

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**UNIÕES  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  E  $\text{Fe-Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  PRODUZIDAS POR BRASAGEM  
COM METAL ATIVO**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
ENGENHARIA MECÂNICA**

**RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO**

**FLORIANÓPOLIS, DEZEMBRO DE 1997**

UNIÕES  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  E  $\text{Fe-Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  PRODUZIDAS POR BRASAGEM  
COM METAL ATIVO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE:

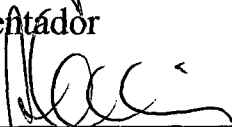
MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA  
FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA.



---

Prof. Antonio Eduardo Martinelli, Ph.D.  
Orientador



---

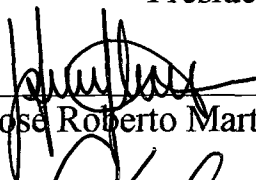
Prof. Abelardo Alves de Queiroz, Ph.D.  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



---

Prof. Augusto José de Almeida Buschinelli, Dr. Ing. (UFSC)  
Presidente



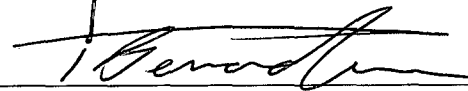
---

Prof. José Roberto Martinelli, Ph.D. (IPEN - SP)



---

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing. (UFSC)



---

Prof. Pedro Amedeo Nannetti Bernardini, Dr.Eng. Mec. (UFSC)

A meus pais e irmãos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Antonio Eduardo Martinelli pela dedicada orientação, confiança, apoio e amizade.

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein e ao Prof. Augusto José de Almeida Buschinelli pelo apoio, incentivo, confiança e participação na banca de avaliação do trabalho.

Ao Dr. Márcio Celso Fredel pelas valiosas discussões sobre o comportamento mecânico de materiais cerâmicos, e ao Dr. Paulo A. P. Wendhausen pelas conversas acerca dos aspectos magnéticos do efeito Invar.

Ao Dr. José Roberto Martinelli pelo apoio e discussões sobre uniões metal/cerâmica, e pela participação na banca de avaliação do trabalho.

Ao Eng. Osmar Roberto Bagnato do LNLS-MCT-CNPq, pela doação das ligas de adição com metal ativo e pelas valiosas discussões sobre uniões metal/cerâmica.

Ao Eng. Júnior Gervásio Justino pelas discussões e pelo cálculo das tensões térmicas residuais nas uniões metal/cerâmica.

Ao Eng. Daniel Carlos da Silva e ao engenheiro Gerson Ismael de Souza (LMP - UFSC) pela usinagem dos corpos de prova.

Ao Prof. Pedro A. N. Bernardini pela participação na banca de avaliação deste trabalho.

À Embraco (Joinville) pela doação do pó de ferro e à Alcoa do Brasil S/A pela doação do pó de alumina.

Aos amigos do LABMAT pela constante colaboração durante a execução do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro na execução do trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2- PROCESSOS DE UNIÃO .....</b>	<b>9</b>
2.1- JUNÇÃO MECÂNICA .....	12
2.2- JUNÇÃO DIRETA .....	13
2.3- JUNÇÃO INDIRETA .....	14
<b>3- BRASAGEM .....</b>	<b>16</b>
3.1- MOLHABILIDADE E ADESÃO .....	17
3.2- BRASAGEM METAL/ CERÂMICA E CERÂMICA/CERÂMICA .....	22
3.2.1- <i>LIGAS DE ADIÇÃO</i> .....	25
3.2.2- <i>TIPOS DE JUNTA</i> .....	27
3.3- INTERFACE DE JUNTAS BRASADAS COM METAL ATIVO .....	28
3.4- RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	31
3.4.1- <i>TENSÕES RESIDUAIS</i> .....	35
<b>4- LIGAS COM BAIXO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA .....</b>	<b>39</b>
4.1- METALURGIA DAS LIGAS Fe-Ni-Co .....	40
<b>5- OBJETIVOS .....</b>	<b>45</b>
<b>6- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>47</b>
6.1- PRODUÇÃO DAS LIGAS Fe-Ni-Co .....	47
6.2- PRODUÇÃO DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
6.3- BRASAGEM Fe-Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> E Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	52
6.4- CARACTERIZAÇÃO .....	58
6.4.1- <i>ENSAIOS MECÂNICOS</i> .....	58
6.4.2- <i>TENSÕES RESIDUAIS</i> .....	59
6.4.3- <i>ANÁLISE MICROESTRUTURAL</i> .....	60
<b>7- LIGAS SINTERIZADAS Fe-Ni-Co .....</b>	<b>61</b>
7.1- CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	61
7.2- COMPORTAMENTO DILATOMÉTRICO .....	70
<b>8- CARACTERIZAÇÃO DAS JUNTAS .....</b>	<b>75</b>

8.1- CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS JUNTAS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	75
8.2- COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS JUNTAS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	86
8.3- CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS JUNTAS $\text{Fe-Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	92
8.4- COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS JUNTAS $\text{Fe-Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	98
<b>9- CONCLUSÕES .....</b>	<b>104</b>
<b>RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>107</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>108</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	União de rotor cerâmico com eixo metálico.....	3
Figura 2:	Fonte de luz síncroton do LNLS-MCT-CNPq .....	5
Figura 3:	Propriedades de alguns metais e cerâmicas .....	6
Figura 4:	Relação entre probabilidade de sobrevivência, tempo sob tensão e tensão de ruptura para óxidos cerâmicos .....	7
Figura 5:	Tipos de juntas .....	9
Figura 6:	Junta metal/cerâmica em válvula de exaustão de motores a Diesel .....	11
Figura 7:	Processos de junção metal/cerâmica.....	12
Figura 8:	Diagrama esquemático da junção de um rotor cerâmico com eixo metálico, utilizando encaixe mecânico e soldagem por fricção .....	13
Figura 9:	Ângulo de contato ; a) não molhamento; b) molhamento .....	18
Figura 10:	Escala de ionicidade semi-empírica de Pauling .....	21
Figura 11:	Diagrama esquemático do processo de metalização .....	24
Figura 12:	Isoterma a 700 °C do diagrama ternário Ag-Cu-Ti .....	26
Figura 13:	Tipos de juntas. A) Topo; B) Plana; C) Encaixe .....	27
Figura 14:	Representação esquemática das fases constituintes da camada de reação.....	30
Figura 15:	Ensaio Mecânicos; A) Tração; B) Flexão 3p; C) Flexão 4p; D) Cisalhamento Plano; E) Cisalhamento Anel/Cilindro.....	34
Figura 16:	Tensões térmicas residuais em uniões metal/cerâmica.....	36
Figura 17:	Curvas de expansão térmica .....	39
Figura 18:	Comportamento dilatométrico característico das ligas com baixo coeficiente de expansão térmica .....	42
Figura 19:	Ciclo térmico de sinterização da alumina .....	51
Figura 20:	Diagrama esquemático dos componentes a serem brasados .....	53
Figura 21:	Dispositivo de brasagem .....	55
Figura 22:	Ciclo térmico de brasagem e comportamento da pressão no forno .....	56
Figura 23:	Esquema do forno de brasagem .....	57
Figura 24:	Desenho esquemático do dispositivo de flexão em 3 pontos .....	58

Figura 25: (a) Arranjo das partículas elementares de Fe-28%Ni-18%Co no compactado verde; (b) Mapeamento de Fe; (c) Mapeamento de Ni; (d) Mapeamento de Co.....	62
Figura 26: (a) Microestrutura da liga Fe-28%Ni-18%Co; (b) Fase martensítica; (c) Fase ferrítica .....	64
Figura 27: Difratoograma de raios -X da liga Fe-28%Ni-18%Co. ....	66
Figura 28: Microestrutura da liga 2SSF .....	68
Figura 29: Difratoograma de raios-x da liga 2 resfriada em óleo .....	69
Figura 30: Dilatometria das ligas 2, 2SF e 2SSF .....	70
Figura 31: Comportamento dilatométrico das ligas 1, 1SF e 3 .....	73
Figura 32: Comportamento dilatométrico: 2SSF x Kovar Comercial .....	74
Figura 33: Microestrutura da liga de adição Incusil ABA .....	76
Figura 34: Fases na interface cerâmica/cerâmica brasadas a 720 °C por 30 minutos utilizando Incusil ABA .....	79
Figura 35: Camada de reação da junta brasada a 750 °C por 30 minutos com Incusil ABA.....	80
Figura 36: Microestrutura da liga de adição Ticusil .....	82
Figura 37: Microestrutura da junta brasada a 855 °C com Ticusil (Sem tempo de patamar).....	83
Figura 38: Microestrutura da junta brasada a 885 °C por 30 minutos com a liga Ticusil .....	85
Figura 39: Resistência mecânica das juntas brasadas com Incusil ABA .....	86
Figura 40: Gráfico de Weibull bi-paramétrico para as juntas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> brasadas com Incusil ABA a 720 °C por 30 min. ....	89
Figura 41: Resistência mecânica das juntas brasadas com Ticusil. ....	90
Figura 42: Camada de reação na superfície de fratura de junta brasada a 855 °C por 15 min com Ticusil .....	92
Figura 43: Microestrutura da junta metal/cerâmica brasada a 720 °C por 30 minutos utilizando a liga Incusil ABA. ....	94
Figura 44: Característica geral da microestrutura da junta metal/cerâmica brasada a 855 °C por 15 minutos com a liga Ticusil. ....	96
Figura 45: Microestrutura de junta metal/cerâmica brasada a 885 °C por 30 minutos utilizando a liga Ticusil. ....	97



Figura 46: Resistência mecânica das juntas Fe-Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> brasadas com Incusil ABA.....	98
Figura 47: Resistência mecânica das uniões Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe-Ni-Co brasadas com Ticusil .....	100
Figura 48: Fratura de união Fe-Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	101
Figura 49: Tensões térmicas residuais (MPa) calculada por MEF para união Fe-Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	102

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:	Comparação entre brasagem, solda branda e soldagem .....	17
Tabela 2:	Condição de molhamento/Espalhamento/não molhamento .....	20
Tabela 3:	Eletronegatividade/Diferença de eletronegatividade .....	21
Tabela 4:	Ligas de adição comerciais .....	26
Tabela 5:	Resistência mecânica de juntas brasadas .....	35
Tabela 6:	Propriedades de alguns metais e cerâmicas .....	37
Tabela 7:	Coefficiente de expansão térmica de algumas cerâmicas anisotrópicas .....	40
Tabela 8:	Ligas comerciais com expansão controlada .....	44
Tabela 9:	Características dos pós elementares .....	47
Tabela 10:	Composição das ligas estudadas .....	48
Tabela 11:	Densidade das ligas estudadas .....	49
Tabela 12:	Características do pó de alumina .....	50
Tabela 13:	Condições experimentais de brasagem e identificação das amostras .....	52

## RESUMO

No presente trabalho estudou-se a viabilidade técnica de se produzir por metalurgia do pó, ligas com baixo coeficiente de expansão térmica (Fe-Ni-Co) adequadas à união com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Avaliou-se a influência da composição química e da distribuição granulométrica das partículas elementares de ferro no comportamento dilatométrico e na microestrutura de ligas a base de Fe-Ni-Co. Observou-se que a liga Fe-28%Ni-18%Co é constituída por austenita, ferrita e martensita, tendo um coeficiente de expansão térmica mais adequado a união com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que a liga Kovar comercial. Uniões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e Fe-Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram produzidas por brasagem com metal ativo (Ticusil e Incusil) e caracterizadas sob o ponto de vista mecânico e microestrutural. Avaliou-se a influência dos parâmetros de brasagem (tempo, temperatura e liga de adição) na microestrutura e na resistência mecânica da união. Verificou-se que nas brasagens executadas com Incusil a camada de reação não está presente em todas as condições, contribuindo para a reduzida resistência mecânica das juntas. Nas uniões com a liga Ticusil, o maior teor de Ti contribui para formação da camada de reação em todas as condições estudadas. A resistência mecânica foi avaliada através de ensaios de flexão em três pontos, obtendo-se um valor máximo de 170 MPa para as uniões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e 130 MPa para as uniões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ .

## ABSTRACT

The present study investigated the production of sintered low-expansion Fe-Ni-Co alloys for metal-ceramic brazing. The thermal expansion behavior of the material should match that of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in order to reduce the residual thermal stresses originated upon cooling the joint from the relatively high brazing temperatures. The influence of the alloy composition as well as the particle size distribution of the starting Fe-powder on the microstructure and expansion behavior of the alloys has been examined. An alloy of composition Fe-28%Ni-18%Co could be sintered to achieve a coefficient of thermal expansion that matched better that of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  than the commercial Kovar alloy.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  and Fe-Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  joints were then brazed using active brazing alloys, Ticusil and Incusil. The microstructure and mechanical properties of the joints were then characterized in order to establish the influence of the brazing profile and alloy on the performance of the joint. The presence of a reaction layer in the interface of Incusil-joined samples strongly depended on the brazing profile, which had an overall negative effect on the mechanical resistance of the brazed couple. Conversely, the reaction layer on joints produced with Ticusil promptly formed and were present for all profiles, regardless of the temperature and time. This was probably a consequence of the relatively high Ti-concentration of the alloy and contributed to enhance the mechanical resistance of the joint. Three-point bending tests resulted in average values of 170 MPa for the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  joints and 130 MPa for the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$  ones.

# 1 - INTRODUÇÃO

Os metais puros são em geral caracterizados por uma elevada tenacidade,  $K_{IC}$ , e uma reduzida resistência mecânica. Entretanto, algumas aplicações como eixos, alavancas, bielas, engrenagens e elementos estruturais de modo geral, necessitam de materiais com boa tenacidade e resistência. O aumento da resistência mecânica dos metais pode ser conseguida por processamentos como o endurecimento por solução sólida, refino de grão, endurecimento por deformação, dispersão de segunda fase e transformação martensítica, gerando materiais compatíveis com as aplicações estruturais.

No outro extremo, historicamente os materiais cerâmicos estavam associados a aplicações como tijolos, telhas e revestimentos para construção civil, isolantes e refratários para fornos em geral, onde o requisito de resistência mecânica não era o mais importante [1]. Embora fornecessem o suporte necessário às denominadas indústrias de primeira linha, os materiais cerâmicos eram considerados de importância secundária [2]. Com o desenvolvimento científico e tecnológico das cerâmicas avançadas, estas ganharam status de materiais nobres, em função da excelente estabilidade química, resistência em altas temperaturas, boas propriedades tribológicas, elevada dureza e resistência à compressão, além de características especiais de caráter eletrônico, magnético e ótico [1,2]. Em virtude das fortes ligações químicas (covalentes e iônicas) e do reduzido número de sistemas de escorregamento e discordâncias, os materiais cerâmicos apresentam elevada resistência mecânica (resistência teórica), mas uma reduzida tenacidade [1,2], o que a princípio impossibilita sua utilização como elemento estrutural. Objetivando melhorar o  $K_{IC}$  das cerâmicas, utilizam-se conhecidos mecanismos de tenacificação, tais como: deflexão de trincas, transferência de carga e arrancamento de fibras [3], permitindo assim uma maior abrangência de aplicações. Contudo, a tenacidade dos cerâmicos ainda é bem inferior a dos

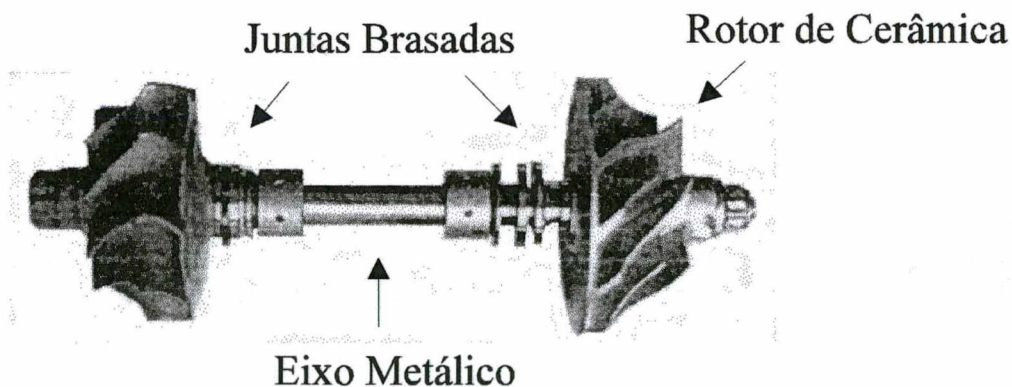
metais. A característica frágil inerente às cerâmicas monolíticas é acentuada pela sua susceptibilidade à presença de trincas, proveniente da maioria dos processos de fabricação, o que provoca grandes dispersões nas propriedades mecânicas, fazendo com que seja necessária a utilização de uma função estatística (Weibull) para prever com maior segurança o seu comportamento em serviço [4].

Como consequência da natureza dos metais, um amplo espectro de processos de fabricação são possíveis, tais como fundição, forjamento, trefilação, extrusão, laminação e metalurgia do pó. Desta forma consegue-se uma grande versatilidade nos metais, sendo possível obter-se componentes com as mais variadas geometrias e propriedades. No caso dos materiais cerâmicos, sua fabricação é geralmente feita a partir de pós, utilizando-se métodos como conformação plástica, colagem ou prensagem [5], o que dificulta a obtenção de grandes componentes com geometrias complexas conservando-se o fator confiabilidade [1,6,7].

Entre as possíveis soluções para o problema da fabricação de cerâmicas com geometrias complexas, tem-se a usinagem de corpos pré-sinterizados ou a verde, que atualmente é objeto de estudos que visam o desenvolvimento de processos, máquinas e ferramentas (em geral diamantadas) adequadas às características dos materiais cerâmicos [8-11]. Como vantagens da usinagem a verde, pode-se citar o fato de se conseguir a geometria final através de processos simples e de baixo custo (compactação uniaxial), além de se obter em geral um corpo uniforme com a eliminação de severos gradientes de densidade através da usinagem a verde [9-11]. Pesquisas recentes [10] mostram que a usinagem de materiais cerâmicos, como uma das etapas do processo de fabricação, é vantajosa para lotes de peças relativamente pequenos, já que o desenvolvimento do ferramental e o domínio do processo para a produção do componente por CIM (moldagem por injeção de cerâmicas) ou HIP (compactação isostática a quente), emana

tempo e resulta em um custo final elevado. Entre as desvantagens, está o alto custo da usinagem, que pode ser responsável por até 70% do valor final do componente [10].

Outro caminho a ser seguido é o desenvolvimento dos processos de junção metal-cerâmica e cerâmica-cerâmica [6,8,12,13]. Através da junção de cerâmicas de pequeno volume, consegue-se reduzir problemas de ordem geométrica, confiabilidade e tenacidade. A filosofia dos métodos de junção, consiste em aliar em um único componente a excelente tenacidade, confiabilidade e conformabilidade dos metais com a estabilidade térmica, química, dimensional e boa resistência ao desgaste dos cerâmicos. Utiliza-se a cerâmica apenas na região do componente submetido a elevada temperatura e ambientes agressivos do ponto de vista químico e mecânico (abrasão), sendo o restante da peça confeccionada em metal, tal qual o caso de turbo-compressores para motores de combustão, em que se une o rotor cerâmico (submetido a alta temperatura) com seu eixo metálico (Figura 1). Outro exemplo pode ser visto na união de pastilhas cerâmicas com o corpo de um balancim, ou ainda no revestimento do pistão metálico de um motor de combustão com um material cerâmico.



**Figura 1: União de rotor cerâmico com eixo metálico [14].**

Entre os métodos mais utilizados atualmente para junção cerâmica/metal, pode-se citar a brasagem, a junção mecânica, a junção adesiva e a difusão no estado sólido. É evidente que cada método apresenta seu campo de aplicação, sendo a brasagem e a difusão no estado

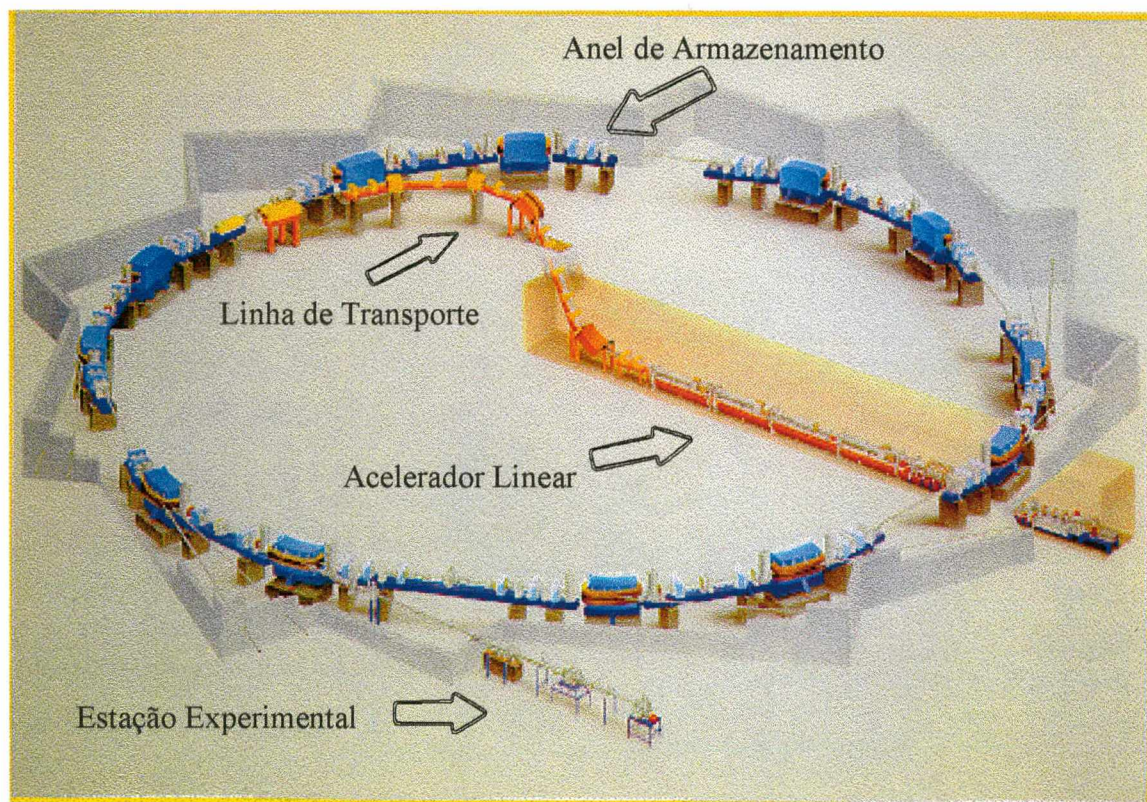
sólido responsáveis por fornecerem boas características de resistência térmica e mecânica, o que é um bom indicativo para aplicações estruturais em potencial [8].

Na indústria eletrônica a tecnologia de junção é de fundamental importância para a perfeita funcionabilidade dos equipamentos. Em um computador pessoal são encontradas mais de 10.000 juntas relacionadas apenas com os circuitos integrados [15]. É importante notar que a tecnologia de microjunção está em constante aperfeiçoamento, buscando atingir uma redução cada vez maior no custo, um aumento na confiabilidade das juntas e a miniaturização dos componentes. A fonte de Luz Síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Figura 2), utiliza diversos componentes metal/cerâmica brasados, distribuídos nos anéis de armazenamento, linha de transporte, acelerador linear e principalmente nos sensores de corrente e de posição do feixe, localizados ao longo de toda máquina [16]. O canhão eletrônico do projeto do acelerador Microtron do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) também deve apresentar uma grande variedade de componentes metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica brasados [17]. É importante notar que em aplicações deste porte, além da resistência mecânica, a estanqueidade sob ultra-alto-vácuo ( $1,0 \times 10^{-10}$  mbar) da junta e a alta capacidade de isolamento elétrico da cerâmica são características fundamentais para o funcionamento adequado destes componentes [17,18].

A importância do desenvolvimento de processos de junção que resultem em juntas com elevada confiabilidade, pode ser dimensionada através da produção de implantes ortopédicos, revestimentos biocompatíveis, válvulas para o coração e cateteres, [1,15] onde a falha em uma junta resulta em risco de vida. Um dos problemas das junções metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica está relacionado com o caráter frágil de sua fratura, que resulta em uma menor confiabilidade da junta e a necessidade de um tratamento estatístico (Weibull) para prever seu comportamento [4,19]. O problema da confiabilidade está diretamente relacionado com a



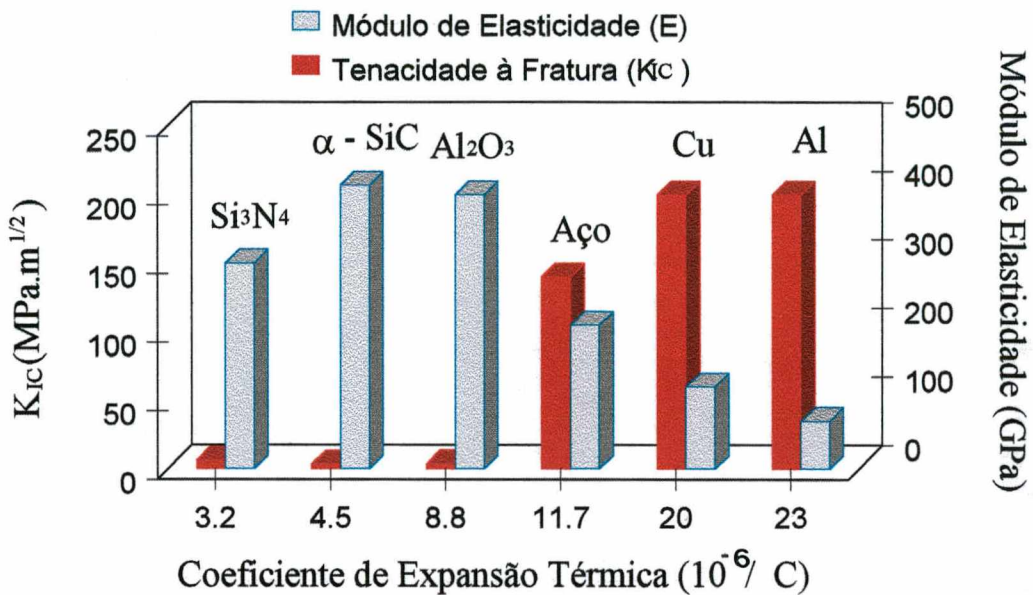
microestrutura da junta, assim como dos defeitos inerentes dos materiais de base [6,8] e do metal de adição, no caso da brasagem.



**Figura 2: Fonte de luz síncrotron do LNLS-MCT-CNPq [20].**

A brasagem cerâmica/metal e cerâmica/cerâmica apresenta como vantagens a boa resistência mecânica, resistência à temperatura elevada e possibilidade de produção em série com custo reduzido, entretanto, enfrenta problemas relacionados com as pronunciadas diferenças nas propriedades físicas, mecânicas e na estrutura cristalina dos metais e das cerâmicas, tais como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica linear, tenacidade e ductilidade, além da grande estabilidade química e reduzida tensão superficial das cerâmicas, o que dificulta a aderência do metal de adição à sua superfície. Isto gera dificuldades relacionadas ao processo de brasagem propriamente dito (reduzida molhabilidade) e a confiabilidade da junta formada (tensões

térmicas). Na Figura 3 são apresentados os valores característicos das propriedades de alguns materiais cerâmicos e metálicos.

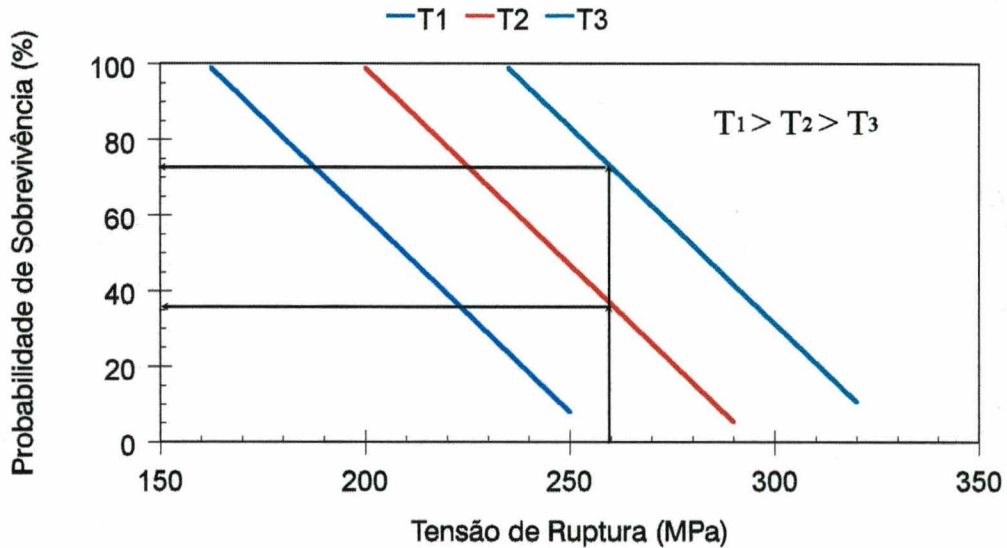


**Figura 3: Propriedades de alguns metais e cerâmicas [14,21,22].**

Durante a etapa de resfriamento após a brasagem, em virtude da diferença entre os coeficientes de expansão térmica de cerâmicas e metais, existe uma forte tendência do metal contrair mais que a cerâmica, induzindo o surgimento de tensões térmicas residuais de compressão no metal e de tração na cerâmica, cuja magnitude depende também do módulo de elasticidade destes materiais[23,24].

O comportamento mecânico dos materiais cerâmicos, principalmente dos óxidos cerâmicos, é fortemente sensível a presença de tensões trativas e das condições ambientais (umidade). Em consequência do crescimento subcrítico de trincas (Figura 4), as cerâmicas podem fraturar catastróficamente quando expostas à umidade ambiental sob tensões trativas bem inferiores à tensão de fratura [1,4,24,25]. Percebe-se portanto, que mesmo que as tensões residuais sejam reduzidas, elas podem comprometer a confiabilidade da junta. O crescimento subcrítico de trincas se faz a partir de microtrincas presentes na cerâmica, em consequência do próprio processo de fabricação, de uma taxa de resfriamento inadequada na brasagem, da

diferença entre os coeficientes de expansão térmica da cerâmica e do metal ou de defeitos gerados na microestrutura da interface. Na Figura 4, é apresentada uma curva RPT (Resistência/Probabilidade/Tempo de ruptura) genérica, que evidencia a importância do tempo sob tensão (crescimento subcrítico de trincas) na confiabilidade do material (Weibull).



**Figura 4: Relação entre probabilidade de sobrevivência, tempo sob tensão e tensão de ruptura para óxidos cerâmicos [4].**

A minimização das tensões térmicas residuais é essencial para a confiabilidade da junta cerâmica/metal, o que torna necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam a produção de juntas com reduzidas tensões trativas na cerâmica e na interface.

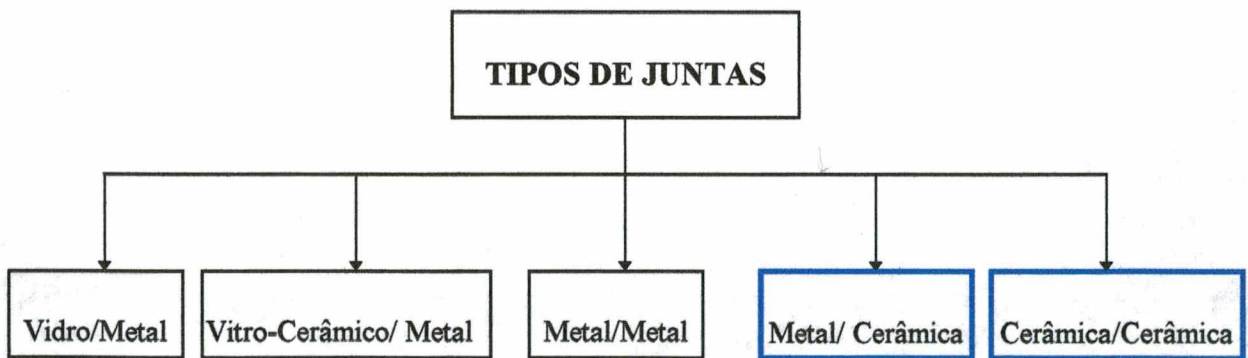
O desenvolvimento de técnicas de junção confiáveis envolve um sólido conhecimento científico de ciência dos materiais sob uma ótica interdisciplinar. Do ponto de vista do comportamento mecânico, é necessário estabelecer a resistência mecânica e tenacidade que devem ser alcançadas para uma dada aplicação, assim como definir os critérios de falha empregados e os ensaios que serão utilizados para verificar a confiabilidade mecânica da técnica de junção utilizada, sendo fundamental também estabelecer as propriedades físicas desejadas, como coeficiente de expansão térmica, condutividade elétrica e estanqueidade sob vácuo. Os mecanismos de formação das interfaces, através das reações químicas possíveis e da cinética dos

processos de transporte de matéria, fornecem informações sobre pressão, temperatura, atmosfera e tempo adequados para que as fases desejadas sejam formadas, bem como o conhecimento das condições químicas de trabalho das juntas (ambiente e temperatura). O estudo do processo à nível atômico está preocupado com as energias interfaciais envolvidas, forças e natureza das ligações químicas. A visão propriamente dita de materiais, ou seja, tamanho de grão, presença de fases cristalinas ou vítreas, trincas, áreas de ligação, é responsável por conectar através do projeto microestrutural, os requisitos mecânicos macroscópicos com o entendimento do processo químico e atômico de formação da interface [26].

