



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

MECÂNICA - PPGEM



**ESTUDO DA METALIZAÇÃO E DOS PARÂMETROS
DE BRASAGEM EM UNIÕES AL_2O_3/AL_2O_3
E $AL_2O_3/FE-NI-CO$**

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

RICARDO NISHIOKA MORI

Florianópolis, Junho de 2003.

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

**ESTUDO DA METALIZAÇÃO E DOS PARÂMETROS DE
BRASAGEM EM UNIÕES AL_2O_3/AL_2O_3 E $AL_2O_3/FE-NI-CO$**

RICARDO NISHIOKA MORI

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

Augusto José de Almeida Buschinelli - Orientador

José Antônio Bellini da Cunha Neto - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Pedro Amedeo Nannetti Bernardini - Presidente

Ana Maria Maliska

Carlos Enrique Niño Bohorquez

Dedico esta dissertação
a meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Augusto J. A. Buschinelli pela orientação, apoio, paciência e amizade durante estes 7 anos de convivência, desde o período como bolsista de iniciação científica na graduação até hoje. Sou muito grato por seu esforço contínuo e dedicação, conhecidos de antemão, para guiar minha pesquisa e fornecer-me oportunidade da execução deste trabalho.

Ao Prof. Rubens M. Nascimento pela co-orientação, incentivo ao tema proposto e pelas valiosas discussões sobre metalização mecânica e uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica.

Ao Prof. Joel R. L. Muzart e Luís C. Fontana pelo empréstimo de equipamento, realizações de ensaios e discussões acerca das metalizações por magnetron sputtering.

Aos Profs. Pedro A. N. Bernardini, Ana M. Maliska e Carlos E. Niño B. pela participação na banca de avaliação deste trabalho.

Aos amigos do LABSOLDA e LABMAT pela constante colaboração na confecção dos corpos de prova, preparação metalográfica, realizações dos ensaios e discussões sobre o tema, além dos ótimos momentos vividos durante a execução deste estudo.

A minha namorada Gisele de Souza, pelo apoio, compreensão e paciência nestes dois anos de dedicação a esta dissertação de mestrado.

Aos meus pais, Alfredo S. Mori e Elizabeth K. N. Mori, pela criação, educação, incentivo, suporte, paciência, amizade e amor oferecidos não só neste período de trabalho mas por toda a minha vida.

A CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Revisão Bibliográfica	6
2.1	Processos de União	6
2.1.1	Junção Mecânica	8
2.1.2	Junção Direta.....	9
2.1.3	Junção Indireta.....	12
2.2	Brasagem	13
2.2.1	Molhamento.....	15
2.2.2	Brasagem Direta	19
2.2.3	Brasagem Indireta.....	20
2.2.4	Formação da Interface Metal/Cerâmica.....	21
2.3	Resistência Mecânica.....	23
2.4	Tensões Residuais.....	26
2.5	Técnicas de Metalização.....	28
2.5.1	Magnetron Sputtering	32
2.5.2	Metalização Mecânica	33
3.	Procedimento Experimental	37
3.1	Materiais.....	37
3.2	Metalização.....	38
3.2.1	Metalização Mecânica	39
3.2.2	Metalização por Magnetron Sputtering	41
3.3	Ensaio de Molhamento.....	42
3.4	Brasagem	43
3.4.1	Brasagens de juntas Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co.....	45
3.4.2	Brasagens de juntas Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	47
3.5	Caracterização Microestrutural das Uniãoes	49
3.6	Caracterização dos Filmes	49
3.7	Ensaio Mecânicos.....	50
4.	Caracterização da qualidade e espessura dos filmes depositados	53
5.	Avaliação do molhamento da Al₂O₃ pela liga de adição VH-780	57

6.	Avaliação microestrutural das uniões brasadas.....	59
6.1	Efeito do tempo e temperatura na microestrutura de uniões Al_2O_3/Al_2O_3	59
6.1.1	Uniões Al_2O_3/Al_2O_3 metalizadas mecanicamente em apenas uma das faces	59
6.1.2	Uniões Al_2O_3/Al_2O_3 metalizadas por magnetron sputtering em apenas uma das faces	65
6.1.3	Uniões Al_2O_3/Al_2O_3 metalizadas mecanicamente em ambas as faces	68
6.1.4	Uniões Al_2O_3/Al_2O_3 metalizadas por magnetron sputtering em ambas as faces	69
6.2	Efeito do tempo e temperatura na microestrutura de uniões $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$	71
6.2.1	Uniões $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$ metalizadas mecanicamente.....	71
6.2.2	Uniões $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$ metalizadas por magnetron sputtering	75
6.3	Discussões sobre a formação da camada de reação e da zona de precipitação.....	78
7.	Avaliação mecânica das uniões brasadas	81
7.1	Uniões Al_2O_3/Al_2O_3	81
7.2	Uniões $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$	87
8.	Conclusões	91
9.	Recomendações para trabalhos futuros	93
10.	Referências Bibliográficas.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de uniões entre metal e cerâmica.	2
Figura 2: Ilustração esquemática da interface de juntas cerâmicas brasadas.	4
Figura 3: Processos de união para juntas cerâmica/cerâmica e metal/cerâmica.	8
Figura 4: Desenho esquemático da junção de um rotor cerâmico com eixo metálico.	9
Figura 5: Desenho esquemático do processo de soldagem por atrito.	11
Figura 6: Classificação da brasagem em função da temperatura e principais ligas de adição.	14
Figura 7: Ângulo de contato; a) Não-molhamento; b) Molhamento.	17
Figura 8: Camada de reação em união brasada com metal ativo (Incusil ABA).	23
Figura 9: Ensaio mecânico para juntas; a) Tração; b) Flexão 3P; c) Flexão 4P; d) Cisalhamento plano; e) Cisalhamento anel/cilindro.	24
Figura 10: Tensões térmicas residuais em uniões metal/cerâmica.	27
Figura 11 : Esquema do processo de metalização Mo-Mn.	31
Figura 12: Representação esquemática do aprisionamento do plasma no magnetron sputtering.	33
Figura 13: Macrografia do filme de Ti (60 s; Rotação do cone de Ti de 27.000 RPM; Rotação do torno de 800 RPM).	36
Figura 14: Representação esquemática do sistema de metalização em torno mecânico.	39
Figura 15: Ferramenta de metalização.	40
Figura 16: Reator a plasma de Magnetron Sputtering.	41
Figura 17: Ciclo térmico dos ensaios de molhamento e de brasagem.	43
Figura 18: Dispositivo de brasagem.	44
Figura 19: Forno resistivo à vácuo Gero.	45
Figura 20: Desenho do corpo de prova para: a) ensaio de estanqueidade e b) de resistência mecânica.	46
Figura 21: Desenho esquemático do corpo de prova das uniões Al_2O_3/AlO_3	48
Figura 22: Desenho esquemático do dispositivo de ensaio de flexão em 3 pontos.	51
Figura 23: Visão geral de amostras de alumina metalizada mecanicamente e por magnetron sputtering.	53
Figura 24: Defeitos no filme de Ti obtido por: a) metalização mecânica; b) magnetron sputtering (microscopia ótica).	54
Figura 25: Espessura do filme de Ti obtido através de: a) metalização mecânica; b) magnetron sputtering (microscopia ótica).	55
Figura 26: Molhamento com a liga VH-780 sobre Al_2O_3 metalizada mecanicamente.	57
Figura 27: Condição de não-molhamento da liga VH-780 sobre Al_2O_3	58

Figura 28: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente brasada a $820^\circ\text{C}/07$ min; b) Detalhe da região 1 - face metalizada da união; c) Detalhe região 2 - face não metalizada da união.	60
Figura 29: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min; b) Detalhe da região 1 - face metalizada da união; c) Detalhe região 2 - face não metalizada da união.	62
Figura 30: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente brasada a $860^\circ\text{C}/20$ min; b) Detalhe da região 1 - face metalizada da união; c) Detalhe da região 2 - face não metalizada da união.	64
Figura 31: União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente em uma das faces brasada a $910^\circ\text{C}/20$ min.	65
Figura 32: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada por magnetron sputtering brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min;	66
Figura 33: União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente em ambas as faces brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min.	69
Figura 34: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada por magnetron sputtering em ambas as faces brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min; b) Detalhe da região 1 - zona de precipitação.	70
Figura 35: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada mecanicamente brasada a $820^\circ\text{C}/07$ min; b) Detalhe da zona de precipitação.	72
Figura 36: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada mecanicamente brasada a $820^\circ\text{C}/20$ min; b) Detalhe da formação de uma nova fase na zona de precipitação.	73
Figura 37: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada mecanicamente brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min; b) Detalhe das fases formadas na zona de precipitação, na região central da folga e no lado metálico da união.	74
Figura 38: União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada mecanicamente brasada a $860^\circ\text{C}/20$ min.	75
Figura 39: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada por magnetron sputtering brasada a $820^\circ\text{C}/20$ min; b) Detalhe da região 1- face cerâmica metalizada.	76
Figura 40: União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada por magnetron sputtering brasada a $860^\circ\text{C}/20$ min.	77
Figura 41: Superfície de fratura de união $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente em uma das faces brasada a $820^\circ\text{C}/14$ min.	81
Figura 42: Superfície de fratura de união $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada por magnetron sputtering brasada a $820^\circ\text{C}/14$ min.	82
Figura 43 – Efeito da técnica de metalização na resistência mecânica das juntas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas em ambas as faces brasadas a $820^\circ\text{C}/14$ min.	83
Figura 44 – Efeito da temperatura na resistência mecânica de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas mecanicamente a) em uma face; b) em ambas as faces.	85

Figura 45 – Efeito metalização mecânica em uma ou em ambas as faces em uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ brasadas a $860^\circ\text{C}/14$ min.	86
Figura 46: Superfícies de fratura de união $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada mecanicamente brasada a $820^\circ\text{C}/14$ min.	88
Figura 47 – Efeito da temperatura na resistência mecânica de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizadas mecanicamente.	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Características de alguns adesivos para uniões de cerâmica.	13
Tabela 2: Ângulo de contato entre cerâmica e liga de adição líquida.	19
Tabela 3: Resistência mecânica de uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica.	26
Tabela 4: Composição de algumas pastas para metalização com Mo-Mn.	30
Tabela 5: Propriedades dos componentes cerâmicos.	38
Tabela 6: Parâmetros de velocidade e tempo de metalização utilizados	40
Tabela 7: Parâmetros de deposição dos filmes de Ti por magnetron sputtering.	42
Tabela 8: Quadro geral de experimentos para as uniões $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$	47
Tabela 9: Quadro geral de experimentos para as uniões Al_2O_3/Al_2O_3	49
Tabela 10: Quadro geral de amostras ensaiadas mecanicamente.	52
Tabela 11: Resistência mecânica a flexão em 3 pontos de uniões Al_2O_3/Al_2O_3	83
Tabela 12: Resistência mecânica a flexão em 3 pontos de uniões $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$	88

SIMBOLOGIA

A	Área transversal	[m ²]
D	Coefficiente de difusão	[mm ² /s]
D _{eq}	Diâmetro equivalente	[μm]
E	Módulo de elasticidade	[GPa]
G	Energia livre total	[kJ/mol]
G ^o	Energia livre do sistema	[kJ/mol]
K _{IC}	Tenacidade à fratura	[MPa.√m]
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo	[min]
V	Volume	[m ³]
X	Caminho médio percorrido	[μm]

Alfabeto Grego:

α	Coefficiente de Expansão Térmica	[K ⁻¹]
γ	Energia de interface	[J/m ²]
λ	Condutividade térmica	[W/m.K]
θ	Ângulo de contato ou de molhamento	[°]
ρ	Densidade	[g/cm ³]
σ	Tensão superficial	[N/m]
σ _{tração}	Tensão de resistência a tração	[MPa]
σ _{flexão}	Tensão de resistência a flexão	[MPa]

Sub-índice:

X _(s)	Sólido
X _(l)	Líquido
X _{sv}	Sólido-vapor (ar);
X _{sl}	Sólido-líquido;
X _{lv}	Líquido-vapor (ar);
X ^{Sup.}	Superficial

RESUMO

Neste trabalho são demonstradas as influências das técnicas de metalização e dos ciclos térmicos de união na qualidade de juntas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ produzidas por brasagem indireta utilizando a liga de adição convencional VH-780, (72%Ag-28%Cu; $T_{\text{fusão}} = 780^\circ\text{C}$). O revestimento do substrato cerâmico foi realizado por metalização mecânica e por magnetron sputtering utilizando Ti como metal ativo. Testes em forno de alto vácuo ($< 3,0 \times 10^{-3}$ Pa) com a temperatura variando de 820°C a 910°C e o tempo de 7 min a 20 min proporcionaram boa molhabilidade do filme de Ti para ambas técnicas de metalização. Do ponto de vista macroestutural, as uniões apresentaram bom aspecto visual em todas as condições analisadas, não sendo observada a presença de trincas, porosidade significativa e/ou defeitos na interface. Testes de estanqueidade em corpos de prova de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ indicaram que as juntas são tecnicamente estanques. A caracterização detalhada da microestrutura da zona de ligação metal-cerâmica, por microscopia eletrônica de varredura, permitiu discutir a influência dos parâmetros de processo (temperatura de brasagem, tempo de patamar e tipo de metalização) na formação da camada de reação e na extensão da zona de precipitação na interface da junta. Os ensaios mecânicos tiveram resultados satisfatórios tanto para metalização mecânica como por magnetron sputtering, com as juntas apresentando uma boa resistência mecânica e evidenciando a formação de uma união efetiva através de ligações químicas fortes. Verificou-se ainda, que para o caso das juntas cerâmica/cerâmica, além de ser possível metalizar apenas uma das superfícies, esta é a condição mais adequada tanto do ponto de vista mecânico e microestrutural quanto econômico.

ABSTRACT

In this investigation, the influences of metalization techniques and thermal cycles on the quality of Al₂O₃/Al₂O₃ and Al₂O₃/Fe-Ni-Co joints were demonstrated. These joints were produced by indirect brazing, using the conventional filler alloy VH-780 (72%Ag-28%Cu; T_{fusion} = 780°C). The coating of the ceramic component was achieved by mechanic metalization and magnetron sputtering, using Ti as the active metal. Tests in a high vacuum oven (< 3,0 x 10⁻³ Pa) with the temperature varying from 820°C to 910°C and the time from 7min to 20min provided good wetting of the Ti film for both metalization techniques. With regards to the macrostructure, the unions presented a good visual aspect for all the analyzed conditions, without observing any presence of cracks, significant porosity and/or defects in the interface. Leak-tightness tests in Al₂O₃/Fe-Ni-Co test specimen indicated that the joints are technically leakproof. The detailed characterization of the microstructure of the metal-ceramics linking zone, with scanning electronic microscopy, allowed discussion of the influence of the parameters of the process (brazing temperature, time and sort of metalization) for the formation of the reaction layer and the extension of the precipitation zone in the interface of the union. The mechanical testing of the joints produced satisfactory results, as much as for mechanic metalization as for magnetron sputtering. The joints achieved good mechanical resistance, demonstrating evidence of the formation of an effective union with strong chemical bonds. In the case of the ceramic/ceramic joints, besides being possible to metalize just one of the surfaces, it was also verified that mechanically and microstructurally, as well as from an economical point of view, this is the most suitable condition.

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas apresentam em geral baixo peso específico, elevada dureza, boa resistência mecânica e ao desgaste em temperaturas elevadas, resistência à corrosão e inércia química [1,2]. Porém, a presença de trincas inerente a estes materiais, proveniente da maioria dos processos de fabricação, dificulta a obtenção de componentes de grande dimensão e com geometria complexa, pois provoca uma grande dispersão nas propriedades mecânicas. [3].

Além disto, a reduzida ductilidade e tenacidade das cerâmicas, devido às fortes ligações químicas (covalentes ou iônicas) e ao reduzido número de sistemas de escorregamento e discordâncias [4,5], representa um limite na sua utilização em muitas aplicações com finalidade estrutural [1,6]. Mesmo com a utilização de mecanismos de tenacificação, objetivando melhorar a tenacidade à fratura (K_{IC}) destes materiais, esta ainda é bem inferior à dos metais [7].

Porém estas limitações estão sendo reduzidas dia a dia e o aumento na sua utilização deve-se principalmente ao desenvolvimento tanto das técnicas de união cerâmica/cerâmica quanto entre materiais cerâmicos e outros componentes, como, por exemplo, combinando propriedades da cerâmica com as do metal, já que estes apresentam uma excelente tenacidade e ductilidade, além da facilidade de obter-se componentes com as mais variadas geometrias e propriedades através de vários processos de fabricação [8,9-11].

A necessidade de produtos na indústria aeroespacial, microeletrônica e de mecânica fina tem criado muitas novas condições de serviço. De encontro aos severos requisitos destas operações, não somente foi necessário desenvolver novos materiais, mas também novos métodos de fabricação para utilizá-los na forma de componentes de engenharia viáveis [8,10].

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 cíclico e relativo de uma série de componentes, 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 [8,13].

Outras aplicações ainda podem ser vistas em componentes de motores de combustão interna, como na união de pastilhas cerâmicas com o corpo de um balancim, no revestimento de um pistão metálico e turbinas onde eixos metálicos são unidos a rotores cerâmicos, ou ainda em ferramentas para usinagem, exemplificados na Figura 1 [7].



Figura 1: Exemplos de uniões entre metal e cerâmica.

Entre os métodos de união envolvendo componentes cerâmicos, pode-se citar a junção mecânica, a junção adesiva, a brasagem e a difusão no estado sólido, destacando-se os dois últimos por serem responsáveis por melhores características de resistência térmica e mecânica [14].

A brasagem é uma das técnicas de união que se destaca pela elevada reprodutibilidade, além da simplicidade e da fácil automação, na produção de uniões com boa resistência mecânica em altas temperaturas de serviço, excelente condutividade térmica e elétrica, 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 [15-17].

O processo de brasagem de peças cerâmicas pode ser executado em passo único (brasagem direta), exigindo ligas de adição com um metal ativo (Ti, Ta, Nb ou V) capaz de

reduzir superficialmente a cerâmica permitindo o seu molhamento e a formação efetiva de uma junta. Outra alternativa é a brasagem indireta, que consiste na metalização prévia do substrato cerâmico com um metal ativo para uma posterior brasagem com liga de adição convencional sem metal ativo [18-20].

Diversas técnicas de metalização de cerâmicas, tais como os processos químicos, mecânicos, por deposição física a vapor (PVD – Physical Vapor Deposition) e Mo-Mn, estão em contínuo desenvolvimento e têm proporcionado uma redução do custo da união e a produção de juntas estanques e com boa resistência mecânica. Esta constante evolução vem impulsionando o crescimento da utilização da brasagem indireta [21,22]. Para a seleção do método mais adequado deve-se considerar alguns critérios como a geometria da junta, a disponibilidade de equipamentos, o tipo de metalização e o custo envolvido [14].

A camada metalizada da cerâmica funciona como fonte de metal ativo que, por um lado, permite a redução da superfície cerâmica que apresenta ligações covalentes ou iônicas muito estáveis, porém, por outro lado, estas reações de redução resultam na formação de uma camada de reação e diversas fases intermetálicas que podem ser indesejáveis para as propriedades mecânicas da união [7,14].

A região onde ocorrem as reações entre a liga de adição e o filme de metal ativo, no caso a ser estudado o Ti, resultando na nucleação de fases intermetálicas é denominada de zona de precipitação. A microestrutura de uniões metalizadas brasadas apresenta uma bem definida zona de precipitação, mas por outro lado, a camada de reação nem sempre é visível e contínua [14].

A camada de reação e a zona de precipitação presentes na interface entre a liga de adição eutética Ag-Cu e o substrato cerâmico de juntas brasadas são ilustradas esquematicamente na Figura 2.

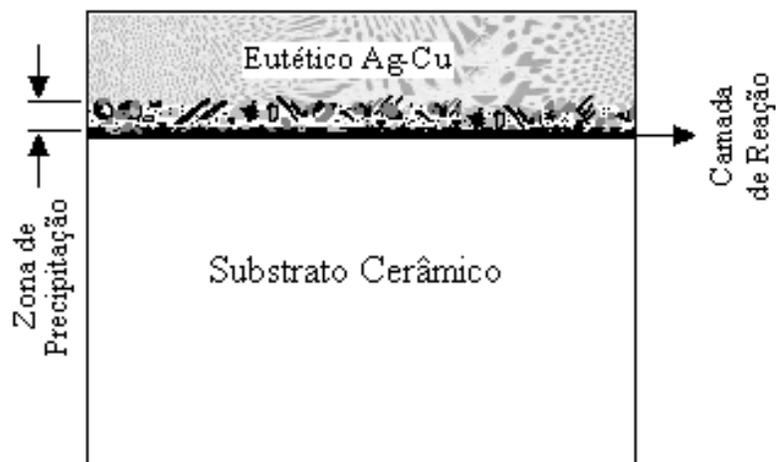


Figura 2: Ilustração esquemática da interface de juntas cerâmicas brasadas.

As fases intermetálicas encontradas na zona de precipitação, que têm como características valores de módulo de elasticidade e dureza elevados, podem causar a fragilização da união. O enriquecimento da liga de adição pelo Ti na região do revestimento metálico é provavelmente o responsável pela formação da zona de precipitação [14].

As reações entre o metal de adição e a cerâmica podem ser controladas pelas variáveis do processo de brasagem, como a temperatura e o tempo de patamar, além é claro, dos materiais envolvidos (cerâmica, metal de adição e filme de metal ativo).

A minimização das tensões térmicas é outro fator essencial para o aumento da confiabilidade da junta metal/cerâmica, e pode ser conseguida através da redução das diferenças 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 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 [13,23].

Dando continuidade ao trabalho desenvolvido em recente tese de doutorado defendida no PGMAT / UFSC por Nascimento [14], nesta dissertação propôs-se estudar as influências dos parâmetros de brasagem (temperatura, tempo) e da espessura e qualidade do revestimento de titânio nos mecanismos de formação das microestruturas das uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica, como o surgimento de fases intermetálicas, da camada de reação e da

zona de precipitação. Também foram analisadas, através de ensaios de flexão em três pontos, como estas variáveis influenciam nas resistências mecânicas destas juntas.

