

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**METALIZAÇÃO MECÂNICA DE Al_2O_3 PARA BRASAGEM
METAL/CERÂMICA**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO

FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 2001.

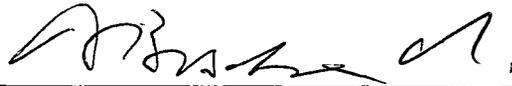
**METALIZAÇÃO MECÂNICA DE Al_2O_3 PARA BRASAGEM
METAL/CERÂMICA**

RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO

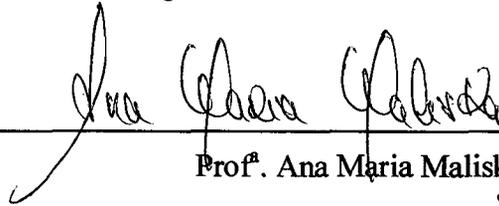
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

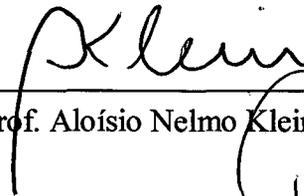


Prof. Augusto José de Almeida Buschinelli, Dr.-Ing.
Orientador



Prof.ª Ana Maria Maliska, Dr. Eng. Mec.
Sub-Coordenador

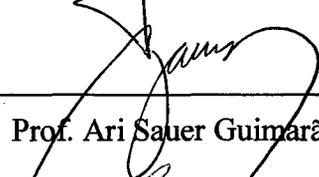
BANCA EXAMINADORA:



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



Prof. Antonio Eduardo Martinelli, Ph.D. (UFRN) - Relator



Prof. Ari Sauer Guimarães, Dr. Eng. (UFRJ)



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



Prof. Carlos Enrique Niño Borhórquez, Dr. Eng. Mec. (UFSC)

Ao meu filho André Eduardo,
minha esposa Jennys,
meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Augusto José de Almeida Buschinelli pela dedicada orientação, apoio, confiança, paciência e amizade.

Ao Prof. Antonio Eduardo Martinelli pelo incentivo ao tema de trabalho proposto, pelas valiosas discussões sobre uniões metal/cerâmica e participação na banca de exame de qualificação e na de avaliação deste trabalho.

Ao Prof. Aloisio Nelmo Klein pelo incentivo e confiança depositada em minha pessoa nestes quase 6 anos de Labmat e pela participação na banca de avaliação do trabalho.

Aos Profs. Ari Sauer Guimarães, Pedro A. N. Bernardini e Carlos Enrique Niño pela participação na banca de avaliação deste trabalho.

A D. Maria do Socorro Echude pela cuidadosa correção gramatical e ortográfica do texto.

Ao Prof. Erich Lugscheider (RWTH-Aachen) e ao Dr.-Ing. Josef Remmel (ZAT/FZ-Jülich) pela orientação deste trabalho na Alemanha. Ao Dr.-Ing. Rudolf Lison pelo tema de trabalho e pelo esforço para concretizar a minha ida para a Alemanha.

Ao amigo Egon Sigismund (ZAT/FZ) pelo total apoio técnico/experimental e por ter aberto todas as portas do Forschungszentrum Jülich e da Alemanha, contribuindo de forma fundamental para o sucesso do trabalho e para que a minha vida na Alemanha fosse excelente.

Aos amigos do ZAT-FZ Jülich e do IWW-RWTH-Aachen pelo apoio durante os 18 meses que fiquei desenvolvendo este trabalho na Alemanha.

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

A CAPES e ao DAAD pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1 -	INTRODUÇÃO.....	1
2 -	PROCESSOS DE UNIÃO.....	5
2.1 -	JUNÇÃO METAL/CERÂMICA.....	8
2.1.1-	Junção Mecânica.....	9
2.1.2 -	Junção Direta.....	11
2.1.3 -	Junção Indireta.....	13
3 -	BRASAGEM.....	16
3.1 -	MOLHAMENTO.....	18
3.1.1 -	Molhamento Não Reativo.....	19
3.1.2 -	Molhamento Reativo.....	22
3.1.2.1-	Molhamento de cerâmicas.....	26
3.1.3 -	Espalhamento.....	27
3.1.4 -	Trabalho de Adesão.....	28
3.2 -	BRASAGEM METAL/CERÂMICA.....	30
3.2.1 -	Brasagem Direta.....	30
3.2.2 -	Brasagem Indireta.....	31
3.3 -	FORMAÇÃO DA INTERFACE METAL/CERÂMICA.....	32
3.4 -	RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	35
3.4.1 -	Tensões Residuais.....	38
4 -	METALIZAÇÃO DE CERÂMICAS.....	42
4.1 -	TÉCNICAS DE METALIZAÇÃO PARA BRASAGEM.....	42
4.2 -	METALIZAÇÃO MECÂNICA.....	46
4.2.1 -	Oxidação do Revestimento de Ti.....	48
5 -	OBJETIVOS.....	50
6 -	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	52
6.1 -	MATERIAIS.....	52
6.2 -	ENSAIOS PRELIMINARES – SISTEMA FURADEIRA.....	55

6.3 - METALIZAÇÃO MECÂNICA – SISTEMA TORNO.....	57
6.3.1 - Alumina – Alsint99,7.....	59
6.3.2 - Alumina – AD-94.....	63
6.4 - MOLHAMENTO.....	64
6.5 - BRASAGEM.....	65
6.5.1 - Brasagem cilindro Alsint99,7/Metal.....	66
6.5.2 - Brasagem tubo AD-94/Cobre.....	69
6.6 - METALIZAÇÃO DE PLACAS CERÂMICAS.....	71
6.7 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS UNIÕES.....	71
6.8 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	72
6.9 - CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ESTANQUEIDADE.....	73
7 - RESULTADOS DA METALIZAÇÃO MECÂNICA.....	74
7.1 - SISTEMA FURADEIRA.....	74
7.2 - SISTEMA DE METALIZAÇÃO COM TORNO MECÂNICO.....	75
7.2.1 - Metalização de cilindros de alumina – Alsint99,7.....	75
7.2.2 - Técnica da dupla camada – Ti/Cu e Ti/Ni.....	86
7.2.3 - Metalização de tubos de alumina – AD-94.....	88
7.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	90
8 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES QUANTO A ESPESSURA, OXIDAÇÃO E MOLHAMENTO.....	94
8.1 - ESPESSURA DO FILME.....	94
8.2 - OXIDAÇÃO DO REVESTIMENTO.....	95
8.3 - MOLHAMENTO.....	96
9 - AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS UNIÕES METAL/CERÂMICA.....	99
9.1 - BRASAGEM DE Al_2O_3 METALIZADA COM Ti PURO.....	99
9.1.1 - Uniões Cu/ Al_2O_3 brasadas com a liga de adição Ag-Cu (VH-780).....	99
9.1.2 - Uniões Fe-Ni-Co/ Al_2O_3 brasadas com a liga de adição Ag-Cu (VH-780)....	103
9.1.3 - Uniões Cu/ Al_2O_3 brasadas com a liga de adição Ag-Cu-Pd (SCP-2).....	104

9.1.4 -	Uniões Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasadas com a liga de adição Ag-Cu-Pd (SCP-2).....	108
9.1.5 -	Uniões Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasadas com a liga de adição Au-Ni (VH-950).....	109
9.2 -	BRASAGEM DE Al₂O₃ METALIZADA COM A LIGA Ti -20%Cu....	112
9.2.1 -	Brasagem com a liga de adição Ag-Cu (VH-780).....	112
9.2.2 -	Brasagens com a liga de adição Au-Ni (VH-950).....	113
9.3 -	BRASAGEM DE Al₂O₃ METALIZADA COM A TÉCNICA DA DUPLA CAMADA (Ti-Cu, Ti-Ni).....	113
9.3.1 -	Caracterização de uniões Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasadas com a liga Ag-Cu.....	113
9.3.2 -	Caracterização de uniões Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasadas com a liga Au-Ni.....	115
9.4 -	UNIÕES Fe-Ni-Co/Al₂O₃ - SISTEMA FURADEIRA.....	116
9.5 -	PLACAS CERÂMICAS.....	117
10 -	RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS JUNTAS BRASADAS....	118
10.1 -	UNIÕES COBRE/ALUMINA.....	118
10.1.1 -	Cilindros de alumina Alsint99,7.....	118
10.1.2 -	Tubos de alumina AD-94.....	120
10.2 -	UNIÕES Fe-Ni-Co/Al₂O₃ (Alsint99,7).....	122
11 -	INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO METÁLICO NAS UNIÕES METAL/CERÂMICA.....	125
11.1 -	FORMAÇÃO DA CAMADA DE REAÇÃO E MOLHAMENTO.....	125
11.2 -	FORMAÇÃO DA ZONA DE PRECIPITAÇÃO E ESPESSURA DO REVESTIMENTO.....	129
12 -	CONCLUSÕES.....	133
	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Características de um motor de combustão com rotor de turbo-compressor cerâmico ou metálico	2
Figura 2:	Juntas metal/cerâmica.....	7
Figura 3:	Propriedades de alguns metais e cerâmicas.....	8
Figura 4:	Processos de união metal/cerâmica.....	9
Figura 5:	Desenho esquemático da junção de um rotor cerâmico com eixo metálico, por encaixe mecânico e soldagem por fricção.....	10
Figura 6:	Desenho esquemático do processo de soldagem por atrito.....	12
Figura 7:	Classificação da brasagem em função da temperatura e principais ligas de adição.....	17
Figura 8:	Ângulo de contato; a) Não molhamento; b) Molhamento.....	20
Figura 9:	Etapas do molhamento reativo quando o sólido não está saturado com os componentes do líquido.....	25
Figura 10:	Etapas do molhamento reativo quando o líquido não está saturado pelo sólido..	26
Figura 11:	Correlação entre trabalho de adesão, aderência e energia interfacial.....	29
Figura 12:	Camada de reação em união brasada com metal ativo (incusil ABA).....	34
Figura 13:	Ensaio mecânicos para juntas metal/cerâmica; a) Tração; b) Flexão 3P; c) Flexão 4P;d) Cisalhamento plano; e) Cisalhamento anel/cilindro.....	36
Figura 14:	Tensões térmicas residuais em uniões metal/cerâmica.....	39
Figura 15:	Esquema do processo de metalização Mo-Mn.....	44
Figura 16:	Bancada experimental utilizada para metalização mecânica.....	56
Figura 17:	Representação esquemática do sistema de metalização em torno mecânico.....	58
Figura 18:	Ferramenta de metalização.....	59
Figura 19:	Sistema para medição da força de metalização. a) Foto da bancada experimental; b) Diagrama esquemático.....	62
Figura 20:	Ciclo térmico de Brasagem.....	66
Figura 21:	CP para teste de estanqueidade e caracterização microestrutural das uniões.....	67

Figura 22: Desenho esquemático do CP para ensaio mecânico. a) Montagem do CP para brasagem; b) furação transversal do CP para tração.....	69
Figura 23: Desenho esquemático das uniões Cu/Al ₂ O ₃ /Cu. a) Montagem do CP; b) CP para ensaio de tração.....	70
Figura 24: Filme de Ti depositado mecanicamente no substrato de alumina (2830 RPM)...	74
Figura 25: Influência qualitativa dos parâmetros do processo na qualidade do filme.....	77
Figura 26: Efeito do tempo na morfologia do filme de Ti (Rotação da cerâmica= 800 RPM; Rotação do Ti = 27.000 RPM).....	78
Figura 27: Efeito da rotação da cerâmica sobre a densidade e área relativa de defeitos (60 s/27.000 RPM).....	80
Figura 28: a) Macrografia do filme de Ti (MO). b) Histograma de distribuição de defeitos.....	82
Figura 29: Avaliação qualitativa da influência da força de metalização na qualidade do filme de Ti.....	84
Figura 30: Exemplo de filme de Ti depositado com elevada força de metalização (14,70 N). Parâmetros da metalização mecânica: 30 s/800 RPM/27.000 RPM.....	85
Figura 31: Rotas otimizadas para metalização mecânica dos cilindros de Al ₂ O ₃	86
Figura 32: Filmes depositados pela técnica da dupla camada (Ti – 60 s/800 RPM/27.000 RPM) a) Ni – 20 s/800 RPM/27.000 RPM; b) Cu – 20 s/800 RPM/27.000 RPM.....	88
Figura 33: Filme de Ti depositado no tubo de Al ₂ O ₃ (AD-94). Metalização mecânica: 60 s/800 RPM/ 27.000 RPM.....	89
Figura 34: Processo de metalização mecânica evidenciando o faiscamento provocado por uma elevada força de metalização.....	90
Figura 35: MEV do filme de Ti metalizado na cerâmica.....	95
Figura 36: Difratoograma de Raios X do filme de Ti (60 s/800 RPM/27.000 RPM).....	96
Figura 37: Molhamento com a liga Ag-Cu sobre revestimento de Ti puro.....	97
Figura 38: Molhamento em filme de Ti-Ni. Liga Au-Ni – 1200 °C.....	98
Figura 39: União Cu/Al ₂ O ₃ brasada a 820 °C (10 s/1250/27.000 RPM).....	100
Figura 40: União Cu/Al ₂ O ₃ brasada com a liga Ag-Cu a 820 °C (60 s/800 /27.000 RPM)..	101

Figura 41: Componente Cu/Al ₂ O ₃ /Cu e microestrutura interfacial. 820 °C-Liga de adição Ag-Cu (60 s / 800 RPM/ 27.000 RPM).....	101
Figura 42: Zona de precipitação de união Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasada a 820 °C com a liga Ag-Cu (60 s/ 800 RPM/27.000 RPM).....	103
Figura 43: Microscopia ótica da porosidade presente nas uniões Cu/Al ₂ O ₃ brasadas a 870 °C com a liga Ag-Cu-Pd (10 s / 1250/ 27.000 RPM).....	105
Figura 44: Característica geral de união Cu/Al ₂ O ₃ – SCP-2/870 °C. 60 s/800/ 27.000 RPM).....	106
Figura 45: Detalhe da zona de precipitação da união brasada a 870 °C (60 s/ 800 RPM/ 27.000 RPM).....	106
Figura 46: União Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasada a 870 °C/ SCP-2 (60 s/800 RPM/27.000 RPM)	109
Figura 47: União Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasada com a liga Au-Ni a 990 °C (60 s/800/27.000 RPM).....	110
Figura 48: Zona de precipitação de união Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasada a 990 °C (60 s/800 RPM/27.000 RPM).....	111
Figura 49: União Cu/Al ₂ O ₃ (AD-94) metalizada com Ti-20%Cu – VH-780/820 °C.....	113
Figura 50: União Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasada a 820 °C com a liga Ag-Cu (Dupla Camada Ti-Cu).....	114
Figura 51: União Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ brasada a 1025 °C/ VH-950. Técnica da dupla Camada: 1. Ti (60 s/800 RPM/27.000 RPM) 2. Cu (20 s/800 RPM/27.000 RPM).....	115
Figura 52: União entre placa de Al ₂ O ₃ e tubos de Cu brasadas a 820 °C com a liga Ag-Cu. Metalização com Ti puro.....	117
Figura 53: Superfície de fratura de união Cu/Al ₂ O ₃ brasada a 820 °C/VH-780. Ti –(60 s/800 RPM/27.000 RPM).....	119
Figura 54: Superfície de fratura de união tubular Cu/Al ₂ O ₃ /Cu brasada a 820 °C/Vh-780. Ti – (60 s/800 RPM/27.000 RPM).....	121
Figura 55: Superfície de fratura de união brasada com a liga VH-780/820 °C.....	124
Figura 56: Diagrama esquemático das interações entre cerâmica/Ti/liga de adição.....	125
Figura 57: Diagrama esquemático da formação da liga de adição ativa e molhamento em região de defeito do revestimento.....	127
Figura 58: Diagrama esquemático da zona de precipitação e da camada de reação.....	130

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:	Características de alguns adesivos para uniões metal-cerâmica.....	15
Tabela 2:	Ângulo de contato entre cerâmica e liga de adição líquida.....	27
Tabela 3:	Resistência mecânica de uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica.....	38
Tabela 4:	Composição de alguns pastas para metalização com Mo-Mn.....	46
Tabela 5:	Propriedades dos materiais cerâmicos.....	53
Tabela 6:	Características do cobre e da liga Fe-Ni-Co.....	54
Tabela 7:	Composição química dos materiais para metalização.....	55
Tabela 8:	Composição das ligas de adição (% peso).....	55
Tabela 9:	Rotações e tempo de metalização para Alsint99,7.....	60
Tabela 10:	Força de metalização.....	63
Tabela 11:	Condições experimentais dos ensaios de molhamento.....	64
Tabela 12:	Condições de brasagem e parâmetros de metalização.....	68
Tabela 13:	Densidade e área relativa de defeitos.....	79
Tabela 14:	Caracterização Quantitativa dos filmes.....	83
Tabela 15:	Composição química aproximada das fases interfaciais (SCP-2/870 °C).....	107
Tabela 16:	Composição aproximada das fases interfaciais (SCP-2/870 °C).....	109
Tabela 17:	Resistência à tração das uniões Cu/Al ₂ O ₃ (Alsint 99,7).....	118
Tabela 18:	Resistência mecânica das uniões Cu/Al ₂ O ₃ /Cu (tração).....	120
Tabela 19:	Resistência a tração das uniões Fe-Ni-Co/Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co.....	123

RESUMO

No presente trabalho desenvolveu-se o processo de metalização mecânica de Al_2O_3 com Ti, ligas Ti-Cu e Ti-Ni, como preparação para a brasagem metal/cerâmica com liga de adição sem elemento ativo. Avaliou-se o sistema para metalização mecânica mais adequado, assim como os parâmetros do processo que maximizam a qualidade do revestimento metálico. Filmes de Ti puro, Ti-20%Cu, Ti-35%Cu e duplo revestimento com Ti seguido de Cu ou Ni foram aplicados na cerâmica e caracterizados com respeito a qualidade e molhamento por ligas de adição convencionais. Uniões Cu/ Al_2O_3 e Fe-28%Ni-23%Co/ Al_2O_3 foram produzidas em alto-vácuo após a metalização mecânica utilizando-se as ligas de adição: VH-780 (Ag-Cu), SCP-2 (Ag-Cu-Pd) e VH-950 (Au-Ni). Analisou-se a influência dos parâmetros de metalização, material dos filmes depositados e temperatura na microestrutura e resistência mecânica das uniões. Verificou-se que com todos os revestimentos avaliados é possível a brasagem. A análise microestrutural revelou uma zona de precipitação, resultante das reações entre o revestimento metálico e a liga de adição. De um modo geral, as microestruturas das uniões contém além da zona de precipitação e camada de reação um microconstituente eutético, oriundo do material de adição.

ABSTRACT

The present investigation assessed the development of the mechanical metallization of Al_2O_3 to a Ti-based counterpart with the objective of producing metallized ceramic surfaces for brazing without active filler alloys. The process was optimized based on an evaluation of the quality of the metallized coat as a function of its main parameters. Single layers consisting of plain Ti, Ti-20 wt.% Cu, Ti-35 wt.% Cu, and double Ti/Cu or Ti/Ni layers were produced onto the ceramic surface and characterized with respect to their overall quality and wetting by conventional alloys. Metallized Al_2O_3 was brazed under high vacuum to either Cu or Fe-28 wt.%Ni-23 wt.% Co using the following filler alloys: VH-780 (Ag-Cu), SCP-2 (Ag-Cu-Pd) or VH-950 (Au-Ni). The effect of metallization parameters, coating composition, and temperature on the microstructure and mechanical resistance of the brazed joints were evaluated. Brazing was successfully achieved for every configuration investigated. The microstructural analysis revealed the presence of a reaction layer and a precipitation zone resulting from the reaction between the metallic coating and the filler alloy. In addition to that, an eutectic phase originated from the filler alloy was also observed.

1 - INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos apresentam em geral baixo peso específico associado a elevada dureza, boa resistência mecânica e ao desgaste em temperaturas elevadas, resistência à corrosão e inércia química. Estas propriedades permitem que sejam empregados em temperaturas elevadas, melhorando a eficiência termodinâmica e reduzindo o peso dos componentes, como no caso de motores de combustão e nas turbinas para automóveis e aviões [1,2]. Nos componentes de motores para a aviação, a utilização de cerâmicos e de compósitos de matriz cerâmica é uma necessidade imposta para se conseguir melhorar o desempenho de turbinas, nas quais o desempenho é diretamente dependente do aumento da temperatura de trabalho [3].

Por outro lado, a reduzida tenacidade dos cerâmicos, associada com a dificuldade de se fabricar componentes de grande dimensão e com geometria complexa, representa um limite na sua utilização em muitas aplicações com finalidade estrutural [2,4]. Este limite de aplicação dos cerâmicos está sendo reduzido a cada dia, através da utilização dos processos de tenacificação, do desenvolvimento dos compósitos de matriz cerâmica e principalmente da constante evolução da tecnologia de união metal/cerâmica. Com a junção metal/cerâmica é possível a obtenção de componentes com geometria complexa a partir de componentes simples, aliando-se as propriedades desejadas dos cerâmicos com a dos metais [4,5]. A filosofia da junção metal/cerâmica consiste em se produzir uma peça na qual o componente cerâmico é utilizado apenas na região em que se necessita das propriedades intrínsecas da cerâmica, ficando o componente metálico responsável pela tenacidade e complexidade geométrica funcional.

Diversos componentes provenientes de uniões entre metal e cerâmica já são utilizados nos motores de combustão interna, nos quais as elevadas temperaturas de trabalho, movimento relativo de uma série de componentes (desgaste), ambiente quimicamente agressivo e a necessidade de se reduzir o peso das partes móveis para otimização do rendimento e redução do consumo, conferem um grande potencial para seu uso com sucesso [6,7]. Na Figura 1 são ilustradas as vantagens de um rotor cerâmico.

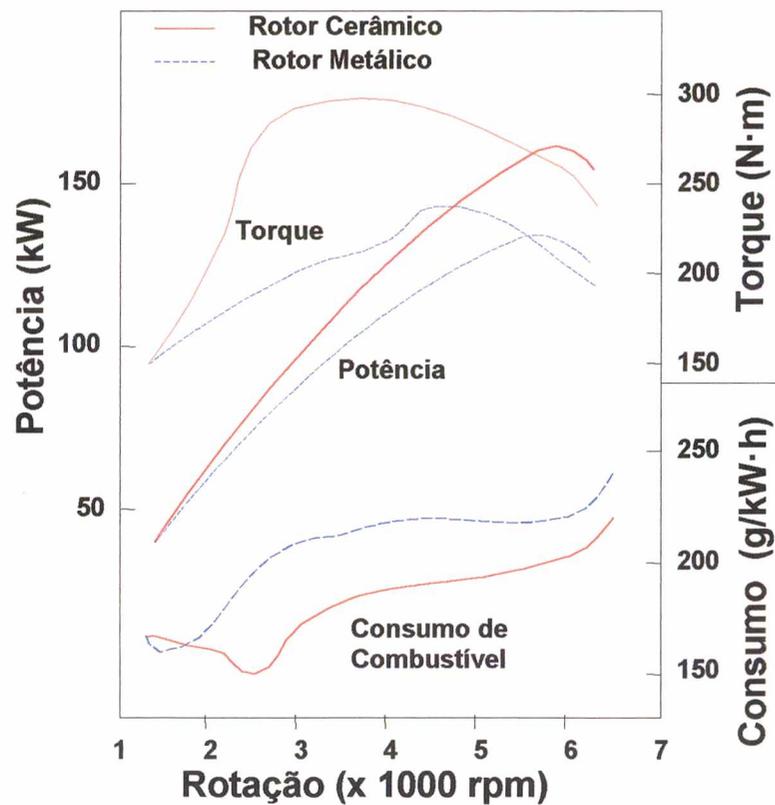


Figura 1: Características de um motor de combustão com rotor de turbo-compressor cerâmico ou metálico [1].

Os processos de união metal/cerâmica estão em constante evolução, procurando-se em muitos casos a utilização e o desenvolvimento de rotas alternativas de união, em geral a partir de técnicas já estabelecidas, com o objetivo de aumentar a confiabilidade das junções e de se atender a necessidades bem específicas, ampliando também o campo de aplicação da tecnologia para novos componentes, que até então eram obtidos por outros processos [5,8-10]. Existe um certo consenso na literatura de que o avanço tecnológico, assim como a ampliação do mercado das cerâmicas estruturais, está fortemente dependente do desenvolvimento das tecnologias de união metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica [9-11].

Entre os métodos para junção cerâmica/metal, pode-se citar a brasagem, a junção mecânica ou adesiva e a difusão no estado sólido. É evidente que cada método apresenta seu campo de aplicação, distinguindo-se a brasagem e a difusão no estado sólido por fornecerem boas características de resistência térmica e mecânica, o que é um bom indicativo para aplicações estruturais em potencial [12].

A brasagem metal/cerâmica destaca-se pela boa resistência mecânica, alta temperatura de serviço, excelente condutividade térmica e elétrica da união, além da simplicidade operacional e fácil automação [1,13,14]. O processo de brasagem pode ser executado em passo único usando ligas de adição com metal ativo (Ti, Ta, Nb, V) capazes de reduzir superficialmente a cerâmica permitindo o seu molhamento e a formação efetiva de uma junta. Outra alternativa é a metalização prévia da cerâmica para posterior brasagem com liga de adição convencional (brasagem indireta), sem metal ativo [14-16]. A seleção do método mais conveniente de brasagem depende, entre outros, da geometria da junta, da disponibilidade de equipamentos, do tipo de metalização e do custo envolvido.

A técnica de brasagem indireta tem ganhado impulso recentemente. Diversas técnicas de metalização de cerâmicas, tais como os processos PVD, químicos e Mo-Mn, estão em contínuo desenvolvimento, sempre com o objetivo de reduzir o custo da união e produzir juntas estanques e com boa resistência mecânica [17,18].

A metalização mecânica de cerâmicas óxidas é um método recente, original do Forschungszentrum Jülich na Alemanha, e consiste em se revestir, por atrito, a superfície cerâmica com um filme metálico de titânio, apresentando como principais vantagens o fato do processo ocorrer na temperatura ambiente e em uma única etapa, sem a utilização de equipamentos e máquinas especiais; não liberar resíduos nocivos ao meio ambiente; ser de fácil automatização e pela sua simplicidade ter vantagens econômicas para pequenos e grandes lotes [19].

A minimização das tensões térmicas residuais é essencial para o aumento da confiabilidade da junta metal/cerâmica, podendo ser conseguida através da redução da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do metal e da cerâmica e do uso de materiais metálicos capazes de se deformarem plasticamente absorvendo as tensões geradas na união. Ligas Fe-Ni-Co podem ter o coeficiente de expansão térmica ajustado ao da cerâmica em questão, através de variações na composição e nos parâmetros de processamento, sendo amplamente utilizadas na produção de juntas com Al_2O_3 e como material intermediário nas uniões de Al_2O_3 com aços inoxidáveis, já que também podem se deformar plasticamente permitindo um melhor acoplamento entre o aço e a cerâmica. [13,20] O cobre é outro metal que pode ser empregado com sucesso nas uniões com alumina em virtude da sua baixa rigidez.

O trabalho aqui realizado está centrado na compreensão do processo de metalização mecânica de Al_2O_3 e na influência do filme metálico na microestrutura e resistência mecânica das uniões resultantes.

2 - PROCESSOS DE UNIÃO

A junção entre dois materiais pode ser entendida como a sua união através de processos que favoreçam a formação de ligações químicas, e/ou físicas e/ou mecânicas. Os processos de junção que resultam na formação de ligações químicas e físicas, 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 interface) dos componentes e do gradiente de potencial químico existente na interface entre os dois materiais (materiais quimicamente diferentes) [21,22].

Diversos tipos de junções são de interesse científico e tecnológico, uma vez que constituem importante etapa da fabricação de componentes distintos como: lâmpadas elétricas, ferramentas de usinagem, dispositivos para a indústria eletrônica, sensores e estruturas metálicas de um modo geral. Estas junções podem envolver materiais similares (metal/metal e cerâmica/cerâmica) e materiais de naturezas distintas, como, vidro/metal e metal/cerâmica [23].

A soldagem a arco elétrico, com chama, por feixe eletrônico, com laser, por atrito e por difusão são algumas das técnicas utilizadas para produção de uniões entre materiais de natureza metálica [23,24]. A junção cerâmica/cerâmica é usada principalmente na produção de componentes com geometrias complexas, a partir de formas simples, e na produção de peças de grande tamanho, uma vez que quanto maior o volume da peça cerâmica, maior a probabilidade de existência de defeitos e menor a sua resistência mecânica e confiabilidade. Em geral, os processos de união cerâmica/cerâmica mais empregados são a difusão no estado sólido e a brasagem [10,23,25,26].

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 selo. Entre os anos

1950 e 1970, 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 [23].

A combinação de materiais metálicos com cerâmicos, em componentes para aplicações de engenharia ocorre sempre que se deseja produzir um componente híbrido com as propriedades individuais ou aditivas destes materiais, resultando em materiais compósitos, revestimentos cerâmicos em substratos metálicos e juntas cerâmica/metal [1].

Os compósitos estruturais metal/cerâmica são constituídos por reforços de whiskers¹, particulados ou fibras cerâmicas em uma matriz metálica ou cerâmica, podendo ser produzidos, por exemplo, através da metalurgia do pó ou por processos de infiltração. Os compósitos reforçados com whiskers apresentam excelentes propriedades do ponto de vista mecânico. Entretanto, as dimensões nanométricas dos whiskers permitem que eles sejam facilmente absorvidos, no entanto dificilmente eliminados pelo sistema respiratório humano, podendo provocar sérias lesões [3,27,28].

O revestimento de materiais metálicos com filmes cerâmicos começou a ser estudado por volta de 1960 com a deposição de filmes finos de TiC em aços ferramenta e metal duro, objetivando melhorar a resistência ao desgaste e proteger estes componentes da corrosão [29]. Atualmente diversos tipos de filmes cerâmicos são depositados em materiais metálicos procurando atingir na superfície do componente propriedades específicas de caráter mecânico, químico, térmico, ótico e elétrico [29,30]. Diversos processos são empregados para se produzir

¹ Whiskers - Monocristais com diâmetro entre 0,5 e 10 μm .

filmes cerâmicos em substratos metálicos, estando alicerçados em duas técnicas básicas: deposição química de vapor (CVD - Chemical Vapour Deposition) e deposição física de vapor (PVD - Physical Vapour Deposition) [31].

A junção cerâmica/metal é justificada quando se necessita incorporar a um material metálico uma cerâmica monolítica, com a finalidade de se produzir um componente capaz de atender às exigências localizadas de tenacidade, isolamento elétrico e térmico, desgaste, resistência à corrosão e temperaturas elevadas. Casos típicos são os do rotor cerâmico de um turbo-compressor montado em um eixo metálico, na pastilha cerâmica brasada em um balancim de um motor de combustão interna e na ferramenta cerâmica unida a um suporte metálico, conforme é ilustrado na Figura 2.

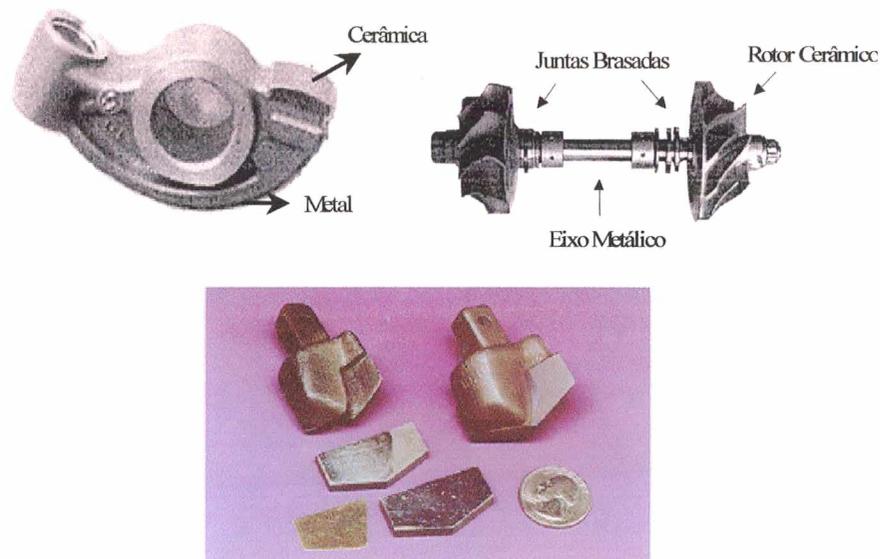


Figura 2: Juntas metal/cerâmica [1,13,32].

2.1 – JUNÇÃO METAL/CERÂMICA

A união de materiais com naturezas distintas apresenta dificuldades, basicamente em função dos diferentes tipos de ligações químicas, estrutura cristalina e propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade, coeficiente linear de expansão térmica e tenacidade à fratura (Figura 3). A chave para o sucesso de uma tecnologia de união com materiais de naturezas distintas (metal/cerâmica) é a capacidade de gerar uma interface que consiga acomodar os diferentes tipos de ligações químicas, desde a ligação metálica até as ligações iônicas e covalentes do lado cerâmico, reduzindo-se, portanto, a descontinuidade eletrônica das superfícies que estão sendo unidas [21,33].

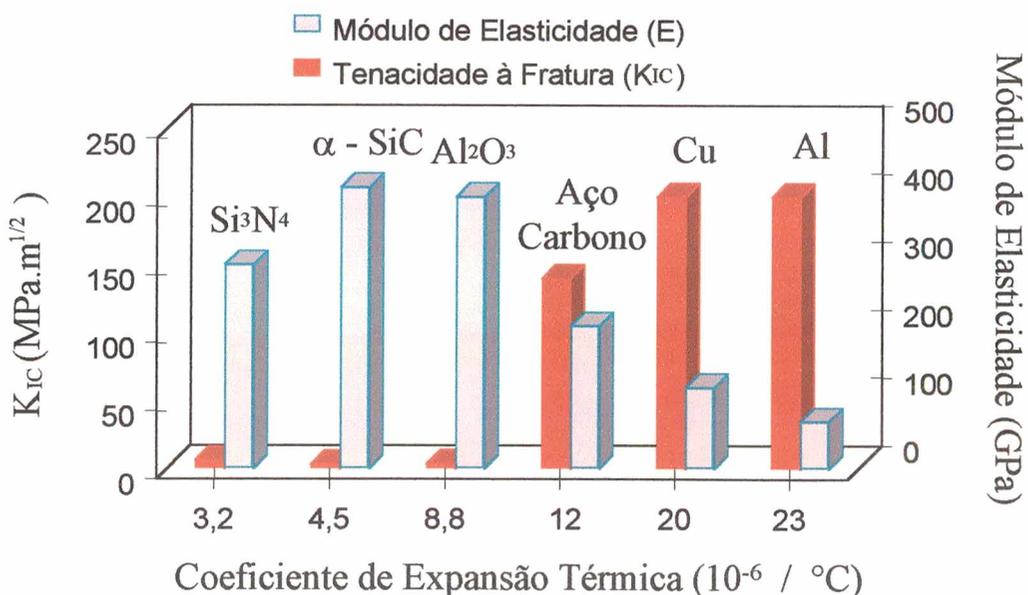


Figura 3: Propriedades de alguns metais e cerâmicas.

Uma visão esquemática dos processos de junção cerâmica/metal, que podem ser classificados didaticamente, como junção mecânica, junção indireta e junção direta, é mostrada na Figura 4 [1,34].

Novas rotas de processamento para união metal/cerâmica estão em pleno desenvolvimento, resultando muitas vezes na associação da junção indireta com a junção direta, seja através da combinação do processo de brasagem com o de difusão no estado sólido, em que se tem, durante a etapa de difusão, a formação de uma fase líquida transiente, ou através da união direta do metal com a cerâmica, utilizando-se laser em atmosfera inerte, como fonte de aquecimento [8,9,35].

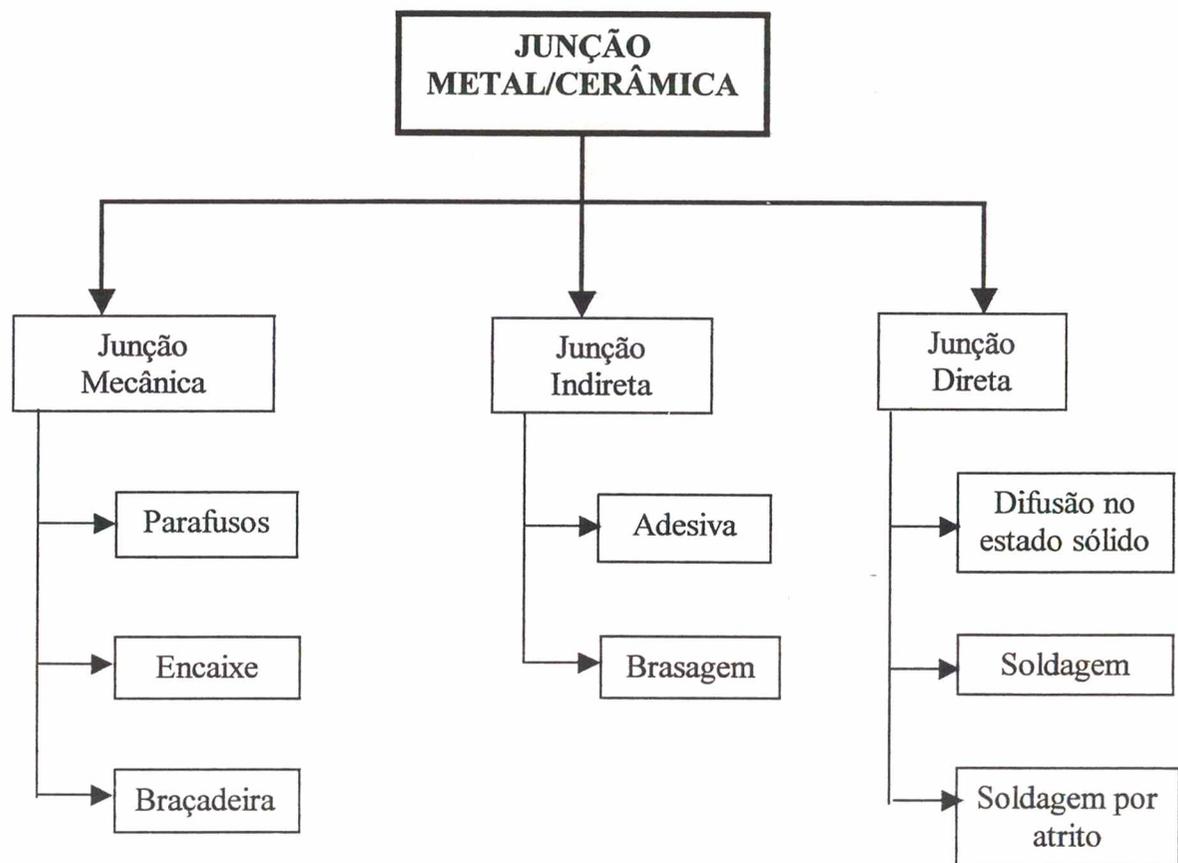


Figura 4: Processos de união metal/cerâmica.

2.1.1 – 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 a temperaturas

moderadas (430°C) e resistência mecânica entre 10 e 50 MPa. Restrições de projeto e grande probabilidade de surgimento de locais (principalmente no componente cerâmico) com elevadas concentrações de tensões, são algumas das desvantagens do método [1,12,14].

A junção por encaixe mecânico tem concorrido com a brasagem nas junções de turbinas de Si_3N_4 com eixos metálicos (Figura 5), 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 [6,36]. O aperfeiçoamento dos rotores cerâmicos gerou inovações nas técnicas de junção metal/cerâmica. Uma das alternativas mais recentes é a associação do encaixe mecânico à soldagem por fricção, permitindo uma melhor refrigeração dos mancais e redução das tensões residuais associadas à união [37,38]. Nesta técnica, uma luva metálica é unida ao rotor cerâmico por encaixe mecânico e o eixo é soldado na luva por fricção.

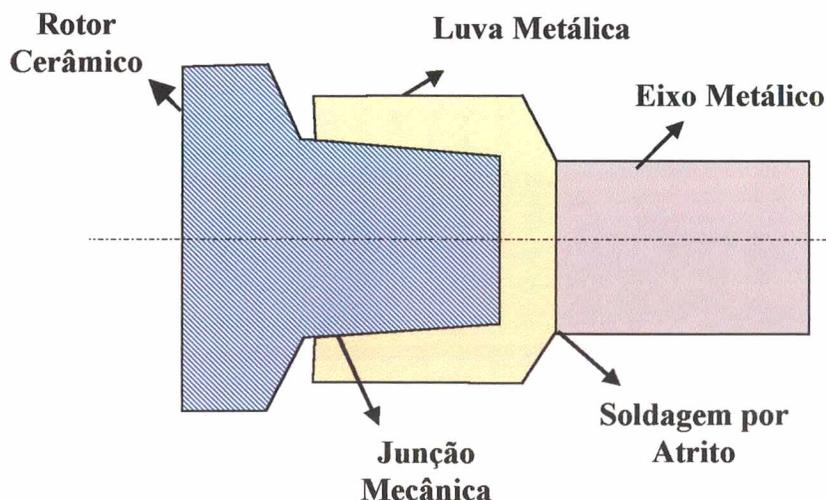


Figura 5: Desenho esquemático da junção de um rotor cerâmico com eixo metálico, por encaixe mecânico e soldagem por fricção.

A junção por encaixe entre metal e cerâmica também é comum em próteses, em que é necessário unir ligas de Co, Cr, Mo ou Ti com cerâmicas, sem a introdução de materiais

adicionais que possam causar rejeição ou corroer dentro do corpo humano, resultando no mínimo na deterioração prematura da união. A junção por encaixe pode ser associada à sinterização de materiais metálicos, como no caso de algumas uniões em motores de combustão interna (canais de exaustão de gases e válvulas). Nesta técnica a parte metálica é produzida por metalurgia do pó, sendo montada na condição a verde no componente cerâmico, de modo que durante a retração de sinterização, una-se ao mesmo [26].

2.1.2 - Junção Direta

A junção direta cerâmica/metal pode ser entendida como aquela em que não há necessidade de se introduzir um terceiro material 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 estabelecendo as ligações químicas [1,39].

A soldagem por difusão no estado sólido é uma técnica de junção 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 °C). O processo consiste em juntar as superfícies planas dos dois materiais e, sob ação de pressão e temperaturas elevadas, promover a formação da interface sem a fusão dos componentes [1,13,40,41]. A união por difusão no estado sólido exige um íntimo contato interatômico dos materiais a serem unidos, além de uma boa difusão atômica. A aproximação dos átomos dá-se pela aplicação da pressão, da limpeza prévia das superfícies e de um acabamento superficial que minimize sua rugosidade. A difusão é inerente à natureza dos materiais envolvidos, podendo ser ativada pelo aumento da temperatura durante o processo de união. Como desvantagens da soldagem por difusão, podem-se citar o surgimento de tensões residuais, a produção através de pequenos lotes, o elevado custo e as limitações na geometria da

união (uma união não plana é possível, mas exige a aplicação de uma pressão isostática, aumentando consideravelmente o custo do processo) [1].