## 2 - PROCESSOS DE UNIÃO

A junção entre dois materiais pode ser entendida como a sua união através de processos que resultem na formação de ligações químicas, e/ou físicas e/ou mecânicas. Os processos de junção que resultam na formação de ligações químicas e físicas, tais como brasagem e difusão no estado sólido, são movidos pelo princípio termodinâmico universal da minimização de energia do sistema, através da redução da energia superficial (duas superfícies serão eliminadas para a formação de uma) dos componentes e do gradiente de potencial químico existente na interface entre os dois materiais (materiais quimicamente diferentes) [22,27].

Diversos tipos de junções são de interesse científico e tecnológico, constituindo-se em importante etapa de vários processos de fabricação como o de lâmpadas elétricas, ferramentas de usinagem, dispositivos para a indústria eletrônica, estruturas metálicas e cerâmicas. Estes processos podem envolver inclusive materiais de naturezas diferentes, conforme é representado na Figura 5 [1].



**Figura 5: Tipos de juntas.**

A tecnologia de junção vidro/metal data de 1800 quando do advento da lâmpada incandescente, onde um bulbo de vidro era unido a um metal formando um contato elétrico. Entre os anos 50 e 70, este tipo de junta apresentou um grande desenvolvimento, sendo hoje

empregado largamente na indústria eletrônica, em equipamentos médicos (marcapassos e bombas para insulina) e na indústria bélica. Os vitro-cerâmicos apresentam algumas vantagens em relação aos vidros comuns, permitindo a formação de uma junta com maior confiabilidade, em função de sua maior resistência, tenacidade e compatibilidade com os coeficientes de expansão térmica dos metais [1]. Os processos de junção metal/metal são englobados genericamente como processos de soldagem, sendo largamente difundidos como métodos versáteis de fabricação e manutenção na indústria [18].

A junção cerâmica/cerâmica é utilizada principalmente na produção de componentes com geometrias complexas a partir de formas simples e na recuperação de componentes cerâmicos que fraturaram em serviço. A difusão no estado sólido e a brasagem são as técnicas mais empregadas na junção de cerâmicas [1]. Além das ligas de adição com metal ativo e do processo de brasagem direta com  $TiH_2$  [17], tem-se estudado a utilização de vidros e vitro-cerâmicos como material de adição para brasagem, em função de sua boa aderência com a maioria dos materiais cerâmicos, apesar da excessiva fragilidade da interface, que pode comprometer a confiabilidade mecânica das juntas [1].

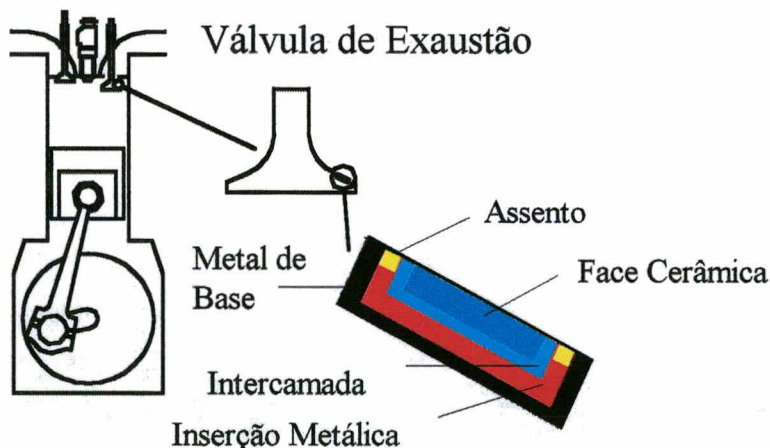
A combinação de materiais metálicos com cerâmicos em componentes para aplicações de engenharia, ocorre sempre que se deseja produzir um componente híbrido com propriedades que são características individuais destes materiais, resultando em materiais compósitos, revestimentos cerâmicos em substratos metálicos e juntas cerâmica/metal. Os compósitos estruturais metal/cerâmica são constituídos por reforços de whiskers<sup>1</sup>, particulados ou fibras em uma matriz metálica, podendo ser produzidos por metalurgia do pó, processos de infiltração e squeeze casting. Os compósitos reforçados com whiskers apresentam excelentes propriedades do ponto de vista mecânico, entretanto, as dimensões nanométricas dos whiskers

---

<sup>1</sup> Whiskers - Monocristais com diâmetro entre 0,5 e 10  $\mu m$

permitem que eles sejam facilmente absorvidos, no entanto dificilmente eliminados, pelo sistema respiratório humano, podendo provocar sérias lesões [3].

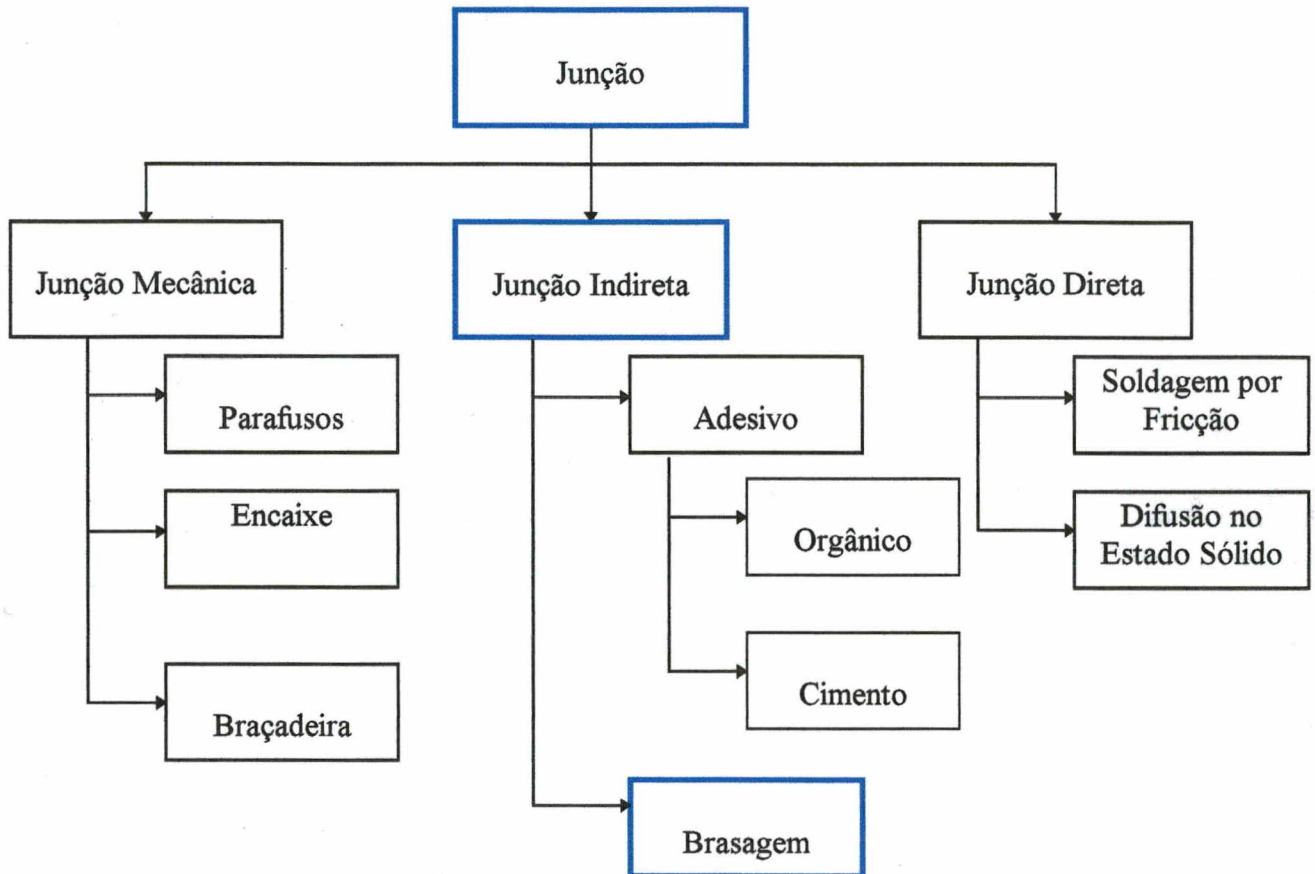
Os filmes cerâmicos depositados em substratos metálicos têm a função básica de proteger o metal do desgaste e da corrosão, sendo produzidos por deposição química de vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition), deposição química de vapor auxiliada por plasma, e deposição física de vapor (PVD - Physical Vapor Deposition) [5,14]. A junção cerâmica/metal propriamente dita é justificada quando se necessita incorporar a um material metálico uma cerâmica monolítica, com a finalidade de se produzir um componente capaz de atender exigências localizadas de tenacidade, isolamento elétrico e térmico, desgaste, resistência a corrosão e temperaturas elevadas, como no caso do rotor cerâmico de um turbo-compressor montado em um eixo metálico e a cabeça da válvula de exaustão de alguns motores do ciclo Diesel, conforme é ilustrado na Figura 6.



**Figura 6: Junta metal/cerâmica em válvula de exaustão de motores a Diesel [14].**

Com o surgimento das cerâmicas avançadas, percebeu-se que a sua aceitação pela sociedade como material estrutural tem relação direta com o desenvolvimento de técnicas de junção cerâmica/metal confiáveis, de modo a permitir sua real aplicação em componentes tecnológicos [6,8,19,26]. Os métodos utilizados para produzir juntas metal/cerâmica podem ser

classificados como: junção mecânica, junção indireta e junção direta [8,14]. Uma visão esquemática dos processos de junção cerâmica/metal é mostrada na Figura 7.



**Figura 7: Processos de junção metal/cerâmica.**

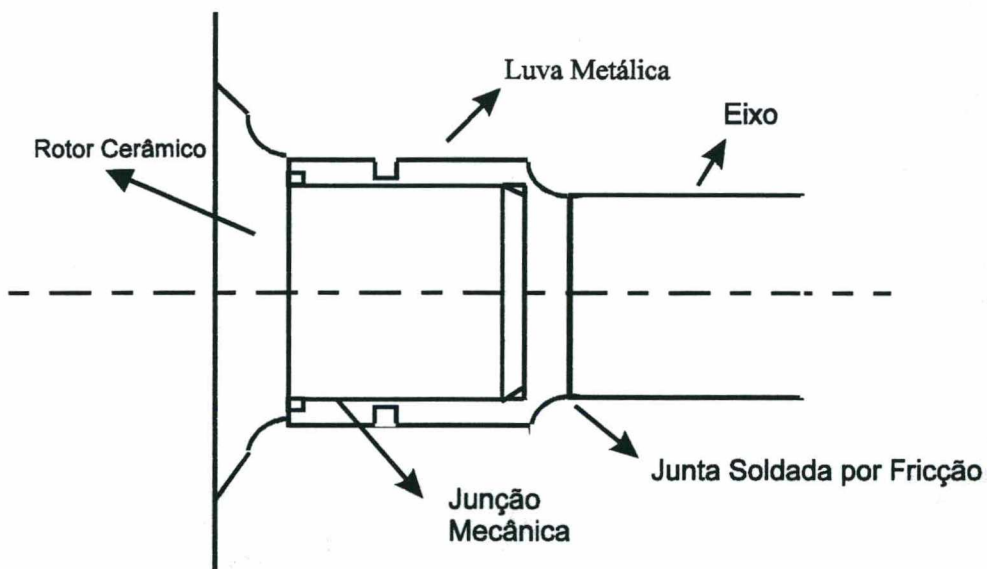
## 2.1 - JUNÇÃO MECÂNICA

As técnicas de junção mecânica (fixação por parafuso, encaixe e braçadeiras) têm sido largamente usadas em função de sua simplicidade, reduzido custo, resistência à temperaturas moderadas (430°C) e resistência mecânica entre 10 e 50 MPa. Como exemplo de aplicação, pode-se citar a junção do rotor cerâmico de um turbo-compressor em um eixo metálico (Figura 1). Restrições de projeto e grande probabilidade de surgimento de pontos (principalmente no



cerâmico) com elevadas concentrações de tensões, são algumas das desvantagens do método [8,14,25].

A junção por encaixe mecânico tem concorrido com a brasagem nas junções de turbinas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com eixos metálicos, utilizadas principalmente nos motores dos automóveis japoneses com o intuito de reduzir a inércia do sistema, aumentar o rendimento e otimizar o consumo de combustível [28,29]. O aperfeiçoamento dos rotores cerâmicos gerou inovações nas técnicas de junção metal/cerâmica empregadas. Uma das alternativas mais recentes é a associação do encaixe mecânico a soldagem por fricção, permitindo uma melhor refrigeração dos mancais e redução das tensões residuais associadas a união [30,31]. Nesta técnica, uma luva metálica é unida ao rotor cerâmico por encaixe mecânico e o eixo é soldado na luva por fricção, conforme é ilustrado na Figura 8.



**Figura 8: Diagrama esquemático da junção de um rotor cerâmico com eixo metálico, utilizando encaixe mecânico e soldagem por fricção [30].**

## 2.2 - JUNÇÃO DIRETA

A junção direta cerâmica/metal pode ser entendida como sendo aquela em que não há necessidade de se introduzir um terceiro material (intercamada) para possibilitar a formação da

junta, que pode se dar através do transporte de cargas na interface dos materiais produzindo uma ligação física (forças de Van der Waals), ou por difusão dos átomos gerando uma interface difusa ou estabelecendo-se ligações químicas [14,32].

A soldagem é uma técnica de junção direta, que está fundamentada na fusão localizada de um dos materiais (geralmente o metal), sendo caracterizada, por resistências mecânicas da ordem de 50 - 200 MPa, resistência em temperaturas elevadas ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) e um custo que pode variar bastante em função dos materiais envolvidos. Como desvantagens, cita-se o crescimento de grãos e o surgimento de tensões residuais de origem térmica [8,14].

A difusão no estado sólido é uma técnica de junção amplamente utilizada quando requisitos estruturais são importantes e se necessita de estreitas tolerâncias dimensionais, principalmente em virtude da excelente resistência mecânica (100 - 1000 MPa) e alta temperatura de trabalho ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ). O processo consiste em se unir superfícies planas dos dois materiais, e sob ação de pressão e temperaturas elevadas, promover a formação da interface sem a fusão dos componentes [8,14,26,32,33].

### 2.3 - JUNÇÃO INDIRETA

Os métodos de junção nos quais se introduz um material de adição entre aqueles que se deseja unir são classificados como métodos indiretos. A grande variedade de técnicas que produzem este tipo de união permite sua ampla utilização abrangendo desde aplicações onde os requisitos mecânicos e as temperaturas de trabalho são elevadas (em torno de  $500^{\circ}\text{C}$ ), até os casos nos quais o dispositivo opera na temperatura ambiente e com moderada necessidade de resistência mecânica [8,14].

A junção adesiva é um método simples e barato de unir cerâmicas a metais, consistindo na adição de um adesivo orgânico que promove uma forte ligação entre cerâmica e

metal, para temperaturas de serviço não superiores a 175°C. Nos casos de temperaturas de serviço mais elevadas, um adesivo vítreo pode ser utilizado na união. O engaste de cerâmicas magnéticas nos motores elétricos executada com o emprego de resina epóxi, assim como a união de  $Al_2O_3$  com Nb nas lâmpadas à vapor de sódio utilizando uma intercamada vítrea, são alguns exemplos da versatilidade das juntas adesivas [1,8,14,32].

A brasagem é o principal método de junção indireta, sendo utilizada quando se necessita de juntas com elevada confiabilidade mecânica e boa resistência a altas temperaturas, representando um grande potencial de aplicação para cerâmicas estruturais e elétricas com geometrias complexas [8,14,25,33], permitindo também a produção em série por um custo inferior à difusão no estado sólido. Como desvantagens do processo, pode-se citar a grande probabilidade de se gerar elevadas tensões térmicas residuais, em função das diferenças entre os módulos de elasticidade e os coeficientes de expansão térmica dos metais e das cerâmicas, bem como as diferentes estruturas cristalinas e natureza das ligações, o que dificulta inclusive a aderência da cerâmica e conseqüente formação de uma interface confiável [14].

### 3 - BRASAGEM

A junção cerâmica/metal e cerâmica/cerâmica utilizando brasagem, tem sido extensivamente pesquisada em função da alta resistência e da temperatura de serviço da junta produzida, simplicidade e fácil disponibilidade dos equipamentos necessários, fácil automação do processo a nível industrial, excelente condutividade térmica e elétrica, e principalmente reduzido custo [8,19,35,36]. Outra característica importante da brasagem é a possibilidade de se manter intactas as propriedades intrínsecas do metal e da cerâmica [16,18].

Conceitualmente, a brasagem é entendida como um processo de união no qual o coalescimento da junta é produzido pelo aquecimento a temperaturas acima de 450 °C, utilizando um metal de adição que se funde abaixo da temperatura *solidus* do material de base e flui por forças de origem capilar. Do ponto de vista termodinâmico, é interessante mencionar que as ligas de adição devem ter boa aderência às superfícies dos materiais de base a serem brasadas [16,18,37,38].

A solda branda (soldering), brasagem e soldagem são técnicas de união que são confundidas em alguns aspectos em função da sutileza de suas características básicas. Na Tabela 1 é apresentado um quadro comparativo com as características básicas dos três processos acima mencionados.

A confiabilidade das juntas com materiais cerâmicos produzidas por técnicas que utilizam a presença de uma fase líquida, está diretamente relacionada com a capacidade desta reagir com o substrato cerâmico formando ligações químicas [18,39,40]. Características do metal de adição como a pressão de vapor e viscosidade afetam a qualidade da junta brasada. A interação entre as superfícies é controlada entre outros fatores pelas propriedades superficiais da cerâmica, pela atmosfera utilizada na brasagem e pela reatividade do metal com as cerâmicas [40,41].

Tabela 1: Comparação entre brasagem, solda branda e soldagem [38].

SOLDA BRANDA	SOLDAGEM	BRASAGEM
Junta formada apenas com ligações mecânicas.	Formação metalúrgica da junta	Formação metalúrgica da junta
Metal de adição funde abaixo de 450 °C.	Metal de adição funde acima de 450 °C e/ou abaixo do ponto de fusão do material de base.	Metal de adição funde acima de 450 °C, mas abaixo do ponto de fusão do material de base.
A temperatura <i>solidus</i> do metal de base não é atingida.	Fluxos podem ser usados para proteção e no auxílio do molhamento no material de base.	A temperatura <i>solidus</i> do metal de base não é atingida.
Agentes fluxantes são usados para proteger e auxiliar na molhabilidade do material de base.	Aquecimento pode ser por plasma, feixe de elétrons, resistência, laser, etc.	Agentes fluxantes podem ser usados para proteção e no auxílio da aderência no material de base.
Aquecimento pode ser em fornos, ultrassom, resistência.	Potencial para distorção e empenamentos no material de base.	Aquecimento em fornos resistivos, por indução, reações químicas, infravermelho.
Não há tendência a distorção por efeito térmico.	Existência de tensões residuais em torno da área soldada.	Não há tendência a distorção por efeito térmico.

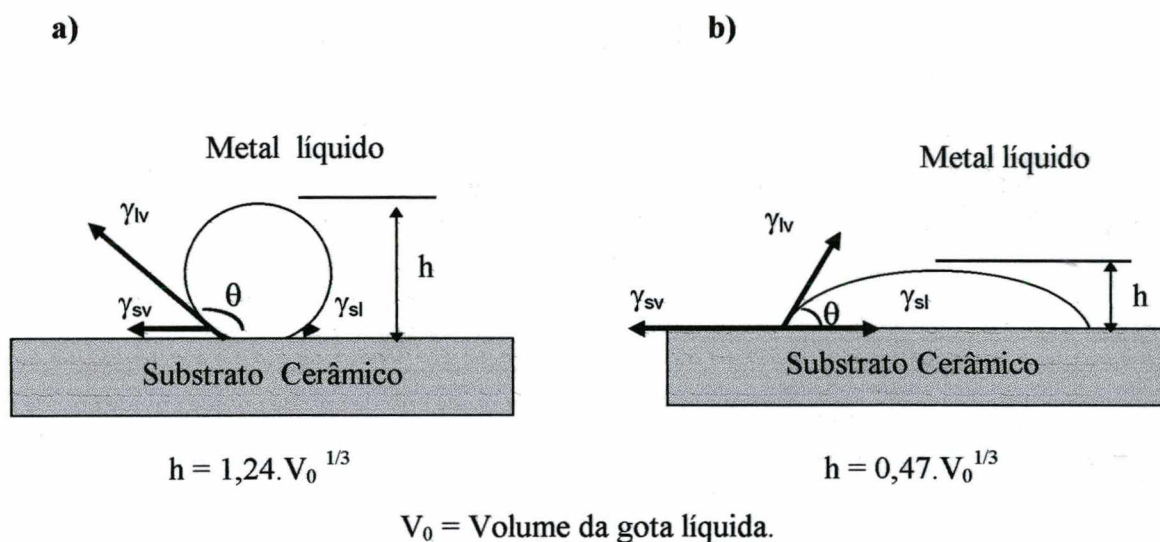
### 3.1 - MOLHABILIDADE E ADESÃO

A molhabilidade de um sólido por um líquido é um parâmetro que está relacionado com a reatividade superficial entre os componentes, dependendo da magnitude das energias interfaciais [39,40,42]. Quando a energia de atração entre o sólido e o líquido é proveniente de forças de origem física reversíveis, como as forças de Van der Waals, a molhabilidade é classificada como física. Na molhabilidade química ocorre uma reação entre as interfaces sólido/líquido, formando ligações fortes que são responsáveis pelo molhamento. A diferença básica entre as forças responsáveis pela molhabilidade física e química está na sua magnitude. A energia das ligações de origem física são da ordem de 1 a 10 J/mol, enquanto que as energias das ligações químicas são de 10 a 100 J/mol [39,40]. A molhabilidade de um sólido

por um líquido pode ser avaliada através do ângulo de contato ou de molhamento, através da equação termodinâmica de Young [39,40,43].

$$\cos(\theta) = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (1)$$

O balanço termodinâmico das tensões superficiais envolvidas na equação de Young, é esquematicamente ilustrado na Figura 9, onde observa-se também o ângulo de contato para as condições de molhamento e de não molhamento.



**Figura 9: Ângulo de contato; a) Não molhamento; b) Molhamento.**

É interessante perceber que quando  $\gamma_{lv}$  é alto, a minimização da energia ocorre através da minimização da área superficial do líquido que tende a formar uma esfera, resultando em um alto ângulo de contato e conseqüentemente uma situação de não-molhamento. No caso em que  $\gamma_{sv}$  é alto, a tendência termodinâmica é o espalhamento do líquido molhando a superfície sólida e reduzindo, desta forma, a elevada energia superficial do substrato sólido [40].

O trabalho de adesão,  $W_{ad}$ , é um parâmetro termodinâmico que está relacionado com o grau de interação entre as superfícies em contato. Considerando um caso simples em que a formação da interface entre dois materiais (cerâmica/liga de adição por exemplo) ocorre apenas

através de ligações químicas, o trabalho de adesão pode ser entendido como o trabalho por unidade de área necessário para romper as ligações na interface gerando duas novas superfícies, desde que não ocorra deformação plástica nos componentes do sistema (metal e cerâmica) [14,22,40]. Uma estimativa do trabalho de adesão pode ser obtida medindo-se o ângulo de contato entre as duas superfícies, por meio da equação seguinte [14,22].

$$W_{ad} = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos(\theta)) \quad (2)$$

Nos sistemas em que tem-se apenas a presença de forças de atração reversíveis (molhamento físico), o molhamento é representado por um ângulo de contato estacionário, sendo função apenas das propriedades físicas dos materiais envolvidos. A condição termodinâmica para que ocorra o molhamento físico (sem reação) é expressa pela desigualdade  $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$ . A situação de não molhamento ocorre quando  $\gamma_{sv} < \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$ . Dentro deste contexto, o molhamento pode ser melhor definido como sendo a redução da energia superficial do sólido ( $\gamma_{sv}$ ) por um líquido cuja força motriz é  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$  e que atua na periferia da gota líquida. No caso do molhamento físico, a força motriz do molhamento nunca é superior à tensão superficial do líquido ( $\gamma_{lv}$ ), impedindo o espalhamento do metal líquido no substrato cerâmico. O coeficiente de espalhamento (S) é um parâmetro utilizado para indicar esta tendência, sendo definido em função das tensões superficiais envolvidas [40]. Um coeficiente positivo revela que é energeticamente possível a ocorrência do espalhamento [44].

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \quad (3)$$

A equação de Young (1) permite a partir do ângulo de molhamento, estabelecer os extremos das três situações possíveis de interação superficial entre o metal líquido e o substrato cerâmico, conforme é ilustrado na Tabela 2 [27].

**Tabela 2: Condição de Molhamento/Espalhamento/Não molhamento.**

REGIME	$\theta$ (GRAUS)	S	$\gamma_{lv} \cdot \text{Cos}(\theta)$
Não Molhamento	$> 90$	$< 0$	$< 0$
Molhamento	$< 90$	$< 0$	$> 0$
Espalhamento	$= 0$	$\geq 0$	$= \gamma_{lv}$

Em termos práticos, admiti-se que o metal molhou o substrato cerâmico quando o ângulo de contato é inferior a  $70^\circ$  [43].

Quando o molhamento é químico, a energia livre da reação por unidade de área interfacial e unidade de tempo, acentua a força motriz do molhamento, permitindo a ocorrência do espalhamento [40]. Desta forma, a equação de Young é acrescida da energia livre de Gibbs da reação, passando a ser apresentada com a seguinte desigualdade [40].

$$\gamma_{sv} - \left( \gamma_{sl} + \frac{-\partial^2 Gr}{\partial A \cdot \partial T} \right) \geq \gamma_{lv} \cdot \text{cos}(\theta) \quad (4)$$

O termo Gr representa a energia livre de Gibbs da reação. O tempo (T) está relacionado com a cinética da reação interfacial e o termo (A) com a área superficial envolvida na reação.

A estabilidade química resultante da covalência e ionicidade característica dos materiais cerâmicos, faz com que a interação das cerâmicas com metais líquidos ocorra apenas através da dissociação parcial ou completa da superfície dos substratos cerâmicos. A molhabilidade de cerâmicas por metais, pode ser qualitativamente estimada através da escala proposta por Pauling, que relaciona a diferença de eletronegatividade entre os elementos com o grau de ionicidade do composto resultante. Na Tabela 3 são apresentados os valores da eletronegatividade de alguns elementos.



Tabela 3 : Eletronegatividade/Diferença de Eletronegatividade.

ELEMENTO	ELETRONEGATIVIDADE ( $X_i$ )		COMPOSTO	$X_A - X_B$
Li	1,0		SiC	0,7
Mg	1,2		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0
Al	1,5		MgO	2,3
Si	1,8		LiF	3,0
C	2,5		-	-
O	3,5		-	-
F	4,0		-	-

A partir da diferença de eletronegatividade entre os elementos que constituem o composto, determina-se o grau de ionicidade utilizando o gráfico proposto por Pauling (Figura 10). É interessante perceber que nos compostos cerâmicos é possível determinar também o grau de covalência do composto.

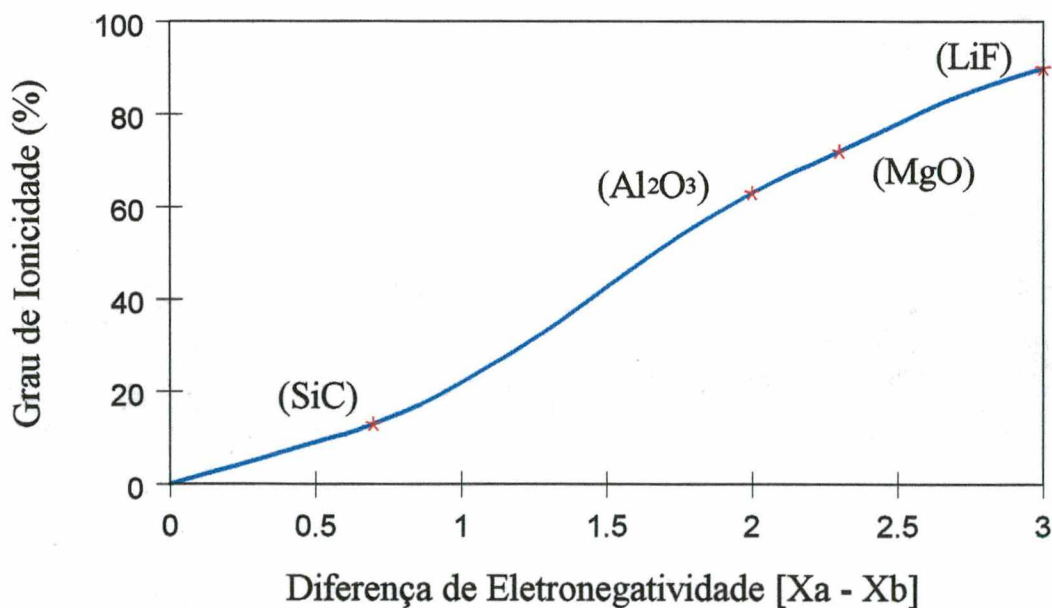


Figura 10: Escala de ionicidade semi-empírica de Pauling.

O aumento no grau de ionicidade das cerâmicas dificulta a sua molhabilidade por ligas metálicas, já que sua superfície é formada por ânions gerando uma elevada descontinuidade de carga e alta força de ligação eletrônica [22,40]. Entre os materiais cerâmicos, a alumina (63% iônica) é um dos materiais que apresenta grande dificuldade em ser molhada por metal. Estudos desenvolvidos para explicar o mecanismo de interação dos metais líquidos com as cerâmicas óxidas, mostram que a mesma depende da afinidade do metal líquido com o oxigênio, o que pode explicar porque metais como Ti, Zr e Li são utilizados como elemento ativo nas ligas de adição para brasagem com óxidos cerâmicos [40].

### **3.2 - BRASAGEM METAL/CERÂMICA E CERÂMICA/CERÂMICA**

Duas rotas básicas podem ser seguidas para a brasagem metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica [13,25,33,45]:

- i) Brasagem direta (metal ativo e processo  $TiH_2$ );
- ii) Brasagem indireta (metalização de superfícies).

A brasagem direta por metal ativo é largamente utilizada principalmente por ser um processo de passo único e que não exige equipamentos específicos e temperaturas de processo muito elevadas, sendo caracterizada pela introdução de um elemento ativo na liga de adição (Nb, Ti, Ta, Hf), que reage quimicamente com a superfície cerâmica dissociando-a e levando a formação da camada de reação [13,14,39]. Como os metais ativos são ávidos por oxigênio, formam com muita facilidade uma certa quantidade de óxidos frágeis na interface, tais como  $TiO_2$  e  $NbO_2$  que podem comprometer a resistência mecânica da junta. Na realidade, procura-se uma relação de compromisso entre a quantidade de metal ativo para aumentar a molhabilidade, a atmosfera de brasagem e a quantidade de óxidos formados. No processo com hidreto de titânio,  $TiH_2$ , as superfícies cerâmicas são recobertas manualmente por uma suspensão

de pós de  $TiH_2$  em um solvente (nitrocelulose). Neste processo utiliza-se ligas de brasagem sem a presença de metal ativo, que encarece substancialmente o custo. Durante o ciclo térmico de brasagem, em torno de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre a dissociação do hidreto e a superfície cerâmica fica em contato direto apenas com Ti, sendo brasada com a sequência normal do ciclo térmico [17].

Na brasagem indireta, a superfície cerâmica é inicialmente metalizada para em seguida ser brasada com o metal, utilizando uma liga de adição convencional sem a necessidade de um metal ativo. O processo de formação de um revestimento metálico em um corpo cerâmico segue basicamente três passos [1]:

- i) Criação das espécies que serão depositadas na cerâmica;
- ii) Transporte das espécies para o substrato cerâmico;
- iii) Crescimento do filme e interação com o substrato cerâmico.

As técnicas de metalização podem ser classificadas, de acordo com a forma de deposição do revestimento no material cerâmico, em deposição atômica, deposição de partículas e metalização volumétrica [1]. Nos processos de deposição atômica, os átomos são condensados no substrato cerâmico para a nucleação e crescimento de um filme contínuo, que pode apresentar elevada concentração de imperfeições estruturais e tensões residuais. Os átomos podem ser gerados e conduzidos ao substrato cerâmico por vaporização térmica, sputtering, vaporização química ou processos eletrolíticos. Nas técnicas de deposição de partículas, pós metálicos muito finos são dispersos em um meio orgânico ou liquefeitos antes de serem aplicados na superfície do substrato cerâmico. O filme metálico é geralmente formado através de tratamentos térmicos para decomposição do ligante e sinterização das partículas. Na aspersão térmica, o pó metálico é fundido e conduzido ao substrato cerâmico pelo fluxo de gás. No processo de metalização volumétrica, uma grande quantidade de material (suspensão de pó em um veículo orgânico) é

aplicada durante um curto período, sendo utilizada para materiais cerâmicos com geometrias complexas [1].

A metalização utilizando a sinterização de pós metálicos na superfície cerâmica é uma técnica bastante difundida, sendo entretanto restrita às cerâmicas que apresentam pelo menos 3 % de fase vítrea (cerâmicas óxidas e alguns tipos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). No caso da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em função da elevada temperatura de sinterização, a metalização é executada com metais refratários. Molibdênio e Tungstênio são em geral utilizados em função do baixo coeficiente de expansão térmica [1,25]. No processo Mo-Mn (Figura 11) pó de Mo é aplicado misturado com Mn, Ti ou  $\text{MnO}_2$  na superfície da cerâmica, sendo sinterizado em atmosfera redutora. Na etapa de sinterização, a fase vítrea presente na cerâmica migra por forças de origem capilar para a superfície, conectando as partículas metálicas à alumina e formando espinélios com Mn e Al ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ). Quando a pureza da alumina é elevada, se faz necessário adicionar vidro na mistura de pós, já que o teor de fase vítrea presente é bastante reduzido [40,46].