Com este trabalho espera-se contribuir com a otimização dos parâmetros de um processo de união de cerâmicas minimizando a presença de fases intermetálicas fragilizantes e produzindo juntas com boas propriedades mecânicas, ampliando o uso das mesmas em funções estruturais com maior confiabilidade e gerando subsídios que facilitarão o projeto destas uniões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE UNIÃO

A junção entre dois materiais pode ser entendida como a união entre duas ou mais partes através da formação de ligações químicas, físicas ou mecânicas, ou ainda uma combinação destas [14]. Uma multiplicidade de materiais, tais como metais, cerâmicos, polímeros, madeira ou possíveis associações entre estes, podem ser submetidas a um processo de junção para serem empregadas como componentes para aplicações de engenharia.

Os processos de junção que resultam na formação de ligações químicas e físicas, como a soldagem e a brasagem, são movidos pelo princípio termodinâmico universal da minimização de energia do sistema. Através da redução da energia superficial dos componentes, onde duas superfícies são eliminadas para a formação de apenas uma. No caso de materiais quimicamente diferentes forma-se então um gradiente de potencial químico na interface entre os dois materiais [4,24].

A junção cerâmica/cerâmica é usada principalmente na produção de componentes de grande dimensão e com geometrias complexas, a partir de formas simples [14], 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 [3,4,25].

A importância do desenvolvimento de junções que resultem em componentes com elevada confiabilidade, pode ser dimensionada através da produção de implantes ortopédicos, revestimentos biocompatíveis, válvulas para o coração e cateteres, onde a falha em uma junta resulta em risco de vida [4,7,15]. A confiabilidade está diretamente relacionada com a microestrutura da junta, assim como com os defeitos inerentes dos materiais de base [13,15] e do metal de adição, no caso da brasagem [7].

A associação de materiais cerâmicos e metálicos em componentes para aplicações em engenharia ocorre sempre que se deseja produzir em componente híbrido com propriedades individuais ou aditivas destes materiais, resultando entre outros em materiais compósitos, revestimentos cerâmicos em substratos metálicos e juntas metal/cerâmica [14].

Os compósitos estruturais são formados por reforços de *whiskers*¹, particulados ou fibras cerâmicas dispersos em uma matriz metálica ou cerâmica, podendo ser produzidos através da metalurgia do pó ou por processos de infiltração. Os compósitos reforçados por

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

whiskers apresentam excelentes propriedades do ponto de vista mecânico. No entanto, as dimensões nanométricas dos *whiskers* permitem que o sistema respiratório humano absorva estas partículas, porém o organismo dificilmente consegue eliminá-las, o que pode provocar sérias lesões [3,14].

A deposição de filmes cerâmicos sobre materiais metálicos começou a ser estudada por volta de 1960, com o recobrimento de aços ferramenta e metal duro por filmes finos de TiC por sua alta dureza, resistência ao desgaste mecânico e a corrosão. A indústria metal/mecânica é uma das áreas que mais utiliza este tipo de revestimento, visando principalmente aumentar a dureza de ferramentas de corte, melhorar a resistência ao desgaste e proteger estes componentes da corrosão, conseqüentemente aumentando sua vida útil [14,26].

Atualmente diversos tipos de filmes cerâmicos são depositados em materiais metálicos, procurando atingir na superfície dos componentes propriedades específicas de caráter mecânico, químico, térmico, ótico e elétrico [26,27]. Os diversos processos empregados para se produzir filmes cerâmicos em substratos metálicos são fundamentados em duas técnicas básicas, a deposição química a vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition) e a deposição física a vapor (PVD) [14].

A junção metal/cerâmica 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 [14].

Porém para a união de materiais com natureza distinta são encontradas dificuldades, basicamente em função dos diferentes tipos de ligações químicas, estruturas cristalinas e propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade (E), coeficiente de expansão térmica (α) e tenacidade à fratura (K_{IC}). Para transpor estes obstáculos e produzir juntas confiáveis deve-se 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. Em geral, tanto para as juntas cerâmica/cerâmica como metal/cerâmica, os processos de união mais empregados são a difusão no estado sólido e a brasagem [4,11,24].

Os métodos utilizados para produzir uniões envolvendo materiais cerâmicos podem ser classificados como: junção mecânica, junção indireta e junção direta [14,15]. Uma visão esquemática destes processos de junção é mostrado na Figura 3.

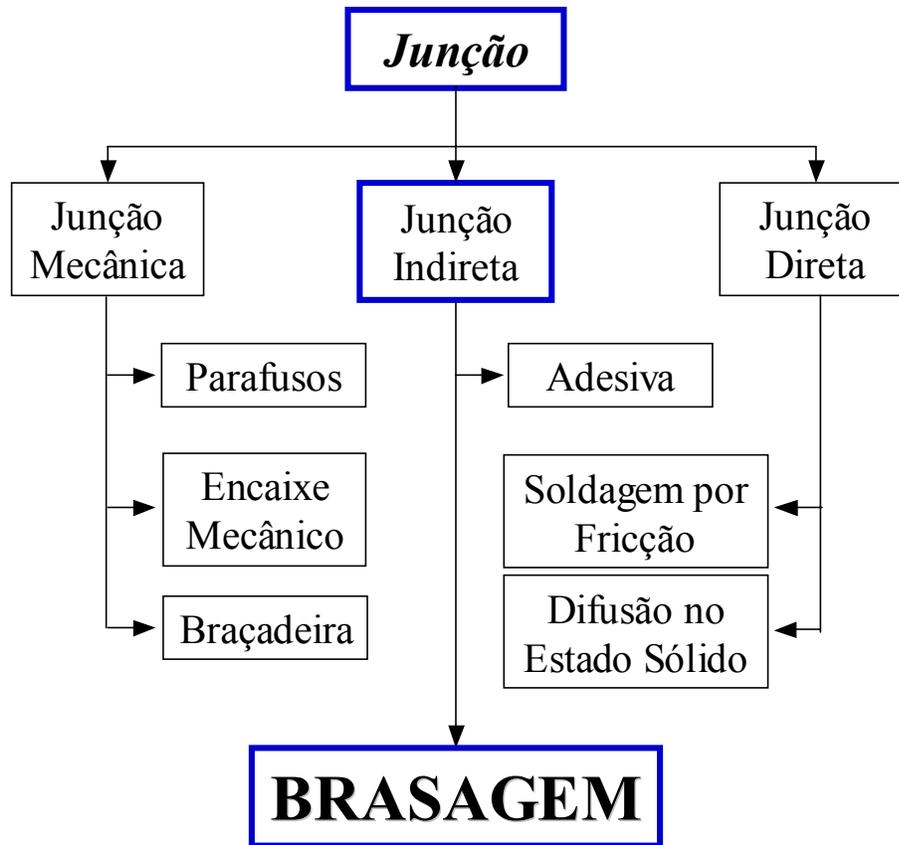


Figura 3: Processos de união para juntas cerâmica/cerâmica e metal/cerâmica.

2.1.1 Junção Mecânica

Em virtude de sua simplicidade e reduzido custo, as técnicas de junção mecânica (fixação por parafuso, encaixe mecânico e braçadeiras) têm sido largamente utilizadas em aplicações onde a resistência mecânica (entre 10 e 50 MPa) e as temperaturas (até 450°C) sejam moderadas. As restrições de projeto e a grande probabilidade de ocorrência de locais com elevadas concentrações de tensões, principalmente no componente cerâmico são algumas das desvantagens do método [1,15,18].

Um exemplo em que a junção por encaixe mecânico tem concorrido com a brasagem é em junções de turbinas de Si_3N_4 com eixos metálicos (Figura 4). Este sistema é utilizado principalmente nos motores dos automóveis japoneses que através da redução do peso diminuindo a inércia do sistema e da possibilidade de trabalhar a temperaturas mais elevadas, consegue-se aumentar o rendimento e otimizar o consumo de combustível [14,28,29]. 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 [30,31]. Nesta técnica, uma luva metálica é unida ao rotor cerâmico por encaixe mecânico e o eixo é soldado na luva por fricção [14].

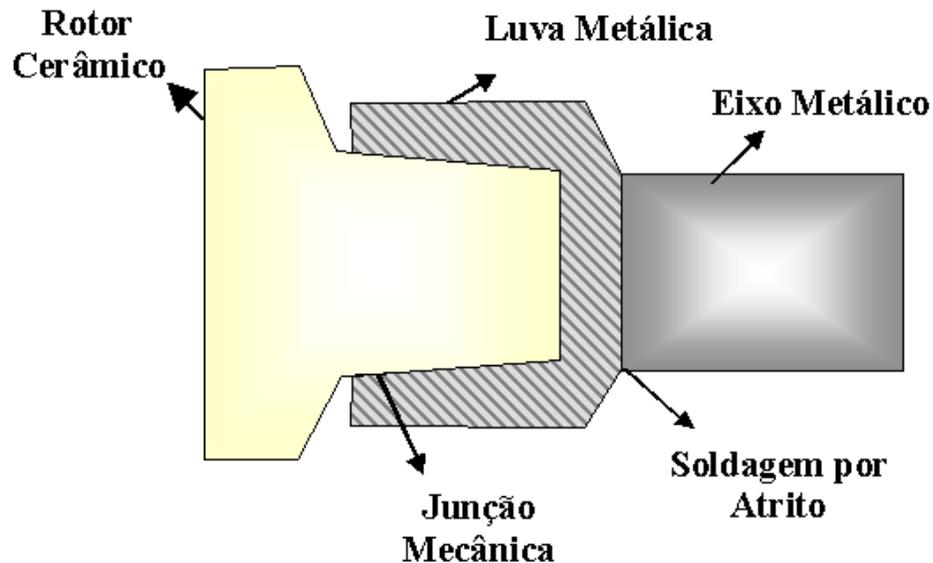


Figura 4: Desenho esquemático da junção de um rotor cerâmico com eixo metálico.

Na biomedicina também é comum a junção por encaixe entre metal e cerâmica em próteses. Muitas vezes se faz 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 na sinterização, una-se ao mesmo [14].

2.1.2 Junção Direta

A junção direta é aquela em que a formação da junta ocorre diretamente entre as superfícies dos materiais a serem unidos, não havendo necessidade de se introduzir um terceiro material, podendo 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 [1,32].

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 ($> 1000^{\circ}\text{C}$). 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 [1,15,17,33]. Para que a união por difusão no estado sólido ocorra, é exigido um íntimo contato interatômico dos materiais a serem unidos, além de uma boa difusão atômica dos elementos. 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 [1,14,34,35].

Como desvantagens da soldagem por difusão, pode-se citar o surgimento de tensões residuais na união de materiais distintos, a produção através de pequenos lotes, tempos de processo altos, o custo elevado 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), além de exigir uma demorada e extremamente cuidadosa preparação das superfícies a serem unidas, através da limpeza e diminuição da rugosidade [1,34].

A soldagem por atrito, ilustrada esquematicamente na Figura 5, 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 [14]. Esta técnica não pode ser utilizada para uniões cerâmica/cerâmica, já que é necessário que o ao menos um dos materiais seja dúctil para se deformar plasticamente.

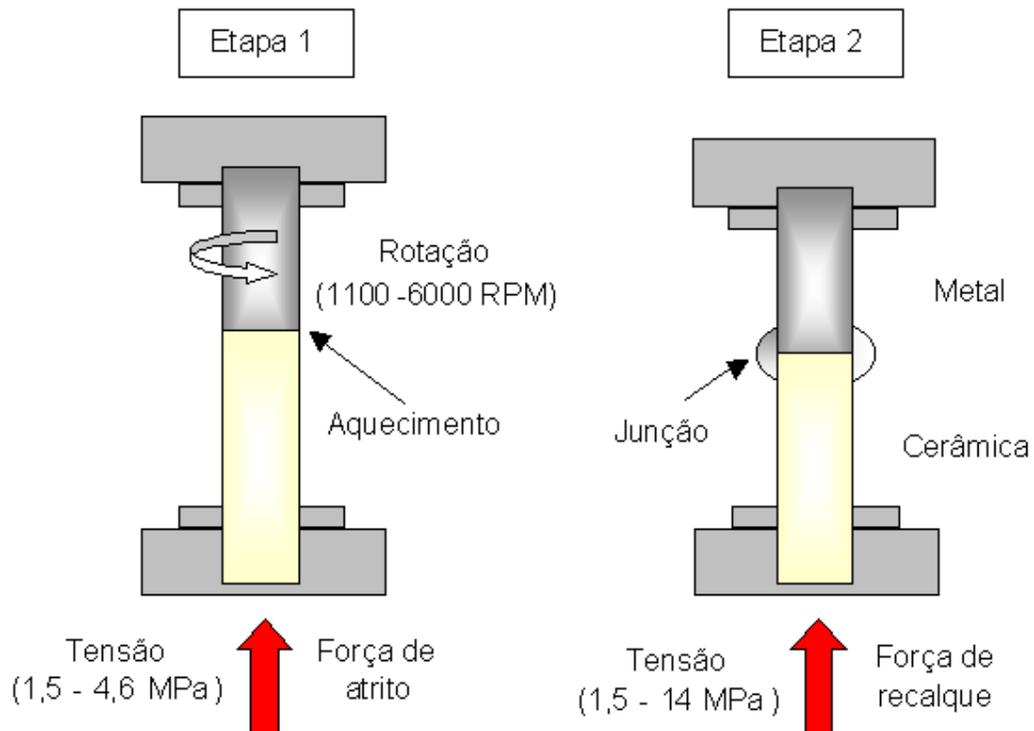


Figura 5: Desenho esquemático do processo de soldagem por atrito.

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 [14].

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 sempre é necessária 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, envolve ZrO_2 com ligas de alumínio [14].

A soldagem por fusão é uma técnica de junção direta metal/cerâmica 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 ($> 1000^{\circ}\text{C}$) 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 [1,13,14].

2.1.3 Junção Indireta

Os métodos indiretos de junção são classificados como aqueles em que se introduz um material de adição entre os materiais que se deseja unir. Este tipo de união permite uma ampla utilização, abrangendo desde aplicações em que os requisitos mecânicos e as temperaturas de trabalho são elevados (acima de 500°C), até os casos cuja união trabalha na temperatura ambiente e com moderada necessidade de resistência mecânica [1,13].

A junção adesiva é um método simples e barato de unir cerâmicas, consistindo na utilização de um adesivo orgânico que, através das forças de adesão promove a ligação entre as superfícies que serão unidas. Nos casos de temperaturas de serviço relativamente elevadas (maiores 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 epóxi, 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 [1,4,13].

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 a serem unidos [14].

Na Tabela 1 são apresentadas algumas das características dos principais adesivos utilizados nas uniões de cerâmica.

Tabela 1: Características de alguns adesivos para uniões de cerâmica.

<i>Adesivo</i>	<i>Modo de Cura</i>	<i>Máxima Temperatura de Trabalho (° C)</i>
Epóxi	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 [13,16,17].

2.2 BRASAGEM

A 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 dos materiais de base [4,15,16].

A Associação Americana de Soldagem (AWS -American Welding Society) define a brasagem como sendo um processo de união que utiliza um metal de adição que se funde acima de 450°C porém 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 [24,36,37].

Já a norma alemã DIN 8505 distingue entre brasagem fraca, brasagem forte e brasagem em alta temperatura (Figura 6), 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 [34]:

- a) brasagem fraca – $T < 450^{\circ}\text{C}$;
- b) brasagem forte – $450^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$;
- c) brasagem em alta temperatura – $T > 900^{\circ}\text{C}$.

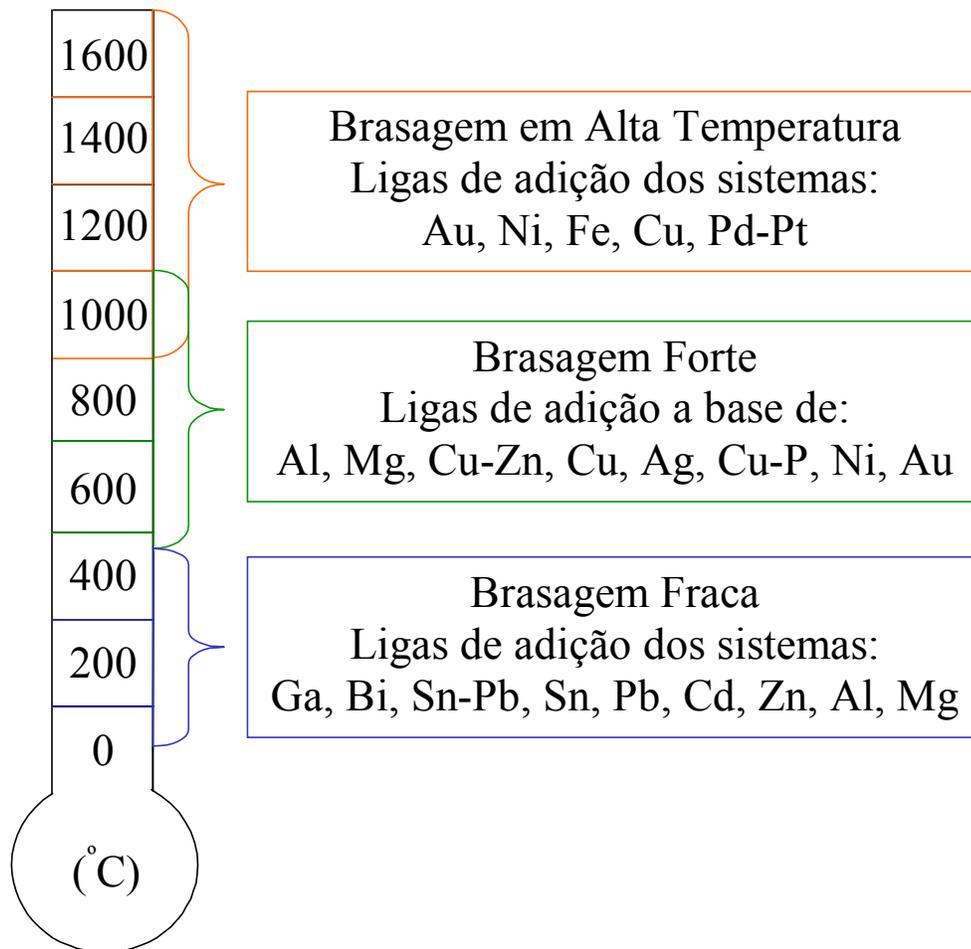


Figura 6: Classificação da brasagem em função da temperatura e principais ligas de adição.

A reduzida temperatura de processo na brasagem fraca minimiza a possibilidade de distorção térmica, porém as zonas de difusão ficam limitadas. O aquecimento das peças pode ser realizado em fornos resistivos, por ultra-som, chama ou indução. A brasagem fraca é usada predominantemente para produzir estanqueidade ou brasagem de contato elétrico. Na

maior parte dos casos, 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, já que normalmente utiliza-se o ar como atmosfera [34,37-39].

A brasagem forte ($450^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$) pode ser executada com ou sem a presença de fluxo, em atmosfera gasosa (gás redutor ou inerte), sob vácuo ou ainda ao ar. As ligas de adição em geral são à base de Cu, Cu-Zn ou Ag. O aquecimento pode ser realizado em fornos resistivos, por indução, com chama, através de laser ou feixe eletrônico, entre outros [14,37,38].

A brasagem em alta temperatura é executada sempre sob atmosfera protetora ou a vácuo, com aquecimento através de fornos resistivos, por laser, feixe eletrônico ou indução. As ligas de adição mais comumente utilizadas são à base de Ni, Cu e/ou metal nobre (Au, Ag, Pd-Pt) [14,34,37-39].

No caso das uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica, os processos de interesse são a brasagem forte e a brasagem de alta temperatura. A partir deste ponto do texto, o termo brasagem será empregado de forma generalizada englobando a brasagem forte e a brasagem em alta temperatura.

Para a produção de uniões envolvendo cerâmicas através da brasagem é fundamental que o líquido (metal de adição) consiga reagir com o componente cerâmico, modificando a interface para acomodar as diferentes ligações atômicas (metálica e iônicas e/ou covalentes) através da minimização da elevada energia superficial causada pela discontinuidade eletrônica, e forme ligações químicas com o mesmo [40-42]. A interação entre o metal de adição líquido e a superfície cerâmica é controlada, entre outros fatores, pela propriedade superficial da cerâmica, pela atmosfera de brasagem e principalmente pela reatividade do metal com a cerâmica [40,41].

2.2.1 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 (sólido, líquido e vapor) [40,41,43]. Pode-se destacar dentre os principais fatores que controlam o molhamento dos materiais cerâmicos por metais, as propriedades superficiais e a microestrutura do material cerâmico, a reatividade do metal em relação ao cerâmico e a atmosfera da reação [41].

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 do sólido e do líquido, sendo que ligações fortes são responsáveis pelo molhamento. A diferença básica entre a força-motriz (energia) responsável pelo molhamento físico e químico está na sua magnitude, sendo a primeira da ordem de 1 a 10 J/mol, enquanto a das ligações químicas é de 10 a 100 J/mol [40,41].

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 átomos e as moléculas que estão na superfície e nas interfaces possuem energia e reatividade significativamente superiores àquelas do núcleo do material. Esta energia armazenada na interface é entendida como energia interfacial ou superficial (J/m^2) [41,44]. 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) [44].

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:

$$G = G^{\circ} + A \cdot \gamma \quad \text{equação 1}$$

onde G° 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 à 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) [41].

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 [41].

O molhamento de um sólido por um líquido 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 que não existe adsorção na interface. Adicionalmente, é necessário considerar que os valores das tensões superficiais são obtidos distantes da linha de contato [4,14,23,45]:

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

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 7, onde se observa também, o ângulo de contato em equilíbrio para as condições de molhamento ($\theta < 90^\circ$) e de não-molhamento ($\theta > 90^\circ$) [14].