A soldagem por atrito, ilustrada esquematicamente na Figura 6, também é um processo de união de estado sólido. O processo pode ser dividido em duas etapas: Na primeira as duas superfícies de união são atritadas através da rotação de uma delas sob ação de uma pequena força de atrito, suficiente apenas para causar o aquecimento necessário para a concretização da união. Na segunda, após as superfícies de união estarem aquecidas, deixa de existir movimento relativo de rotação entre elas, sendo aplicada uma força de compressão de elevada magnitude, denominada de força de recalque.

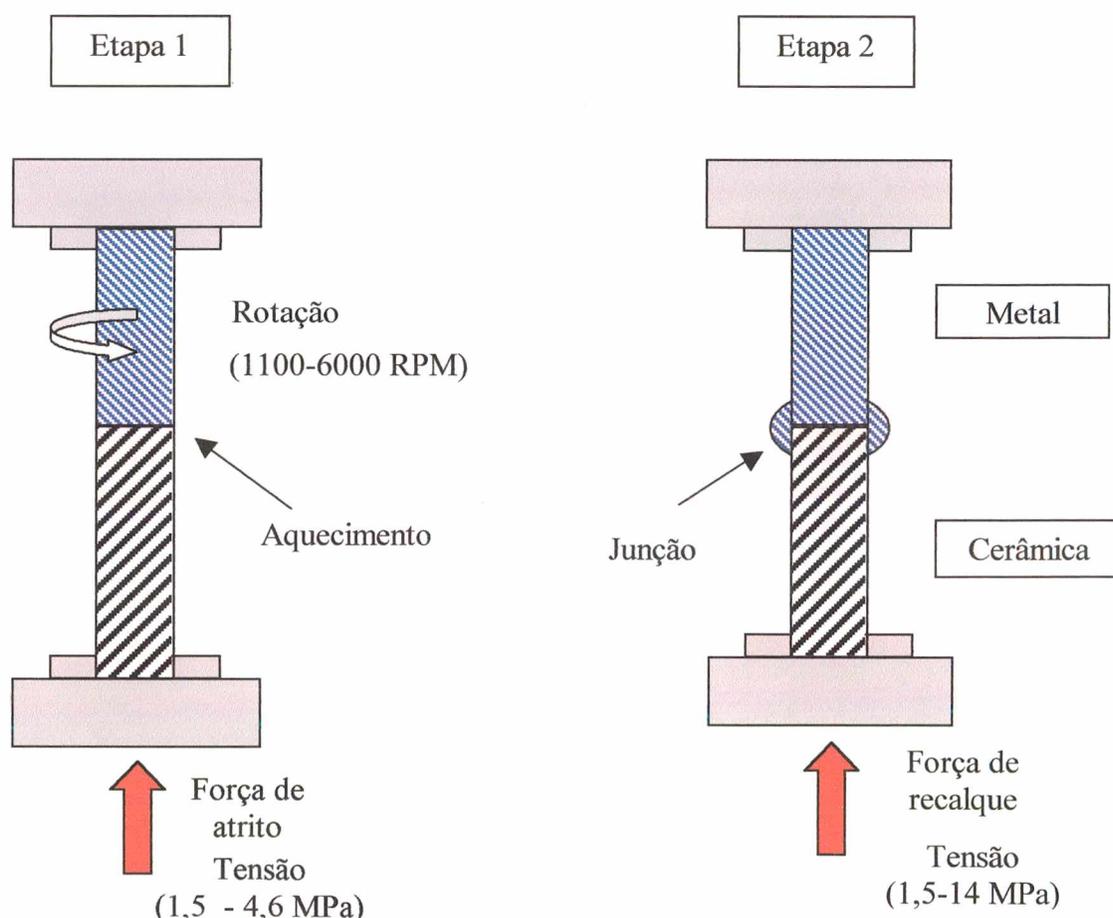


Figura 6: Desenho esquemático do processo de soldagem por atrito (adaptado de [26]).

A união metal/cerâmica por atrito pode ser executada em uma máquina de soldagem por atrito convencional, sendo necessário apenas a introdução de uma atmosfera protetora. Vale a pena ressaltar que é essencial para o sucesso do processo um rígido controle geométrico dos componentes envolvidos, principalmente da cerâmica, uma vez que a falta de planicidade e paralelismo entre as superfícies da cerâmica e do metal pode provocar a ruptura do material cerâmico nas bordas, assim como a geração de microtrincas na sua superfície, além de um aquecimento não uniforme e, conseqüentemente, a produção de defeitos na união [26].

A aplicação da soldagem por atrito em uniões metal/cerâmica ainda se encontra em sua fase inicial de desenvolvimento, talvez em função das restrições geométricas do processo, uma vez que é necessário sempre a utilização de geometrias de revolução e a união ocorre apenas através de superfícies planas. Como vantagens, pode-se citar o fato do processo ser extremamente rápido, com tempos da ordem de segundos. A maior parte das uniões entre metal/cerâmica executadas por atrito, encontradas na literatura, envolvem ZrO_2 com ligas de alumínio [26].

A soldagem por fusão é uma técnica de junção direta fundamentada na fusão localizada de um dos materiais (geralmente o metal), que pode ocorrer através do aquecimento por laser, sendo caracterizada, por resistências mecânicas da ordem de 50 - 200 MPa, por resistência em temperaturas elevadas ($> 1000^\circ C$) e custo que pode variar bastante em função dos materiais envolvidos. Como desvantagens, citam-se o crescimento de grãos e o surgimento de tensões residuais de origem térmica [1,8,12,35].

2.1.3 - Junção Indireta

Os métodos de junção nos quais se introduz um material de adição entre os materiais que se deseja unir são classificados como métodos indiretos. Este tipo de união permite uma ampla utilização, abrangendo desde aplicações em que os requisitos mecânicos e as temperaturas de

trabalho são elevadas (em torno de 500°C), até os casos cuja união trabalha na temperatura ambiente e com moderada necessidade de resistência mecânica [1,12].

A junção adesiva é um método simples e barato de unir cerâmicas a metais, consistindo na utilização de um adesivo orgânico que, através das forças de adesão entre as superfícies que serão unidas (metal e cerâmica) e o adesivo (força de coesão do adesivo), promove a ligação entre cerâmica e metal. Nos casos de temperaturas de serviço elevadas (maior que 175 °C), um adesivo vítreo pode ser utilizado para a união. O engaste de cerâmicas magnéticas nos motores elétricos é executado com o emprego de resina epoxi, assim como a fixação de revestimento cerâmico no interior de tubos que conduzem petróleo, com a finalidade de protegê-lo do ponto de vista químico e do desgaste. Como exemplo da utilização de adesivo vítreo, pode-se citar a união de Al_2O_3 com Nb nas lâmpadas a vapor de sódio [1,12,23].

O adesivo é em geral aplicado nas superfícies que serão unidas no estado líquido, passando por uma etapa de cura para ganhar rigidez e resistência mecânica. O processo de endurecimento do adesivo (cura) pode ser executado na temperatura ambiente (frio) ou sob ação de calor (quente), dependendo do tipo de adesivo utilizado. A escolha do tipo de adesivo mais apropriado para cada aplicação, requer a avaliação de vários critérios, entre os quais pode-se citar: temperatura de trabalho, tipo de ligação química e porosidade da superfície cerâmica, tamanho e geometria dos componentes e a reatividade entre o adesivo e os componentes que serão unidos [26]. Na Tabela 1 são apresentadas algumas das características dos principais adesivos utilizados nas uniões metal/cerâmica.

Tabela 1: Características de alguns adesivos para uniões metal-cerâmica [26].

Adesivo	Modo de Cura	Máxima Temperatura de Trabalho (° C)
Epoxi	Quente	170-220
Poliuretano	Quente + Frio	120-180
Silicone	Frio	180-220
Cianocrilato	Frio	150-250
Elastômero	Quente	90-110
Cimentos	Quente	1500

A brasagem é o principal método de junção indireta, sendo utilizada quando se necessita de juntas com elevada reprodutibilidade mecânica e boa resistência a altas temperaturas, representando um grande potencial de aplicação para cerâmicas estruturais e elétricas com geometrias complexas, permitindo, também, a produção em série, por um custo inferior à difusão no estado sólido [12,33,41].

3. BRASAGEM

A junção cerâmica/metal por brasagem tem sido extensivamente aplicada em função de vários aspectos vantajosos: alta resistência mecânica e temperatura de serviço da junta produzida; simplicidade e fácil disponibilidade dos equipamentos necessários; fácil automação do processo em escala industrial; excelente condutividade térmica e elétrica; custo reduzido. Outra característica importante da brasagem é a possibilidade de se manter intactas as propriedades intrínsecas do metal e da cerâmica [12,25,31,33].

A brasagem é definida pela Associação Americana de Soldagem (AWS -American Welding Society) como sendo um processo de união, no qual o coalescimento da junta é produzido pelo aquecimento a temperaturas acima de 450 °C, utilizando-se um metal de adição que se funde abaixo da temperatura *solidus* do material de base e flui por forças de origem capilar. As ligas de adição devem ter boa aderência às superfícies dos materiais de base a serem brasados [25,42-44].

A norma Alemã DIN 8505 distingue entre brasagem branda, brasagem dura e brasagem em alta temperatura (Figura 7), levando em consideração não apenas a faixa de temperatura na qual a união é executada, mas também a liga de adição, o uso ou não de fluxo e a atmosfera de brasagem [24,26,45]:

- a) brasagem branda – $T < 450$ °C;
- b) brasagem dura – 450 °C $< T < 1100$ °C;
- c) brasagem em alta temperatura – $T > 900$ °C.

Na brasagem branda a reduzida temperatura de processo minimiza a possibilidade de distorção térmica. O aquecimento das peças pode ser realizado em fornos resistivos, por

ultrassom, chama ou indução. Na maior parte dos casos de brasagem branda, o metal de adição é uma liga a base de Pb ou Zn, sendo utilizado fluxo com a função de evitar a oxidação e facilitar o molhamento do substrato sólido [24,43,45].

A brasagem dura ($450\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) pode ser executada com ou sem a presença de fluxo, em atmosfera gasosa (gás redutor ou inerte), sob vácuo ou ao ar. As ligas de adição em geral são à base de Cu, Cu-Zn ou Ag. O aquecimento pode ser indutivo, em fornos resistivos, com chama, através de laser ou feixe eletrônico, entre outros. A brasagem em alta temperatura é executada sempre sob atmosfera protetora ou vácuo, com ligas de adição a base de Ni, Cu e metal nobre (Au, Ag, Pd-Pt), sendo aquecido através de fornos resistivos, laser, feixe eletrônico ou indução [24,26,43,45].

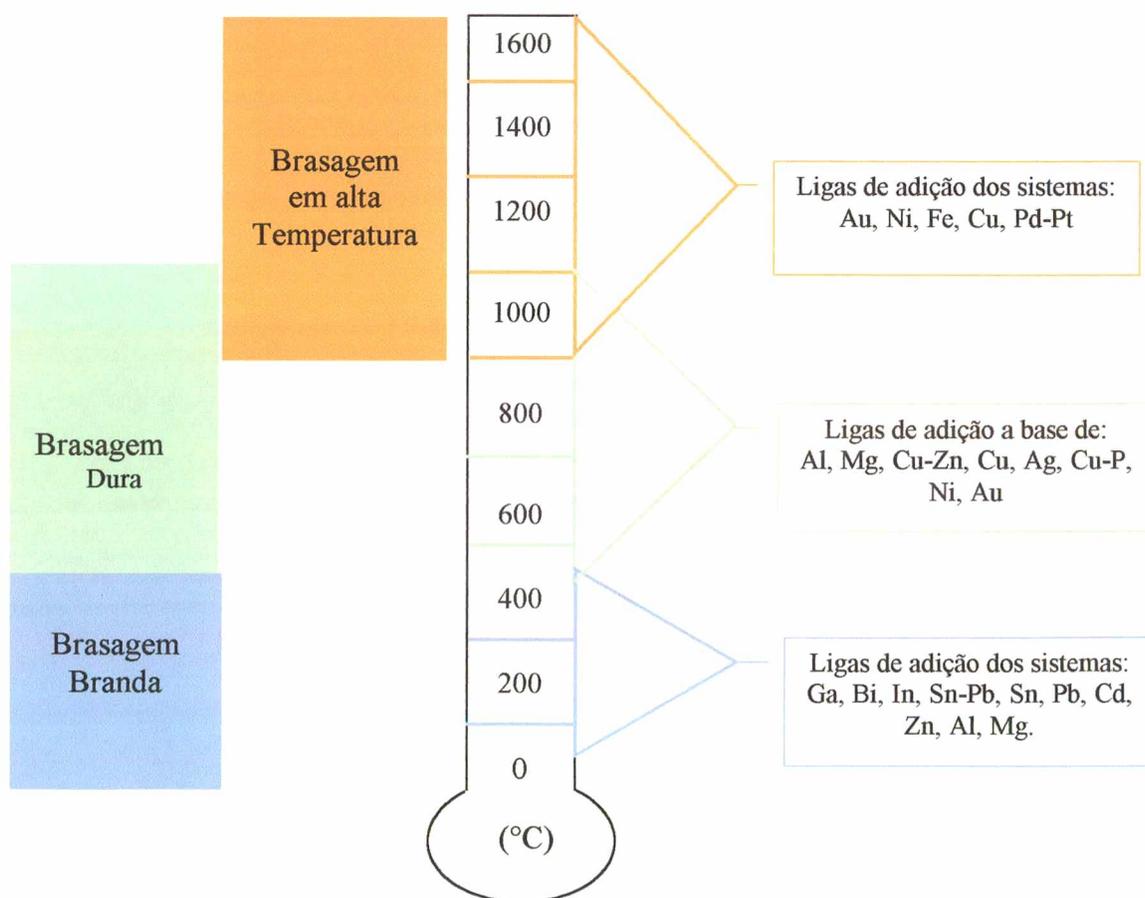


Figura 7: Classificação da brasagem em função da temperatura e principais ligas de adição (adaptado de [24,26,45]).

No caso das uniões metal/cerâmica, os processos de interesse são a brasagem dura e a brasagem em alta temperatura.

Para a produção de uniões metal/cerâmica através da brasagem² é fundamental que o líquido (metal de adição) consiga reagir com o substrato cerâmico e forme ligações químicas com o mesmo [46,47]. A interação entre a superfície cerâmica e o metal de adição líquido é controlada, entre outros fatores, pelas propriedades superficiais da cerâmica, pela atmosfera de brasagem e principalmente pela reatividade do metal com a cerâmica [47].

3.1 – MOLHAMENTO

O molhamento de um sólido por um líquido está relacionado com a reatividade superficial entre os componentes, dependendo da magnitude das tensões superficiais envolvidas [46-48]. Entre os principais fatores que controlam o molhamento dos materiais cerâmicos por metais, podem-se destacar as propriedades superficiais e a microestrutura do material cerâmico, a reatividade do metal em relação ao cerâmico e a atmosfera da reação [47]. 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, o molhamento é classificado como físico. No molhamento químico ocorre uma reação entre as interfaces sólido/líquido, quando ligações fortes são responsáveis pelo molhamento. A diferença básica entre as forças responsáveis pelo molhamento físico e químico está na sua magnitude, sendo as primeiras da ordem de 1 a 10 J/mol, enquanto as das ligações químicas são de 10 a 100 J/mol [46,47].

O termo superfície é aplicado de modo usual para a área entre uma fase condensada (sólido ou líquido) e uma fase gasosa, enquanto que o termo interface é aplicado para sistemas envolvendo fases condensadas, tais como, sólido-sólido, sólido-líquido e líquido-líquido. Os

² O termo brasagem será empregado a partir deste ponto do texto de forma generalizada, englobando a brasagem dura e a brasagem em alta temperatura.

átomos e as moléculas que estão na superfície e nas interfaces possuem energia e reatividade significativamente superiores às das do núcleo do material. Esta energia armazenada na interface é entendida como energia interfacial ou superficial (J/m^2) [47,49]. A tensão gerada nas moléculas da região interfacial (líquido/vapor), em virtude do desbalanceamento entre as forças de repulsão e atração, é denominada de tensão superficial (N/m) [49].

A energia livre total de um sistema contendo uma interface de área A e energia livre por unidade de área γ é dada pela equação (1):

$$G = G^o + A.\gamma \quad (1)$$

onde G^o é a energia livre do sistema assumindo que todo o material tem as mesmas propriedades do seu núcleo, sendo portanto γ a energia excedente devido a interface. Considerando temperatura e pressão constante, demonstra-se para o caso de uma interface líquido-vapor que a superfície com uma energia livre γ (J/m^2) exerce no líquido uma tensão superficial σ (N/m) [47]. A superfície de um sólido também tem uma energia superficial associada, entretanto, esta não pode ser caracterizada pelas técnicas utilizadas para superfícies fluídas. Em relação aos líquidos, a superfície de um sólido é mais difícil de ser quantificada e tratada do ponto de vista teórico. Nas interfaces envolvendo sólidos, não é óbvio que a energia interfacial γ seja independente da área e como consequência a energia livre e a tensão superficial não são idênticas [47].

3.1.1 – Molhamento Não Reativo

O molhamento de um sólido por um líquido (Figura 8) pode ser avaliado pelo ângulo de contato ou de molhamento (θ), através da equação de Young (equação 2), válida na condição de equilíbrio termodinâmico e admitindo-se que não existe adsorção na interface. Adicionalmente, é necessário considerar que os valores das tensões superficiais são obtidos distantes da linha de contato [46,47,50,51]:

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (2)$$

onde

γ_{sv} – energia interfacial sólido-vapor (ar);

γ_{sl} – energia interfacial sólido-líquido;

γ_{lv} – energia interfacial líquido-vapor (ar).

As energias interfaciais podem ser representadas em termos das tensões superficiais, conforme é ilustrado na Figura 8, onde se observa, também, o ângulo de contato em equilíbrio para as condições de molhamento ($\theta < 90^\circ$) e de não-molhamento ($\theta > 90^\circ$).

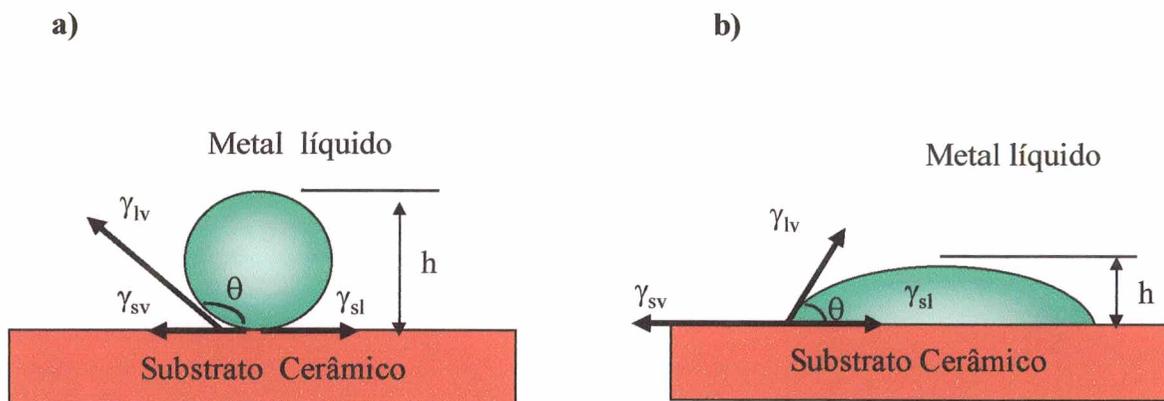


Figura 8: Ângulo de contato; a) Não-molhamento; b) Molhamento.

A equação de Young considera apenas o equilíbrio segundo a direção horizontal, visto que na direção vertical a componente $\gamma_{lv} \cdot \sin(\theta)$ é balanceada pela força de reação do substrato em sentido contrário provocando uma insignificante deformação na superfície do sólido [47,49].

Em condições não-reativas, o molhamento representado por um ângulo de contato estacionário, é função apenas das propriedades físicas dos materiais envolvidos. A condição termodinâmica para que ocorra o molhamento é expressa pela desigualdade $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$. A situação de não-molhamento acontece quando $\gamma_{sv} < \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$. A força motriz (F) para o molhamento não reativo pode ser descrita através da equação (3):

$$F = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cdot \cos\theta_{(t)} \quad (3)$$

onde

$\theta_{(t)}$ – Ângulo instantâneo de contato.

O molhamento não reativo é caracterizado na condição de equilíbrio termodinâmico, que pode ser atingido dentro de poucos segundos ou demorar até aproximadamente 100 minutos [47,52]. O equilíbrio termodinâmico exige que o potencial químico de cada componente, a temperatura e a pressão de cada fase sejam iguais. A energia livre total de um sistema sólido-líquido-vapor, em equilíbrio, pode então ser expressa matematicamente em função das fases presentes, dos potenciais químicos envolvidos (μ), do número de moles (n) de cada componente em cada fase e da área interfacial (A), levando-se em consideração, também, que as tensões interfaciais sejam independentes da orientação e assumindo-se a condição de temperatura e pressão constantes. Impondo-se a condição de equilíbrio termodinâmico ao sistema ($dG = 0$) e percebendo-se que a variação da massa é independente da variação da área interfacial, a equação geral pode ser simplificada e dividida didaticamente em duas partes, para representar a condição de equilíbrio mecânico do sistema e a condição de equilíbrio químico, respectivamente [47].

Considerando-se a condição de equilíbrio químico e que o metal líquido assume a forma de uma pequena esfera, a interface sólido/líquido será formada entre a gota e a superfície plana se a variação na energia livre total do sistema (ΔG total) for menor que zero, fornecendo a força motriz para que a interface sólido líquido aumente:

$$\Delta G = \Delta \int_{sl} \gamma_{sl} dA_{sl} + \Delta \int_{sv} \gamma_{sv} dA_{sv} + \Delta \int_{lv} \gamma_{lv} dA_{lv} < 0 \quad (4)$$

Em um sistema não reativo em condição de equilíbrio, a configuração final da gota de metal líquido é determinada apenas pelo equilíbrio mecânico; logo as mudanças na energia livre do sistema estão associadas às variações na área interfacial. A análise da configuração da gota

em função do ângulo de contato e da área interfacial (Figura 8) permite que a equação (4) seja simplificada, podendo ser escrita, também, como função da altura da gota, que está relacionada com o seu volume, conforme a equação (5):

$$\frac{dG}{dh} = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \frac{dA_{sl}}{dh} + \gamma_{lv} \frac{dA_{lv}}{dh} \quad (5)$$

Na equação (5) percebe-se que quando a variação da energia livre em função da variação na altura da gota (dG/dh) for menor que zero, a interface sólido/líquido aumenta, e o ângulo de contato é reduzido até que os dois termos da equação (5) fiquem iguais ($dG/dh = 0$), e a configuração de mínima energia seja atingida [23,47]. No tratamento acima a influência da força gravitacional na gota líquida não foi considerado [47].

3.1.2 – Molhamento Reativo

Quando a condição de equilíbrio químico não é satisfeita, as fases sólida, líquida e vapor reagem entre si, buscando atingir o estado de equilíbrio do sistema. Nestas condições, as energias interfaciais e o ângulo de contato variam em função da cinética da reação química que está ocorrendo. O entendimento da cinética do molhamento e espalhamento em sistemas reativos tem sido objeto de pesquisas recentemente, utilizando-se para isto modelos teóricos, simulação numérica tomando como base a dinâmica molecular, além de investigações experimentais em escala microscópica, através, por exemplo, de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução [50,52-57].

Para os sistemas sólidos/líquidos reativos ainda não está disponível uma definição clara da força motriz de molhamento. A literatura apresenta algumas propostas, resultados de estudos teóricos e experimentais [23,47,57]. Uma alternativa simples e bem aceita é adicionar, na

equação para sistemas não reativos (3), um termo representando a mudança na energia livre de Gibbs por unidade de área (ΔG_r) das reações que ocorrem nas proximidades da interface sólido/líquido [57], conforme é apresentado na equação (6):

$$F = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \cdot \cos\theta - \gamma_{sl} - \Delta G_r(t) \quad (6)$$

As principais dificuldades em relação à equação (6) consistem na determinação do termo $\Delta G_r(t)$, uma vez que as condições para se associar a dependência do tempo das reações interfaciais com a cinética do molhamento são desconhecidas. Os cálculos realizados até o momento permitem, apenas, uma estimativa da ordem de grandeza do termo ΔG_r [57].

As reações que podem ocorrer entre o sólido e o líquido podem ser classificadas, didaticamente, de acordo com o grau de saturação das fases, em quatro categorias [31]:

- a) apenas a fase sólida não está saturada com os componentes da fase líquida;
- b) apenas a fase líquida não está saturada com os componentes da fase sólida;
- c) não existe saturação da fase sólida em relação à fase líquida, da mesma forma que não existe saturação da fase líquida em relação à fase sólida;
- d) formação de um composto na interface.

Na descrição do molhamento reativo é importante introduzir o conceito de tensão de superfície dinâmica (γ^{din}), também denominada de valor dinâmico da tensão de superfície. Esta variável é entendida como sendo a tensão superficial no instante de criação da nova superfície, que é diferente da tensão quando o equilíbrio é atingido (γ), o que pode ocorrer em milésimos de segundo ou após várias horas [47,49].

Na Figura 9 são apresentados os estágios do molhamento reativo para o caso em que apenas o sólido não está saturado com os componentes do líquido (reação a). Na primeira condição representada (I-II-III-IV) a taxa de crescimento do produto de reação é menor que a

taxa de espalhamento da gota líquida, enquanto que na segunda (I-II'-III'-IV) ocorre o contrário. No tempo t_0 (I) ainda não aconteceu a reação e a situação pode ser descrita pela equação de equilíbrio de Young (2). Com o início da reação (t_1) decresce γ_{sl}^{din} . Neste estágio o líquido na periferia da gota permanece em contato com o substrato sólido que ainda não reagiu e a energia interfacial γ_{sv} mantém-se constante (II). A difusão dos elementos que constituem o produto de reação continua até que o mesmo esteja à frente da gota líquida, situação na qual as energias interfaciais sólido/líquido e sólido/vapor são reduzidas de ΔG_r (III). A partir deste ponto, o processo prosseguirá até que o sistema atinja a condição de equilíbrio termodinâmico (IV) [47,49,51].

No caso em que o processo de difusão dos componentes dos produtos de reação é mais rápido que a taxa de espalhamento da gota líquida (I-II'-III'-IV), γ_{sl} e γ_{sv} são reduzidas de ΔG_r a partir de t_1 (II'). Isto significa que a condição de equilíbrio é atingida de forma mais rápida [47,49,51].

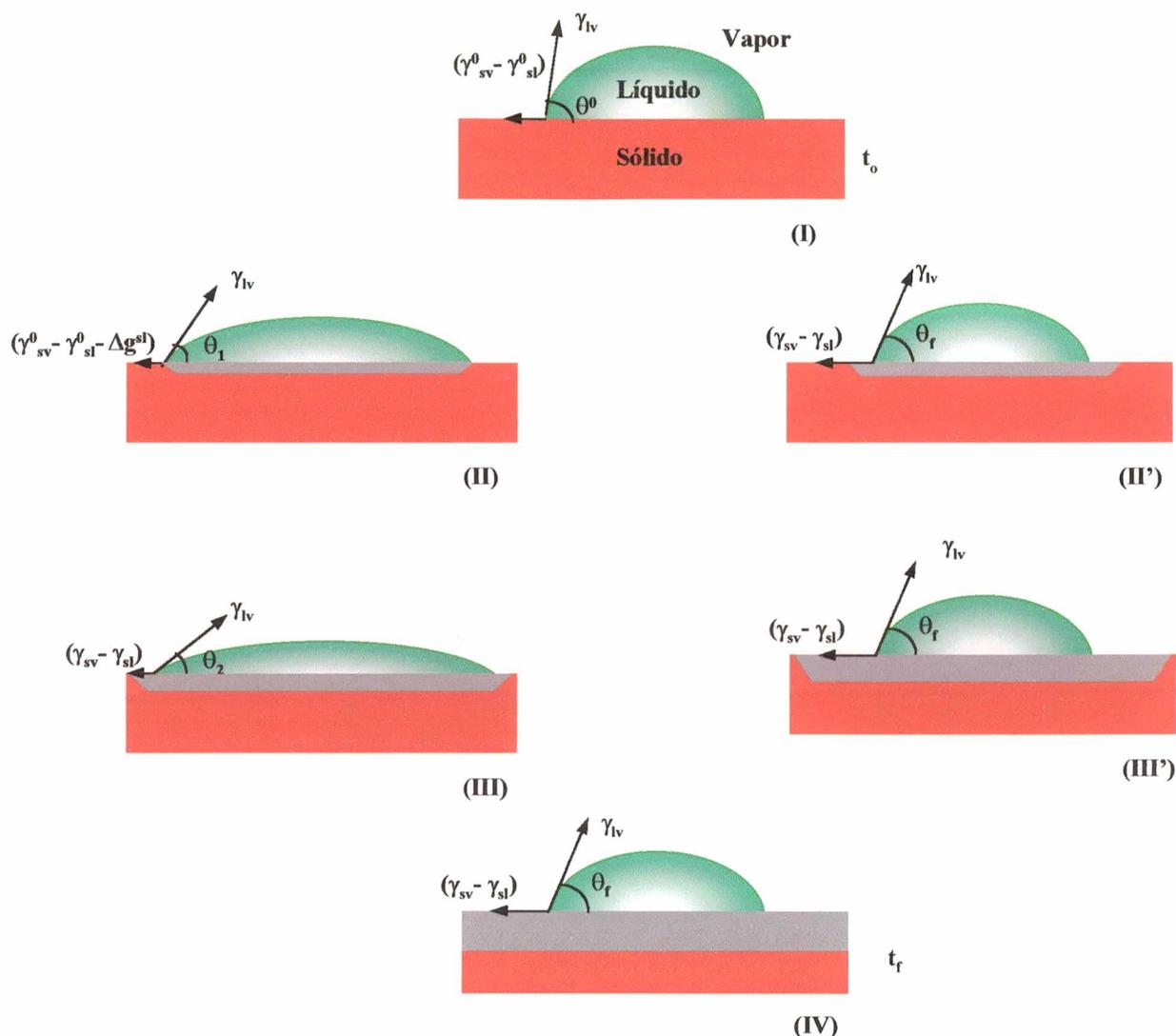


Figura 9: Etapas do molhamento reativo quando o sólido não está saturado com os componentes do líquido (adaptado de [47,49,51]).

Quando o líquido não estiver saturado com respeito ao sólido (reação b) no instante inicial t_0 a equação de equilíbrio de Young é empregada (Figura 10). Após o início da reação, a composição do líquido na periferia da gota tende rapidamente a seu valor de equilíbrio, resultando na redução de γ_{sl} e γ_{lv} provocada pela contribuição da energia livre da reação. Durante os estágios iniciais da reação o ângulo de contato diminui até que as energias interfaciais atinjam o equilíbrio [47,49,51]. A reação do tipo (c) tem comportamento similar às reações (a) ou (b), dependendo de qual dos componentes está saturado com respeito ao outro. A reação (d) está

associada com a formação de um composto na interface, sendo esperado um comportamento similar ao observado para a reação (a) [47].

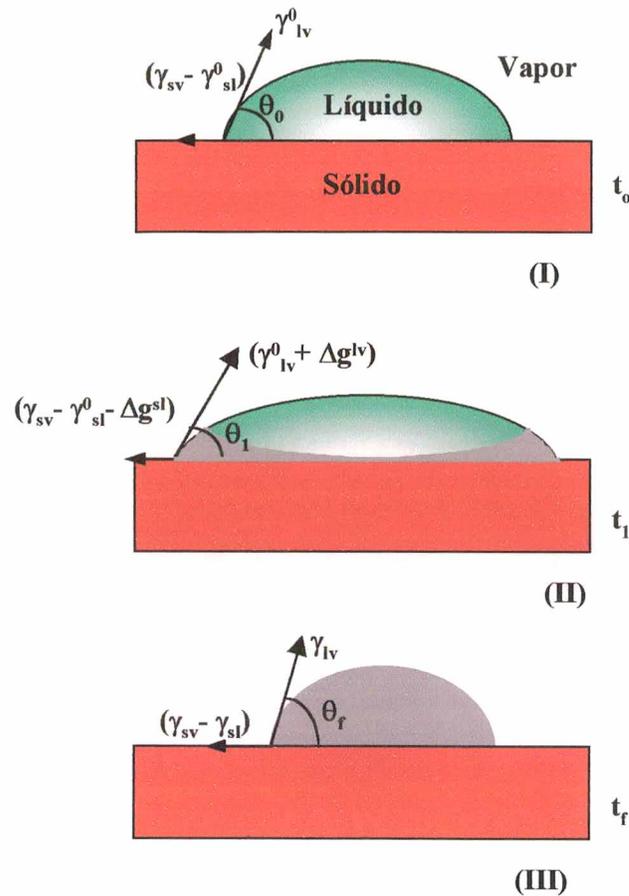


Figura 10: Etapas do molhamento reativo quando o líquido não está saturado pelo sólido (Adaptado de [47,49,51]).

3.1.2.1 – Molhamento de Cerâmicas

Os materiais cerâmicos podem ser caracterizados pela ionicidade e/ou covalência de suas redes cristalinas, que têm configurações eletrônicas estáveis com ligações atômicas fortes e saturadas. A interação de metais líquidos com sólidos cerâmicos é possível apenas através da dissociação parcial ou completa das ligações atômicas da cerâmica [47].

A superfície das cerâmicas óxidas, predominantemente iônicas, é formada por ânions. Logo apresenta uma elevada descontinuidade de carga e alta força de ligação eletrônica. A

interação destas cerâmicas com metais líquidos é determinada principalmente pela interação do metal com os ânions do corpo cerâmico [21,47]. O molhamento de um óxido cerâmico depende da afinidade do metal líquido com o oxigênio. Metais reativos como Ti, Zr, Si, Al e Li espalham-se completamente em algumas cerâmicas, tais como: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 e MgO [47].

Cerâmicas covalentes (não-óxidas), como: diamante, Si_3N_4 , SiC , BN , entre outras, também são caracterizadas por uma configuração eletrônica estável e ligações atômicas fortes. Do mesmo modo seu molhamento por um metal líquido é possível apenas por meio de reações químicas na interface, às custas da dissociação das ligações da fase sólida. Logo, a liga de adição deve ter elementos com elevada afinidade aos átomos da cerâmica, em geral metais de transição, como W, Fe, Ti e Ta [47]. Na Tabela 2 são apresentados o ângulo de contato de alguns sistemas cerâmica/liga de adição, ilustrando o efeito do elemento reativo no molhamento das cerâmicas.

Tabela 2: Ângulo de contato entre cerâmica e liga de adição líquida [9,10,24,58-61].

Substrato cerâmico	Liga de adição(líquida)	Temperatura (°C)	Ângulo de Contato (°)
CoO	Sn	900	0
ZrO_2 (5,02% Y_2O_3)	Ag-27%Cu-3%Ti	1000	30
Si_3N_4	Cu	1150	140
Si_3N_4	Cu-20%Ga-8%Ti (%at.)	1150	20
Si_3N_4	Au-37,7%Ni-4,8%V (%at.)	1050	45
AlN	Ag-79%In-2%Ti	750	2
AlN	In-1%Ti	750	30
SiC (PLS)*	Ag-28%Cu	930	160
SiC (PLS)*	Ag-35%Cu-1,5%Ti (Cusil ABA)	850	10
Al_2O_3	Fe	1550	141
Al_2O_3 (>99,95%)	68,8%Ag-26,7%Cu-4,5%Ti (Ticusil)	900	10

* PLS – sinterizado sem pressão.

3.1.3 – Espalhamento

O espalhamento de um líquido sobre um sólido envolve conceitos termodinâmicos (γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl}) e a mecânica dos fluidos. Na abordagem termodinâmica admite-se que a viscosidade do

fluido é constante e desprezando-se os efeitos gravitacionais, tem-se que o espalhamento é função das energias interfaciais envolvidas [49,51]. O coeficiente de espalhamento (S) é um parâmetro utilizado para indicar esta tendência (equação 7). Um coeficiente positivo revela que, energeticamente, é possível a ocorrência do espalhamento [47,50,51]:

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \quad (7)$$

Para facilitar o entendimento da fenomenologia envolvida no processo cinético do espalhamento reativo, alguns autores dividem esta condição transiente em etapas subsequentes, levando em consideração, o tempo ou a velocidade de espalhamento [50,52,57].

Conforme os resultados de análises microscópicas o controle do espalhamento pode ser atribuído a mecanismos atômicos que ocorrem na linha tripla (interface sólido/líquido/vapor), como: adsorção-desorção, difusão superficial, evaporação-condensação, reorientação molecular e deformação viscoelástica. Acredita-se que nesta etapa do molhamento o mecanismo de adsorção, principalmente entre o oxigênio e o elemento reativo seja responsável pela grande queda do ângulo de contato, não sendo observada a formação de produtos de reação na interface [50].

3.1.4 – Trabalho de Adesão

O trabalho de adesão, W_{ad} , é um parâmetro termodinâmico que está relacionado com o grau de interação entre as superfícies em contato. Considerando-se 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 e gerar duas novas superfícies, desde que não ocorra deformação plástica nos componentes do sistema [1,21,48]. Uma

estimativa do trabalho de adesão pode ser obtida medindo-se o ângulo de contato entre as duas superfícies, e utilizando-se a equação seguinte [1,21]:

$$W_{ad} = \gamma_{lv} (1 + \cos\theta) \quad (8)$$

As equações (2) e (8) podem ser rearranjadas de modo que se consiga relacionar diretamente o trabalho de adesão com a energia interfacial entre o metal e a cerâmica, como é evidenciado na equação (9):

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - W_{ad} \quad (9).$$

A análise da equação (9) revela que quanto menor a energia interfacial (γ_{sl}) maior será o trabalho de adesão (W_{ad}), acentuando a ligação entre o metal e a cerâmica, o que resulta em uma interface com boa aderência [1,21]. Na Figura 11 é apresentado um gráfico que relaciona o trabalho de adesão com a energia livre da interface e uma avaliação qualitativa da aderência para alguns sistemas metal/cerâmica.

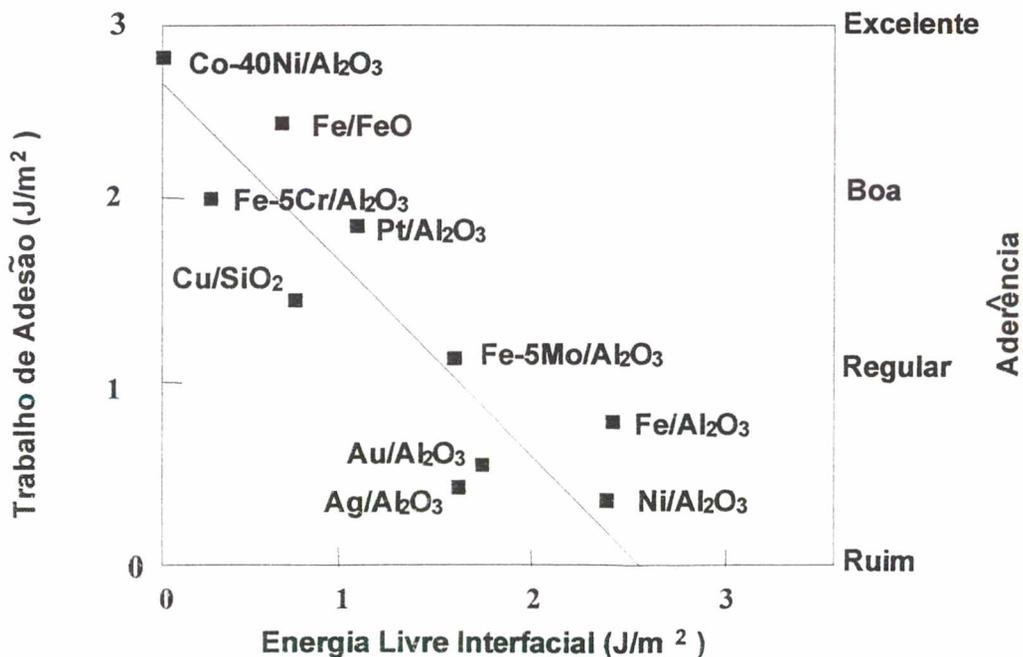


Figura 11: Correlação entre trabalho de adesão, aderência e energia interfacial [1,21].

3.2 – BRASAGEM METAL/CERÂMICA

A brasagem de uma cerâmica óxida com um metal pode ser ilustrada, em termos gerais, através da equação (10), na qual os termos do lado esquerdo representam a condição inicial, e no lado direito, a condição após o tratamento térmico que resultou na junção [24]. A reatividade do metal de adição pode ser alterada através da introdução de um elemento ativo capaz de reagir superficialmente com o substrato cerâmico. Este processo é denominado de brasagem direta ou brasagem com metal ativo. Na brasagem indireta a cerâmica é metalizada de forma que a brasagem passa a ocorrer entre o metal e o filme metálico depositado no substrato cerâmico, sem a necessidade de utilização de ligas de adição ativas. Este processo também é denominado de múltiplos passos, englobando a etapa prévia de metalização e a brasagem propriamente dita [1,24,47].



onde

Me' – Metal 1 (metal que se deseja unir à cerâmica);

Me'' – Metal que compoe a cerâmica óxida;

O - Oxigênio.

3.2.1 - Brasagem Direta

A brasagem com metal ativo é largamente utilizada industrialmente, 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, Zr), que reage quimicamente com a superfície cerâmica, dissociando-a e levando a formação de uma interface metal/cerâmica [1,15,46].

Nos últimos anos, uma das diretrizes na pesquisa relacionada à brasagem direta metal/cerâmica tem sido o desenvolvimento e utilização das ligas de adição com metal ativo, mas sem a presença de metais nobres (Ag, Au). Neste sentido, tem-se estudado a utilização de ligas de CuNiTiB, CuGaTi e In-Ti para a brasagem de nitretos [58,60,62,63]. A substituição do titânio como elemento ativo pelo zircônio, na brasagem de Al_2O_3 com aços com alto teor de liga, também foi recentemente estudada [64]. Além disso, continua-se investigando fortemente as reações metalúrgicas nas uniões de diversos materiais cerâmicos com as ligas de adição e com o componente metálico da união, produzida através da brasagem direta ou da brasagem indireta, assim como a termodinâmica associada à formação das interfaces e às ligas de adição, não deixando de lado a preocupação com a otimização do projeto das uniões e avaliação das tensões térmicas residuais [10,11,33,65-67].

A brasagem direta metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica, para alta temperatura (juntas refratárias), tem sido investigada através da utilização de ligas de adição com temperatura de fusão elevadas, à base de Au, Ni e Mo tendo V como elemento ativo. Além destas, ligas com Ni, Cr e Si têm sido pesquisadas para a brasagem de Si_3N_4 [5,9,68].

3.2.2 – Brasagem Indireta

Na brasagem indireta a superfície cerâmica é inicialmente metalizada, para em seguida ser brasada com uma liga de adição convencional. O processo de metalização é executado como uma etapa preparatória ao processo de brasagem, constituindo-se em uma etapa adicional para a união.