**Figura 11: Diagrama esquemático do processo de metalização.**

A principal desvantagem deste processo consiste na sua execução em duas etapas distintas, necessitando inclusive de fornos de alta temperatura para a metalização ( $1250^\circ\text{C}$  -  $1400^\circ\text{C}$ ) [13,25]. Uma outra desvantagem é o fato de ser um processo de batelada o que reduz a produtividade e eleva os custos.

### 3.2.1 - LIGAS DE ADIÇÃO

As ligas de adição com metal ativo para brasagem direta metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica, devem apresentar algumas características específicas para propiciar a produção da microestrutura desejada na interface, como [18,35,38]:

- 1-) Ponto ou faixa de fusão compatível com os materiais de base, além de suficiente fluidez na temperatura de brasagem, objetivando uma distribuição adequada na junta por ação capilar;
- 2-) Composição com suficiente homogeneidade e estabilidade para minimizar a separação dos constituintes durante a fusão e solidificação;
- 3-) Compatibilidade termodinâmica com as superfícies dos materiais de base, apresentando baixo ângulo de molhamento;
- 4-) Capacidade de produzir ou evitar interações químicas com os materiais de base, não permitindo a formação de fases frágeis indesejáveis;
- 5-) Compatibilidade com as condições de serviço da junta, como temperatura, ciclo térmico, expectativa de vida, carregamento e condições ambientais ;
- 6-) Reduzida infiltração no material de base ( fundamental em componentes produzidos por metalurgia do pó).

As ligas de adição com metal ativo para brasagem direta de cerâmicas podem ser divididas em dois grupos básicos: i) Cu-X e; ii) Ag-Cu-X. O componente ativo do sistema (X) é em geral um elemento do grupo IVB (Ti, Zr, Hf), podendo também ter a presença de outros elementos como Ni, Be, V, Cr, ou In que são adicionados para acentuar a atividade do elemento ativo, reduzir a temperatura de fusão, ou melhorar a fluidez da liga [13,33,47]. A reduzida solubilidade do Ti na Ag contribui para aumentar a atividade do elemento ativo na liga, permitindo que a introdução de pequenos teores de Ti seja suficiente para propiciar o

molhamento do substrato cerâmico. Por outro lado, a elevada solubilidade do Ti no Cu e a existência do eutético Ag-Cu, permite que a Ag introduzida na liga Cu -Ti acentue sua atividade, tornando o sistema Ag-Cu-Ti (Figura 12) atrativo para brasagem com metal ativo [33,42,47].

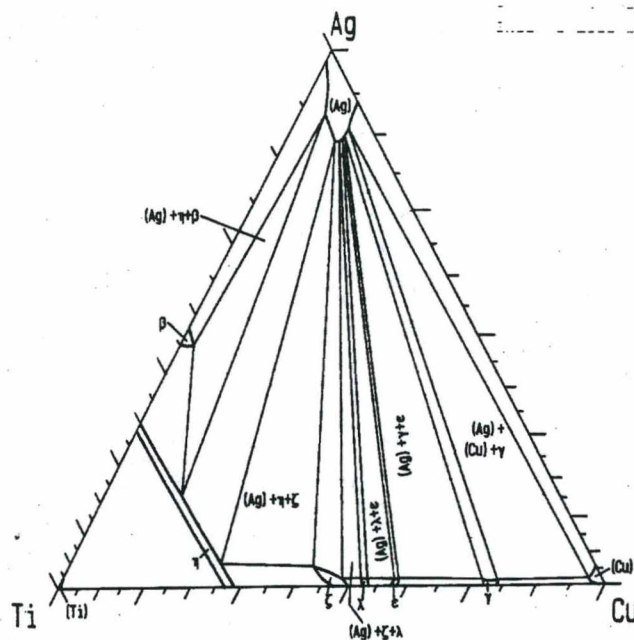


Figura 12: Isoterma a 700 °C do diagrama ternário Ag-Cu-Ti [77].

Na Tabela 4 são apresentadas a composição química e as temperaturas *solidus* e *liquidus* das ligas de adição com metal ativo comerciais mais utilizadas.

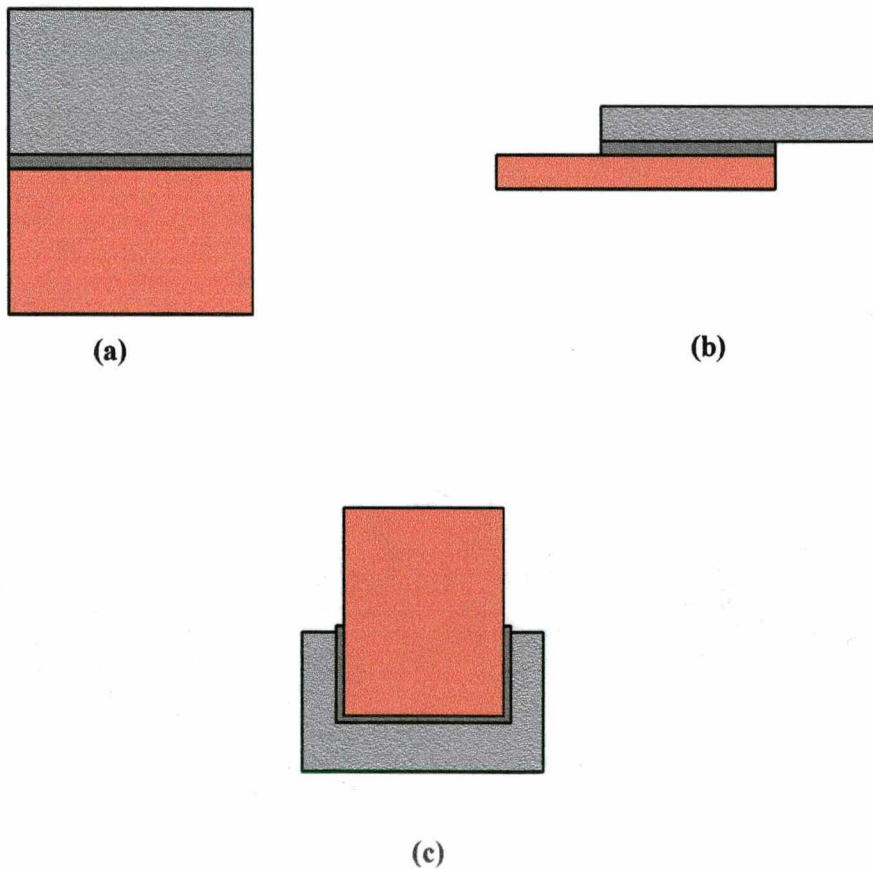
Tabela 4: Ligas de adição comerciais\* [48].

Nome Comercial	Ag (%)	Cu (%)	Ti (%)	Au (%)	Sn (%)	Outros (%)	T <sub>solidus</sub> (°C)	T <sub>liquidus</sub> (°C)
Cusil-ABA	63,00	35,25	1,75	-	-	-	780	815
Cusin 1 ABA	63,00	34,25	1,75	-	1,00	-	775	806
Silver ABA	92,75	5,00	1,25	-	-	Al - 1,00	860	912
Incusil ABA	59,00	27,25	1,25	-	-	In - 12,50	605	715
Ticusil	68,80	26,70	4,50	-	-	-	830	850
Gold ABA	-	-	0,60	96,40	-	Ni - 3,00	1003	1030

\* Ligas comerciais da Wesgo, Inc. Brazing Alloys, Belmont, CA, EUA.

### 3.2.2 - TIPOS DE JUNTA

O projeto de um componente a ser brasado envolve uma série de fatores como o tipo de junta, folga, processo de brasagem a ser utilizado, número de componentes, método de colocação do metal de adição e condições de serviço da união. O tipo de junta influencia a área efetiva de brasagem, a resistência e confiabilidade da união, além da facilidade na preparação das superfícies e a brasagem propriamente dita. As juntas podem ser classificadas em dois tipos básicos: Topo e plana. Os outros tipos de juntas (topo/plano, ângulo e encaixe) são simplesmente modificações destes dois tipos básicos. Na Figura 13, são apresentadas as juntas de topo, plana e encaixe [38].



**Figura 13: Tipos de Juntas. a) Topo; b) Plana; c) Encaixe.**

As juntas de topo apresentam a vantagem da fácil preparação e de permitir a união de forma relativamente simples. Entre as desvantagens, pode-se citar o fato da área de ligação depender da espessura do componente, logo, componentes muito finos tendem a produzir juntas com baixa resistência mecânica. Outro ponto negativo, é que este tipo de junta quando solicitada mecanicamente em geral fica submetida a tensões trativas. As juntas do tipo plana permitem uma maior área de ligação e em geral são submetidas a tensões cisalhantes, o que torna seu emprego vantajoso em alguns casos. A produção de uma junta com grande área de ligação, provoca aumento no tempo de preparação, necessidade de maior quantidade de metal de adição e consequentemente maior a probabilidade do surgimento de defeitos [38].

### **3.3 - INTERFACE DE JUNTAS BRASADAS COM METAL ATIVO**

A descrição da microestrutura da interface de juntas brasadas com metal ativo, será executada neste tópico enfatizando o sistema kovar/alumina e alumina/alumina brasado com ligas de adição do sistema Ag-Cu-Ti. Apesar do enfoque dado a este sistema, as considerações básicas podem ser estendidas para outros sistemas.

A formação da camada de reação entre a liga de adição e a superfície cerâmica, depende da ativação de reações químicas [22]. A reação química para formação da interface é um processo irreversível que só acontece quando seu produto ( formação de uma nova fase), reduz a energia livre de Gibbs do sistema. Em função de sua irreversibilidade, a cinética das reações interfaciais deveriam ser descritas através da termodinâmica de processos irreversíveis, onde a entropia do processo é determinada pelo fluxo de calor, massa e potencial químico das espécies que estão reagindo [22]. Em virtude da dificuldade de se obter estes dados para a grande diversidade de sistemas metal/cerâmica, avalia-se as reações interfaciais do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico, em que o comportamento do sistema é descrito simplesmente pela variação na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) das possíveis reações [14,22].



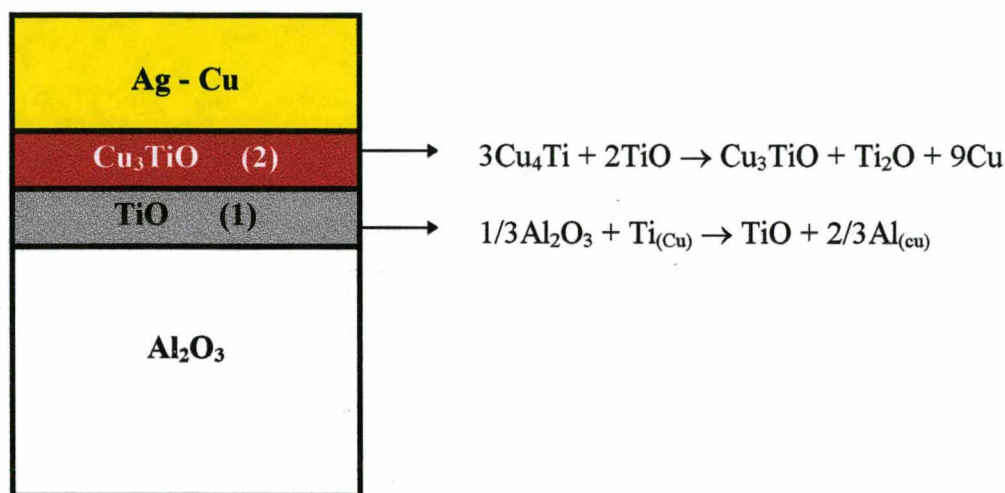
A introdução do titânio na liga de adição objetiva a dissociação superficial da alumina, permitindo assim o molhamento do substrato cerâmico e a formação efetiva de uma junta. Na produção de juntas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apesar da mesma ser mais estável que o óxido de titânio formado, a sua redução para produção da camada de reação só é termodinamicamente possível porque ocorre superficialmente, sendo necessário portanto menos energia que para a redução da mesma fase no interior da cerâmica ( $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{sup.}} > \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}$ ) [39]. A reação entre a fase superficial da cerâmica e a liga de adição no estado líquido é suficiente para garantir o molhamento da cerâmica, que deve seguir a equação genérica (5) abaixo, em que M representa o metal ativo da liga de adição [39,49].



O crescimento da camada de reação na interface, acentua o molhamento do metal de adição no substrato cerâmico através da energia liberada na reação química de formação de uma nova fase, contribuindo portanto para melhorar a adesão entre o metal e a cerâmica. Por outro lado, as novas fases formadas são em geral frágeis e dependendo da espessura da camada de reação formada, podem comprometer a confiabilidade da união em função da excessiva concentração de tensões [14].

A reação superficial do Ti com a alumina forma na superfície da cerâmica uma fina camada de óxidos de titânio ( $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{TiO}_2$ ), cuja estequiometria depende da atividade do titânio na liga de adição [33,46,49,50]. Uma segunda camada de produtos de reação é formada sobre esta camada primária de óxidos (óxido de titânio), através de sua reação com o Ti e com o Cu da liga de adição, resultando na formação de um composto com Cu-Ti-O [42, 51]. As reações interfaciais cerâmica/liga de adição têm sido extensivamente estudadas, objetivando-se uma melhor compreensão do mecanismo de formação das fases na interface. Estes estudos avaliam os aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos na formação da camada de

reação [7,42,50,51]. Na Figura 14 é representada a distribuição das fases na interface, assim como as equações químicas propostas por Suenaga e Chindabaram para explicar a existência das fases que constituem a camada de reação.



**Figura 14: Representação esquemática das fases constituintes da camada de reação.**

Nas equações químicas apresentadas na Figura 14, o  $\text{Al}_{(\text{Cu})}$  (alumínio em solução sólida com cobre) liberado pela redução da alumina e o  $\text{Ti}_{(\text{Cu})}$  que atua nesta redução estão dissolvidos no cobre da liga de adição [42,51]. Na temperatura de brasagem o titânio da liga de adição tende a segregar e migrar para a superfície da alumina, onde provoca a sua dissociação superficial. O oxigênio proveniente da redução superficial da alumina, reage com o Ti de acordo com a equação (5), formando a camada primária de óxidos que rapidamente cobre toda a superfície cerâmica [42]. Na formação da camada de óxido misto (Cu-Ti-O), o alumínio que estava em solução no cobre, é dissolvido pelo composto Cu-Ti-O formado [42,51]. É interessante ressaltar, que além do oxigênio liberado através da redução da alumina, existe a possibilidade que o oxigênio presente na liga de adição, seja dissolvido ou na forma de óxidos, além do presente na atmosfera de brasagem, já que o vácuo da ordem  $1,0 \times 10^{-5}$  mbar é insuficiente para se atingir a pressão de equilíbrio de  $\text{O}_2$  ( $1,0 \times 10^{-19}$  mbar) necessária para evitar a oxidação do Ti [13].

Do ponto de vista termodinâmico, é interessante notar que os óxidos de titânio formados na camada (1), Figura 14, são quase tão estáveis quanto a alumina, não permitindo o molhamento adequado pela liga Ag-Cu. A camada de reação 2 é formada por um óxido misto que consegue molhar o óxido de titânio da camada (1), permitindo assim o molhamento da liga de adição, gerando uma estrutura de transição responsável pela conexão estrutural entre a cerâmica e a liga de adição [51]. Dentro deste contexto, em virtude do Ti migrar em direção às superfícies cerâmicas, espera-se que na temperatura de brasagem o restante da microestrutura da interface (liga de adição) apresente reduzido teor de titânio.

### 3.4 - RESISTÊNCIA MECÂNICA

As juntas metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica necessitam atingir um nível mínimo de resistência mecânica e confiabilidade. As propriedades mecânicas dependem diretamente de fatores como:

- 1-) Liga de adição utilizada;
- 2-) Parâmetros de processamento (tempo, temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento e atmosfera de brasagem);
- 3-) Rugosidade superficial;
- 4-) Características dos materiais de base;
- 5-) Tipo de junta;
- 6-) Tipo de carregamento;
- 7-) Módulo de elasticidade e do coeficiente de expansão térmica dos materiais envolvidos (material de base e liga de adição).

Além destes fatores, a presença de material orgânico e partículas de impurezas nas superfícies a serem brasadas e na liga de adição, comprometem a microestrutura interfacial através do surgimento de defeitos que podem propiciar a nucleação e crescimento de trincas por concentração de tensão, contribuindo também com o nível das tensões térmicas residuais geradas na interface [14,52].

A grande sensibilidade dos materiais cerâmicos à presença de trincas e outros defeitos microestruturais, aliado à formação de óxidos interfaciais resultante das reações entre o metal ativo da liga de adição e a superfície cerâmica, afetam significativamente as propriedades mecânicas [14], merecendo especial atenção já que a estrutura óxida apresenta, em geral, um comportamento mecânico de característica frágil, podendo ser o elemento limitante da resistência da união. Na caracterização mecânica das uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica é necessário a utilização de métodos estatísticos (Weibull), para se conseguir compilar o valor da resistência mecânica com a sua dispersão [1,4,25].

As tensões trativas residuais e os defeitos na interface da união e no componente cerâmico, alteram significativamente a confiabilidade mecânica do componente, já que sob condições atmosféricas estas trincas podem crescer subcriticamente e sem aviso prévio atingir o seu tamanho crítico para o nível de tensões que o componente está submetido, provocando a sua ruptura catastrófica. O mecanismo de crescimento subcrítico de trincas em cerâmicas óxidas já é bem entendido, sendo possível inclusive prever o tempo necessário para que a fratura do material ocorra sob uma tensão constante e um dado tamanho crítico de trinca, conforme é ilustrado na equação (6) [1,4,52].

$$t \cdot \sigma^n = C \cdot a_i^{[(2-n)/2]} \quad (6)$$

C → Constante relacionada a geometria da trinca;

t → Tempo sob tração;

$\sigma$  → Tensão;

$a_i$  → Tamanho crítico de trinca;

n → Constante característica da cinética do crescimento subcrítico de trincas de cada material.

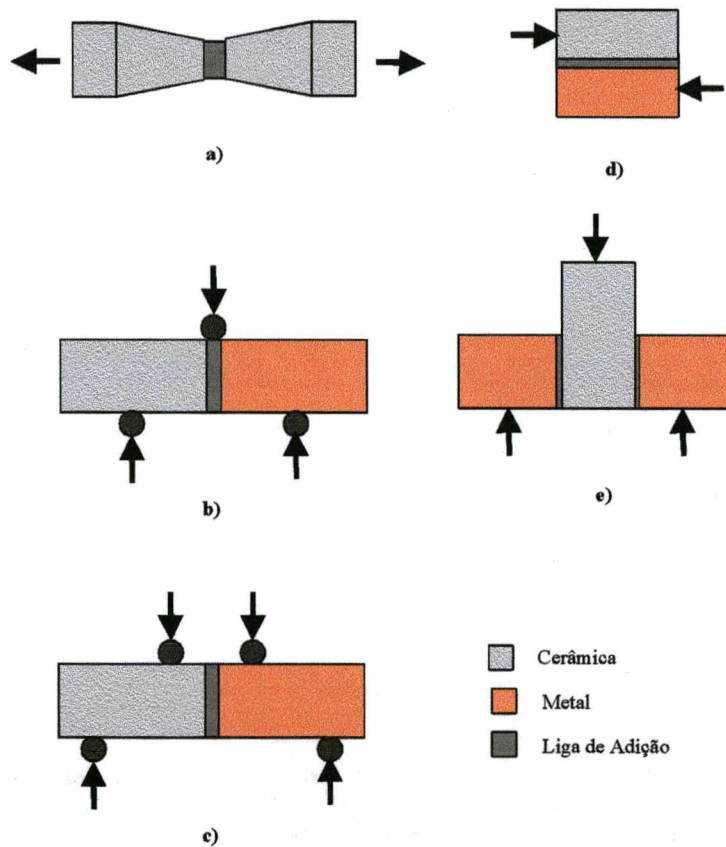
Outra forma de avaliar a influência do crescimento subcrítico na resistência mecânica do material cerâmico, é através dos diagramas RPT (Resistência/Probabilidade/Tempo), como aquele mostrado na Figura 4.

A resistência mecânica das juntas metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica pode ser determinada através de ensaios mecânicos. Entre os métodos mais utilizados pode-se citar a tração uniaxial, a flexão (3 e 4 pontos) e o cisalhamento. Na Figura 15, é ilustrado esquematicamente estes métodos de ensaios mecânicos [14,25].

De acordo com a teoria do elo fraco de Weibull [4] para o comportamento mecânico de materiais cerâmicos, o teste de tração uniaxial é teoricamente o mais adequado para a avaliação da resistência mecânica, já que o volume tracionado é maximizado e o resultado deverá ser representativo de todo o corpo de prova. Entretanto, as exigências de estreito controle das características superficiais e geométricas dos corpos de prova, além da concentração de tensão que surge entre a garra da máquina e o corpo de prova, faz com que este ensaio não seja muito utilizado já que isto induz a dispersões exageradas [4]. Nos ensaios de flexão, apesar da necessidade de um bom acabamento superficial e estreito controle de planicidade e paralelismo nos corpos de prova, os problemas referentes ao alinhamento amostra/máquina e a interação das garras com o corpo de prova são minimizados, fazendo com que este tipo de ensaio seja de mais

fácil execução e maior confiabilidade. O fato do volume sob tração no ensaio de flexão ser inferior ao volume tracionado no ensaio uniaxial, faz com que se obtenha valores de resistência mais elevados para os materiais ensaiados em flexão em relação ao mesmo material submetido a ensaio de tração [1,4,53].

$$V_{\text{tração}} > V_{\text{flexão 4p}} > V_{\text{flexão 3p}} \Rightarrow \sigma_{\text{tração}} < \sigma_{\text{flexão 4p}} < \sigma_{\text{flexão 3p}}$$



**Figura 15: Ensaio mecânicos; a) Tração; b) Flexão 3P; c) Flexão 4P; d) Cisalhamento plano; e) Cisalhamento anel/cilindro [14,25].**

A teoria estatística de Weibull permite transferir os resultados de um tipo de ensaio para outro, levando em consideração o volume tracionado em cada ensaio considerado. No caso das cerâmicas monolíticas esta transferência funciona relativamente bem, entretanto, no

caso das juntas isto não é tão trivial [4,25]. A relação prevista pela teoria de Weibull para o ensaio de flexão em três pontos em relação ao ensaio de tração é de 1,7 vezes, no entanto, um fator de 2,5 vezes foi obtido experimentalmente para juntas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - Al - Invar. Esta discrepância foi atribuída às diferenças entre a distribuição de tensões calculada e a observada no corpo de prova, e às diferentes contribuições das tensões residuais e deformação plástica durante o teste de tração e o de flexão [14,25]. Na Tabela 5 são mostrados valores típicos da resistência a flexão em 4 pontos de juntas brasadas.

**Tabela 5: Resistência mecânica de juntas brasadas [8,13,26].**

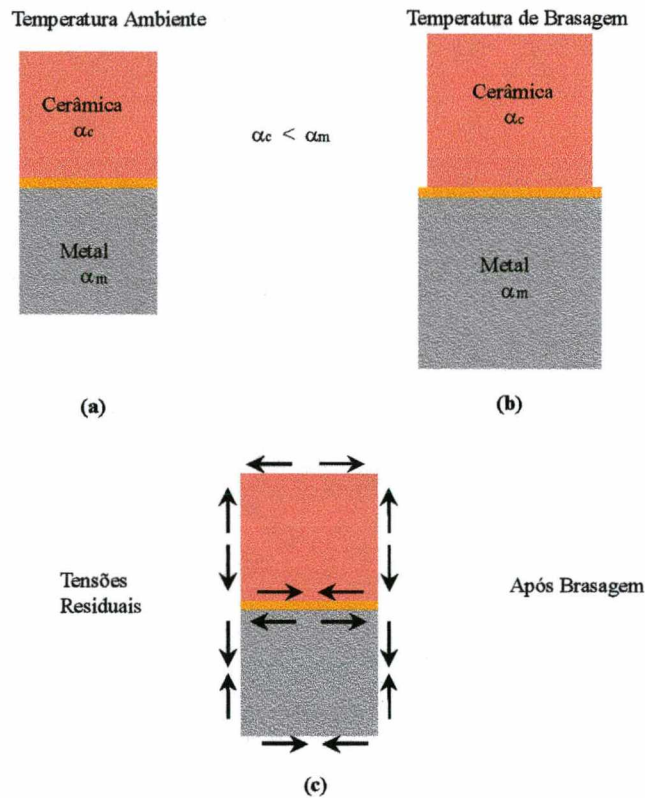
Sistema	Resistência (MPa)	Liga de Adição	Metalização	Observações
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$	80	Ag-Cu	W/Mn	-
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$	120	Ag-Cu-In	W/Mn	-
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$	65	Ag-Cu	W/Mn	Atmosfera de Ar
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	160	Ag-Cu-In	W/Mn	-
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Aço inox}$	60	-	-	Intercamadas de Al e Invar
$\text{ZrO}_2/\text{Aço}^*$	109-144	Ag-Cu-Ti	Metal ativo	-

\* Resistência cisalhante.

### 3.4.1 - TENSÕES RESIDUAIS

As tensões térmicas residuais geradas nas uniões metal/cerâmica são resultantes da diferença no coeficiente de expansão térmica e no módulo de elasticidade entre os materiais de base. No resfriamento após a união, a interface gerada funciona como restrição à contração dos materiais, e como consequência tem-se o surgimento das tensões residuais [14]. A amplitude e a distribuição das tensões residuais nas uniões depende de vários fatores, tais como: geometria da junta, diferença de temperatura, espessura da camada de reação, fases formadas na interface,

módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica dos materiais envolvidos [ 8,14,54]. Na Figura 16 é apresentado de forma esquemática o efeito do coeficiente de expansão térmica nas tensões residuais de uma união metal/cerâmica.



**Figura 16: Tensões térmicas residuais em uniões metal/cerâmica.**

A existência de tensões térmicas residuais nas uniões altera a magnitude da resistência mecânica da junta e aumenta a sua dispersão [8,14]. O aumento na dispersão pode ser explicado pela concentração das tensões residuais em locais preferenciais na união, como nas proximidades de defeitos e partículas óxidas na interface. Em amostras cilíndricas, observou-se que quanto maior o diâmetro, maior a amplitude das tensões térmicas, que atinge o máximo na extremidade livre. No caso de amostras de seção retangular, os cantos funcionam como pontos de concentração de tensões [8,14].



A minimização das tensões térmicas contribui significativamente para o aumento da resistência mecânica e da confiabilidade do componente. A redução destas tensões pode ser conseguida através da utilização de geometrias mais adequadas, redução na diferença do  $\alpha$  entre os materiais (Tabela 6) , além da utilização de intercamadas dúcteis[14,25].

**Tabela 6: Propriedades de alguns metais e cerâmicas [14,21,22].**

	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	<b>Coef. de Exp. Térmica Linear x 10<sup>6</sup> (°C<sup>-1</sup>)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	8,6 - 8,8
$\alpha$ -SiC	414	4,5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	260-320	3,0 - 3,5
Cu	120	20,0
Al	70	23,0
Kovar	137	12,0

Um dos métodos mais usados na redução das tensões térmicas residuais é a introdução de um metal dúctil entre os materiais a serem brasados (metal/cerâmica), de modo que esta intercamada metálica fique submetida a tração minimizando assim as tensões na cerâmica, como utilizado em juntas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Kovar<sup>1</sup> com intercamada de alumínio [25]. Outra técnica bastante difundida na brasagem de cerâmicas com aços é a utilização de ligas metálicas intermediárias com coeficiente de expansão térmica controlado através da composição (Invar<sup>2</sup>, Kovar e Superinvar), permitindo uma transição gradativa do  $\alpha$  do metal até o da cerâmica [8,14,25].

<sup>1</sup> Kovar é marca registrada da Westinghouse Corp.

<sup>2</sup> Invar é marca registrada da Soc. Anon. De Commentry-Fourchambault et Decaziville.

As tensões térmicas residuais nas uniões são mais comumente avaliadas experimentalmente por difração de nêutrons e difração de raios-X e numericamente pelo método dos elementos finitos (MEF) [14]. A utilização das técnicas de difração para o cálculo das tensões térmicas residuais está fundamentada no deslocamento dos picos de difração em virtude das deformações do material. A deformação medida através da difração associada com as propriedades dos materiais (metal e cerâmica), permite que se calcule as tensões residuais a que o material está submetido. A técnica da difração de raios -X é mais utilizada que a difração de nêutrons em função da maior disponibilidade de equipamento. A desvantagem da difração de raios - X consiste na sua reduzida penetração no material, fazendo com que a análise das tensões seja restrita à região superficial da união. A difração de nêutrons tem como vantagem a maior penetração, permitindo a determinação da distribuição de tensões residuais em todo o componente. Entretanto, necessita de um reator nuclear para a produção dos nêutros, além do ensaio ser bem mais lento que a difração de raios - X [14]. O MEF tem sido largamente empregado no estudo das tensões residuais [24,52,55] principalmente pela sua simplicidade experimental, reduzido custo e possibilidade de se obter rapidamente um mapeamento completo das tensões na região analisada. A construção de um modelo matemático para o cálculo das tensões residuais através do MEF, necessita que se faça suposições acerca das propriedades dos materiais envolvidos, além de simplificações sobre os mecanismos de formação das interfaces [14]. Considerar no modelo a existência da camada de reação com aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de espessura e a presença de diferentes fases interfaciais, assim como seus mecanismos de formação, é extremamente complicado e induz a erros na resposta obtida. O MEF está baseado no princípio dos trabalhos virtuais, consistindo em se aplicar ao componente as equações que descrevem a sua energia mecânica, sendo discretizadas em elementos com geometria definida e resolvidas numericamente.

#### 4 - LIGAS COM BAIXO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

A expansão dos materiais com o aumento da temperatura, pode ser quantificada através do coeficiente linear de expansão térmica,  $\alpha$ , que permite prever o quanto dilatará determinado material quando submetido a uma dada variação de temperatura por meio da expressão (7) [3].

$$\alpha = \frac{\Delta L / L_0}{\Delta T} \quad (7)$$

onde

$\Delta L$  é a variação dimensional linear ( $L - L_0$ );

$L_0$  é o comprimento inicial na temperatura de referência;

$\Delta T$  é a variação de temperatura ( $T_{\text{final}} - T_{\text{referência}}$ );

Em geral os materiais metálicos apresentam coeficiente de expansão térmica superior ao das cerâmicas, em virtude de suas estruturas cristalinas simétricas e de suas ligações atômicas (metálicas) serem relativamente mais fracas que as iônicas e covalentes (Figura 17), típicas das cerâmicas.

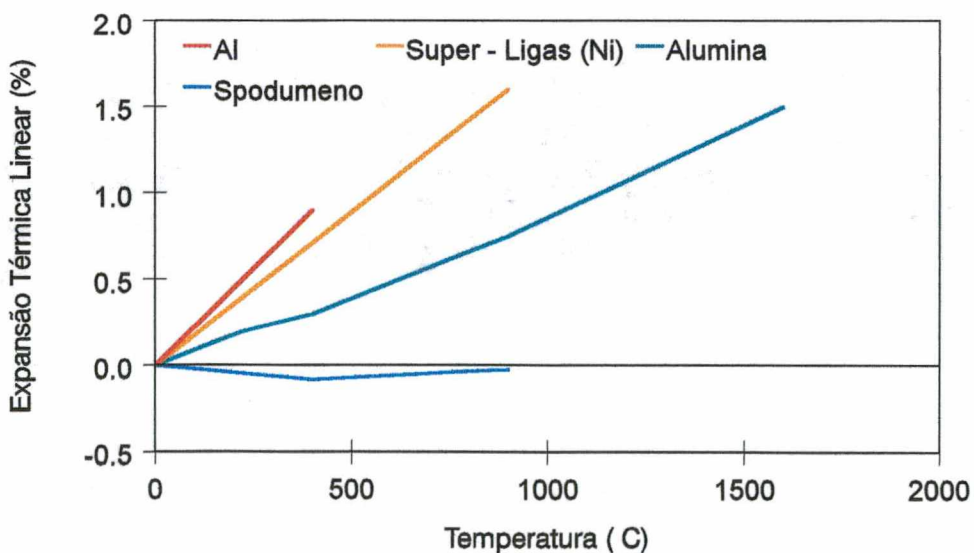


Figura 17: Curvas de expansão térmica.

Quanto maior o grau de covalência das ligações, menor o coeficiente de dilatação térmica como consequência da maior força da ligação atômica. É interessante ressaltar que em estruturas cristalinas sem simetria cúbica, a expansão térmica é diferente ao longo dos eixos cristalográficos (anisotropia), resultando comumente na menção de um coeficiente de expansão médio [3]. Na Tabela 7 é ilustrado o coeficiente de expansão térmica ao longo de duas direções para cerâmicas com estrutura hexagonal.

**Tabela 7: Coeficientes de expansão térmica de algumas cerâmicas anisotrópicas [3].**

Material	Coef. Expansão Térmica Linear $\times 10^6/^{\circ}\text{C}$	
	Normal ao eixo c	Paralelo ao eixo c
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8,3	9,0
$\text{SiO}_2$ (Quartzo)	14,0	9,0
Grafite	1,0	27,0
$\text{LiAlSiO}_4$ ( $\beta$ - eucryptite)	8,2	-17,6

A anisotropia do coeficiente de expansão térmica de alguns materiais cerâmicos, pode ser explicada pela anisotropia da estrutura cristalina, que induz a um arranjo preferencial de ligações covalentes direcionais em uma única direção, deixando vazios em direções opostas [3].