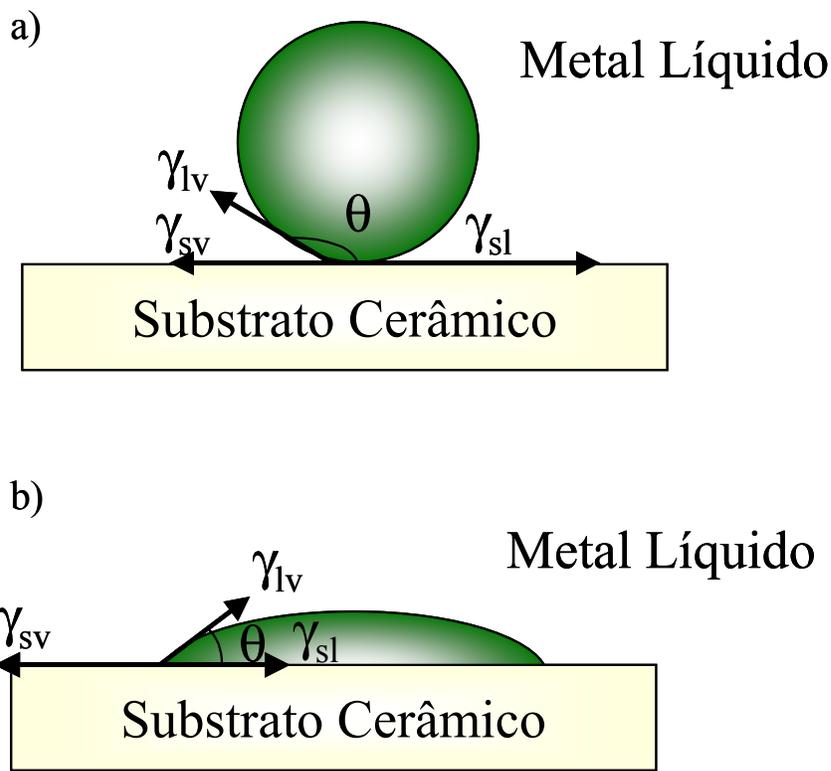


Figura 7: Ângulo de contato; a) Não-molhamento; b) Molhamento.

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 [14,41,44].

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 [14,41,42].

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 [14,41,46]. 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 [41].

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 [41]. 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 [9,11,34,47-50].

Tabela 2: Ângulo de contato entre cerâmica e liga de adição líquida.

Substrato cerâmico	Liga de adição (líquida)	Temperatura (°C)	Ângulo de Contato (°)
CoO	Sn	900	0
ZrO ₂ (5,02%Y ₂ O ₃)	Ag-27%Cu-3%Ti	1000	30
Si ₃ N ₄	Cu	1150	140
Si ₃ N ₄	Cu-20%Ga-8%Ti (%at.)	1150	20
Si ₃ N 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 ₂ O ₃	Fe	1550	141
Al ₂ O ₃ (>99,95%)	Ag-26,7%Cu-4,5%Ti (Ticusil)	900	10

* PLS – sinterizado sem pressão.

2.2.2 Brasagem Direta

A brasagem com metal ativo ou brasagem direta é aquela em que a reatividade da liga de adição é alterada através da introdução de um elemento ativo, tornando-a capaz de reagir superficialmente com o substrato cerâmico, reduzindo a sua superfície e produzindo uma ligação efetiva [14,19,40].

A brasagem direta 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 à formação de uma interface cerâmica/cerâmica ou metal/cerâmica [1,19,40].

Nos últimos anos vêm se buscando o desenvolvimento e utilização das ligas de adição com metal ativo sem a presença de metais nobres (Ag, Au) para a brasagem direta metal/cerâmica. Neste sentido, tem-se estudado a utilização de ligas de CuNiTiB, CuGaTi e In-Ti para a brasagem de nitretos [47,49,51,52]. 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 [53]. 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 [11,12,16,54-56].

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 elevada, 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 [9,57,58].

2.2.3 Brasagem Indireta

Na brasagem indireta a superfície da 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 de metalização e a brasagem propriamente dita. O processo de metalização é executado como uma etapa preparatória ao processo de brasagem, constituindo-se em uma etapa adicional para a união [14].

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 à 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 [4,40].

A adição de pequenos teores de Ti (entre 1 % e 5 %) faz com que o preço da liga aumente até 20 vezes em relação a equivalente sem o metal ativo. Novas técnicas de metalização com custo relativamente baixo têm despertado novamente o interesse na brasagem indireta [24]. 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°C) e a superfície cerâmica fica em contato direto apenas com o Ti [59].

Ainda pode-se citar como exemplo a metalização mecânica de cerâmicas com Ti, uma técnica relativamente recente e a metalização por magnetron sputtering, um processo de deposição física (PVD – Physical Vapour Deposition) [14]. Estas duas técnicas de metalização serão descritas detalhadamente em um capítulo posterior.

2.2.4 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 mistos (Ti,Al). Estes óxidos ainda que menos estáveis que o substrato cerâmico (Al_2O_3) possibilitam a molhabilidade do mesmo pela liga de adição [14]. As possíveis reações químicas entre o titânio e a alumina podem ser representadas pelas seguintes equações:



ou



Considerando-se uma temperatura de 1000°C tem-se para a reação descrita pela equação 3 uma energia livre de Gibbs (ΔG^0_{1000}) de 75 kJ/mol. No caso da equação 4 a ΔG^0_{1000} é igual a 234 kJ/mol [60]. 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 [14].

Segundo Chidambaram [40], outra explicação é que a reação ocorre apenas na superfície da alumina, sendo necessária, portanto, menos energia que para a redução da mesma fase no interior da cerâmica ($\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Sup.}} > \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$). Admite-se como mais provável a

formação do monóxido de titânio (equação 3), 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 [12,43,61].

Na equação 3 o alumínio liberado pela redução da Al_2O_3 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 os óxidos de Ti formados na superfície da cerâmica e imediatamente nuclear um óxido misto [43,61]. 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 [14].

Na superfície da cerâmica forma-se, devido à reação do Ti com a alumina, 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 [17,62-64]. 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 [43,61].

A camada de reação é constituída por produtos da reação entre a cerâmica e o metal ativo encontrado na liga de adição ou depositado por algum processo de metalização, estando localizada na interface com a superfície cerâmica tendo espessura que pode variar desde algumas camadas atômicas até dezenas de micrometros [6,12,43]. Na Figura 8 é apresentada uma típica camada de reação de uma união brasada com liga de adição ativa [7].

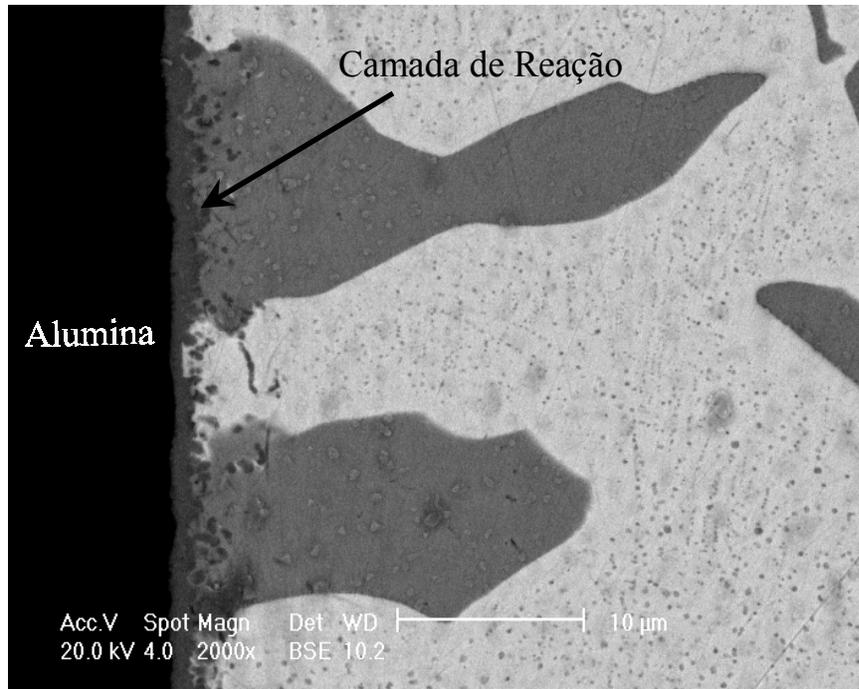


Figura 8: Camada de reação em união brasada com metal ativo (Incusil ABA) [7].

O aumento na espessura da camada de reação ocorre através de processos difusivos movidos pela supersaturação de Ti na liga de adição, obedecendo a uma função parabólica no tempo [6,43]. Chidambaram et ali. estudaram a cinética de formação da camada de reação para o sistema $Al_2O_3/Cu-Ti$, 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 [43].

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 [43].

2.3 RESISTÊNCIA MECÂNICA

As propriedades mecânicas das uniões metal/cerâmica dependem diretamente de fatores como a natureza da liga de adição e os materiais de base, parâmetros de

processamento (tempo, temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento e atmosfera), tipo de junta, geometria das amostras e forma de carregamento [65].

Entre os métodos para avaliar a resistência mecânica das juntas podem-se citar a tração uniaxial, a flexão (3 e 4 pontos) e o cisalhamento, conforme é ilustrado na Figura 9 [2,12].

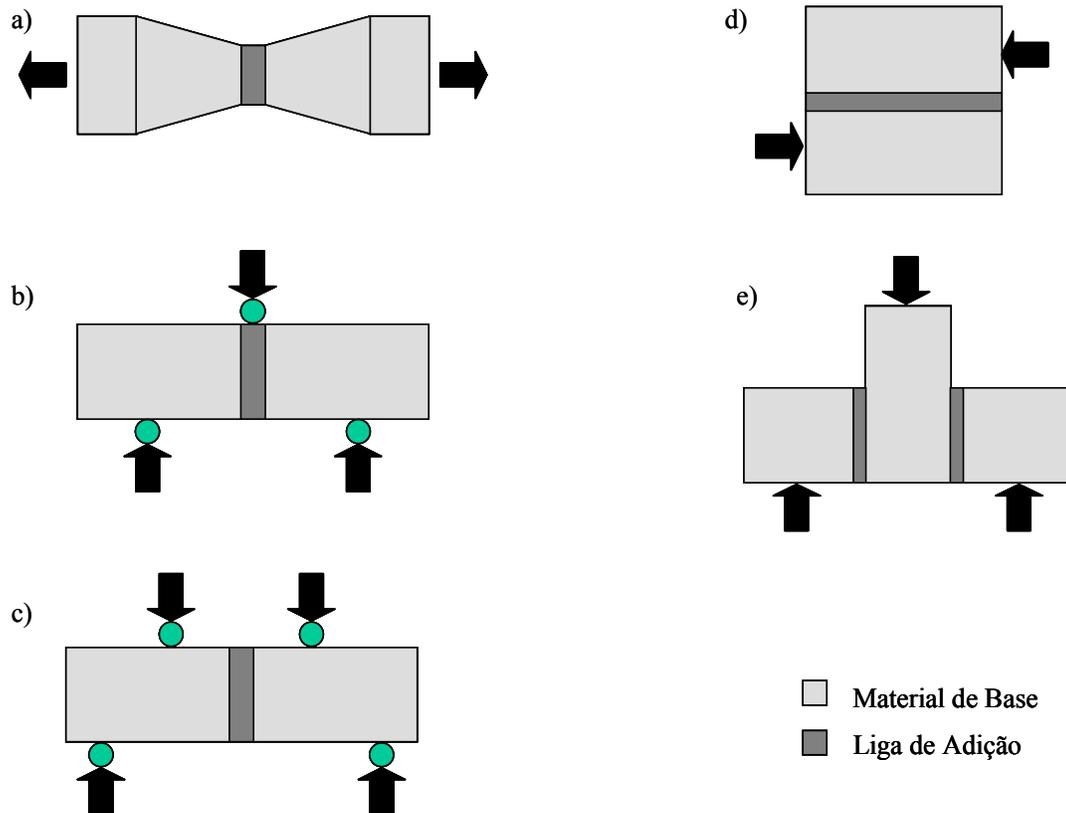


Figura 9: Ensaio mecânico para juntas; a) Tração; b) Flexão 3P; c) Flexão 4P; d) Cisalhamento plano; e) Cisalhamento anel/cilindro [1,2].

A resistência mecânica de uniões de materiais cerâmicos 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 compromete a microestrutura através do surgimento de defeitos, o que pode propiciar a nucleação e crescimento de trincas por concentração de tensão. Devido à 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, como por exemplo o modelo de Weibull, para se conseguir compilar o valor da resistência mecânica com a sua dispersão [1,14].

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 [25,66]. 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 [66].

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 de o 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 [4,37,66], ou seja:

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

Na Tabela 3 são mostrados valores típicos da resistência mecânica de algumas juntas metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica produzidas por brasagem [14,25]. 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 [57,16,65,67].

Tabela 3: Resistência mecânica de uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica [14,25,68].

Sistema	Resistência (MPa)	Liga de Adição	Metalização	Tipo de Ensaio / Observação
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	80	Ag-Cu	Mo/Mn	Flexão em 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	120	Ag-Cu-In	Mo/Mn	Flexão em 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	65	Ag-Cu	W/Mn	Flexão em 4 pontos Atmosfera de argônio
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	Mo/Mn	Flexão em 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co Sinterizado	131	Ticusil	Metal Ativo	Flexão em 3 pontos T = 885°C; t = 15min
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co Sinterizado	123	Ticusil	Metal Ativo	Flexão em 3 pontos T = 885°C; t = 30min
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co Sinterizado	107	Ticusil	Metal Ativo	Flexão em 3 pontos T = 855°C; t = 15min
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co Sinterizado	102	Ticusil	Metal Ativo	Flexão em 3 pontos T = 885°C; t = 30min
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	30	VH-780	Ti (mecânica)	Tração
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	5	VH-950	Ti (mecânica)	Tração

2.4 TENSÕES RESIDUAIS

A diferença no coeficiente de expansão térmica e no módulo de elasticidade entre os materiais de base é responsável pelas tensões térmicas residuais geradas nas uniões metal/cerâmica (Figura 10) [7]. No resfriamento após a união, a interface funciona como restrição à contração dos materiais, e como consequência tem-se o surgimento das tensões residuais [1,14]. A amplitude e a distribuição das tensões residuais nas uniões depende de fatores, tais como: geometria da junta, gradiente de temperatura, espessura da camada de reação, fases formadas na interface, módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica dos materiais envolvidos [1,13,33].

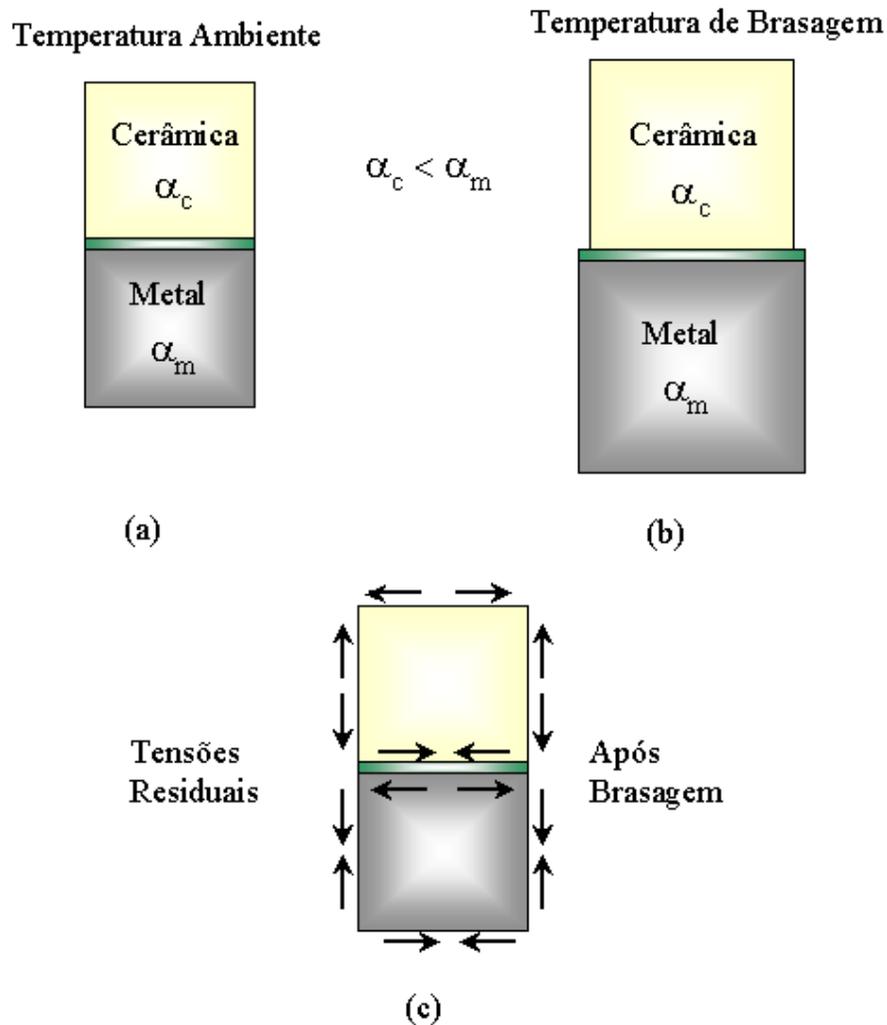


Figura 10: Tensões térmicas residuais em uniões metal/cerâmica.

A existência de tensões térmicas residuais nas uniões altera a magnitude da resistência mecânica da junta e aumenta a sua dispersão [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 [1,13,18].

Para a redução das tensões térmicas residuais, um dos métodos mais utilizados 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 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Kovar}^2$ com intercamada de alumínio ou nas uniões de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Aço inoxidável}$ com intercamada de Ti [18,69,70].

Outra forma de minimizar as tensões, bastante difundida na brasagem de cerâmicas com aços, é a utilização de ligas metálicas intermediárias com coeficiente de expansão térmica (α) controlado através da composição (Invar³, Kovar e Superinvar), permitindo uma transição gradativa do α do metal até o da cerâmica [1,13,18]. 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 [1,14].

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 [46,69], principalmente pela sua simplicidade experimental, reduzido custo e possibilidade de se obter rapidamente um mapeamento completo das tensões na região analisada [46,69,70]. A construção de um modelo matemático para o cálculo das tensões residuais através do MEF, necessita que se façam suposições acerca das propriedades dos materiais envolvidos, além de simplificações sobre os mecanismos de formação das interfaces [1,14].

2.5 TÉCNICAS DE METALIZAÇÃO

Vários estudos acerca do desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de metalização de superfícies cerâmicas estão sendo realizados, com o intuito de se conseguir executar a união por brasagem sem a utilização de ligas com metal ativo a um custo reduzido

² Kovar é marca registrada da Westinghouse Corp. – Fe36%Ni

³ Invar é marca registrada da Soc. Anon. De Commentry-Fourchambault et Decaziville. – Fe-28%Ni-18%Co

[28-30]. Diversos processos estão disponíveis atualmente cuja seleção depende basicamente das características microestruturais desejadas, da disponibilidade de equipamentos e da finalidade da deposição [21,22,26,71,72].

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 de corrente contínua (DC) e uma tensão maior de trabalho aumentam a eficiência da ionização do metal [14,26,71].

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 de rádio frequência (RF) 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 [26,71].

Os processos de deposição química (CVD – Chemical Vapour Deposition) são caracterizados pela existência de reações químicas heterogêneas na superfície do substrato, 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°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 [14,26,71].

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 [4,18]. 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 [34]) 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) [4,23,34].

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

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 11 [34], 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 ($75\%\text{N}_2 - 25\%\text{H}_2$). 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 MnAl_2O_4 (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 [34,47,73]. 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 % [34].

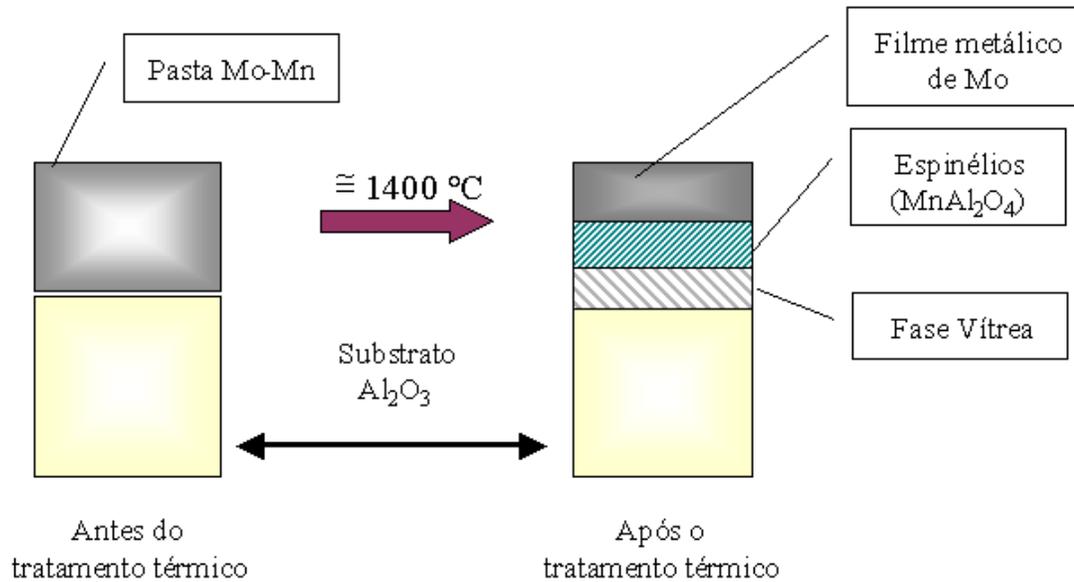


Figura 11 : Esquema do processo de metalização Mo-Mn.

Na técnica de metalização de Si_3N_4 com sais contendo Ti, uma mistura com NaCl-KCl e um composto a base de Ti, F e K é preparada e colocada em um forno com atmosfera de argônio à temperatura entre 700 e 1100°C. O Si_3N_4 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 [21,72]. Como desvantagens da técnica, está o fato de se metalizar toda a cerâmica, e não apenas a superfície 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, Índia), 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, a fim de se conseguir obter um filme metálico que possibilite a brasagem posterior, o que implica em elevado consumo de energia [22].

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 estudado e caracterizado para a metalização de peças de Al_2O_3 cilíndricas e planas, entretanto já foi testado preliminarmente também para zircônia, nitreto de silício e carboneto de silício [14].

As características da camada de reação formada dependem entre outros fatores da liga de adição, do tempo de brasagem e provavelmente da espessura do filme de Ti depositado. Um filme muito espesso pode resultar em uma camada de reação muito larga, assim como a formação de compostos intermetálicos na interface, fragilizando a união. O ideal é que o filme de titânio tenha uma espessura da ordem de algumas camadas atômicas [14].

