *lean duplex* UNS S32101 como candidato a substituir o AISI 316L e nesse sentido controle do fenômeno de crescimento de grão ferrítico:**

- Análise de composição química de elementos leves para região de crescimento de grão ferrítico do aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101 de alto teor de Mn e N, a fim de confirmar a tese de sublimação do N em baixas pressões e altas temperaturas;
- Utilização de atmosfera redutora ou inerte com pressões de trabalho mais elevadas para a brasagem do aço inoxidável *lean duplex* UNS S32101;

### **Quanto a medidas para minimizar/evitar precipitação:**

- Brasagens a tempos mais curtos para liga a base de níquel borídica e/ou silicídica-borídica (Si-B) a fim de diminuir a difusão de B e N (para aços duplex);
- Ensaio em cunha com maior precisão de espessura a fim de estabelecer relação mais estreita entre o tratamento térmico e a dissolução dos precipitados;

### **Ensaio para qualificação das juntas:**

- Aplicação de ensaios mecânicos nas juntas brasadas como forma de avaliar a resistência das mesmas;
- Aplicação de ensaios de corrosão nas juntas brasadas como forma de avaliar a resistência a corrosão do conjunto brasado.

## 8. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. ALVES, J.R.O. Projeto de aço inoxidável lean duplex com adição de nióbio. Dissertação de Mestrado. Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, 2015
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E384: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. 2011.
3. AMERICAN WELDING SOCIETY (AWS) A5.8/A5.8M:2004 - Specification for Filler Metals for Brazing and Braze Welding.
4. ARAUJO JR, F. da C S. Estudo do efeito da associação de cobre ao ferro manganês sobre as propriedades mecânicas de aços sinterizados. Dissertação de Mestrado. IPT, São Paulo, 2007.
5. ASM. Metals handbook: Mechanical Testing and Evaluation. v.8. ed 8. 2000.
6. ASM. Metals handbook: Metallography and Microstructures. v.9. ed 8. 1985.
7. AWS Brazing Handbook. Fourth Edition. 1991
8. BADJI, R.; BACROIX, B.; BOUABDALLAH, M. Texture, microstructure and anisotropic properties in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Characterization* 62, 833 – 843. 2011.
9. BUSCHINELLI, A.J.A.; DUARTE, L.F.L.; NOGOSEKE, M. High Temperature Brazing of Inconel and Stainless Steel Components for a Satellite Thruster Propulsion. 8th International Congress of Mechanical Engineering. Ouro Preto, MG. 2005.
10. CARDOSO JR., R. et al. Avaliação da Soldagem Multipasse de Chapas Espessas de Aços Inoxidáveis Lean Duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW – Parte 1: Propriedades Mecânicas. *Soldagem & Inspeção* Vol. 17, Nº. 4, p.306-316. São Paulo, 2012.
11. CENTENO, D. M. A. Análise Microestrutural de Junta Brasada de Aço inoxidável Duplex UNS S32101, UNS S32304, UNS S32750 e UNS S32707 com Metal de Adição à Base de Níquel. Dissertação de Mestrado. Poli-USP, 2013.
12. CENTENO, D.M.A; CARVALHO JR, C.; BRANDI, S.D. Brasagem dos Aços Inoxidáveis Duplex ‘Baixa Liga’ UNS S32101, UNS S32304 e Superduplex UNS S32750 com Metal de Adição AWSA5.3 Tipo NNi-7 (Ni-Cr-P). *Soldagem & Inspeção*. São Paulo, vol. 18, Nº 04, p.358-369, Out/Dez 2013.

13. CHEN, W.S.; SHIUE, R.K. Brazing Inconel 625 Using Two Ni/(Fe)-Based Amorphous Filler Foils. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 43, pp. 2177 – 2182. Julho, 2012.
14. CHEN, W.S.; SHIUE, R.K. Microstructural Evolution of Brazing 304 Stainless Steel Using an Amorphous (Ni, Fe)-based Foil. *ISIJ International*, Vol. 52, No. 5, pp. 939–941. 2012.
15. CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. 7ª ed. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo, 2002.
16. DECRISTOFARO, N.; BOSE, D. Brazing and soldering with rapidly solidified filler metals, *ASM's International Conference on Rapidly Solidified Materials*, San Diego pp. 415 – 424. 1986.
17. DORN, L. et al. *Hartlöten: Grundlagen und Anwendungen*. Expert Verlag, Sindelfingen, 1985.
18. ESCRIBA, D.M. et al. *Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel*. *Materials Characterization* 60, pp. 1212 - 1219. 2009.
19. FARGAS, G. et al. Microstructural Evolution During Industrial Rolling of a Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*, Vol. 48 (2008), No. 11, pp. 1596–1602.
20. FERREIRA, R.C. Estudo da Formação da Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Austenítico – Foco nas ligas 317, 317L e 317LN. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre, 2009.
21. FOLKHARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Springer-Verlag Wien New York, 1988.
22. FONTES, T. F. Efeito da Fase Alfa Linha nas Propriedades Mecânicas e de Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Duplex UR 52N+. Dissertação de Mestrado. IPEN. São Paulo, 2009.
23. FREITAS NETO, R. G, de. Estudo da Recristalização do Aço Inoxidável Lean Duplex LDX 2101® Submetido a Diferentes Graus de Redução por Laminação a Frio. Dissertação de Mestrado. UFRN. Natal, 2016.
24. GARCIA, E. R. V. *Efeito da Corrente de Soldagem do Processo TIG Pulsado Autógeno na Microestrutura da Zona Fundida dos Aços Inoxidáveis Duplex UNS S32304 e UNS S32101*. Dissertação de Mestrado. Poli-USP. São Paulo, 2011.
25. GENTIL, V. *Corrosão*. 6ª ed. Rio de Janeiro. LTC. 2011.