#### 4.1 - METALURGIA DAS LIGAS Fe - Ni - Co

As ligas com baixo coeficiente de expansão térmica começaram a ser estudadas por volta de 1890, com o intuito de se encontrar um material que substituisse as ligas de platina-irídio como padrão metrológico para o *Bureau International des Poids et Mesures*. Em 1897, Charles Edouard Guillaume descobriu que o coeficiente de expansão térmica era baixo para a liga Fe - 36Ni (%peso). Este efeito, denominado INVAR (Volume INVARIance), foi posteriormente atribuído à transformações magnéticas presentes naquela liga [56]. Desencadeou-se com esta descoberta, uma série de pesquisas objetivando o melhor entendimento deste efeito do ponto de vista metalúrgico. Dentro deste contexto, em 1930, Howard Scott fez um abrangente estudo

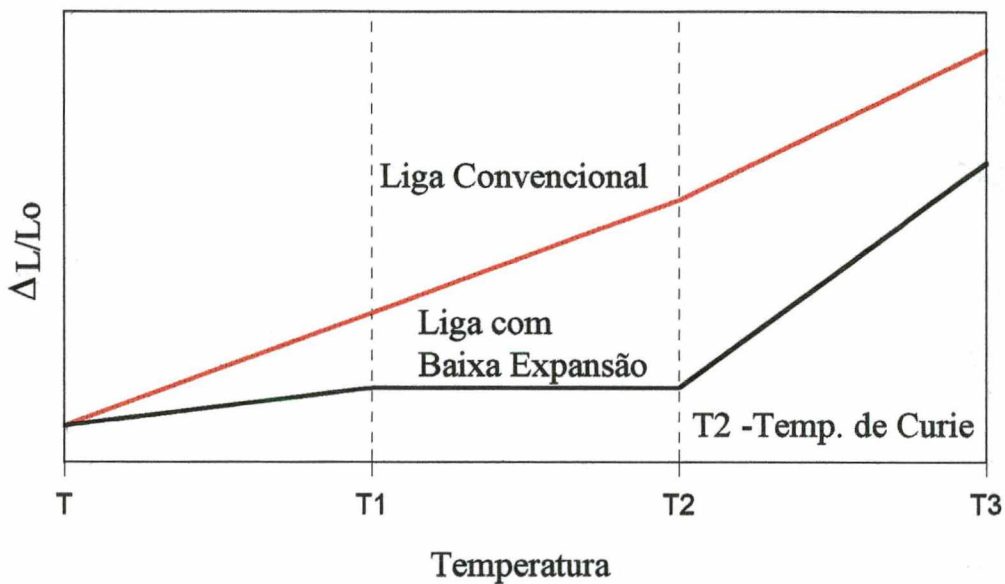
sobre a influência da adição de Co, Mn e C na expansão térmica das ligas Fe-Ni. Verificou-se uma expansão da faixa de temperatura de trabalho das ligas através da introdução de um teor adequado de cobalto, chegando-se a liga Fe-29Ni-17Co conhecida como Kovar, que é hoje largamente utilizada para a produção de juntas metal/cerâmica [56,57].

Apesar dos sistemas Fe-Ni e Fe-Ni-Co terem sido bastante estudados desde a descoberta do efeito Invar [56-58,70,72,73], ainda não foi possível entender-se completamente o mecanismo fundamental responsável pelas suas características de baixa expansão, principalmente em função da dificuldade de se estabelecer uma teoria que leve em consideração simultaneamente os efeitos composicionais e magnéticos [58,57].

Diversas teorias têm surgido na tentativa de se conseguir explicar, pelo menos parcialmente, o fenômeno Invar. Atribui-se a característica de baixa expansão térmica destas ligas à superposição em uma faixa de temperatura de dois efeitos simultâneos que ocorrem em sentidos opostos. Com o aquecimento, o aumento da agitação térmica provoca a dilatação do material; e ao mesmo tempo a degradação das propriedades magnéticas da liga (transformação ferromagnética - paramagnética) às quais está associada a magnetoestricção, provocando uma retração que se opõe à dilatação [58-60]. Acima da temperatura de Curie, (temperatura de inflexão), as ligas não apresentam mais esta característica de baixa expansão. Na Figura 18 é ilustrado comparativamente uma curva dilatométrica típica de ligas com baixa expansão e de uma liga convencional.

O efeito Invar ocorre primariamente na liga Fe-36Ni. Entretanto, diversos estudos foram realizados sobre a influência da introdução de outros elementos no sistema Fe-Ni, com o intuito de se obter características singulares de expansão [57,61,62]. O principal elemento estudado foi o cobalto, sendo constatado que a substituição do níquel pelo cobalto eleva a temperatura de inflexão, mas aumenta o  $\alpha$  na região de baixa expansão, produzindo uma liga

com  $\alpha$  médio moderado, mas em uma faixa de temperatura maior [57,60,61,64]. Na realidade, do ponto de vista metalúrgico, o teor de níquel na liga deve ser suficiente para estabilizar a fase  $\gamma$  do ferro (solução sólida completa CFC) na temperatura ambiente e fornecer o efeito Invar, que associado ao cobalto, proporcione as características desejadas de expansão térmica.



**Figura 18: Comportamento dilatométrico característico das ligas com baixo coeficiente de expansão térmica.**

O controle do coeficiente de expansão térmica de ligas em um dado intervalo de temperatura através de variações composicionais representa um importante avanço do ponto de vista tecnológico, já que permite aplicações como em termostatos, em que se deseja elevada expansão, ou em junções com cerâmicas, que exige da liga metálica uma característica de expansão que minimize os problemas de tensões térmicas residuais [59,63]. Um reduzido coeficiente de expansão térmica é desejado também em aplicações onde se necessita estabilidade dimensional, como em padrões metrológicos, instrumentos de medida, dispositivos eletrônicos,

dispositivos óticos, cavidades ressonantes de radares, lâminas bimetálicas, engrenagens e pêndulos de relógios, turbinas a gás e componentes de reatores [58,60,61].

Entre os diversos campos de aplicação para as ligas Fe-Ni-Co, a junção com materiais cerâmicos é especialmente importante, já que a liga contribui para minimizar as tensões térmicas e aumentar a confiabilidade das juntas. Nas uniões de cerâmica com aços, as ligas Fe-Ni-Co são utilizadas como metal intermediário para reduzir as tensões térmicas residuais, e se necessário, deformar-se plasticamente (CFC) para promover um melhor acomodamento das tensões.

As ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Co comerciais são produzidas, em geral, por metalurgia convencional (fundição), permitindo sempre a presença de um certo teor de impurezas (C, Si e Mn) que influencia nas suas características de expansão [57]. Do ponto de vista da fabricação de componentes para as mais diversas aplicações, geralmente se faz necessária uma operação de estampagem ou usinagem para que se alcance a geometria desejada, aumentando consideravelmente a dificuldade e o custo em função da complexidade geométrica [60].

A moldagem por injeção de pós é um processo relativamente novo que permite a produção de peças em série com geometrias complexas e por um custo relativamente baixo, sendo atualmente pesquisado como um método alternativo para a manufatura de componentes de Fe-Ni-Co de formas rebuscadas [60,63]. Na Tabela 8 é apresentada a composição e algumas propriedades de ligas comerciais com coeficiente de expansão térmica controlado através da composição.

A metalurgia do pó convencional é uma técnica que pode ser utilizada para a produção de componentes de ligas com baixo coeficiente de expansão térmica, especialmente para a junção com cerâmicas, em virtude de permitir um excelente ajuste no coeficiente de expansão através do controle preciso da composição química e da drástica redução de impurezas

(principalmente C e Mn), possibilitando um melhor projeto microestrutural, além de viabilizar a produção em série de componentes com a forma muito próxima da final desejada com vantagens econômicas. Do ponto de vista científico, a metalurgia do pó é uma excelente técnica para se entender melhor a influência da composição e da microestrutura nas propriedades de expansão destas ligas.

**Tabela 8: Ligas comerciais\* com expansão controlada [59].**

	<b>Super INVAR</b>	<b>INVAR 36</b>	<b>KOVAR</b>	<b>22-3</b>	<b>52</b>
<b>Carbono (%)</b>	0,05	0,05	<0,02	0,10	<0,01
<b>Mangânes (%)</b>	0,35	0,35	0,30	0,50	0,50
<b>Silício (%)</b>	0,3	0,30	0,20	0,25	0,25
<b>Cromo (%)</b>	-	-	-	3,1	-
<b>Níquel (%)</b>	32	36	29	22	50,5
<b>Cobalto (%)</b>	5,25	-	17	-	-
<b>Ferro (%)</b>	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.
<b>T<sub>curie</sub> (°C)</b>	260	280	435	-	530
<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	144	141	207	186	166
<b><math>\alpha \times 10^6 / ^\circ\text{C}</math></b>	0,72 <sup>a</sup>	7,2 <sup>b</sup>	6,2 <sup>c</sup>	19,8 <sup>b</sup>	9,9 <sup>c</sup>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	8,10	8,05	8,36	8,18	8,3

\* Liga comercial da Carpenter Technology Corp.

<sup>a</sup> 25 - 93 °C ; <sup>b</sup> 25 - 371 °C ; <sup>c</sup> 25 - 500 °C



## 5 - OBJETIVOS

O projeto de juntas metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica produzidas por brasagem requer o conhecimento de uma série de parâmetros de processamento (ciclo térmico e atmosfera de brasagem), seleção dos materiais de base, das ligas de adição e das juntas, visando atingir propriedades como estanqueidade, resistência mecânica e isolamento elétrico, necessárias para a aplicação tecnológica a que se destina. Do ponto de vista da Engenharia de Materiais, a preocupação é no sentido de se conseguir através do ajuste de composição química e processamento, uma microestrutura interfacial que atenda aos requisitos funcionais do componente [22]. Bons projetos microestruturais de juntas brasadas metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica requerem que se conheçam quais os microconstituintes que influenciam no comportamento do componente, como ocorre esta interferência e como deve-se atuar para propiciar ou prevenir a sua formação. Dentro deste contexto, torna-se imprescindível conhecer o relacionamento existente entre a microestrutura gerada na interface de uma junta em função das condições de processamento com as propriedades obtidas.

O objetivo principal deste trabalho é o de estudar a influência da liga de adição, da temperatura e do tempo de brasagem na microestrutura e resistência mecânica de juntas cerâmica/cerâmica e metal/cerâmica brasadas com metal ativo em alto vácuo. Além disso, torna-se importante viabilizar a produção de ligas com baixa expansão térmica (Fe-Ni-Co) por metalurgia do pó, possibilitando um melhor ajuste do coeficiente de expansão térmica para a brasagem com alumina. Assim, pode-se resumir os objetivos deste trabalho da seguinte forma:

- 1-) Ajustar o coeficiente de expansão térmica de ligas Fe-Ni-Co sinterizadas com o da alumina produzida no Labmat/UFSC, através do controle de sua composição;
- 2-) Definir os parâmetros de processo para brasagem de alumina com ligas Fe-Ni-Co produzidas por metalurgia do pó;
- 3-) Estudar a formação de interfaces em juntas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  produzidas por brasagem com liga de adição Ag-Cu e Ag-Cu-In contendo Ti como metal ativo;
- 4-) Relacionar o comportamento mecânico das juntas com a microestrutura da interface;
- 5-) Caracterizar nas uniões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$  produzidas por brasagem com metal ativo, as tensões térmicas residuais, utilizando o método dos elementos finitos.

## 6 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 6.1 - PRODUÇÃO DAS LIGAS Fe-Ni-Co

Foi projetada uma série de experimentos variando-se a composição de ligas Fe-Ni-Co, assim como a granulometria dos pós elementares e tratamentos térmicos, a fim de melhor entender-se os aspectos metalúrgicos das ligas com baixo coeficiente de expansão térmica. Foi estudada a composição que propicie as características dilatométricas mais adequadas para a sua brasagem com alumina e a determinação dos parâmetros de processo para sua produção por metalurgia do pó convencional. Todas as ligas estudadas foram produzidas a partir de pós elementares de Fe, Ni e Co (99,99 % pureza). Na Tabela 9 são apresentadas as características dos pós elementares utilizados.

**Tabela 9: Características dos pós elementares.**

	Fe	Ni	Co
<b>Especificação</b>	Ancorsteel 1000B	Carbonila tipo 123	EF - atomizado
<b>Fabricante</b>	Höganeas, EUA	Inco, EUA	PM,Br
<b>Si (% peso)</b>	<0,01	-	-
<b>S (% peso)</b>	0,009	0,0001	-
<b>C (% peso)</b>	<0,01	0,063	-
<b>O (% peso)</b>	0,09	0,09	-
<b>P (% peso)</b>	0,005	-	-
<b>Mn (% peso)</b>	0,10	-	-
<b>D<sub>médio</sub> (µm)</b>	94	4,1	10

Visando reduzir o número de variáveis, trabalhar o mais próximo possível das composições das ligas comerciais produzidas por metalurgia convencional e garantir a existência de uma fase austenítica, parcialmente responsável pelas características de baixa expansão [59,62], optou-se por manter o teor de níquel constante em todas as ligas. As variações na granulometria

foram executadas no pó de ferro, através do peneiramento para separação da fração de interesse em cada liga. As composições e granulometrias estudadas são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10: Composição das ligas estudadas.**

<b>Identificação da liga</b>	<b>Co (% peso)</b>	<b>Ni (% peso)</b>	<b>Fe (% peso)</b>	<b>Granulometria do Fe</b>
(1)	23,00	28,00	49,00	Total
(2)	18,00	28,00	54,00	Total
(3)	13,50	28,00	58,50	Total
(1SF)	23,00	28,00	49,00	< 150 $\mu\text{m}$
(2SF)	18,00	28,00	54,00	< 150 $\mu\text{m}$
(3SF)	13,50	28,00	58,50	< 150 $\mu\text{m}$
(2SSF)	18,00	28,00	54,00	< 45 $\mu\text{m}$

Corpos de prova cilíndricos ( $\phi = 9,5 \text{ mm} \times H = 10,0 \text{ mm}$ ) foram produzidos através da mistura dos pós elementares com 0,7% de lubrificante (estearato de zinco) em um misturador Y por 80 min, seguido de compactação uniaxial em matriz cilíndrica flutuante com pressão de 664 MPa. O ciclo térmico de sinterização mais adequado foi determinado através da análise do diagrama ternário Fe-Ni-Co [62] e de estudos dilatométricos, observando-se a temperatura de maior taxa de retração. O ciclo de sinterização consistiu de um patamar a 450 °C por 30 min para remoção do lubrificante e sinterização a 1240 °C por 120 min, seguido de resfriamento no forno.

Para o estudo da formação de martensita de níquel nas ligas produzidas, executou-se um tratamento térmico em todas as ligas (exceto na 2SSF), que consistiu de aquecimento a 600 °C por 40 min, seguido de resfriamento em óleo calmo.

A densidade dos corpos de prova foi medida pelo método geométrico antes e após a sinterização. Visando eliminar o efeito da porosidade do material no coeficiente de expansão térmica [64] e permitir a produção de juntas metal/cerâmica sem infiltração excessiva no material

de base [65], as ligas foram sinterizadas para atingir 90% da densidade teórica. Na Tabela 11 são apresentados os valores das densidades das ligas estudadas.

**Tabela 11: Densidade das ligas estudadas.**

Liga	Densidade Teórica calculada ( $\rho_{th}$ ) ( $g/cm^3$ )	Densidade relativa a verde (%)	Densidade relativa do sinterizado (%)
(1)	8,36	85,33 $\pm$ 0,43	90,17 $\pm$ 0,17
(2)	8,31	85,78 $\pm$ 0,13	90,87 $\pm$ 0,13
(3)	8,27	86,27 $\pm$ 0,32	91,51 $\pm$ 0,18
(1SF)	8,36	86,20 $\pm$ 0,21	90,98 $\pm$ 0,23
(2SF)	8,31	86,05 $\pm$ 0,06	91,00 $\pm$ 0,26
(3SF)	8,27	86,20 $\pm$ 0,23	91,37 $\pm$ 0,24
(2SSF)	8,31	84,22 $\pm$ 0,10	90,59 $\pm$ 0,12

Confiabilidade de 95 %.

As amostras foram compactadas em uma prensa hidráulica manual e sinterizadas em forno tubular Heraeus modelo ROK/F 7/60 em tubo de alumina e atmosfera de hidrogênio comercial. Os ensaios dilatométricos para a determinação do coeficiente de expansão térmica das ligas foram executados em um dilatômetro Netzsch 402 E, sob atmosfera de hidrogênio comercial. O ciclo térmico consistiu de aquecimento desde a temperatura ambiente até 1000 °C e posterior resfriamento, com taxas de aquecimento/resfriamento de 20 °C/min. Cada ensaio dilatométrico foi executado com pelo menos cinco réplicas em diferentes amostras.

Na preparação metalográfica das amostras utilizou-se disco diamantado para o corte, que foi seguido por lixamento em SiC até 1000 mesh. O polimento foi executado com suspensões de alumina com granulometrias de 1 $\mu$ m e 0,3 $\mu$ m. O ataque químico foi executado com o reagente Marble's (1,0 g CuSO<sub>4</sub>: 5 ml H<sub>2</sub>O: 5 ml HCl).

## 6.2 - PRODUÇÃO DE $Al_2O_3$

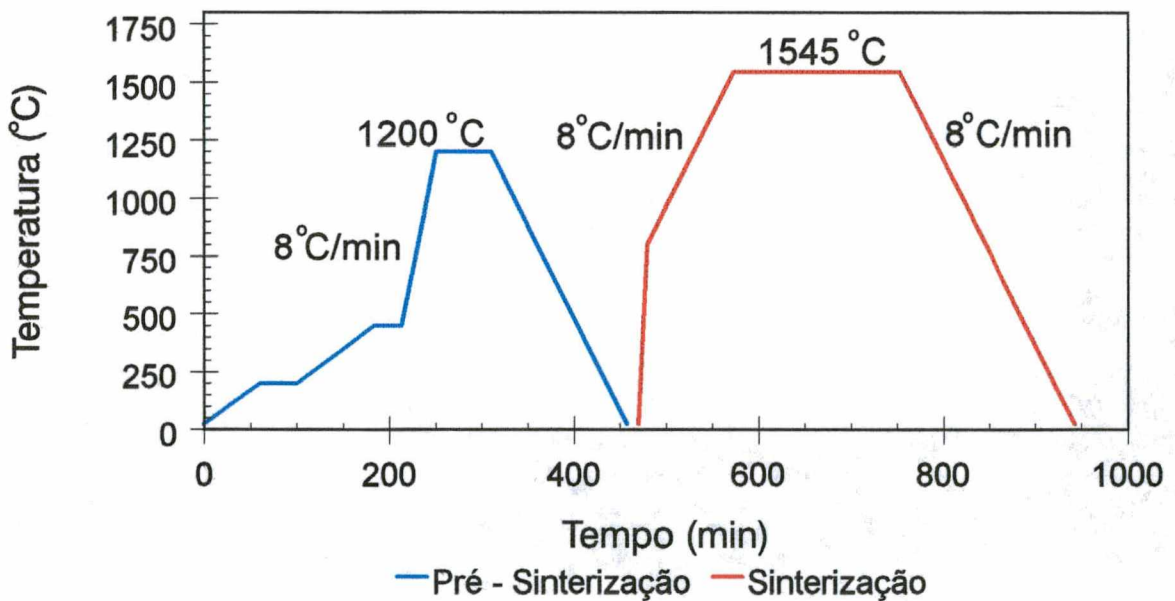
Os corpos cilíndricos de alumina ( $\phi = 8,0$  mm e  $H = 10,0$  mm) utilizados na brasagem metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica foram compactados e sinterizados, utilizando pó de alumina A1000SG (Alcoa do Brasil S/A). Na Tabela 12 são apresentadas as características do pó utilizado.

**Tabela 12: Características do pó de alumina.**

<b>Especificação</b>	<b>A1000SG</b>
<b><math>Al_2O_3</math> (%)</b>	99,9
<b><math>Na_2O</math> (%)</b>	0,06
<b>MgO (%)</b>	0,03
<b>CaO (%)</b>	0,04
<b><math>SiO_2</math> (%)</b>	0,01
<b>Tamanho de Partícula <math>D_{50}</math> (<math>\mu m</math>)</b>	0,45
<b>Superfície Específica BET (<math>m^2/g</math>)</b>	8,9

A produção dos corpos de alumina foi iniciada com a mistura do pó com os aditivos (ligante e plastificante) de processamento. Objetivando uma melhor homogeneização da mistura, produziu-se uma barbotina constituída de 1 % em peso do ligante (PVA) e 40 % em peso de água, que foi misturada até se atingir a completa homogeneização. A barbotina passou posteriormente por uma operação de secagem em estufa com monitoramento da perda de massa, até que ficasse com apenas 1 % em peso de  $H_2O$ , que atuará como plastificante da mistura. Após a secagem, a mistura foi submetida a uma operação de desaglomeração em moinho, com o intuito de reduzir e uniformizar o tamanho dos grânulos, permitindo assim uma maior uniformidade no enchimento da matriz para compactação.

A mistura ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ PVA} + 1\% \text{ H}_2\text{O}$ ) foi compactada uniaxialmente em matriz cilíndrica de duplo efeito sob uma pressão de 138 MPa. O ciclo térmico (Figura 19) consistiu de um patamar a 200 °C por 40 min para decomposição térmica do ligante (PVA) e outro a 450 °C por 30 min para a retirada do estearato de zinco (St. Zn), colocado nos punções e na matriz para reduzir o atrito durante a compactação. A seleção do ligante, do plastificante e da pressão de compactação foi feita com base nas informações obtidas na literatura [5,66]. Em seguida, as amostras foram pré-sinterizadas a 1200 °C por 60 min, visando obter-se resistência suficiente para serem submetidas a uma operação de acabamento e ajuste dimensional com lixa de 220 mesh em água. Após a operação de acabamento, as amostras foram sinterizadas a 1545 °C por 180 min.



**Figura 19: Ciclo térmico de sinterização da alumina.**

A densidade das amostras a verde ( $2,29 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ) e sinterizadas ( $3,81 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ) foi determinada pelo método geométrico. A desaglomeração da mistura de alumina foi realizada em moinho Gabbrielli modelo Mill - 2, sendo a compactação executada em uma

prensa hidráulica manual. O ciclo de decomposição térmica do ligante e pré-sinterização foi executado ao ar em um forno Schaly modelo LAB 18 - 1300 CR. A sinterização também foi executada ao ar em um forno Thermolyne modelo 46250.

A preparação para análise microestrutural começou com o corte do corpo de prova utilizando-se disco diamantado, passando por uma sequência de lixas até 600 (mesh) e polimento com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . A microestrutura foi revelada por ataque térmico a 1300 °C durante 90 min.

### 6.3 - BRASAGEM Fe-Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ E $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$

Para avaliar a influência dos parâmetros de brasagem e das ligas de adição na microestrutura e na resistência mecânica das juntas, estudou-se dois níveis de temperatura e de tempo distintos para cada liga de adição utilizada. Na Tabela 13 são apresentadas as condições experimentais executadas.

**Tabela 13: Condições experimentais de brasagem e identificação das amostras.**

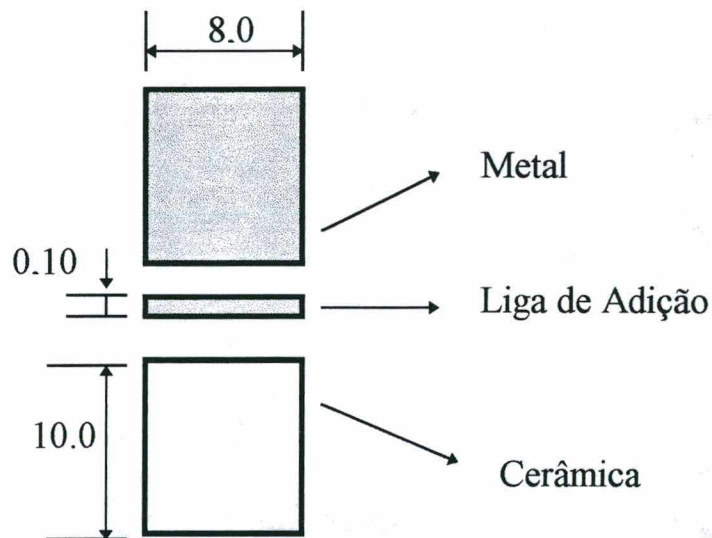
TEMPO (min)	TEMPERATURA ( °C)			
	720	750	855	885
15	A1	C1	B1	D1
30	A2	C2	B2	D2

As condições A e C foram realizadas com a liga de adição Incusil ABA e as condições B e D com a Ticusil para as uniões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e Fe-Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Adicionalmente foram executadas brasagens cerâmica/cerâmica com a liga de adição Incusil ABA a 720 °C sem tempo de patamar (A1\*), e com a liga de adição Ticusil a 855 °C também sem tempo de patamar (B1\*), no sentido de avaliar a influência do tempo na microestrutura da junta e na molhabilidade



da liga de adição no substrato cerâmico. Na Tabela 4 são apresentadas as características das ligas de adição utilizadas.

As brasagens foram executadas em amostras cilíndricas ( $\phi = 8,0$  mm e  $H = 10,0$  mm) utilizando uma única camada de liga de adição com 0,1 mm de espessura. Na Figura 20 é apresentado um diagrama esquemático dos componentes para a confecção das juntas brasadas. Em função dos corpos cerâmicos e metálicos terem sido compactados na mesma matriz, se fez necessário uma operação de usinagem do componente metálico, ajustando-se suas dimensões às do material cerâmico. As faces dos corpos cerâmicos foram lixadas com lixa 220 mesh após a pré-sinterização, visando uniformizar a condição das superfícies de brasagem. Com o mesmo objetivo, os corpos metálicos foram lixados com lixa 600 mesh após a operação de usinagem.

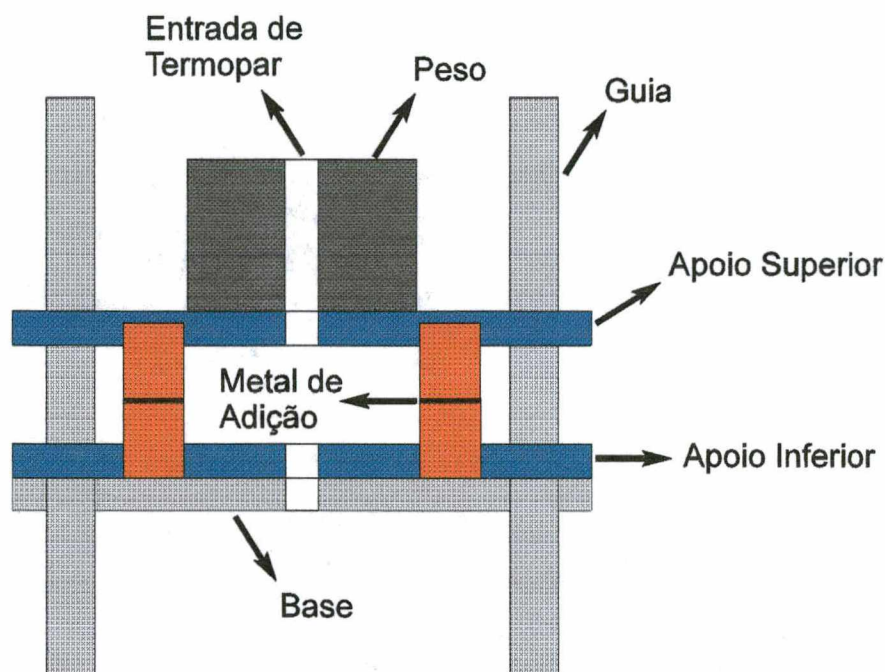


**Figura 20: Diagrama esquemático dos componentes a serem brasados.**

Antes da execução das brasagens, todos os componentes foram submetidos a uma sequência padrão de limpeza, objetivando eliminar impurezas e depósitos orgânicos que podem prejudicar a qualidade da junta brasada. O procedimento de limpeza, consistiu nas seguintes etapas:

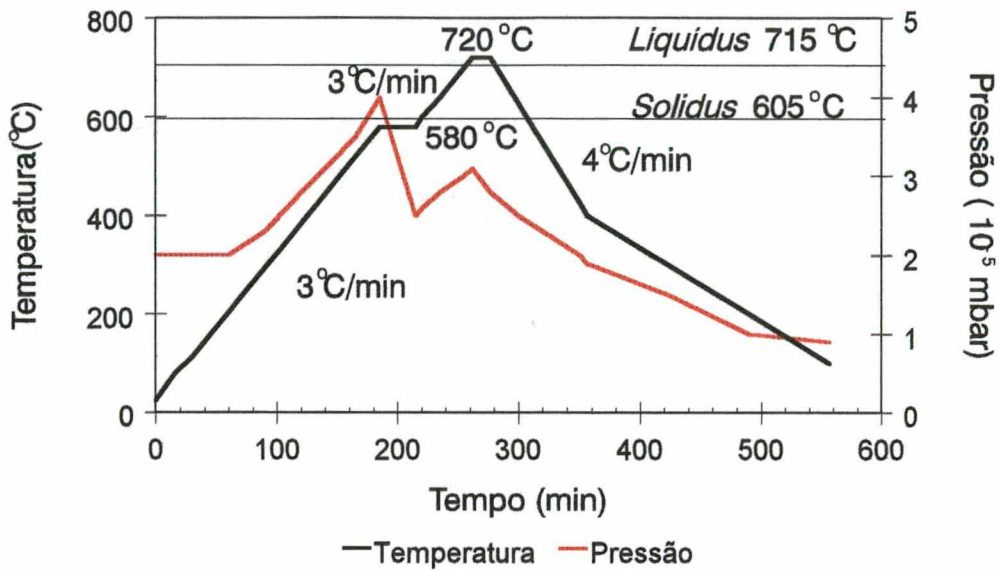
- 1-) Lavagem da cerâmica, do metal e da liga de adição em água corrente;
- 2-) Limpeza dos componentes em ultrassom em banho de acetona por 30 minutos;
- 3-) Limpeza dos componentes em ultrassom em banho com solução de água e detergente alcalino por 30 minutos;
- 4-) Lavagem dos componentes em água corrente para retirada do detergente;
- 5-) Secagem dos componentes em ar quente;
- 6-) Armazenamento dos componentes em estufa a 100 °C até o momento da brasagem.

Para a execução da brasagem, os componentes são montados em um dispositivo de aço inox, projetado para garantir o alinhamento entre o metal e a cerâmica e permitir a aplicação da pressão adequada à brasagem. Nesta etapa, o manuseio dos corpos de prova foi realizado com a utilização de luvas e pinças. Em função da capacidade do dispositivo, cada lote de peças brasadas era constituído de no máximo 8 juntas. Após a montagem das peças no dispositivo, o mesmo era introduzido na câmara do forno de alto-vácuo para iniciar o processo de brasagem. Ensaio de molhabilidade foram executados para cada condição de brasagem, utilizando apenas o componente cerâmico das amostras e a liga de adição sobre uma das faces, permitindo assim uma avaliação qualitativa da molhabilidade. Na Figura 21 é apresentado um diagrama esquemático do dispositivo de brasagem utilizado.



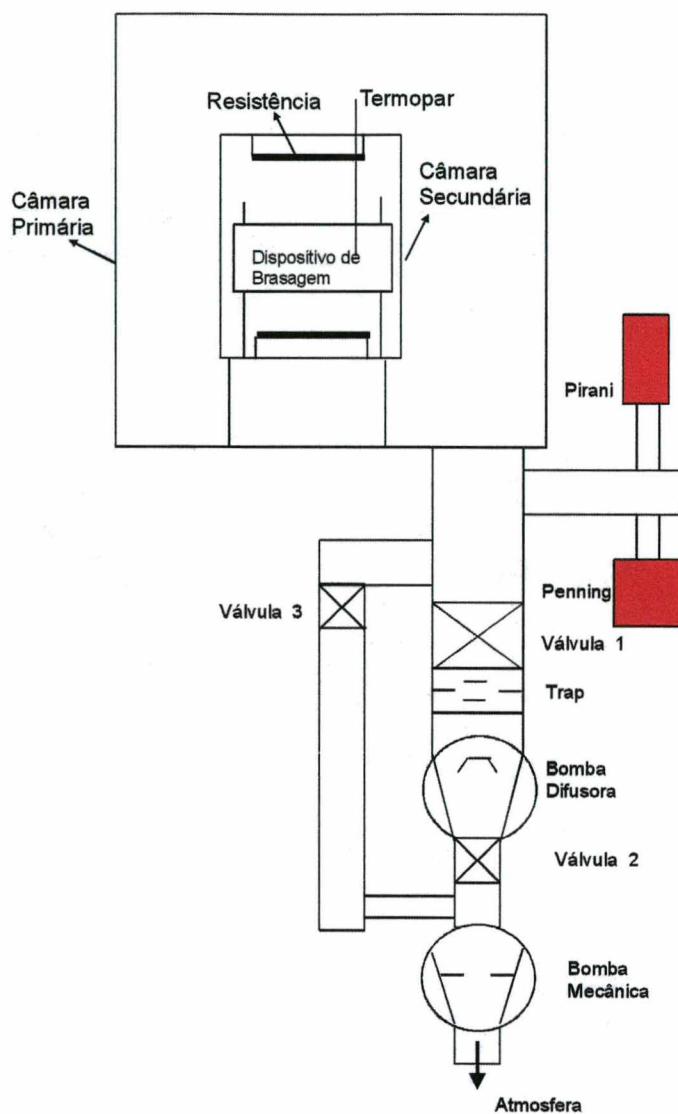
**Figura 21: Dispositivo de brasagem.**

As brasagens foram executadas em vácuo de  $3,0 \times 10^{-5}$  mbar e pressão de 11,07 KPa aplicada às amostras. O ciclo térmico de brasagem apresenta patamar para homogeneização de 30 min a uma temperatura de 25 °C abaixo da temperatura *solidus* da liga de adição, objetivando garantir o equilíbrio térmico da cerâmica. O segundo patamar é executado na temperatura de brasagem e pelo tempo especificado em cada condição experimental. A definição do nível de temperatura inferior utilizado nas brasagens, foi baseado na recomendação da temperatura de brasagem pelo fabricante das ligas e na temperatura *liquidus* das mesmas. Na Figura 22 é apresentado o ciclo térmico da condição de brasagem A1, assim como o comportamento da pressão (vácuo) durante o processo.