Os processos de brasagem metal/cerâmica começaram a serem desenvolvidos com ênfase na brasagem indireta, na qual o material cerâmico era metalizado preferencialmente através do processo Moly-Mn. Esta tendência pode ser atribuída a dificuldade de se obter ligas de adição com metal ativo e ao bom domínio do processo de metalização com os pós de Mo-Mn. Com o

desenvolvimento das ligas com metal ativo a brasagem direta expandiu-se, basicamente pela facilidade de se executar todo o processo de brasagem em um único passo, apesar do alto custo das ligas ativas [23,46,69].

O desenvolvimento de novas técnicas de metalização de cerâmicas com um custo relativamente baixo, tem despertado de novo o interesse na brasagem indireta [19,70]. Dentro deste contexto, pode-se citar o já conhecido processo TiH_2 , em que se aplica manualmente (pintura) uma suspensão de pós de TiH_2 em um solvente (geralmente nitrocelulose), e durante o ciclo de brasagem com liga de adição sem metal ativo, o hidreto é dissociado (em torno de $450\text{ }^\circ\text{C}$) e a superfície cerâmica fica em contato direto apenas com o Ti [71].

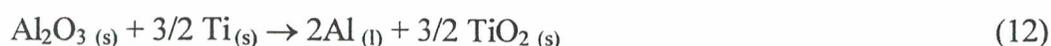
A metalização mecânica de cerâmicas óxidas com Ti é uma técnica relativamente recente, que vem sendo utilizada para a brasagem de Al_2O_3 e ZrO_2 , utilizando ligas de adição convencionais, com vantagens econômicas [19, 72,73]. A metalização mecânica será descrita detalhadamente no próximo capítulo.

3.3 - FORMAÇÃO DA INTERFACE METAL/CERÂMICA

A utilização de titânio para metalização de cerâmicas óxidas (Al_2O_3) está fundamentada basicamente no fato do mesmo conseguir dissociar superficialmente a alumina e formar óxido de Ti e/ou óxidos (Ti,Al), que por serem menos estáveis que o substrato cerâmico (Al_2O_3) possibilitam o molhamento do mesmo pela liga de adição. As possíveis reações químicas entre a alumina e o Ti podem ser representadas pelas seguintes equações:



ou



Considerando-se uma temperatura de 1000 °C tem-se para a reação descrita pela equação (11) uma energia livre de Gibbs (ΔG^0_{1273}) de 75 kJ/mol. No caso da equação (12) a ΔG^0_{1273} é igual a 234 kJ/mol [74]. O valor positivo da energia livre para as duas reações mostra, que termodinamicamente as mesmas não devem ocorrer, ou seja, a alumina é mais estável que os óxidos de titânio. Entretanto, as ligas de adição com Ti conseguem molhar os substratos de alumina. Uma possível explicação para este comportamento deve considerar que a formação da solução sólida do Al e da interface contribui com o ΔG^0 da equação, tornando-a possível. Segundo Chidambaram, outra explicação é que reação ocorre apenas na superfície da alumina, sendo necessária, portanto, menos energia que para a redução da mesma fase no interior da cerâmica ($\Delta G_{Al_2O_3}^{Sup.} > \Delta G_{Al_2O_3}^0$) [46]. Admite-se como mais provável a formação do monóxido de titânio (equação 11), uma vez que o mesmo é mais estável que o TiO_2 e precisa de um menor teor de oxigênio para a sua formação estequiométrica [11,48,75].

Na equação (11) o Al liberado pela redução da alumina pode ser dissolvido pela liga de adição no estado líquido e/ou reagir com Ti que sobrou da dissociação da superfície cerâmica, formando durante o resfriamento novos compostos. Paralelamente, outros elementos presentes na liga de adição, como por exemplo Cu, podem reagir com o óxido de Ti formado na superfície da cerâmica e imediatamente nuclear um óxido misto [48,75]. É perfeitamente possível que o Ti que reaja com a superfície da alumina, já contenha um pequeno teor de outro elemento em solução sólida (Cu), o que também contribui para que se formem óxidos mistos.

A reação do Ti com a alumina forma na superfície da cerâmica uma fina camada de óxidos de titânio (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , TiO_2), cuja estequiometria depende da atividade do titânio na liga de adição [41,76-78]. 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 os demais elementos da liga de adição, resultando na formação de sistemas complexos [48,75].

A camada de reação é constituída por produtos da reação entre a cerâmica e a liga de adição, estando localizada na interface com a superfície cerâmica tendo espessura que pode variar desde algumas camadas atômicas até dezenas de micrometros [4,11,48]. Na Figura 12 é apresentada uma típica camada de reação de uma união brasada com liga de adição ativa.

O aumento na espessura da camada de reação ocorre através de processos difusivos movidos pela supersaturação de Ti na liga de adição, obedecendo uma função parabólica no tempo [4,48]. Chidambaram et al. estudaram a cinética de formação da camada de reação para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti}$, constatando que o crescimento da camada não é uniforme ao longo de toda a superfície cerâmica e que o mesmo ocorre a uma taxa parabólica quando uma monocamada de produtos de reação é formada.[48].

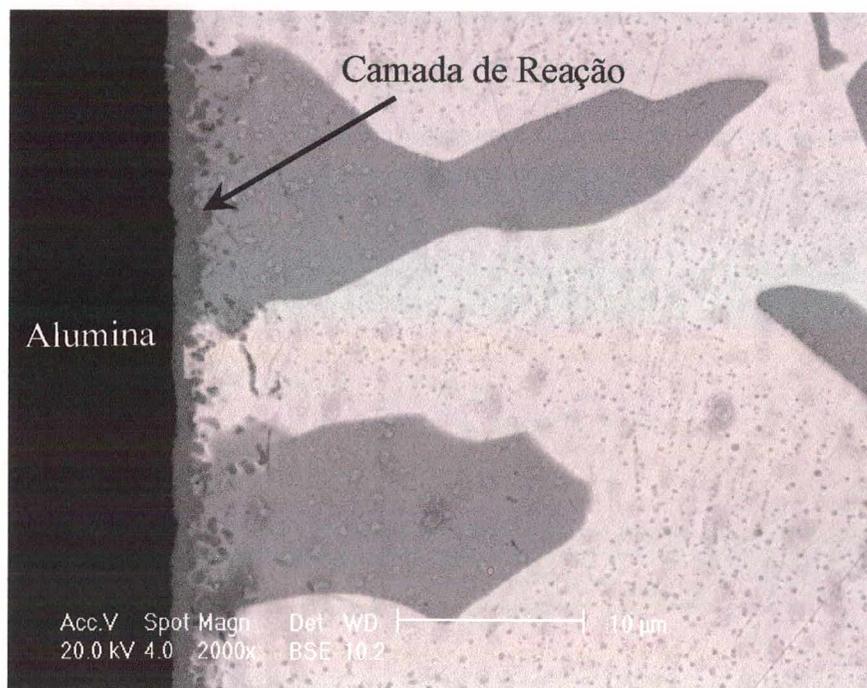


Figura 12: Camada de reação em união brasada com metal ativo (Incusil ABA) [79].

Nota-se que os óxidos de titânio formados no início da camada de reação são quase tão estáveis quanto a alumina, não permitindo o molhamento adequado pela liga de adição convencional (p. Ex. Ag-Cu.). O segundo filme da camada de reação é um óxido misto que pode ser molhado pela liga de adição e, por sua vez, consegue molhar o óxido de titânio da camada

anterior, 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 [48].

3.4 – RESISTÊNCIA MECÂNICA

As juntas metal/cerâmica necessitam atingir um nível mínimo de resistência mecânica e confiabilidade. As propriedades mecânicas dependem diretamente de fatores como [80]:

- a) natureza da liga de adição e material de base;
- b) parâmetros de processamento (tempo, temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento e atmosfera);
- c) tipo de junta, geometria das amostras e forma de carregamento;

A resistência mecânica de uniões metal/cerâmica é fortemente dependente das fases da interface. A formação de óxidos e/ou compostos intermetálicos, assim como a espessura, composição e morfologia da camada de reação podem alterar significativamente a resistência mecânica da união. A presença de material orgânico e partículas de impurezas nas superfícies a serem unidas e na liga de adição comprometem a microestrutura através do surgimento de defeitos, o que pode propiciar a nucleação e crescimento de trincas por concentração de tensão [1,80-82].

Devido a grande sensibilidade dos materiais cerâmicos à presença de trincas e de outros defeitos microestruturais, na caracterização das uniões metal/cerâmica é conveniente o emprego de métodos estatísticos (Weibull), para se conseguir compilar o valor da resistência mecânica com a sua dispersão [14,23,31,83].

Entre os métodos para avaliar a resistência mecânica das juntas metal/cerâmica podem-se citar a tração uniaxial, a flexão (3 e 4 pontos) e o cisalhamento, conforme é ilustrado na Figura 13 [1,14].

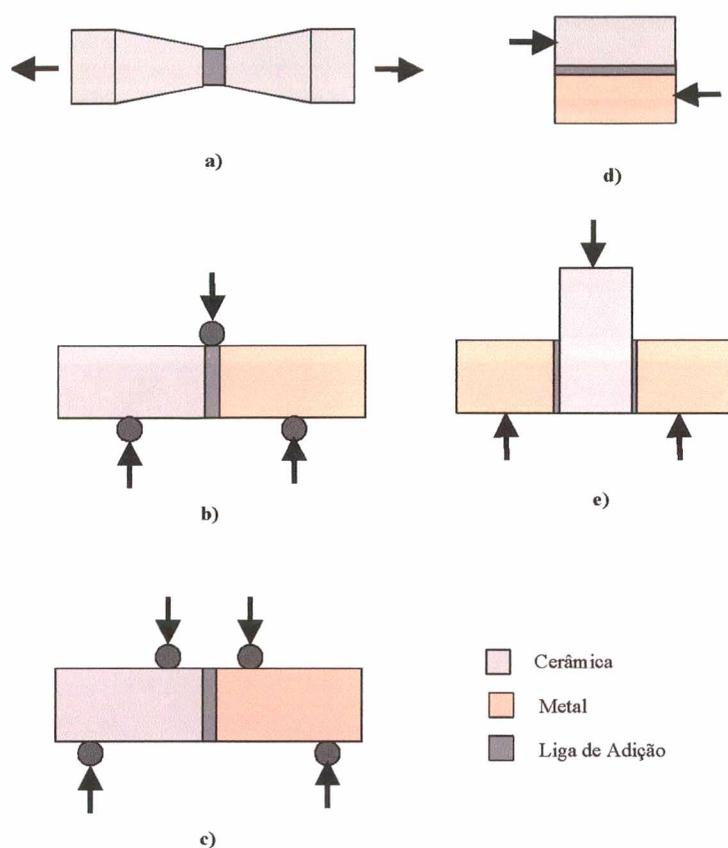


Figura 13: Ensaios mecânicos para juntas metal/cerâmica; a) Tração; b) Flexão 3P; c) Flexão 4P; d) Cisalhamento plano; e) Cisalhamento anel/cilindro [1,4].

De acordo com a teoria do elo fraco de Weibull para avaliar o comportamento mecânico de materiais cerâmicos, o teste de tração uniaxial é teoricamente o mais adequado, uma vez que o volume tracionado é maximizado e o resultado deverá ser representativo de todo o corpo de prova [83]. 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, fazem com que este ensaio não seja muito utilizado uma vez que isto induz a dispersões exageradas [83]. 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 obtenham valores de resistência mais elevados para os materiais ensaiados em flexão, em relação ao mesmo material submetido a ensaio de tração [23,43,83], ou seja:

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

A teoria estatística de Weibull permite transferir os resultados de um tipo de ensaio para outro, levando-se em conta o volume tracionado em cada ensaio. No caso das cerâmicas monolíticas esta transferência funciona relativamente bem. Entretanto, no caso das juntas isto não é tão trivial [14,83]. 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 Si_3N_4 - Al - Invar. Esta discrepância foi atribuída à diferença 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 [1,14]. Na Tabela 3 são mostrados valores típicos da resistência mecânica de algumas juntas metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica produzidas por brasagem.

A integridade mecânica da união metal/cerâmica é de fundamental importância para o desenvolvimento das técnicas de união e, principalmente, para a confiabilidade da junta metal/cerâmica produzida. Por isso a fratura de uniões, assim como os mecanismos de nucleação e propagação de trincas vêm sendo pesquisados [5,33,80,84].

Tabela 3: Resistência mecânica uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica [5,10,13,15,40,62,79,81].

Sistema	Resistência (MPa)	Liga de Adição	Metalização	Observações
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	80	Ag-Cu	W/Mn	Flexão em 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	120	Ag-Cu-In	W/Mn	Flexão em 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	65	Ag-Cu	W/Mn	Atmosfera de Ar. Flexão em 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	283 (módulo de Weibull – 15,2)	Nioro – ABA	Metal Ativo	Flexão em 4 pontos
Al ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	160	Ag-Cu-In	W/Mn	Flexão em 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co Sinterizado	131	Ticusil	Metal Ativo	Flexão em 3 pontos
Si ₃ N ₄ / Si ₃ N ₄	339	Cu-Ni-Ti	Metal Ativo	Flexão em 3 pontos
ZrO ₂ /ZrO ₂	227	Ag-27%Cu-3%Ti	Metal Ativo	Flexão em 4 pontos
ZrO ₂ /Aço	109-144	Ag-Cu-Ti	Metal Ativo	Cisalhamento

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 (Figura 14). No resfriamento após a união, a interface funciona como restrição à contração dos materiais, e como consequência tem-se o surgimento das tensões residuais [1]. A amplitude e a distribuição das tensões residuais nas uniões depende de 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 [1,13,40].

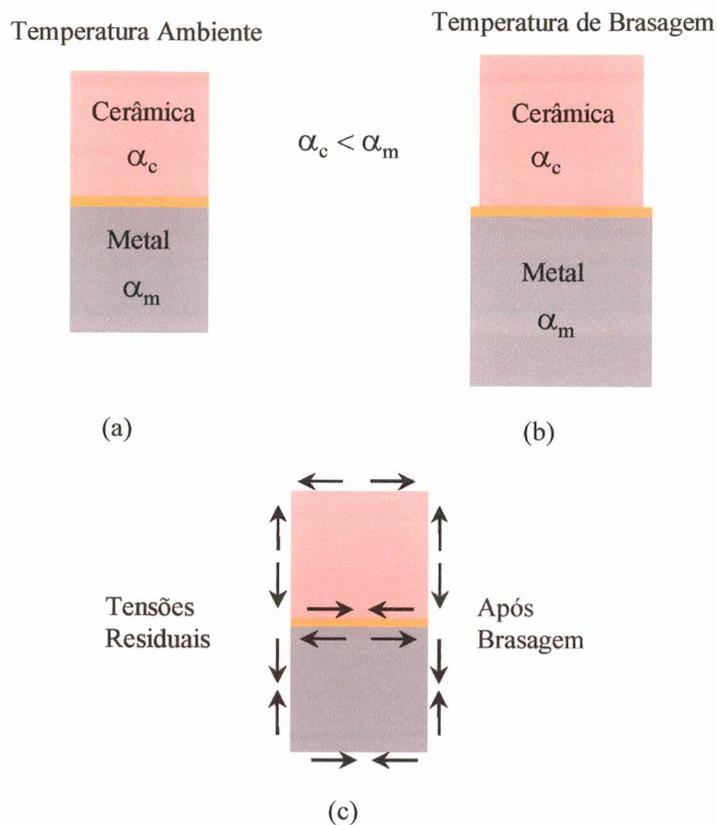


Figura 14: Tensões térmicas residuais em uniões metal/cerâmica [79].

A existência de tensões térmicas residuais nas uniões altera a magnitude da resistência mecânica da junta e aumenta a sua dispersão [1,13]. 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, as quais atingem o máximo na extremidade livre. No caso de amostras de seção retangular, os cantos funcionam como pontos de concentração de tensões [1,13,14].

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 se deforme com facilidade, minimizando, assim, as tensões na cerâmica,

como utilizado em juntas de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Kovar}^3$ com intercamada de alumínio ou nas uniões de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Aço inoxidável}$ com intercamada de Ti [14,85,86].

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 (Invar⁴, Kovar e Superinvar), permitindo uma transição gradativa do α do metal até o da cerâmica [1,13,14]. 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) [1].

A utilização das técnicas de difração está fundamentada no deslocamento dos picos de difração em virtude das deformações do material. A deformação medida através da difração, associada às propriedades dos materiais (metal e cerâmica), permite que se calcule as tensões residuais as quais 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 nêutrons, além do ensaio ser bem mais lento que a difração de raios X [1].

O método dos elementos finitos (MEF) tem sido largamente empregado no estudo das tensões residuais [81,85], principalmente pela sua simplicidade experimental, reduzido custo e possibilidade de se obter rapidamente um mapeamento completo das tensões na região analisada [81,85,86]. A construção de um modelo matemático para o cálculo das tensões residuais através

³ Kovar é marca registrada da Westinghouse Corp. – Fe-28%Ni-18%Co

⁴ Invar é marca registrada da Soc. Anon. De Commentry-Fourchambault et Decazville. – Fe-36%Ni

do MEF, necessita que se façam suposições acerca das propriedades dos materiais envolvidos, além de simplificações sobre os mecanismos de formação das interfaces [1,26].

4 – METALIZAÇÃO DE CERÂMICAS

4.1 – TÉCNICAS DE METALIZAÇÃO PARA BRASAGEM

As técnicas de metalização de superfícies cerâmicas estão sendo largamente estudadas, com o intuito de se conseguir executar a união por brasagem sem a utilização de ligas com metal ativo e a um custo reduzido [17,18,87]. Diversos processos estão disponíveis atualmente cuja seleção depende basicamente das características microestruturais desejadas, da disponibilidade de equipamentos e da finalidade da deposição [17,18,29,70,87].

Os processos de deposição física (PVD – Physical Vapour Deposition) são caracterizados pelo fato da produção e o transporte do vapor até o substrato ocorrer por meios físicos, podendo ser realizado em baixa pressão. Entre os diversos processos de deposição PVD, pode-se citar a técnica denominada de “Ion Plating” (IP), na qual o metal é vaporizado e ionizado para em seguida ser acelerado em direção à superfície do substrato cerâmico. Uma variação desta técnica é o chamado 'Arc Ion Plating' (AIP), no qual uma fonte DC ⁵ e uma tensão maior de trabalho aumentam a eficiência da ionização do metal [29,70]. O sputtering, que é uma técnica PVD, tem sido amplamente utilizado para deposição de metal em componentes óticos e em cabeças magnéticas de sistemas de informática. Neste processo (sputtering), um gás, em geral argônio, é ionizado através de uma fonte DC ou RF ⁶ e acelerado em direção ao alvo metálico, onde átomos arrancados por bombardeamento são ionizados e acelerados em direção ao substrato cerâmico. Uma característica interessante do sputtering é que se consegue a formação de filmes com uma composição estequiométrica, sendo possível trabalhar com elementos com grande diferença de pressão de vapor em uma mesma temperatura [29,70,88].

Os processos de deposição química (CVD – Chemical Vapour Deposition) são caracterizados pela existência de reações químicas heterogêneas na superfície do substrato,

⁵ DC – Fonte de corrente contínua.

⁶ RF – Rádio frequência.

podendo ocorrer sem a necessidade de ambientes com baixa pressão. A pressão do gás na câmara de reação pode chegar a valores da ordem de 10^3 a 10^4 Pa. Em geral, para se conseguir um bom revestimento utilizando CVD é necessário manter a temperatura do substrato em torno de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, exigindo um reator com características especiais. Com o desenvolvimento dos processos CVD auxiliados por plasma tem-se conseguido a obtenção de filmes em temperaturas mais baixas como o caso dos filmes de silício amorfo utilizados em células para conversão de energia solar em elétrica e dos filmes finos aplicados em transistores [29,70].

O processo Mo-Mn é uma técnica de metalização bastante difundida para a brasagem e consiste na sinterização de pós metálicos na superfície cerâmica. Para a Al_2O_3 , em função da sua elevada temperatura de sinterização, a metalização é executada com metais refratários. Molibdênio e tungstênio são em geral usados em função do baixo coeficiente de expansão térmica [14,23]. No processo Mo-Mn uma pasta contendo basicamente um solvente, além dos pós de Mo e de Mn, e em alguns casos, uma fase vítrea adicional (Tabela 4) é utilizada para metalizar a superfície da cerâmica. A pasta com a presença de uma fase vítrea é empregada quando a cerâmica que se deseja metalizar tem uma elevada pureza e não apresenta na sua composição um mínimo de 3% de fase vítrea, sendo portanto necessária a sua adição para permitir a metalização do substrato (cerâmicas óxidas e alguns tipos de Si_3N_4) [14,23,24].

Tabela 4: Composição de algumas pastas para metalização com Mo-Mn [24].

Mo (% Peso)	Mn (% peso)	Elementos adicionais (% peso)
80	20	-
80	10	10 TiH_2
75	20	5 Si
75	20	5 Mo_2B_5
75	20	5 Vidro
80	14	6 Ferro-Silício
75	20	5 V_2O_5
80	-	20 vidro ($\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)
70	20	10 MoB_4

No processo Mo-Mn, apresentado esquematicamente na Figura 15, uma fina camada da pasta de metalização é aplicada na superfície cerâmica que se deseja brasar, em seguida a cerâmica assim revestida é tratada termicamente em uma temperatura que varia entre 1300 °C até 1600 °C, em um forno com atmosfera úmida de nitrogênio-hidrogênio (75%N₂ -25%H₂). Nesta condição, a fase vítrea presente na cerâmica migra por forças de origem capilar para a sua superfície, reagindo em torno de 1400 °C com o Mn da pasta de metalização e formando espinélios MnAl₂O₄ (no caso do substrato de alumina). Paralelamente, as partículas de Mo da pasta são sinterizadas em cima da camada de espinélio, a qual tem a função de permitir a ligação entre o substrato cerâmico e o filme metálico formado [24,58,89]. Uma das desvantagens deste processo é a necessidade de utilização de um passo adicional, entretanto é possível se adquirir comercialmente o componente cerâmico já com a superfície que será brasada na condição metalizada com o processo Mo-Mn, porém isto eleva o custo do componente cerâmico em torno de 30 % [24].

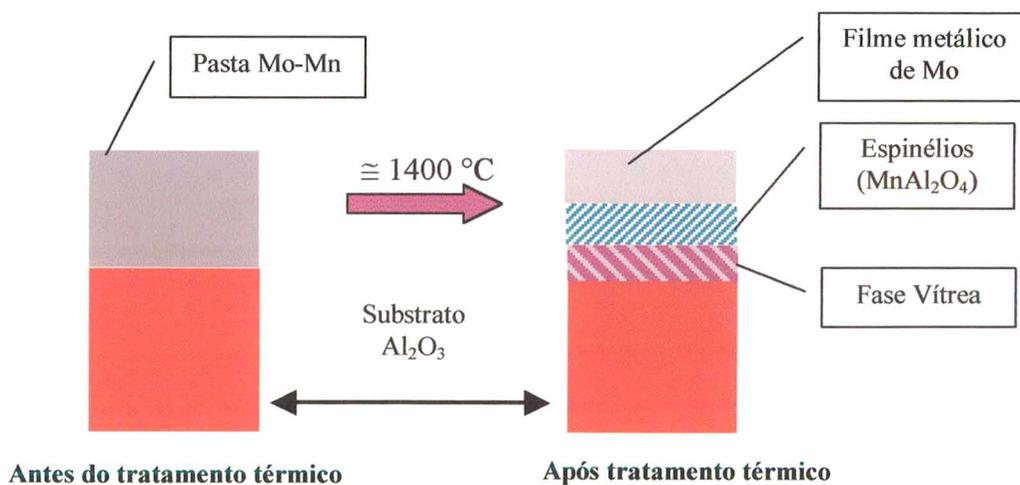


Figura 15 : Esquema do processo de metalização Mo-Mn (adaptado de [24]).

Na técnica de metalização de Si₃N₄ com sais contendo Ti, uma mistura com NaCl-KCl e cerca de 5 a 10 % em peso de um composto contendo Ti, F e K é preparada e colocada em um forno com atmosfera de argônio à temperatura entre 700 e 1100 °C. O Si₃N₄ é então mergulhado

neste banho fundido por diversas vezes em intervalos de tempo determinados para que os sais reajam com a cerâmica produzindo o filme metálico; em seguida as amostras cerâmicas metalizadas precisam ser limpas e secas antes de serem submetidas à etapa de brasagem [17,87]. Como desvantagens da técnica, está o fato de se metalizar todas as superfícies da cerâmica, e não apenas a que se necessita brasar, além da necessidade de um forno de fusão para sais, de um elevado tempo de processo e a toxicidade inerente aos compostos químicos utilizados.

Outra técnica que vale a pena citar por seu caráter comercial, é o chamado “processo de metalização com solução”, desenvolvido pela Sameer (Society for Applied Microwave Electronics Engineering and Research, India), no qual uma tinta solúvel em água com cerca de 90 % de molibdato de amônia e 10 % de permanganato de potássio é aplicada na superfície da alumina que se deseja brasar. Em seguida, a amostra é colocada no forno em atmosfera de hidrogênio úmido a uma temperatura de 1050 °C. Como desvantagens, cita-se o fato de ser necessário repetir pelo menos três vezes a aplicação da tinta e o tratamento térmico, afim de se conseguir obter um filme metálico que possibilite a brasagem posterior, o que implica em elevado consumo de energia [18].

A metalização mecânica é um processo relativamente recente caracterizado pela simplicidade operacional, rapidez e baixo custo, sendo objeto de patente do Forschungszentrum Jülich da República Federal da Alemanha (Centro de Pesquisas de Jülich). O processo foi utilizado inicialmente na metalização com titânio de peças de alumina com geometria cilíndrica e superfície de metalização plana, entretanto já foi testado preliminarmente também para zircônia [19,72,73].

4.2 – METALIZAÇÃO MECÂNICA

O processo de metalização mecânica consiste em se atritar o material metálico reativo (Ti) com a superfície a ser revestida do componente cerâmico. O processo é conduzido em máquinas-ferramentas convencionais utilizando-se dispositivos adequados para se gerar movimento relativo sob pressão entre o metal e a cerâmica, com o intuito de proporcionar o atrito necessário à formação do revestimento [19]. A descrição do processo de metalização mecânica será feita neste tópico, considerando o titânio como elemento metálico principal. Durante o processo de metalização o material metálico é atritado contra o cerâmico provocando o desgaste do componente metálico (menor dureza) e a sua deposição na superfície cerâmica.

O processo mecânico de metalização para posterior brasagem, apresenta uma série de vantagens. Entre as quais podem-se destacar [19]:

- a) o revestimento é feito por equipamentos convencionais na temperatura ambiente e em etapa única;
- b) não são necessárias substâncias químicas, que em geral precisariam ser posteriormente removidas, sendo portanto também um processo que atende melhor às exigências ambientais, não liberando resíduos nocivos ao meio;
- c) o material de revestimento pode ser adquirido com facilidade, sem nenhum requisito de forma e acabamento especial;
- d) o revestimento pode ser aplicado apenas nas áreas que se deseja molhar com o metal de adição;
- e) processo de fácil automatização e que não exige mão-de-obra especializada;
- f) em virtude de sua simplicidade e rápida execução, pode ser utilizado com vantagens econômicas para pequenos e grandes lotes de peças.

O titânio e as suas principais ligas apresentam pobres propriedades tribológicas, com um elevado e instável coeficiente de atrito e um severo desgaste adesivo. A justificativa metalúrgica para o baixo desempenho do titânio do ponto de vista tribológico pode ser fundamentada na sua estrutura eletrônica, na estrutura cristalina e, principalmente, nas suas características superficiais (formação de filmes óxidos), o que explica o grande interesse nos tratamentos superficiais das ligas de titânio [90]. No caso da deposição mecânica de titânio em substratos cerâmicos, o acentuado desgaste pode ser um ponto positivo para a obtenção de filmes de boa qualidade. Por outro lado, o titânio pode absorver grandes quantidades de O_2 , N_2 e H_2 formando soluções sólidas intersticiais que favorecem o seu endurecimento a frio [90].

O desgaste adesivo é entendido como a perda de matéria entre superfícies antagonistas devido a adesão de asperidades (rugosidade), sendo relativamente severo e presente em qualquer situação onde não exista lubrificação efetiva na interface entre os dois corpos em contato. Uma curva típica do desgaste adesivo apresenta dois regimes distintos, tendo como nível crítico a pressão aparente equivalente a tensão de escoamento do material mais mole. Abaixo deste valor, a taxa de desgaste é proporcional a pressão aparente, e acima cresce rapidamente com a pressão aparente de contato tornando-se extremamente severo [91].

No desgaste abrasivo a perda de matéria é devido ao movimento relativo de duas superfícies e decorrentes da ação de asperidades duras em uma das superfícies, ou pela presença de partículas abrasivas livres ou engastadas em uma das superfícies. Três micromecanismos de abrasão são conhecidos: micro-sulcamento, micro-corte e micro-lascamento. O micro-sulcamento é caracterizado por deformações plásticas sem perda de matéria, gerando um sulco com conseqüente formação de acúmulos frontais e laterais do material deslocado. O micro-corte consiste na formação de micro-cavacos (partículas) sem deformação plástica lateral e, o micro-lascamento é a formação de grandes partículas de abrasão, devido à nucleação e interação de fissuras. O micro-lascamento surge quando as tensões geradas no processo de desgaste são

superiores a tensão crítica para nucleação e propagação de trincas no material, sendo, portanto, um mecanismo característico dos materiais frágeis [91].

No processo de metalização deseja-se minimizar o micro-sulcamento (vida útil da ferramenta) e maximizar o micro-corte. Existe uma transição entre estes micromecanismos definidos pelo ângulo entre a face ativa da partícula abrasiva e a superfície, sendo influenciado também pelo coeficiente de atrito [91]. O desgaste por fadiga de contato surge quando superfícies em oposição são submetidas a tensões normais cíclicas provenientes de impacto ou movimento rotativo. Estas tensões produzem micro-deformações tangenciais que geram micro-trincas superficiais e sub-superficiais degradando a superfície [91].

A metalização por atrito é patente recente não tendo sido conduzido até o momento estudo sistemático para determinação dos mecanismos envolvidos no processo de deposição, do sistema de metalização mais adequado e dos parâmetros tecnológicos do processo. Os trabalhos realizados tratam apenas de forma ampla o tema [19,72,73,92].

4.2.1 – Oxidação do Revestimento de Ti

Quando se faz a metalização com titânio puro, devido a sua elevada atividade haveria uma forte tendência à sua oxidação na temperatura de brasagem, visto que o óxido de titânio (TiO_2) é estável e mesmo o alto-vácuo ($3,0 \times 10^{-5}$ mbar) apresenta um potencial de oxigênio (O_2) maior que o valor de equilíbrio que evitaria a formação do óxido ($\text{PO}_2 = 1,0 \times 10^{-19}$ mbar) [15]. Como resultado ficaria inibida a redução superficial da alumina e a formação da camada de reação. Nesse sentido, segundo Lison [92], nas ligas de metalização com Ti, a sua atividade é reduzida, o que pode permitir a execução da brasagem em temperaturas mais elevadas sem a formação excessiva de óxidos, para o mesmo nível de vácuo. Quanto maior a temperatura, em geral, maior será o molhamento da cerâmica e menor poderá ser a espessura do filme de titânio depositado na superfície da Al_2O_3 . Além disso, o aumento da temperatura altera a cinética das

reações químicas necessárias para a redução da alumina e formação da camada de reação. O aumento da temperatura de brasagem e o consequente uso de ligas de adição para alta temperatura (Au-Ni) pode ser conveniente na brasagem de cerâmicas com aços inoxidáveis, nas quais é necessário que o componente brasado trabalhe em uma temperatura mais elevada, exigindo que a junta não tenha suas características alteradas e não seja um limitante do componente [92].

Estudos experimentais demonstram que para uma liga Ti-1,5%Ni o aumento da temperatura de 795 °C para 838 °C faz com que o tempo necessário para se gerar o mesmo nível de oxidação (8 mg/cm²) passe de cerca de 38 para apenas 18 horas. Do ponto de vista da introdução dos elementos de liga, verificou-se que para temperaturas da ordem de 800 °C a oxidação da liga TiAl6V4 é maior que a do Ti puro, entretanto, a liga Ti-1,5%Ni oxida um pouco menos que o Ti e a liga Ti-2,5%Cu apresenta uma sensível redução em sua oxidação [93]. Dentro deste contexto, percebe-se que a utilização de ligas Ti-Ni e Ti-Cu pode ser interessante para evitar a excessiva formação de óxidos de Ti durante o processo de brasagem.

5 - OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo geral estudar o processo de metalização mecânica de alumina com Ti e ligas Ti/Cu e Ti/Ni, como uma etapa de preparação para a brasagem metal/cerâmica com liga de adição sem metal ativo. Pretende-se definir tecnologicamente os parâmetros importantes em cada etapa do processo, iniciando-se com a determinação do sistema de metalização mais adequado, passando pelos parâmetros de metalização e chegando na especificação das condições de brasagem metal/cerâmica para a obtenção de uma microestrutura interfacial que proporcione boas propriedades mecânicas e juntas tecnicamente estanques. O entendimento do ponto de vista metalúrgico dos fenômenos que ocorrem em cada etapa do processo e a sua associação com o resultado tecnológico pretendido também será buscado com o desenvolvimento do trabalho.

Dentro deste contexto pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

1. desenvolver um sistema de metalização mecânica de cerâmicas que permita a reprodutibilidade dos filmes obtidos;
2. relacionar os parâmetros do processo de metalização mecânica de alumina com Ti, Ti-Cu e Ti-Ni com as características do filme obtido;
3. determinar as fronteiras dos parâmetros de metalização mecânica, assim como os valores típicos que possibilitam a deposição de filmes de boa qualidade;
4. estudar a formação das interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{cobre}$ produzidas por brasagem com a utilização de ligas de adição sem metal ativo;
5. determinar os valores típicos e os limites dos parâmetros do processo de brasagem (temperatura, liga de adição) que podem ser utilizados para a união de cerâmicas metalizadas mecanicamente;

6. relacionar as condições de brasagem com a microestrutura da interface da união brasada e com o processo de metalização mecânica;
7. definir o campo de aplicação do processo de metalização mecânica de alumina, abordando aspectos geométricos, microestruturais e econômicos.

6 . PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para alcançar os objetivos do trabalho, uma série de experimentos foram planejados e executados de forma sequencial. Inicialmente o processo de metalização mecânica da alumina foi estudado, de forma a se definir qual a configuração experimental que proporcionasse um melhor controle dos parâmetros do processo e da qualidade dos filmes depositados. Em seguida, ensaios de molhamento foram realizados e, finalizando, executadas as brasagens e a caracterização microestrutural e mecânica das uniões.

Todo o planejamento experimental foi concebido e executado com base no fato de que não eram disponíveis informações tecnológicas acerca dos parâmetros do processo de metalização, assim como sobre a qualidade e eficiência dos filmes e das uniões metal/cerâmica resultantes. Os experimentos foram sendo redesenhados de acordo com os resultados obtidos e procurou-se reduzir o número de variáveis em cada passo, de modo a otimizar o número de experimentos e se conseguir chegar a um produto, ou seja, a uma união brasada com boas propriedades a partir de um processo reprodutível.

6.1 – MATERIAIS

Na Tabela 5 são apresentadas as propriedades físicas e mecânicas dos 2 tipos de alumina empregados no trabalho, segundo o fabricante. Além disso, nos ensaios preliminares (sistema – furadeira) foram usados cilindros com densidade de 3810 Kg/m³ ($\phi = 8,0$ mm e $h = 10,0$ mm) sinterizadas a partir do pó A1000SG (Alcoa do Brasil S/A). A alumina com 99,7 % de pureza (Alsint99,7) serviu para a maior parte dos ensaios, em função da sua maior disponibilidade e menor custo. A geometria destes corpos-de-prova (CP) foi cilíndrica com diâmetro de 8,08 mm e comprimento ajustável de acordo com o tipo de ensaio.

Tabela 5: Propriedades dos materiais cerâmicos.

Características/ Propriedades	Designação da alumina	
	Cilindro – Alsint99,7	Tubo – AD-94
Fabricante	W. Haldenwanger Technische Keramik GmbH & Co. KG Alemanha	Coorstek Ceramics Co. Golden, Colorado Estados Unidos da América
Teor de Al ₂ O ₃ (%)	99,7	94
Teor de Alcalis (%)	0,05	-
Absorção de água (%)	≤ 0,2	0
Densidade (g/cm ³)	3,75 – 3,94	3,68 – 3,70
Mód. de elasticidade (Gpa)	300-380	296,5 (20 °C) ASTM C 848
Expansão térmica (K ⁻¹)	8,6 x 10 ⁻⁶ (20 °C – 1000 °C)	7,9 x 10 ⁻⁶ (25 °C – 1000 °C)
Máx. temperatura de trabalho (°C)	1700	-
Tamanho de grão médio	-	12 µm
Condutividade Térmica (W/m.K)	25 (20 °C – 100 °C)	14,2 (100 °C) – ASTM C 408
Coefficiente de Poisson	-	0,21 (20 °C) ASTM C 848
Rugosidade	R _a = 0,54 ± 0,07 µm; R _z = 6 ± 1 µm*	CLA 20 µin (ASME B46.1)

* em função da necessidade de cortar o cilindro de alumina com disco diamantado para ajuste da altura, a rugosidade da superfície a ser metalizada foi medida, não sendo uma informação fornecida pelo fabricante.

O segundo tipo de alumina, aqui designada AD-94, foi adquirida na forma de tubo com 35,1 mm de altura, diâmetro externo de 39,8 mm e espessura de parede de 4,4 mm. Esta cerâmica apresenta um teor de 94% de Al₂O₃, tendo um custo maior que os cilindros (Alsint99,7) por ter sido adquirida com certificado de qualidade e em pequena quantidade, garantindo-se, portanto, não apenas as suas propriedades físicas e mecânicas, mas também um rigoroso controle dimensional e geométrico em todas as peças.

Como componente metálico das uniões brasadas, foi utilizado cobre ou a liga comercial Vacon 70 (Tabela 6). A escolha do cobre justifica-se por esse material ser largamente empregado nas uniões com alumina em isoladores, condutores e componentes para transmissão de potência elétrica. Outra característica importante do cobre é que ele se deforma plasticamente com facilidade e alivia as tensões residuais geradas na união. A liga Vacon 70 é similar à liga kovar, apresentando um coeficiente de expansão térmica próximo ao da alumina, o que minimiza

também as tensões residuais da união, além de ser usada em uma grande diversidade de componentes metal/cerâmica.

Tabela 6: Características do cobre e da liga Fe-Ni-Co.

Propriedades/ Composição Química	Material	
	Vacon 70	Cobre comercial
Fabricante	Vacuumschmelze GmbH – Alemanha	-
Designação segundo a norma DIN	1.3982 - NiCo2823 (DIN 17745 SEW 385)	2.0060 - E-Cu57 (DIN 1787)
Ni (% peso)	29,5	-
Co (% peso)	23,0	-
Mn (% peso)	0,25	-
Si (% peso)	0,20	-
C (% peso)	< 0,02	-
Fe (% peso)	Balanço	-
Cu (% peso)	-	≥ 99,90
O ₂ (% peso)	-	0,005 – 0,040
Resistência a tração (MPa)	550	-
Limite de escoamento (MPa)	400	-
Coef. Expansão térmica médio (K ⁻¹)	8,2 x 10 ⁻⁶ (20 °C – 600 °C)	-
Temperatura de Curie (°C)	510	-
Densidade (g/cm ³)	8,3	8,9

Na Tabela 7 estão as propriedades dos materiais para a metalização mecânica da alumina. Ênfase foi dada a metalização com titânio puro; entretanto, também foram usados Ni e Cu para a deposição mecânica de um segundo filme sobre o primeiro filme de Ti. As ligas Ti-20%Cu e Ti-35%Cu, também estudadas como material de metalização mecânica, foram produzidas no Centro de Pesquisa de Jülich, a partir da fusão a vácuo de Ti e Cu comerciais.

As brasagens e os ensaios de molhabilidade foram realizados com 3 ligas de adição comerciais sem metal ativo (Tabela 8) na forma de lâminas. Na seleção das ligas de adição procurou-se abranger uma ampla faixa de temperaturas de brasagem, que se situaram entre 800 e 900 °C, entre aproximadamente 850 e 950 °C e, finalmente, em uma faixa de alta temperatura (950 – 1100 °C).

Tabela 7: Composição química dos materiais para metalização.

Elemento (% peso)	Material/Designação norma DIN		
	Ti/ 3.7035	Cu/2.0040 OF – Cu (OFHC)	Ni/ 2.4050 Ni99,8
Fe	0,25 (Máx.)	-	0,07 (Máx)
O	0,20	-	-
C	0,08 (Máx.)	-	0,08 (Máx)
H	0,013 (Máx.)	-	-
Pd	0,15 - 0,25	-	-
N	0,06 (Máx.)	-	-
Ti	Balanço	-	-
Ni	-	-	≥ 99,8
Cu	-	≥ 99,95	0,03 (Máx)
Mg	-	-	0,04 (Máx)
Mn	-	-	0,01 (Máx)
S	-	-	0,005 (Máx)
Si	-	-	0,03 (Máx)

Tabela 8: Composição das ligas de adição (% peso).

Designação Comercial (Degussa)	Designação ISO 3677	Ag	Cu	Pd	Au	Ni	T _{fusão} (°C) (Sol/Liq.)	Espessura. (mm)*
VH-780	B-Ag72Cu-780	72	28	-	-	-	780	0,05
SCP-2	B-Ag58CuPd-824/852	58,5	31,5	10,0	-	-	824/852	0,1
VH-950	B-Au82Ni-950	-	-	-	82	18	950	0,05

* Espessura das lâminas utilizadas no trabalho

6.2 - ENSAIOS PRELIMINARES – SISTEMA FURADEIRA

Nesta etapa preliminar do trabalho de metalização algumas especificações e procedimentos diferiram dos utilizados nas demais etapas. Por este motivo, o procedimento experimental, aqui descrito, ressalta estas alterações (Al_2O_3 , liga Fe-Ni-Co e alguns procedimentos). Esta etapa inicial foi realizada com o objetivo de começar a gerar um amadurecimento acerca do processo e quais os caminhos que deveriam ser seguidos no desenvolver do trabalho.

O primeiro sistema de metalização mecânica testado foi montado em uma furadeira de bancada convencional, conforme é ilustrado na Figura 16. Para a metalização mecânica, o cilindro de alumina foi colocado no mandril da furadeira, enquanto que a barra de titânio ($\phi = 17$ mm) foi fixa através de uma morsa. Durante o processo de metalização o cilindro de alumina sob rotação foi atritado contra o titânio, formando um filme metálico em sua superfície. O tempo de metalização foi de aproximadamente 4 minutos.