2.5.1 Magnetron Sputtering

Neste processo um gás é ionizado através de uma fonte de corrente contínua ou rádio frequência e acelerado em direção a um alvo metálico (cátodo). O processo de bombardeamento causa o arrancamento de átomos do alvo, que são ionizados e acelerados em direção ao substrato a ser recoberto, condensando-se na forma de um filme fino. Elétrons secundários também são emitidos da superfície do alvo como resultado do bombardeamento de íons [74].

Fazendo uso do fato que um campo magnético paralelo à superfície limita a movimentação dos elétrons secundários à vizinhança do alvo, magnetos são arranjos de forma que um pólo é posicionado no eixo central do alvo e o outro pólo é formado por um anel de ímãs ao redor do lado externo. Capturando os elétrons desta forma aumenta-se a probabilidade de ocorrer uma colisão elétron-átomo. O aumento da eficiência de ionização forma um plasma denso na região do alvo (Figura 12) [74]. Isto, por sua vez, leva ao aumento do bombardeamento do alvo, aumentando a taxa de arrancamento dos átomos, e então uma maior deposição no substrato [71,74].

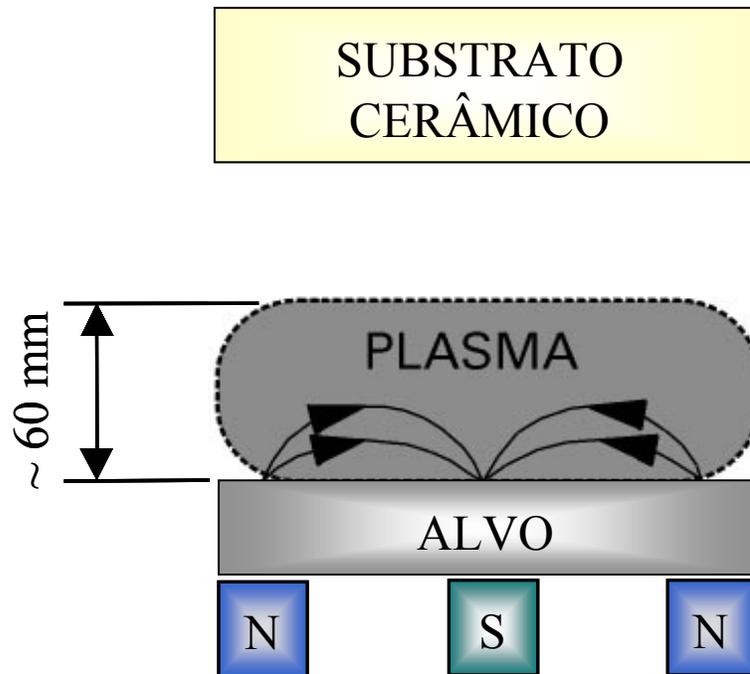


Figura 12: Representação esquemática do aprisionamento do plasma no magnetron sputtering.

2.5.2 Metalização Mecânica

O processo de metalização mecânica consiste em atritar o material metálico (Ti) com a superfície a ser revestida. 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 [14].

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, dentre as quais pode-se destacar [14]:

- 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.

A principal desvantagem deste processo é a dificuldade de se produzir filmes contínuos e controlar a espessura da camada metálica depositada se comparado a outras técnicas como por exemplo o magnetron sputtering. Esta característica é devido ao mecanismo de desgaste que ocorre entre a ferramenta de metal ativo e a superfície cerâmica [14].

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 [74]. 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. Porém, 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 [75].

O desgaste adesivo é entendido como a perda de matéria entre superfícies antagonistas devido à 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 à tensão de escoamento do material mais mole. Abaixo deste valor, a taxa de desgaste é proporcional à pressão aparente, e acima cresce rapidamente com a pressão aparente de contato tornando-se extremamente severo [14].

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 à tensão crítica para nucleação e propagação de trincas no material, sendo, portanto, um mecanismo característico dos materiais frágeis [14].

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. 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 [14].

Na Figura 13 é apresentada uma macrografia de uma região de filme de Ti depositado mecanicamente em Al_2O_3 . Nota-se que os defeitos estão distribuídos de forma homogênea e verificado por Nascimento que, para parâmetros otimizados de metalização, cerca de 80 % dos defeitos têm diâmetros equivalentes entre 10 μm e 23 μm ($7,89 \times 10^{-5} - 4,26 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$) e que 95,58 % de todos os defeitos têm diâmetros equivalentes inferiores a 50 μm ($1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$) [14].

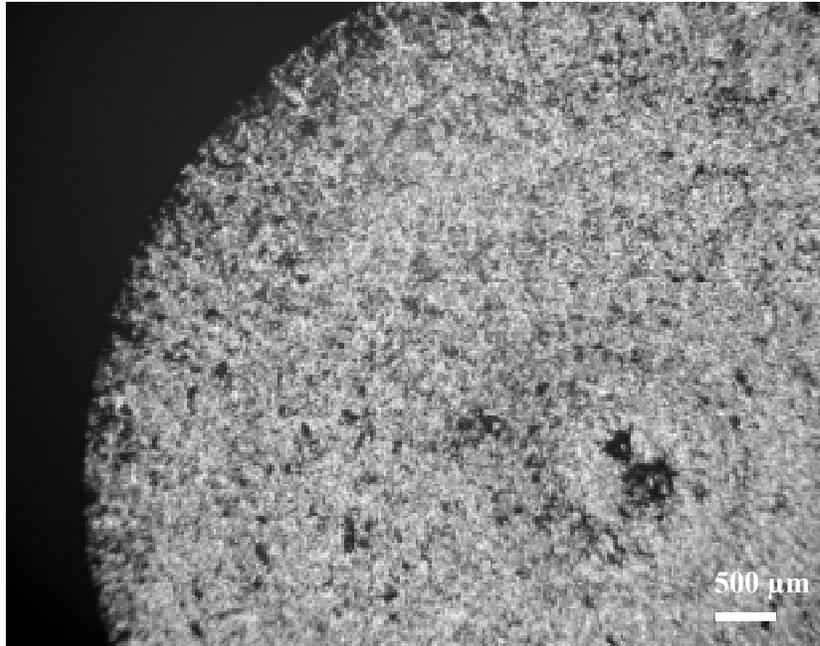


Figura 13: Macrografia do filme de Ti (60 s; Rotação do cone de Ti de 27.000 RPM; Rotação do torno de 800 RPM).

Experimentos comprovam que a presença de defeitos (desde que com diâmetro equivalente inferior a $50\mu\text{m}$) não impedem o molhamento de substratos de alumina. Estes filmes de Ti depositados mecanicamente por Nascimento apresentaram espessuras entre 2 e $7\mu\text{m}$. Devido à elevada espessura do recobrimento metálico foram observadas em certas condições camadas de precipitação muito espessas após a realização das brasagens [14].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para alcançar os objetivos do trabalho, uma série de experimentos foi planejada e executada de forma sequencial. Inicialmente foi reproduzido o processo de metalização mecânica da alumina segundo os parâmetros otimizados de Maribondo [14].

Também foram depositados filmes finos de titânio sobre o substrato cerâmico pela técnica de magnetron sputtering e na seqüência caracterizada a qualidade e espessura dos filmes depositados por ambos os métodos. Em seguida foram realizados os ensaios de molhamento, as brasagens e os testes de estanqueidade. A caracterização microestrutural foi estudada de forma a buscar as condições de tempo e temperatura mais adequadas para, então finalmente executar os ensaios mecânicos das uniões.

Todo o planejamento experimental foi concebido e executado com base nas informações tecnológicas disponíveis na literatura acerca dos parâmetros dos processos de metalização, assim como sobre a qualidade e eficiência dos filmes depositados e das uniões cerâmica/cerâmica e metal/cerâmica resultantes.

Do ponto de vista da execução, a dissertação pode ser dividida em três etapas:

- Metalização com titânio das superfícies cerâmicas através da metalização mecânica e por magnetron sputtering e caracterização dos filmes;
- Ensaio de molhabilidade, brasagens de juntas cerâmica/cerâmica e metal/cerâmica e ensaios de estanqueidade;
- Caracterização microestrutural e ensaios mecânicos das juntas.

3.1 MATERIAIS

Corpos de prova cilíndricos com 8,0 mm de diâmetro e 10,0 mm de comprimento com um teor de 99,7 % de Al_2O_3 (AlSint99,7 – W. Haldenwanger Technische Keramik GmbH & Co.) foram utilizados como componente cerâmico neste trabalho. As propriedades físicas e mecânicas da alumina empregada no trabalho, fornecidas pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades dos componentes cerâmicos.

<i>Características/Propriedades</i>	<i>Alsint99,7 – Cilindro</i>
Fabricante	W. Haldenwanger Technische Keramik GmbH & Co. KG Alemanha
Teor de Al ₂ O ₃ (%)	99,7
Teor de Alcalis (%)	0,05
Absorção de água (%)	≤ 0,2
Densidade – ρ (g/cm ³)	3,75 – 3,94
Mód. de elasticidade – E (GPa)	300-380
Coef. De Expansão Térmica – α (K ⁻¹)	8,6 x 10 ⁻⁶ (20°C – 1000°C)
Máx. temperatura de trabalho (°C)	1700
Condutividade Térmica - λ (W/m.K)	25 (20°C – 100°C)

O componente metálico da união foi a liga Fe-28%Ni-18%Co com um baixo coeficiente de expansão térmica (α), próximo do da alumina, minimizando assim os efeitos das tensões térmicas residuais. A liga foi produzida por moldagem de pós por injeção a partir de pós elementares de Fe, Ni e Co, ficando com densidades de aproximadamente 93 % da densidade teórica após a sinterização.

Na seqüência os componentes foram usinados, resultando em corpos de prova com duas geometrias distintas. A primeira para ensaios de estanqueidade e a segunda com as mesmas dimensões dos componentes cerâmicos.

A liga de adição utilizada foi o eutético Ag-Cu, produzida comercialmente na forma de lâmina pela Degussa (VH-780 - 72%Ag-28%Cu) com espessura de 0,05 mm e temperatura de fusão de 780°C. As metalizações foram realizadas através da deposição por atrito de uma ponteira cônica de titânio puro e através da técnica deposição de filmes finos por magnetron sputtering.

3.2 METALIZAÇÃO

Esta etapa teve como principal objetivo recobrir com Ti a superfícies dos corpos de prova a serem brasados. As metalizações foram realizadas por dois processos: metalização mecânica e metalização por magnetron sputtering. A caracterização dos filmes depositados foi realizada utilizando microscopia ótica.

3.2.1 Metalização Mecânica

A metalização por este processo foi realizada por um sistema montado em torno mecânico, conforme ilustrado na Figura 14. A peça a ser metalizada é fixa na placa do torno, que gira sob uma rotação conhecida. Uma barra de titânio usinada na forma de um cone é acoplada em uma retificadora manual de alta rotação e atritada contra a peça cerâmica, que fixa na placa do torno gira em sentido anti-horário em relação ao operador.

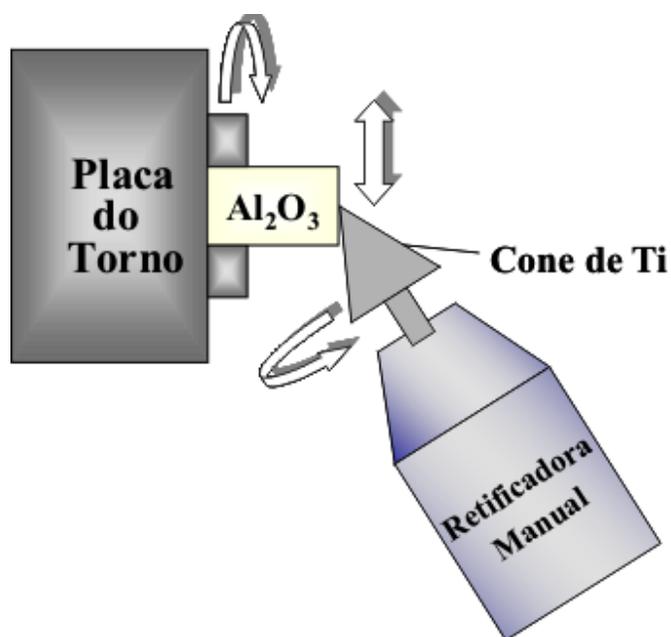


Figura 14: Representação esquemática do sistema de metalização em torno mecânico.

Durante o contato entre a superfície do sólido de revolução e a ponteira de titânio, o movimento relativo, assim como a força de atrito provoca o desgaste do elemento ativo e a sua deposição na superfície do substrato cerâmico.

A geometria da ferramenta de titânio (Figura 15) foi definida de forma que o seu contato com a superfície cerâmica ocorresse através da menor área possível, com o objetivo de tentar reduzir o tamanho dos defeitos do filme metálico através da maximização do contato do Ti na superfície da Al_2O_3 e minimizar o efeito dos erros geométricos e de posicionamento

da cerâmica. As ponteiras de metalização foram constantemente substituídas e/ou usinadas, sempre que era visível o desgaste ou variação de sua geometria.

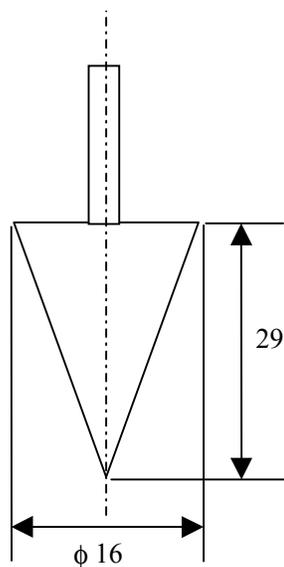


Figura 15: Ferramenta de metalização.

Na Tabela 6 estão os valores dos parâmetros de velocidade e tempo de metalização utilizados nas metalizações mecânicas dos substratos cerâmicos. Estes níveis foram selecionados por apresentarem as melhores características dos filmes de Ti depositados mecanicamente em Al_2O_3 segundo Nascimento [14].

Tabela 6: Parâmetros de velocidade e tempo de metalização utilizados

Rotação da Ferramenta de Ti (RPM)	Rotação da Cerâmica (RPM)	Tempo de Metalização (s)
33.000	1400	~ 60

Após a metalização da cerâmica com o metal ativo os filmes obtidos foram avaliados qualitativamente através de microscopia ótica. A eficiência dos filmes foi avaliada através de ensaio qualitativo de molhamento, no qual observou-se, após o ciclo térmico, o espalhamento ou não da liga de adição no substrato cerâmico metalizado.

3.2.2 Metalização por Magnetron Sputtering

Para produção de filmes relativamente mais finos na superfície dos substratos cerâmicos de alumina foi utilizado um reator a plasma de magnetron sputtering (Figura 16), cedido gentilmente pela UDESC/Joinville através dos professores Joel René Louis Muzart e Luís César Fontana.



Figura 16: Reator a plasma de Magnetron Sputtering.

Os parâmetros de deposição dos filmes de metal ativo por magnetron sputtering na superfície dos componentes cerâmicos são mostrados na Tabela 7. Estes valores foram baseados na experiência do operador do equipamento, com o intuito de realizar deposições de filmes de Ti com espessura de aproximadamente $1,0 \mu\text{m}$ em corpos de prova de Al_2O_3 .

Tabela 7: Parâmetros de deposição dos filmes de Ti por magnetron sputtering.

Fluxo de Argônio (cm³/min)	Pressão (Pa)	Temperatura (°C)
3,56	0,4	250
Tensão de Descarga (V)	Corrente de Descarga (A)	Tempo de Deposição (min)
500	1,0	4,0

Assim como para a metalização mecânica, após a metalização da cerâmica com o metal ativo os filmes obtidos foram avaliados qualitativamente através de microscopia ótica e a eficiência dos filmes foi avaliada através de ensaio qualitativo de molhamento.

3.3 ENSAIOS DE MOLHAMENTO

Para a execução dos ensaios de molhamento e das brasagens foi utilizado um forno resistivo de alto-vácuo fabricado pela Gero, equipado com bomba de vácuo turbo molecular e temperatura máxima de trabalho de 2200°C.

Os ensaios de molhamento foram realizados para, além de avaliar qualitativamente os filmes obtidos tanto pela metalização mecânica quanto para por magnetron sputtering, determinar os limites dos parâmetros de brasagem: temperatura e tempo mais apropriados, e a verificação de ocorrência ou não de oxidação nos filmes metálicos.

No ensaio de molhamento em alto-vácuo sempre abaixo de $3,0 \times 10^{-3}$ Pa ($3,0 \times 10^{-5}$ mbar), 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.

Os corpos de prova de alumina tinham geometria cilíndrica com altura de 10 mm e diâmetro de 8,0 mm. A lâmina de liga de adição eutética Ag-Cu com 0,05 mm de espessura era cortada em forma circular de mesmo diâmetro e então posicionada acima deste cilindro.

O ciclo térmico empregado para o estudo da molhabilidade consistiu de dois patamares de temperatura, como pode ser visto na Figura 17. O primeiro, a 750°C por 15 minutos, teve o objetivo de homogeneizar a temperatura das amostras. O segundo patamar foi

executado na temperatura de molhabilidade desejada (entre 820°C e 910°C), por tempos entre 7 e 20 minutos.

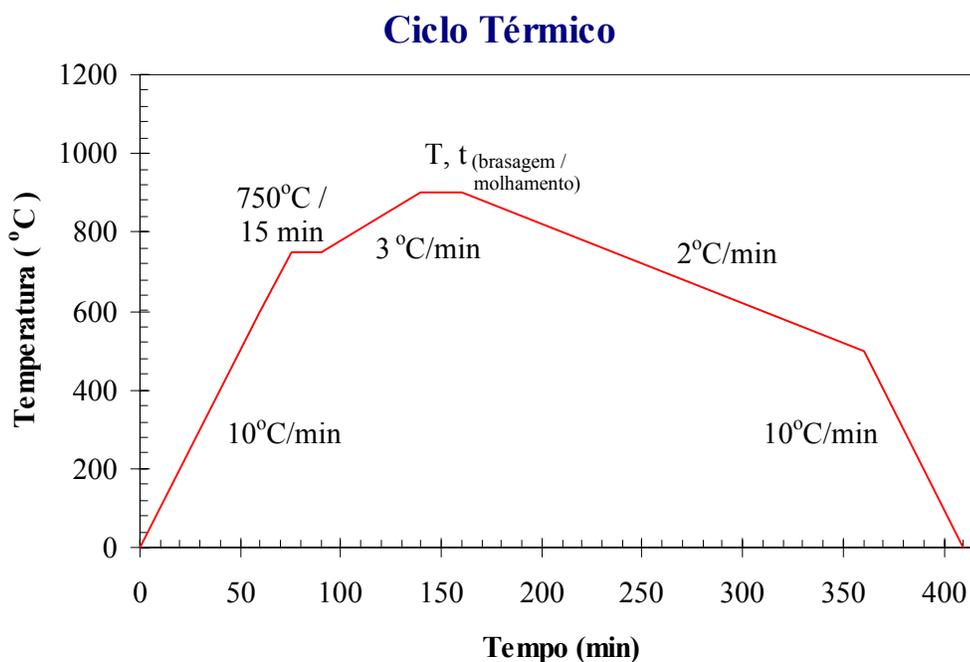


Figura 17: Ciclo térmico dos ensaios de molhamento e de brasagem.

3.4 BRASAGEM

Os corpos de prova de uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica foram projetados de modo a possibilitar a caracterização microestrutural, ensaios mecânicos e testes de estanqueidade das uniões.

Dispositivos de brasagem (Figura 18) 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 uniões fora das especificações de projeto.



Figura 18: Dispositivo de brasagem.

Antes da brasagem os componentes foram imersos em acetona e limpos em equipamento de ultra-som. As brasagens foram conduzidas em forno resistivo de alto-vácuo (Figura 19), que durante todo o processo foi mantido abaixo de $3,0 \times 10^{-3}$ Pa. O ciclo térmico de brasagem, assim como para o ensaio de molhamento, consistiu de um patamar de homogeneização seguido de um patamar de brasagem, conforme é apresentado no gráfico da Figura 17.



Figura 19: Forno resistivo à vácuo Gero.

3.4.1 Brasagens de juntas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$

Para a brasagem das juntas metal/cerâmica foram utilizadas duas configurações de corpos de prova, sendo um para os testes de estanqueidade e um segundo tipo para caracterização microestrutural das uniões e ensaios de resistência mecânica (Figura 20). Os ensaios de estanqueidade com gás hélio foram conduzidos através do furo central do componente metálico dos corpos de prova brasados a $820^\circ\text{C}/7\text{min}$.

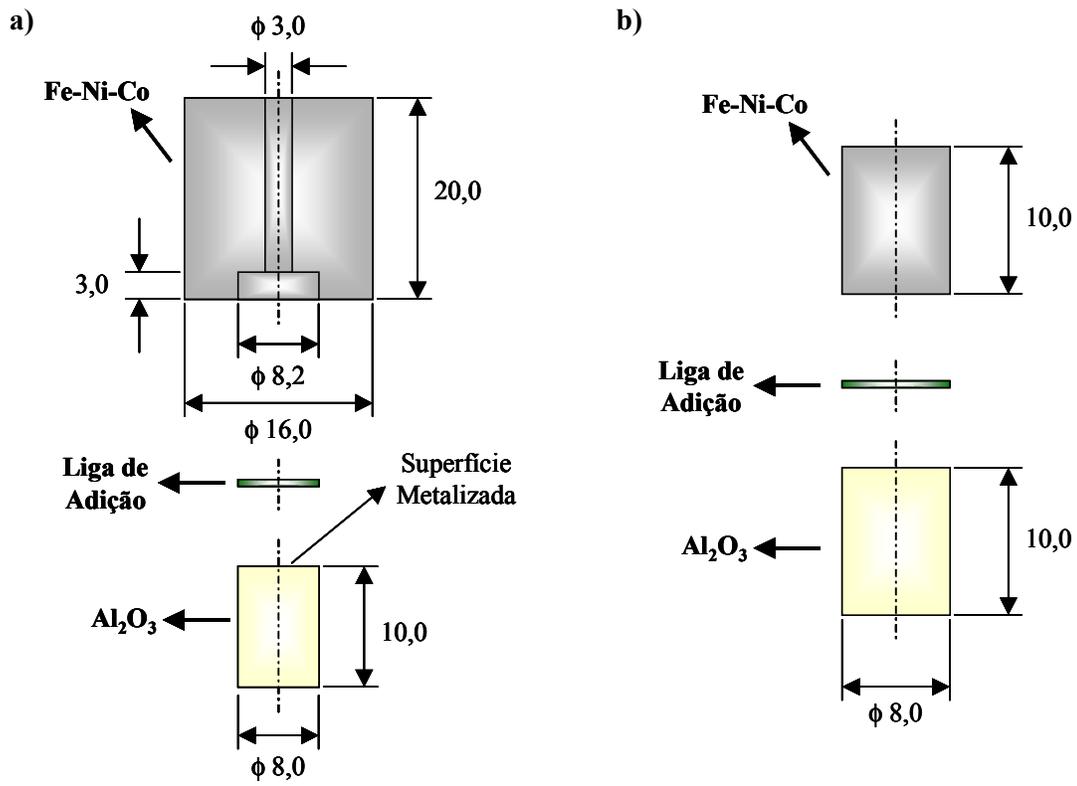


Figura 20: Desenho do corpo de prova para: a) ensaio de estanqueidade e b) de resistência mecânica.