**Figura 22:** Ciclo térmico de brasagem e comportamento da pressão no forno.

As brasagens foram executadas em um forno de alto-vácuo Leybold-Heraeus modelo WI 100/100 W, com aquecimento por resistências de tungstênio. O sistema de vácuo consiste em uma bomba mecânica rotativa Edwards modelo E2M18 e uma bomba difusora Leybold modelo DI 400. A temperatura do forno é medida através de termopar tipo K (cromel-alumel) colocado na câmara secundária do forno bem próximo das amostras. A medida de baixo vácuo é feita através de um medidor do tipo Pirani (Edwards - PRE 10K) localizado na entrada da câmara primária do forno. O alto vácuo é medido com um Penning (Edwards CP25 - EK) também posicionado na entrada da câmara primária. O desenho esquemático do forno de alto-vácuo é apresentado na Figura 23.



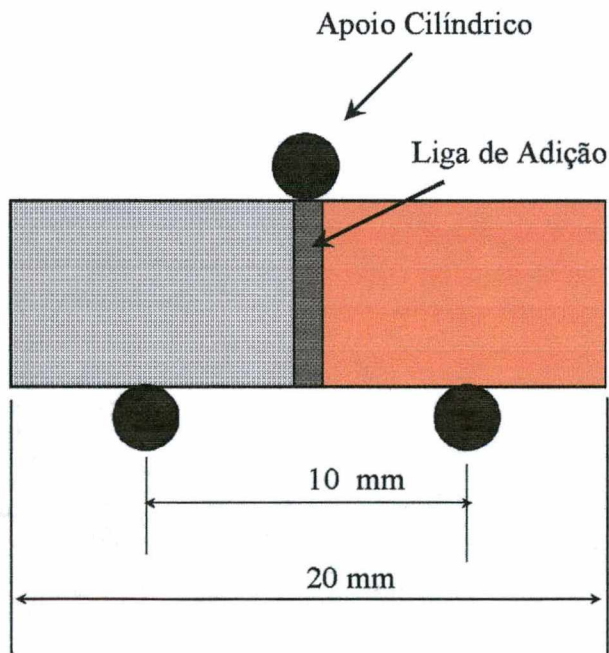
**Figura 23: Esquema do forno de brasagem.**

Após a brasagem, todas as amostras foram submetidas a uma inspeção visual com o intuito de se avaliar a qualidade da junta e detectar a presença de defeitos superficiais. Um corpo de prova para cada condição de brasagem foi selecionado para análise metalográfica.

## 6.4 - CARACTERIZAÇÃO

### 6.4.1 - ENSAIOS MECÂNICOS

A caracterização da resistência mecânica das juntas foi executada através de ensaio de flexão em três pontos, utilizando uma máquina universal de ensaios MTS modelo 810, com velocidade de avanço do pistão atuador de 0,1 mm/min. O dispositivo para a execução dos ensaios de flexão foi projetado com o intuito de minimizar as tensões de contato suporte/amostra e os erros inerentes aos desalinhamentos do sistema, garantindo uma distância entre apoios de 10 mm. Na Figura 24 é apresentado o desenho esquemático com a configuração do ensaio de flexão utilizado.



**Figura 24: Desenho esquemático do dispositivo de flexão em 3 pontos.**

A tensão de ruptura foi definida como a tensão máxima trativa que a superfície inferior da amostra estava submetida no momento da ruptura, sendo calculada a partir do valor da

carga de ruptura fornecido pela máquina e dos parâmetros geométricos do corpo de prova e do ensaio, utilizando a equação (8).

$$\sigma = (8.P.L)/(\pi.d^3) \quad (8)$$

onde,

P → Carga de Ruptura;

L → Distância entre apoios ;

d → Diâmetro do corpo de prova.

Foram utilizados nos ensaios mecânicos em média 15 corpos de prova para cada condição de brasagem, sendo desconsiderado na compilação dos resultados aqueles corpos cuja ruptura não ocorreu na região da interface, evidenciando problemas relacionados ao alinhamento do corpo de prova no dispositivo e a presença de trincas no material cerâmico. Obteve-se para cada condição de brasagem, entre 7 e 12 corpos de prova válidos.

#### 6.4.2 - TENSÕES RESIDUAIS

As tensões térmicas residuais foram calculadas pelo método dos elementos finitos através de um programa comercial (Ansys versão 5.3). Utilizou-se no modelamento uma malha composta por 720 elementos quadráticos e 2305 nós em um plano aximétrico da união. O ciclo térmico consistiu de um resfriamento de 950 °C até a temperatura ambiente (25 °C). Considerou-se que o material apresenta um comportamento linear elástico, com módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson independentes da temperatura.

### 6.4.3 - ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Na preparação das amostras para análise microestrutural, utilizou-se disco diamantado para efetuar um corte transversal na junta e embutimento a frio com resina acrílica. A operação de lixamento foi conduzida com lixas de SiC comerciais até 600 mesh. O polimento foi executado com pasta de diamante de 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m.

A caracterização microestrutural das ligas, das juntas brasadas e da alumina, foram executadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL - 30 equipado com um espectômetro de energia dispersiva (EDS-EDAX). Para a caracterização por microscopia ótica utilizou-se um microscópio Neophot 30. A análise por difração de raios -X para a determinação da estrutura cristalina das fases presentes, foi conduzida em um difratômetro Philips X-Pert, utilizando radiação Cu K $\alpha$ . Empregou-se na execução dos ensaios uma velocidade angular de 0,1 $^{\circ}$ /min em uma faixa angular ( $2\theta$ ) de 10  $^{\circ}$  a 100  $^{\circ}$ . Tensão de 40 KV e uma corrente de 30 mA foi utilizada no tubo do difratômetro para emissão de raios-X. As medidas de microdureza foram executadas em um microdurômetro Shimadzu HMV - 2000, com carga de 25g por 15 segundos utilizando um indentador Vickers.



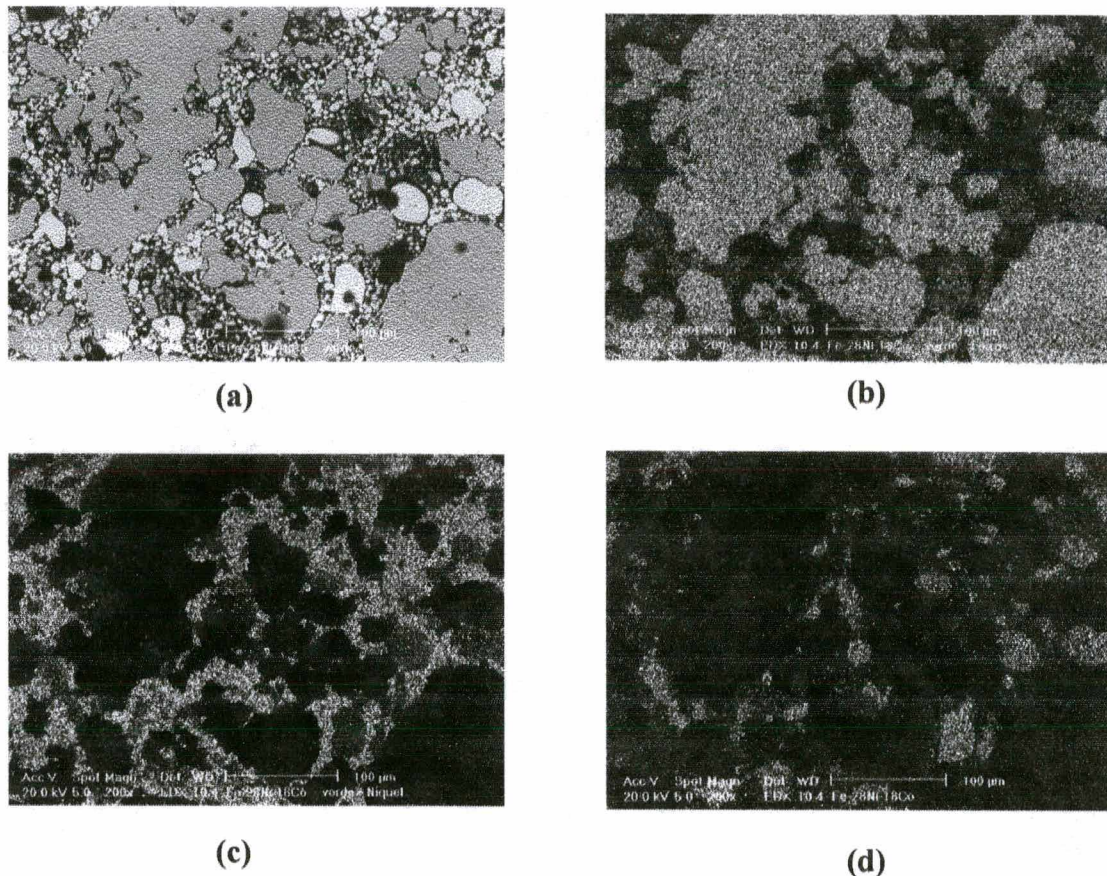
## 7 - LIGAS SINTERIZADAS Fe-Ni-Co

### 7.1 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

No processo de sinterização de ligas a partir de pós elementares, a formação da liga, o grau de homogeneização desejado e a sinterabilidade, dependem entre outros fatores, dos coeficientes de interdifusão dos componentes. A introdução de um novo elemento pode inibir ou facilitar o processo, dependendo do sistema em questão [67,68]. Do ponto de vista cinético, o processo de homogeneização controlado por difusão é assintótico [68]. Entre as variáveis de processo que afetam a cinética da homogeneização, pode-se citar a distribuição de tamanho e a forma das partículas do pó, composição da liga, temperatura de sinterização e as características termodinâmicas das fases com composição intermediária que eventualmente se formarão [67,68].

Na Figura 25 (a) é apresentada a distribuição das partículas de Fe, Ni e Co no compactado a verde da liga 2 (composição mostrada na Tabela 10). Nas figuras 25 (b), 25 (c) e 25 (d), tem-se o mapeamento de raios-X para os elementos Fe, Ni e Co respectivamente, mostrando as finas partículas de Ni e Co localizadas em torno das partículas de ferro de maior tamanho.

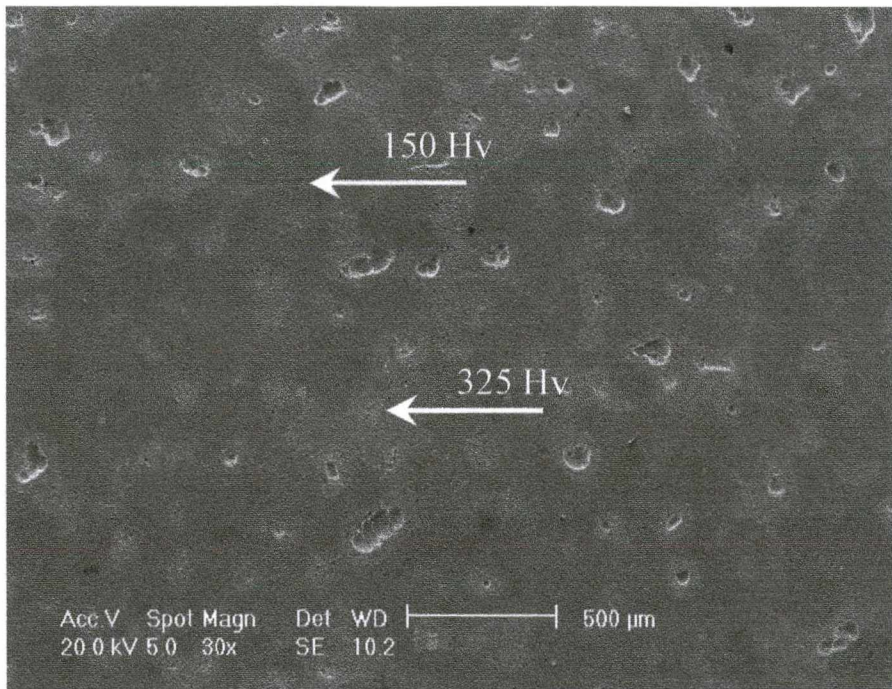
A associação da distribuição das partículas no compactado a verde com os coeficientes de difusão do Co e do Ni no Fe indica que no estágio inicial de sinterização provavelmente ocorra homogeneização das finas partículas de Ni e Co com as partículas menores de ferro. O mesmo ocorre na região externa das partículas maiores de ferro. Desta forma, tem-se uma frente de homogeneização que deve crescer em direção ao núcleo das partículas mais grossas de ferro. Em função da cinética do processo de homogeneização e sinterização, é esperado para as ligas a presença de uma matriz com a composição nominal da liga, uma fase intermediária no interior da matriz e ilhas de uma fase rica em ferro resultado da homogeneização incompleta nos núcleos das partículas mais grossas de ferro, além de aproximadamente 10% de poros.



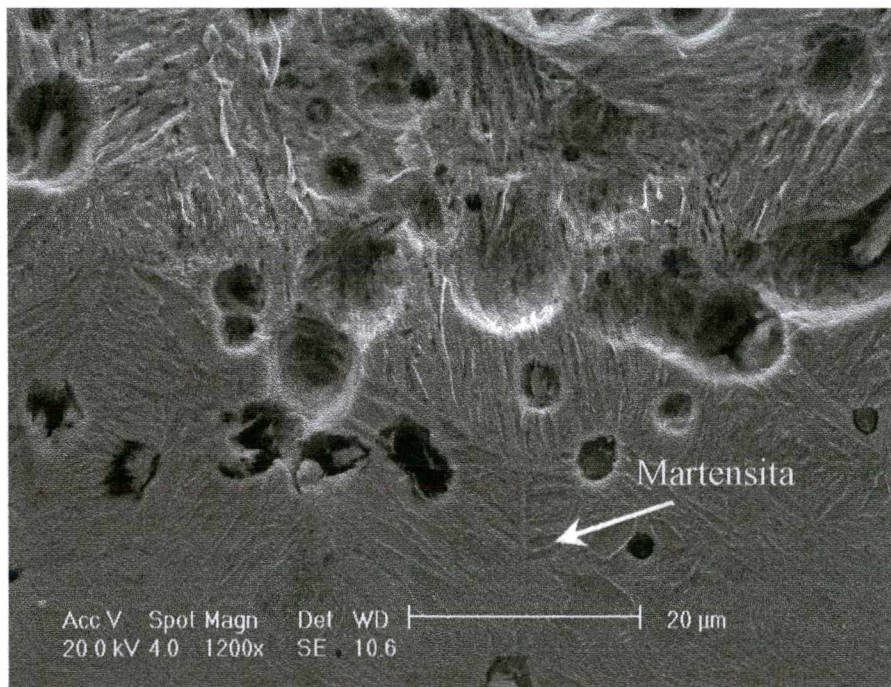
**Figura 25 (a) Arranjo das partículas elementares de Fe-28%Ni-18%Co no compactado verde; (b): Mapeamento de Fe; (c): Mapeamento de Ni ; (d) Mapeamento de Co.**

A microestrutura da liga 2 é apresentada na Figura 26 (a), onde percebe-se a presença de três fases distintas, conforme previsto anteriormente. A fase contínua (fase 1) é austenítica, apresentando a composição nominal da liga. A fase 2 está inserida na matriz e tem morfologia martensítica, apresentando uma composição média de 68%Fe-27%Ni-5%Co<sup>1</sup>. A fase 3 é encontrada em menor quantidade, tem estrutura ferrítica com alto teor de Fe e está localizada na região central da fase 2.

<sup>1</sup> Todas as composições das ligas apresentadas neste capítulo são dadas em fração de peso.

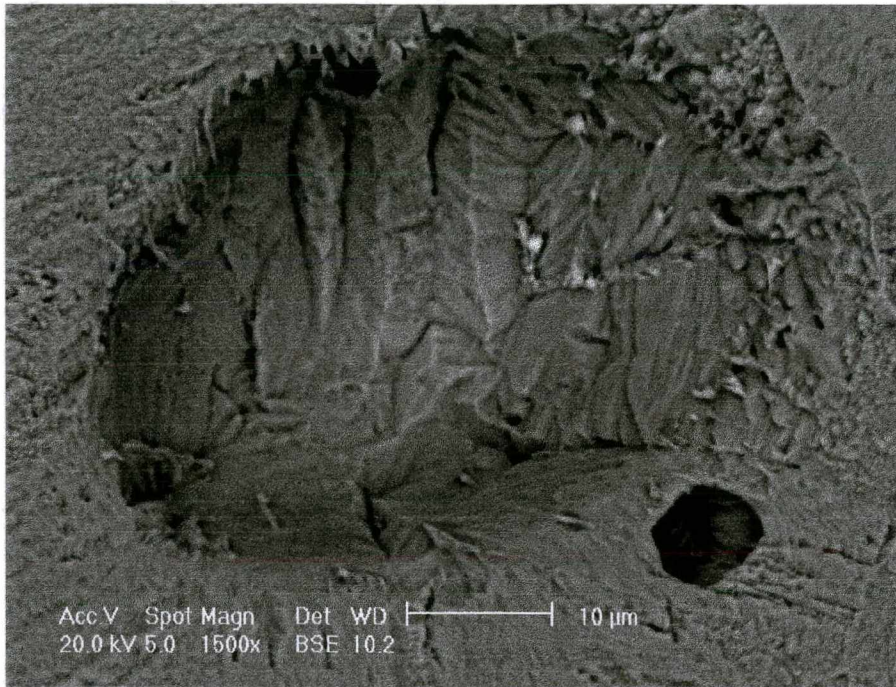


(a)



(b)

**Figura 26: (a) Microestrutura da liga Fe-28%Ni-18%Co; (b) Fase martensítica.**



(c)

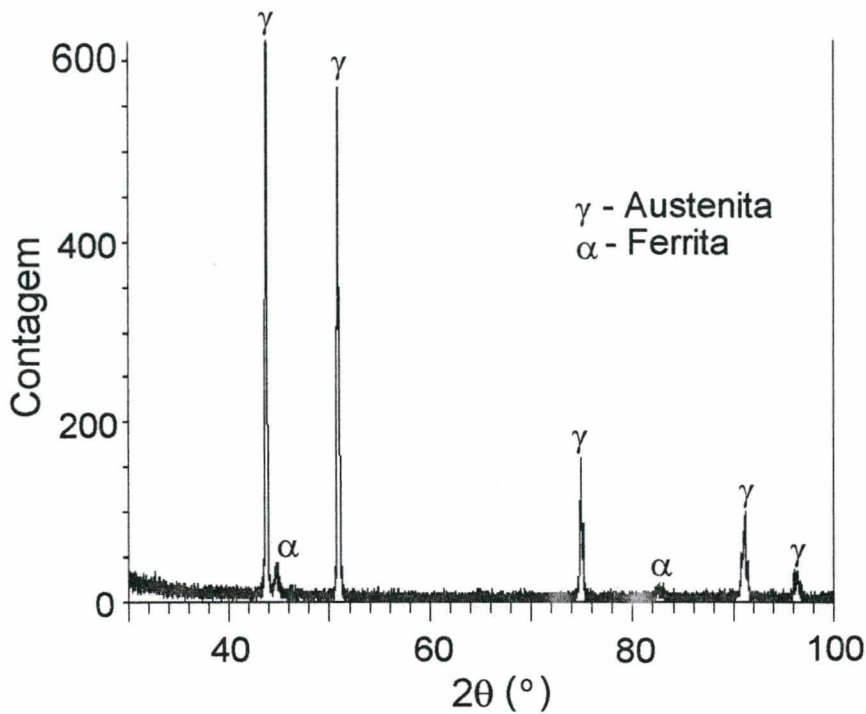
**Figura 26 (Cont.); (C) Fase ferrítica.**

A fase majoritária é uma solução sólida substitucional de Fe-Ni-Co com a composição nominal da liga, sendo portanto realmente resultado do processo de homogeneização que ocorre com as partículas menores de ferro e nas camadas mais externas das partículas maiores. Do ponto de vista termodinâmico, esta fase é prevista pelo diagrama ternário Fe-Ni-Co [62], devendo inclusive ser a única existente em uma condição de completa homogeneização e resfriamento dentro do equilíbrio. A caracterização desta fase austenítica foi executada por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia dispersiva de energia, medidas de microdureza e difração de raios - X, as quais comprovaram a existência da estrutura austenítica [69].

A fase 2 é denominada de martensita de níquel, consistindo no único produto meta-estável encontrado na liga, não sendo portanto previsto pelo diagrama de equilíbrio. A meta-estabilidade do sistema Fe-Ni tem sido extensivamente estudada [58,67,70-73], em função,

principalmente, de ser característica de taxas de resfriamento que podem variar de 2 °C/min até 150 °C/min [74], sendo a sua presença na liga facilmente explicada pelo elevado teor de níquel utilizado e pela taxa de resfriamento empregada na sinterização das ligas. A martensita em questão é uma estrutura cúbica de corpo centrado tensionada, formada quando a transformação alotrópica ferro - CFC (parcialmente estabilizado pelo níquel) para ferro CCC durante o resfriamento é impedida por fatores ligados a cinética da reação. Na Figura 26 (b) é ilustrada a morfologia da fase martensítica encontrada na liga. As medidas de microdureza realizadas na matriz austenítica e na fase martensítica, apresentadas na microestrutura da Figura 26 (a), confirmam a existência desta última.

A análise do difratograma de raios - X da liga 2 mostrado na Figura 27, confirma a presença da fase ferrítica [69], que é simplesmente uma solução sólida de Fe - Ni com alto teor de ferro e estrutura CCC, formada sob condições de equilíbrio. A análise química da fase ferrítica indica a presença de alto teor de ferro e pequena quantidade de Ni e Co em solução, concordando com o previsto no diagrama ternário Fe-Ni-Co [62]. Na Figura 26 (c) é ilustrada a morfologia da ferrita, revelando inclusive a presença de um relevo característico, que provavelmente é resultado do seu fácil arrancamento no polimento, já que a sua dureza é menor que a da martensita que a envolve. É interessante notar que os picos da fase ferrítica encontrados no difratograma de raios-X indicam a presença de ferrita e martensita, uma vez que a estrutura cristalina é a mesma, variando apenas o parâmetro de rede em função da composição e das tensões internas da fase. A análise por difração de raios-X não permitiu quantificar cada uma destas fases, observando-se apenas picos um pouco mais largos e com um pequeno deslocamento em relação aos picos contidos na carta correspondente a fase ferrítica (JCPDS -18-0645).



**Figura 27: Difratoograma de raios - X da liga Fe-28%Ni-18%Co.**

O arranjo das fases na Figura 26 (a) sugere que a ferrita está em menor quantidade, ficando sempre inserida no centro de uma região martensítica, que por sua vez está envolvida pela matriz. Através da análise química das fases, executada por microsonda eletrônica, pode-se perceber um gradiente de concentração de ferro, cujo teor cresce em direção a ferrita. Em relação ao níquel, o maior teor é encontrado na fase martensítica. O cobalto por sua vez, é encontrado em maior quantidade na fase austenítica (matriz), apresentando um gradiente em sentido contrário ao do ferro.

Estudos no sistema Fe-Ni mostram que o níquel adicionado ao ferro na ordem de 3% acentua a densificação e reduz o crescimento de grão [75,76]. Segundo Hwang, teores mais elevados de níquel podem provocar expansão dimensional em função do efeito Kirkendall, já que o coeficiente de difusão do ferro no níquel é maior que o do níquel no ferro, induzindo à homogeneidade incompleta da liga [75]. No sistema Fe-Ni-Co estudado, tem-se alto teor de níquel e a presença de cobalto, além de grandes partículas de ferro, podendo-se inferir que é

possível que o ferro, em função do tamanho de partículas e de seu teor, influencie fortemente os mecanismos de homogeneização.

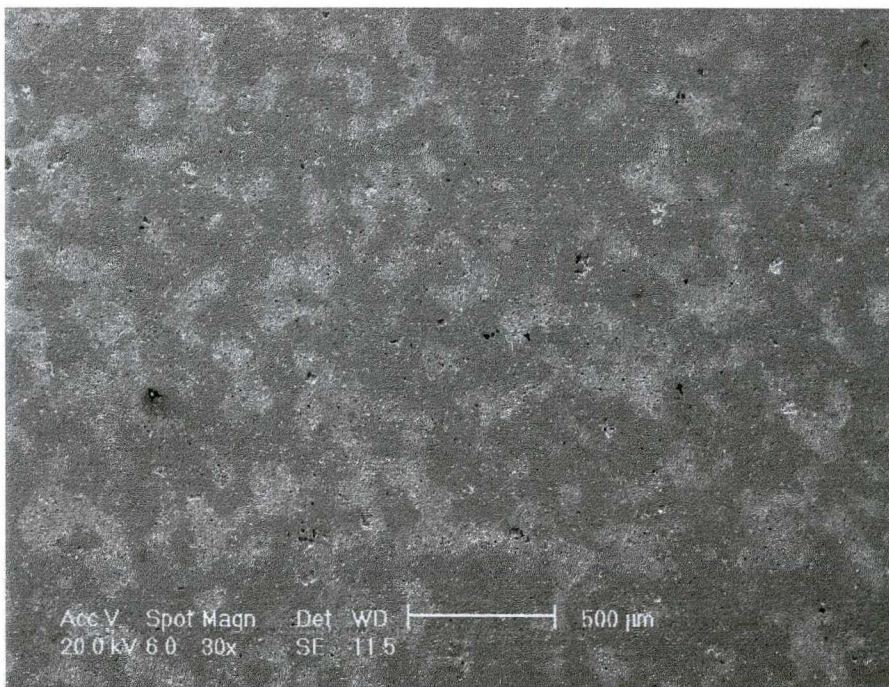
Analisando o arranjo das partículas elementares no compactado a verde mostrado na Figura 25 e a caracterização microestrutural da liga sinterizada (Figura 26), confirma-se a hipótese de que provavelmente a fase matriz é formada através da interdifusão do Co e Ni nas partículas menores de Fe e nas regiões externas das partículas maiores. A fase martensítica surge na região intermediária das partículas maiores de ferro e no núcleo das de tamanho intermediário. A ferrita, por sua vez, é fruto do grande tamanho de algumas partículas de ferro, sendo uma consequência de um tempo de sinterização insuficiente para uma completa homogeneização.

A análise microestrutural das ligas 1 e 3 também mostrou a presença das fases austenítica, martensítica e ferrítica. Observa-se apenas variações no teor relativo das fases em função da variação na composição das ligas. A maior quantidade da fase ferrítica observada na liga 3 é consequência do seu maior teor de ferro. Analogamente explica-se o fato de ter-se uma quantidade um pouco menor de ferrita na liga 1. Conforme já discutido, a formação das três fases nas ligas estudadas é proveniente do processo de homogeneização do material, sendo importante além da composição das ligas, a granulometria dos pós elementares.

A análise da microestrutura das ligas 1SF, 2SF e 3SF ( $D_{Fe} < 150 \mu m$ ) revela a presença das fases austenítica, martensítica e ferrítica. Em relação as ligas 1, 2 e 3, observa-se um decréscimo no teor de ferrita e um aumento no teor de austenita, evidenciando que a redução do tamanho médio das partículas de ferro intensifica a homogeneização da liga. Percebe-se portanto que realmente o tamanho das partículas de ferro influencia fortemente o processo de homogeneização da liga.

A influência da granulometria do pó de ferro no processo de homogeneização das ligas estudadas pode ser melhor avaliada através da liga 2SSF ( $D_{Fe} < 45 \mu m$ ), cuja microestrutura

é apresentada na Figura 28. Observa-se nesta a presença das fases austenítica e martensítica, e a ausência das ilhas de ferrita. O fato de não haver mais uma fase com alto teor de ferro comprova que a fase ferrítica é formada nos núcleos das grandes partículas de ferro, como resultado das grandes distâncias de difusão impostas para uma perfeita homogeneização. A presença da fase martensítica pode ser explicada também em função do tamanho das partículas de ferro, que apesar de terem sido drasticamente reduzidas, ainda são grandes o suficiente para impedir uma completa homogeneização no tempo de sinterização estudado. Com respeito à martensita, vale a pena ressaltar que, para os teores de níquel das ligas estudadas (28% Ni em peso) ela pode ser formada mesmo em um material completamente homogêneo [73,74].

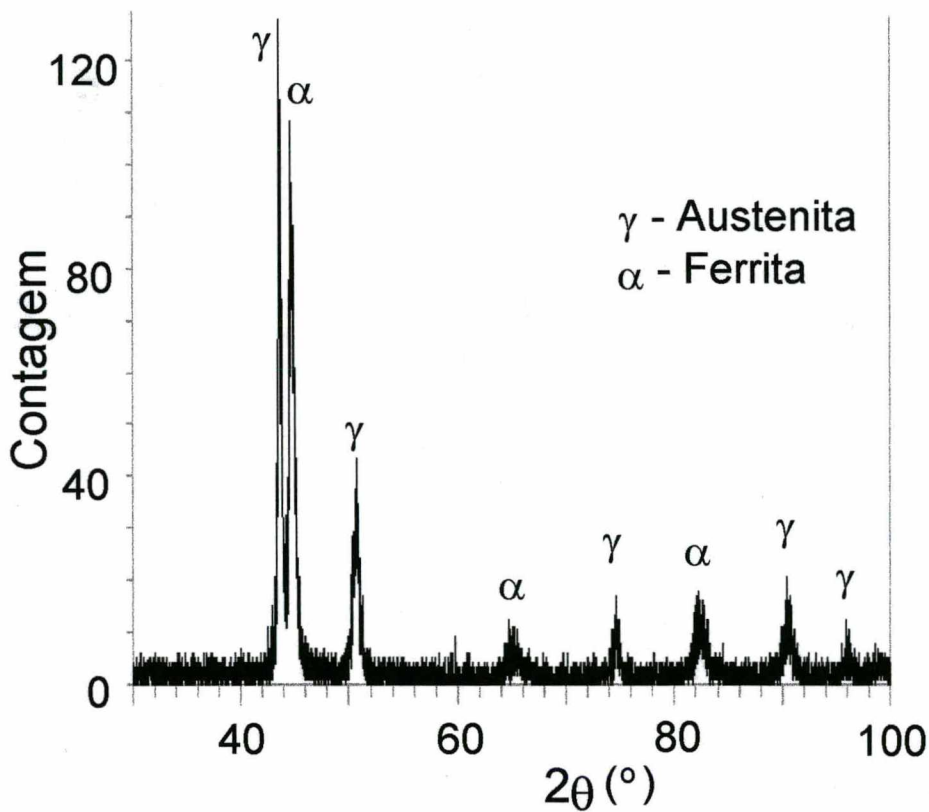


**Figura 28 : Microestrutura da liga 2SSF.**

A formação da fase martensítica nas ligas foi melhor caracterizada através do aquecimento e posterior resfriamento em óleo, permitindo assim uma comparação microestrutural antes e depois do tratamento térmico para todas as ligas. A análise microestrutural revelou um pequeno aumento no teor de martensita para as ligas tratadas



termicamente, em relação as equivalentes não tratadas. O estudo por difratometria de raios-X mostrou que após o tratamento térmico (Figura 29), os picos  $\alpha$  (ferrita + martensita) aumentam sua intensidade relativa, em relação aos picos de austenita, permitindo concluir que houve uma redução no teor de austenita e um aumento no teor de martensita. Este comportamento pode ser facilmente explicado com base no gradiente composicional existente na liga, fruto de sua homogeneização incompleta.



**Figura 29:** Difratograma de raios-X da liga 2 resfriada em óleo.

Quando as ligas são rapidamente resfriadas em óleo, algumas regiões cuja composição local fazia com que a mesma permanecesse austenítica após o resfriamento no forno, passaram a ser martensíticas. É interessante frisar que o fato do tratamento térmico ter sido executado a 600  $^{\circ}$ C e se ter aumentado o teor de martensita, reforça que a mesma é proveniente

da austenita já existente, uma vez que nesta temperatura ainda não houve a austenitização completa das ligas, coexistindo as fases austenítica, martensítica e ferrítica.

## 7.2 - COMPORTAMENTO DILATOMÉTRICO

O comportamento dilatométrico diferencial (em relação à haste de alumina do dilatômetro) para as ligas 2, 2SF e 2SSF (composição conforme Tabela 10), é mostrado na Figura 30. A análise dilatométrica da liga 2 permite concluir que a mesma apresenta quatro regiões com comportamentos dilatométrico distintos.