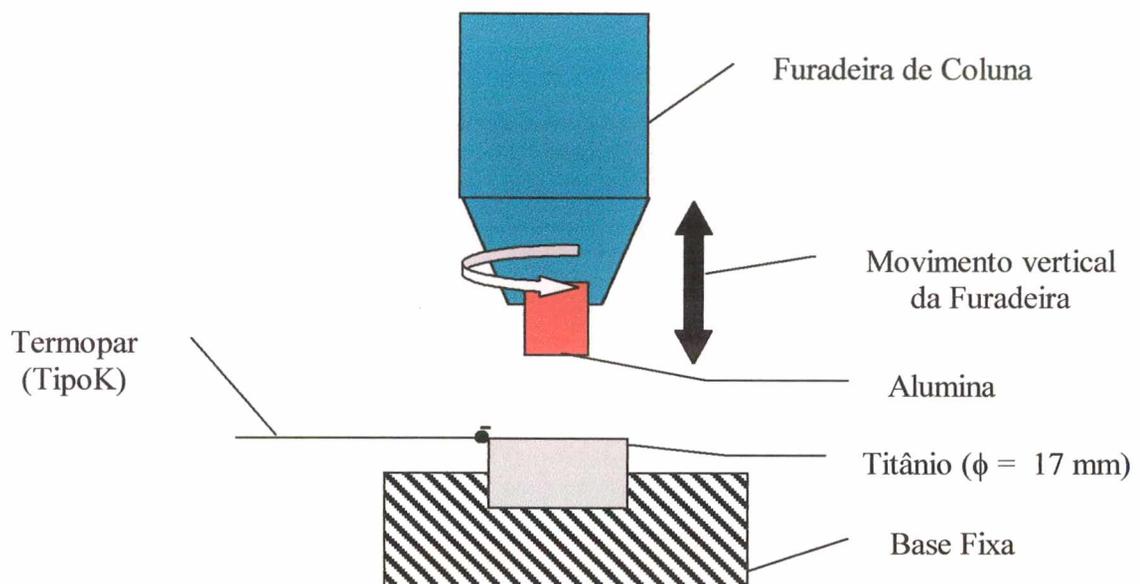


Figura 16: Bancada experimental utilizada para metalização mecânica.

A furadeira de coluna é movimentada verticalmente de forma a permitir o contato e o atrito do cilindro de alumina em movimento de rotação com a barra de titânio estacionária. Na barra de titânio é posicionado um termopar, tipo K (soldagem por descarga capacitiva), na aresta superior do cilindro de titânio, com o intuito de permitir a avaliação da temperatura em condições específicas de metalização. Vale a pena ressaltar que durante a metalização o cilindro de alumina era sempre atritado na região central da barra de titânio. Duas rotações da furadeira foram testadas: 600 RPM e 2830 RPM.

Após a metalização mecânica, os filmes obtidos foram avaliados qualitativamente no microscópio ótico e, em seguida com a liga VH-780 foi feita a brasagem com Fe-28%Ni-18%Co produzido por metalurgia do pó, com as mesmas dimensões do cilindro cerâmico.

As brasagens foram executadas em forno de alto vácuo ($< 3,0 \times 10^{-5}$ mbar) com aquecimento através de resistências de tungstênio em duas temperaturas distintas (810 °C e 950 °C). O tempo de brasagem em todas as condições foi de 20 minutos, após um patamar de 30 minutos a 750 °C para homogeneização da temperatura. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 3 °C/min.

6.3 –METALIZAÇÃO MECÂNICA – SISTEMA TORNO

Com base nos resultados preliminares da metalização (item 6.2), um novo sistema foi idealizado e montado, de forma a se ter um melhor controle sobre os parâmetros do processo e com isso a geração de um filme metálico mais homogêneo, facilmente reproduzível e em menor tempo. O novo sistema foi montado em torno mecânico, conforme ilustrado na Figura 17. A peça cerâmica (sólido de revolução) é fixa na placa do torno, que gira no sentido anti-horário sob uma rotação conhecida. A barra de titânio usinada na forma de cone é acoplada em uma retificadora manual de alta rotação (sentido horário em relação ao operador). Durante o contato entre a superfície da alumina e a ferramenta de Ti, o movimento relativo, assim como a força de atrito provoca o desgaste do Ti e a sua deposição na cerâmica.

A geometria da ferramenta de titânio (Figura 18) foi definida de forma que o seu contato com a superfície cerâmica ocorresse através da menor área possível, ou seja, pontual. O objetivo era tentar reduzir o tamanho dos defeitos do filme metálico através da possibilidade de contato do Ti no maior número de pontos da superfície da Al_2O_3 , minimizando-se, assim, o efeito dos erros geométricos e de posicionamento da cerâmica. Para que a geometria da ferramenta de titânio não influenciasse os demais parâmetros do processo, as ponteiros de metalização foram

constantemente substituídas e/ou usinadas, sempre que era visível o desgaste ou variação de sua geometria.

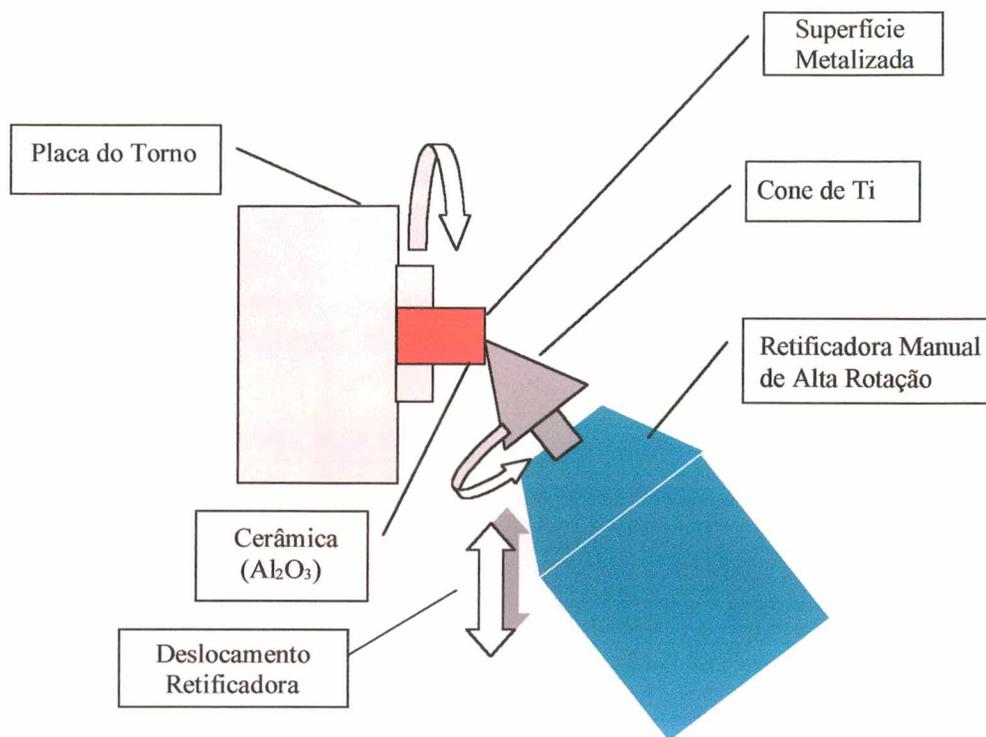


Figura 17: Representação esquemática do sistema de metalização em torno mecânico.

Os experimentos para a investigação da influência dos parâmetros do processo de metalização foram executados inicialmente com a alumina Alsint99,7 e, em uma segunda fase, com o tubo de alumina (AD-94). Em função de não se saber inicialmente quais os limites (valores máximos e mínimos) de cada parâmetro, assim como a combinação que proporcionasse a produção de bons filmes, o planejamento experimental necessitou ser abrangente e dinâmico, para delimitar as fronteiras e a faixa ótima de utilização do processo.

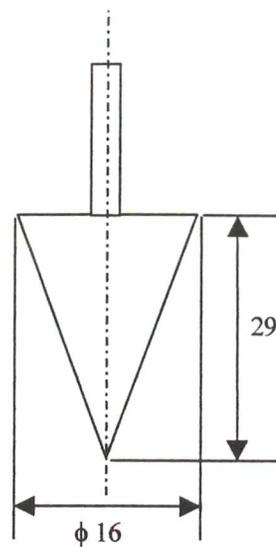


Figura 18: Ferramenta de metalização.

O sistema de metalização montado no torno mecânico (SMT) permitiu a avaliação e controle dos seguintes parâmetros importantes no processo: rotação da placa do torno (componente cerâmico), rotação da ferramenta de titânio, tempo de metalização e força de metalização.

6.3.1 - Alumina - Alsint99,7

A Tabela 9 contém os níveis estudados dos parâmetros de velocidade (RPM) e tempo de metalização (s) da cerâmica Alsint99,7 (cilindros com aproximadamente 10,0 mm de altura). A força de metalização foi avaliada após otimização dos demais parâmetros, sendo investigado, portanto, o seu efeito apenas nas condições de processo (rotação da cerâmica, tempo de metalização, rotação do Ti) que resultaram em filmes de boa qualidade. A força de metalização foi mantida constante⁷ na investigação dos demais parâmetros. Nesta etapa do processo a retificadora (com a ponteira de Ti) foi segura pelo operador sem a utilização de dispositivos de fixação especiais, a fim de assegurar uma maior mobilidade no processo de deposição e garantir

⁷ Sempre que não for explicitado admitir que a mesma foi de 0,93 N a 1,77 N.

um contato puntiforme entre a superfície da cerâmica e o cone de Ti. A medição da força foi feita por comparação, de forma a ficar dentro da faixa especificada.

Tabela 9: Rotações e tempo de metalização para Alsint99,7.

Rotação da Al ₂ O ₃ (Torno mecânico) (RPM)	Rotação do Ti (Lixadeira) (RPM)	Tempo de metalização (segundos)					
		10	20	30	45	60	180
80	7.000	X		X		X	X
	27.000			X		X	X
315	7.000			X		X	X
	16.000			X		X	X
	27.000	X		X	X	X	X
500	27.000	X		X	X	X	
800	7.000			X		X	X
	27.000	X		X	X	X	X
1250	7.000	X		X			
	27.000	X	X	X	X	X	

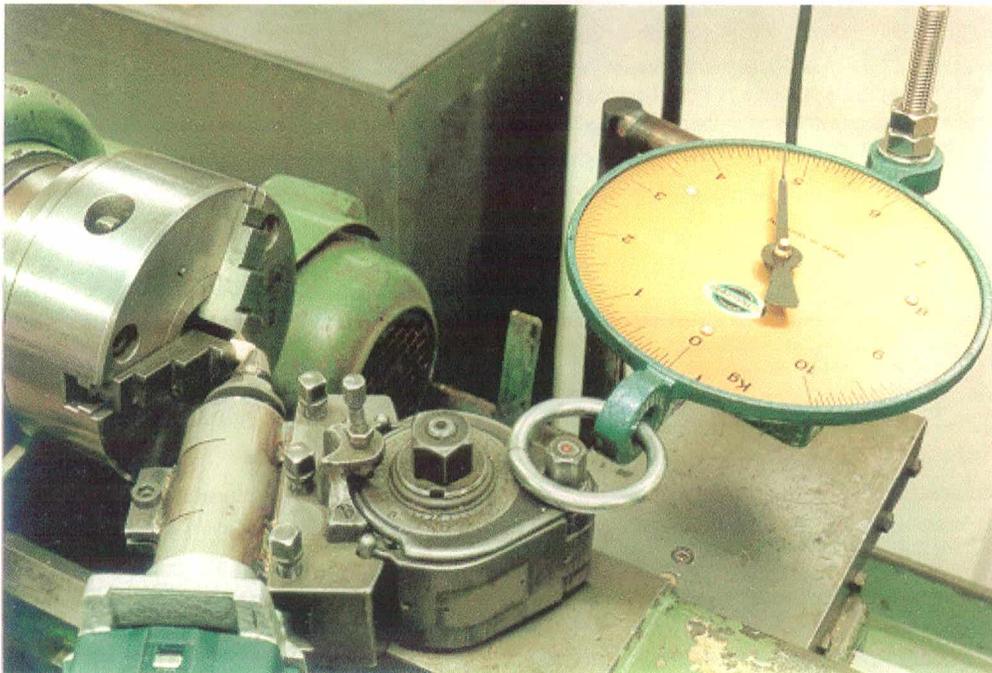
X - Condição experimental na qual o ensaio foi executado.

Após a metalização da cerâmica com titânio os filmes obtidos foram avaliados qualitativamente através de microscopia ótica e fotografados digitalmente para avaliação quantitativa através de análise de imagens. A eficiência dos filmes foi avaliada através de ensaio qualitativo de molhamento, no qual observou-se, após o tratamento térmico, o espalhamento ou não da liga de adição no substrato cerâmico metalizado. Nos testes de molhamento para as diferentes condições de metalização, usou-se a liga de adição VH-780 (Tabela 8) a 890 °C em alto-vácuo. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min.

Para avaliação do parâmetro força de metalização o SMT foi adaptado de forma a permitir a inclusão de um dinamômetro. A lixadeira de alta-rotação foi fixa no porta-ferramentas do torno, de modo que a força aplicada na superfície cerâmica através da ferramenta de titânio fosse transmitida para o dinamômetro. Na Figura 19a mostra-se uma foto do sistema montado no torno mecânico para a medição da força de metalização, e na Figura 19b, o diagrama esquemático (diagrama de corpo livre) do sistema.

Os ensaios para determinação da influência da força de metalização na qualidade do filme foram executados com níveis de força pré-definidos. Após a metalização os filmes foram avaliados de acordo com o procedimento já descrito. Os ensaios de molhamento também foram executados para investigação da eficiência do filme de Ti em cada condição de ensaio. Na Tabela 10 são apresentados os níveis de força de metalização estudados. A rotação da lixadeira foi constante em todos os casos e igual a 27.000 RPM. É interessante frisar que os valores apresentados se referem a força de metalização (força normal entre a ferramenta de Ti e a superfície da alumina), e não a força lida diretamente no dinamômetro.

a)



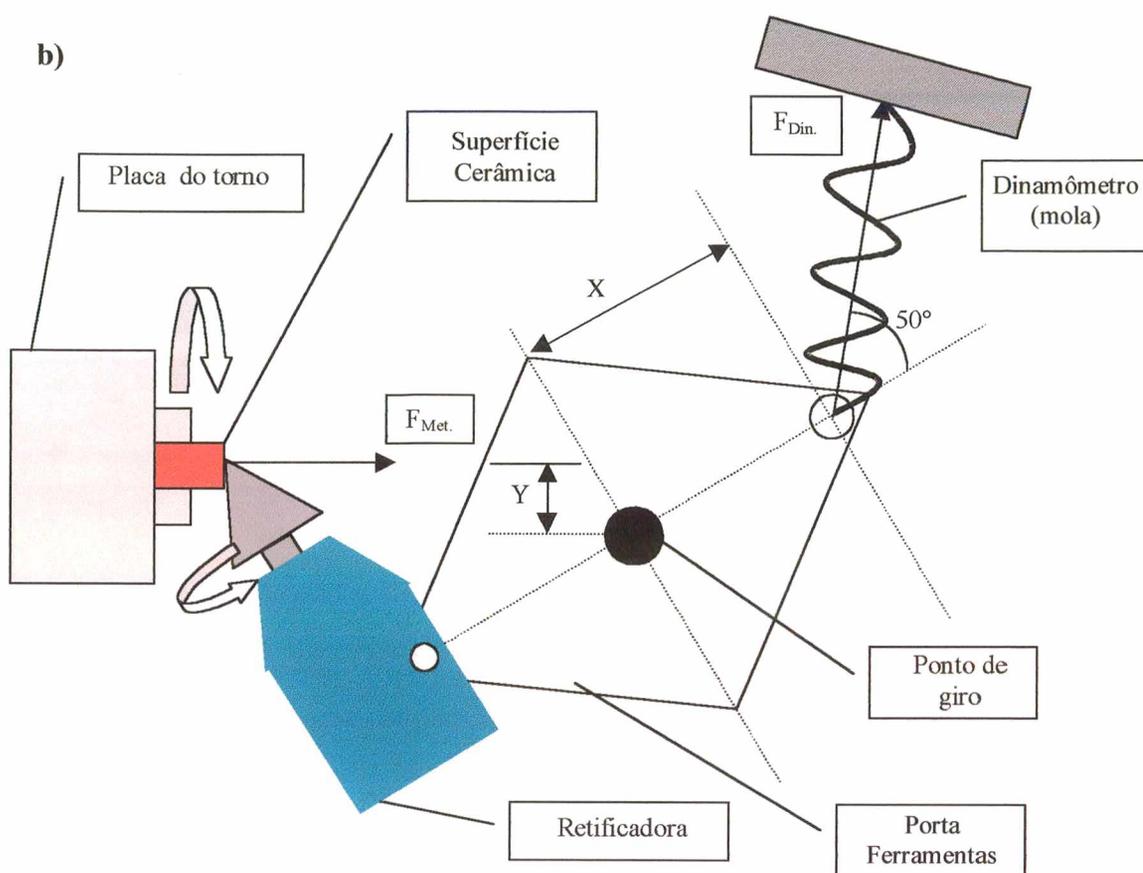


Figura 19: Sistema para medição da força de metalização. a) Foto da bancada experimental; b) Diagrama esquemático.

Dois dinamômetros distintos foram usados para medição da força de metalização. Para as forças de até 2,44 N, o dinamômetro apresentava a menor divisão da escala de 10 gf (0,098 N) e força máxima de 1 Kgf (9,80 N). Nas demais medidas o dinamômetro tinha uma capacidade de 10 Kgf (98 N) e a menor divisão da escala era de 100 gf (0,98 N).

O estudo dos parâmetros do processo para a técnica das duas camadas foi realizado tendo como variável apenas o parâmetro tempo de metalização. Esta técnica consiste em se aplicar mecanicamente sobre o filme de titânio, um segundo filme de Cu e/ou Ni, com o objetivo de

reduzir o coeficiente de atividade do Ti e evitar uma possível oxidação do mesmo durante a brasagem em temperaturas mais elevadas.

Tabela 10: Força de metalização.

Rot. da Al ₂ O ₃ (RPM)	Tempo de Met. (s)	Força de Metalização (N)							
		0,93 ± 0,06	1,77 ± 0,09	2,44 ± 0,09	4,30 ± 0,30	5,70 ± 0,30	8,80 ± 0,30	11,50 ± 0,30	14,60 ± 0,30
315	60	X	X		X	X	X	X	X
500	30			X					
	60	X	X	X				X	
800	30	X	X	X	X	X	X		X
	45		X	X	X	X			
	60	X	X	X		X	X		
1250	10		X	X	X	X	X		
	45	X	X	X	X	X		X	

X - Condição experimental na qual o ensaio foi executado.

Nesta etapa do estudo, o filme de Ti foi depositado sob as seguintes condições: tempo de 60 segundos, rotação da lixadeira de 27.000 RPM, rotação da cerâmica (torno) de 315 ou 800 RPM e força de metalização padrão (0,93 - 1,77 N). Sobre este filme metálico foi aplicado mecanicamente um segundo filme de Cu ou de Ni, utilizando-se o mesmo sistema e o mesmo procedimento descrito para os filmes de Ti, trocando-se apenas a ferramenta que passou a ser de Cu ou de Ni. Os parâmetros na aplicação deste segundo filme foram: rotação da ferramenta de 27.000 RPM, rotação da cerâmica de 800 RPM, força de metalização entre 0,93 e 1,77N. Tempo de metalização de: 20, 30 e 60 segundos.

6.3.2 – Alumina - AD-94

O procedimento experimental para o estudo dos parâmetros do processo de metalização da alumina AD-94 foi idêntico aquele dos cilindros de alumina Alsint99,7 (6.3.1), diferindo apenas no número de ensaios, que passaram a ser função da experiência adquirida com o sistema.

Desta forma, a rotação da lixadeira foi sempre elevada e igual a 27.000 RPM, sendo estudadas a influência do tempo de metalização (30 e 60 s), rotação da cerâmica (315 e 800 RPM) e da força de metalização (0,93, 2,90 e 14,70 N) na qualidade dos filmes obtidos. O estudo da força de metalização foi feito em filmes depositados com os seguintes parâmetros: Rotação da cerâmica de 800 RPM e tempo de metalização de 60 s.

6.4 – MOLHAMENTO

A Tabela 11 contém as condições dos ensaios de molhamento sobre alumina Alsint99,7, incluindo os tipos de revestimentos, temperaturas e as ligas de adição.

Tabela 11: Condições experimentais dos ensaios de molhamento.

Filme	Temperatura (°C)						
	820	890	950	990	1025	1150	1200
Ti –Puro	VH-780	VH-780 SCP-2	VH-780	VH-780 VH-950	SCP-2	VH-780 VH-950	VH-950
Ti-20%Cu	VH-780	VH-780	VH-780	-	SCP-2	VH-780 VH-950	VH-950
Ti-35%Cu	VH-780	VH-780	VH-780	-	-	SCP-2 VH-950	-
1. Ti 2. Cu	VH-780	VH-780 SCP-2	VH-780	VH-950	SCP-2	VH-780 VH-950	VH-950
1. Ti 2. Ni	-	-	-	VH-780 VH-950	-	-	VH-950

* Os códigos dentro da tabela se referem as ligas de adição utilizadas em cada condição.

Os ensaios de molhamento foram realizados para determinar os limites dos parâmetros de brasagem: máximas temperaturas e ligas de adição mais apropriadas, levando-se em conta a ocorrência ou não de oxidação nos filmes metálicos.

As amostras de alumina (cilindros Alsint99,7) foram metalizadas com os seguintes parâmetros: tempo de metalização de 60 segundos, rotação da cerâmica de 315 RPM, rotação da ferramenta de Ti de 27.000 RPM e força de metalização padrão. Para filmes de Ti-20%Cu e Ti-35%Cu os parâmetros do processo foram os mesmos dos filmes de Ti puro. No caso de duplo

filme, a camada base de Ti foi depositada com os mesmos parâmetros da camada única e o segundo filme teve apenas o tempo de metalização reduzido a 20 segundos.

No ensaio de molhamento em alto-vácuo após o ciclo térmico as amostras foram avaliadas qualitativamente, quanto à ocorrência ou não do molhamento do substrato cerâmico metalizado pela liga de adição, não sendo medido o ângulo de contato final. Em seguida, as amostras foram preparadas metalograficamente para caracterização microestrutural da interface entre a liga de adição e o substrato cerâmico metalizado. O ciclo térmico empregado para o estudo da molhabilidade consistiu de três patamares de temperatura. Os dois primeiros, a 700 °C e 750 °C por 10 minutos, tiveram o objetivo de homogeneizar a temperatura das amostras. O terceiro patamar foi executado na temperatura de molhabilidade desejada, também por um tempo de 10 minutos. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min.

Todos os ensaios de molhamento, assim como as brasagens (item 6.5) foram realizadas em forno resistivo de alto-vácuo, fabricado pela Pfeiffer (MOV 382) e pertencente ao Departamento Central de Tecnologia do Centro de Pesquisa de Jülich na Alemanha (ZAT-FZ Jülich). O forno é equipado com bomba de vácuo turbo molecular, tendo uma câmara útil com diâmetro de 200 mm e uma altura de 200 mm. A temperatura máxima de trabalho do forno é de 2200 °C.

6.5 – BRASAGEM

Os corpos-de-prova metal/cerâmica brasados foram projetados de modo a possibilitar a caracterização microestrutural, ensaios mecânicos e testes de estanqueidade das uniões. Dispositivos foram construídos para garantir o posicionamento das amostras durante o processo de brasagem, de forma a reduzir a tendência à descentralização, o que provoca vazamentos nas uniões, impossibilita a avaliação da resistência mecânica e, principalmente, resulta em uma união metal/cerâmica fora das especificações de projeto.

Antes da brasagem os componentes foram imersos em acetona e limpos em ultrassom. Os componentes de cobre sofreram antes uma decapagem em ácido (HNO_3) para remoção de óxidos. As brasagens foram conduzidas em forno resistivo de alto-vácuo (item 6.4), que durante todo o processo foi mantido abaixo de $2,0 \times 10^{-5}$ mbar ($2,0 \times 10^{-3}$ Pa). O ciclo térmico de brasagem consistiu de dois patamares de homogeneização seguido de um patamar de brasagem, conforme é apresentado no gráfico da Figura 20. A mudança na liga de adição e na temperatura de brasagem modifica apenas o patamar superior do ciclo térmico.

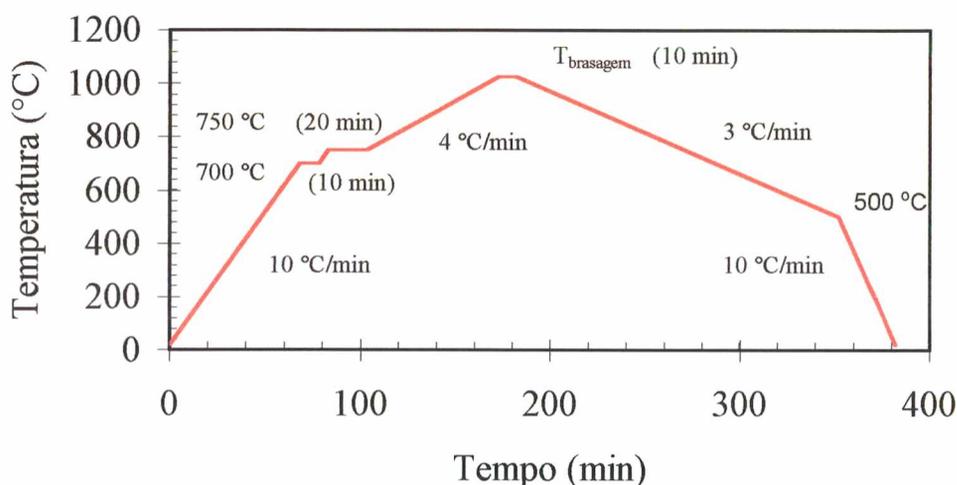


Figura 20: Ciclo térmico de brasagem.

6.5.1 – Brasagem Cilindro Alsint99,7/Metal

Para os cilindros de alumina (Alsint99,7), utilizaram-se dois tipos de CPS. Um CP para caracterização microestrutural das uniões e teste de estanqueidade (Figura 21) e um segundo tipo de CP para os ensaios de resistência mecânica da união (Figura 22). Os ensaios de estanqueidade com He foram conduzidos através do furo central do componente metálico da união.

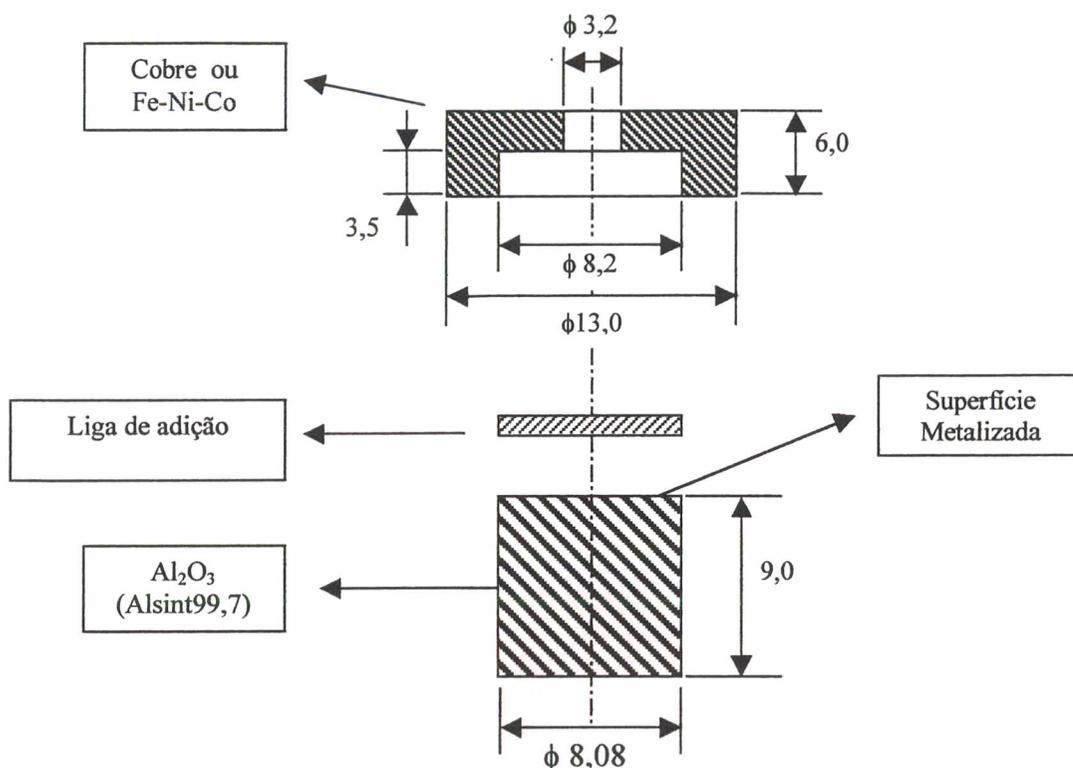


Figura 21: CP para teste de estanqueidade e caracterização microestrutural das uniões.

Na Tabela 12 são apresentadas as condições de metalização e de brasagem para as uniões alumina/cobre e alumina/Vacon 70, e o tipo de revestimento aplicado mecanicamente. Os códigos no interior da tabela referem-se a liga de adição utilizada na brasagem, e os quadros vazios indicam que não foi realizada brasagem naquela condição experimental.

A resistência mecânica das uniões foi avaliada através de ensaio de tração em uma união metal/alumina/metal, conforme CP ilustrado na Figura 22, projetado para permitir também o teste de estanqueidade. Desta forma, foi possível assegurar que as amostras ensaiadas estavam tecnicamente estanques. Inicialmente os CPS foram submetidos ao ensaio de estanqueidade e depois furados transversalmente (Figura 22b) para colocação do pino e execução do teste de tração.

Tabela 12: Condições de brasagem e parâmetros de metalização.

Revest.	Tempo Metaliz. (s)	Rotação Torno (RPM)	Componente Metálico e Temperatura de Brasagem (°C)						
			Cobre			Vacon 70			
			820	870	890	820	870	990	1025
Ti	10	1250	VH-780	SCP-2	VH-780	-	-	VH-950	VH-950
	60	800	VH-780	SCP-2	VH-780	VH-780	SCP-2	VH-950	VH-950
	180	800	VH-780	-	VH-780	-	-	VH-950	-
Ti/ 20Cu	60	800	VH-780	-	-	VH-780	-	-	VH-950
1. Ti 2. Cu	1. 60 2. 20	800	VH-780	-	-	VH-780	-	-	VH-950
1. Ti 2. Ni	1. 60 2. 20	800	-	-	-	-	-	-	VH-950

- Rotação da retificadora foi 27.000 RPM em todas as condições
- Nas células do lado direito estão as ligas de adição.

As brasagens dos CPS para ensaios de tração com o componente Vacon 70 ocorreram a 820 °C com a liga de adição VH-780 (Ag-Cu) e a 1025 °C com a liga VH-950 (Au-Ni). As superfícies da alumina foram metalizadas com titânio por um tempo de 60 s, a uma rotação da cerâmica de 800 e da lixadeira de 27.000 RPM. Para as uniões entre alumina e cobre todas as brasagens foram realizadas a 820 °C com a liga de adição VH-780. Entretanto, as metalizações foram executadas com Ti puro e com a liga Ti-20%Cu, com os mesmo parâmetros (60 segundos, 800 RPM e 27.000 RPM). Em cada condição experimental foram ensaiados (tração) pelo menos cinco corpos-de-prova.

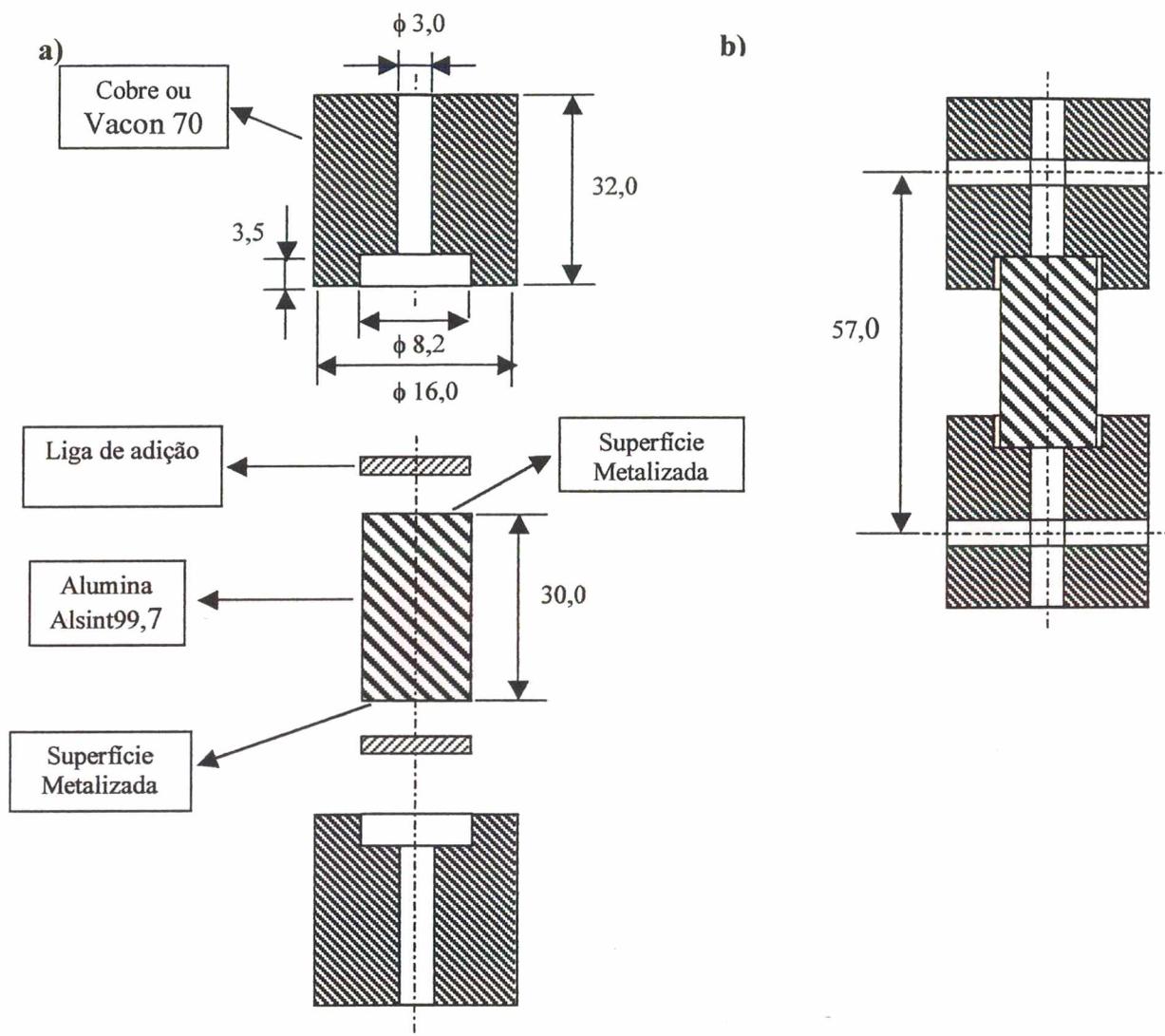


Figura 22: Desenho esquemático do CP para ensaio mecânico. a) Montagem do CP para brasagem; b) furação transversal do CP para tração.

6.5.2 – Brasagem tubo AD-94/Cobre

As brasagens entre o tubo de alumina (AD-94) e cobre foram realizadas com um único tipo de CP (Figura 23 a), utilizado para caracterização microestrutural, teste de estanqueidade das uniões e resistência mecânica (tração). As brasagens foram executadas a 820 e 870 °C, respectivamente com as ligas de adição VH-780 e SCP-2. As superfícies cerâmicas foram metalizadas com Ti puro em ambos os casos e, no caso da brasagem com VH-780, também com a liga Ti-20%Cu. Os parâmetros de metalização empregados em todas as condições foram:

tempo de 60 s, rotação da cerâmica de 800 RPM e rotação do Ti de 27.000 RPM. Após a brasagem, os CPS aprovados no teste de estanqueidade foram furados transversalmente (cobre) para permitir a sua fixação no dispositivo e execução dos ensaios de tração (Figura 23 b). Em cada condição experimental, pelo menos 5 CPS foram ensaiados.

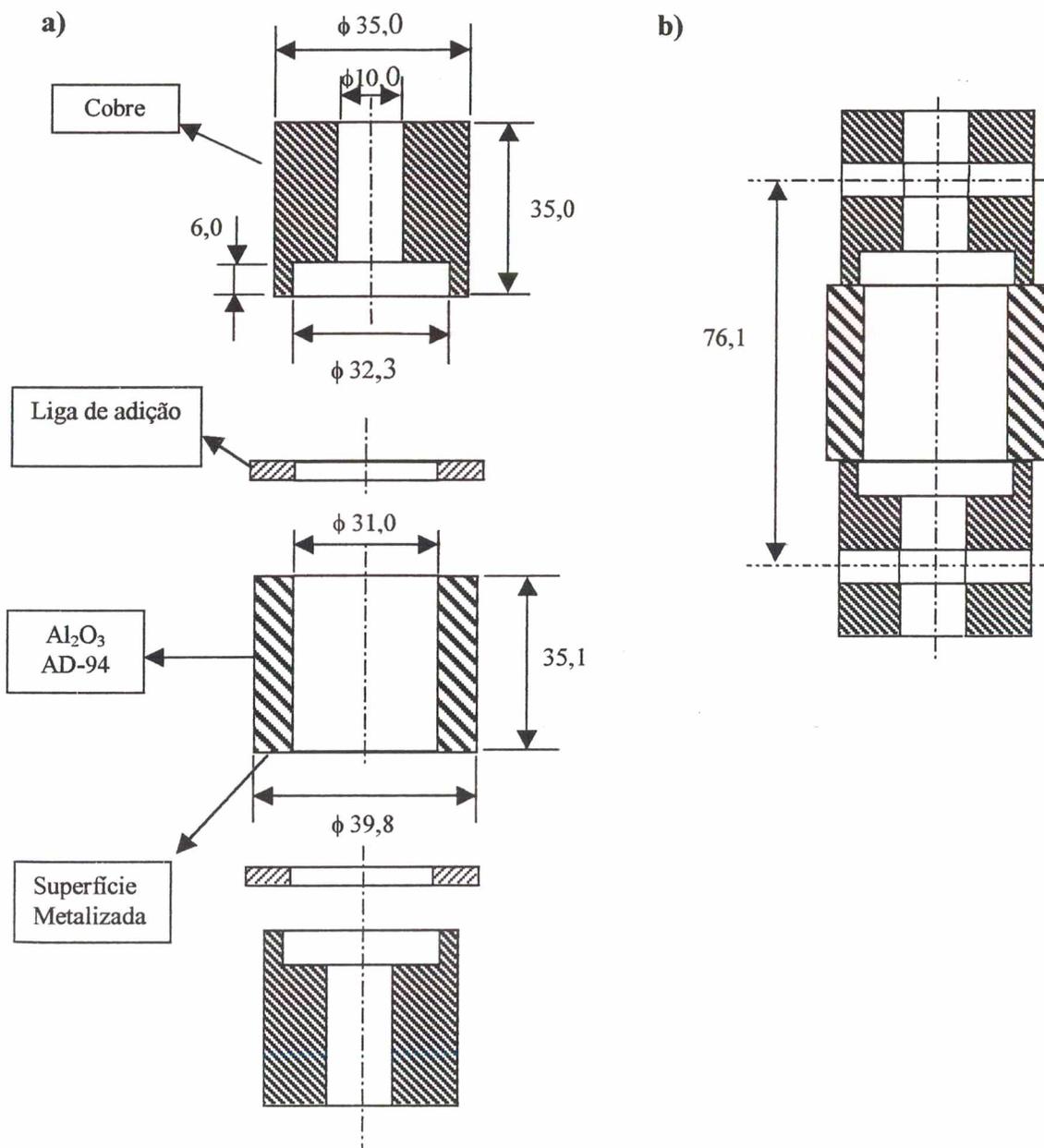


Figura 23: Desenho esquemático das uniões Cu/Al₂O₃ (AD-94). a) montagem do CP; b) CP para ensaio de tração.

6.6 – METALIZAÇÃO DE PLACAS CERÂMICAS

Os estudos foram conduzidos com o objetivo de desenvolver a técnica de metalização para placas cerâmicas planas, ou seja, peças cuja geometria não é de revolução, o que dificulta a aplicação do sistema montado no torno mecânico. Alguns sistemas foram avaliados, utilizando-se fresadora e diferentes geometrias para a ferramenta de Ti.

Os melhores resultados foram obtidos para o sistema que usa a lixadeira manual de alta rotação (descrito em 6.3), com a ferramenta de Ti em forma de cone (Figura 18). Neste sistema a placa cerâmica é fixa em uma morsa e a ferramenta de Ti em elevada rotação (27.000 RPM) é atritada contra a cerâmica. Teste de molhabilidade foi executado conforme já descrito (6.3.1). A brasagem da placa de alumina metalizada com tubos de cobre foi realizada com a liga de adição Ag-Cu (VH-780) a 820 °C, seguindo o procedimento descrito no item 6.4.

6.7 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS UNIÕES

A microestrutura das uniões metal/cerâmica foi caracterizada por meio de um microscópio ótico (Reichert Jung- Polyvar), equipado com sistema de aquisição digital de imagens (FC-TK – F7300U – JVC) e através de microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30). Para preparação metalográfica, as amostras foram seccionadas com disco diamantado, embutidas com resina de cura a frio, lixadas com lixas de SiC, seguindo a sequência 220, 320, 500, 800, 1200 (Norma FEPA – P 43-GB-1984), polidas com solução de diamante (15 µm, 6 µm, 3 µm, 1 µm) e submetidas a um polimento final com solução de alumina (0,1 µm).

Os revestimentos metálicos depositados na superfície cerâmica também foram caracterizados por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), entretanto não foram submetidos à etapa de preparação metalográfica. A estrutura cristalina das fases foi analisada por difratometria de raios-X (Philips X- Pert).

Os ensaios de microdureza foram conduzidos em um microdurômetro Leitz Wetzlar VRZ-M, com um indentador Vickers. A técnica da nanoindentação (Nanoindenter XP- Nano Instruments) permitiu determinar o módulo de elasticidade de diferentes fases formadas nas uniões metal/cerâmica.

6.8 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A qualidade dos filmes foi avaliada quantitativamente através de programa de análise de imagens (programa computacional Lucia). Os seguintes parâmetros foram medidos para cada condição de metalização:

- Área (A) → Área de cada defeito da região de análise.
- Área relativa de defeitos (%) → Relação entre a área total de defeitos e a área da imagem avaliada.
- Diâmetro equivalente (D_{eq}) → diâmetro de um círculo, cuja área é igual à área do objeto avaliado (defeito):

$$D_{eq} = ((4.A)/\pi)^{1/2}$$

- Densidade de defeitos → Número de defeitos por mm^2 .