Na Tabela 8 são apresentadas os parâmetros de brasagem para as uniões metal/cerâmica, bem como o tipo de revestimento aplicado na superfície cerâmica.

Tabela 8: Quadro geral de experimentos para as uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$.

		Al_2O_3 (Metalizada)					
		Magnetron Sputtering			Mecânica		
		820° C	860° C	910° C	820° C	860° C	910° C
Fe-Ni-Co	07 min	✓	✓	-	✓	✓	-
	14 min	✓	✓	-	✓	✓	-
	20 min	✓	✓	✓	✓	✓	✓

3.4.2 Brasagens de juntas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para a brasagem das uniões cerâmica/cerâmica apenas uma única configuração de corpos de prova foi desenhada, uma vez que não foram realizados testes de estanqueidade para estas juntas. Para cada corpo de prova brasado, utilizava-se um par de cilindros de alumina com 8,0 mm de diâmetro e com 10,0 mm de comprimento, conforme a ilustração da Figura 21.

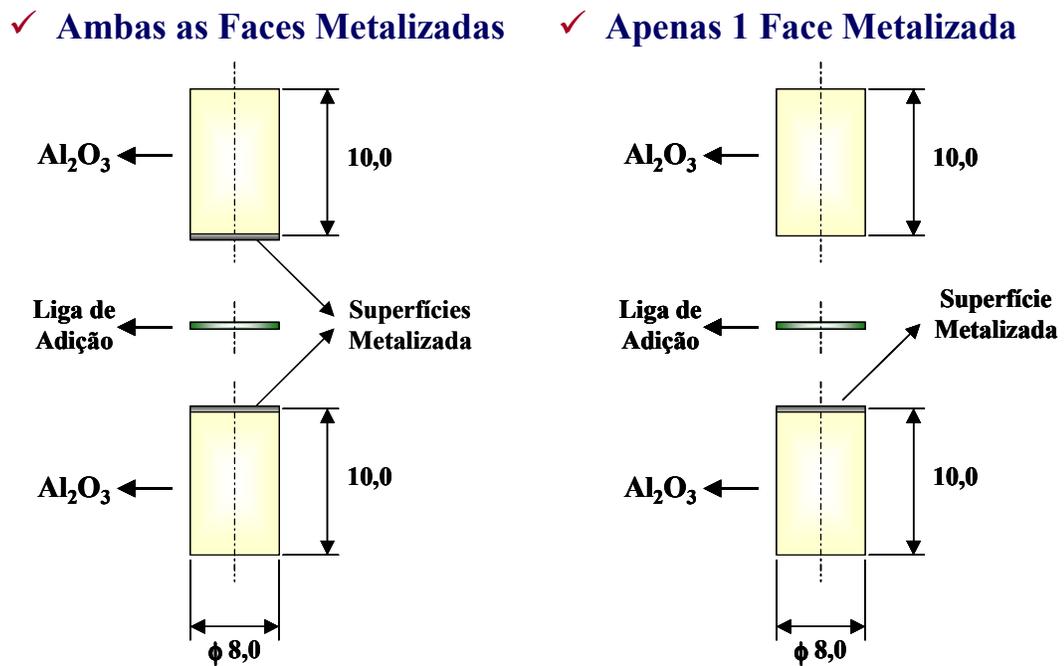


Figura 21: Desenho esquemático do corpo de prova das uniões Al₂O₃/AlO₃.

Na Tabela 9 são apresentadas as condições de brasagem para as uniões cerâmica/cerâmica e a técnica de revestimento utilizada. Deve-se atentar para o fato que em alguns casos apenas um destes cilindros era metalizado, ou por metalização mecânica ou por magnetron sputtering, assim apenas uma das faces da junta possuía filme de metal ativo.

Tabela 9: Quadro geral de experimentos para as uniões Al_2O_3/Al_2O_3 .

Metalização Mecânica			Al_2O_3 (Metalizada)			Magnetron Sputtering	Al_2O_3 (Metalizada)				
			820° C	860° C	910° C		820° C	860° C	910° C		
Al_2O_3	Metalizada	07 min	✓	✓	-	Al_2O_3	Metalizada	07 min	✓	✓	-
		14 min	✓	✓	-			14 min	✓	✓	-
		20 min	✓	✓	✓			20 min	✓	✓	✓
	Não Metalizada	07 min	✓	✓	-		Não Metalizada	07 min	✓	✓	-
		14 min	✓	✓	-			14 min	✓	✓	-
		20 min	✓	✓	✓			20 min	✓	✓	✓

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS UNIÕES

A microestrutura das uniões metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica foi caracterizada por meio de um microscópio ótico, equipado com sistema de aquisição digital de imagens, um estereoscópio e através de microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30).

Para preparação metalográfica, as amostras foram cortadas com um disco de cobre adiamantado, embutidas com resina de cura a frio, lixadas com lixas de SiC, seguindo a seqüência 220, 320, 500, 800, 1200 e polidas com pastas de diamante (6 μ m, 1 μ m).

As análises químicas foram realizadas utilizando espectrometria de energia dispersiva de raios X para a identificação e a quantificação dos elementos constituintes da microestrutura da interface das uniões. Os valores das composições químicas citadas são sempre em % peso.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A qualidade e espessura dos filmes depositados no substrato cerâmico foram caracterizadas por microscopia ótica. O parâmetro adotado para medir o tamanho dos defeitos

nos filmes metálicos depositados sobre a cerâmica foi o diâmetro equivalente (D_{eq}), ou seja, o diâmetro de um círculo cuja área é igual à área A do defeito avaliado, conforme mostrado na equação 5.

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{4.A}{\pi}} \quad \text{equação 5}$$

Para avaliar as espessuras dos filmes metálicos depositados, após a metalização as amostras foram cuidadosamente cortadas transversalmente em relação ao filme, sendo na seqüência embutidas e preparadas metalograficamente. A técnica de preparação das amostras utilizada foi especialmente desenvolvida para evitar o arrancamento do filme e minimizar a sua alteração pelo procedimento de preparação.

Como existem defeitos nos filmes depositados, tanto pela metalização mecânica como por magnetron sputtering, para a caracterização da espessura as medições ocorreram apenas onde havia a presença do metal ativo depositado.

3.7 ENSAIOS MECÂNICOS

As resistências mecânicas das uniões foram medidas utilizando o ensaio de flexão em três pontos, utilizando uma máquina universal de ensaios MTS. Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente (20°C) e com velocidade de avanço do pistão atuador de 0,5 mm/min. Na Figura 22 é apresentado o desenho esquemático com a configuração do dispositivo de ensaio de flexão utilizado.

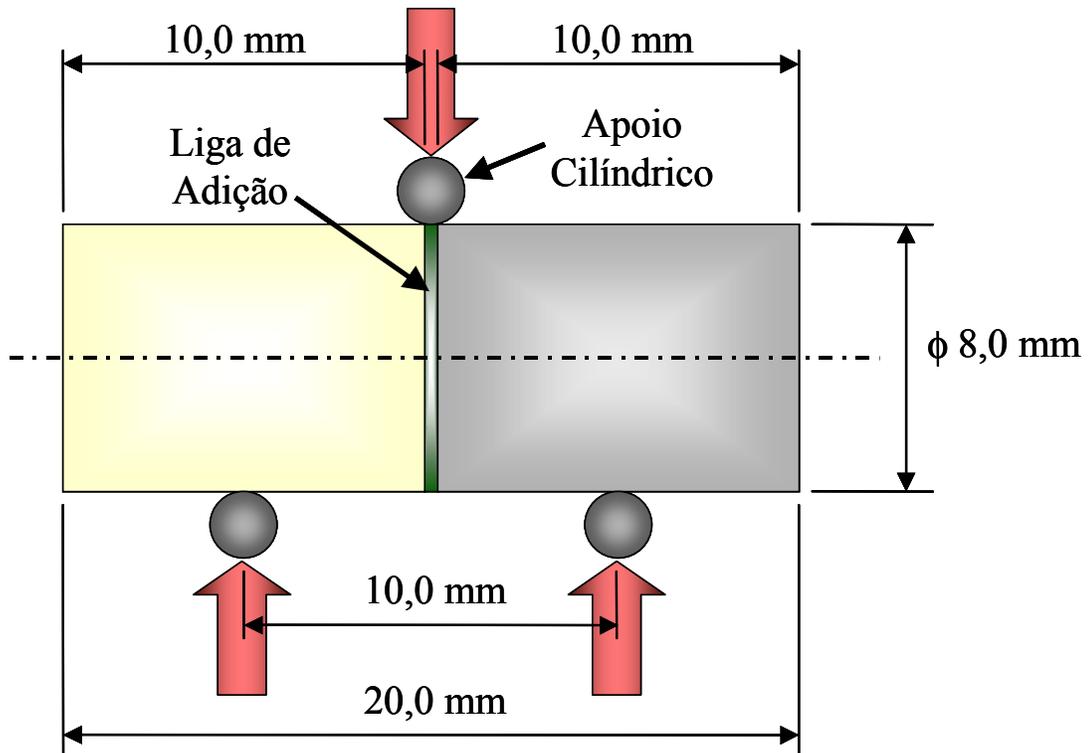


Figura 22: Desenho esquemático do dispositivo de ensaio de flexão em 3 pontos.

Seguindo os resultados obtidos pela caracterização microestrutural, foram ensaiadas mecanicamente as amostras brasadas em temperatura de 820°C e 860°C por tempo de 14 min, conforme o quadro da Tabela 10. Em cada uma das condições estudadas foram testados 05 corpos de prova.

Tabela 10: Quadro geral de amostras ensaiadas mecanicamente.

		Al_2O_3 (Metalizada)			
		Mecânica		Magnetron Sputtering	
		820° C	860° C	820° C	860° C
Tempo = 14 min	Al_2O_3 (Não-metalizada)	✓	✓	-	-
	Al_2O_3 (Metalizada)	✓	✓	✓	-
	Fe-Ni-Co	✓	✓	-	-

O teste de estanqueidade foi realizado com detector de vazamento de hélio, modelo VL200 da Leybold, em uniões Al_2O_3 /Fe-Ni-Co brasados a 820°C por 07 min. O detector fica acoplado ao objeto de ensaio (corpo de prova), que fica sob vácuo, e o He é lançado com pistola no lado exterior das uniões.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE E ESPESSURA DOS FILMES DEPOSITADOS

A deposição de titânio por metalização mecânica e por magnetron sputtering nas superfícies cerâmicas, de acordo com os parâmetros escolhidos, conferiram características bem distintas ao filme metálico, como pode ser observado na Figura 23.

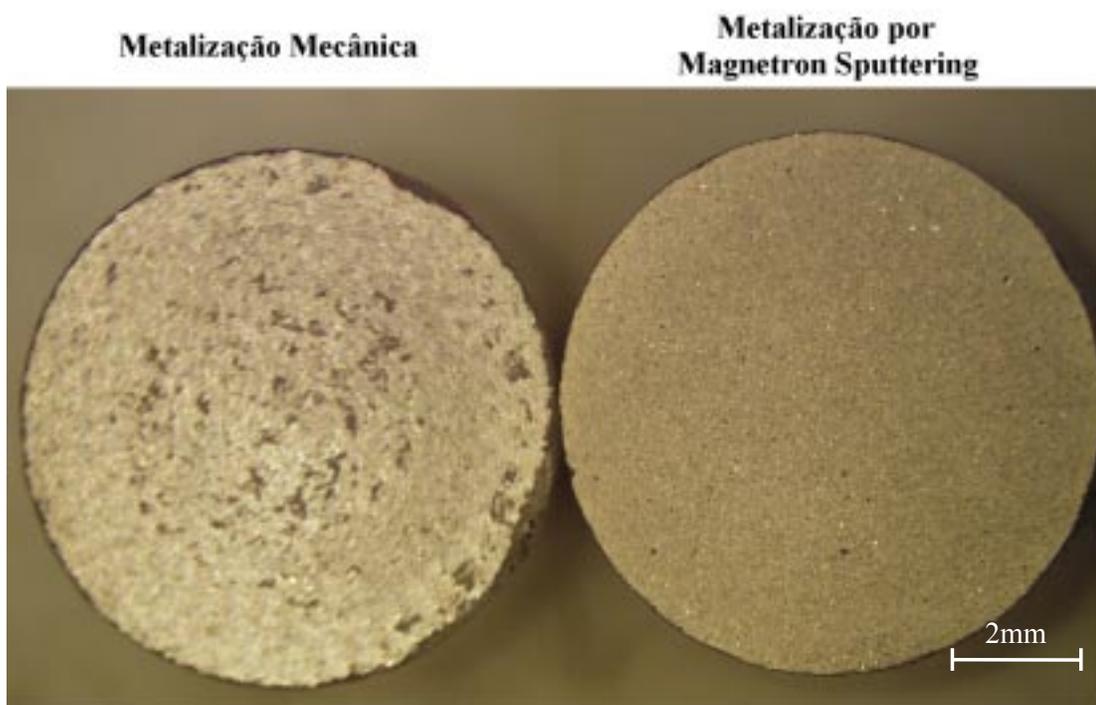


Figura 23: Visão geral de amostras de alumina metalizada mecanicamente e por magnetron sputtering.

Na metalização mecânica os filmes de titânio apresentam defeitos de maior tamanho e em maior quantidade do que os obtidos através da metalização por magnetron sputtering. A maioria dos defeitos medidos em superfícies metalizadas mecanicamente (Figura 24-a) alcançou no máximo diâmetro equivalente igual a $50\mu\text{m}$ ($1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$), concordando com os resultados obtidos por Nascimento [14] em que mais de 95 % dos defeitos obtidos eram inferiores a este valor. Para os filmes obtidos através de metalização por magnetron

sputtering, a maior parte dos defeitos atingiu diâmetro equivalente máximo de 5 μm , como pode ser visto na Figura 24-b.

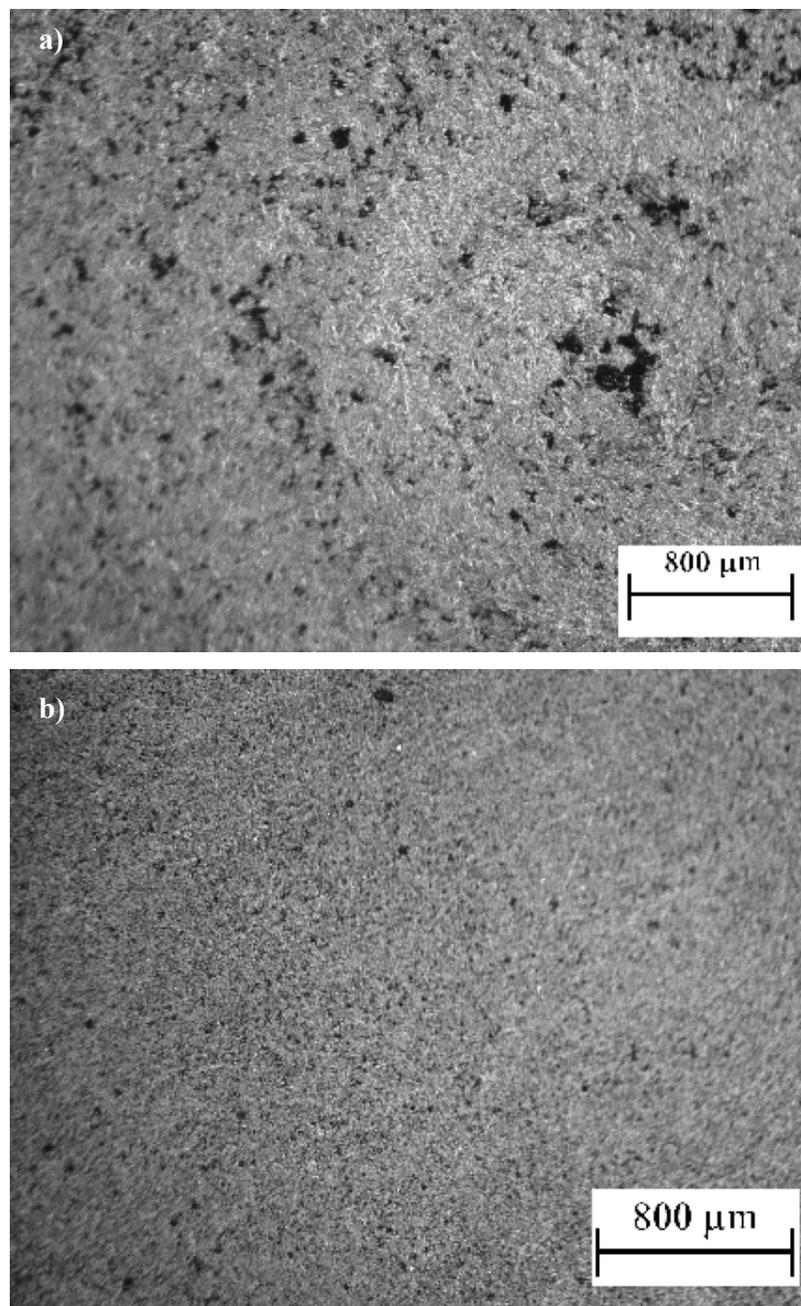


Figura 24: Defeitos no filme de Ti obtido por: a) metalização mecânica; b) magnetron sputtering (microscopia ótica).

Pela técnica da metalização mecânica (Figura 25-a), as espessuras dos filmes variaram de $2\mu\text{m}$ até $7\mu\text{m}$, enquanto para a metalização por magnetron sputtering (Figura 25-b) os filmes tiveram espessuras variando de $0,7\mu\text{m}$ até $1,3\mu\text{m}$.

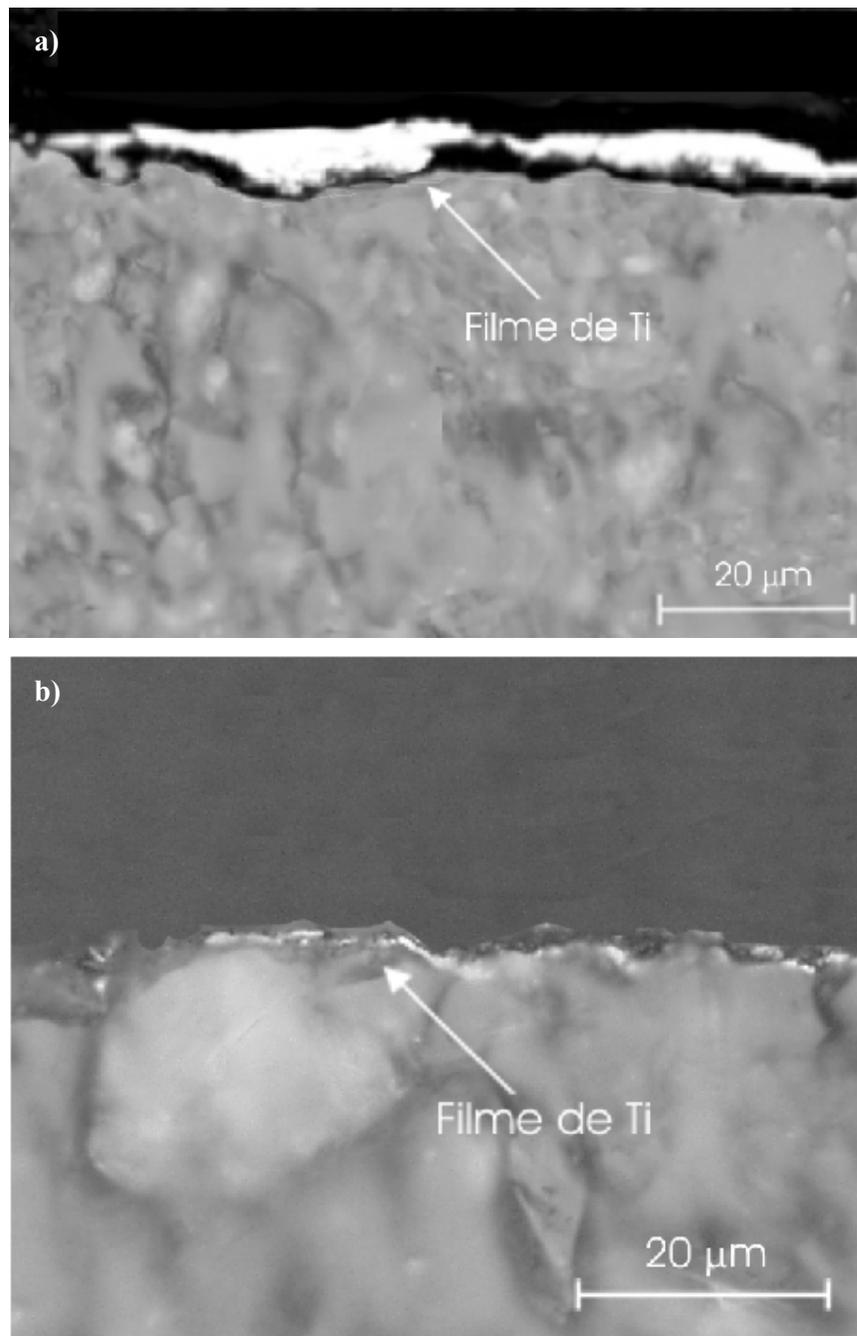


Figura 25: Espessura do filme de Ti obtido através de: a) metalização mecânica; b) magnetron sputtering (microscopia ótica).