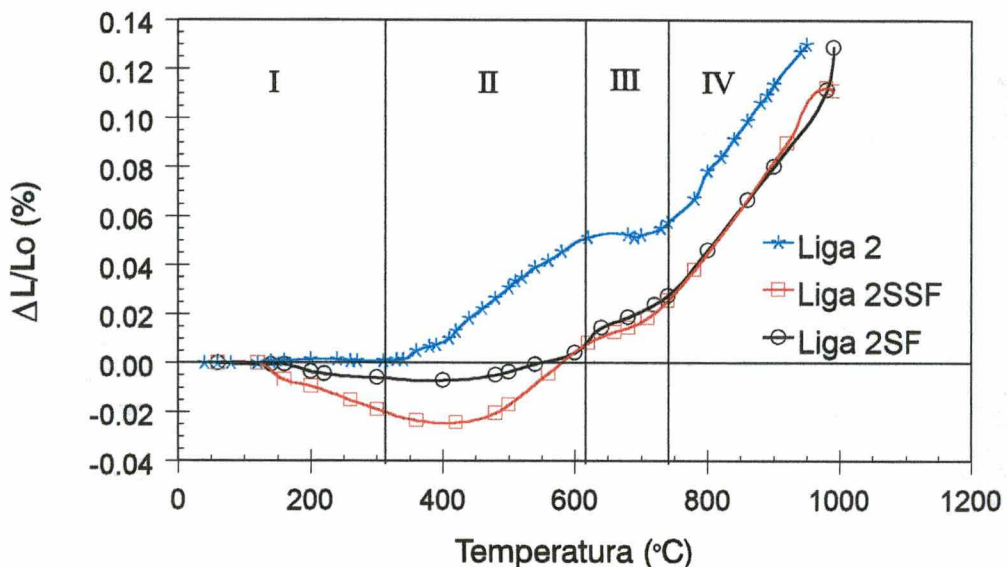


Figura 30: Dilatometria das ligas 2, 2SF e 2SSF.

A região I é iniciada na temperatura ambiente e termina em torno de 340 °C, apresentando um comportamento de baixa expansão que pode ser atribuído ao domínio do efeito Invar. A região II está compreendida entre aproximadamente 340 °C e 610 °C, sendo caracterizada por um  $\alpha$  que é a soma dos efeitos da expansão térmica das fases ferrítica, martensítica e austenítica que coexistem nesta faixa de temperatura. Iniciando em

aproximadamente 610 °C e terminando em 730 °C, a região III é de especial interesse, já que apresenta uma dilatação resultante semelhante a da alumina. O comportamento anômalo desta região pode ser entendido como uma sobreposição de dois efeitos. Por um lado, o material dilata conforme a região II; contrariamente a este efeito, a fase martensítica começa a se transformar em uma solução sólida Fe-Ni-Co com estrutura CFC, ao mesmo tempo que a fase ferrítica também se transforma gradativamente em austenita, que por ter um maior fator de empacotamento, provoca uma redução volumétrica na rede compensando desta forma a expansão térmica. Acima de 730 °C, tem-se a região IV, já com uma microestrutura completamente austenítica, que apresenta o maior  $\alpha$  entre as regiões descritas. É importante ressaltar que o fato de se ter uma região de transformação CCC - CFC é decorrente do gradiente de concentração de níquel na microestrutura, fruto da não perfeita homogeneização da liga.

A curva dilatométrica da liga 2SF na Figura 30 apresenta a região I abrangendo uma maior faixa de temperatura, e uma pequena retração em relação à alumina. A região II, por sua vez, é bem mais estreita e com uma dilatação bem inferior à observada na liga 2. A região III tem um efeito mais moderado, com uma transição para a região IV mais amena. A mudança de comportamento entre a liga 2 e a liga 2SF pode ser, na região I, explicada por uma maior homogeneização em função da redução do tamanho das partículas elementares de Fe. Conforme a análise microestrutural, verifica-se um pequeno aumento na quantidade da fase austenítica, acentuando-se assim a influência do efeito Invar [59,62]. Na região III, em função do menor teor de ferrita, o efeito da transformação alotrópica não é tão acentuado quanto na liga 2.

O comportamento dilatométrico da liga 2SSF é caracterizado por apresentar a região I bem mais abrangente e com uma retração bem maior em relação à alumina que as duas ligas anteriormente analisadas. A região II é mais estreita e a região III apresenta uma característica de transição bem moderada. Conforme ilustrado na micrografia da Figura 28, esta

liga não apresenta a fase ferrítica, logo pode-se concluir que a região III é produto apenas da transformação da martensita em austenita, o que provoca uma redução volumétrica menor, tornando o efeito da dilatação térmica mais evidenciado. A maior abrangência da região I, resultado de uma melhor homogeneização e portanto uma maior quantidade da fase austenítica, faz com que a região II seja mais estreita e função apenas da quantidade de martensita e de austenita existentes.

Na Figura 31 são apresentadas as curvas dilatométricas das ligas 1, 1SF e 3 (composição conforme Tabela 10). Percebe-se que para a liga 1 a região III não está bem definida, observando-se apenas uma mudança na inclinação da curva em torno de 730 °C, o que caracteriza a transição da região II para a IV. Este comportamento é atribuído ao fato da liga ter o menor teor de ferro entre as ligas estudadas, e conseqüentemente uma quantidade de ferrita insuficiente para que o efeito da transformação do ferro CCC para CFC seja tão pronunciado como nas demais ligas estudadas. É importante perceber-se que, no final da região II, além do efeito da dilatação térmica da ferrita, da austenita e da martensita, passa-se a ter a transformação da ferrita e da martensita em austenita, opondo-se ao efeito da dilatação térmica. Entretanto, através dos estudos dilatométricos executados não foi possível separar estes efeitos.

A curva dilatométrica da liga 1SF revela uma dilatação menor que a da liga 1, assim como uma transição entre as regiões II e IV mais amena. Este comportamento pode ser explicado através do fato de que a redução do tamanho das partículas de ferro possibilite uma melhor homogeneização do material, levando à redução do teor da fase ferrítica encontrada na liga em relação ao da liga 1. O comportamento dilatométrico da liga 3 apresenta claramente as quatro regiões já mencionadas. Na região I, a maior retração desta liga em relação à liga 2 pode ser explicada pelo seu menor teor de cobalto, apesar da maior quantidade de ferrita e conseqüentemente menor fração de austenita. A região III é muito bem definida e com faixa de

abrangência um pouco maior que à observada para a liga 2, resultado da maior fração de fases CCC que estão transformando-se em CFC, em virtude possivelmente de uma maior falta de homogeneidade. O comportamento da liga 3 SF é semelhante ao da liga 3, não sendo possível notar diferenças significativas em função de uma melhor homogeneização, o que provavelmente é resultado do seu elevado teor de ferro.

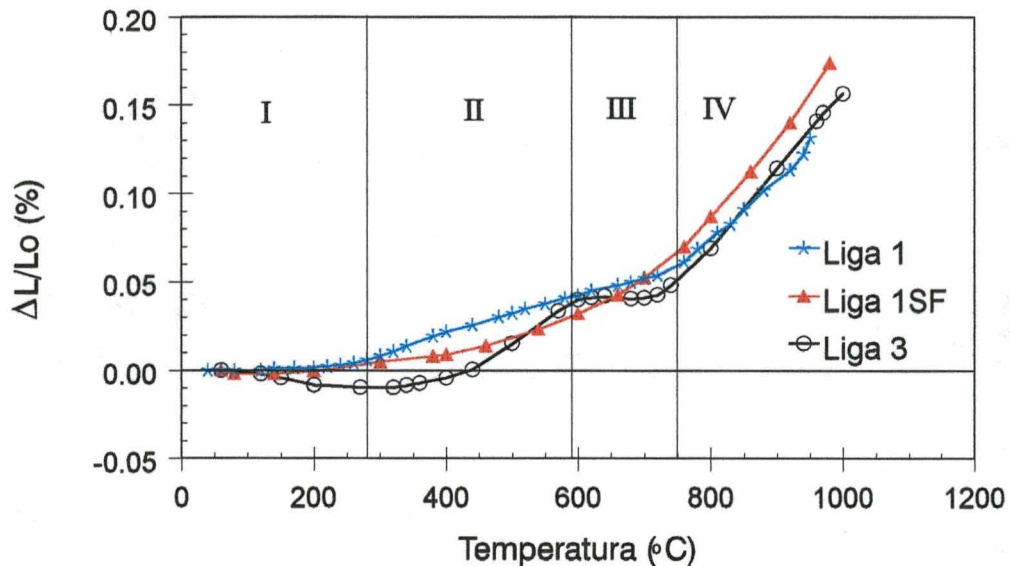
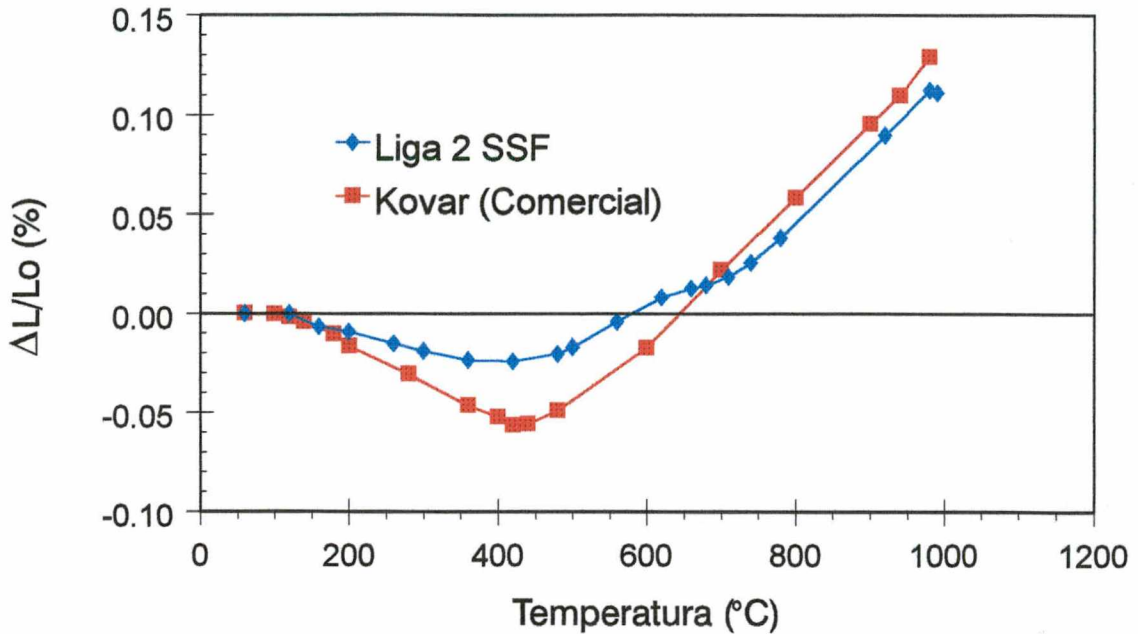


Figura 31: Comportamento dilatométrico das ligas 1, 1SF e 3.

No gráfico da Figura 32 compara-se o comportamento dilatométrico da liga 2 SSF com o de uma liga Kovar comercial produzida por metalurgia convencional. Percebe-se que para a faixa de temperatura estudada o comportamento da liga 2 SSF é mais próximo ao da alumina que o da Kovar comercial, sendo portanto mais apropriada para a brasagem com alumina.



**Figura 32 : Comportamento dilatométrico: 2SSF x Kovar comercial.**

Entre a temperatura ambiente e aproximadamente 650 °C, a liga 2SSF contrai menos em relação a alumina que a Kovar, possivelmente pelo fato da microestrutura da liga comercial ser homogênea e 100% austenítica, o que evidencia o efeito Invar [59,62]. Acima de aproximadamente 650 °C, a liga 2SSF se expande menos em relação a alumina que a Kovar. Este comportamento pode ser atribuído à não homogeneidade composicional da liga 2SSF, já que nesta faixa de temperatura a mesma é completamente austenítica.

A caracterização microestrutural associada ao comportamento dilatométrico das ligas Fe-Ni-Co, permite que as ligas 2, 2SF e 2SSF sejam utilizadas para uniões com alumina. Dentre as três ligas citadas, optou-se por trabalhar com a liga 2 (Fe-28Ni-18Co), em função da não necessidade de se realizar uma separação granulométrica e de apresentar um comportamento dilatométrico adequado para minimizar as tensões térmicas residuais provenientes da diferença entre o coeficiente de expansão térmica da cerâmica e da liga metálica. Vale a pena ressaltar que o fato das ligas produzidas por metalurgia do pó apresentarem fases metaestáveis não prejudica seu desempenho dilatométrico.

## 8 - CARACTERIZAÇÃO DAS JUNTAS

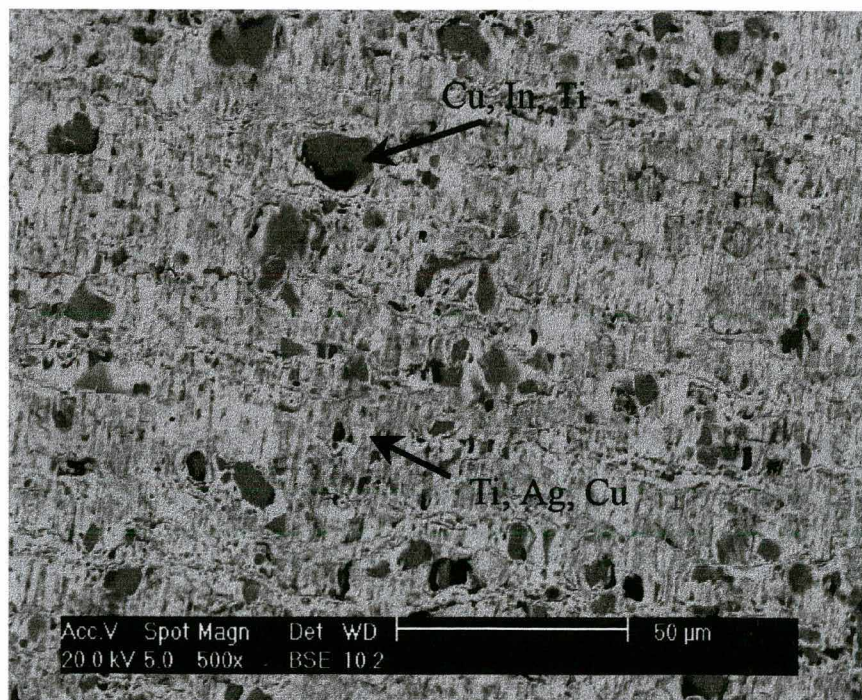
A análise das juntas cerâmica/cerâmica e metal/cerâmica brasadas sob as condições de processo (tempo, temperatura e liga de adição) estudadas, foi executada visando caracterizar as fases formadas e a sua evolução, relacionando-as com a resistência mecânica. Tenta-se entender do ponto de vista termodinâmico, a presença de fases na interface, assim como a atuação do elemento ativo da liga de adição na aderência da junta e na formação da microestrutura da interface  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /metal de adição.

### 8.1 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS JUNTAS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

A temperatura e o tempo de brasagem são parâmetros de processo que devem atuar junto à cinética das reações que podem ocorrer entre a liga de adição e substrato. Quando os elementos da liga de adição reagem com a superfície cerâmica formando uma camada de reação, ocorre uma mudança composicional no restante da liga, fazendo com que no resfriamento dentro do equilíbrio, as fases formadas possam ser diferentes em função basicamente do previsto pelo diagrama de equilíbrio. Pode-se concluir portanto, que a reatividade da liga de adição com o substrato cerâmico e a conseqüente formação da camada de reação é quem determina a microestrutura final da interface.

A análise microestrutural da liga de adição Incusil (Ag-Cu-In-Ti), mostrou a presença de pelo menos quatro fases, duas das quais mostradas na microestrutura da Figura 33. A maior fração da microestrutura da liga é composta por uma fase contínua rica em Ag, com o balanço de Cu e In, que provavelmente estão em solução sólida, e por uma fase rica em Cu. Observa-se também a existência de pequenas áreas de uma fase com aproximadamente 50%Cu-32%In-16%Ti-2%Ag distribuída aleatoriamente em toda microestrutura, assim como de uma fase

quase puntiforme com alto teor de titânio (27%Ti-47%Ag-16%Cu-10%In). É interessante ressaltar, que na análise química utilizando microsonda eletrônica (EDS,) não se detectou a presença de oxigênio em nenhuma das fases observadas.



**Figura 33: Microestrutura da liga de adição Incusil ABA.**

A inspeção visual das juntas cerâmica/cerâmica brasadas sob a condição A1\* (Incusil ABA - 720 °C sem patamar) associada ao ensaio de molhabilidade executado, evidencia a reduzida molhabilidade da liga na cerâmica para esta condição de processo, uma vez que não se observou um completo espalhamento da liga no substrato cerâmico e não se detectou exsudação da liga pelas extremidades das juntas brasadas.

A análise microestrutural da junta brasada sob a condição A1\*, revela a ausência de camadas de reação na interface com a alumina. Percebe-se também que a microestrutura é formada por três fases distintas. A fase em maior quantidade (fase 1) é constituída por aproximadamente 90%Ag-7%In-3%Cu (%peso), onde tem-se um pequeno teor de Cu e In em

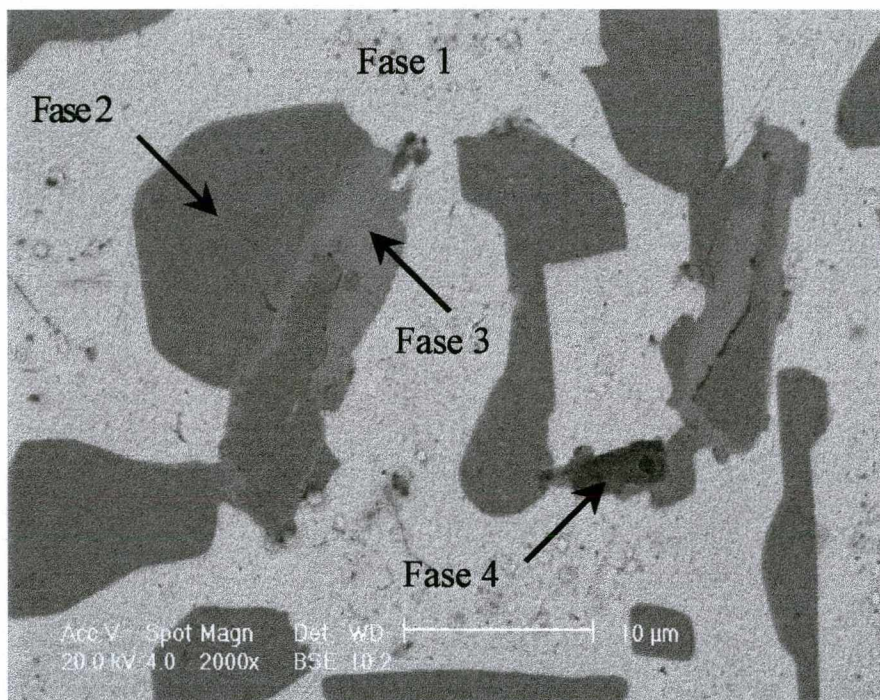


solução com a prata e pequenos precipitados ricos em Cu distribuídos ao longo da fase 1. A fase 2 é rica em Cu (91%) com o balanço de Ag, In e Ti. Esta fase está em geral inserida na fase 1 e distribuída em toda microestrutura. A fase em menor quantidade (fase 3) também está distribuída de forma aleatória em toda a microestrutura, sendo formada por aproximadamente 43%In-35%Cu-18%Ti-4%Ag. Em termos gerais, não se observa nenhuma característica de solidificação com composição eutética em toda microestrutura da junta. É interessante perceber que em virtude de não se ter observado a presença de camadas de reação nesta condição de brasagem, espera-se que as fases formadas na interface sejam as previstas pelo diagrama de equilíbrio para a composição nominal da liga e que a sua microestrutura seja similar à encontrada na liga de adição. A análise dos diagramas ternários Ag-Cu-In e Ag-Cu-Ti [77], mostra que as fases 1, 2 e 3 encontradas na microestrutura da junta brasada na condição A1\*, são realmente passíveis de formação no resfriamento dentro do equilíbrio, e que estão coerentes com as fases observadas na liga de adição Incusil. É interessante perceber que apesar de aparentemente o titânio não ter dissociado superficialmente a alumina para a formação da camada de reação, o metal de adição conseguiu molhar a cerâmica e formar uma junta. Na interface cerâmica/liga de adição observa-se uma alternância entre as fases 1 e 2, que por apresentarem pequenos teores de In e Ti respectivamente, podem agir no sentido de melhorar a molhabilidade. É possível que nesta condição de brasagem não exista a formação efetiva de uma camada de reação, ou que a camada de reação não seja detectada pela técnica da microscopia eletrônica de varredura, em função de sua pequena espessura.

A influência do tempo de brasagem na evolução microestrutural da interface pode ser analisada através da camada de reação nas juntas brasadas por 15 min e 30 min a 720 °C. Observa-se a formação de uma discreta camada de reação com 38%Ag-29%Cu-21%Ti (balanço de Al e O) na condição A1(15 minutos). Na condição A2 (30 minutos), a camada de reação já

está bem definida e apresenta aproximadamente 64%Ti-14%Cu, com o balanço consistindo de Al, Ag, In e O. Percebe-se um aumento na espessura e no teor de Ti na camada de reação em função do tempo, o que evidencia a influência deste parâmetro. É interessante ressaltar que a presença de Al, Ti e O na camada de reação indicou que houve provavelmente uma reação superficial do titânio com a alumina formando um óxido misto, composto basicamente de Ti, Al e Cu. É importante notar que do ponto de vista quantitativo, a microsonda eletrônica utilizada na análise química das fases, não fornece resultados precisos quanto ao teor de oxigênio, dificultando portanto a determinação da estequiometria dos óxidos encontrados. O alto teor de prata encontrado na camada de reação da junta brasada sob a condição A1 pode ser fruto da presença da fase 1 em contato direto com a alumina, conforme constatou-se na microestrutura da junta brasada na condição A1\*. Vale a pena ressaltar que a técnica da microscopia eletrônica de varredura, não permitiu que se diferenciasse as camadas contidas na zona de reação (camada de reação), ficando a conclusão sobre a sua existência, baseada na análise química média, que deve ter englobado as duas camadas.

A análise das juntas brasadas sob as condições A1 (720 °C/15 min.) e A2 (720 °C/30 min.) revela além da presença da camada de reação, a existência das fases 1, 2 e 3 já detectadas na condição A1\*. No caso da condição A2, observa-se o surgimento de uma pequena fração de uma fase quase pontual rica em Ti (68%Ti-15,5%Cu-Ag-In-O), denominada de fase 4. Percebe-se desta forma, que o tempo de brasagem atuou na modificação da camada de reação, que por sua vez afetou a quantidade relativa das fases formadas e contribuiu no surgimento de uma nova fase. Na microestrutura apresentada na Figura 34 da junta brasada na condição A2, observa-se a presença das fases 1, 2, 3 e 4, assim como de uma pequena porosidade distribuída em todas as fases.



**Figura 34: Fases na interface cerâmica/cerâmica brasadas a 720 °C por 30 minutos utilizando Incusil ABA.**

O efeito da temperatura na microestrutura das juntas pode ser avaliado através das amostras brasadas nas condições C1 e C2, em relação a A1 e A2 respectivamente. Na junta brasada sob a condição C1, observa-se a presença de uma camada de reação consistente, composta basicamente de 59%Ti-20%Cu (Al, Ag, In e O bal.), além da presença das fases 1, 2 e 3, também observadas na condição A1. O aumento de 30 °C na temperatura de brasagem permitiu a formação de uma camada de reação mais espessa, com reduzida concentração de Ag e elevado teor de Ti. A denominada fase 3 encontrada nesta condição, apresenta um elevado teor de Cu e ausência de In (80%Cu-17%Ti-2%Ag-1%O), estando sempre inserida na fase 2 e apresentando uma morfologia esférica. Diante disto, constata-se que na realidade houve a formação de uma nova fase provavelmente precipitada a partir da fase 2 (fase 3\*).

A análise da microestrutura da junta brasada na condição C2 também revelou a existência de uma camada de reação (Figura 35), além da presença das fases 1, 2, 3\* e de uma fase 4 modificada. A fase 4 aqui detectada também apresentou uma morfologia puntiforme e está distribuída em toda a microestrutura, apesar de sua composição (48%Ti-42%Cu-Ag-O-In) diferir ligeiramente daquela da fase 4 observada na condição de brasagem A2. Uma avaliação mais rigorosa da fase 4 encontrada nas condições A2 e C2 mostra que as mesmas apresentam praticamente a mesma composição da respectiva camada de reação. Baseado nestas constatações, pode-se supor que provavelmente a fase 4 é formada quando da saturação da camada de reação, ou seja, quando o titânio não é mais capaz de reagir com a superfície da alumina, formando então uma fina camada de um óxido com titânio e cobre que se desprende da camada de reação, sendo encontrado portanto de forma puntiforme e em reduzidos teores em toda microestrutura da junta. Na Figura 35 é apresentada a microestrutura de uma junta brasada sob a condição C2, evidenciando a presença da camada de reação e das fases 1,2 e 4, além de uma certa porosidade.



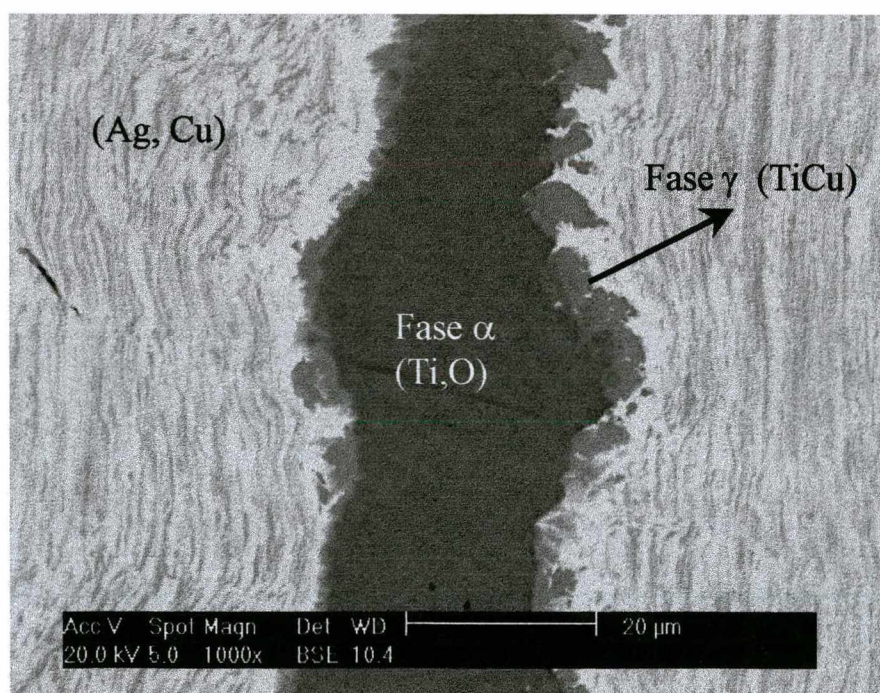
**Figura 35 : Camada de reação da junta brasada a 750 °C por 30 minutos com Incusil ABA.**

A influência da temperatura nas juntas brasadas com a liga Incusil ABA foi observada através da evolução da camada de reação. Inicialmente observou-se um alto teor de prata e espessuras da ordem de 1  $\mu\text{m}$  nas brasagens executadas a 720 °C (15 minutos), aumentando sua espessura quando a temperatura de brasagem passou para 750 °C (15 minutos), tornando-se inclusive rica em Ti, conforme é previsto termodinamicamente. O efeito do tempo é observado pela ausência da camada de reação na condição A1\* e pela sua provável saturação nas brasagens executadas por 30 minutos a 720 °C e 750 °C, que resultou no surgimento da fase 4.

A microestrutura das juntas brasadas com a liga de adição Ticusil é caracterizada fortemente pela presença da camada de reação em todas as condições de brasagem estudadas, apresentando uma espessura superior à formada a partir da liga de adição Incusil ABA. Observa-se também algumas regiões com uma microestrutura característica de solidificação eutética. A presença da camada de reação pode ser explicada pelo elevado teor de titânio da liga de adição, que por reagir superficialmente com a alumina forma uma camada de óxidos complexos, provocando uma mudança na composição nominal da liga de adição, que pela perda do titânio, fica mais próxima do eutético Ag-Cu (72%Ag-28%Cu), justificando assim a presença da microestrutura eutética em alguns locais da junta.

O diagrama de fases da liga de adição Ticusil [77] mostra que a 700 °C a sua microestrutura deve ser constituída por três fases distintas: Uma fase de Ag pura, uma fase de Cu que pode admitir até 7,7% (atômico) de Ti em solução, e uma terceira fase denominada de  $\gamma$  (TiCu). Baseado na informação de que o sistema Ag-Cu-Ti não forma nenhum composto ternário [77] e nos diagramas binários Ag-Cu, Ag-Ti e Cu-Ti [74], pode-se esperar que a microestrutura da liga Ticusil a 700 °C seja similar à encontrada na temperatura ambiente. Na Figura 36 é apresentada a micrografia da liga Ticusil, onde percebe-se a presença das fases de Ag e Cu distribuídas segundo uma morfologia de solidificação eutética e com composição média

correspondendo ao eutético do sistema Ag-Cu. A fase  $\gamma$  (TiCu) é observada na fronteira da fase eutética com uma fase rica em Ti (91%Ti com o balanço de O) localizada de forma contínua no centro da microestrutura. De acordo com o diagrama Ti-O [74], a fase de titânio deve ser uma solução sólida Ti-O denominada de  $\alpha$ , provavelmente formada durante a etapa de fabricação da liga.

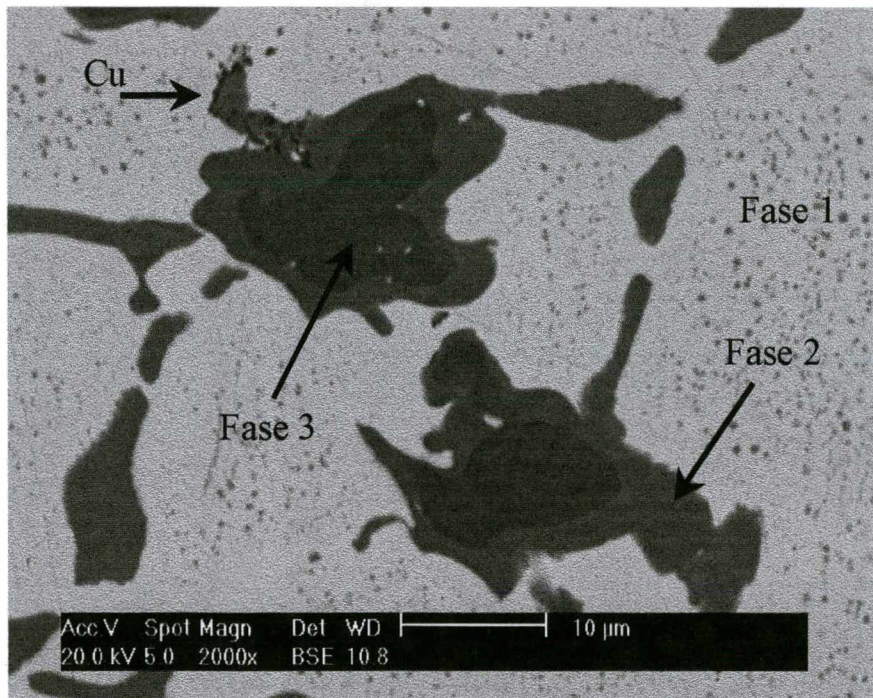


**Figura 36: Microestrutura da liga de adição Ticusil.**

O ensaio qualitativo de molhabilidade executado com a liga Ticusil a 855 °C sem tempo de patamar (condição B1\*), não mostrou problemas relacionados à molhabilidade da liga no substrato cerâmico. O teste de molhabilidade realizado em todas as condições de brasagem, não permitiu que se notasse diferença visual no ângulo de contato em função da temperatura e do tempo empregados. Observou-se através do aspecto visual das juntas e dos testes de molhabilidade que, qualitativamente, a liga Ticusil molha melhor a alumina que a liga Incusil.

A análise microestrutural das juntas brasadas sob a condição B1\*, mostra a presença de uma fina camada de reação e de três fases distintas. A camada de reação é constituída

por 49%Cu-41%Ti-4%Al com Ag e O fechando o balanço. A fase majoritária (fase 1) é contínua em toda a microestrutura, sendo formada por uma matriz rica em Ag com pequenos precipitados de segunda fase de Cu (91%Ag-9%Cu), conforme é previsto pelo diagrama de equilíbrio Ag-Cu [94]. A denominada fase 2 está contida na fase 1, apresentando uma composição média com 80%Cu-15%Ti-5%Ag. Inserida na fase 2 e com o menor teor relativo das fases encontradas, a fase 3 também é rica em Cu (66%Cu-31%Ti-3%Ag). Além das três fases descritas, observa-se a presença em reduzida quantidade de uma fase puntiforme com 86%Cu-6,5%Ag-6%Ti-1,5%Al. Na microestrutura da Figura 37, observa-se a morfologia das fases 1, 2, 3 e da fase puntiforme de Cu.