Com base nestes parâmetros foi determinada a distribuição estatística, assim como foram extraídas informações adicionais que serão definidas oportunamente. A análise de imagens foi feita sobre fotos digitais com ampliação de 16 vezes. Em cada foto foram selecionadas de 4 a 6 regiões para análise (área de imagem analisada), cada uma com uma área de $7,18 \text{ mm}^2$ (1 pixel → $1,75 \times 10^{-5} \text{ mm}^2$). O limite inferior de detecção da área dos defeitos no programa de análise de imagens foi estabelecido como $7,02 \times 10^{-5} \text{ mm}^2$.

A espessura dos filmes depositados mecanicamente no substrato cerâmico foi medida por microscopia ótica. Após a metalização as amostras foram cuidadosamente seccionadas na seção

transversal do filme, sendo na sequência embutidas e preparadas metalograficamente para finalmente terem a sua espessura avaliada. A técnica de preparação das amostras foi especialmente desenvolvida, de modo a evitar o arrancamento do filme e minimizar a sua alteração pelo procedimento de preparação.

6.9 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ESTANQUEIDADE

A resistência mecânica das uniões foi medida através de ensaio de tração uniaxial, usando-se uma máquina universal de ensaios Zwick 1495 e duas células de carga. (carga máxima de 10 KN e resolução de 10 N; carga máxima de 20 KN e resolução de 20 N). Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente (20 °C) e com uma velocidade do cabeçote de 0,5 mm/min.

O teste de estanqueidade das uniões foi realizado com detector de vazamento de He Leybold VL 200, ficando o objeto de ensaio (amostra) sob vácuo e o He lançado com pistola no lado exterior das uniões.

7 - RESULTADOS DA METALIZAÇÃO MECÂNICA

7.1– SISTEMA FURADEIRA

Nos filmes depositados a baixa rotação (600 RPM), a quantidade e o tamanho médio dos defeitos é superior à observada a 2830 RPM. O aspecto típico de um filme de titânio é apresentado na Figura 24, sendo possível perceber a textura de deposição, em virtude da rotação da furadeira, assim como os defeitos do filme e até uma sutil variação na espessura do mesmo.

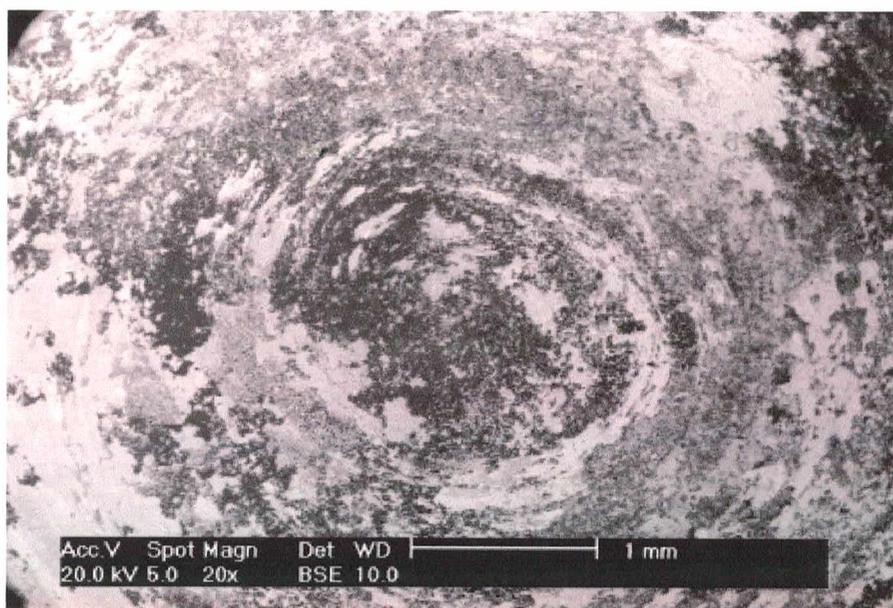


Figura 24: Filme de Ti depositado mecanicamente no substrato de alumina (2830 RPM).

A temperatura máxima durante a metalização a 2830 RPM, monitorada através de termopar fixo no cilindro de Ti, atingiu 350 °C no local onde o termopar foi posicionado (Figura 16), indicando que a temperatura na região de contato Ti/Al₂O₃ deve ser superior. No caso da metalização a 600 RPM, a temperatura máxima não atingiu 100 °C.

Nas amostras metalizadas a 600 RPM não se conseguiu executar com sucesso a brasagem com a liga de adição convencional (Ag-Cu) nas duas temperaturas estudadas, visto que a liga de adição não molhou a superfície metalizada da alumina. Nas amostras metalizadas sob rotação de 2830 RPM as brasagens foram executadas com sucesso. Uma análise detalhada do efeito dos

parâmetros de metalização na qualidade dos revestimentos foi feita para o sistema de metalização montado no torno mecânico.

7.2 – SISTEMA DE METALIZAÇÃO COM TORNO MECÂNICO

7.2.1 – Metalização de Cilindros de alumina – Alsint99,7

A avaliação qualitativa dos filmes de Ti através de microscopia ótica revela uma grande diferença de qualidade dos mesmos em função da mudança dos parâmetros de metalização⁸. A rotação da ferramenta de Ti (retificadora) é de fundamental importância. Baixas rotações (7000 RPM) provocam excessiva vibração em todo o sistema durante a metalização, dificultando a aplicação do filme e gerando defeitos de grande tamanho. Além disso, vibração entre a ferramenta de titânio e a superfície da alumina significa aplicação de carga dinâmica localizada (ponta cônica da ferramenta) na superfície cerâmica, o que pode nuclear trincas na sua superfície, comprometendo a integridade mecânica da união após a brasagem. O aumento da rotação da retificadora proporciona uma substancial redução da vibração durante a metalização, tornando o processo mais confortável e menos susceptível à geração de grandes defeitos. As observações em relação ao efeito da rotação da ferramenta de titânio são genéricas e válidas para todos os tempos de metalização e rotação da cerâmica estudados.

A associação do parâmetro rotação da retificadora com o tempo de metalização evidencia que tempo de atrito de 10 s com a rotação da retificadora de 7000 RPM resulta em um filme não homogêneo, com a presença de grandes defeitos, assim como de regiões nas bordas do cilindro de alumina sem a presença do filme metálico. Este efeito pode ser explicado pelo fato do tempo não ter sido suficiente para revestir completamente a área desejada. Com o aumento do tempo de metalização para 30, 60 e 180 s (rotação da retificadora de 7.000 RPM), a qualidade do filme vai

⁸ - Força de metalização padrão (0, 93 N a 2,44 N) – Quando não explicitada a força de metalização, admite-se o seu valor padrão.

melhorando gradativamente e o problema da falta de filme metálico nas bordas deixa de existir. O efeito descrito para os parâmetros rotação da ferramenta de Ti e o tempo de metalização é válido para toda a faixa de rotação do torno mecânico avaliada; entretanto, é mais sensível para as rotações mais baixas, tornando-se menos evidente com o aumento da velocidade angular da placa do torno.

A rotação da placa do torno também é um parâmetro de importância singular no processo. O aumento da sua rotação facilita o processo de deposição, que ocorre de forma mais rápida e sem a presença de vibrações. Aumentando-se a rotação do torno, a qualidade do filme depositado em um tempo de 10 s melhora, basicamente pelo fato de se ter uma velocidade tangencial maior. Logo, para o mesmo tempo de metalização, tem-se a possibilidade da ferramenta de titânio entrar em contato com uma maior área na superfície da cerâmica, abreviando-se o tempo de deposição para geração de um filme contínuo. Observa-se, também, que em elevadas rotações (500, 800 e 1250 RPM) a vibração do sistema é reduzida, mesmo quando se utiliza a rotação da ferramenta de titânio no seu valor máximo (27.000 RPM). Com rotações da cerâmica (torno) elevadas pode-se conseguir metalizar com pequenos tempos, o que reduz a possibilidade de aquecimento e a consequente oxidação do filme de titânio durante o próprio processo de deposição.

O tempo de metalização pode ser considerado um parâmetro de baixa rigidez, ou seja, existe uma faixa relativamente ampla de valores que proporcionam um filme de boa qualidade, dependendo da seleção dos demais parâmetros do processo. Existe uma faixa ótima de valores, nos quais acima de um determinado tempo a qualidade do filme começa a ser deteriorada, em função do desgaste abrasivo do próprio filme pelo atrito com a ferramenta de Ti.

Na Figura 25 um diagrama evidencia a influência dos parâmetros de velocidade (ferramenta e cerâmica) e tempo na qualidade do filme de titânio. Na rotação da cerâmica de 315 RPM, percebe-se que para o tempo de metalização de 60 s a qualidade do filme melhora quando a rotação da ferramenta passa de 7.000 para 27.000 RPM. Efeito similar pode ser

observado para as demais rotações da cerâmica. A deterioração da qualidade do filme como função do tempo pode ser verificada com maior clareza para as rotações de 800 e 1250 RPM, nas quais quando o tempo de metalização supera um certo valor limite a qualidade do filme é reduzida.

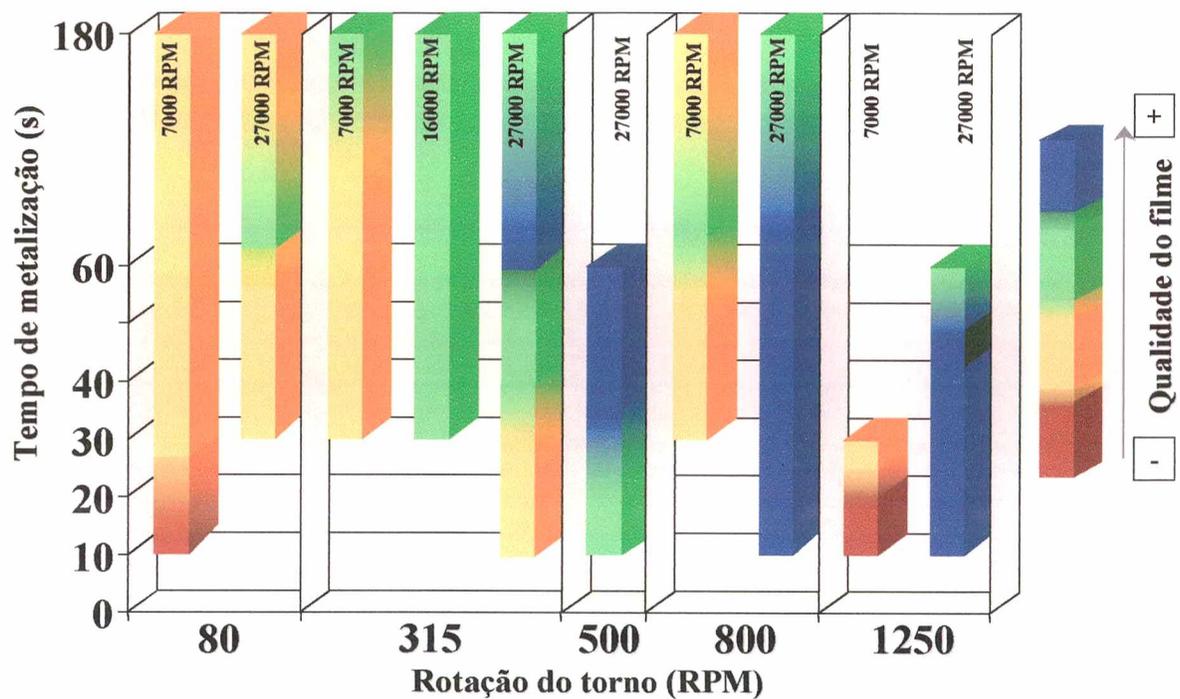


Figura 25: Influência qualitativa dos parâmetros do processo na qualidade do filme.

Na Figura 26 são apresentadas micrografias que ilustram a morfologia do filme de titânio depositado (60 e 180 s/800/27.000 RPM), evidenciando que o aumento do tempo gerou defeitos de maior tamanho no filme depositado.

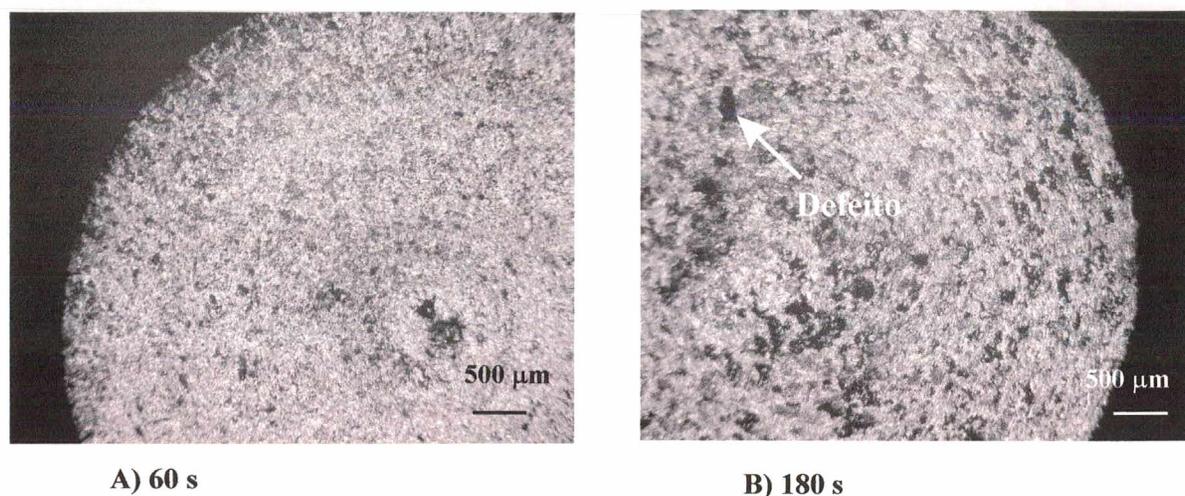


Figura 26: Efeito do tempo na morfologia do filme de Ti (Rotação da cerâmica= 800 RPM; Rotação do Ti = 27.000 RPM).

Verifica-se que a qualidade do filme é maximizada com a rotação da ferramenta de titânio de 27.000 RPM, rotação do torno (cerâmica) entre 500 e 1250 RPM e tempo de metalização em torno de 30 a 45 s.

A avaliação qualitativa do efeito dos parâmetros do processo na qualidade do filme de Ti é confirmada quantitativamente através da análise de imagens. Na Tabela 13 são apresentadas a densidade de defeitos/ mm² e a área relativa de defeitos (área total dos defeitos/área total do filme analisado – %), medidos por análise de imagens para algumas das condições de metalização empregadas, como descrito no item 6.8.

A análise da densidade de defeitos em conjunto com a área relativa ocupada pelos mesmos permite observar que uma grande quantidade de defeitos (elevada densidade) não implica necessariamente em uma área defeituosa também elevada, e vice-versa. É possível que se tenha no filme uma grande quantidade de defeitos/mm², mas de pequeno tamanho, sendo esta situação, em princípio, menos prejudicial que a presença de uma baixa densidade de defeitos, mas de grande tamanho, o que aumenta a probabilidade de se ter problemas localizados no molhamento da cerâmica e conseqüentemente defeitos na união.

Tabela 13: Densidade e área relativa de defeitos.

Tempo de Metalização (Segundos)	Parâmetros da análise de Imagens	Rotação da Cerâmica (RPM)							
		80	315			800	1250		
		Rotação da Ferramenta de Titânio (x 1000 RPM)							
		27	7	16	27	7	27	27	
10	Defeitos/mm ²	-	-	-	-	-	84	153	
	Área defeitos (%)	-	-	-	-	-	6,14	8,9	
30	Defeitos/mm ²	194	162	169	-	211	175	-	
	Área defeitos (%)	18,6	14,5	8,8	-	17,1	9,3	-	
60	Defeitos/mm ²	-	175	123	98	192	84	116	
	Área defeitos (%)	-	22,0	6,8	9,6	9,8	5,5	14,9	
180	Defeitos/mm ²	-	203	102	-	172	127	-	
	Área defeitos (%)	-	11,8	15,4	-	18,6	12,6	-	

O efeito da rotação da ferramenta de Ti na qualidade do filme em função da rotação da cerâmica pode ser evidenciado por meio do gráfico da Figura 27. Para 27.000 RPM a qualidade do filme (densidade e área relativa dos defeitos) é superior à 7.000 RPM e mantém-se constante para as rotações da cerâmica de 315 e 800 RPM, caindo quando a rotação é de 1250 RPM. Este comportamento pode ser explicado pelo fato do aumento da rotação da cerâmica acelerar o processo de deposição do filme, através do aumento do desgaste da ferramenta. Assim, o tempo de metalização de 60 s para a rotação de 1250 RPM é muito alto, já tendo início o processo de desgaste do próprio do filme.

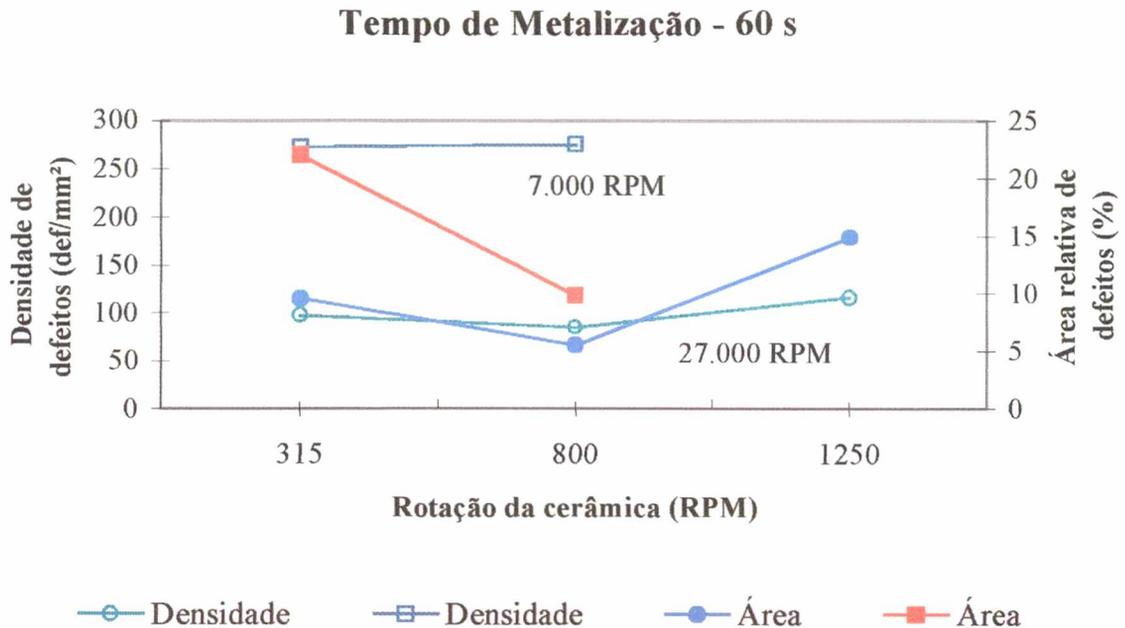


Figura 27: Efeito da rotação da cerâmica sobre a densidade e área relativa de defeitos (60 s/27.000 RPM).

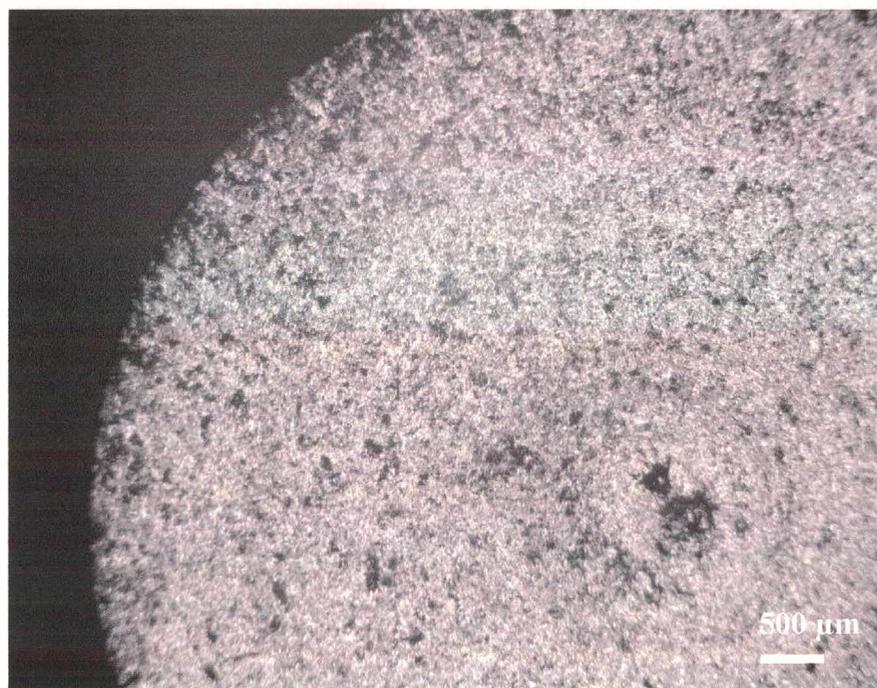
Na Figura 28 são apresentados uma micrografia de uma região do filme de Ti depositado mecanicamente no substrato cerâmico e um histograma da distribuição do tamanho dos defeitos (diâmetro equivalente). Nota-se que os defeitos estão distribuídos de forma homogênea e que é possível identificar no centro da amostra a ausência de filme, ou seja, um defeito grande, oriundo do fato de que nesta região a velocidade linear da cerâmica é zero, o que dificulta a aplicação do filme. Pelo histograma, verifica-se que cerca de 80 % dos defeitos têm um diâmetro equivalente entre 0,010 mm e 0,023 mm ($7,89 \times 10^{-5} - 4,26 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$) e que 95,58 % de todos os defeitos têm um diâmetro equivalente inferior a 0,05 mm ($1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$).

Avaliando-se os histogramas de tamanho equivalente de defeitos e área de defeitos gerados a partir dos filmes depositados sob diferentes parâmetros do processo de metalização, percebe-se que a forma estatística da distribuição é a mesma e que a maior parte dos defeitos tem um diâmetro equivalente entre 0,010 mm e 0,023 mm. O fato de se ter encontrado uma grande incidência de defeitos de mesmo tamanho (mesma ordem de grandeza) em todas as condições

estudadas, pode ser atribuído a geometria entre o cone de titânio e a alumina, que associado a rugosidade da cerâmica, não permite o contato do Ti em todos os pontos da superfície cerâmica, gerando defeitos com a mesma ordem de grandeza para todas as condições.

A influência dos parâmetros do processo na qualidade do filme revela-se pela quantidade de defeitos e pelo surgimento de defeitos de grande tamanho, que podem ser oriundos do arrancamento do filme previamente depositado, no caso de tempos de metalização muito longos, ou da não deposição, resultado do pequeno desgaste do Ti em contato com a cerâmica, visto que em rotações mais baixas a energia disponível para o atrito é menor, podendo não ser suficiente para promover o desgaste do Ti e deposição do filme.

a)



b)

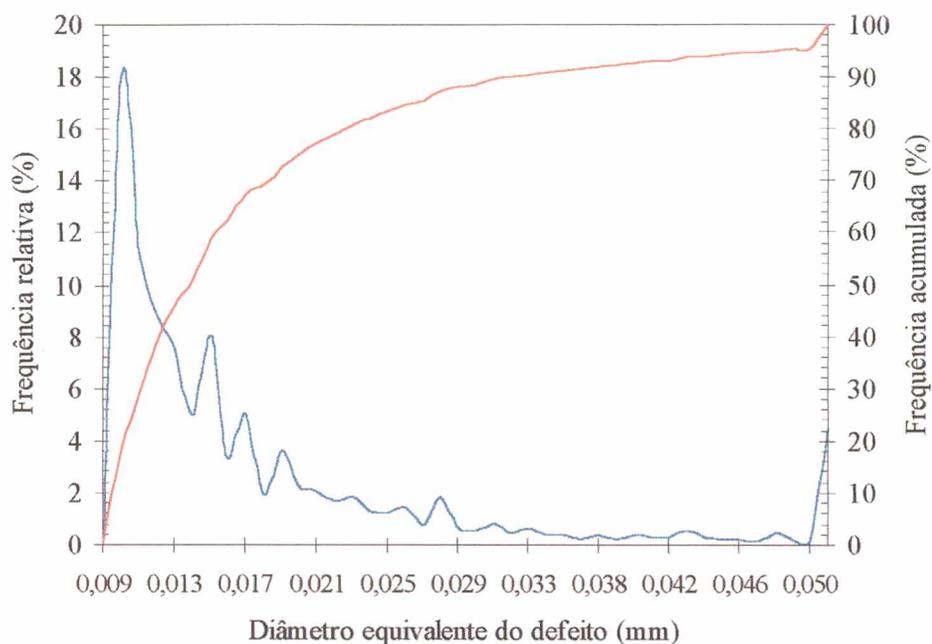


Figura 28: a) Macrografia do filme de Ti (MO). b) Histograma de distribuição de defeitos. (60 s; Rotação do cone de Ti de 27.000 RPM; Rotação do torno de 800 RPM).

Na Tabela 14 são apresentados o percentual de defeitos com diâmetro equivalente maior que 0,05 mm ($1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$), o quanto estes defeitos representam da área total de defeitos e o D_{50} que significa que 50 % dos defeitos tem diâmetro equivalente inferior ao apresentado. Percebe-se que em termos quantitativos, aproximadamente 93 % dos defeitos encontrados nos filmes têm um diâmetro equivalente inferior a 0,05 mm. Entretanto, quando se avalia em termos da área total defeituosa, verifica-se que apesar de somente cerca de 8 % dos defeitos terem um grande tamanho, isto pode representar até quase 80 % da área total de defeitos, ou seja, a soma dos defeitos com diâmetro inferior a 0,05 mm (que representa 93% do número de defeitos) é na realidade apenas 20 % a 40 % de toda a área defeituosa do filme.

As análises qualitativa e quantitativa indicam que os melhores filmes são obtidos quando se utiliza rotação da ferramenta de Ti no valor máximo, ou seja, 27.000 RPM e rotações do torno entre 500 e 1250 RPM. O tempo de metalização não deve ser superior a 60 s, podendo ser

interessante utilizar um tempo de 10 s para rotação de 1250 RPM e tempos maiores para rotações do torno inferiores a este valor. Um bom filme pode ser obtido com a utilização de um tempo de deposição em torno de 30 s em todas as rotações avaliadas.

Tabela 14: Caracterização quantitativa dos filmes.

Tempo de Metalização (Segundos)	Parâmetros Da análise de Imagens	Rotação da Cerâmica (RPM)						
		80	315			800	1250	
		Rotação da Ferramenta de Titânio (x 1000 RPM)						
		27	7	16	27	7	27	27
10	% número defeitos $D_{eq.} > 0,05$ mm	-	-	-	-	-	6,9	5,6
	% área defeituosa $D_{eq.} > 0,05$ mm	-	-	-	-	-	79	54,8
	D_{50} (mm)	-	-	-	-	-	0,014	0,014
30	% número defeitos $D_{eq.} > 0,05$ mm	5,8	7,3	4,6	-	7,1	5,5	-
	% área defeituosa $D_{eq.} > 0,05$ mm	71,9	69,6	53,7	-	67,3	49,0	-
	D_{50} (mm)	0,015	0,015	0,014		0,014	0,014	
60	% número defeitos $D_{eq.} > 0,05$ mm	-	8,6	4,4	6,9	4,5	4,4	9,7
	% área defeituosa $D_{eq.} > 0,05$ mm	-	79,9	59,9	73,6	49,9	51,7	78,1
	D_{50} (mm)	-	0,015	0,013	0,014	0,015	0,014	0,015
180	% número defeitos $D_{eq.} > 0,05$ mm	-	4,5	8,6	-	8,9	7,5	-
	% área defeituosa $D_{eq.} > 0,05$ mm	-	51,7	84,8	-	75,9	75,2	-
	D_{50} (mm)	-	0,015	0,015	-	0,015	0,014	-

Os experimentos mostraram que o aumento da força de metalização provoca o desgaste do próprio filme de Ti depositado e um exagerado aquecimento no cone de Ti e no componente cerâmico, tornando o filme mais susceptível a oxidação (Figura 29). O arrancamento do filme é evidenciado pelo grande tamanho dos defeitos encontrados, sendo ocasionado por uma elevada força de atrito que, além de deformar, é suficiente para remover o Ti aderido à superfície. A elevada força de atrito também gera aquecimento excessivo e faíscas durante o processo de metalização. Uma força de metalização muito baixa pode dificultar o processo de deposição do filme, sendo necessário um tempo muito grande para sua obtenção.

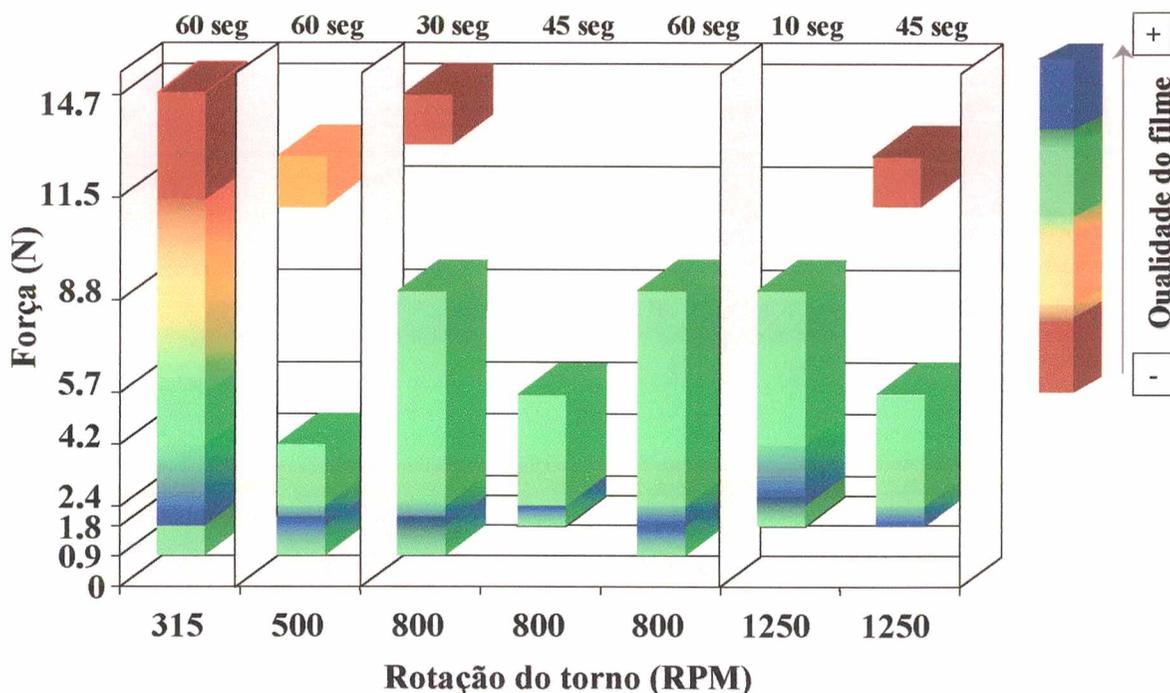


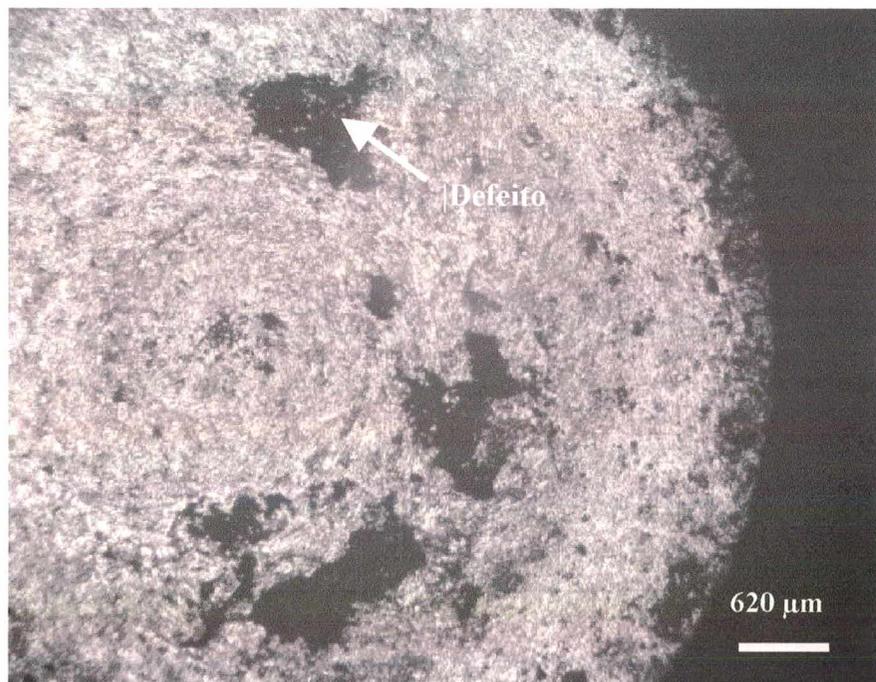
Figura 29: Avaliação qualitativa da influência da força de metalização na qualidade do filme de Ti.

A análise dos dados apresentados na Figura 29 permite perceber que para todas as condições de metalização as forças que geram filmes de melhor qualidade são as de menor magnitude, situando-se entre 0,93 e 2,44 N, que é a força denominada padrão e utilizada em

todos os ensaios anteriores dos parâmetros do processo. O aumento da força de metalização mecânica provoca não apenas uma maior quantidade, mas também maiores defeitos.

A quantificação dos defeitos por análise de imagem comprova o efeito negativo do aumento da força de metalização na qualidade do filme de Ti. Na Figura 30 é apresentada uma macrografia de um filme metalizado com uma força de 14,60 N, evidenciando a presença dos grandes defeitos. Não foi verificado um aumento na densidade de defeitos em função do aumento da força de metalização, sendo a área relativa do filme ocupada por defeitos, o número relativo de defeitos com diâmetro equivalente maior que 0,05 mm ($1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$) e o quanto estes defeitos representam da área total de defeitos, os parâmetros quantitativos que evidenciam a deterioração do filme de Ti com forças de metalização de elevada magnitude.

Para força superiores a 8,80 N, o número relativo de defeitos com diâmetro equivalente superior a 0,05 mm ($1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$) oscila bastante, mas representam no mínimo 80 % da área total dos defeitos.



**Figura 30: Exemplo de filme de Ti depositado com elevada força de metalização (14,70 N).
Parâmetros da metalização mecânica: 30 s/800 RPM/27.000 RPM.**

Com base no estudo dos parâmetros do processo de metalização mecânica (qualitativo e quantitativo) para os cilindros de alumina (Alsint99,7) é possível definir rotas otimizadas para maximizar a qualidade do filme obtido (Figura 31).

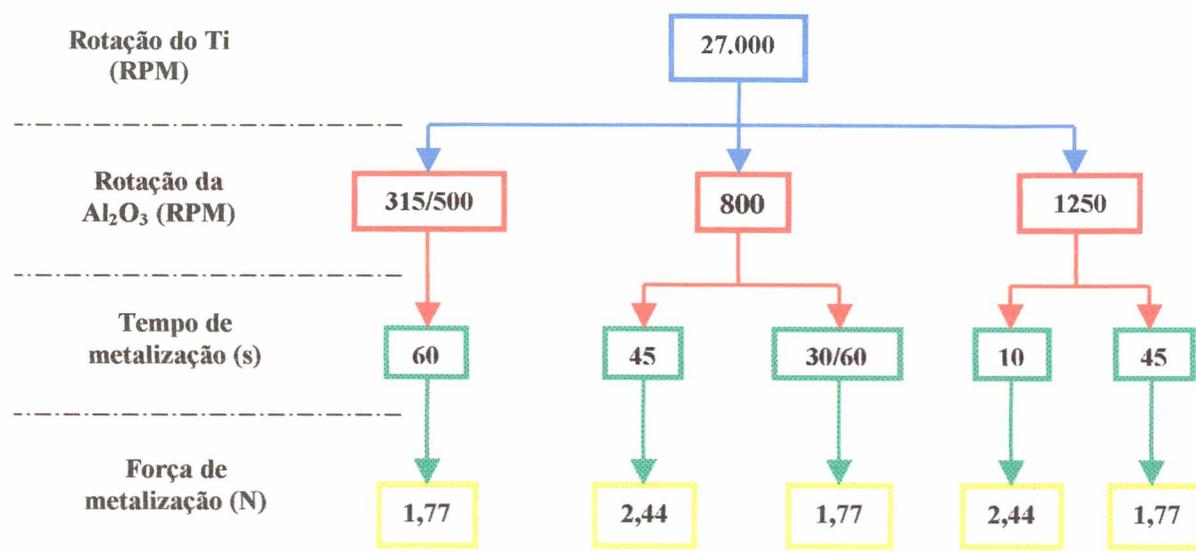


Figura 31: Rotas otimizadas para metalização mecânica dos cilindros de Al₂O₃.

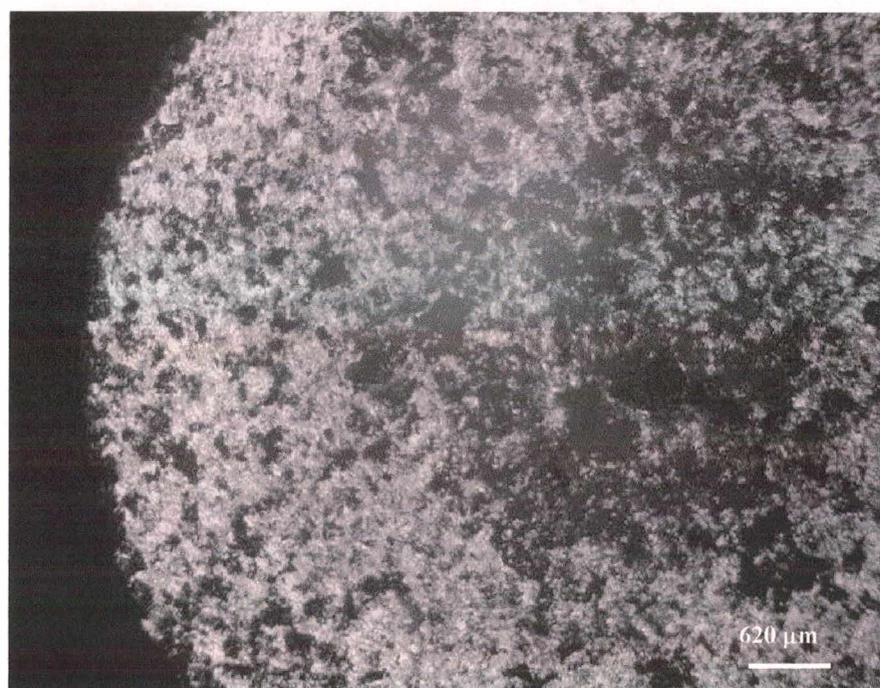
7.2.2 – Técnica da dupla camada – Ti/Cu e Ti/Ni

Com base na otimização dos parâmetros do processo de metalização mecânica para o Ti puro, avaliou-se a deposição através da técnica da dupla camada, na qual um filme de Cu ou Ni é aplicado também mecanicamente sobre o filme de Ti. O primeiro filme (Ti) foi depositado mecanicamente com os parâmetros: 60 s/800/27.000 RPM. O tempo de metalização foi o parâmetro avaliado no processo de deposição do segundo filme, sendo mantida constante a rotação da cerâmica (800 RPM) e da ferramenta de Cu ou Ni (27.000 RPM). A caracterização dos filmes evidencia que o tempo de metalização deve ficar entre 20 e 30 s, uma vez que acima desta faixa o desgaste do primeiro filme pelo segundo aumenta o tamanho dos defeitos, assim como reduz substancialmente a quantidade de Ti depositado. Tempos menores, em princípio, não deterioram o filme, mas a quantidade de material depositada (Cu ou Ni) é bastante reduzida, não

justificando o emprego da técnica. A qualidade do filme obtido pela técnica das duas camadas depende do tipo de material: a aplicação de Cu sobre o Ti é mais fácil que a de Ni, basicamente pelo fato do Cu ter uma dureza menor que o Ni, podendo ser desgastado mais facilmente, reduzindo o arrancamento do filme de Ti.

Na Figura 32 (microscopia ótica) vê-se o aspecto típico de filmes depositados pela técnica da dupla camada. Na Figura 32(a) a segunda camada é de Ni, sendo possível perceber-se o grande tamanho dos defeitos de metalização, assim como a grande quantidade dos mesmos em relação a Figura 32(b) em que o segundo filme é de Cu.

a)



b)

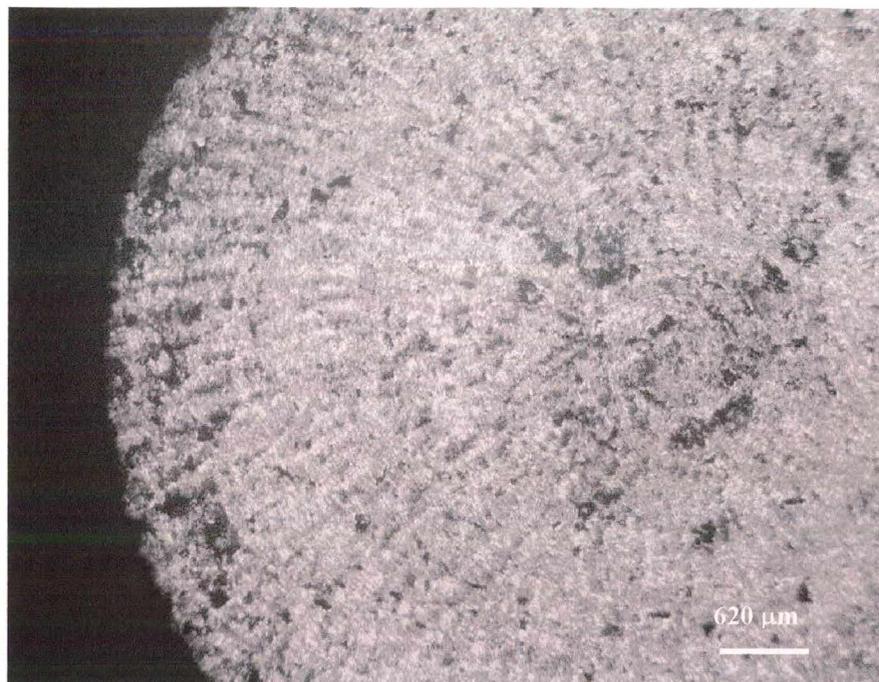


Figura 32: Filmes depositados pela técnica da dupla camada (Ti – 60 s/800 RPM/27.000 RPM) a) Ni – 20 s/800 RPM/27.000 RPM; b) Cu – 20 s/800 RPM/27.000 RPM.