A grande variação na espessura do filme de titânio depositado mecanicamente pode ser atribuída a rugosidade da superfície cerâmica. Como pode ser visto na Figura 25-a, as regiões mais espessas do filme acompanham os vales e as mais finas os picos. Já para a metalização por magnetron sputtering, a espessura do filme não é influenciada pela rugosidade, sendo que este é bem mais homogêneo e acompanha as irregularidades da superfície.

O filme produzido pela metalização mecânica mostrado na Figura 25-a apresenta aparentemente uma baixa aderência à superfície cerâmica, porém o destacamento do filme pode ter ocorrido durante a preparação metalográfica da amostra, apesar de todo o cuidado tomado.

Teoricamente a presença de apenas uma camada atômica de metal ativo, desde que sobre toda superfície cerâmica, seria suficiente para o molhamento da alumina pelo metal de adição [14], e devido à pequena quantidade de titânio seria formada muito pouca ou nenhuma fase intermetálica. Desta forma as características conferidas pela metalização por magnetron sputtering apresentam teoricamente características mais vantajosas para a brasagem que a metalização mecânica. Porém do ponto de vista econômico, o processo de metalização mecânica envolve equipamentos e operações muito mais simples e tempo de processo reduzido, com isto os custos são baixos comparativamente aos demais processos conhecidos.

5. AVALIAÇÃO DO MOLHAMENTO DA Al_2O_3 PELA LIGA DE ADIÇÃO VH-780

A avaliação do molhamento dos filmes com a liga de adição VH-780 (Ag-28%Cu) foi realizada de forma qualitativa visando inicialmente obter uma faixa de temperatura a ser estudada na etapa subsequente de brasagem, assim como a complementação da caracterização da qualidade dos filmes depositados tanto para a metalização mecânica quanto para metalização por magnetron sputtering.

Pode-se afirmar que em todas as condições estudadas foi observado o molhamento do substrato cerâmico revestido com o filme de titânio pela liga de adição. Independentemente do tempo e da temperatura utilizada no ensaio, não foi possível detectar visualmente diferenças entre os molhamentos obtidos sobre os filmes depositados pelas técnicas de metalização mecânica e por magnetron sputtering.

Na Figura 26 são apresentadas as fotos do substrato cerâmico metalizado mecanicamente após o ensaio de molhamento realizado a $820^{\circ}C$ por 07 min, onde verifica-se o espalhamento completo da liga de adição sobre o filme depositado e um ângulo de contato (θ) próximo de zero. Para todas as demais condições foi verificado um molhamento semelhante, indicando que as faixas de temperatura ($820 - 910^{\circ}C$) e tempo (07 min – 20 min) estudadas no ensaio de molhamento são adequadas para a realização das brasagens.

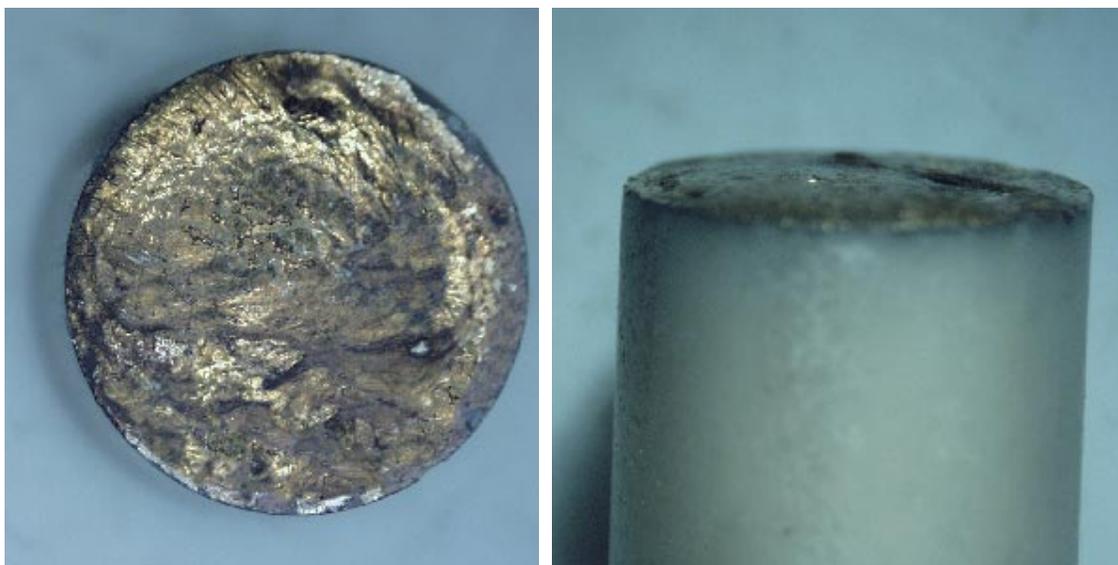


Figura 26: Molhamento com a liga VH-780 sobre Al_2O_3 metalizada mecanicamente.

Este resultado indicou que, apesar do aquecimento, durante a metalização mecânica o filme de Ti metálico não oxida a ponto de impedir o molhamento e, conseqüentemente, a posterior brasagem. Segundo análises de difratometria de raios-x realizadas por Maribondo [14] em superfícies de alumina metalizadas mecanicamente só é constatada a presença de titânio hexagonal e de nenhum óxido.

Para uma comparação são apresentadas na Figura 26 as fotos da condição de não molhamento do substrato cerâmico após o ensaio, em que a liga de adição não consegue se espalhar sobre a cerâmica e apresenta um ângulo de contato elevado.



Figura 27: Condição de não-molhamento da liga VH-780 sobre Al_2O_3 .

6. AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS UNIÕES BRASADAS

As juntas metal/cerâmica e cerâmica/cerâmica brasadas foram caracterizadas visando o entendimento da influência da qualidade e espessura de revestimento de metal ativo, do tempo e da temperatura de brasagem na microestrutura da interface da união.

Do ponto de vista macroestutural, as uniões apresentaram bom aspecto visual e boa aderência entre a liga de adição e os componentes metálicos e cerâmicos em todas as condições de brasagem analisadas, não sendo observada a presença de trincas, porosidade significativa e/ou defeitos na interface.

Os testes de estanqueidade nos corpos de prova de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ brasados a 820°C por 07 min indicaram que as juntas são tecnicamente estanques, com taxa de vazamento inferior a $4,0 \times 10^{-9}$ mbar.l/s.

6.1 EFEITO DO TEMPO E TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA DE UNIÕES $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Inicialmente serão apresentados os resultados e as discussões em relação à influência do tempo e temperatura para configuração em que a metalização, tanto mecânica quanto por magnetron sputtering, ocorreu em apenas uma das faces da união. Na sequência serão mostrados resultados da brasagem em amostras em que ambas as superfícies a serem unidas sofreram metalização pelas duas técnicas.

6.1.1 Uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas mecanicamente em apenas uma das faces

Na superfície cerâmica em que foi originalmente depositado o titânio encontram-se a camada de reação e a zona de precipitação. A zona de precipitação é formada por diversos elementos, sendo composta por Ag e Cu provenientes da liga de adição, Al da dissociação da alumina pelo titânio e do próprio Ti. Esta zona está localizada entre a zona de reação e o microconstituente eutético, como pode ser visto na Figura 28.

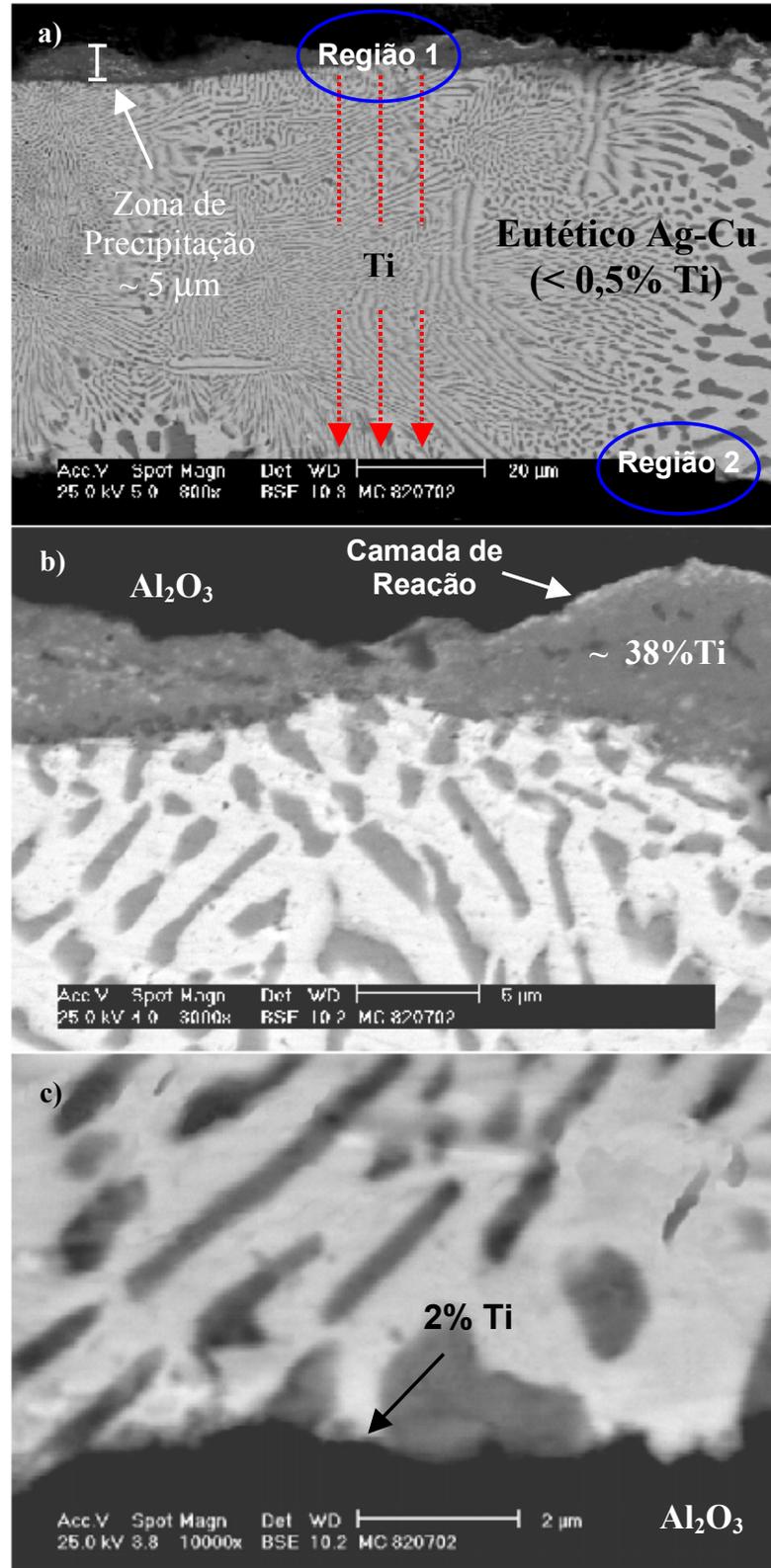


Figura 28: a) União Al₂O₃/Al₂O₃ metalizada mecanicamente brasada a 820°C/07 min; b) Detalhe da região 1 - face metalizada da união; c) Detalhe região 2 - face não metalizada da união.

Nas juntas brasadas a 820°C/07min a composição química da zona de precipitação é constituída por aproximadamente 46%Cu-38%Ti-13%Ag, além de Al e O fechando o balanço estequiométrico. Nesta condição não é observada uma grande interação entre os elementos provenientes da liga de adição (Ag e Cu) e da cerâmica (Al) na zona de precipitação no lado metalizado da união. Isto fica evidenciado pela elevada concentração de titânio, cerca de 38 %, na zona de precipitação, mostrado em detalhe na Figura 28-b.

Mesmo nessa amostra brasada em temperatura mais baixa e tempo menor, já é possível observar o início da formação da camada de reação e presença de alguns precipitados junto à face não metalizada, revelada indiretamente pela presença de aproximadamente 2 % de titânio para este ciclo térmico (Figura 28-c).

Na zona central da folga (região eutética Ag-Cu) a presença de titânio é muito pequena, menor que 0,5 % (Figura 28-a). Isto indica que o Ti difunde-se através da liga Ag-Cu e enriquece a zona da interface oposta, onde reage com a alumina.

Já para as juntas brasadas a 860°C por 07 minutos, a zona de precipitação no lado metalizado da união, mostrada na Figura 29-b, é composta por cerca de 48%Ag-29%Cu-20%Ti e 3%(Al,O). A menor concentração de titânio encontrada nesta região para este caso revela uma maior reatividade dos elementos se comparada à amostra anterior.

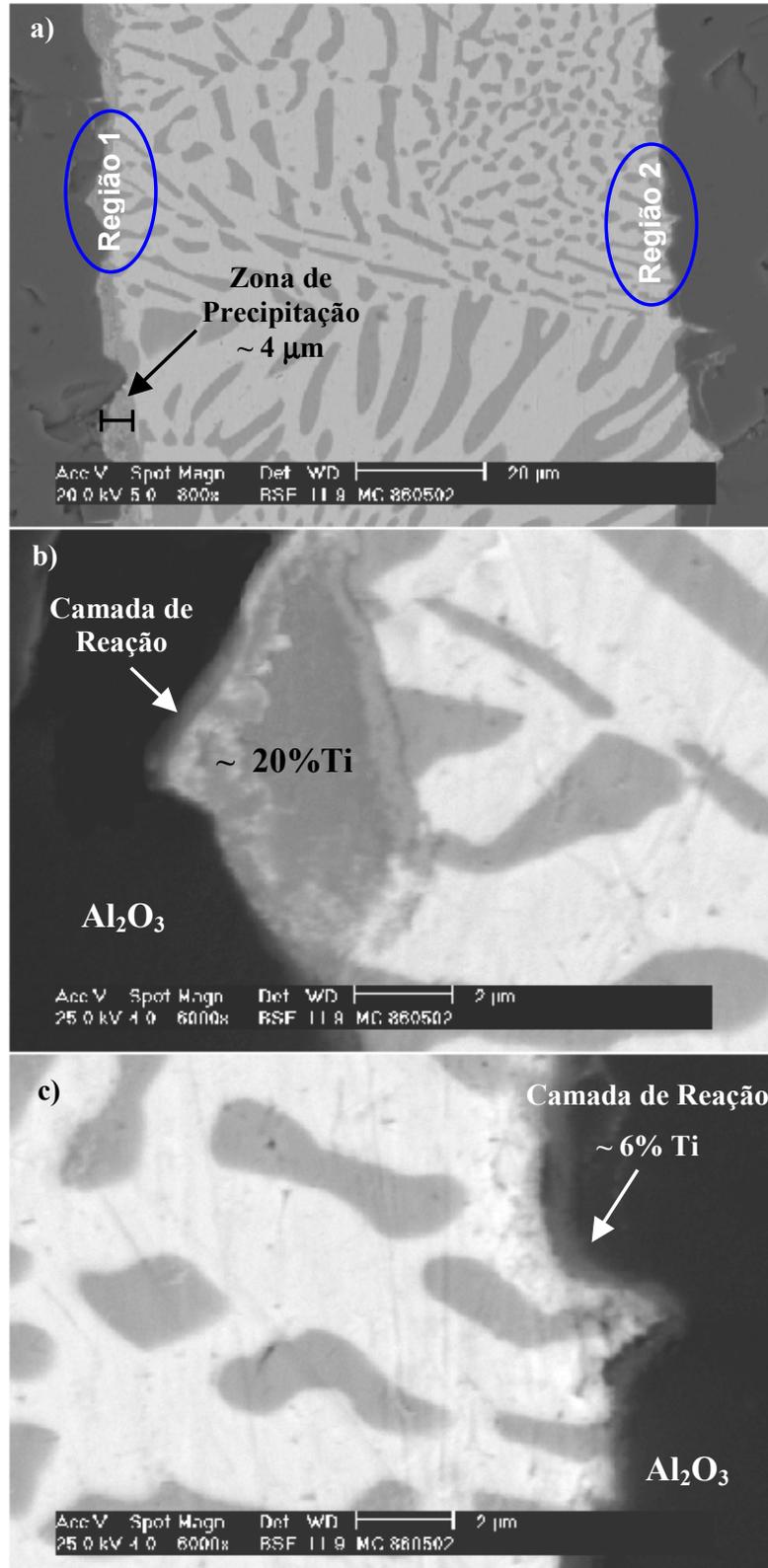


Figura 29: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min; b) Detalhe da região 1 - face metalizada da união; c) Detalhe região 2 - face não metalizada da união.

Além disso a camada de reação torna-se mais visível quando brasada a temperatura mais elevada, tanto para a região com face metalizada (Figura 29-b) quanto para a região não metalizada da união (Figura 29-c), em que a concentração de Ti é de aproximadamente 6%. Porém apesar de a temperatura fornecer uma maior energia para a difusão do titânio e facilitar a formação da camada de reação, ainda assim não é formada uma zona de precipitação espessa nas proximidades da face não metalizada da junta.

Nas amostras de uniões brasadas a 860°C por 20 minutos, a concentração de metal ativo encontrada na zona de precipitação no lado metalizado da união, que pode ser vista em detalhe na Figura 30-b, é ainda menor. Esta região é composta por aproximadamente 80%Ag-10%Cu-8%Ti e 2%(Al,O). A camada de reação na face metalizada da cerâmica mostra-se semelhante à encontrada na amostra brasada na condição de 860°C/07 min tanto em sua espessura como em sua continuidade.

A camada de reação da região próxima a face não metalizada da junta brasada a 860°C/20 min (Figura 30-c) tem uma concentração de titânio de 7 % de sua composição em peso, consideravelmente maior se comparado a de amostras brasadas a temperatura de 820°C/07 min (Figura 28-c), que possui apenas 2 %, dado que o titânio tem mais tempo para se difundir e com a maior temperatura o faz mais rapidamente. Porém se comparada à amostra brasada a 860°C/07 min é verificado apenas um discreto aumento na quantidade de metal ativo de 1 %, que não pode ser considerado tão relevante.

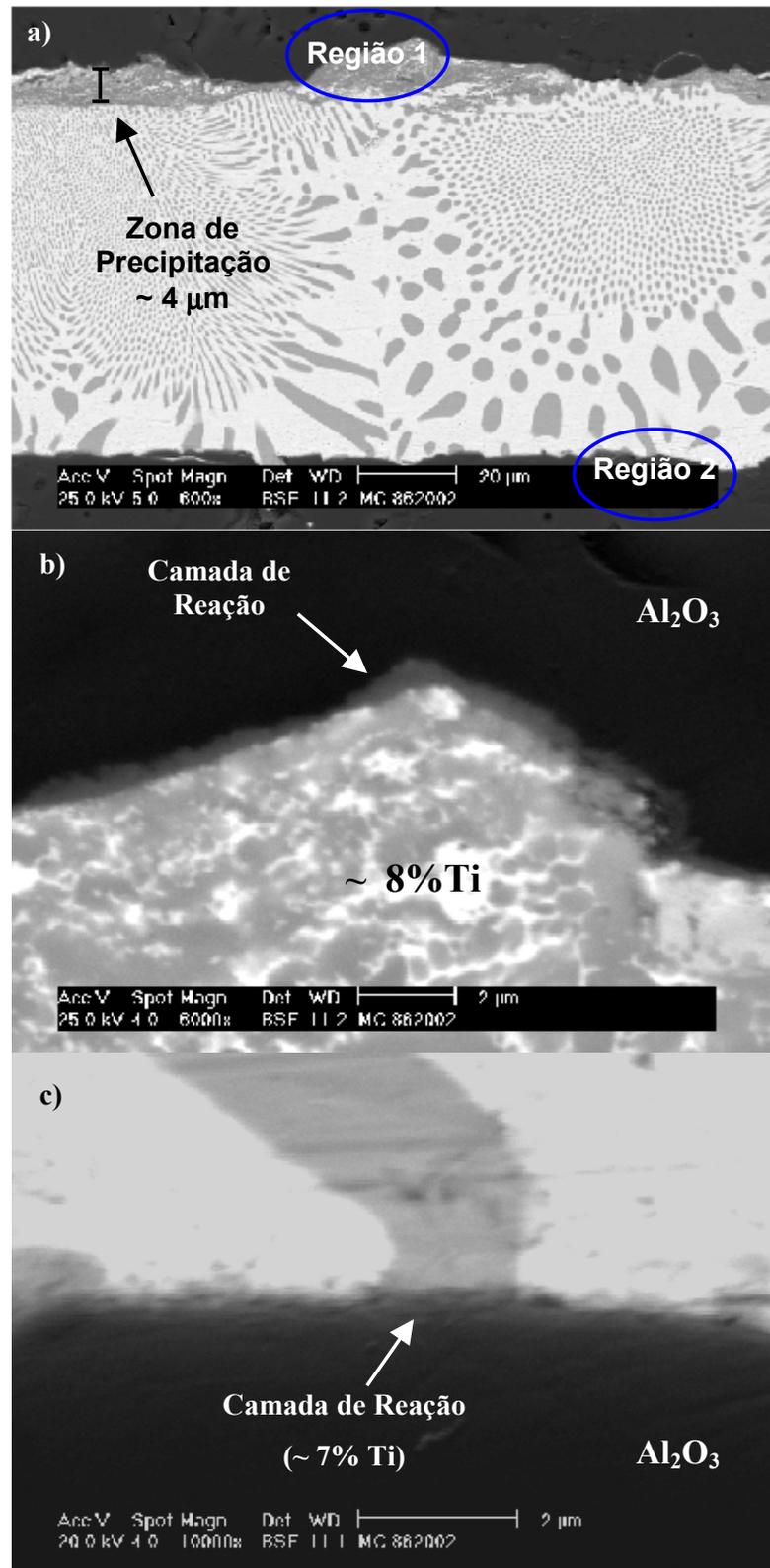


Figura 30: a) União Al₂O₃/Al₂O₃ metalizada mecanicamente brasada a 860°C/20 min; b) Detalhe da região 1 - face metalizada da união; c) Detalhe da região 2 - face não metalizada da união.