26. GONÇALVES, K. A. M. B. Influência da Deformação a Frio e Recozimento na Textura Cristalográfica e Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis duplex UNS S31803 e UNS S32304. Dissertação de Mestrado. UFMG, 2015.
27. HIGA, S. M. Avaliação da Corrosão Intergranular de Aços Inoxidáveis por Meio de Normas e de Ensaio Eletroquímicos em Altos Potenciais. Dissertação de Mestrado. UFSCar. 2011.
28. HORVATH, W. et al. Microhardness and microstructure of austenite and ferrite in nitrogen alloyed duplex steels between 20 and 500°C. *Materials Science and Engineering: A*, v. 256, n. 1-2, p. 227–236, 1998
29. JACOBSON, D.M. and HUMPSTON, G. *Principles of Brazing*. ASM International. 2005.
30. JIANG, W.; GONG, J.; TU, S.T. A new cooling method for vacuum brazing of stainless steel plate-fin structure. *Materials and Design* 31, pp. 648 – 653. 2010.
31. JIMÉNEZ, J.A. et al. Superplastic properties of a  $\alpha/\gamma$  stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 307, 134–142. 2001.
32. KNYAZEVA, M.; POHL M. Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. Vol 2 p.113–121, 2013
33. KNYAZEVA, M.; POHL M. Duplex Steels: Part II: Carbides and Nitrides, *Metallography, Microstructure, and Analysis*. Vol 2 p.343–351, 2013
34. KOLENAK et al. The Influence of High-Temperature Brazing Upon Indicators of Material Brazeability. *Materials Engineering*. Vol 17, No 1, pp. 17-22. 2010.
35. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure, and Performance*. ASM International, 2005.
36. LIPPOLD, J.C., KOTECKI, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2005.
37. LIU, Y. et al. Effect of hot deformation mode on the microstructure evolution of lean duplex stainless steel 2101. *Materials Science and Engineering A* 575, 41-47. 2013.
38. LUGSCHEIDER, E. Notas de aula. IWW-RWTH-Aachen, Alemanha.
39. LUGSCHEIDER, E.; KLOHN, K; LISON, R. Strength of High Temperature Brazed Joints—Influence of Brazing Parameters. *Welding Research Supplement*, 1979.
40. LUGSCHEIDER, E.; KNOTEK, O.; KLOHN, K. Development of Nickel-Chromium-Silicon Base Filler Metals. *Welding Research Supplement*, 1978.
41. LUGSCHEIDER, E.; PARTZ, K.D. High Temperature Brazing of Stainless Steel with Nickel-Base Filler Metals BNi-2, BNi-5 and BNi-7. *Welding Research Supplement* p. 160 – 164. June, 1983.

42. MACHADO, I.G. Soldagem & Técnicas Conexas: Processos. Editado pelo autor. Porto Alegre, 1996.
43. MAETZ, J. et al. Precipitation and Phase Transformations in 2101 Lean Duplex Stainless Steel During Isothermal Aging. *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol 47, pp 239 – 253. January, 2016.
44. MAGNABOSCO, R. *Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel*. *Materials Research*, Vol. 12, No. 3, p. 321-327, 2009.
45. MORTEAN, M.V.V. et al. Soldagem por Difusão de Aços Inoxidáveis para Fabricação de Trocadores de Calor Compactos. *Soldagem & Inspeção*. 2016; 21(1):103-114.
46. MORTEAN, M.V.V. Trocadores de calor compactos soldados por difusão: fabricação e modelagem. Tese de Doutorado. UFSC. Florianópolis, 2017.
47. NASCIMENTO, R.M. Metalização Mecânica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Brasagem Metal/Cerâmica. Tese de doutorado. UFSC. Florianópolis, 2001.
48. OUTOKUMPU. Handbook of Stainless Steel. [S.l: s.n.], 2013
49. PADILHA, A.F. Materiais de Engenharia, Microestrutura e Propriedades. Hemus SA, 2000.
50. RABINKIN, A. Brazing with (NiCoCr)–B–Si amorphous brazing filler metals: alloys, processing, joint structure, properties, applications. *Science and Technology of Welding and Joining*. Vol. 9, No. 3, pp. 181 – 199. 2004.
51. RAMIREZ, A.J.; LIPPOLD, J.C.; BRANDI, S.D. The Relationship between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 34, pp. 1575 – 1597. 2003
52. REED-HILL, R.E. *Physical Metallurgy Principles*. Second Edition. D. Van Nostrand Company, 1973.
53. SAHU, J.K. et al. Effect of 475 °C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 508, 1–14. 2009.
54. SAKAMOTO, A. et al. Optimizing Processing Variables in High-Temperature Brazing with Nickel-Based Filler Metals. *Welding Journal* pp. 63 – 71. 1989.
55. SANTOS, C.R. et al. Caracterização Metalográfica de Junta Brasada de Aço Inoxidável Duplex 2205. *Soldagem & Inspeção*. São Paulo, vol. 12, N°2, p.79-88, Abril/Junho 2007.
56. SANTOS, T.F.A. Avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex por atrito com pino não consumível. Tese de Doutorado. UNICAMP. Campinas, SP 2012.