7.2.3 – Metalização de Tubos de alumina – AD-94

No estudo dos parâmetros do processo de metalização nos tubos de alumina (AD-94) partiu-se dos resultados encontrados para os cilindros (Alsint99,7). Na Figura 33 é apresentada uma micrografia (MO) do filme de Ti depositado na superfície dos tubos de Al_2O_3 . Apesar desses tubos (AD-94) apresentarem rugosidade, composição química e área a ser metalizada diferente dos cilindros, os resultados obtidos com os parâmetros de processo (velocidades e tempo) otimizados para a alumina Alsint99,7 não mostraram substancial diferença. O tempo de metalização é o parâmetro que apresenta a maior influência, uma vez que para as duas rotações estudadas (315 e 800 RPM) o aumento do tempo de 30 s para 60 s melhora a qualidade do filme, através da redução do tamanho dos defeitos e aumento da sua homogeneidade.

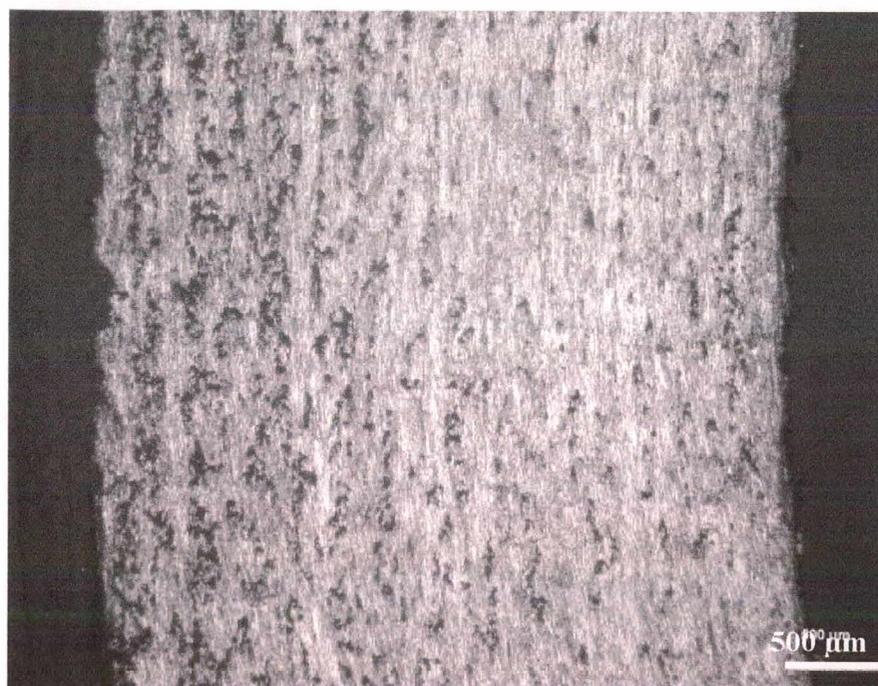


Figura 33: Filme de Ti depositado no tubo de Al₂O₃ (AD-94). Metalização mecânica: 60 s/800 RPM/ 27.000 RPM.

A influência do parâmetro força de metalização foi investigada de maneira similar aos cilindros, sendo constatado que a qualidade do filme é maximizada com a aplicação de pequena força (0,93 N). A elevação da força induz ao aumento da quantidade e do tamanho dos defeitos, além de um substancial aumento na temperatura do processo, o que pode provocar a oxidação do revestimento. Para força de metalização de 14,70 N a temperatura do cone de Ti e do componente cerâmico aumenta consideravelmente. Durante o processo mecânico de deposição com força elevada ocorre um elevado faiscamento em função do atrito gerado entre as partes em contato, conforme ve-se na foto da Figura 34. Do ponto de vista geral, o filme de Ti depositado mecanicamente no tubo de alumina tem sua qualidade maximizada para rotação da ferramenta de Ti de 27.000 RPM e tempo de metalização de 60 s, utilizando-se rotação da cerâmica de 315 ou 800 RPM. A força de metalização deve ser da ordem de 0,93 N.

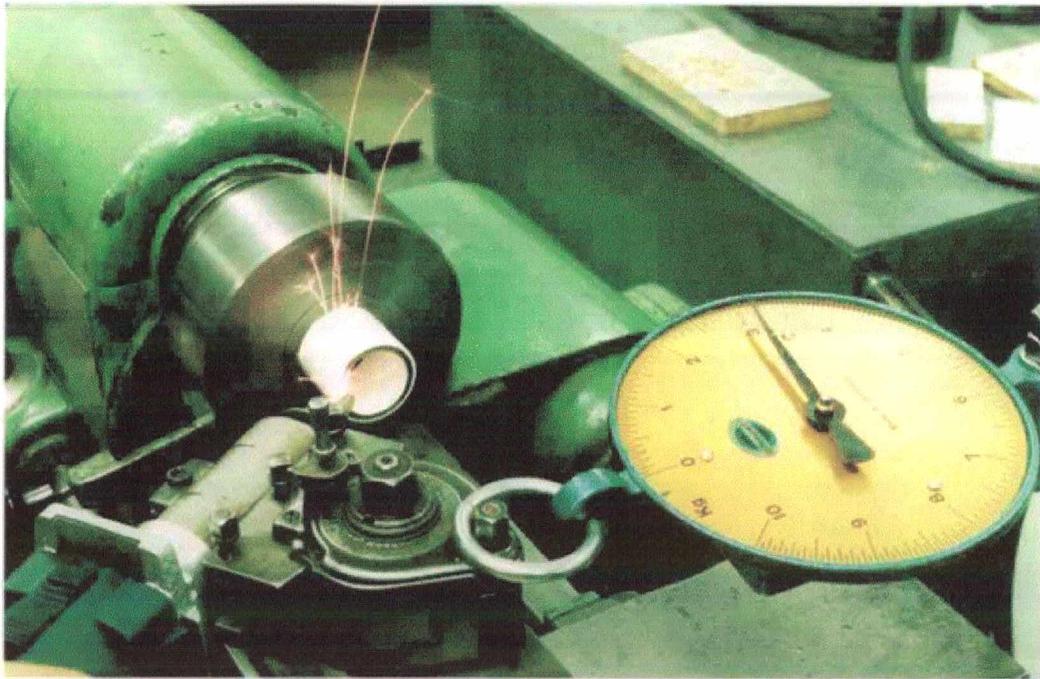


Figura 34: Processo de metalização mecânica evidenciando o faiscamento provocado por uma elevada força de metalização.

7.3 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os experimentos mostraram que a qualidade do filme metálico depositado na superfície cerâmica é fortemente influenciada pelos parâmetros do processo de deposição, que podem ser controlados dentro de uma ampla faixa de valores permitindo a otimização da qualidade do filme. Em princípio, deseja-se minimizar no processo de metalização a quantidade de defeitos, de forma que os mesmos representem a menor área possível no revestimento e estejam distribuídos de forma homogênea, com o intuito de reduzir o seu efeito negativo, evitando o surgimento de defeitos na união após a brasagem em função de problemas localizados de molhamento.

O processo de metalização mecânica por atrito envolve uma grande quantidade de variáveis. Além das equações da mecânica clássica para a modelagem do atrito dinâmico entre as superfícies em contato, o processo de desgaste precisa ser também considerado, sendo necessário o conhecimento das propriedades elásticas e plásticas dos materiais envolvidos, assim como a

sua dependência com a temperatura. A questão térmica também é importante, visto que a geração de calor por energia mecânica e o seu fluxo para os componentes metálico, cerâmico e sua dissipação para o meio ambiente, influenciam na deposição.

Outro ponto importante da análise diz respeito ao comportamento do componente cerâmico, uma vez que dependendo dos parâmetros de metalização e da rugosidade da cerâmica, pode ocorrer fratura frágil de alguns pontos da sua superfície, em função de uma elevada força de metalização ou até mesmo de pequenos choques resultantes da vibração do sistema de metalização.

A deposição mecânica do filme deve ocorrer através do desgaste abrasivo e adesivo da ferramenta de Ti. Eventualmente pode-se também considerar a fadiga de contato. Parte do material removido fica aderido mecanicamente na superfície cerâmica que está sendo metalizada. Durante o processo de deposição mecânica, as partículas de Ti depositadas na cerâmica podem ser deformadas com a sequência do atrito, escoando para locais de difícil acesso (pequenos vales) e contribuindo para a minimização dos defeitos e maior homogeneidade do filme.

A remoção de material da ferramenta de Ti por desgaste abrasivo ocorre em função da rugosidade presente no componente de maior dureza do par tribológico, ou seja, a superfície cerâmica. Os três tipos de micromecanismos abrasivos podem ser observados neste sistema. O microsulcamento é observado visualmente na ferramenta de Ti após sucessivas metalizações, sendo um dos motivos de sua re-usinagem. O micro-corte é o mecanismo responsável pelo arrancamento de partículas da ferramenta (micro-cavacos) e sua deposição na cerâmica. O micro-lascamento está presente na superfície cerâmica, podendo ser identificado através de minuciosa análise por MEV da sua seção transversal após a metalização. Nas amostras metalizadas com elevada força, o micro-lascamento é mais fácil de ser identificado. No processo

de metalização deseja-se minimizar o micro-sulcamento (vida útil da ferramenta) e maximizar o micro-corte.

Sabe-se que o Ti é um material com grande susceptibilidade ao desgaste adesivo, portanto este mecanismo pode contribuir na deposição do filme. A rugosidade da cerâmica, assim como a da ferramenta, induz no contato entre as duas superfícies a deformação plástica das saliências e o seu arrancamento. A quantidade de material removido por este mecanismo é dependente da tensão de escoamento do Ti. Quando a força de metalização é tal que esta tensão de escoamento é atingida nas saliências o desgaste adesivo torna-se extremamente severo. O desgaste por fadiga de contato não representa um mecanismo fundamental de desgaste para o sistema em análise, uma vez que o tempo de metalização é relativamente curto. Entretanto, a formação de trincas na superfície da ferramenta pode acentuar os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo.

A força de metalização atua diretamente nos mecanismos de desgaste abrasivo e adesivo. Quando se aumenta a força, o desgaste da ferramenta é acentuado; entretanto, isto ocorre também com relação ao filme que já foi depositado na cerâmica, atuando no seu arrancamento.

Na técnica da dupla camada a configuração do sistema é outra, em função do filme prévio de Ti depositado que encobre parcialmente a rugosidade da superfície cerâmica. Neste sistema, tem-se o contato da ferramenta de Cu ou Ni com o filme de Ti e com alguns pontos da superfície da cerâmica. Desta forma ocorre o mecanismo de formação de micro-cavacos também no filme de Ti, provocando a sua remoção localizada. Apesar da rugosidade do filme de Ti ($R_z = 8 \pm 1 \mu\text{m}$) tender a ser maior que a da cerâmica, o seu efeito abrasivo é menor, visto que trata-se de uma irregularidade mole, com menor possibilidade de provocar micro-sulcamentos e micro-cortes na ferramenta de metalização de Cu ou Ni.

O fato da qualidade do filme obtido pela técnica da dupla-camada com Ni ser inferior ao similar com Cu, pode ser justificado pela maior resistência ao desgaste do Ni em relação ao Cu.

Desta forma, quando a ferramenta de Ni é atritada no filme prévio de Ti, a formação de microcavacos no Ni pelo filme de Ti é reduzida, ocorrendo preferencialmente o arrancamento do Ti, provocando grandes defeitos no filme resultante.

Nota-se que é fundamental na deposição mecânica do Cu ou do Ni que a ferramenta esteja afiada, uma vez que o desgaste no cone de atrito aumenta consideravelmente o arrancamento do filme de Ti, sem melhorar o processo de deposição do segundo filme. Isto comprova a existência da mudança do micromecanismo de desgaste abrasivo em função do ângulo da ferramenta.

A adesão do filme de Ti na superfície cerâmica ocorre através do travamento mecânico das partículas de Ti na rugosidade da superfície cerâmica e por meio de forças de origem físicas. A temperatura de metalização com os parâmetros otimizados não é suficiente para promover a dissociação da cerâmica pelo Ti e a formação de compostos na interfaciais. Isto está de acordo com os resultados apresentados no capítulo 8, nos quais foi detectada a presença apenas do substrato de alumina e do filme de Ti.

8 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES QUANTO A ESPESSURA, OXIDAÇÃO E MOLHAMENTO

8.1 – ESPESSURA DO FILME

Além da homogeneidade, densidade e distribuição de tamanho dos defeitos, é importante conhecer algumas características adicionais dos revestimentos metálicos, tais como: a espessura; a tendência à oxidação; a composição química média quando a técnica da dupla camada é aplicada e, em especial, a sua capacidade de permitir o molhamento do substrato cerâmico em diferentes temperaturas.

Os filmes obtidos tiveram a sua espessura avaliada em diversas posições, não sendo constatada uma variação estatisticamente significativa em função dos parâmetros de metalização, entretanto, na mesma amostra a espessura do filme é variável, sendo medidos valores que vão desde 2 μm até 7 μm , em pontos distantes de apenas 1,5 mm. Esta variação foi detectada em todos os casos, não havendo nenhuma condição de metalização, cujo filme resultante não apresentasse elevada dispersão na sua espessura.

Verifica-se que a espessura do filme é de $5 \pm 2 \mu\text{m}$, sendo este valor independente das condições de metalização, válido para os dois tipos de cerâmica (Alsint99,7 e AD-94). Esta elevada dispersão pode ser atribuída a fatores geométricos associados à rugosidade da cerâmica e ao cone de metalização, uma vez que é possível que a ponta de Ti não consiga atingir determinados pontos na superfície cerâmica (vale), ficando a deposição do filme, neste local, dependente da deformação do Ti aplicado nos picos em direção aos vales. Desta forma, nas regiões mais altas da superfície cerâmica há tendência ao arrancamento do filme, e o seu escoamento é maior. Logo, o filme nesta região é mais fino, em detrimento da maior espessura observada nos vales. Na Figura 35 é apresentado o filme de Ti na superfície cerâmica (MEV). A

espessura média do filme é da mesma ordem de grandeza do parâmetro R_z da rugosidade da cerâmica ($R_z = 5,68 \mu\text{m}$ para Alsint99,7), que por sua vez está relacionado com a altura dos picos e dos vales da superfície cerâmica em um determinado comprimento de análise.

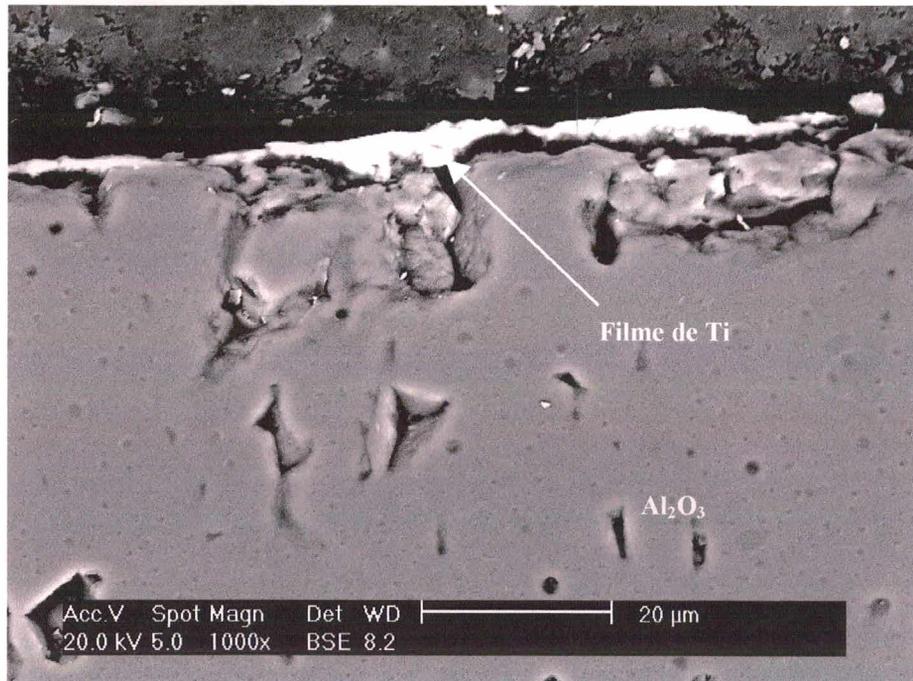


Figura 35: MEV do filme de Ti metalizado na cerâmica.

8.2 – OXIDAÇÃO DO REVESTIMENTO

Uma das grandes preocupações no processo de metalização mecânica é evitar que o filme depositado oxide no próprio processo de deposição, uma vez que o aquecimento pode facilitar a oxidação do Ti, o qual na condição de óxido estável não desempenhará satisfatoriamente a sua função.

O difratograma de raios X do filme de Ti (Figura 36), após a metalização mecânica, não evidencia a presença de óxidos de Ti, sendo constatada apenas a existência do titânio hexagonal e do substrato de alumina, detectado em função dos defeitos presentes nos filmes e da sua reduzida espessura em alguns pontos. É possível que a quantidade de óxidos formados seja insuficiente para ser detectado por difratometria de raio X. Apesar de não ter sido detectada a

presença de óxidos no filme, é possível que o O tenha formado uma solução sólida com o Ti, visto que a sua solubilidade é até 34 % at. A formação desta solução sólida provocou pequenos deslocamentos nos picos do Ti- α no difratograma. A caracterização por difratometria de raios X dos filmes depositados com as ligas de Ti (Ti-20%Cu e Ti-35%Cu), assim como através da técnica da dupla camada, também não revelou a presença de óxidos de Ti. O fato de não terem sido detectados outros compostos na interface metal/cerâmica, indica que durante o processo de deposição não ocorre dissociação da superfície da alumina e formação de novas fases.

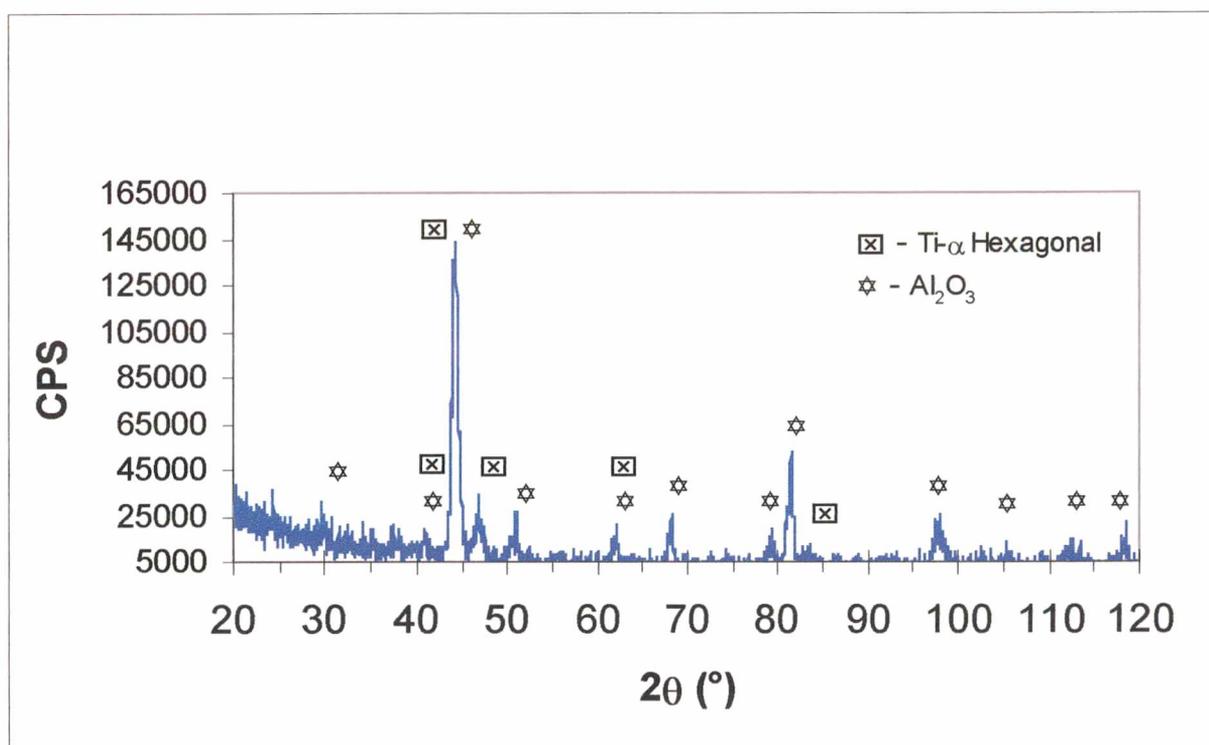


Figura 36: Difratoograma de Raios X do filme de Ti (60 s/800 RPM/27.000 RPM).

8.3 – MOLHAMENTO

A avaliação do molhamento dos filmes com diversas ligas de adição foi realizada de forma qualitativa visando complementar a caracterização dos filmes e estabelecer inicialmente as

faixas de temperaturas que devem ser pesquisadas na etapa subsequente de brasagem, assim como investigar a eventual ocorrência de oxidação dos filmes, que impediria o seu molhamento.

Pode-se afirmar que em todas as condições investigadas foi possível molhar o revestimento metálico. Em relação ao tipo de revestimento, observa-se que qualitativamente não há diferença no molhamento quando se utiliza um filme com Ti puro, Ti-20%Cu, Ti-35%Cu e a dupla camada de Ti-Cu. Entretanto, com o filme de Ti-Ni obtido pela técnica da dupla camada, o molhamento foi inferior. O fato de sempre se conseguir molhar o revestimento indica que o filme de Ti ou Ti/Cu não oxidou suficientemente a ponto de impedir o molhamento e, conseqüentemente, a posterior brasagem. Na Figura 37 é apresentada uma foto da cerâmica metalizada com Ti puro após a execução do ensaio de molhamento, sendo verificado que a liga de adição espalhou-se completamente sobre o filme.



Figura 37: Molhamento com a liga Ag-Cu sobre revestimento de Ti puro.

Na Figura 38, tem-se a ilustração do molhamento sobre o filme de Ti-Ni obtido pela técnica da dupla camada, sendo possível perceber que o molhamento ocorreu apenas em uma

região do filme, ficando a região defeituosa sem a presença de liga de adição. Percebe-se também um maior ângulo de contato, não sendo notado o espalhamento.

Nos ensaios com a liga de adição Ag-Cu-Pd (SCP-2) o molhamento não variou em função do revestimento metálico. Em princípio, o aumento de temperatura de 890 °C para 1025 °C não evidenciou problemas relacionados à oxidação do filme depositado, molhabilidade e vaporização da liga de adição. O estudo do molhamento com a liga de adição VH-950 foi realizado em temperaturas elevadas (entre 990 °C e 1200 °C), sem a detecção de problemas de oxidação do filme metálico. Verificou-se que o molhamento nas temperaturas de 990 °C e 1150 °C é mais adequado que a 1200 °C, uma vez que nesta condição o problema da vaporização da liga de adição é acentuado. O molhamento não variou em virtude do filme ser Ti puro, Ti-20%Cu, Ti-35%Cu ou Ti-Cu obtido pela técnica da dupla camada. Nos filmes de Ti-Ni houve problemas de molhamento, como já mencionado para a liga VH-780.

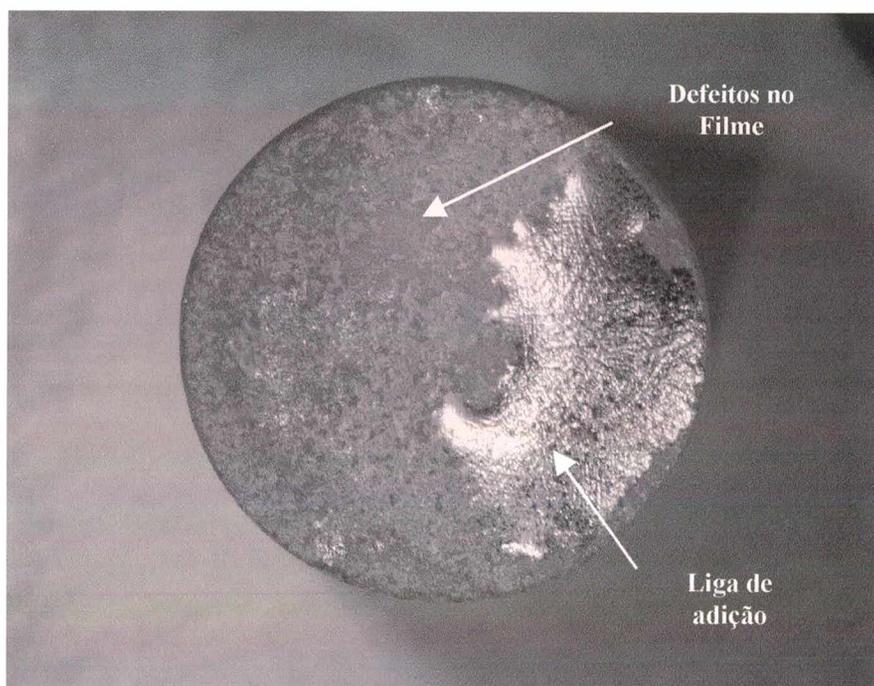


Figura 38: Molhamento em filme de Ti-Ni. Liga Au-Ni – 1200 °C.

9 – AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS UNIÕES METAL/CERÂMICA

Procedeu-se a caracterização das juntas metal/cerâmica brasadas visando o entendimento da influência do revestimento metálico, à base de Ti, e da natureza das ligas de adição e metal de base (Cu ou Vacon 70) na microestrutura da zona de união. A ênfase é a caracterização da influência do filme de Ti na formação da camada de reação e das fases da zona de precipitação, adjacente ao componente cerâmico.

As uniões apresentaram bom aspecto visual, independente dos parâmetros de metalização, da liga de adição e da temperatura de brasagem. O uso de dispositivos de brasagem adequados permitiu que as juntas não apresentassem problemas geométricos (desalinhamentos), o que contribuiu para a estanqueidade da união e minimização de defeitos microestruturais, como vazios ou ausência localizada da liga de adição. Todas as uniões avaliadas foram consideradas tecnicamente estanques, apresentando uma taxa de vazamento inferior a $4,0 \times 10^{-9}$ mbar.l.s⁻¹.

9.1 – BRASAGEM DE Al₂O₃ METALIZADA COM Ti PURO

Para os casos avaliados a microestrutura das uniões não foi influenciada pelos parâmetros do processo de metalização empregados. Isto é justificado pelo fato de que para as brasagens foram selecionados parâmetros otimizados de metalização, que resultam em filmes de qualidades similares.

9.1.1 – Uniões Cu/Al₂O₃ brasadas com a liga de adição Ag-Cu (VH-780)

Nas uniões Cu/Al₂O₃ (Alsint99,7) ressalta-se o excelente molhamento do substrato cerâmico pela liga de adição e a sua boa interação com o cobre. Na Figura 39 é apresentado o

aspecto geral da união Cu/Al₂O₃ brasada a 820 °C, ressaltando-se a presença de um microconstituente eutético.

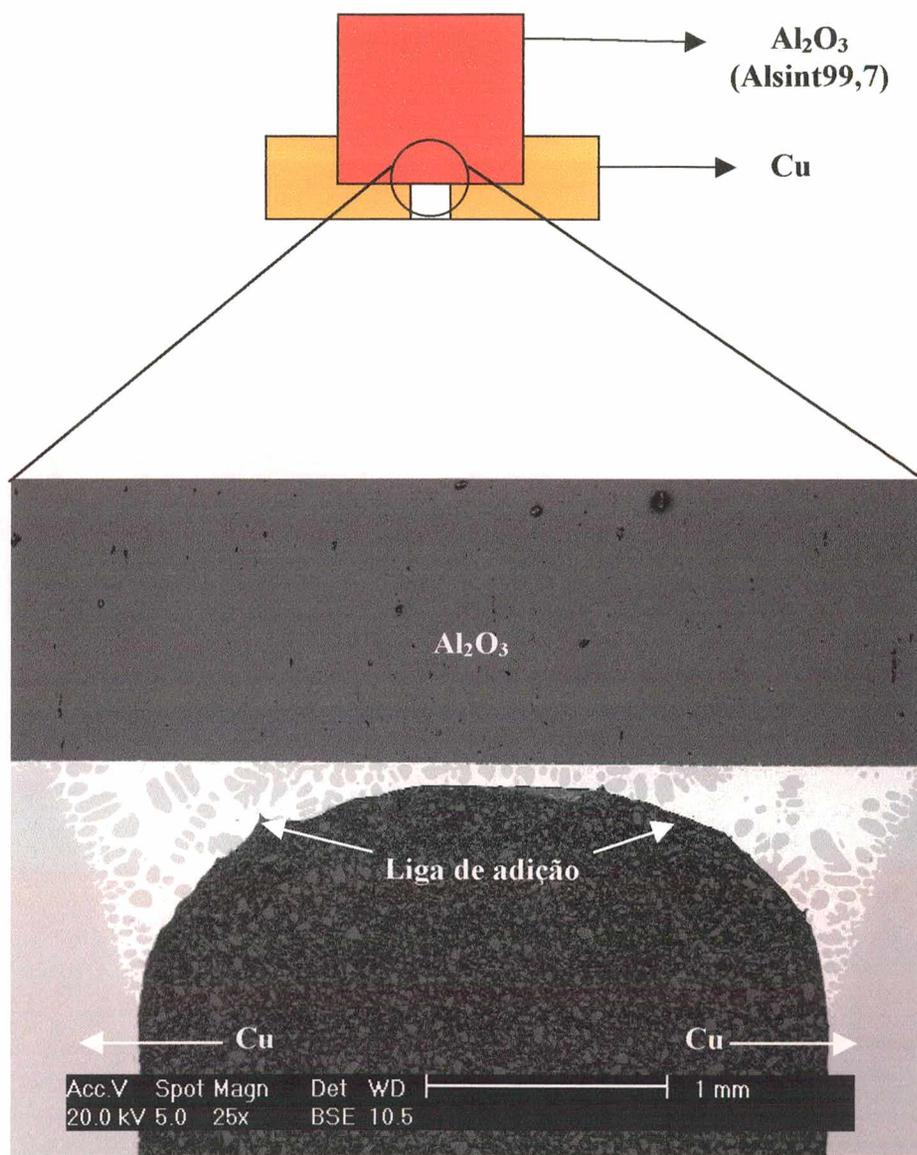


Figura 39: União Cu/Al₂O₃ brasada a 820 °C (10 s/1250/27.000 RPM).

A análise detalhada da microestrutura das uniões Cu/Al₂O₃ (Figura 40) revela a presença de microconstituente típico de solidificação eutética na região central, de uma fase escura (fase α) localizada na zona de precipitação e de uma discreta camada de reação na interface com a cerâmica.

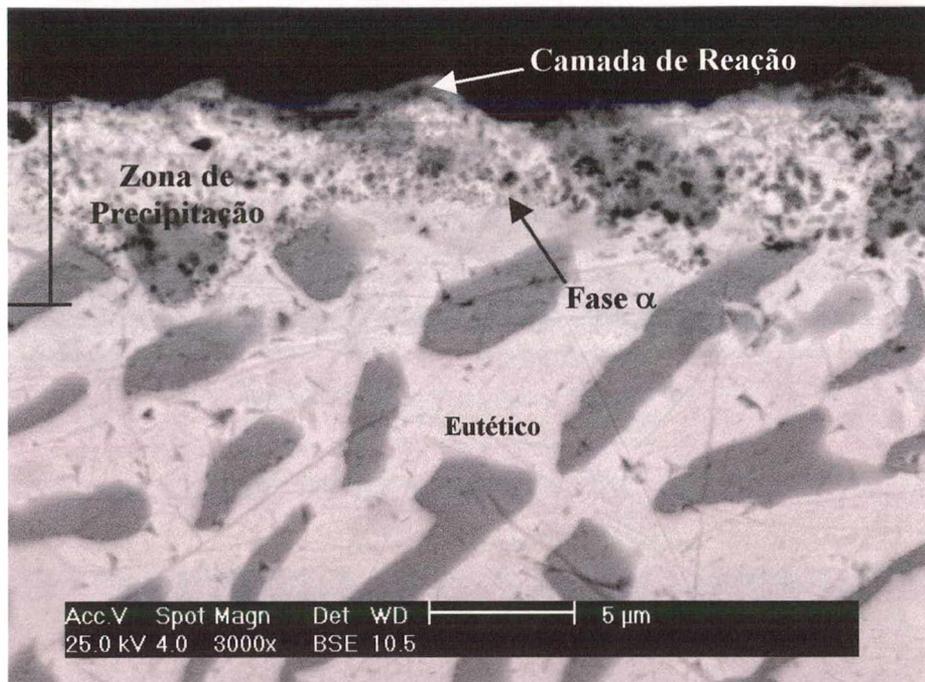


Figura 40: União Cu/Al₂O₃ brasada com a liga Ag-Cu a 820 °C (60 s/800 /27.000 RPM).

A microestrutura das uniões Cu/Al₂O₃ com a cerâmica tubular AD-94 é similar aquelas com a alumina Alsint99,7. Na Figura 41 é apresentado um componente Cu/Al₂O₃/Cu e a microestrutura de uma das juntas Cu/Al₂O₃. Percebe-se o bom molhamento da liga de adição no substrato cerâmico e a presença do microconstituente eutético.

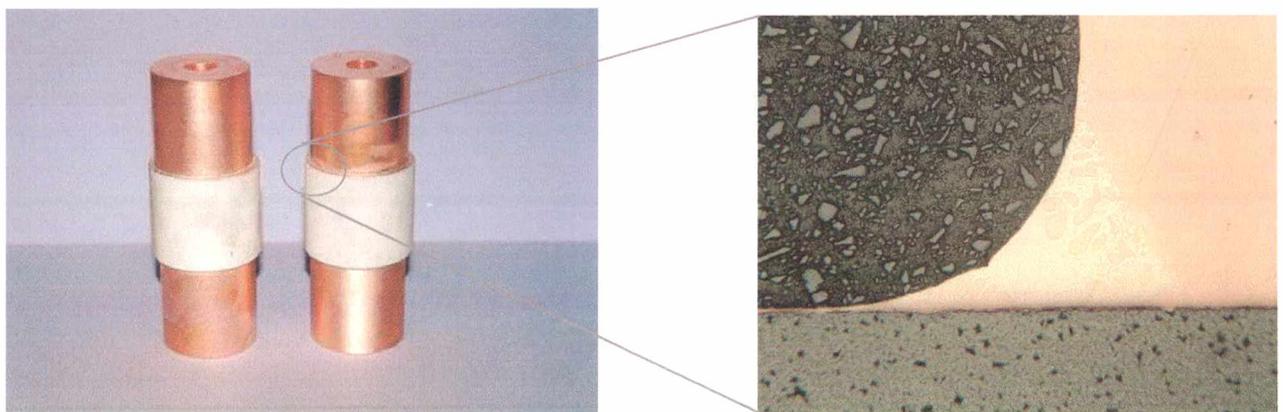


Figura 41: Componente Cu/Al₂O₃/Cu e microestrutura interfacial. 820 °C-Liga de adição Ag-Cu (60 s / 800 RPM/ 27.000 RPM).

A presença do eutético é resultante da liga de adição (VH-780), que tem a composição eutética do sistema Ag-Cu. A fase α está dispersa na microestrutura sendo constituída por cerca de 25%Ti-64%Cu-4%Ag e 8% (Al, O)⁹. A camada de reação é composta aproximadamente por 13 %Ti-8%Cu-54%Ag, além de Al e O, fechando o balanço estequiométrico

A presença de O e Al na composição química da fase α indica que na sua formação o Al liberado pela dissociação da Al_2O_3 reagiu com o Ti na zona de precipitação. O oxigênio pode ser proveniente da própria alumina assim como da atmosfera, uma vez que apesar de se ter vácuo de $3,0 \times 10^{-5}$ mbar, a pressão parcial de O_2 neste vácuo deve ser da ordem de $6,0 \times 10^{-6}$ mbar, o que é suficiente para formar óxidos de Ti ($P_{O_2} < 1,0 \times 10^{-19}$ mbar).

O efeito pêra quando se faz análise química com (EDS), pode induzir a erros quantitativos e até a identificação de elementos químicos de outra fase que se encontra por baixo da fase analisada. Desta forma, a interpretação da microestrutura com base nos diagramas de equilíbrio e na análise química deve ser feita com cautela. A avaliação química da camada de reação (EDS) é relativamente complicada em virtude de sua pequena espessura. É possível que além da camada de reação propriamente dita, sejam detectadas partes do substrato cerâmico e da liga de adição, mascarando a sua real composição. Apesar disto, a identificação por MEV e a análise química comprovam a sua existência através do elevado teor de Ti.

O efeito da temperatura de brasagem na microestrutura das uniões Cu/ Al_2O_3 (alsint99,7) foi analisado através das brasagens realizadas a 890 °C. De modo geral não foi possível perceber sensíveis diferenças microestruturais com relação à brasagem à 820 °C. porém o aumento de 70 °C acarretou em uma maior erosão do componente de Cu pela liga de adição. Aparentemente a quantidade da fase α aumentou, apesar da sua composição química não ter sofrido alterações significativas.

⁹ A partir deste ponto do texto as composições químicas são % peso, salvo menção em contrário.

9.1.2 – Uniões Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasadas com a liga de adição Ag-Cu (VH-780)

A microestrutura das uniões brasadas a 820 °C (60 s/800 RPM) é caracterizada pela presença de um microconstituente eutético, por uma camada de reação e por fases intermetálicas localizadas na zona de precipitação (Figura 42).

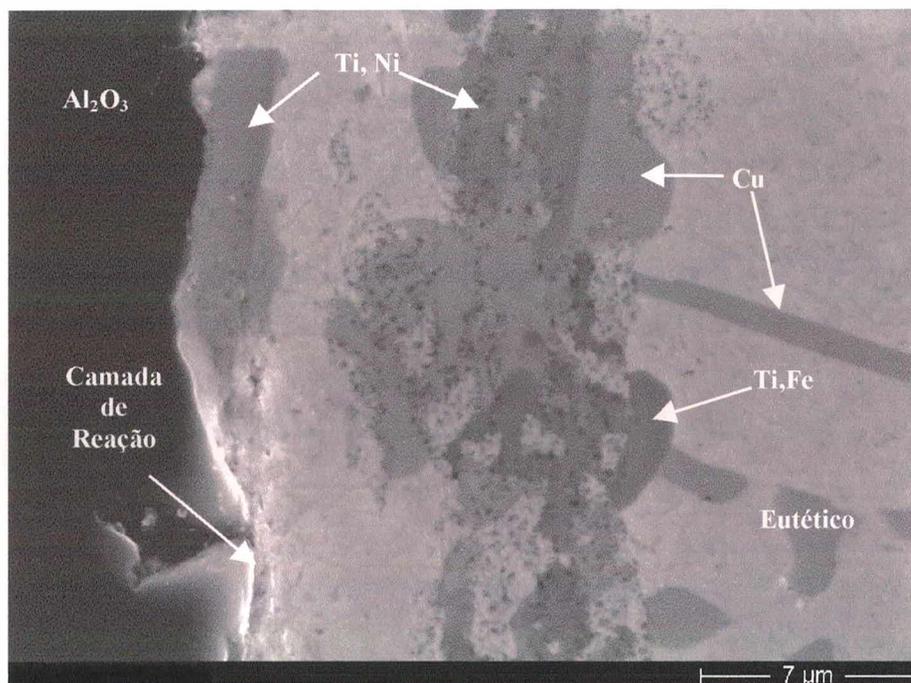


Figura 42: Zona de precipitação de união Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasada a 820 °C com a liga Ag-Cu (60 s/ 800 RPM/27.000 RPM).

O microconstituente eutético guarda a microestrutura original da liga de adição (eutético Ag-Cu), não sendo afetada pelas reações com o filme de Ti e com o Vacon 70. A camada de reação tem uma composição de cerca de 10%Ti-30%Cu-10 %Ag-30%Al-10%O e 10 % de Fe, Ni e Co. Apesar da camada de reação não ter sido observada de forma contínua em toda a superfície cerâmica, as análises químicas comprovaram a existência de Ti ao longo de toda a interface liga de adição/Al₂O₃. Percebe-se na Figura 42 a presença de uma fase com elevado teor de Cu, uma fase contendo Ti, Cu, Ni e pequenos teores de Co e Fe e outra similar rica em Ti, Fe e Cu, além de uma fase finamente dispersa.

Sabe-se das brasagens executadas com metal ativo entre ligas Fe-Ni-Co e Al_2O_3 que a liga de adição Ag-Cu-Ti reage com o componente metálico, sendo possível que o Fe, Ni e o Co sejam dissolvidos pela liga de adição e reajam com o Ti e com o Cu, formando diversas fases [79]. Tem sido observada a formação de duas fases, uma com alto teor de Fe, Ti, Cu e frações de Ni e Co e outra a base de Ni, Ti e Cu, mas contendo também Fe e Co.

As fases Fe-Ti e Ni-Ti tiveram o seu módulo de elasticidade medido através da técnica da nanoindentação. Por meio do microscópio ótico acoplado ao nanoindentador não é possível distinguir com segurança se a fase avaliada é a Fe-Ti ou a Ni-Ti uma vez que as morfologias e coloração são similares. Desta forma, as medidas referem-se a uma média das duas fases citadas, que como têm características similares, não ocasiona grande variação nas medidas realizadas. O módulo de elasticidade destas fases foi de 206 GPa e a sua microdureza (nanoindentador) foi de 2,88 GPa. Estes valores são considerados elevados, indicando que se trata de uma fase com tendência a fragilização da união. O módulo de elasticidade da fase 2 (Cu) foi de 130 GPa, estando coerente com o esperado para a sua composição química.

9.1.3 – Uniões Cu/ Al_2O_3 brasadas com a liga de Adição Ag-Cu-Pd (SCP-2)

Nestas uniões foi detectada porosidade localizada preferencialmente na região central da junta, fora da zona de precipitação, conforme é ilustrado na Figura 43.

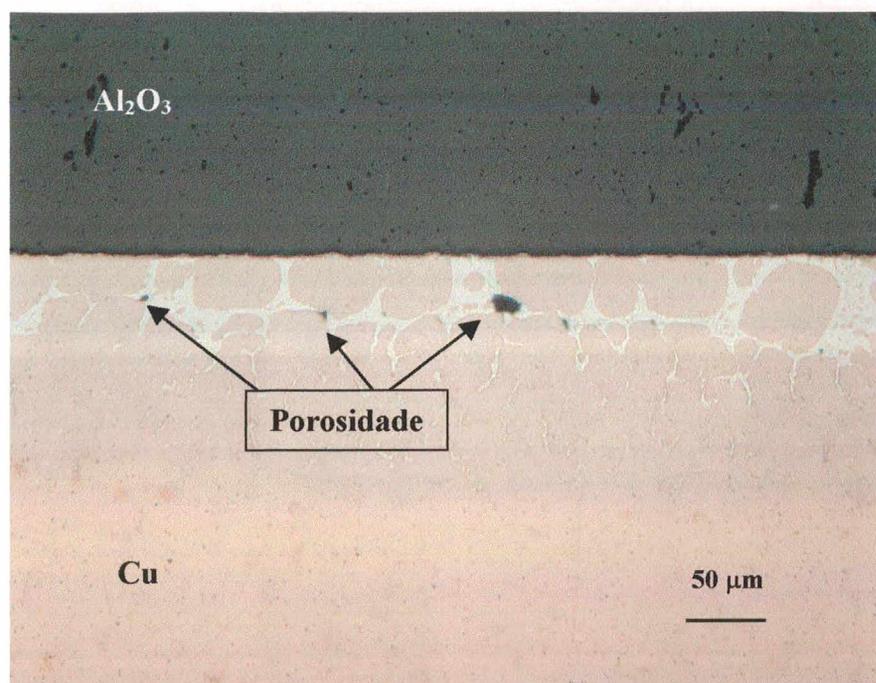


Figura 43: Microscopia ótica da porosidade presente nas uniões Cu/Al₂O₃ brasadas a 870 °C com a liga Ag-Cu-Pd (10 s / 1250/ 27.000 RPM).