Na Figura 31 é mostrada uma vista geral da interface de união de um corpo de prova $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizado mecanicamente em apenas uma das faces brasado a $910^\circ\text{C}/20$ min. Nela é visível uma grande porosidade, causada pela temperatura excessiva. A composição da zona de precipitação não difere significativamente da amostra brasada a 860°C por 20 minutos.

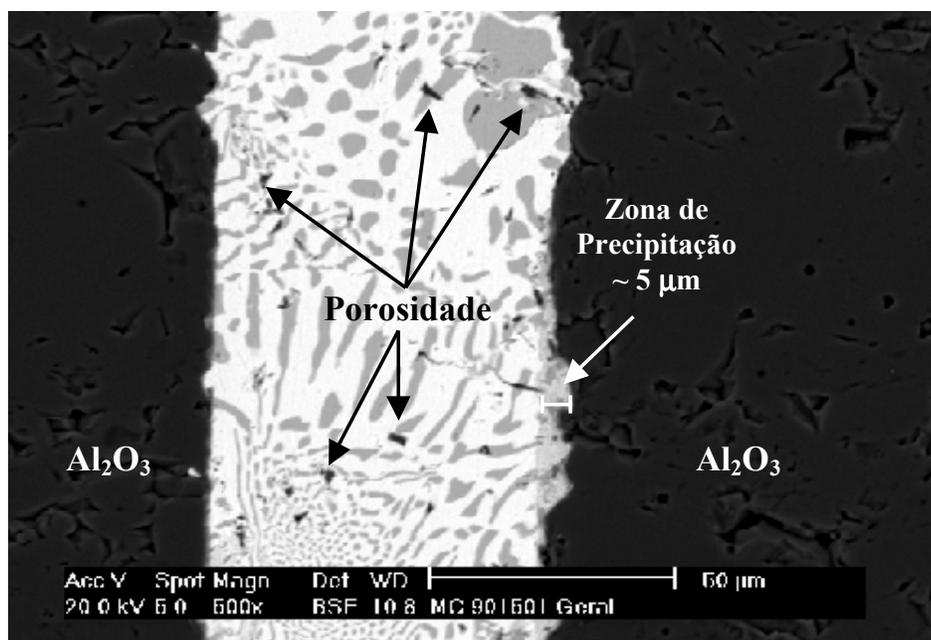


Figura 31: União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente em uma das faces brasada a $910^\circ\text{C}/20$ min.

6.1.2 Uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas por magnetron sputtering em apenas uma das faces

No caso da união $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada por magnetron sputtering, mesmo quando brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min, ainda é possível identificar visualmente a camada de reação, apesar da pequena quantidade de Ti disponível, e neste caso também não é possível identificar claramente uma zona de precipitação (Figura 32-b).

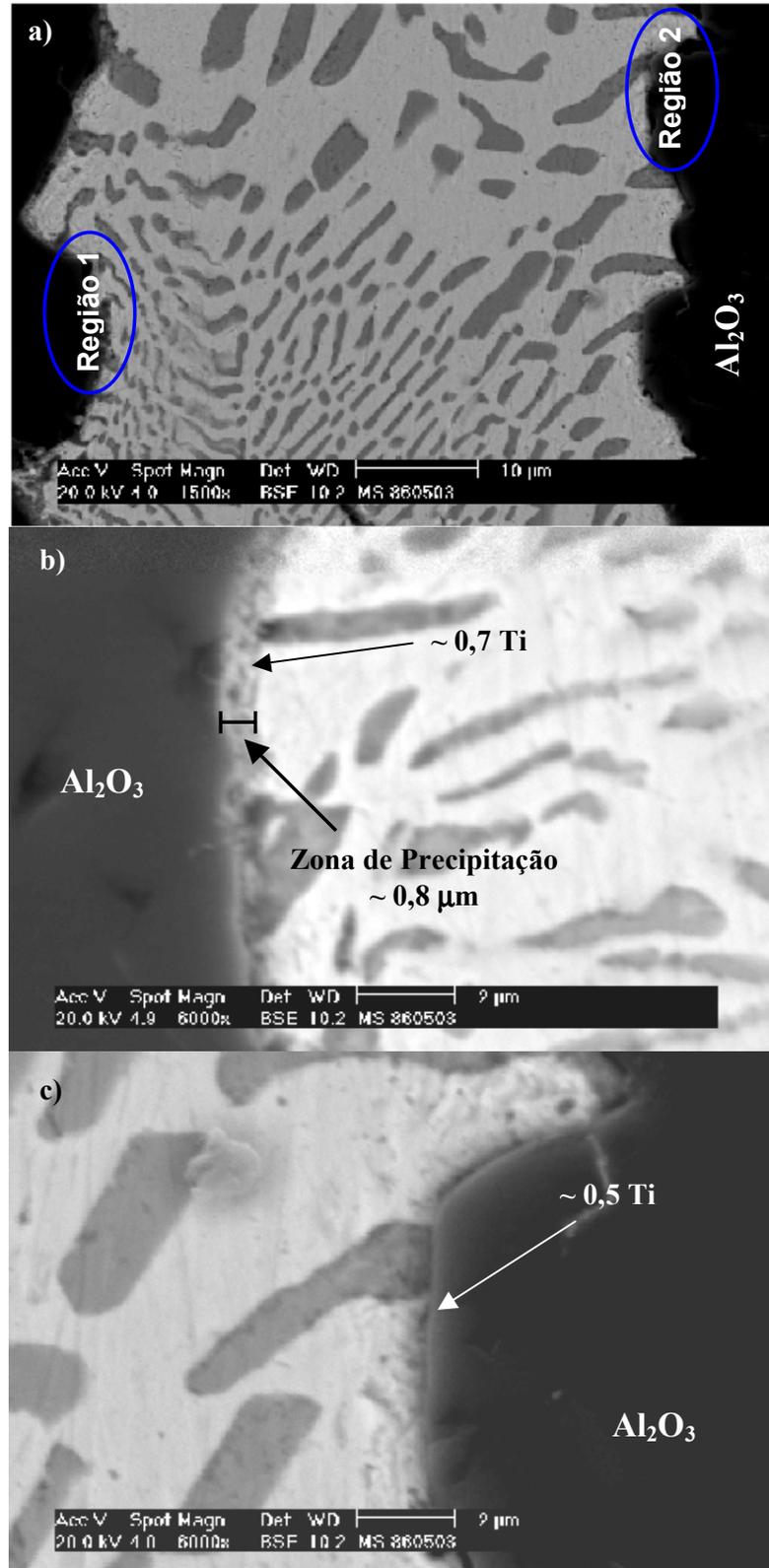


Figura 32: a) União Al₂O₃/Al₂O₃ metalizada por magnetron sputtering brasada a 860°C/07 min;
 b) Detalhe da região 1 - face metalizada da união; Detalhe região 2 - face não metalizada da união.

Visualmente as juntas brasadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas por magnetron sputtering distinguem-se das juntas obtidas com as cerâmicas metalizadas mecanicamente pela zona de precipitação mais estreita na região próxima à cerâmica metalizada e pela reduzida quantidade de titânio encontrada em ambas as faces da união.

Porém apesar de o metal ativo disponível ainda ser suficiente para se difundir através da liga de adição e reduzir a superfície não metalizada da cerâmica e as regiões em que o filme apresenta defeitos, não é o bastante para a formação de uma zona de precipitação espessa.

Tanto no lado metalizado (Figura 32-b) como na face não metalizada da união $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 32-c) metalizada por magnetron sputtering brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min, a concentração de titânio ficou abaixo de 1,0 %, comprovando que é necessária apenas uma pequena quantidade de Ti para que ocorra a união.

Para todos os casos em que apenas um dos componentes cerâmicos foi metalizado, tanto para metalização mecânica como por magnetron sputtering, percebe-se que há a diluição do titânio pela a liga de adição líquida transformando-a em uma liga ativa. O titânio presente na liga então se difunde em direção aos defeitos presentes nos filmes da superfície cerâmica metalizada e em direção à superfície do componente cerâmico não metalizado, reduzindo sua superfície e possibilitando o molhamento pela liga.

As influências da temperatura e do tempo de brasagem são visíveis na zona de precipitação no lado metalizado da união pela maior interação entre os elementos quando brasadas em maiores temperaturas e tempos mais longos, enquanto no lado não metalizada da união ocorre uma maior presença de titânio, causado pela maior difusão do mesmo nestas condições. Com isso as camadas de reação de ambos os lados são tão mais visíveis quanto maiores as temperaturas e mais longos os tempos utilizados. Foi verificado também que a temperatura influencia de forma mais visível que o tempo, como pode ser visto comparando as espessuras e a continuidade das camadas de reação do lado metalizado da união e também das concentrações do metal ativo presentes nas faces não metalizadas das uniões brasadas nas diferentes condições de temperatura e tempo.

Porém, apesar de amostras brasadas com ciclos de brasagem mais longos e/ou temperaturas mais elevadas apresentarem uma maior concentração de titânio na face não metalizada da junta, esta quantidade ainda não é suficiente para produzir zonas de precipitação tão espessas quanto na região onde o metal ativo foi originalmente depositado.

Este tipo de microestrutura é interessante uma vez que não são desejadas grandes quantidades de precipitados, geralmente formados de fases complexas frágeis. Além disso a

presença da camada de reação revela que a cerâmica óxida é reduzida pelo titânio, fazendo com que a liga de adição consiga molhar o substrato cerâmico e produza ligações químicas fortes.

6.1.3 Uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas mecanicamente em ambas as faces

As uniões cerâmica/cerâmica, em que ambas as superfícies a serem unidas apresentavam o filme de metal ativo, possuem camadas de reação mais espessas que as camadas encontradas em uniões entre corpos de prova de Al_2O_3 metalizados em apenas em uma das faces da junta.

As zonas de precipitação quando as amostras são metalizadas mecanicamente em ambas as superfícies a serem unidas e brasadas a $860^\circ\text{C}/07$ min atingem espessura de até $8\ \mu\text{m}$ em cada uma das faces, como pode ser visto na Figura 33, enquanto para as amostras metalizadas em apenas uma das faces e brasadas na mesma condição atingiram espessuras de no máximo $4\ \mu\text{m}$ no lado da superfície metalizada da união (Figura 29).

Esta menor espessura das amostras metalizadas em apenas uma das faces confirma que há a diluição do titânio pela liga de adição líquida transformando-a em uma liga ativa e o mesmo se difunde em direção à superfície do componente cerâmico não metalizado, reduzindo sua superfície e possibilitando a união dos corpos de prova. Como a configuração em que ambas as faces são metalizadas apresentam uma camada de titânio suficiente para reduzir a superfície cerâmica onde foi depositada, o metal ativo é responsável somente por se difundir em direção aos defeitos presentes no próprio filme.

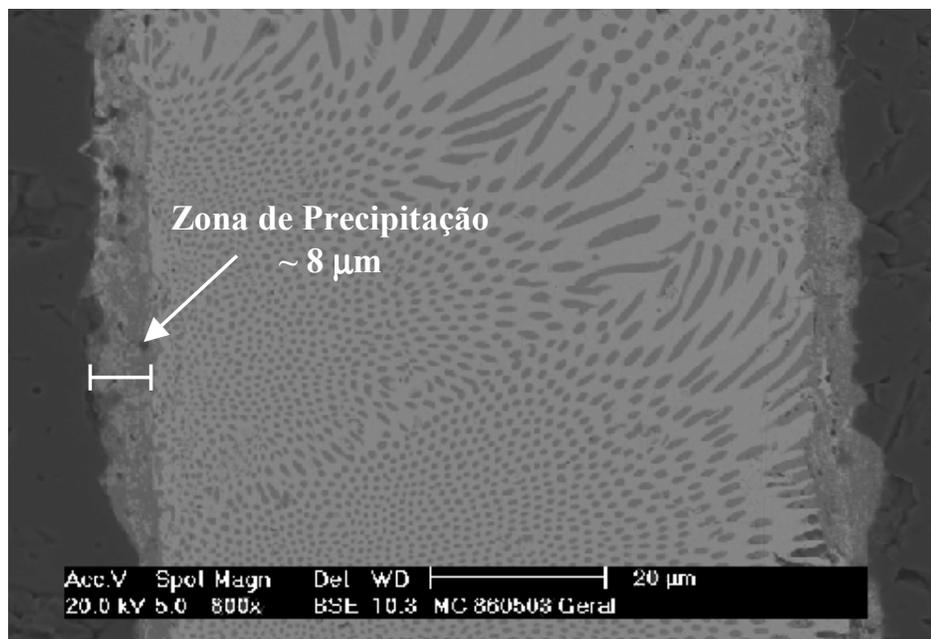


Figura 33: União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada mecanicamente em ambas as faces brasada a $860^\circ\text{C}/07$ min.

6.1.4 Uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas por magnetron sputtering em ambas as faces

Para as juntas metalizadas por magnetron sputtering em ambas as faces e brasadas a $860^\circ\text{C}/07$ min (Figura 34), também foi verificada a presença de uma zona de precipitação mais extensa que nas uniões metalizadas em apenas uma das faces brasadas nas mesmas condições (Figura 32-b). A zona de precipitação da amostra recoberta nas duas superfícies a serem unidas chegou a espessura de até $2\ \mu\text{m}$, enquanto para a junta metalizada em somente uma das faces, a espessura próxima a interface metalizada atingiu no máximo $0,8\ \mu\text{m}$.

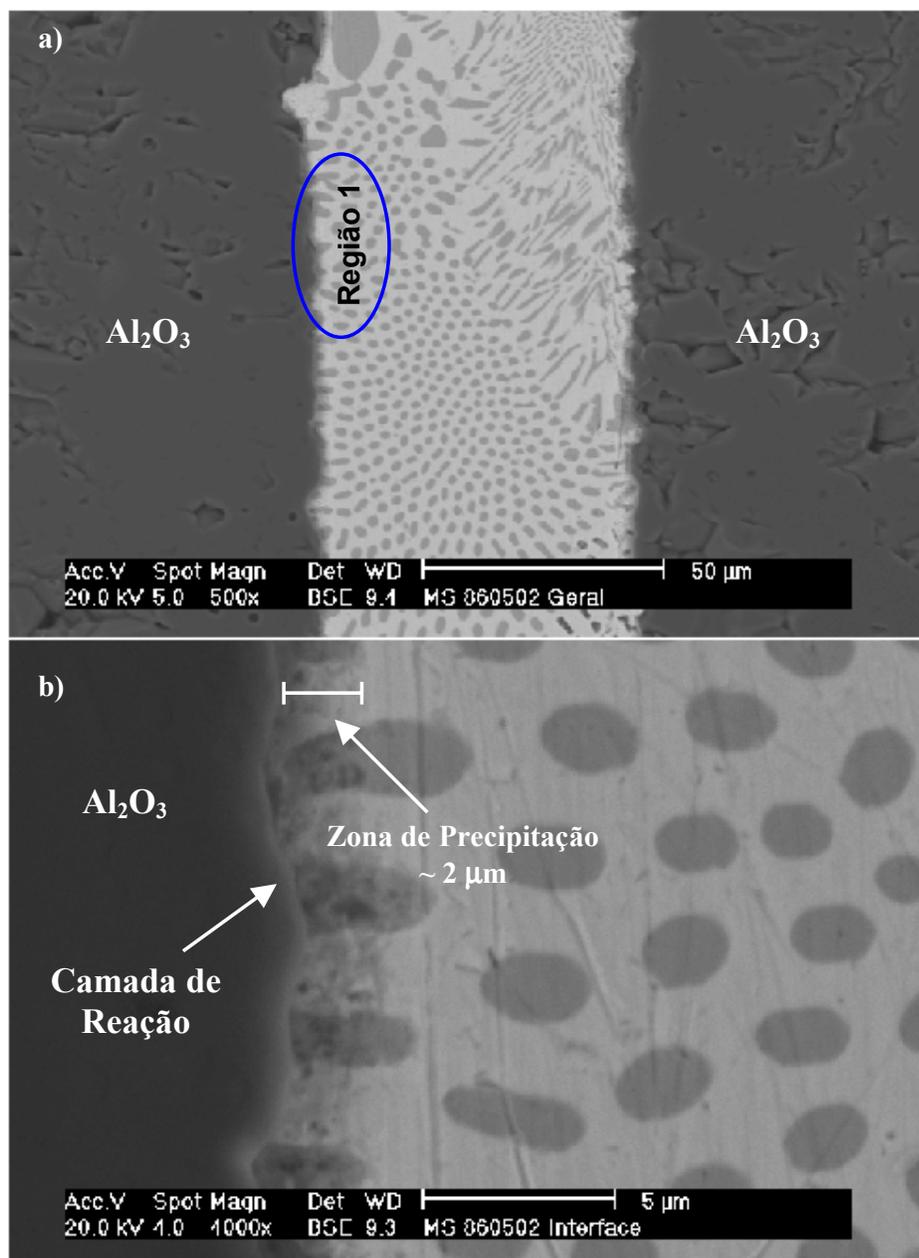


Figura 34: a) União Al₂O₃/Al₂O₃ metalizada por magnetron sputtering em ambas as faces brasada a 860°C/07 min; b) Detalhe da região 1 - zona de precipitação.

Para todas as condições de brasagem de uniões Al₂O₃/Al₂O₃ analisadas, independentemente de serem metalizadas em apenas uma ou ambas as faces, foram encontradas camadas de reação nos dois lados da junta, apesar de nem sempre contínuas ou facilmente visíveis. Esta presença da camada de reação é um indicativo que houve uma boa molhabilidade das superfícies cerâmicas pela liga de adição, mesmo para as faces não metalizadas da união. Já a zona de precipitação mais extensa encontrada para a condição de

metalização em ambas as faces evidencia que a quantidade de titânio disponibilizado é excessiva, principalmente para o caso da metalização mecânica.

Além disso a brasagem de juntas em que ambas as superfícies a serem unidas são metalizadas, conduz a tempos de processo mais longos e maior quantidade de titânio consumido se comparada a brasagem utilizando apenas uma das amostras metalizada, o que resulta em maiores custos.

6.2 EFEITO DO TEMPO E TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA DE UNIÕES $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$

6.2.1 Uniões $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$ metalizadas mecanicamente

Nas uniões $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$ metalizadas mecanicamente, da mesma forma que nas amostras de juntas Al_2O_3/Al_2O_3 , a camada de reação e a zona de precipitação encontram-se na superfície da cerâmica metalizada, sendo que a primeira nem sempre é visível.

A zona de precipitação da amostra brasada a $820^\circ C$ por 07 minutos (Figura 35) é formada por uma única fase com uma composição química de aproximadamente 36%Ti, 24%Cu, 15%Fe, 14%Ni e 8%Ag além de Al e O fechando o balanço estequiométrico. Nesta condição não foi possível observar claramente a formação de uma camada de reação no lado cerâmico da união, porém é visível uma certa dissolução do componente metálico pela liga de adição e pelo titânio diluído na mesma, levando a formação de compostos intermetálicos nesta região constituídos principalmente por uma fase rica em Fe e Ti, contendo algum teor de Cu e Co e outra fase a base de Ni e Ti com frações de Fe e Cu.

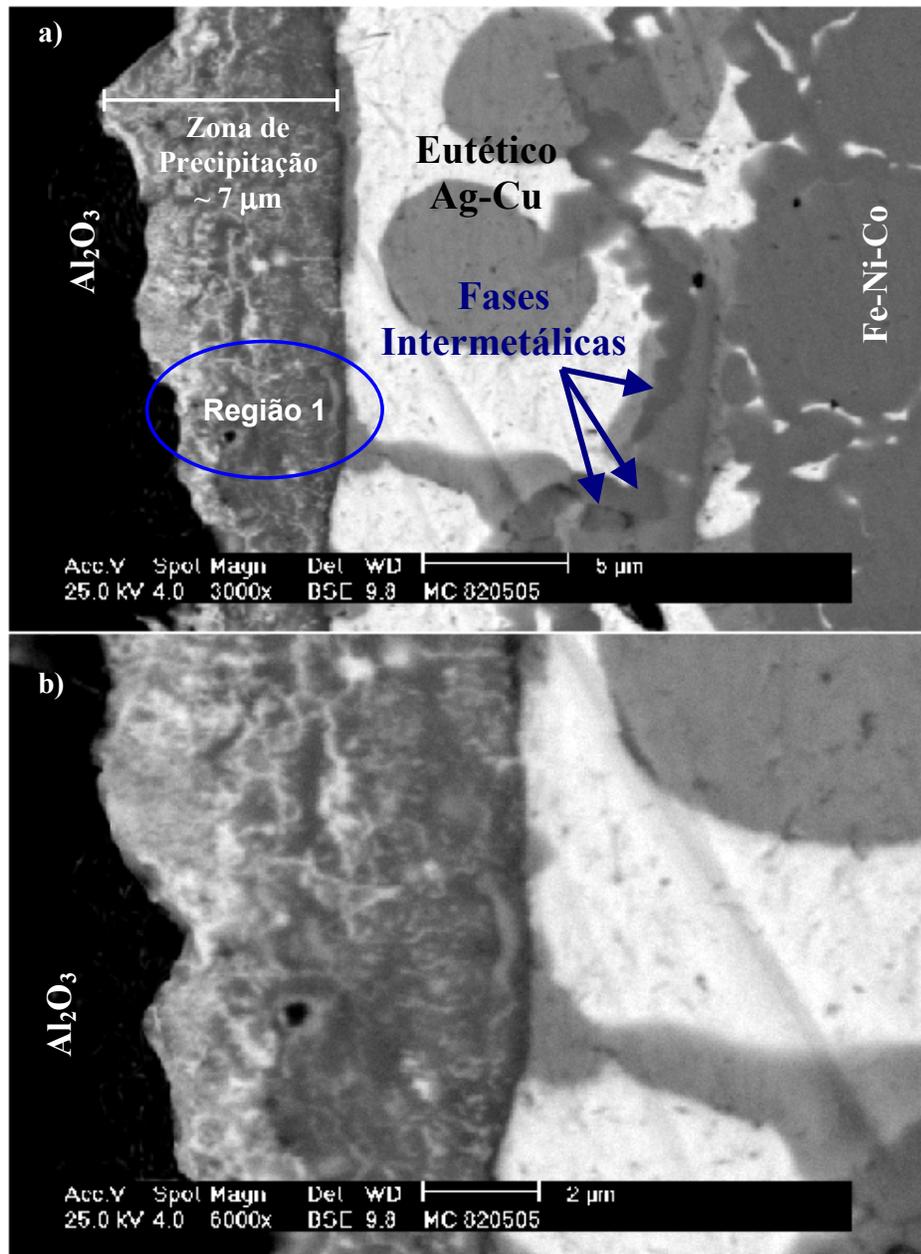


Figura 35: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada mecanicamente brasada a $820^\circ\text{C}/07$ min; b) Detalhe da zona de precipitação.