57. SENATORE, M.; FINZETTO, L. e PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 60(1): 175-181, jan/mar. 2007.
58. SHEWARD, G. E.; BELL, G. R. Development and Evaluation of a Ni-Cr-P Brazing Filler Metal. Welding Research Supplement. 285 – 292. October 1976.
59. SHIUE, R.K.; WU, S.K.; HUNG, C.M. Infrared Repair Brazing of 403 Stainless Steel with a Nickel Based Braze Alloy. Metallurgical and Materials Transactions A 33, pp. 1765 – 1773. June, 2002
60. SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R.; WESTIN, E. M. Fracture Toughness of the Lean Duplex Stainless Steel LDX 2101. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 37, pp. 2006-2975. 2006.
61. SIGISMUND, E.; LISON, R. High Temperature Brazing (Fluxless Braising). KFA JÜLICH. Sem data.
62. SILVA, A.L.C.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais. 2<sup>a</sup> ed. Eletrometal S.A. São Paulo, 1988.
63. SOUZA JR, C.M. et al. The  $\sigma$  phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: Texture aspects. Materials Characterization 59, 1301 – 1306. 2008.
64. SOUZA JR, C.M. Influência da Deformação e do Tratamento Térmico na Textura Cristalográfica de um Aço Inoxidável Duplex. Tese de Doutorado. COPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.
65. SOUZA, C.S. Avaliação da Resistência à Corrosão Localizada do Aço Inoxidável Lean Duplex UNS S2304 Soldado pelos Processos SMAW, GMAW E FCAW. Dissertação de Mestrado. UFMG. Belo Horizonte, 2012
66. STRATFORD, G. et al. Comparing High-Temperature Nickel Brazing Filler Metals. Welding Journal, pp. 54 – 59 March 2011.
67. STRUBBIA, R. et al. Experimental characterization of short crack nucleation and growth during cycling in lean duplex stainless steels. International Journal of Fatigue 65 pp. 58–63. 2014.
68. SUSAKI, K. Cinética da Vaporização de Manganês no Refino de Aço sob Vácuo. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. Vol. 1 No 1, 1981.
69. TOTTEN, G.E. Steel Heat Treatment Handbook. Second Edition. Taylor & Francis Group. 2007.

70. WEI, Z. et al. Study of mechanical and corrosion properties of a Fe–21.4Cr–6Mn–1.5Ni–0.24N–0.6Mo duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 497, pp. 501–504. 2008.
71. WEINSTEIN, M.; PEASLEE, R. L.; MILLER, F.M. How to Choose Nickel-Based Filler Metals for Vacuum Brazing. *Welding Journal*, pp.59 – 61. April, 2009.
72. WEIYUAN, Y.; WENJIANG, L.; TIANDONG, X. Formation Process of Joints Brazing with Amorphous Filler Metal. *Rare Metal Materials and Engineering*. Vol 42, Issue 4, pp. 688 – 691. 2013
73. WESTIN, E. M. Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101®. Tese de Doutorado. Estocolmo, Suécia, 2010.
74. WU, X.W. et al. Wide gap brazing of stainless steel to nickel-based superalloy. *Journal of Materials Processing Technology* 113, pp. 212 – 221. 2001.
75. YUAN, X. et al. Microstructures, Mechanical and Chemical Properties of TLP-Bonded Joints in a Duplex Stainless Steel with Amorphous Ni-Based Insert Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 43, pp. 1989 – 2001. June, 2012.
76. YUAN, X.; KANG, C.Y.; KIM, M.B.; Microstructure and XRD analysis of Brazing joint for duplex stainless steel using a Ni-Si-B filler metal. *Materials Characterization* 60, pp. 923-931. 2009
77. YUAN, X.; KIM, M.B.; KANG, C.Y. Characterization of transient-liquid-phase-bonded joints in a duplex stainless steel with a Ni–Cr–B insert alloy. *Materials Characterization* 60, pp. 1289 – 1297. 2009.
78. ZHANG, L. et al. *Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel*. *Materials Characterization* 60, pp. 1522 - 1528. 2009.
79. ZORC, B.; KOSEC, L. Comparison of brazed joints made with BNi-1 and BNi-7 nickel-base brazing alloys. *Revista Metalurgia*. Madrid 36 (2000) 100-107.