A microestrutura das uniões Cu/Al₂O₃ (Alsint99,7) brasadas a 870 °C (60 s/800 RPM) é caracterizada pela presença de um microconstituente com característica de solidificação eutética e fases intermetálicas localizadas na zona de precipitação (Figura 44). Nesta condição de brasagem não é possível identificar a camada de reação. O mapeamento químico de Ti e o perfil de composição química linear realizado em várias posições ao longo da interface (EDS) comprovam a existência de Ti na interface, apesar de não ser possível a sua visualização através do MEV. Na Figura 45 é apresentada com detalhe a zona de precipitação, evidenciando a presença de uma grande quantidade de novas fases.

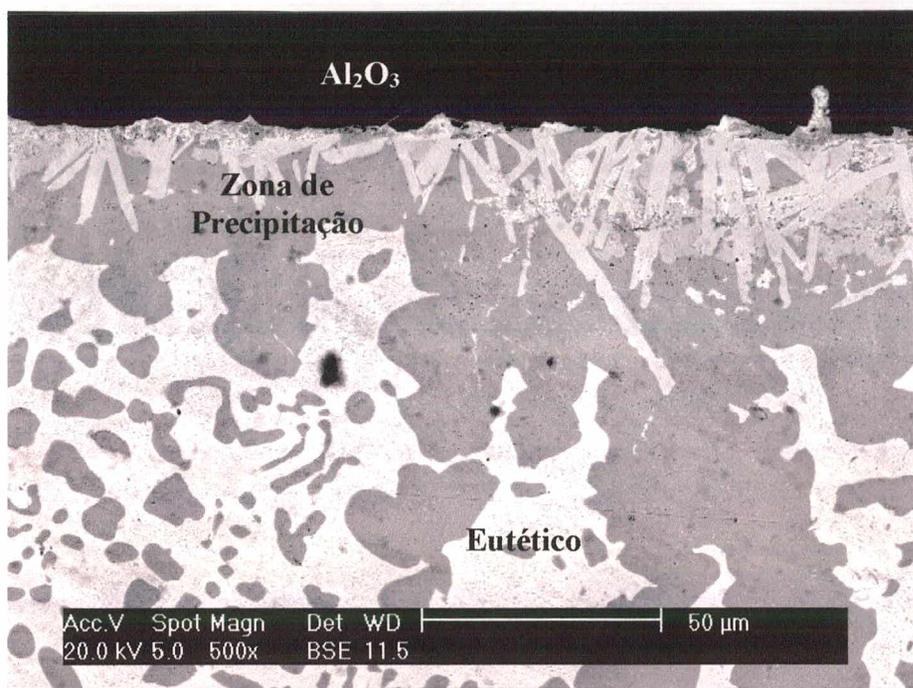


Figura 44: Característica geral de união Cu/Al₂O₃ – SCP-2/870 °C. 60 s/ 800 / 27.000 RPM).

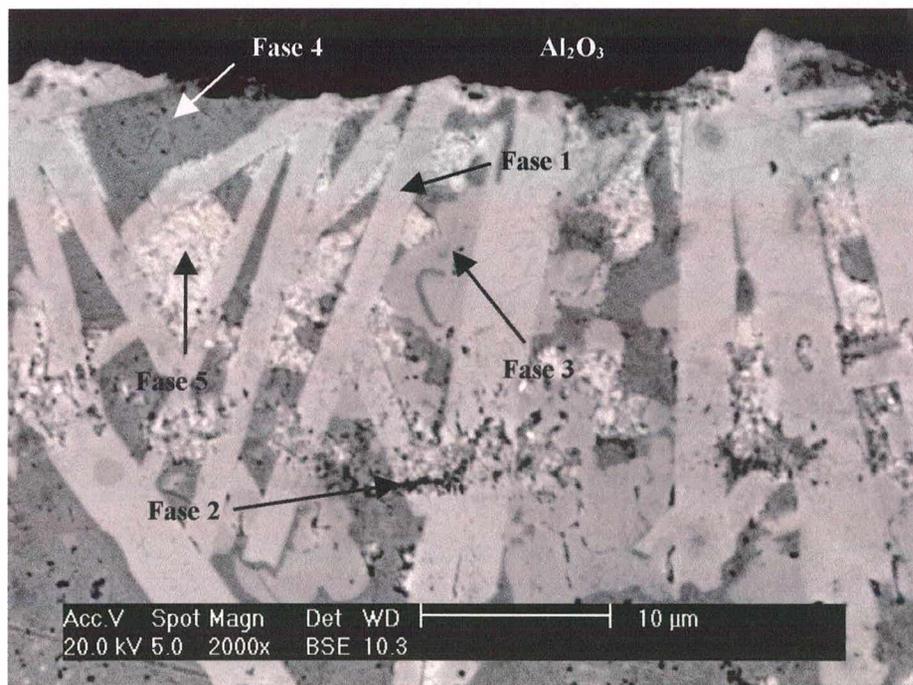


Figura 45: Detalhe da zona de precipitação da união brasada a 870 °C (60 s/ 800 RPM/ 27.000 RPM).

A fase 1 com a morfologia de placas (bastonetes) está presente em grande quantidade na zona de precipitação. Nota-se também a existência da fase 2 finamente dispersa, de uma fase de coloração cinza (fase 3), de uma fase rica em Cu (fase 4), e de uma fase de coloração branca, com alto teor de Ag (fase 5). A análise química aproximada das fases é apresentada na Tabela 15. Praticamente, todas as fases na interface apresentam um substancial teor de Pd e a presença de Ti e Cu.

Tabela 15: Composição química aproximada das fases interfaciais (SCP-2/870 °C).

Fase	Característica	Composição química aproximada (% peso)
Fase 1	Morfologia de placas (Ripas).	66 % Pd-16%Cu-11%Ti-7%Ag
Fase 2	Fase fina	47%Cu-31%Pd-13%Ti-9%Ag
Fase 3	Envolve a fase 1	50 %Pd-37 %Cu-6,5%Ti-6,5%Ag
Fase 4 *	Rica em Cu	71%Cu-21%Pd-7%Ag-1%Ti
Fase 5 *	Fase branca – Rica em Ag	94%Ag-6%Cu

* - Fases componentes do microconstituente eutético.

Nas uniões tubulares (AD-94) observou-se a presença de defeitos (vazios) na interface e uma microestrutura similar a das uniões com os cilindros de Al₂O₃ (Alsint99,7).

A geometria dos defeitos (círculos) indica que são provenientes de uma reação química que acarreta a produção de gases durante a brasagem, que ficam aprisionados na região central da junta (Ag-Cu-Pd) na forma de porosidade. O fato destes defeitos estarem fora da zona de precipitação evidencia que não são resultantes de problemas relacionados ao molhamento da superfície cerâmica.

O paládio e o hidrogênio formam na temperatura ambiente duas soluções sólidas. Uma curiosidade do sistema H-Pd é que a solubilidade do H₂ no Pd, apesar de elevada, cai rapidamente com o aumento da temperatura, ao mesmo tempo em que a velocidade de difusão do hidrogênio no paládio aumenta consideravelmente [94]. Supõe-se que com o aquecimento no

processo de brasagem, o hidrogênio dissolvido no paládio da liga de adição seja rapidamente expulso, ficando aprisionado na região rica em Ag-Cu da liga de adição, dando origem a porosidade encontrada.

No sistema binário Pd-Ti é conhecido um grande número de fases sólidas formadas em toda faixa de composição. O sistema Ti-Pd é complexo, com cerca de 13 estruturas cristalinas diferentes e diversas reações, dos tipos eutetóide, eutética, peritética, peritetóide e transformações alotrópicas [95]. O fato de nos sistemas Ti-Pd e Ti-Cu ser possível a precipitação de vários compostos, pode explicar a existência das diversas fases encontradas na zona de precipitação, uma vez que dependendo da atividade local do Ti e do Pd, diferentes compostos poderão ser formados.

A fase 1 foi também caracterizada através de ensaios com nanoindentação, sendo encontrados um módulo de elasticidade de 160 GPa e uma dureza (medida por nanoindentação) de 3, 70 GPa. A microdureza Vickers da fase 1 atingiu um valor médio de 230 HV ($\sigma = 40$ HV, $n = 11$ medidas). A avaliação destas propriedades mecânicas indicam que a fase 1 apresenta dureza e módulo de elasticidade relativamente altos, podendo justificar uma eventual tendência à fragilização da união metal/cerâmica.

9.1.4 – Uniões Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasadas com a liga de Adição Ag-Cu-Pd (SCP-2)

A microestrutura da junta é caracterizada pela presença de um microconstituente eutético e de fases intermetálicas presentes na zona de precipitação. Nota-se também a presença de porosidade. Na Figura 46 está a microestrutura da zona de precipitação, sendo evidenciada a presença da fase com morfologia de placa (fase 1) e das fases 2, e 4.

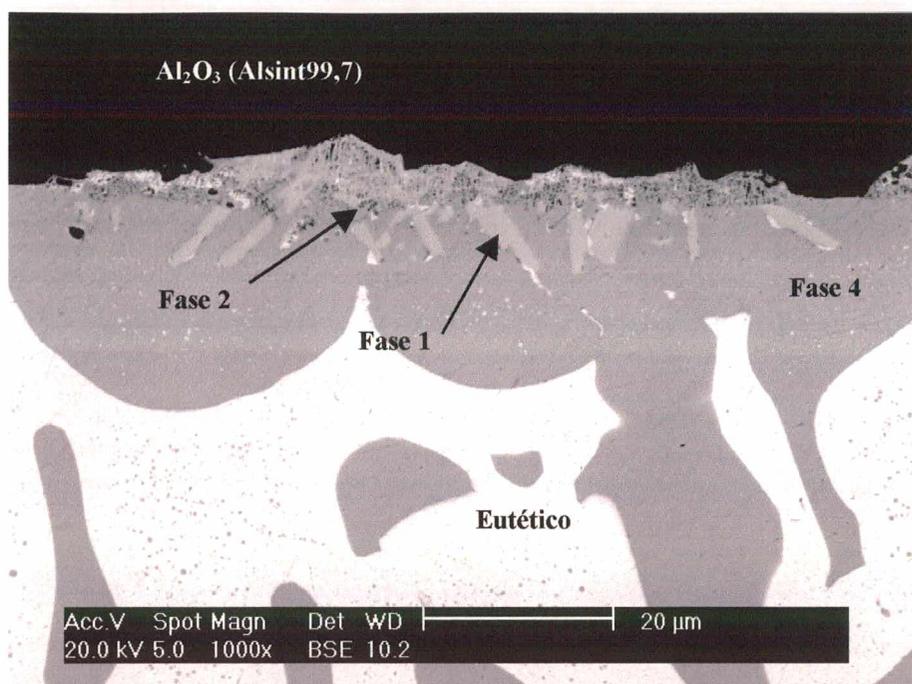


Figura 46: União Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasada a 870 °C/ SCP-2 (60 s/800 RPM/27.000 RPM).

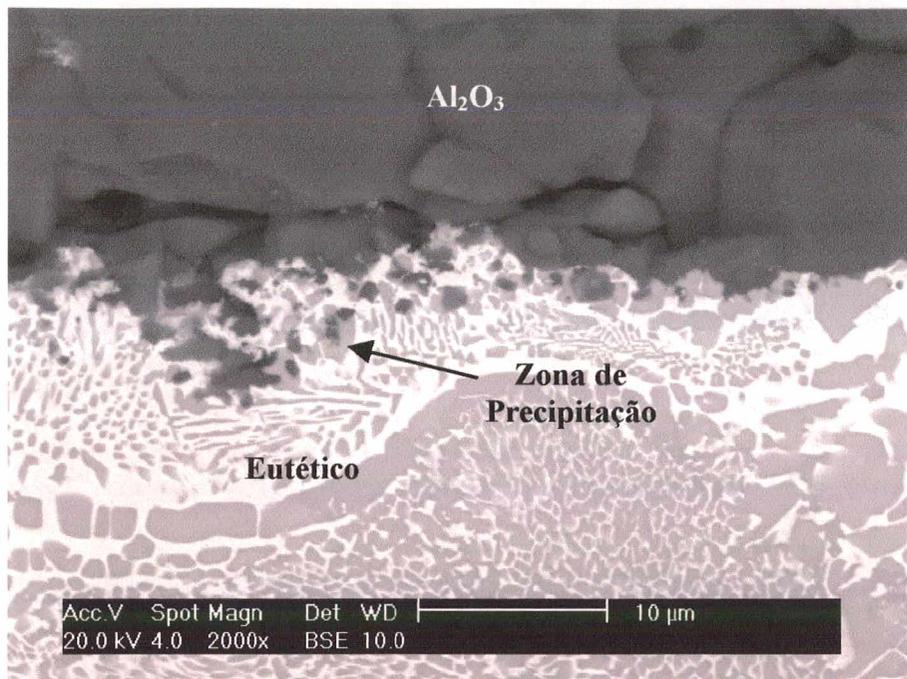
A composição química aproximada das fases é apresentada na Tabela 16. A presença da porosidade na interface das uniões pode ser atribuída a interação entre o H e o Pd presente da liga de adição, conforme já foi discutido (9.1.3).

Tabela 16: Composição aproximada das fases interfaciais (SCP-2/870 °C).

Fase	Característica	Composição química aproximada (% peso)
Fase 1	Morfologia de placas	56%Pd-14%Cu-12%Ti-10%Ni-5%Co-3%Fe
Fase 2	Fina	42%Pd-28%Ti-8%Cu-7,5%O-7%Ni-3,5%Co- 2%Al-2%Fe
Fase 3	Zona de precipitação	69%Cu-21%Pd-8%Ag-1,5%Fe- 0,5%Ti

9.1.5 – Uniões Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasadas com a liga de adição Au-Ni (VH-950)

A microestrutura da união (Figura 47) é caracterizada por uma morfologia de solidificação eutética e uma zona de precipitação. Não foi detectada a presença da camada de reação na superfície cerâmica.



**Figura 47: União Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasada com a liga Au-Ni a 990 °C
(60 s/800/27.000 RPM).**

A análise detalhada da zona de precipitação (Figura 48) revela a presença de duas fases (fases III e IV) precipitadas em uma matriz rica em Au (fase I), que é uma das fases constituintes do eutético. A fase contínua (fase I) é composta aproximadamente por 86%Au-9%Ni-4%Fe-1%Co e com a fase II (43%Au-36%Ni-12%Fe-9%Co) forma o microconstituente eutético. A fase III (53%Ni-20%Au-11%Fe-11%Co-3%O-1%Ti-1%Al) pode ser facilmente confundida com a fase II em função de sua morfologia, entretanto, a análise química assegura que se tratam de fases distintas. Além destas fases, tem-se a presença da fase IV rica em Ti (45%Ti-31%Au-13%O-5%Ni-3%Fe-2%Co-1%Al). O aumento da temperatura de brasagem para 1025 °C não alterou sensivelmente a microestrutura da união.

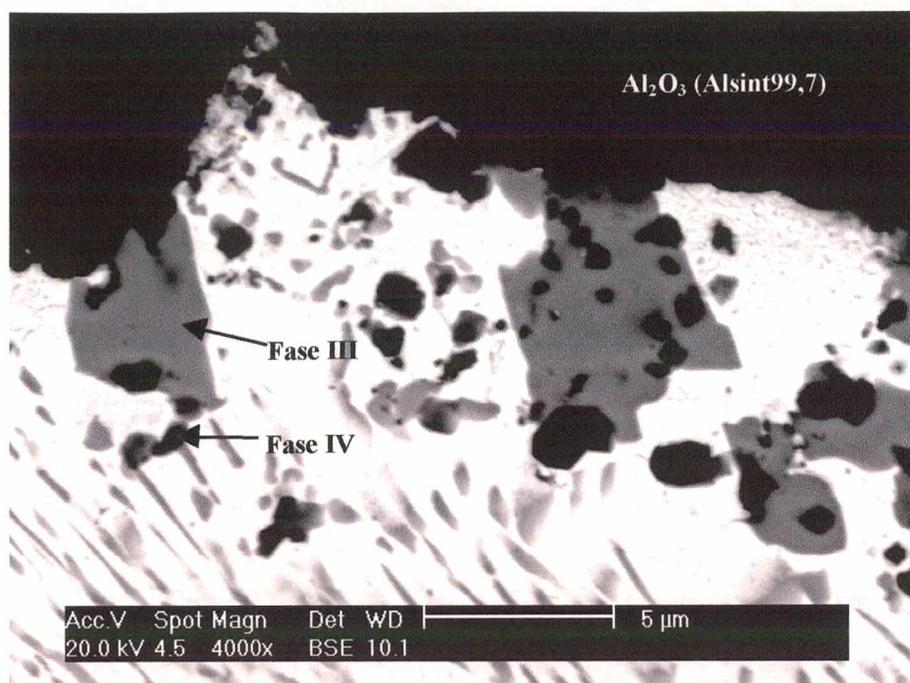


Figura 48: Zona de precipitação de união Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasada a 990 °C (60 s/800/27.000 RPM).

Nestas fases tem-se a presença de Ni, entretanto, não é possível quantificar com segurança o quanto deste Ni é oriundo da própria liga de adição e o quanto provém da dissolução do Vacon 70 pela liga VH-950 durante o processo de brasagem.

O sistema Au-Ti apresenta reações eutéticas, eutetóides e peritéticas, além de formar uma série de compostos bem conhecidos, tais como: Ti₃Au, TiAu₂, TiAu₄, TiAu (α , β e γ) [98]. A boa interação entre Ti e Au pode explicar a precipitação das fases III e IV na região da liga de adição enriquecida por Ti.

As fases I e II são oriundas da composição eutética da liga de adição, sendo acrescidas de pequenos teores de Fe e Co provenientes da dissolução do Vacon 70. A fase III apresenta na sua composição um pequeno teor de Ti, Al e O. Traços do filme metálico de Ti podem ter sido dissolvidos pela liga de adição e reagido com o Al e o O provenientes da dissociação da cerâmica nucleando a fase III.

A fase IV apresenta um elevado teor de Ti e Au (Figura 48), sendo produto da reação entre o Au da liga de adição com o filme de Ti. A presença de O e Al indica que houve a redução da cerâmica, liberando Al e O para a liga de adição e permitindo a sua reação com o excesso de Ti na zona de precipitação.

9.2 – BRASAGEM DE Al_2O_3 METALIZADA COM A LIGA Ti-20%Cu

9.2.1 – Brasagem com a liga de adição Ag-Cu (VH-780)

A microestrutura das uniões entre Cu ou Vacon 70 e as aluminas Alsint99,7 e AD-94 mostrou-se independente do fato da metalização ter sido realizada com Ti puro ou com a liga Ti-20%Cu. Todas as fases encontradas nas metalizações com Ti puro também estão presentes neste caso (Ti-20%Cu).

O diagrama de fases binário Ti-Cu mostra que na temperatura de brasagem (820 °C) a liga Ti-20%Cu é constituída pelo composto Ti_2Cu e por β -Ti tendo cerca de 9% de Cu em solução sólida. Durante a brasagem a atividade do Ti do filme metálico é menor, entretanto, deve ser suficiente para permitir a dissociação superficial da Al_2O_3 e a formação da camada de reação.

Na Figura 49 é apresentada a característica geral da microestrutura da união Cu/ Al_2O_3 (AD-94) metalizada com a liga Ti-20%Cu. Nota-se a presença do microconstituente eutético, da camada de reação e da zona de precipitação.

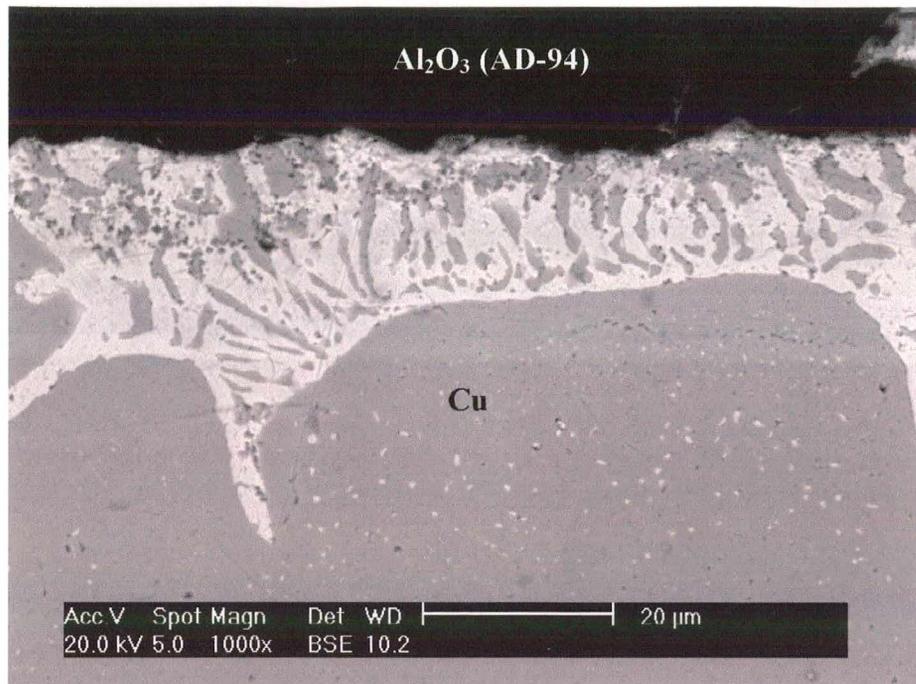


Figura 49: União Cu/ Al_2O_3 (AD-94) metalizada com Ti-20%Cu – VH-780/820 °C.

9.2.2 – Brasagens com a liga de adição Au-Ni (VH-950)

A metalização mecânica com a liga de adição Ti-20%Cu modificou a composição química de algumas das fases encontradas na interface das uniões brasadas a 1025 °C. A interação do Cu com o Ti já foi discutida, entretanto vale a pena adicionar que o sistema Ni-Cu é isomorfo, podendo haver uma substituição mútua entre estes elementos sem a formação de nenhuma fase adicional. No sistema Ti-Ni-Cu é possível em determinadas condições a substituição do Cu pelo Ni e vice-versa, sem alterar sensivelmente as características das fases formadas.

9.3 – BRASAGEM DE Al_2O_3 METALIZADA COM A TÉCNICA DA DUPLA CAMADA (Ti-Cu, Ti-Ni)

9.3.1- Caracterização de uniões Fe-Ni-Co/ Al_2O_3 brasadas com a liga Ag-Cu

A microestrutura das uniões brasadas a 820 °C e cuja cerâmica foi metalizada pela técnica da dupla camada (Ti-Cu) é similar à observada no caso da metalização mecânica com Ti puro e

com a liga Ti-20%Cu. Verifica-se a presença do microconstituente eutético, de uma discreta camada de reação e das mesmas fases na zona de precipitação. Na Figura 50 é apresentada a característica geral da união Fe-Ni-Co/ Al_2O_3 cuja cerâmica foi metalizada com a técnica da dupla camada (Ti-Cu).

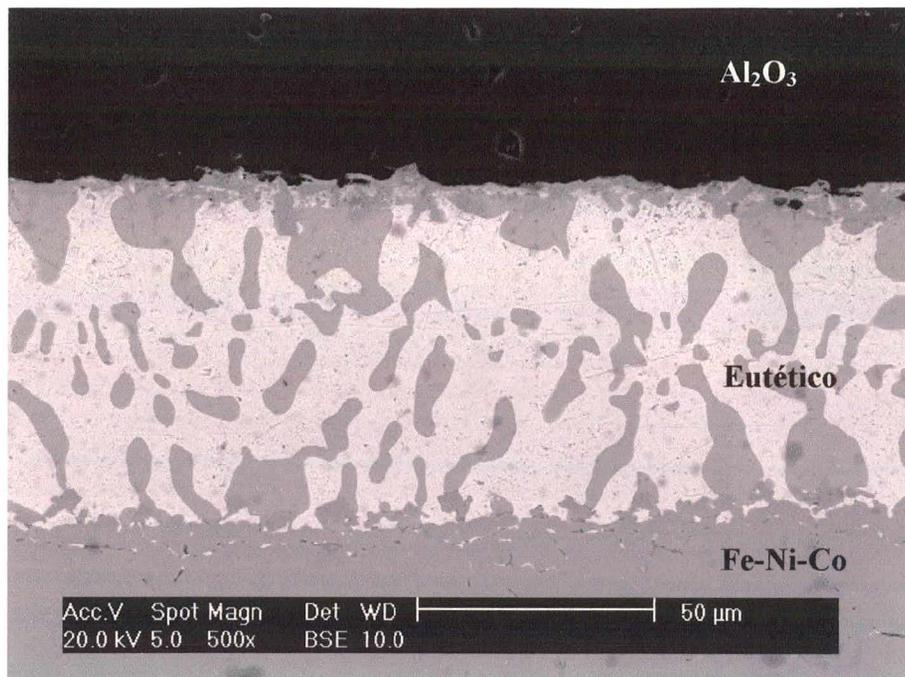


Figura 50: União Fe-Ni-Co/ Al_2O_3 brasada a 820 °C com a liga Ag-Cu (Dupla Camada Ti-Cu).

Na técnica da dupla camada o revestimento metálico resultante (filme 1 + filme 2) têm uma composição aproximada de 50 % de Ti e 50 % de Cu, constituindo-se no revestimento com maior teor de cobre e menor teor de Ti depositado neste estudo. Dentro deste contexto, o maior teor de cobre enriquece com facilidade o Ti, fazendo com que se note a tendência de que as fases nesta condição de metalização contenham um maior teor de Cu em detrimento do Ti, apesar de que estas variações não são suficientes para modificar a microestrutura das uniões.

9.3.2- Caracterização de uniões Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasadas com a liga Au-Ni

A liga de adição VH-950 é utilizada em temperaturas de brasagem mais elevadas, condição na qual acentua-se o problema da oxidação do filme de Ti, o que motiva o estudo da técnica da dupla camada.

Na Figura 51 é apresentada a microestrutura de união brasada a 1025 °C e cuja cerâmica foi metalizada utilizando-se a técnica da dupla camada (Ti e Cu). Não houve nenhuma modificação morfológica na microestrutura, em relação às amostras metalizadas com Ti puro e com a liga Ti-20%Cu. Do ponto de vista composicional, as fases III e IV têm em sua composição uma menor quantidade de Ni e a presença de Cu.

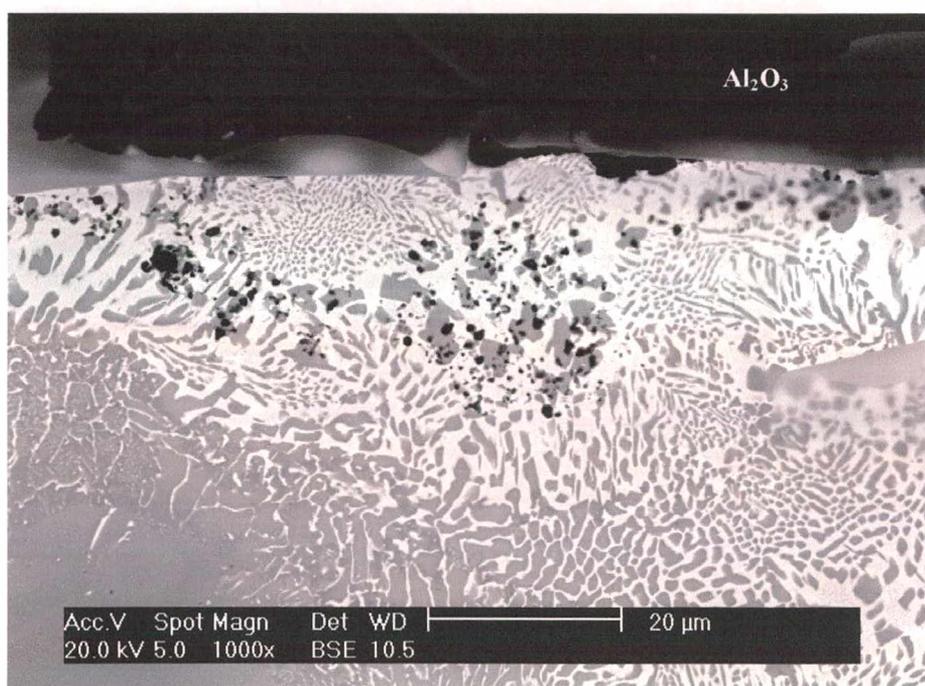


Figura 51: União Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasada a 1025 °C/ VH-950. Técnica da dupla camada: 1. Ti (60 s/800 RPM/27.000 RPM) 2. Cu (20 s/800 RPM/27.000 RPM).

O revestimento metálico de Ti + Ni resultou em uma união com a presença de vazios na interface, ocasionados pelo grande tamanho dos defeitos gerados no processo de metalização, impedindo que a liga de adição conseguisse molhar em alguns pontos a cerâmica. Os defeitos

ocorrem exatamente na interface da liga de adição com o substrato cerâmico e se caracterizam pela ausência de qualquer tipo de reação nesta região. Os defeitos de metalização devem ser provocados durante a deposição do filme de Ni, que arranca em alguns pontos o filme de Ti previamente depositado. Estes defeitos locais encontrados nas uniões não provocaram aumento na taxa de vazamento, entretanto devido à sua aleatoriedade não é possível garantir que todas as uniões de um determinado lote estejam estanques.

9.4 - UNIÕES Fe-Ni-Co/Al₂O₃ – SISTEMA FURADEIRA

Nas uniões cuja alumina foi metalizada a 600 RPM não se conseguiu executar com sucesso a brasagem utilizando a liga de adição convencional VH-780 (Ag-Cu). Ensaios adicionais evidenciaram que o problema da brasagem está diretamente relacionado ao fato da liga de adição não conseguir molhar a superfície metalizada da alumina, em função do filme obtido não ser de boa qualidade, apresentando grandes defeitos. Nas amostras metalizadas sob rotação de 2830 RPM as brasagens foram executadas com sucesso.

A microestrutura das uniões brasadas a 810 °C e 950 °C, a partir da alumina metalizada a 2830 RPM, é em termos gerais similar a observada para o caso do sistema de metalização no torno. Em todas as condições estudadas ocorre uma pequena infiltração da liga de adição na porosidade do componente metálico sinterizado, entretanto estudos anteriores comprovaram que isto não compromete o desempenho da união [82].

Nas duas temperaturas estudadas a camada de reação apresenta pequenas descontinuidades, que podem ser oriundas do grande número de defeitos do filme metálico de Ti depositado mecanicamente. A descontinuidade da camada de reação pode não significar a inexistência da mesma, mas que ela seja fina o suficiente a ponto de não ser possível sua identificação através do MEV.

9.5 – PLACAS CERÂMICAS

A brasagem da placa cerâmica nos tubos de cobre com a liga Ag-Cu (VH-780) não apresentou macrodefeitos nem problemas de desalinhamentos. O aspecto visual das juntas foi excelente. A taxa de vazamento foi inferior a $2,0 \times 10^{-9}$ mbar.l.s⁻¹, tornando as uniões tecnicamente estanques. Na Figura 52 é visualizada uma foto das uniões entre a placa de alumina e os tubos de Cu. A caracterização microestrutural não evidenciou variação em relação às uniões com os cilindros (Alsint99,7) e os tubos de alumina (AD-94).



Figura 52: União entre placa de Al₂O₃ e tubos de Cu brasadas a 820 °C com a liga Ag-Cu. Metalização com Ti puro.

10 – RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS JUNTAS BRASADAS

10.1 – UNIÕES COBRE/ALUMINA

10.1.1 – Cilindros de alumina Alsint99,7

Na Tabela 17 são apresentados os resultados da resistência mecânica à tração das uniões Cu/Al₂O₃ brasadas após revestimento com Ti puro e Ti-20%Cu, sob condições otimizadas de metalização (60 s/800/27.000 RPM).

Tabela 17: Resistência à tração das uniões Cu/Al₂O₃ (Alsint 99,7).

Revestimento Mecânico	Condições de Brasagem	Tensão de Ruptura (MPa)
Titânio puro	Ag-Cu/820 °C	16 ± 3
Ti-20%Cu	Ag-Cu/820 °C	13 ± 1

A análise dos resultados evidencia que as uniões envolvendo as cerâmicas metalizadas com Ti puro apresentam uma tensão de ruptura média sutilmente superior à das amostras metalizadas com a liga Ti-20%Cu. Entretanto, estatisticamente não se pode afirmar que as tensões de ruptura nos dois casos sejam diferentes, o que se conclui, do ponto de vista da resistência à tração, é que a metalização mecânica com Ti puro ou com a liga Ti-20%Cu não altera o comportamento da uniões para as condições de brasagem executadas. Este resultado é coerente com a caracterização microestrutural.

A análise da superfície de fratura nos dois casos revela que a ruptura ocorreu na interface entre a liga de adição e a cerâmica, mas preferencialmente no componente cerâmico. Em relação ao posicionamento dos CP'S na máquina, notou-se que a ruptura ocorre tanto na interface Cu/Al₂O₃ superior como na inferior, não havendo preferência de posicionamento. Na Figura 53 é apresentada a superfície de fratura de uma união Cu/Al₂O₃ metalizada com Ti-20%Cu. Percebe-

se que a fratura na cerâmica ocorre na região externa e de forma cônica, ficando a fratura na região central da interface com a ruptura através da liga de adição. No centro da interface existe um furo no componente metálico (teste de estanqueidade), onde a tensão trativa é praticamente zero (não existe área resistiva) fazendo com que a cerâmica não fracture neste ponto. Apesar do furo central, a fração da fratura que ocorre na interface é bem maior que a área do furo do componente metálico.

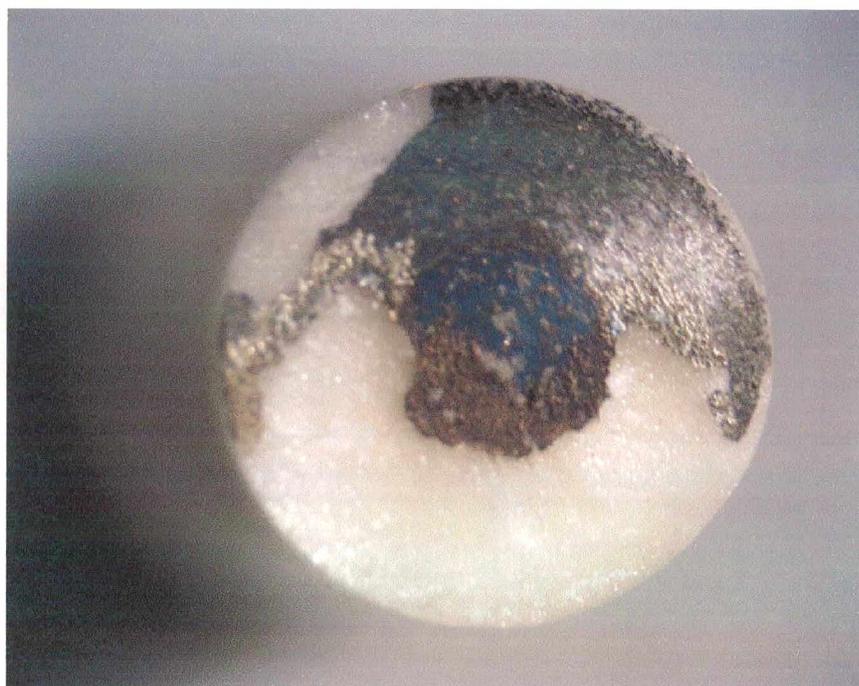


Figura 53: Superfície de fratura de união Cu/Al₂O₃ brasada a 820 °C/ VH-780. Ti - (60 s/800 RPM/27.000 RPM).

Pode-se inferir baseado na forma da fratura e nos ensaios mecânicos realizados, que o revestimento metálico não é o ponto fraco da união metal/cerâmica. A forma como a trinca se propaga na alumina, até provocar o colapso na união é um forte indicativo de que uma possível causa são as tensões térmicas residuais da união, provenientes da elevada diferença entre os coeficientes de expansão térmica da alumina e do cobre. Apesar do cobre ser capaz de se deformar plasticamente e aliviar as tensões geradas, isto pode não ter sido suficiente para evitar a fratura da união preferencialmente na cerâmica.

10.1.2 – Tubos de alumina AD-94

Todas as amostras brasadas com as duas ligas de adição foram aprovadas e submetidas ao teste mecânico. A Tabela 18 contém a resistência mecânica na condição padrão de metalização¹⁰, nesse caso com duas diferentes ligas de adição. A resistência mecânica das uniões brasadas com a liga de adição VH-780 (Ag-Cu) é a mesma para os dois tipos de revestimento mecânico aplicado (Ti e Ti-20%Cu). Ou seja, a utilização de uma liga Ti-Cu na metalização mecânica da alumina não alterou a microestrutura formada e, conseqüentemente, a resistência mecânica também não apresentou variações.

Tabela 18: Resistência mecânica das uniões Cu/Al₂O₃/Cu (tração).

Revestimento Mecânico	Condições de Brasagem	Tensão de Ruptura (MPa)
Titânio puro	Ag-Cu/820 °C	54 ± 12
Ti-20%Cu	Ag-Cu/820 °C	56 ± 7
Titânio puro	Ag-Cu-Pd/870 °C	7 ± 7

A análise da superfície de fratura das amostras evidencia que a mesma ocorre na região da interface de forma preferencial no componente cerâmico (Figura 54), o que é um indicativo de que o filme depositado mecanicamente conseguiu reagir de forma adequada com esse substrato, formando uma interface com boa aderência. A fratura na cerâmica pode ser resultado das tensões térmicas residuais, que fizeram com que determinadas regiões da cerâmica (região de tensão equivalente máxima) estivessem mais susceptíveis à ruptura que a própria interface.

¹⁰ Neste capítulo, quando não for explicitado admitir condição padrão de metalização – 60 s/800/27.000 RPM.

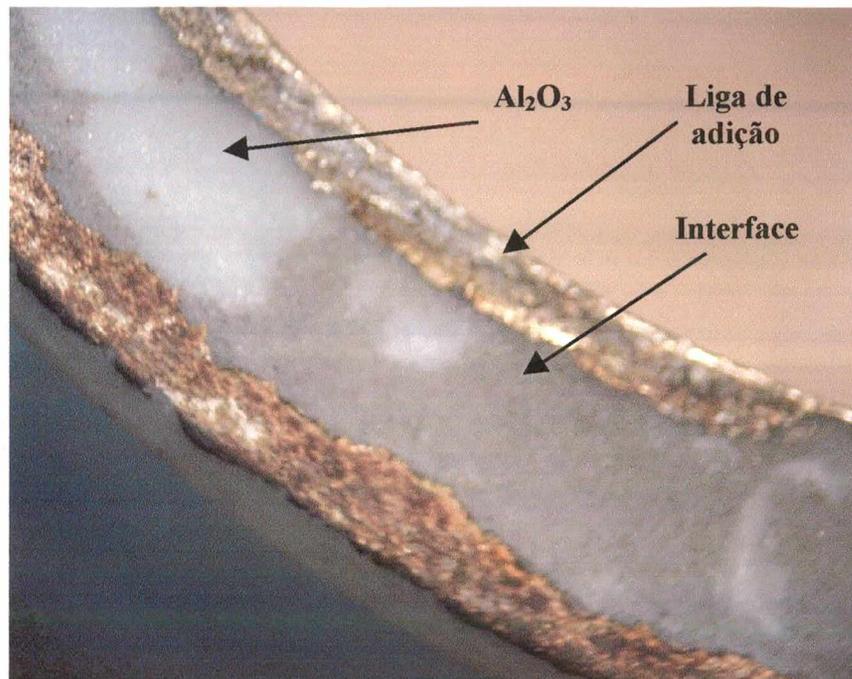


Figura 54: Superfície de fratura de união tubular Cu/Al₂O₃/Cu brasada a 820 °C/VH-780. Ti- (60 s/800 RPM/27.000 RPM).

O valor da resistência à tração das uniões tubulares (54 MPa) é aproximadamente 4 vezes superior ao obtido com os CP produzidos a partir dos cilindros de alumina Alsint99,7, nas mesmas condições de brasagem e metalização (Tabela 17). A microestrutura resultante nos dois casos é similar, o que deveria proporcionar a mesma resistência mecânica. Uma possível explicação para este fato está fundamentada na magnitude das tensões térmicas residuais geradas na união e na própria microestrutura das cerâmicas. Apesar de se ter nos dois casos uma junta de topo, nas amostras tubulares o contato entre a cerâmica e o cobre ocorre em uma coroa circular, cuja espessura é menor que a do tubo cerâmico (4,4 mm). Portanto, apenas uma fração da superfície cerâmica está em contato com o cobre, sendo a sua retração no resfriamento restringida apenas pela área que foi brasada. No caso do cilindro maciço (Alsint99,7), além de toda a superfície da alumina ser unida ao cobre, a própria geometria da união oferece uma restrição maior ao movimento relativo do conjunto, aumentando a possibilidade das tensões térmicas residuais terem uma maior magnitude.

A resistência mecânica das uniões brasadas com a liga de adição SCP-2 apresenta, além de um valor muito inferior ao encontrado para as uniões brasadas com a liga VH-780, uma grande dispersão, que indica que o delineamento estatístico (tamanho de amostra, distribuição) utilizado para avaliar os resultados destes ensaios pode ser inadequado. Uma das maneiras de se analisar o comportamento mecânico de materiais cerâmicos e de uniões metal/cerâmica é através da distribuição estatística de Weibull, entretanto é necessário um grande número de corpos-de-prova (pelo menos 30).

O reduzido valor na resistência mecânica pode ser explicado pela presença da porosidade e pela zona de precipitação formada, que contém uma grande quantidade de diferentes fases a base de Ti-Pd que podem fragilizar a união.

O fato de nas uniões com a liga SCP-2 existir uma elevada dispersão e baixa resistência não significa que o método de ensaio utilizado seja totalmente inadequado. O emprego da teoria estatística de Weibull é a condição ideal, mas como todos os resultados (inclusive os da liga SCP-2) são coerentes e compatíveis com o observado microestruturalmente, a análise executada não pode ser invalidada. Os resultados mostram que nas uniões brasadas com a liga VH-780 a microestrutura e resistência mecânica é superior ao das uniões brasadas com a liga SCP-2, o que faz com que tecnologicamente se opte pela brasagem com o eutético Ag-Cu

10.2 – Uniões Fe-Ni-Co/Al₂O₃ (Alsint99,7)

Na Tabela 19 são apresentados os resultados da resistência à tração das uniões Fe-Ni-Co/Al₂O₃ brasadas indiretamente com 2 ligas de adição, após metalização padrão com Ti puro.

Tabela 19: Resistência a tração das uniões Fe-Ni-Co/Al₂O₃/Fe-Ni-Co.