**Figura 37: Microestrutura da junta brasada a 855 °C com Ticusil (sem tempo de patamar) .**

Comparando a microestrutura da liga Ticusil (Figura 36 ) com a da junta brasada (Figura 37), percebe-se que as fases 1 e 2 devem ser oriundas das fases ricas em Ag e Cu (eutética) da liga de adição. A fase 3 é provavelmente formada a partir da fase  $\gamma$  (TiCu). A

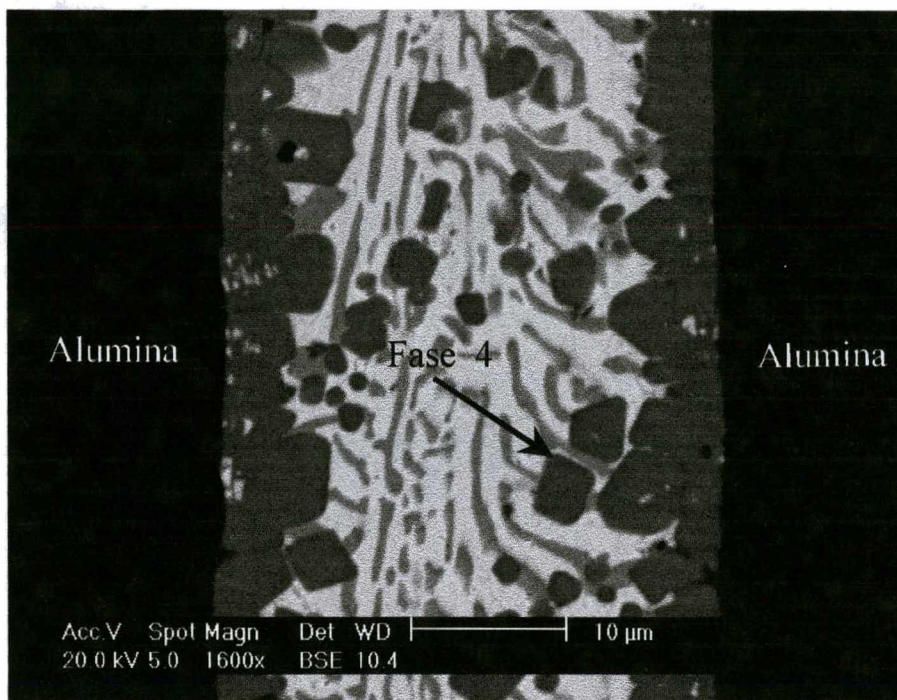
camada de reação deve ser formada através da difusão do Ti da fase  $\alpha$  da liga de adição para a superfície cerâmica. A morfologia das fases 2 e 3 da junta pode ser resultado da falta de tempo e da baixa temperatura para que todo o Ti da liga migre para a superfície da alumina.

A análise microestrutural das juntas brasadas sob a condição B1 (855 °C/15 minutos), revela a presença das fases 1, 2 e 3 já detectadas na condição B1\*. Observa-se entretanto, que a camada de reação é mais espessa e com maior teor de Ti (71%Ti-21%Cu com o balanço consistindo de Ag, Al, e O). O aumento da espessura e do teor de Ti da camada de reação pode ser explicado por um maior tempo disponível para que todo o Ti da fase  $\alpha$  da liga Ticusil migre para a superfície da cerâmica e reaja para formar a camada de reação.

A microestrutura da junta brasada na condição B2 (855 °C/30 min) é constituída pelas fases 1 e 2 e por uma camada de reação com composição semelhante a encontrada na condição B1. Vale a pena ressaltar que nesta condição, a denominada fase 2 apresenta uma reduzida concentração de Ti (94%Cu-5%Ag-1%Ti), passando a ser denotada como fase 2\*. O menor teor de Ti desta fase pode ser explicado pela formação de uma camada de reação mais espessa, em função do maior tempo para reação do Ti com  $Al_2O_3$ . A fase 3 observada nas condições B1 e B1\* envolvidas pela fase 2 (Figura 37), não foi encontrada nesta condição de processo, permitindo que se conclua que provavelmente o tempo de brasagem foi suficiente para que o Ti da fase  $\gamma$  (TiCu) migrasse para a interface, contribuindo também para a formação da camada de reação. Além disso, observou-se a presença de uma pequena quantidade de uma fase puntiforme localizada na região central da junta (fase 4), tendo aproximadamente a mesma composição da camada de reação. A presença desta fase é um indicativo de que a mesma é resultado de um processo de saturação da camada de reação, conforme já observado em brasagens executadas com a liga Incusil ABA. O oxigênio encontrado na liga de adição Ticusil (fase  $\alpha$ ), também pode ter contribuído para a formação da fase 4.



O efeito da temperatura de brasagem pode ser avaliado através da microestrutura das juntas brasadas a 885 °C por 15 minutos e 30 minutos (Figura 38). Observa-se na condição D1 (885 °C/15 min) a presença de uma camada de reação bastante espessa além das fases 1 e 2\* e de uma maior quantidade da fase puntiforme 4. Na condição D2 (885 °C/30 minutos) a microestrutura da junta é formada pela fase majoritária 1 e pela fase 2\*, que mais uma vez teve sua composição modificada (72%Cu-28%Ag). A fase 4 é encontrada em maior quantidade e deixa de ser considerada puntiforme.



**Figura 38: Microestrutura da junta brasada a 885 °C por 30 minutos com a liga Ticusil.**

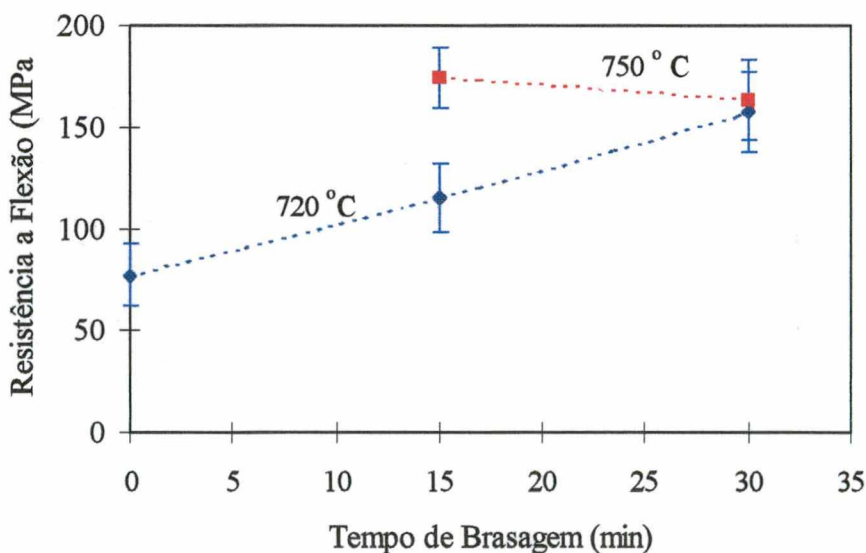
A troca gradativa do Ti pelo Cu na fase 2 em função do aumento da temperatura e do tempo de brasagem, evidencia a influência destes parâmetros de processo na microestrutura da junta, podendo ser explicado através da difusão do Ti para a superfície cerâmica que contribui para a formação da camada de reação. A morfologia da fase 4 e da camada de reação, reforça a

hipótese de que em função do tempo e da temperatura de brasagem, atingi-se uma certa saturação na camada de reação, iniciando um processo de fragmentação da mesma.

Desta forma, nas juntas brasadas com a liga Incusil ABA é possível perceber a formação e evolução da camada de reação até que a saturação seja atingida, o que pode reduzir a resistência mecânica da junta. Nas uniões com a liga Ticusil, a camada de reação está sempre presente, também atingindo a saturação e formando uma fase puntiforme de óxidos na região central da interface.

## 8.2 - COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS JUNTAS $Al_2O_3/Al_2O_3$

A avaliação dos resultados da resistência mecânica das juntas brasadas com a liga de adição Incusil ABA, indica que existe uma condição de processo que maximiza seu valor. O caráter frágil da fratura das juntas faz com que a dispersão nos dados seja alta, sendo necessário aplicar a função estatística de Weibull para representar melhor o seu comportamento. Apesar da dispersão, é possível perceber uma certa tendência nos valores de resistência em função da condição de brasagem, conforme é ilustrado na Figura 39.



**Figura 39: Resistência mecânica das juntas brasadas com Incusil ABA.**

As juntas brasadas na condição A1\* (720 °C sem patamar) apresentaram o menor valor de resistência mecânica, estando inclusive muito abaixo de todos os outros valores obtidos. A análise microestrutural destas juntas, detectou a ausência da camada de reação e a existência de uma fase rica em Ag com 7% In (fase 1) e de uma segunda fase rica em Cu e com um pequeno teor de Ti, em contato direto com a superfície do material cerâmico. A inexistência da camada de reação nesta condição de brasagem, pode explicar o reduzido valor da resistência mecânica observado, deixando claro também que as fases 1 e 2 devem ter contribuído efetivamente para a molhabilidade e consolidação da brasagem. Entretanto, o reduzido teor de Ti destas fases não possibilitou a dissociação da superfície da alumina e a formação de uma união química efetiva. A reduzida interação entre a liga de adição e a superfície da alumina também foi evidenciado através de ensaios qualitativos de molhabilidade, podendo ser atribuído ao efeito do tempo de brasagem, já que a fase rica em Ti (fase 3) foi encontrada na microestrutura da interface, porém afastada da superfície cerâmica.

Observa-se no gráfico da Figura 39 que o aumento no tempo para as brasagens executadas a 720 °C propiciou um aumento na resistência mecânica da junta. O estudo da microestrutura interfacial das juntas brasadas nas condições A1 e A2 (720 °C com 15 min e 30 min de patamar) mostrou a existência de uma fina camada de reação em A1 e uma camada de reação bem definida em A2. Percebe-se desta forma que a camada de reação contribui para o aumento da resistência mecânica da junta, o que pode ser explicado pela formação de compostos que agem no sentido de conectar estruturalmente a liga de adição à cerâmica, através das reações que ocorrem durante o processo de molhamento.

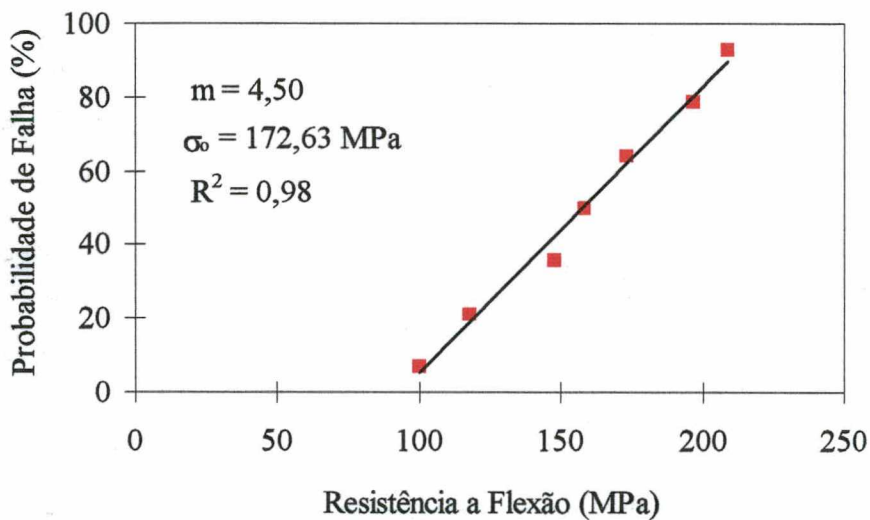
O aumento da temperatura de brasagem para 750 °C também contribuiu com o aumento da resistência mecânica, que atinge seu ponto de máximo na condição C1 (750 °C com 15 min de patamar), decaindo em seguida para a condição C2 (750 °C com 30 min de patamar).

O ponto de máximo encontrado na condição C1, pode ser explicado pela formação de uma camada de reação uniforme e com a espessura suficiente para permitir uma perfeita conexão entre a cerâmica e a liga de adição sem fragilizar excessivamente a união. A queda na resistência da junta na condição C2, pode ser explicada através da saturação da camada de reação e formação de uma fase frágil puntiforme distribuída em toda a microestrutura (fase 4), conforme detectado na análise microestrutural. A fase 4 é provavelmente um óxido complexo com Ti e Cu com comportamento frágil, que deve gerar pontos de concentração de tensões na microestrutura, propícios à nucleação de trincas que conseguem se propagar com mais facilidade na camada de reação e na própria cerâmica. A fase 4 também foi encontrada em menor teor na microestrutura da junta brasada na condição A2. No caso da condição A2, pode-se tentar explicar seu comportamento através de dois possíveis mecanismos. A resistência mecânica tende a aumentar pela tendência no aumento da espessura da camada de reação e uniformização da mesma, que provavelmente ainda não chegou a condição ideal. Entretanto, por questões cinéticas começa a ocorrer a formação de pequenos teores da fase 4, que pode contribuir com a redução da resistência mecânica da junta.

A teoria estatística de Weibull pode ser utilizada com uma ferramenta para se entender melhor o comportamento mecânico de materiais cerâmicos, necessitando idealmente de aproximadamente 30 corpos de prova em cada condição de ensaio. A aplicação de Weibull em um número menor de corpos de prova compromete a confiabilidade da curva quando se necessita caracterizar e quantificar o comportamento mecânico de um componente cerâmico estrutural. No entanto, do ponto de vista científico, é possível aplicar-se Weibull para um número menor de corpos de prova.

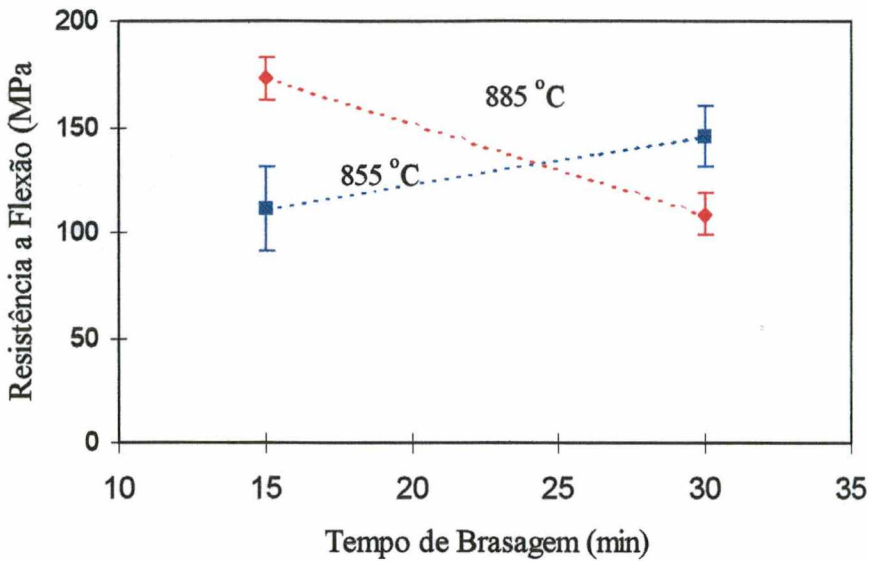
A curva de Weibull apresentada na Figura 40 para as brasagens executadas na condição A2 mostra que os dados experimentais se ajustam à curva. As cerâmicas monolíticas

apresentam em geral módulo de Weibull acima de 15 [25]. As tensões residuais geradas na interface das juntas faz com que a dispersão seja um pouco maior e o módulo de Weibull fique entre 3 e 8 [25]. Nas brasagens executadas com a liga Incusil ABA, o módulo de Weibull ficou entre 4 e 5 de acordo com as condições de processo, sendo interessante perceber também que para cada condição, observa-se apenas uma única inclinação na curva de Weibull, evidenciando que o mecanismo responsável pela fratura foi o mesmo em todos os casos.



**Figura 40 : Gráfico de Weibull bi-paramétrico para as juntas  $Al_2O_3/Al_2O_3$  brasadas com Incusil ABA a 720 °C por 30 min.**

A resistência mecânica das juntas brasadas com a liga de adição Ticusil (Figura 41), também apresentou uma condição de máxima resistência mecânica. Observa-se uma tendência de aumento na resistência mecânica com o aumento do tempo nas juntas brasadas a 855 °C. Nas brasagens executadas a 885 °C a tendência é contrária, ou seja, redução da resistência com aumento do tempo de brasagem.



**Figura 41: Resistência mecânica das juntas brasadas com Ticusil.**

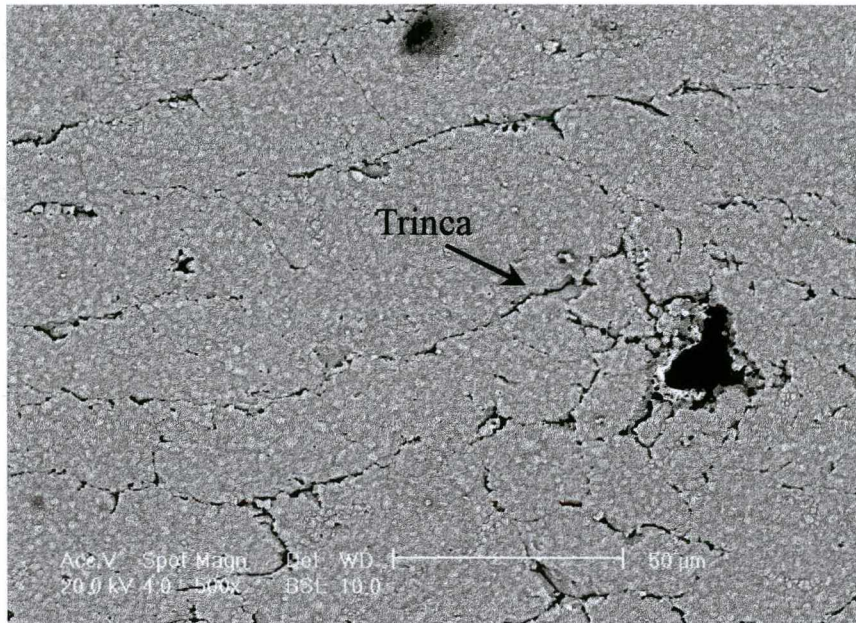
A análise microestrutural das juntas brasadas com a liga Ticusil evidenciou a presença da camada de reação em todas as condições de processo. O aumento da resistência mecânica com o aumento do tempo de brasagem (855 °C) ocorre provavelmente em decorrência da formação de uma camada de reação mais uniforme e com maior espessura, já que o Ti migra da interface em direção à superfície cerâmica, reforçando o fato de que na condição B2 não encontrou-se mais a presença da fase 3, além da fase 2 apresentar reduzido teor de Ti. Isto mostrou que a maior parcela dos compostos com Ti estão na camada de reação. Concorrendo com o aumento da resistência para a condição B2, tem-se a presença da fase puntiforme 4 na região central da interface, evidenciando a saturação da camada de reação e a formação de uma fase frágil que pode funcionar também como ponto de concentração de tensões.

A resistência máxima foi observada na condição de brasagem D1. Isto pode ser explicado pela formação de uma camada de reação mais uniforme, apesar de também ter sido encontrado na microestrutura da interface a fase 4. Do ponto de vista microestrutural, as juntas B2 e D1 têm basicamente as mesmas características, diferindo apenas na espessura um pouco

superior da camada de reação obtida na condição D1 (em torno de 4  $\mu\text{m}$ ). Vale a pena ressaltar que na realidade, em função da dispersão dos valores de resistência não se pode afirmar que a resistência na condição D1 é realmente superior à da condição B2. A conclusão mais prudente é de que a melhor resistência mecânica foi obtida nas brasagens executadas a 855 °C (30 minutos) e 885 °C (15 minutos). A queda na resistência mecânica observada com o aumento do tempo nas brasagens executadas a 885 °C, pode ser explicada pelo excessivo teor da fase 4 encontrado, que inclusive deixou de ser puntiforme. A camada de reação atingiu espessuras bem elevadas (em torno de 5 a 6  $\mu\text{m}$ ), podendo contribuir com a redução da resistência facilitando a propagação e a nucleação de trincas.

O módulo de Weibull para resistência mecânica das juntas brasadas com a liga de adição Ticusil ficou entre 3,5 e 4 e em geral os dados experimentais se ajustaram bem à curva de Weibull. O fato do módulo de Weibull ter sido em média menor para as brasagens executadas com Ticusil pode ser explicada pela presença constante da fase 4, que tende a aumentar a dispersão e reduzir a resistência mecânica da junta.

A fratura das juntas brasadas com as duas ligas de adição estudadas ocorre na interface, apresentando pequenas regiões na superfície de fratura com a presença da alumina. Provavelmente as trincas responsáveis pela fratura foram nucleadas na região de tensão trativa máxima (superfície) em algum ponto de concentração de tensões, propagando-se através da camada de reação, podendo inclusive passar pela cerâmica em função da existência de defeitos na região superficial da alumina. A micrografia da superfície de fratura de uma junta brasada sob a condição B1, é apresentada na Figura 42, evidenciando a existência de trincas na camada de reação, identificada através da análise química por espectroscopia de energia dispersiva.



**Figura 42: Camada de reação na superfície de fratura de junta brasada a 855 °C por 15 min com Ticusil.**

### **8.3 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS JUNTAS Fe-Ni-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

A análise visual das juntas metal/cerâmica brasadas com a ligas Incusil ABA e Ticusil não revelou a presença de trincas superficiais na cerâmica ou macro defeitos na junta, que poderiam ter surgido como consequência da diferença no coeficiente de expansão térmica entre a cerâmica e o metal. Observou-se através da aparência da superfície do metal na região próxima à junta, que a liga de adição infiltrou parcialmente nos poros comunicantes do metal, fato que aparentemente não comprometeu a qualidade da junta brasada. Estudos sobre a brasagem de materiais sinterizados mostram que o nível de porosidade (em torno de 10%) da liga Fe-28Ni-18Co estudada não representa um fator limitante no processo [65].

O estudo por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da junta metal/cerâmica brasada na condição A1 (Incusil ABA 720 °C/15 minutos), revelou que a mesma é constituída por três fases distintas. A fase em maior quantidade (fase 1) está distribuída de

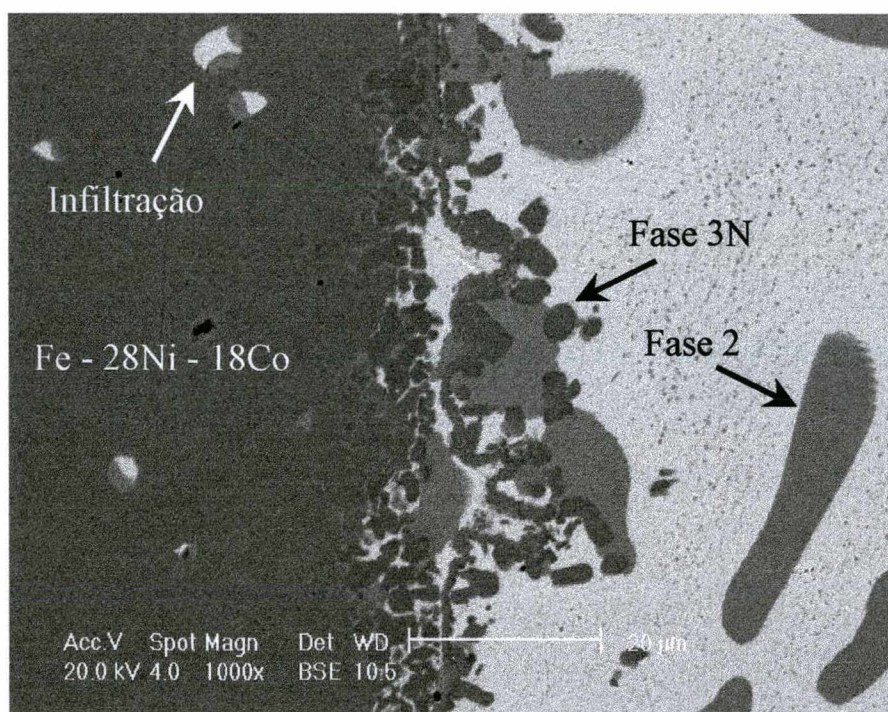


forma contínua em toda a microestrutura, tendo uma composição média de 84%Ag-11%In-5%Cu. A fase 2 é rica em Cu com cerca de 9%Ag, estando dispersa na fase contínua. A fase em menor quantidade foi denominada de fase 3N, sendo encontrada preferencialmente mais próxima do componente metálico da junta e em pequenas áreas, tendo uma composição média de 35%Ni-30%Cu-26%Ti-9%Ag. Observa-se também na microestrutura a presença de pequenos poros, principalmente na fase 1, assim como a infiltração da liga de adição nos poros comunicantes do componente metálico.

A análise da microestrutura da liga de adição Incusil ( Figura 33) associada ao diagrama ternário Ag-Cu-In [77] sugere que, sob condições de equilíbrio, a fase 1 pode ser formada, sendo esta na realidade uma matriz de Ag com pequenos precipitados de Cu. A fase 2 é também possivelmente uma solução Ag-Cu rica em Cu, conforme previsto pelo diagrama binário de equilíbrio [74]. A análise dos diagramas binários Cu-Ti e Ti-Ni [74] mostra que existe uma baixa solubilidade entre estes elementos e a presença de diversos intermetálicos binários. Como o sistema Cu-Ni é isomorfo, pode-se supor que provavelmente a fase 3N é um composto intermetálico ternário (Ti-Ni-Cu). O fato da fase 3N ser encontrada preferencialmente no lado do componente metálico e a análise dos diagramas de equilíbrio para as temperaturas de brasagem empregadas indicam que a mesma pode ser resultado da dissolução do Ni do substrato metálico (Fe-28%Ni-18%Co) pela liga de adição no estado líquido, que no resfriamento forma a fase 3N. Do ponto de vista termodinâmico, é interessante perceber que a formação da fase 3N rica em Ti e Ni e a ausência da camada de reação formada por óxidos mistos contendo Ti, Cu e Al na interface liga de adição/cerâmica indica que o Ti foi totalmente consumido na formação da fase 3N, que provavelmente é mais estável que a camada de reação. É interessante ressaltar que na brasagem cerâmica/cerâmica executada em condições similares, observou-se a presença da camada de reação nas duas interfaces cerâmica/liga de adição, o que reforça a suposição de que a

fase 3N é mais estável que a camada de reação, consumindo praticamente todo o titânio disponível na liga de adição.

A microestrutura da junta metal/cerâmica brasada na condição A2 (720 °C/30 minutos) mostra a presença das mesmas fases 1, 2 e 3N obtidas na condição A1. O efeito do tempo de brasagem na microestrutura pode ser avaliado através da mudança composicional observada na fase 3N, que ganhou pequenos teores de Fe e Co. Na Figura 43 é apresentada a microestrutura da junta brasada na condição A2, sendo possível perceber a presença das fases 1, 2, e 3N, além de uma certa porosidade na fase 1 da liga e a infiltração no componente metálico da junta.



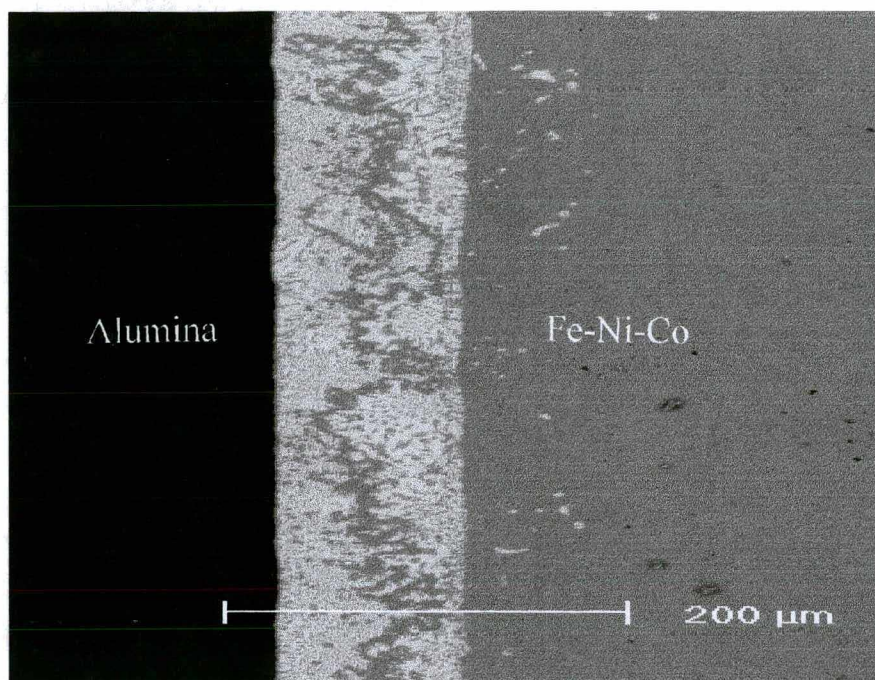
**Figura 43: Microestrutura da junta metal/cerâmica brasada a 720 °C por 30 minutos utilizando a liga Incusil ABA.**

O aumento na temperatura de brasagem (750 °C-Incusil ABA) não provocou alterações na microestrutura da junta, tendo sido observadas as mesmas fases já descritas para as brasagens executadas a 720 °C. A fase 3N, conforme esperado, continuou a apresentar um teor médio de 2% de Fe e 2% de Co. Em todas as brasagens executadas com a liga Incusil ABA não

se detectou a presença da camada de reação na superfície da cerâmica, entretanto, conseguiu-se produzir uma junta sem defeitos evidenciando que a liga de adição conseguiu molhar a superfície cerâmica. Além da possibilidade já mencionada de se ter uma camada de reação não detectável por microscopia eletrônica de varredura, é plausível supor que o In que está em solução com a Ag na fase 1, possa ter atuado na superfície cerâmica no sentido de permitir a molhabilidade.

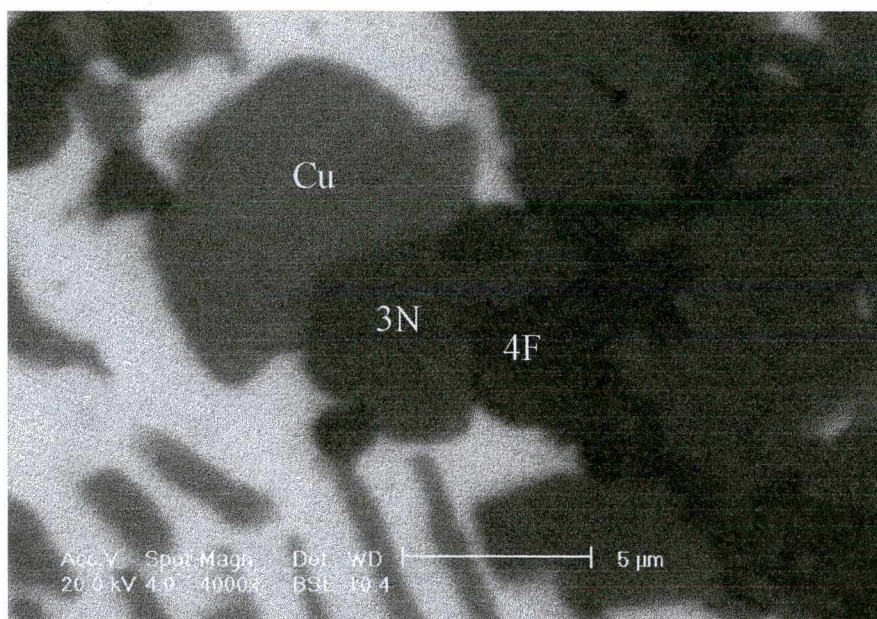
As juntas metal/cerâmica brasadas com a liga de adição Ticusil apresentaram a camada de reação em todas as condições estudadas, assim como uma pequena infiltração da liga de adição nos poros comunicantes do metal (Fe-Ni-Co). A microestrutura da junta brasada na condição B1 (855 °C/15 minutos) é formada pela camada de reação contendo altos teores de Ti (36%), Cu (17%), Fe (15%), Ni (13%) e Ag (10%), além de Co, Al e O e por quatro fases distintas. A fase 1 é contínua na microestrutura, sendo formada por 96%Ag-4%Cu. As demais fases estão arrançadas preferencialmente na região central da junta, conforme pode ser visto na micrografia apresentada na Figura 44.

A denominada fase 2 da microestrutura da junta brasada na condição B1 é formada por 76%Cu-12%Ag-4%Ni com pequenos teores de Fe, Ti, Co e O, estando inserida na fase majoritária 1. A terceira fase é denominada de fase 3N, tendo composição média 48%Ni-20%Ti-10%Fe-9%Cu-8%Co além de Ag e O em baixa concentração. Finalmente, a fase rica em ferro (4F) também está inserida na fase matriz, tendo composição média 48%Fe-25%Ti-11%Ni-8%Co, com o balanço de Ag, Cu e O. Em relação às brasagens metal/cerâmica executadas com a liga Incusil, observa-se a presença de uma nova fase rica em Fe. Teores de Fe, Ni e Co também foram detectados em praticamente todas as fases encontradas, inclusive na camada de reação.



**Figura 44: Característica geral da microestrutura da junta metal/cerâmica brasada a 855 °C por 15 minutos com a liga Ticusil.**

O aumento da temperatura e do tempo de brasagem não evidenciou modificações na composição das fases formadas na condição B1 (855 °C/ 15 minutos). Observou-se apenas que a partir da condição B2 (855 °C/30 minutos) a fase 4F deixou de ter uma característica puntiforme. A fase rica em Fe foi detectada em juntas metal/cerâmica brasadas com a liga Cusil, utilizando ativação da superfície cerâmica pelo processo  $TiH_2$  [17]. É interessante frisar que ainda não foi mencionado na literatura a presença da fase rica em níquel (3N), assim como a sua coexistência com a fase rica em ferro (4F), nas juntas brasadas sob as mesmas condições. Na Figura 45 é apresentada a micrografia de uma junta metal/cerâmica brasada na condição D2 (885 °C/30 minutos), evidenciando a presença das fases 2, 3N e 4F.