Revestimento Mecânico	Condições de Brasagem	Tensão de Ruptura (MPa)
Titânio	Ag-Cu/820 °C	30 ± 3
Titânio	Au-Ni/1025 °C	5 ± 3

As uniões brasadas com a liga de adição Ag-Cu-Pd (SCP-2) não foram avaliadas mecanicamente, em função do deficiente resultado obtido com as uniões Cu/Al₂O₃/Cu (AD-94).

A análise dos dados da Tabela 19 mostra que a resistência mecânica das uniões brasadas com a liga de adição Ag-Cu (VH-780) é muito superior à obtida com a liga Au-Ni (VH-950). A presença de uma zona de precipitação (Figura 48) bem definida com fases intermetálicas nas uniões brasadas com a liga VH-950 deve ser responsável pela fragilização da união. Outro fator importante é a temperatura de brasagem empregada nos dois casos, uma vez que quanto maior a temperatura maior a magnitude das tensões térmicas residuais das uniões. Sabe-se que o coeficiente de expansão térmica da liga Vacon 70 é próximo ao da cerâmica até cerca de 600 °C, devendo aumentar e perder a característica de baixa expansão térmica com o aumento da temperatura, aumentando com isto a possibilidade de se ter um considerável aumento nas tensões residuais e, conseqüentemente, redução na magnitude da resistência mecânica e aumento na sua dispersão.

A análise da superfície de fratura mostra que nas uniões brasadas com a liga VH-950 a ruptura ocorreu tanto na interface como no componente cerâmico, fazendo com que a superfície de fratura apresente regiões onde a ruptura ocorreu através da interface, apesar da maior parte desta estar localizada na cerâmica e na região na qual teoricamente o nível de tensão residual é maximizado. Nas uniões brasadas com a liga de adição VH-780, a ruptura ocorreu na interface das uniões, sendo observada a presença de metal de adição nas duas faces da superfície de fratura (Figura 55). A aparência da ruptura (VH-780) indica que não deve ter sido ocasionada por

tensões residuais e que a trinca propagou-se através da interface formada no processo de brasagem.

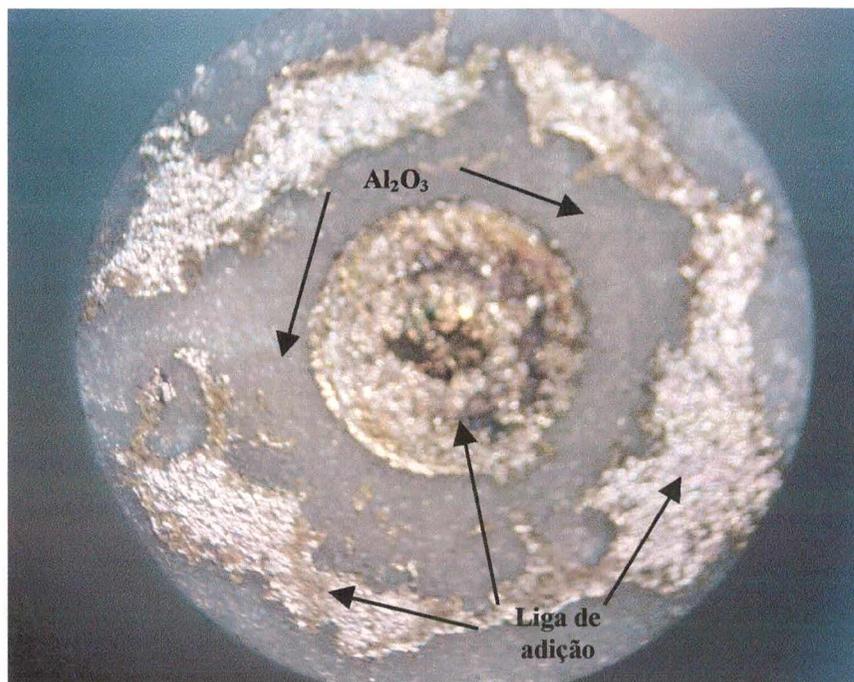


Figura 55: Superfície de fratura de união brasada com a liga VH-780/820 °C.

A comparação da resistência mecânica das uniões Vacon 70/ Al_2O_3 /Vacon 70 com a das uniões Cu/ Al_2O_3 /Cu (Tabela 17) brasadas com a liga VH-780 sob as mesmas condições de metalização e brasagem, evidencia que apesar de se ter compostos mais complexos na microestrutura da interface das uniões Vacon 70/ Al_2O_3 , a sua resistência mecânica é o dobro da obtida para Cu/ Al_2O_3 . A justificativa pode estar baseada nas tensões residuais produzida nos dois casos, uma vez que o CET da liga Vacon 70 é mais adequado para a união com cerâmica que o do Cu, devendo com isto reduzir consideravelmente as tensões térmicas residuais produzidas. Esta justificativa pode ser melhor alicerçada através da análise da superfície de fratura nos dois casos. Foi constatado (10.1.1) que a fratura nas uniões Cu/ Al_2O_3 tem uma aparência de ter sido provocada por tensões residuais, enquanto que no caso das uniões Vacon 70/ Al_2O_3 ocorreu na interface.

11 – INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO METÁLICO NAS UNIÕES METAL/CERÂMICA

11.1 – FORMAÇÃO DA CAMADA DE REAÇÃO E MOLHAMENTO

Os experimentos realizados evidenciaram que o aquecimento durante o processo de metalização não é suficiente para ativar possíveis reações químicas entre o revestimento de titânio e a superfície cerâmica. Desta forma, todo o processo de formação das interfaces cerâmica/liga de adição/metal deve ocorrer durante o ciclo térmico da brasagem. Na Figura 56 é apresentada de forma esquemática a interação do filme metálico com o substrato cerâmico e com a liga de adição.

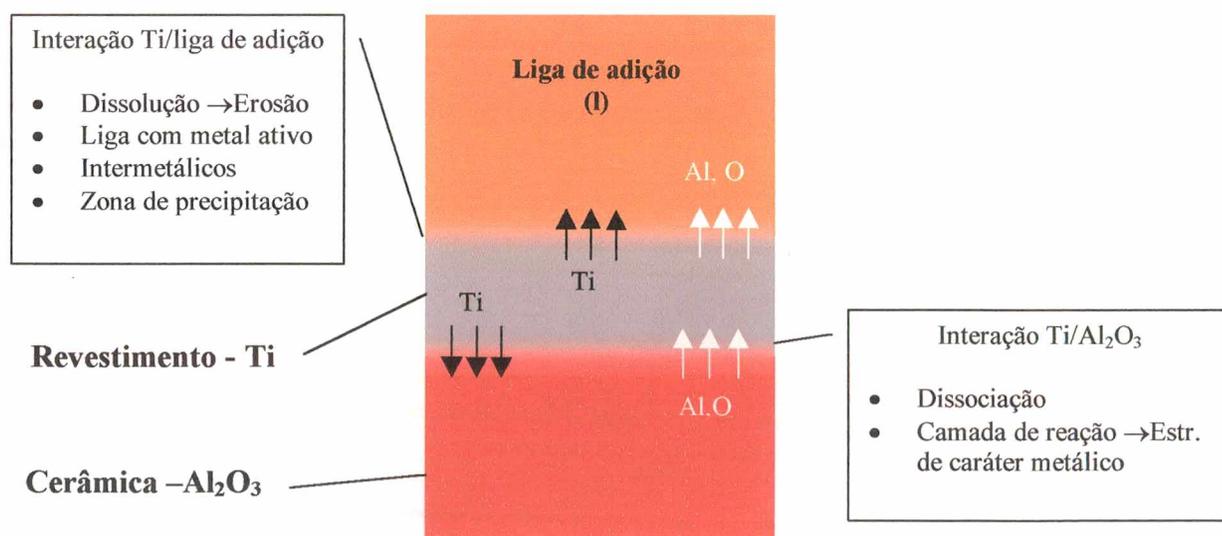


Figura 56: Diagrama esquemático das interações entre cerâmica/Ti/liga de adição.

De modo similar a brasagem com metal ativo, admite-se que entre o revestimento de Ti e a cerâmica, na temperatura de brasagem, ocorra uma reação de dissociação da superfície da alumina pelo Ti. A formação de um composto com estrutura similar à metálica (camada de

reação), que funciona como transição entre o cerâmico e o metal permitindo o seu molhamento pela liga de adição [96]. Esta reação libera Al e O da cerâmica para a liga de adição. Do ponto de vista ideal, o revestimento de Ti deveria ter a espessura de algumas camadas atômicas e ser contínuo, em quantidade suficiente apenas para reagir com a superfície cerâmica e permitir molhamento. O excesso de Ti é consumido no aumento da espessura da camada de reação e/ou interage com o metal líquido saturando a liga de adição com metal ativo e nucleando compostos intermetálicos que origina a zona de precipitação.

A passagem de Ti para solução com a formação da liga de adição rica em metal ativo permite que as regiões da cerâmica sem o revestimento de Ti (defeitos do filme) sejam molhadas, conforme propõe o esquema da Figura 57. Utilizando-se um coeficiente médio de difusão médio do Ti ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$) na liga de adição fundida [97], calcula-se que no tempo de brasagem (10 min) o caminho médio percorrido pelo Ti é de cerca de 25 μm . Da avaliação quantitativa dos defeitos do revestimento nas condições ótimas (cap. 7) sabe-se que o diâmetro equivalente médio dos defeitos é da ordem de 14 μm e que cerca de 93% destes defeitos tem um diâmetro inferior a 50 μm . Nesses casos é importante perceber que o Ti na liga ativa precisa percorrer apenas o raio do defeito, ou seja, 25 μm . Desta forma é perfeitamente possível que a liga de adição ativa molhe a superfície cerâmica, eliminando o problema dos defeitos no revestimento metálico.

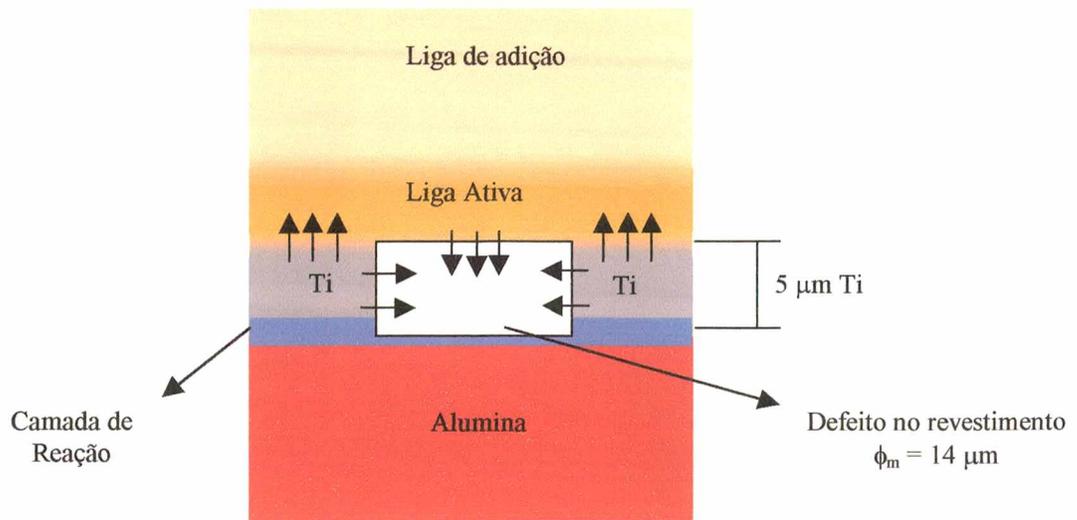


Figura 57: Diagrama esquemático da formação da liga de adição ativa e molhamento em região de defeito do revestimento.

Estudos cinéticos do crescimento da camada de reação para ligas de adição com metal ativo mostram que uma monocamada de produtos de reação cobre rapidamente toda a superfície cerâmica sendo o aumento na sua espessura dependente de cada sistema, devendo obedecer uma função parabólica [4,48]. Para um tempo de brasagem de 10 minutos, a camada de reação poderia variar de cerca de 1 μm até 6 μm [4,48].

A camada de reação das uniões brasadas com a liga VH-780 foi observada com espessura variável (entre 2 e 4 μm). Isto seria explicado pela variação da espessura e descontinuidade do filme de Ti. Nas regiões de defeito, o molhamento acontece porque a liga de adição torna-se ativa, entretanto a disponibilidade local de Ti é menor nestes pontos contribuindo para que a espessura da camada de reação seja menor, ou que a mesma seja fina o suficiente a ponto de não poder ser detectada com o MEV. A análise química por EDS comprovou que mesmo nos pontos em que não se visualiza a camada de reação, é possível se detectar Ti na superfície cerâmica. Além disso, como houve molhamento conclui-se portanto, que o Ti reagiu e formou uma monocamada na superfície cerâmica.

A principal diferença entre a brasagem com metal ativo e o processo de metalização mecânica seguido de brasagem é a forma como o Ti é introduzido. Apesar do revestimento ser colocado antes da brasagem propriamente dita, não foi detectada a presença de reações químicas no processo de metalização, ficando portanto todas as reações restritas a etapa de brasagem. Vale ressaltar que na brasagem com metal ativo o Ti está dissolvido na liga de adição e com teores da ordem de 3 %, enquanto que na metalização o Ti está no estado sólido e em contato direto com a cerâmica.

Sob este ponto de vista a técnica brasagem de cerâmicas metalizadas mecanicamente pode ser enquadrada como uma brasagem direta, uma vez que praticamente todas as reações químicas envolvendo o substrato cerâmico e o revestimento metálico acontecem na etapa de brasagem. Além disso, o fato da metalização poder ser feita durante a montagem dos componentes para a brasagem e de forma rápida (cerca de 1 a 2 minutos), faz com que a mesma seja simplesmente uma preparação, similar ao corte da liga de adição e a limpeza das peças antes de serem introduzidas no forno.

Os resultados da pesquisa mostram que a metalização mecânica é simples, barata e tecnicamente viável, permitindo a brasagem com sucesso mesmo quando o revestimento contém até cerca de 20 % em área de defeitos e cujo tamanho máximo é da ordem de 50 μm .

A técnica da dupla camada assim como o emprego de metalização com ligas de Ti-Cu não se mostraram necessárias, do ponto de vista da oxidação nos filmes de Ti puro, que não ocorreu para um vácuo da ordem de $3,0 \times 10^{-5}$ mbar em temperaturas elevadas de brasagem. Apesar disto, os estudos mostraram que a técnica da dupla camada é viável, principalmente utilizando o Cu no segundo filme. O fato de não se ter notado sensíveis diferenças na microestrutura das uniões metalizadas com Ti puro e com ligas de Ti, deve-se aos mecanismos envolvidos na brasagem e ao fato de em todas as condições a quantidade de Ti disponível ser

superior a realmente necessária. Estas constatações comprovam também a eficiência e amplitude da técnica de metalização mecânica.

Na metalização com dupla camada utilizando Ni os problemas de molhabilidade são provenientes dos defeitos de grande tamanho do revestimento ($\phi > 620 \mu\text{m}$), que impedem que o Ti consiga atingir todos os pontos da superfície cerâmica.

A mudança do tipo de alumina (Alsint99,7 \rightarrow AD-94) nas brasagens envolvendo cobre não evidenciou nenhuma variação microestrutural significativa, sugerindo que a técnica de metalização mecânica pode ser facilmente aplicada e ajustada a alumina de diferentes composições. A composição química das cerâmicas, principalmente o teor de fase vítrea, é uma das mais importantes características da cerâmica que se necessita conhecer para a maior parte das técnicas de metalização, entretanto, em função dos mecanismos envolvidos no revestimento por atrito, esta variável é de importância secundária, sendo uma vantagem adicional da técnica.

11.2 – FORMAÇÃO DA ZONA DE PRECIPITAÇÃO E ESPESSURA DO REVESTIMENTO

A região onde ocorrem as reações entre o filme de Ti e a liga de adição, resultando na nucleação de fases intermetálicas é denominada de zona de precipitação, esquematicamente apresentada na Figura 58.

A microestrutura das uniões brasadas após metalização mecânica apresenta uma bem definida zona de precipitação, que em geral, é mais acentuada que a observada nas uniões com metal ativo [82], mas por outro lado a camada de reação nas uniões metalizadas nem sempre é contínua e visível. Segundo Lugscheider, as reações da liga de adição ativa com o cerâmico no seu molhamento devem ocorrer em temperaturas superiores a 850 °C [96]. Entretanto, no caso da

metalização mecânica observou-se a formação da camada de reação e da zona de precipitação a partir de 820 °C.

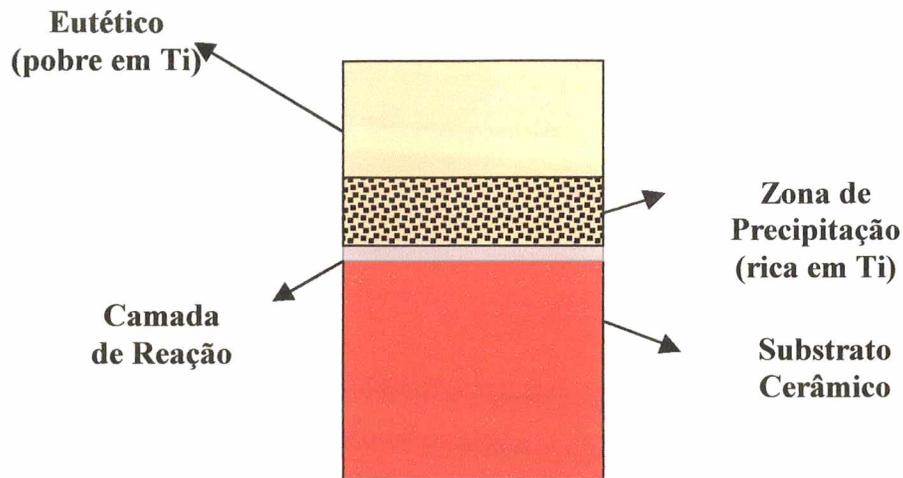


Figura 58: Diagrama esquemático da zona de precipitação e da camada de reação.

Na temperatura de brasagem o titânio do filme metálico está no estado sólido enquanto que a liga de adição é líquida. Com o transcorrer do processo o Ti vai sendo erodido pelo metal de adição através da interface sólido(Ti)/líquido(metal de adição), formando localmente uma liga ativa, com abrangência de aproximadamente 25 μm a partir da superfície cerâmica. O enriquecimento da liga de adição pelo Ti na região do revestimento metálico é responsável pela formação da zona de precipitação.

Considerando um filme de Ti com espessura média de 5 μm e que todo o Ti fosse dissolvido de forma homogênea pelo metal de adição, a liga ativa formada teria cerca de 3 % Ti, que é aproximadamente a concentração de Ti nas ligas comerciais com metal ativo do sistema Ag-Cu (Ticusil, Cusil ABA, Incusil)¹¹. Como o Ti deve difundir apenas por cerca de 25 μm , a

¹¹ Ligas comerciais da Wesgo Metals, Belmont, CA, EUA.

liga ativa formada nesta região passa a ter um teor médio de 8 %Ti. Essa elevada concentração de Ti próxima da superfície cerâmica propicia a formação da zona de precipitação.

Nas uniões brasadas com as ligas de adição SCP-2 e VH-950 não foi observada a presença da camada de reação, entretanto a zona de precipitação é espessa (cerca de 20 μm) e contém uma grande quantidade de fases intermetálicas. Nas uniões brasadas com a liga VH-780, a zona de precipitação tem uma menor quantidade de fases e espessura da ordem de 5 μm , sendo possível a identificação da camada de reação.

A microestrutura final das uniões será resultado da velocidade relativa de dois processos competitivos envolvendo a interação do Ti. Por um lado com a Al_2O_3 nucleando e crescendo a espessura da camada de reação, que é função parabólica do tempo. Por outro lado, enriquece a região da liga de adição adjacente ao revestimento contribuindo para a formação de fases intermetálicas. A camada de reação é formada durante o patamar de brasagem, enquanto que a zona de precipitação pode ser tanto no resfriamento como na etapa de brasagem.

Wielage et alii. estudaram a brasagem de cerâmicas (Si_3N_4 e Al_2O_3) metalizadas com Ti por PVD com Fe-Ni-Co, constatando a presença de uma camada de reação de cerca de 1 μm de espessura e fases intermetálicas na zona de precipitação. A espessura do filme variou entre 0,5 μm e 3 μm , sendo observada queda na resistência mecânica das juntas brasadas quanto maior a espessura do filme [88]. Estes resultados ajudam a comprovar que nas uniões metalizadas mecanicamente o filme de Ti é muito espesso (5 μm).

Dentro deste contexto, uma alternativa para reduzir o teor de Ti nas uniões e conseqüentemente minimizar a formação de precipitados na zona de reação é o emprego da técnica da dupla camada com Ti-Cu, já que a deposição do Cu remove um pouco de Ti, fazendo com que se tenha uma diluição na concentração de Ti. A redução da espessura do filme de Ti no processo de metalização pode envolver a alteração da condição superficial da cerâmica (rugosidade), o que pode não ser possível para muitas aplicações. O uso de uma liga de

metalização Ti-Cu já pronta (Ti-50%Cu) deve apresentar bons resultados, entretanto a produção desta liga através da fusão em vácuo eleva substancialmente o seu custo, tornando a brasagem ativa mais viável.

12 – CONCLUSÕES

A investigação do processo de metalização mecânica de alumina com Ti, ligas Ti-Cu e com a técnica da dupla camada (Ti-Cu, Ti-Ni) comprova a sua viabilidade técnica como etapa preparatória para a brasagem de alumina com a utilização de ligas de adição sem metal ativo. O processo desenvolvido é amplo e aplicável em dois tipos de Al_2O_3 e geometrias (placas e cilindros) e que, mesmo com revestimentos com grande quantidade de defeitos, a liga de adição consegue molhar o filme metálico. A resistência mecânica e a microestrutura das uniões pode ser otimizada através da utilização de parâmetros adequados em todo o processo. As conclusões específicas extraídas das diversas etapas do trabalho executado são enumeradas a seguir:

- a) Um sistema para metalização mecânica de cerâmicas foi desenvolvido para possibilitar a obtenção de filmes de Ti reproduzíveis adequados para a posterior brasagem sem metal ativo.
- b) Os parâmetros do processo de metalização mecânica de alumina com Ti foram otimizados e associados com as características qualitativas e quantitativas dos filmes obtidos. Os parâmetros mais adequados são: rotação da ferramenta de 27.000 RPM, da cerâmica entre 500 e 1250 RPM, tempo em torno de 30 a 60 s e força inferior a 2,44 N.
- c) Através da análise estatística dos defeitos nos filmes (tomo mecânico) conclui-se que, independente dos parâmetros do processo de metalização, a forma estatística da distribuição é a mesma e que a maior quantidade de defeitos tem um diâmetro equivalente entre 10 e 23 μm .

- d) Do ponto de vista técnico durante o processo de metalização no torno o filme de Ti não oxida, assim como não reage com o substrato cerâmico. Defeitos no filme de Ti com diâmetro equivalente inferior a 50 μm não prejudicam o seu molhamento pela liga de adição.
- e) A interação do filme de Ti com a superfície cerâmica e com a liga de adição origina uma camada de reação e uma zona de precipitação rica em Ti. A zona de precipitação é mais acentuada nas uniões brasadas com as ligas Ag-Cu-Pd e Au-Ni. Nas uniões brasadas com a liga Ag-Cu ressalta-se a presença da camada de reação. A acentuada zona de precipitação é resultado da grande quantidade de Ti do filme (espessura de 5 μm). A técnica da dupla camada (Ti-Cu) pode ser uma alternativa para reduzir a concentração de Ti na interface.
- f) A microestrutura das uniões brasadas com a liga de adição Ag-Cu tem uma menor quantidade de intermetálicos na zona de precipitação e uma camada de reação bem definida. A resistência mecânica foi a melhor entre as ligas estudadas.
- g) A metalização com ligas de Ti-Cu e pela técnica da dupla camada (Ti/Cu) não provoca significativas alterações microestruturais com respeito as uniões metalizadas com Ti puro.
- h) A caracterização microestrutural das uniões tubulares Cu/Al₂O₃/Cu brasadas com as ligas de adição Ag-Cu e Ag-Cu-Pd, sugere que a alteração da composição química do substrato cerâmico (AD-94) não altera as características do filme depositado e da microestrutura das uniões.
- i) A resistência mecânica das uniões tubulares Cu/Al₂O₃/Cu (AD-94) brasadas com a liga Ag-Cu (VH-780) independe do revestimento metálico ser de Ti puro ou Ti-20%Cu. Nas uniões brasadas com a liga de adição Ag-Cu-Pd (SCP-2), a resistência mecânica foi muito reduzida e com uma elevada dispersão, ocasionada pela porosidade e acentuada zona de precipitação

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho de pesquisa revelou aspectos interessantes do processo de metalização mecânica de cerâmicas, evidenciando o seu grande potencial para a ampliação da brasagem metal/cerâmica. Para sequência da pesquisa aqui iniciada os seguintes temas podem ser estudados:

- a) Investigar a influência da espessura do filme de Ti na formação da zona de precipitação, utilizando outros métodos de metalização, como PVD e Magnetron Sputtering.
- b) Estudar a técnica de metalização mecânica para outras cerâmicas óxidas e não-óxidas, como: ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC.
- c) Utilizar técnicas refinadas de caracterização de filmes finos para avaliar melhor as reações entre o filme depositado e o substrato cerâmico.
- d) Analisar a influência da rugosidade da cerâmica na qualidade do revestimento aplicado mecanicamente.
- e) Caracterizar o processo de deposição do filme de Ti com ênfase nos mecanismos de desgaste envolvidos.
- f) Desenvolver um sistema para metalização de placas planas possível de ser automatizado, determinando-se os parâmetros ótimos do processo.
- g) Estudar o emprego de Nb, Ta para a metalização mecânica de cerâmicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARTINELLI, A. E. **Diffusion bonding of silicon carbide and silicon nitride to molybdenum.** Tese doutoramento, McGill University, 1996.
- [2] CHEDIAK, J. A., Ceramic engineers in the 21st century. **The American Ceramic Society Bulletin.** Vol. 75, No. 1, pp. 52-55, 1996.
- [3] OHNABE, H., MASAKI, S., ONOZUKA, M., MIYAHARA, K., SASA, T. Potencial application of ceramic matrix composites to aero-engine components. **Composites Part A: Applied science and manufacturing.** Vol. 30, pp. 489-496, 1999.
- [4] 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.
- [5] RIJNDERS, M. R., PETEVES, S. D. Joining of alumina using a V-Active filler metal. **Scripta Materialia**, vol. 41, No. 10, pp. 1137-1146, 1999.
- [6] 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.
- [7] TAGUCHI, M. Applications on high-technology ceramics in Japanese Automibiles. **Advanced Ceramic Materials**, vol. 2, No. 4, pp. 754-762, 1987.
- [8] CURICUTA, V., POULAIN, D. E., ALEXANDER, D. R., De ANEGELIS, R. J., GASSER, S., KOLAWA, E. Furnace and laser methods of bonding metals to ceramics: Phenomological investigation. **Materials Science and Engineering B**, Vol. 68, pp. 186-195, 2000.

- [9] PETEVES, S: D., PAULOSTO, M., CECCONE, G., STAMOS, V. The reative route to ceramic joining: Fabrication, interfacial chemistry and joint properties. **Acta Materialia**, Vol. 46, No. 7, pp. 2407-2414,1998.
- [10] CHUANG, T. H., YEH, M.S., CHAI, Y. H. Brazing of zirconia with AgCuTi and SnAgTi active filler metals. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol. 31A, pp. 1591-1597, 2000.
- [11] PAULASTO, M., KIVILAHTI, J. Metallurgical reactions controlling the brazing of Al_2O_3 with Ag-Cu-Ti filler alloys. **J. Mater. Res.**Vol. 13, No. 2, pp. 343-352, 1998.
- [12] SUGANUMA, K. Reliability in ceramic/Metal joining. **Materials Research Society symp. proc.** Vol. 314, pp. 51 - 60, 1993.
- [13] SUGANUMA K. Review - Recent advances in joining technology of ceramics to metals. **ISIJ International**, Vol. 30, No 12, pp. 1046-1058, 1990.
- [14] KLOMP, J. T. AND WITH, G. DE. Strong metal-ceramic joints. **Materials & Manufacturing Processes** Vol. 8, No 2, pp. 129-157, 1993.
- [15] LUGSCHEIDER, E., TILLMANN, W. Methods for Brazing ceramic and metal-ceramic Joints. **Materials & Manufacturing Processes**, Vol. 8, No 2, pp. 219-238, 1993.
- [16] INTRATER, J. Review of some processes for ceramic-to-metal joining. **Materials & Manufacturing Processes**, vol. 8, No 3 , pp. 353-373, 1993.
- [17] CHEN, J., WEI, P., LIAN, J., DU, L-H., HUANG, Y. Joining of molten salt reaction titanium-metallized Si_3N_4 to Si_3N_4 . **J. Mat. Sci. Letters**. Vol. 17, pp. 2113-2115, 1998.

- [18] DAS, S., TIWARI, A. N., KULKARNI, A. R., SYUNRY, T. S. Economic metallization technique for ceramic-to-metal seals. **The Am. Cer. Society Bulletin**, pp. 85-87, 1999.
- [19] LISON, R., *Verfahren zum verlöten zweier keramiken oder einer keramik mit einen metall*. Patente P.T, 1.1481, Alemanha
- [20] MORET, F. AND EUSTATHOPOULOS, N. Ceramic to metal direct brazing. **Journal de Physique IV** vol. 3, pp. 1043-1052, 1993.
- [21] 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, No 5, pp. 233-256, 1993.
- [22] 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.
- [23] Engineered Materials Handbook. *Ceramics and Glasses*. The Materials Information Society, ASM, Vol. 4, 1991.
- [24] LISON, R., *Wege zum Stoffschluß über Schweiß- und Lötprozesse*. Fachbuchreihe Schweißtechnik, Band 131. Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS - Verlag GmbH, Düsseldorf, 1998.
- [25] AMERICAN WELDING SOCIETY. *Welding Handbook*. 7^a Ed. Vol. 2, 1978.
- [26] BORETIUS, M., LUGSCHEIDER, E., TILLMANN, W. *Fügen von Hochleistungskeramik: Verfahren-Auslegung-Prüfung-Anwendung*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1995.
- [27] RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering* Second Edition.

- [28] EFFINGER, M. R., GENGE, G. G., KISER, J. D., Ceramic composite – Turbine disks for rocket engines. **Advanced Materials and Processes**. Pp. 69-73, Junho 2000.
- [29] DOI, A., KAWAI, H., YOSHIOKA, T., YAMANAKA, S., Vapor deposition ceramic coating: Status and Prospect. Conference High Performance Ceramic Films and Coating. Elsevier Science Publishers, Editado por P. Vincenzini. pp. 77-92, 1991.
- [30] MARTIN, P. M. Versatile thin-film ceramic coating materials. **Ceramic Industry**, vol. 145, N. 4, 1995.
- [31] VAN DER SLUIS, H. H. Active brazing of technical ceramics. In: High Temperature Brazing and Diffusion Welding. Anais. Germany, pp. 68-72, 1992.
- [32] WESGO, Inc. Brazing Alloy, **Catálogo de ligas com metal ativo**, CA, 1994.
- [33] PAIVA, O. C., BARBOSA, M. A. Brazing parameters determine the degradation and mechanical behaviour of alumina/titanium brazed joints. **Journal of Materials Science**. Vol. 35, pp. 1165-1175, 2000.
- [34] NOVAK, S., DAKSKOBLER, A., RIBITSCH, V., The effect of water on the behaviour of alumina-paraffin suspensions for low-pressure injection moulding (LPIM). **Journal of the European Ceramic Society**. Vol. 20, pp. 2175-2181, 2000.
- [35] CURICUTA, V., POULAIN, D. E., ALEXANDER, D. R., De ANEGELIS, R. J., GASSER, S., KOLAWA, E. Furnace and laser methods of bonding metals to ceramics: Interface investigation. **Materials Science and Engineering B**, Vol. 68, pp. 196-203, 2000.
- [36] 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.

- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] OKAMOTO, T. Review - Interfacial structure of metal-ceramic joints. **ISIJ International**, vol. 30, No 12, pp. 1033-1040, 1990.
- [40] ELSSNER, G., PETZOW, G. Review – Metal/ceramic joining. **ISIJ International**, Vol. 30, No 12, pp. 1011-1032, 1990.
- [41] AKSELSEN, O. M., Review - Advances in brazing of ceramics. **Journal of Materials Science**, Vol. 27, pp. 1989-2000, 1992.
- [42] BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **Guide to brazing**. Part 2 Brazing, BS 1723, 1986.
- [43] NOGI, K., OISHI, K., OGINO, K. Wettability of solid oxides by liquid pure metals. **Materials Transactions**, Vol. 30, No 2, pp. 137-145, 1989.
- [44] DIN 8505 T1 *Löten; Allgemeines, Begriffe* (Mai 1979) und DIN 8505 T2 “ Löten; Einteilung der Verfahren, Begriffe (Mai 1979).
- [45] DORN, L., DORNER, P. IVERSEN, K., KINZEL, J., PELSTER, H., LUGSCHEIDER, E., SCHCHINGER, H. *Hardlöten: Grundlagen und Anwendungen*. Expert Verlag, Sindelfingen, 1985.

- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R., OLSON, D. L. Kinetics of interlayer formation on polycrystalline α -Al₂O₃/copper-titanium alloy interface. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 25A, pp. 2083-2090, 1994.
- [49] MARTORANO, K. M. **Molhamento e espalhamento de estanho e da liga 60%Sn-40%Pb sobre chapas de cobre e ligas cobre-estanho**. Tese de doutoramento, EPUSP, 2001.
- [50] SAIZ, E., CANNON, R. M., TOMSIA, A. P. Reactive spreading: Adsorption, ridging and compound formation. **Acta Materialia**, Vol. 48, pp. 4449-4462, 2000.
- [51] BRANDI, S. D., **Molhamento e espalhamento de ligas Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-Ti-In e Ag-Cu-Nb sobre nitreto de silício**. Tese de livre docência, EPUSP, São Paulo, 1995.
- [52] MEIER, A., CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R. Modelling of the spreading kinetics of reactive brazing alloys on ceramic substrates: Copper-Titanium alloys on polycrystalline alumina. **Acta Materialia**. Vol. 46, No. 12, pp. 4453-4467, 1998.
- [53] YOST, F. G. Kinetics of reactive wetting. **Scripta Mater**. Vol. 42, pp. 801-806, 2000.
- [54] IWAMOTO, C. TANAKA, S-I. Reactive wetting of Ag-Cu-Ti on SiC IN HRTEM. **Acta Mater**. Vol. 46, No. 7, pp. 2381-2386, 1998.

- [55] VOUE´, M., CONINCK, J. De. Spreading and wetting at the microscopic scale: Recent developments and perspectives. **Acta Materialia**. Vol 48, pp. 4405-4417, 2000.
- [56] SWILLER, T. P., LOEHMAN, R. E. Molecular dynamics simulations of reactive wetting in metal-ceramic systems. **Acta Materialia** Vol. 48, pp. 4419-4424, 2000.
- [57] EUSTATHOPOULOS, N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems. **Acta Mater**. Vol. 46, No. 7, pp. 2319-2327, 1998.
- [58] PROKOPENKO, A. A., ZHURAVLEV, V. S., NAIDICH, Y. V. Brazing of Si_3N_4 by active Cu-Ga-Ti filler alloys. **Journal of Materials Science Letters**, vol. 17 pp. 2121-2123, 1998.
- [59] LOPEZ-CUEVAS, J., JONES H., ATKINSON H. V. The effect of surface preoxidation of sintered silicon carbide on its wettability by silver-copper based brazing alloys in vacuo. **Materials Science & Engineering A**. Vol 266, pp. 161-166, 1999.
- [60] HUH D., KIM, D.-H. Joining of AlN to Cu using In-Base active brazing fillers. **J. Mater. Res**. Vol. 12, No.4, pp. 1048-1055, 1997.
- [61] SHIUE, R. K., WU, S. K., J. M. O., WANG, J. Y., Microstructural evolution at the bonding interface during the early stage infrared active brazing of alumina. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol.31A, pp. 2527-2536,2000.
- [62] WAN, C., XIONG H., ZHOU, Z. Joining of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ with CuNiTiB paste brazing filler metals and interfacial reactions of the joints. **Journal of Materials Science**. Vol 34, pp. 3013-3019, 1999.
- [63] XIONG, H., WAN, C., ZHOU, Z. Development of a new CuNiTiB brazing alloy for joining Si_3N_4 to Si_3N_4 . **Metallurgical and Materials Transaction A**. Vol. 29A, pp. 2591-2596, 1998.

- [64] YOO, Y. C., KIM, J. H., PARK, K. Microstructural characterization of Al_2O_3 / AISI 8650 steel joint brazed with Ag-Cu-Sn-Zr alloy. **Materials Letters**, Vol. 42, No. 6, pp. 362-366, 2000.
- [65] WEI, P. RONGTI, L. JIAN, C., RUIFENG, S., JIE, L. Thermodynamic properties of Ti in Ag-Ti alloys. **Materials Science and Engineering**, Vol. A287, pp. 72-77, 2000.
- [66] HAO, H., WANG, Y., JIN, Z., WANG, X. Interfacial morphologies between alumina and silver-copper-titanium alloy. **Journal of Materials Science**, 32, pp. 5011-5015, 1997.
- [67] SELVERIAN, J. H. Design optimization of Metal-to-Ceramic joints. **The American Ceramic Society Bulletin**. Pp.61-64, January, 2001.
- [68] HADIAN, A. M., DREW, R. A. L., Distribution and chemistry of phases developed in the brazing of silicon nitride to molybdenum. **Journal of European Ceramic Society**. Vol. 19, No. 8, pp. 1623-1629, 1999.
- [69] KÖHLER, G., PALIEGE, A., EBERHARDT, R., PALIEGE, R., HELLMICH, R., Fügen von keramiken mit Glassloten. Hart- und Hochtemperaturlöten: Vorträge des gleichnamigen 9. Dortmunder Hochschulkolloquiums. DVS – Berichte band. 132. Pp. 12-15, 1990.
- [70] FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering**. Tese de doutoramento, Engenharia Mecânica/UFSC, 1997.

- [71] 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 TiH₂. 39o Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais, pp. 991-996. Junho/1995.
- [72] WILLE, P., **Untersuchung des Lötverhaltens von Ti-beschichteten Oxidkeramiken bei der Herstellung von Metall-Keramik-Verbindungen.** Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, 1999.
- [73] CLASSEN, R., WATERMEYER, K., Materialographische Untersuchungen bei der Entwicklung eines neuen Verfahrens für die Hertellung von Lötverbindungen Oxidkeramik-Oxidkeramik und Oxidkeramik-Metall. **Prakt. Metallogr.** Vol. 38, No. 1, pp. 38-47, 2001.
- [74] KUBASCHEWSKI, O., ALCOCK, C. B., Metallurgical thermo-chemistry. 5th Edition revised and enlarged. **International series on Materials Science and technology** Vol. 24. Pergamon Press, 1979.
- [75] 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.
- [76] NICHOLAS, M. G., MORTIMER, D. A. Ceramic/metal joining for structural applications. **Materials Science and Technology.** pp. 658-665, 1985.
- [77] 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.

- [78] 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, No 9, pp. 2244-2250, sept. 1994.
- [79] NASCIMENTO, R. M., **Uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Fe-Ni-Co/ Al_2O_3 produzidas por brasagem com metal ativo**. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 1997.
- [80] SOYEZ, G., ELSSNER, G., RÜHLE, M., RAJ, R., Constrained yielding in Niobium single crystals bonded to sapphire. **Acta Mater.** Vol. 46, No. 10, pp. 3571-3581, 1998.
- [81] HOWE, J. A. Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 2 Interface fracture behaviour and property measurement. **International Materials Reviews**, Vol. 38, No 5, pp.257-271, 1993.
- [82] NASCIMENTO, R. M., MARTINELLI, A. E., BUSCHINELLI, A. J. A., KLEIN, A. N., Brazing Al_2O_3 to Sintered Fe-Ni-Co Alloys **Journal of Materials Science**, vol. 34, pg. 5939 –5945, 1999.
- [83] DAVIDGE, R. W. **Mechanical behaviour of ceramics**. Cambridge University Press, 1979.
- [84] SOYEZ, G., ELSSNER, G., RÜHLE, M., RAJ, R., Crack formation in sapphire/niobium/sapphire joints under compression. **Journal of Materials Science**. Vol. 35, pp. 1087-1096, 2000.
- [85] TRAVESSA, D. N., FERRANTE, M., OUDEN, G. Finite element method simulation of residual stresses in Al_2O_3 -AISI 304 steel joints. **Materials Science and Technology**, Vol. 16, pp. 687-691, 2000.

- [86] VEGTER, R. H., OUDEN, G. den, The influence of residual stresses on the mechanical behaviour of ZrO₂/Ni/AISI 316 Diffusion bonds. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications. Vol. 347-349, pp. 634-639, 2000.
- [87] WEI, P., CHEN, J., HUANG, Y., Titanium metallization of Si₃N₄ ceramics by molten salt reaction: Mechanism and interfacial structure. *Journal of Materials Science*. Vol. 35, pp. 3685-3689, 2000.
- [88] WIELAGE, B., MÖHWALD, K., ASHOFF, D., Lötten von PVD-metallisierter Ingenieurkeramik. Hart- und Hochtemperaturlötten: Vorträge des gleichnamigen 9. Dortmunder Hochschulkolloquiums. DVS – Berichte band. 132. Pp. 25-29, 1990.
- [89] YANG, S. H., KANG, S., Fracture behaviour and reliability of brazed alumina joints via Mo-Mn process and active metal brazing. *Journal of Materials Research*. Vol. 15, No. 10, pp. 2238-2243, 2000.
- [90] DONG, H., LI, X. Y. Oxygen boost diffusion for the deep-case hardening of titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 280, No.2, pp. 303-310, 2000.
- [91] MELLO, J. D. B. Introdução ao estudo do desgaste, Notas de aulas ministradas na UFSC, 1994.
- [92] LISON, R. Comunicação privada, 2000.
- [93] LACOMBE, P. Critical review - Corrosion and oxidation of Ti and Ti alloys. *Titanium and Titanium alloys - scientific and technology aspects*. vol. 2. pp. 847-879. Edited by: J. C. Williams and A. F. Belov. Plenum Press, 1982.
- [94] SAVITSKII, E. M., POLYAKOVA, V. P., TYLKINA, M. A., *Palladium Alloys*, Primary Sources, 1969.

- [95] PETZOW, G., EFFENBERG, G. *Ternary alloys: A comprehensive compedium of evaluated constitutional data and phase diagrams*. VHC, New York, 1988. [104]
- [96] LUGSCHEIDER, E. Notas de aula, IWW-RWTH-Aachen, Alemanha.
- [97] DAVIES, G. J., CAMPOS FILHO, M. P. C., *Solidificação e fundição de metais e suas ligas*. LTC, EDUSP, 1978.