**Figura 45: Microestrutura de junta metal/cerâmica brasada a 885 °C por 30 minutos utilizando a liga Ticusil.**

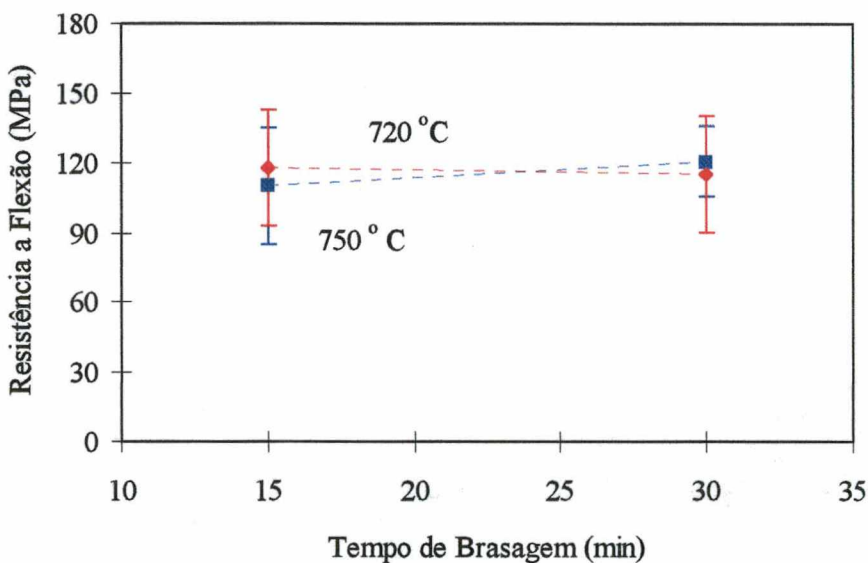
A presença de Fe, Ni e Co em todas as fases encontradas nas brasagens executadas com a liga de adição Ticusil pode ser explicada pela temperatura de brasagem mais elevada que a empregada com a liga Incusil ABA, permitindo assim uma ativação mais efetiva do processo de difusão dos elementos do componente metálico (Fe-Ni-Co) na liga de brasagem no estado líquido. A alta temperatura de brasagem associada com a solubilidade do Fe na liga Ti-Cu no estado líquido também pode explicar a presença da fase rica em ferro (4F), formada durante a etapa de solidificação da liga de adição. Do ponto de vista termodinâmico, é interessante frisar que as fases 4F e 3N consomem quantidades relativamente altas de Ti da liga de adição, resultando na formação de uma camada de reação com espessura inferior à observada na brasagem cerâmica/cerâmica executada sob as mesmas condições.

Em suma, as brasagens Fe-Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> executadas com a liga de adição Incusil não apresentaram a camada de reação na superfície cerâmica. Entretanto a presença da fase rica em níquel na região central da interface pode atuar no sentido de reduzir a resistência mecânica da união. A camada de reação foi detectada em todas as uniões brasadas com a liga de adição

Ticusil, além de uma fase com alto teor de ferro coexistindo com a fase rica em níquel em toda a interface.

#### 8.4 - COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS JUNTAS Fe-Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A avaliação da resistência mecânica das juntas Fe-Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revelou uma dispersão nos dados superior à observada nas juntas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> além de uma resistência média mais baixa. A maior dispersão e o menor valor médio da resistência, pode ser inicialmente atribuída à maior magnitude nas tensões térmicas residuais. Na Figura 46 é mostrado graficamente os valores da resistência mecânica para as juntas brasadas com a ligas de adição Incusil. Apesar da grande dispersão nos dados de resistência, é possível se extrair conclusões qualitativas acerca da tendência de comportamento das uniões, através do seu relacionamento com a microestrutura interfacial.

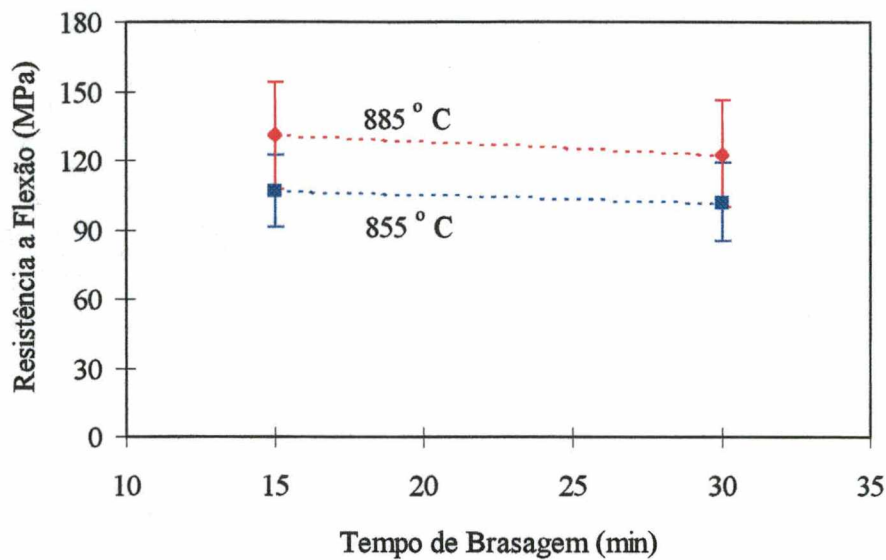


**Figura 46: Resistência mecânica das juntas Fe-Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> brasadas com Incusil ABA.**

As juntas brasadas com a liga Incusil ABA apresentaram basicamente o mesmo nível de resistência mecânica, não sendo possível detectar uma condição de máximo ou de

mínimo. A microestrutura destas juntas são similares, diferindo apenas no teor relativo das fases encontradas. Seu baixo valor da resistência pode ser explicado também pela ausência de uma camada de reação detectável pelas técnicas empregadas. No caso das juntas brasadas nas condições C1 e C2, o aumento na dispersão pode ser justificado pelo surgimento da fase 3N, que contribui com a formação de pontos de concentração de tensões.

As juntas brasadas com a liga de adição Ticusil apresentam a camada de reação, a fase 3N rica em níquel e uma outra denominada de 4F com alto teor de Fe em todas as condições estudadas. Nas brasagens executadas nas condições B1 e B2, a existência da camada de reação deve contribuir aumentando a resistência mecânica, entretanto, isto não é suficiente para neutralizar o efeito das fases contendo Ni e Ti (3N) e Fe e Ti (4F) dispersas na microestrutura, que provavelmente aumentam o nível de concentração de tensões fragilizando a união. O máximo de resistência observado para a condição D1 (Figura 47) pode ser explicado pela uniformidade da camada de reação, que pode também ter atingido sua condição ideal, efeito que sobrepôs o aumento do teor das fases 3N e 4F. A dispersão nos dados não permite concluir que houve realmente uma queda no valor da resistência mecânica para a condição D2, entretanto esta tendência de redução pode ser explicada pelo crescimento do teor das fases 3N e 4F localizadas aproximadamente na região central da microestrutura interfacial. Observa-se que as uniões brasadas a 885 °C (15 e 30 minutos) apresentam uma resistência média superior às brasadas a 855 °C.



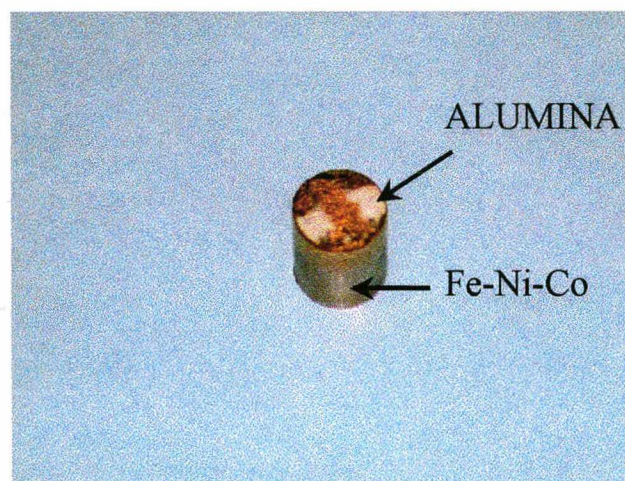
**Figura 47: Resistência mecânica das uniões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$  brasadas com Ticusil.**

A aplicação da teoria de Weibull aos dados de resistência mecânica das juntas comprovou sua elevada dispersão, sendo que o módulo de Weibull variou entre 2,4 e 3,5. A linearização dos dados experimentais pela função de Weibull resultou em um coeficiente de correlação em torno de 0,92, o que pode ser considerado baixo. Uma possível explicação para estes valores pode ser baseada no real acentuamento da dispersão em virtude das tensões térmicas residuais que necessitaria de um maior número de corpos de prova para um modelamento mais adequado.

Na execução dos ensaios de flexão, os corpos de prova que apresentaram a fratura totalmente no material cerâmico longe da região da junta foram descartados, assim como aqueles ensaios em que comprovadamente os corpos de prova foram mal posicionados no dispositivo de flexão. Apesar disto, deve ser levado em consideração na análise da dispersão, os erros cometidos durante a execução dos ensaios relacionados ao dispositivo de flexão e as próprias características dos corpos de prova, como pequenos desalinhamentos entre o metal e a cerâmica não detectados, assim como defeitos superficiais presentes no material cerâmico.



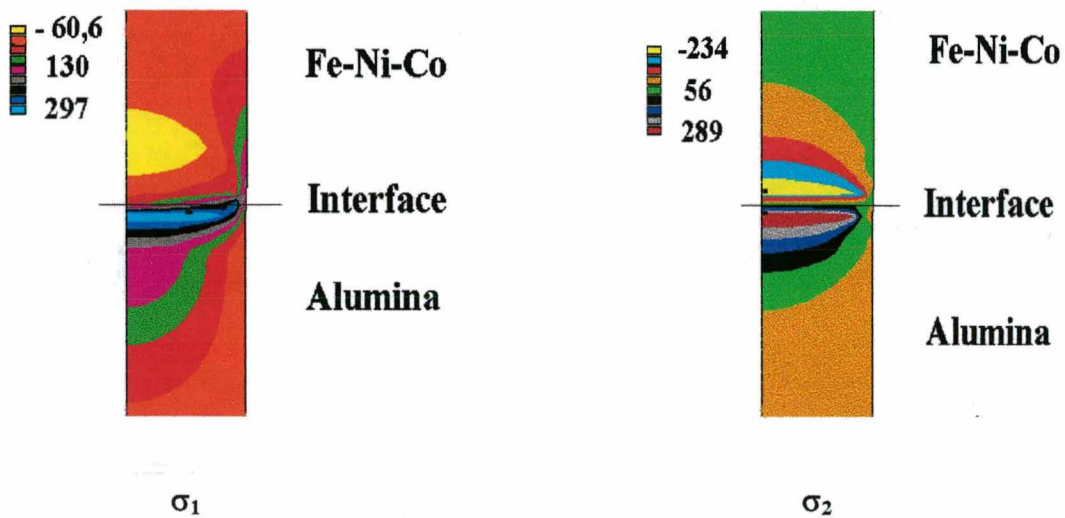
A avaliação da superfície de fratura das juntas Fe-Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  após os ensaios de flexão mostrou uma alternância entre regiões metálicas e áreas de alumina, indicando também que provavelmente a fratura tenha ocorrido através da propagação de trincas preferencialmente na região das fases 3N e 4F, podendo passar também pelo material cerâmico. Na Figura 48, observa-se uma fratura no componente metálico da união.



**Figura 48: Fratura de união Fe-Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

Conforme já discutido, as tensões térmicas residuais afetam tanto a dispersão da resistência como o próprio valor da resistência, sendo interessante portanto obter-se uma estimativa de sua magnitude. Apesar das juntas terem sido brasadas com uma liga produzida por metalurgia do pó com o coeficiente de expansão térmica o mais próximo possível ao da alumina, minimizando portanto a formação de tensões residuais, estas existem e podem alterar o comportamento mecânico da união. Na Figura 49 é apresentado um mapeamento das tensões principais  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  em uma união Fe-28Ni-18Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . É interessante frisar que se utilizou os valores do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson da liga com composição similar, produzida por metalurgia convencional (Kovar - completamente densa), o que não compromete a

confiabilidade dos resultados, já que os poros atuam no material no sentido de reduzir seu módulo de elasticidade. O comportamento dilatométrico foi o determinado para a liga sinterizada, evidenciando desta forma a influência do coeficiente de expansão térmica nas tensões residuais. Outra restrição do método é que os efeitos da interface e da camada de reação não foram levados em consideração no modelamento. Os diagramas da Figura 49 representam a distribuição de tensões no plano central da união. A extremidade esquerda do plano se refere ao centro da união, e a direita a superfície livre.



**Figura 49: Tensões térmicas residuais (MPa) calculada por MEF para união Fe-Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

A análise da figura mostra que a máxima tensão trativa residual é encontrada na cerâmica na proximidade da interface, surgindo portanto em uma região onde é maior a possibilidade de propagação de trincas. As tensões trativas que ocorrem na superfície metálica são de menor magnitude que a encontrada na cerâmica, estando inclusive bem abaixo do valor da tensão de escoamento do material. Tensões compressivas são observadas no componente metálico e no cerâmico em regiões longe da interface. Um estudo comparativo entre as tensões residuais das ligas produzidas por metalurgia do pó e a Kovar comercial, mostrou que o nível das tensões trativas no material cerâmico é superior a encontrada para a liga sinterizada. A

distribuição de  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  na superfície da alumina, explica também porque a fratura em alguns casos ocorre em regiões da cerâmica. Estes resultados mostram a viabilidade técnica do uso das juntas metal/cerâmica em que o componente metálico é produzido por metalurgia do pó.

## 9 - CONCLUSÕES

Experimentos com ligas a base de Fe-Ni-Co foram executados visando-se produzir por metalurgia do pó uma liga com coeficiente de expansão térmica adequado à brasagem com alumina. Dentro deste contexto, variou-se a composição e a distribuição granulométrica do pó de ferro, investigando-se sua influência na microestrutura e no comportamento dilatométrico do material. Uniões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe-Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram produzidas por brasagem em alto-vácuo para se investigar a influência da liga de adição, da temperatura e do tempo de brasagem na microestrutura da interface e sua relação com as propriedades mecânicas da união. As seguintes conclusões podem ser extraídas dos resultados obtidos neste trabalho.

### *Quanto à sinterização de ligas com baixo coeficiente de expansão térmica:*

- 1-) O coeficiente de expansão térmica pode ser ajustado através da composição e do controle na distribuição de tamanho de partículas dos pós elementares. Um comportamento dilatométrico adequado à brasagem com alumina foi obtido para a liga Fe-28Ni-18Co (% peso), produzida por metalurgia do pó a partir de pós elementares. O comportamento de expansão desta liga foi mais adequado para esta aplicação que o da liga Kovar.
- 2-) As ligas Fe-Ni-Co produzidas a partir de pós elementares apresentou uma microestrutura não-homogênea, o que favorece seu comportamento dilatométrico.
- 3-) As partículas de ferro de maior diâmetro influenciam o processo de homogeneização da liga, influenciando na formação das fases ferríticas e austeníticas.

*Quanto às uniões cerâmica/cerâmica :*

- 1-) A formação da camada de reação nas juntas brasadas com a liga de adição Incusil ocorre a temperaturas iguais ou superiores a 720 °C e um tempo de brasagem mínimo de 15 min.
- 2-) A microestrutura das juntas brasadas com a liga Incusil é formada basicamente por uma fase rica em Ag, uma segunda fase rica em Cu e uma fase contendo Ti.
- 3-) O aumento da temperatura e do tempo de brasagem satura a camada de reação e faz surgir uma fase óxida puntiforme.
- 4-) A presença da camada de reação foi detectada em todas as brasagens executadas com a liga de adição Ticusil. Observa-se também em alguns pontos uma microestrutura característica de solidificação eutética.
- 5-) O aumento da temperatura e do tempo de brasagem provoca um aumento na espessura da camada de reação, provocando o surgimento de uma fase óxida distribuída em toda a microestrutura.
- 6-) A camada de reação altera significativamente a resistência mecânica da união. A sua ausência resulta em baixos valores de resistência mecânica.
- 7-) A presença de fases frágeis resultantes da saturação da camada de reação reduzem a resistência mecânica da união.
- 8-) A teoria estatística de Weibull, aplicada na caracterização mecânica das uniões, resultou em um módulo de Weibull entre 3,5 e 5. Os dados experimentais se ajustaram relativamente bem à função de Weibull.
- 9-) Existem condições distintas de brasagem para as ligas Ticusil e Incusil que maximizam os valores da resistência mecânica das uniões (170MPa).

*Quanto às uniões Fe-Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:*

1-) Nas uniões Fe-Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> brasadas com a liga de adição Incusil não se detectou a presença de camadas de reação. Todas as uniões brasadas com a liga Ticusil foram caracterizadas pela presença de camadas de reação.

2-) Detectou-se nas uniões brasadas com a liga Incusil a presença de uma fase puntiforme rica em Ni e Ti distribuída na região central da interface, provavelmente resultante da dissolução do Ni do substrato metálico pela liga de adição.

3-) Nas uniões brasadas com a liga de adição Ticusil, encontrou-se além da fase rica em Ni, observada nas junções brasadas com a Incusil, uma fase puntiforme rica em Fe e Ti.

4-) A resistência mecânica das juntas apresentou uma elevada dispersão, que pode ser explicada pelo nível das tensões térmicas residuais, concentração de tensão proveniente das fases 3N e 4F na região central da microestrutura da interface, e por fontes de erros inerentes ao ensaio mecânico.

5-) A teoria de Weibull foi aplicada aos dados de resistência mecânica, encontrando-se um módulo que variou entre 2,4 e 3,5. A linearização dos dados experimentais, mostrou um coeficiente de correlação baixo, que pode ser explicado pela elevada dispersão proveniente das tensões térmicas residuais.

6-) As tensões residuais nas uniões Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-Ni-Co utilizando o componente sinterizado, foram inferiores às calculadas para as uniões com a liga Kovar comercial.

## RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho revelou pontos interessantes acerca da produção e da microestrutura de uniões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ , evidenciando também alguns aspectos que precisam ser investigados de forma mais específica.

- 1-) Utilização de técnicas de análise mais precisas para investigar as uniões  $\text{Fe-Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  brasadas com a liga Incusil, objetivando se detectar a real existência de uma camada de reação, afim de determinar-se quais os mecanismos atuantes.
- 2-) Caracterização com maior precisão as fases com níquel e ferro encontradas nas uniões  $\text{Fe-Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  brasadas com as ligas Incusil e Ticusil, com o intuito de se conhecer seu mecanismo de formação.
- 3-) Estudo dos processos de metalização (mecânico,  $\text{TiH}_2$ , magnetron sputtering) da superfície cerâmica com Ti, visando utilizar ligas de adição sem a presença do metal ativo, afim de reduzir o custo de produção das uniões.
- 4-) Determinação experimental (frequência de ressonância) do módulo de elasticidade das ligas  $\text{Fe-Ni-Co}$  sinterizadas, fornecendo uma avaliação mais precisa das tensões residuais em juntas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Engineered Materials Handbook. *Ceramics and Glasses*. ASM International - Vol. 4.
- [2] - KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. AND UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*, 2ª edição, John Wiley & Sons, 1976.
- [3] - RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering* Second Edition.
- [4] - DAVIDGE, R. W. *Mechanical behaviour of ceramics*. Cambridge University Press, 1979.
- [5] - REED, J. S. *Principles of ceramics processing* 2ª Edição, John Wiley & Sons, 1995.
- [6] - SUGANUMA, K. Reliability in ceramic/Metal joining. Materials Research Society symp. proc. Vol. 314, pp. 51 - 60, 1993.
- [7] - TILLMANN, W., LUGSCHEIDER, E., XU, R., INDACOCHEA, J. E. Kinetic and microstrutural aspects of the reaction layer at ceramic/metal braze joints **Journal of Materials Science**, vol. 31, pp. 445 - 452, Jan. 1996.
- [8] - SUGANUMA K. Review - Recent advances in joining technology of ceramics to metals. **ISIJ International**, Vol. 30, Nº 12, pp. 1046-1058, 1990.
- [9] - WESTERHEIDE, R., DRÜSEDAU, K. A., HOLLSTEIN, T., SCHWSICKERT, T. E ZIPSE, H. Advances in characterisation of machined green compacts. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 17, pp. 467-472, 1997.
- [10] - KLOCKE, F. Modern approaches for the production of ceramic components. **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 17, pp. 457-465, 1997.
- [11] - ZORZI, J. E. **Conformação de cerâmicas de alta tecnologia com formas complexas**. Dissertação de mestrado, PPGEMM - UFRGS, 1996.



- [12] - HADIAN, ALI MOHAMMAD AND DREW, ROBIN A. L. Strength and microstructure of silicon nitride ceramics brazed with Nickel-Chromium-Silicon alloys. **Journal of American Ceramic society**, Vol. 79, Nº 3 pp. 659-665, 1996.
- [13] - LUGSCHEIDER, E., TILLMANN, W. Methods for Brazing ceramic and metal-ceramic Joints. **Materials & Manufacturing Processes**, Vol. 8, Nº 2, pp. 219-238, 1993.
- [14] - MARTINELLI, A. E. **Diffusion bonding of silicon carbide and silicon nitride to molybdenum**. Tese doutoramento, McGill University, 1996.
- [15] - JOHN, R., JONES, S. The economic relevance of materials joining technology. **Welding in the World**, Vol. 35, Nº 4, pp. 207-213, 1995.
- [16] - BAGNATO, O. R. **Estudo de juntas metal-cerâmica brasadas com metal ativo para aplicações em ultra-alto vácuo**. Dissertação de mestrado, Unicamp, 1992.
- [17] - MARTINELLI, J. R., BASTOS JR., A. C., PASCHOLATI, P. R., TAKAHASHI, J. E WULFHORST, A. Propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de juntas cerâmica-metal obtidas pelo processo TiH<sub>2</sub>. 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais, pp. 991-996. Junho/1995.
- [18] - AMERICAN WELDING SOCIETY. **Welding Handbook** . 7ª Ed. Vol. 2, 1978.
- [19] - MORET, F. AND EUSTATHOPOULOS, N. Ceramic to metal direct brazing. **Journal de Physique IV**. Vol. 3, pp. 1043-1052, 1993.
- [20] - LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTON. MCT-CNPq. Folheto explicativo, 1997.
- [21] - MIZUHARA, H., HUEBEL, E. E OYAMA, T. High-reliability joining of ceramic to metal. **Ceramic Bulletin**, Vol. 68, Nº 9, 1989.

- [22] - HOWE, J. A. Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 1  
Chemical bonding, chemical reaction, and interfacial structure. **International  
Materials Reviews**, Vol. 38, N<sup>o</sup> 5, pp. 233-256, 1993.
- [23] - BING, K., EIGENMANN, B., SCHOLTES, B. AND MACHERAUCH, E. Brazing  
residual stresses in components of different metallic materials. **Materials Science and  
Engineering**, A174, pp. 95-101, 1994.
- [24]- EVANS, A. G., LU, M. C. , SCHMAUDER, S. AND RÜHLE, M. Some aspects of the  
mechanical strength of ceramic bonded systems. **Acta Metallurg.** Vol. 34 N<sup>o</sup> 8, pp.  
1643 - 1655, 1986.
- [25] - KLOMP, J. T. AND WITH, G. De. Strong metal-ceramic joints. **Materials &  
Manufacturing Processes** Vol. 8, N<sup>o</sup> 2, pp. 129-157, 1993.
- [26] - ELSSNER, G. , PETZOW, G. Review - Metal/ceramic joining. **ISIJ International**, Vol.  
30, N<sup>o</sup> 12, pp. 1011-1032, 1990.
- [27] - CAWLEY, D. J. Introduction to ceramic-metal joining. **Metal-Ceramic Joining**. Edited  
by P. Kumar and V. A. Greenhut - The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 3-  
11, 1991.
- [28] - TAKAMA, K., SASAKI, S., SHIMIZU, S., KAMIYA, N. Design and evaluation of  
silicon nitride turbocharger rotors. **Journal of Engineering for Gas Turbines and  
Power**, vol. 115, pp. 17-22, 1993.
- [29] - ITOH, T., KIMURA, H. Status of the automotive ceramic gas turbine development  
program. **Journal of Engineering for gas turbines and power**. Vol. 115, pp. 42-50,  
1993.

- [30] - KATANO, Y., ANDO, M., ITOH, T., SASAKI, M. Application of ceramics to turbocharger rotors for passenger cars. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**. Vol. 115, pp. 9-15, 1993.
- [31] - KAWASE, H., KATO, K., MATSUHISA, T., MIZUNO, T. Development of ceramic turbocharger rotors for high-temperature use. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, Vol. 115, pp. 23-29, 1993.
- [32] - VALENTIN, G., VLADIMIR, N. Hyperfine structure and properties of new invar alloy Fe-NiO<sub>C</sub> at low temperatures. **Institute for Metal Physics, Cryogenics**. vol. 34, pp. 485-488, 1994.
- [33] - AKSELSSEN, O. M., Review - Advances in brazing of ceramics. **Journal of Materials Science**, Vol. 27, pp. 1989-2000, 1992.
- [34] - CLAUSEN, B. AND THORSEN, K. A. Joining of iron based P/M components by brazing and diffusion bonding. **International Journal Joining Materials**, Vol. 5, N<sup>o</sup> 4, pp. 152-156, 1993.
- [35] - HAMILL, J. A. JR. P/M joining processes, materials and techniques. **The International Journal of Powder Metallurgy**, vol. 27, N<sup>o</sup> 4, pp. 363 - 372, 1991.
- [36] - VAN DER SLUIS, H. H. Active brazing of technical ceramics. In: **High Temperature Brazing and Diffusion Welding**. Anais. Germany, pp. 68-72, 1992.
- [37] - BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **Guide to brazing**. Part 2 Brazing, BS 1723, 1986.
- [38] - SCHWARTZ, M. M. **Brazing**, ASM International, 1995.
- [39] - CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R., OLSON, D. L. A thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces. **Metallurgical Transactions B**, Vol. 23(B), pp. 215-222, 1992.

- [40] - HADIAN, A. M. **Joining of silicon nitride-to-silicon nitride and to molybdenum for high-temperature applications**. Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canada, 1993.
- [41] - NOGI, K., OISHI, K., OGINO, K. Wettability of solid oxides by liquid pure metals. **Materials Transactions**, Vol. 30, N<sup>o</sup> 2, pp. 137-145, 1989.
- [42] - CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R., OLSON, D. L. Kinetics of interlayer formation on polycrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/copper-titanium alloy interface. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 25<sup>A</sup>, pp. 2083-2090, 1994.
- [43] - MOORHEAD, A. J., KEATING, H. Direct brazing of ceramics for advanced heavy-duty Diesels. **Welding Journal**, N<sup>o</sup> 65. pp. 17 -31, oct. 1986.
- [44] - BALDWIN, M. D., CHIDAMBARAM, P. R. AND EDWARDS, G. R. Spreading and Interlayer formation at the copper-copper oxide/polycrystalline alumina interface. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol. 25<sup>A</sup>, pp. 2497-2506, 1994.
- [45] - INTRATER, J. Review of some processes for ceramic-to-metal joining. **Materials & Manufacturing Processes**, vol. 8, N<sup>o</sup> 3 , pp. 353-373, 1993.
- [46] - NICHOLAS, M. G., MORTIMER, D. A. Ceramic/metal joining for structural applications. **Materials Science and Technology**. pp. 658-665, 1985.
- [47] - NICHOLAS, M. G., VALENTINE, T. M., WAITE, M. J. The wetting of alumina by copper alloyed with titanium and other elements. **Journal of Materials Science** 15, pp. 2197-2206, 1980.
- [48] - WESGO, Inc. Brazing Alloy, **Catálogo de ligas com metal ativo**, CA, 1994.
- [49] - PAK, J. J., SANTELLA, M. L., FRUEHAN, R. J. Thermodynamics of Ti in Ag-Cu alloys. **Metallurgical Transactions B**, Vol. 21B, pp. 349-355, 1990.

- [50] - KELKAR, G. P., SPEAR, K. E., CARIM, A. H. Thermodynamic evaluation of reaction products and layering in brazed alumina joints. **Journal of Materials Research**, Vol. 9, N° 9, pp. 2244-2250, sept. 1994.
- [51] - SUENAGA, S., NAKAHASHI, M., MARUYAMA, M., FUKASAWA, T. Interfacial reactions between sapphire and silver-copper-titanium thin film filler metal. **Journal of the American Ceramic Society**, 80[2], pp. 439-444, 1997.
- [52] - HOWE, J. A. Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 2 Interface fracture behaviour and property measurement. **International Materials Reviews**, Vol. 38, N° 5, pp.257-271, 1993.
- [53] - HOAGLAND, R. G., MARSCHALL, C. W., DUCKWORTH. Reduction of errors in ceramic bend tests. In. 76<sup>th</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society, N° 8 B-74, pp. 189-192, 1974.
- [54] - EVANS, A. G., DALGLEISH, B. J. The fracture resistance of metal-ceramic interfaces. **Materials Science and Engineering**, A162, pp. 1-13, 1993.
- [55] - SELVERIAN, J. H., O'NEIL, D. AND KANG, S. Ceramic-to-metal Joints: Part I - Joint design. **American Ceramic Society Bulletin**, Vol. 71, N° 9, pp. 1403-1409, 1992.
- [56] - SMITH, D. F., SMITH, J. S. A history of controlled, low thermal expansion superalloys. **Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys**. Anais, The minerals,metals & Materials Society,pp. 253-272, 1990.
- [57] - SCOTT, H. Expansion properties of low-expansion Fe - Ni - Co alloys Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, vol. 89, pp. 506-537, 1930.

- [58] - JOHNSON, D. D., PINSKI, F. J., GYÖRFFY, B. L., STOCKS, G. M. NiFe invar alloys: Theoretical insights into the underlying mechanisms responsible for their physical properties. In *Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys*. Anais, pp. 3 -24. The minerals,metals & Materials Society, 1990.
- [59] - HARNER, LESLIE L. Selecting Controlled Expansion Alloys. **Advanced Materials & Processes**, Vol. 146, Nº 4, pp. 19-22, Out. /94.
- [60] - BOSE, A. Powder injection molding of invar 36 alloy. In *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. Anais, Editado por Chaman Lall and Albert J. Neupaver, Vol. 5, p. 3-10, 1996.
- [61] - FRANTZ, EARL L. Low-Expansion Alloys. **Metals Handbook**, V2, 10<sup>th</sup> Ed. ASM International , 1990.
- [62] - Battelle Memorial Institute. *Cobalt monograph*. Editado pelo Centre D'Information du cobalt, 1960.
- [63] - CHANG, Y. G., ROSOF, B. H. Development of a process for making an iron-nickel-cobalt controlled expansion alloy from elemental powders by metal injection molding. In: *Advances in powder Metallurgy & Particulate Materials*. Anais, Editado por Chaman Lall and Albert J. Neupaver, Vol. 4, pp. 125-136, 1994.
- [64] - LIN, S-Y; PRUCHER, T. Effects of Density, chemical composition, processing condition, and temperature on the coefficient of thermal expansion of powder metallurgy. **Advances and Powder Metallurgy and Particulate Material**. Vol. 7 pp. 391 - 401 - 1994.
- [65] - NASCIMENTO, R. M., BUSCHINELLI, A. J. A., KLEIN, A. N., MARTINELLI, A. E. Brazing sintering materials. In: *First International Latin-American Conference on Powder Technology*. Anais. Águas de Lindoia, SP, 1997.

- [66] - BOSCHI, A. O., MARUYAMA, N. H. E SANTOS, L. A. Efeito do teor de ligante e da pressão de compactação sobre a microestrutura da alumina antes e após a sinterização. In: 50<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM. Anais. pp. 551-262, Aguas de São Pedro, SP, 1995.
- [67] - KÜHN A., I. **Homogeneização de compactados de misturas de pós: Estudo da cinética, modelação e determinação experimental.** Tese de Doutorado, UFSC, 1992.
- [68] - THÜMLER, F., OBERACKER, R. *An introduction to powder metallurgy.* The Institute of Materials, 1993.
- [69] - BUDKA, P. Z., VIERTL, J. R. M., THAMBOO, S. V. Meteorites and the iron-nickel phase diagram. **Advanced Materials & Processes**, Vol. 7, pp. 27-30, 1996.
- [70] - RUSSELL, K. C. Theoretical analysis of phase transformation in Fe-ni Invar - Type Alloys. *Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys.* Anais, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 25-46, 1990.
- [71] - NAKAMURA, M., TSUYA, K., Effect of heat treatment on structure and mechanical properties of sintered Fe-Ni alloys. **Powder Metallurgy**, Vol. 26, Nº 3, pp. 149 -154, 1983.
- [72] - WIEDENMANN, A., WAGNER, W., WOLLENBERGER, H. Metastability of Fe-34at.% Ni above 600 °C. In: *Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys.* Anais. The minerals, metals & Materials Society, pp. 47-49, 1990.
- [73] - MOCELLIN, A., DESNOUES, M. Final stage homogenization in sintered Fe-Ni alloys: Metallographic analysis of martensite. *Proc. P/M conf.* , pp. 153-169, 1974.

- [74] - HANSEN, M., ANDERKO, K. *Constitution of binary alloys*. Mc Graw hill, New York, 1958.
- [75] - HWANG, K. S. E SHIAU, M. Y. Effects of nickel on the sintering behavior of Fe-Ni compacts made from composite and elemental powders. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Vol. 27B, pp. 203-211, 1996.
- [76] - ZHANG, H., GERMAN, R.M. The role of nickel in iron powder injection molding. **The International Journal of Powder Metallurgy**, Vol. 27, N<sup>o</sup> 3, pp. 249-254, 1991.
- [77] - PETZOW, G., EFFENBERG, G. *Ternary alloys: A comprehensive compedium of evaluated constitucional data and phase diagrams*. VHC, New York, 1988.