A microestrutura da junta brasada a temperatura de 820°C por 20 minutos mostrou-se bastante semelhante à da amostra anterior, apresentando apenas a formação discreta de uma nova fase na zona de precipitação, conforme vista no detalhe da Figura 36.

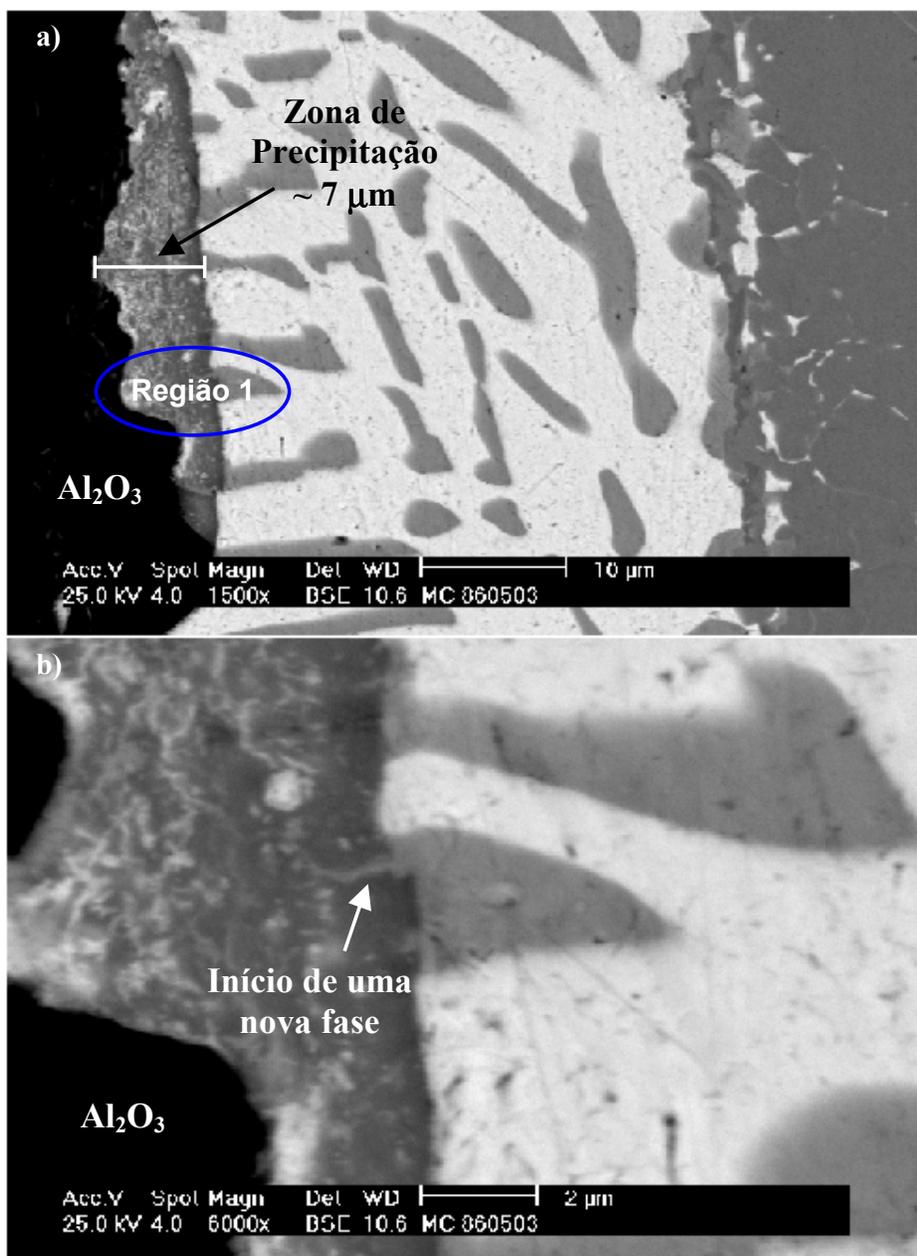


Figura 36: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada mecanicamente brasada a $820^\circ\text{C}/20$ min; b) Detalhe da formação de uma nova fase na zona de precipitação.

A zona de precipitação desta amostra é composta aproximadamente por 36%Ti, 29%Ag, 13%Fe, 11%Ni, 5%Cu, 5%Co e 2%(Al,O), porém não foi possível realizar com precisão a análise da composição química da nova fase formada devido ao seu reduzido tamanho.

A amostra brasada a temperatura mais alta (860°C), mesmo que por apenas 07 minutos (Figura 37), já apresentava uma zona de precipitação formada por diversas novas fases. Na

região da zona de precipitação foi encontrada uma fase composta principalmente por cobre precipitada na forma de bastonetes, uma fase próxima à superfície cerâmica com composição química basicamente formada por Ti e Fe, além de outras fases intermetálicas.

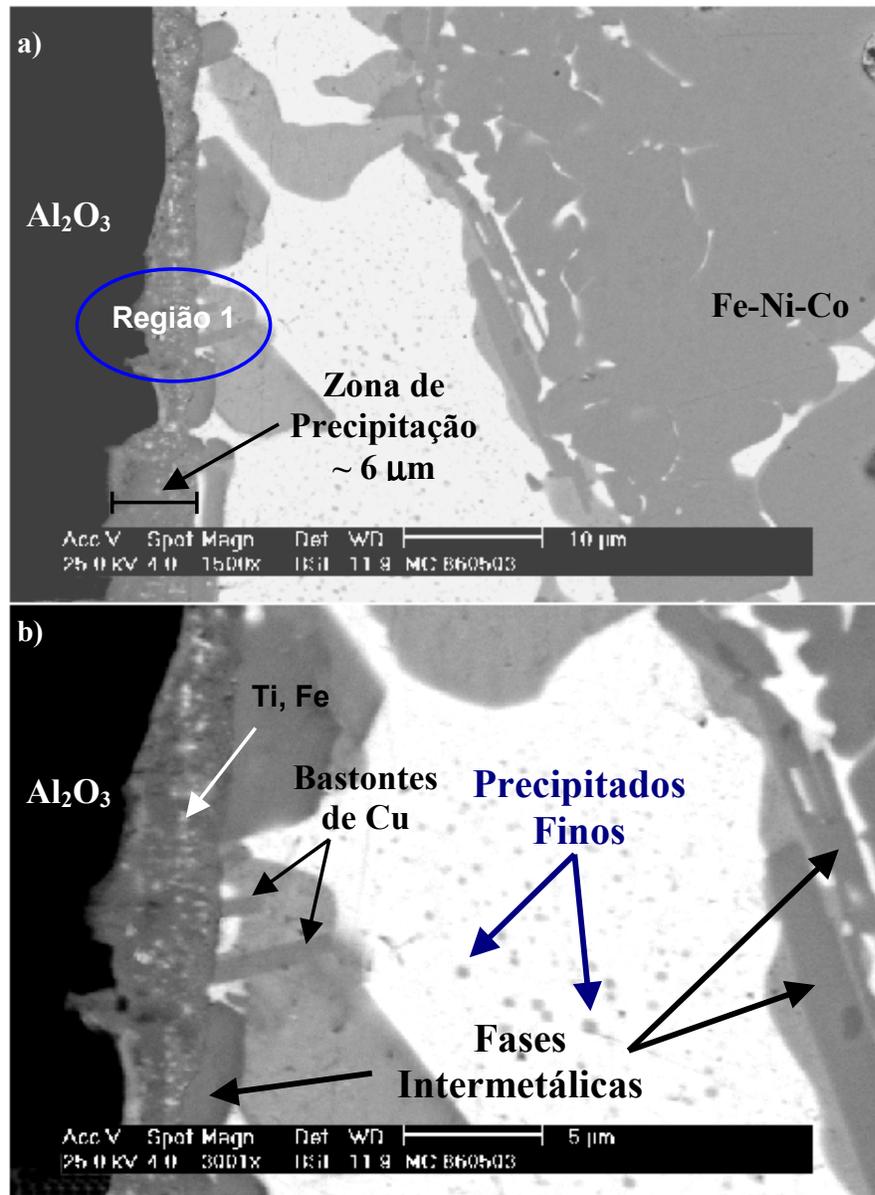


Figura 37: a) União Al₂O₃/Fe-Ni-Co metalizada mecanicamente brasada a 860°C/07 min; b) Detalhe das fases formadas na zona de precipitação, na região central da folga e no lado metálico da união.

Além disso foi observada a presença de um grande número de precipitados na região central da interface de união e a presença mais intensa de fases intermetálicas na região metálica da junta se comparada a de amostras brasadas a temperatura inferior. Estas fases

intermetálicas têm a forma de ripas, diferente das fases sem uma geometria bem definida apresentada pela microestrutura de uniões brasadas a temperatura de 820°C. A composição química dos precipitados finos não pode ser quantificada devido ao seu tamanho reduzido.

No caso das amostras brasadas por tempo e temperatura maior (860°C/20 min) foi notada apenas a formação mais intensa e de tamanho ligeiramente maior dos precipitados finos (Figura 38) como diferença para a microestrutura das uniões brasadas a mesma temperatura por 07 minutos. Já as demais fases da zona de precipitação, como os precipitados de Cu em forma de bastonetes, as fases ricas em Ti e as fases intermetálicas mostraram-se semelhantes ao caso anterior, não sendo possível detectar alterações significativas na quantidade, tamanho, forma e composição dos precipitados.

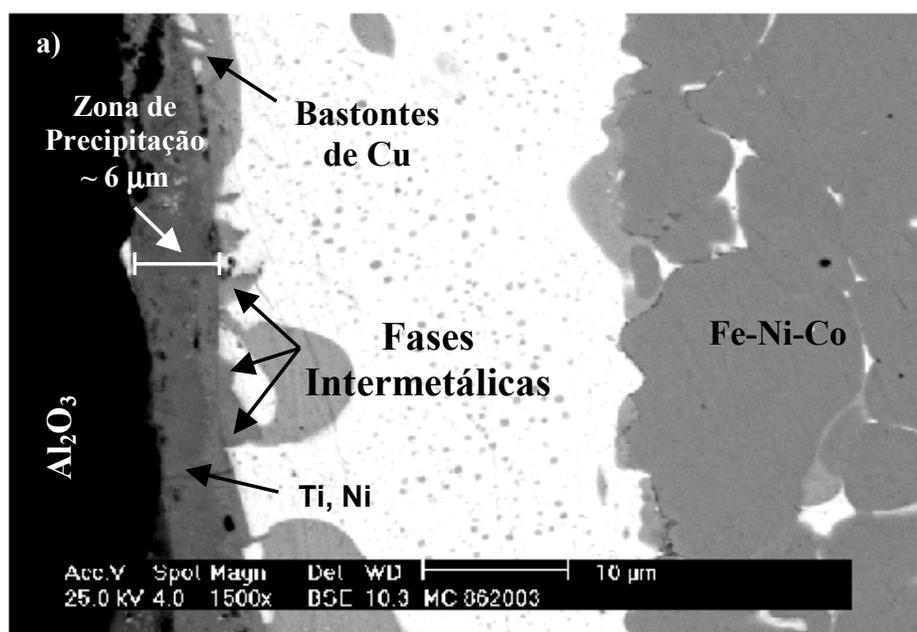


Figura 38: União Al₂O₃/Fe-Ni-Co metalizada mecanicamente brasada a 860°C/20 min.

6.2.2 Uniões Al₂O₃/Fe-Ni-Co metalizadas por magnetron sputtering

As uniões dos corpos de prova metalizados por magnetron sputtering brasados a 820°C, mesmo com tempo de 20 min (Figura 39), não foram observadas claramente uma zona de precipitação nem uma camada de reação, porém a presença de 2 % de Ti indica indiretamente que houve a formação de pelo menos uma estreita camada de reação.

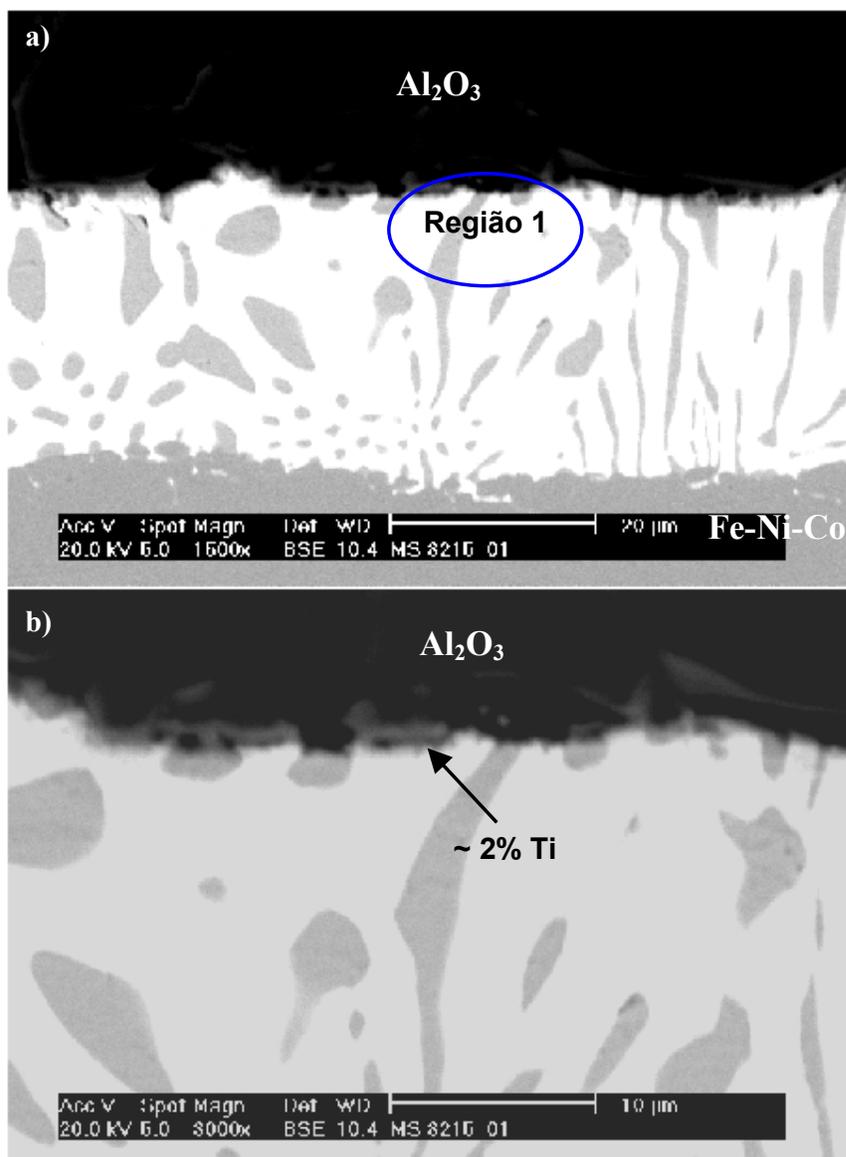


Figura 39: a) União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada por magnetron sputtering brasada a $820^\circ\text{C}/20$ min;
b) Detalhe da região 1- face cerâmica metalizada.

Já para as amostras brasadas a 860°C por 20 minutos, apesar de ainda não ser visível uma camada de reação ou uma zona de precipitação bem definida, foram encontradas fases intermetálicas próximas da face do componente cerâmico, como visto na Figura 40, porém em menor quantidade e tamanho se comparadas às de amostras metalizadas mecanicamente. Também para esta temperatura foram encontrados os precipitados finos dispersos na região central da junta.

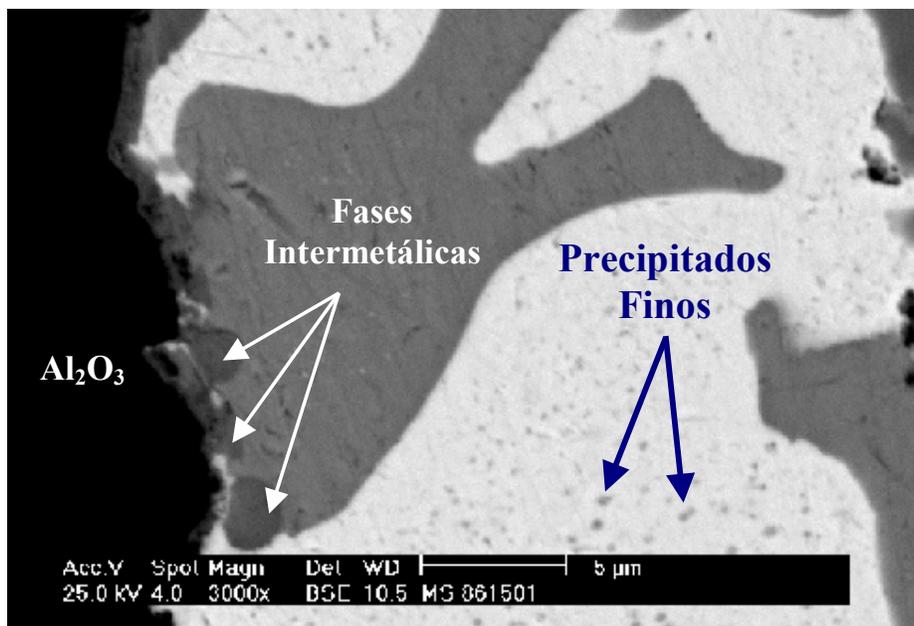


Figura 40: União Al₂O₃/Fe-Ni-Co metalizada por magnetron sputtering brasada a 860°C/20 min.

A presença da camada de reação no caso das uniões Al₂O₃/Fe-Ni-Co não é tão visível como nas brasagens de Al₂O₃/Al₂O₃, possivelmente pelo consumo do titânio quase que totalmente para formação de precipitados e das fases intermetálicas. Sabe-se das brasagens executadas com metal ativo entre ligas Fe-Ni-Co e Al₂O₃ 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 [7]. Devido a esta dissolução do metal de base, a região do microconstituente eutético apresenta-se bastante reduzida se comparada as de amostras Al₂O₃/Al₂O₃, com espessuras médias entre 15 µm e 20µm, enquanto para o caso das uniões cerâmica/cerâmica a espessura média foi de 50 µm.

Para todas as condições analisadas a região eutética guarda a microestrutura original da liga de adição, com a composição do sistema eutético Ag-Cu, não sendo afetada pelas reações como filme de Ti e com a liga Fe-Ni-Co, apesar de algumas vezes ser possível a formação de um precipitado fino como no caso das amostras brasadas a 860°C independente do tipo de metalização utilizado.

Apesar de a presença de apenas uma fase na zona de precipitação das amostras metalizadas mecanicamente e brasadas a 820°C fornecer um aspecto de pouca interação entre o filme de Ti, a liga de adição e o metal de base, a presença de Fe e Ni provenientes do componente metálico indica que houve tempo e temperatura suficiente para a liga de adição com a presença de titânio disperso, dissolver parte da liga Fe-Ni-Co e fazer com que estes

elementos difundam-se em direção à superfície cerâmica, além de formar componentes intermetálicos na região da face metálica da união. Porém nestas condições ainda não foi possível uma clara formação da camada de reação e nem de fases intermetálicas no lado da cerâmica.

As amostras brasadas a 860°C, independentemente do tempo, apresentam diversas fases na zona de precipitação, incluindo intermetálicos, precipitados finos na região central da junta, e outras fases intermetálicas na região próxima ao componente metálico, não encontradas para a condição de temperatura mais baixa.

Da mesma forma para as uniões metalizadas por magnetron sputtering, somente a temperatura de 860°C é notada a presença de fases intermetálicas do lado cerâmico da interface e dos precipitados finos na região do eutético. Pode-se afirmar desta forma que a temperatura tem uma influência maior na formação das fases presentes nas uniões Al₂O₃/Fe-Ni-Co que o tempo de brasagem, tanto para metalização mecânica quanto para metalização por magnetron sputtering.

O módulo de elasticidade das fases intermetálicas foi medido por nanoindentação por Nascimento [14] e os valores encontrados são considerados elevados, indicando que se tratam de fases com tendência a fragilização da união. Desta forma deve-se buscar uma temperatura otimizada para que se consiga uma microestrutura que equilibre a formação de uma camada de reação para garantir a união dos materiais de base e a presença destas fases intermetálicas. No capítulo seguinte serão apresentados os resultados e discussões dos ensaios mecânicos, buscando avaliar a melhor condição de brasagem tanto para as uniões Al₂O₃/Fe-Ni-Co como Al₂O₃/Al₂O₃.

6.3 DISCUSSÕES SOBRE A FORMAÇÃO DA CAMADA DE REAÇÃO E DA ZONA DE PRECIPITAÇÃO

Para todas as uniões Al₂O₃/Al₂O₃ e Al₂O₃/Fe-Ni-Co estudadas encontrou-se a presença de três regiões distintas: a camada de reação, a zona de precipitação e a região composta pelo microconstituente eutético Ag-Cu da liga de adição.

De modo similar à 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 material cerâmico e o metálico, permite o seu molhamento pela liga de adição [14].

A camada de reação é formada pela reação entre o oxigênio da alumina e o titânio disponibilizado pela metalização da superfície cerâmica, sendo composta principalmente por uma fina camada de óxidos de titânio. Mas segundo Chidambaram [43] é possível que esta reação libere Al e O da cerâmica para a liga de adição e o Al reaja com Ti que sobrou da dissociação da superfície cerâmica, bem como o Ti que reage com a superfície da alumina contenha um pequeno teor de outro elemento em solução sólida, como por exemplo Cu oriundo do metal de adição, o que pode levar também a formação de óxidos mistos nesta região.

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 o seu 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 dissolução do Ti pela liga de adição formando uma liga rica em metal ativo permite que as regiões da cerâmica com defeito do filme e a superfície da face cerâmica sem o revestimento de Ti de uniões Al_2O_3/Al_2O_3 metalizada em apenas um dos lados sejam molhadas. Utilizando-se um coeficiente médio de difusão médio do Ti ($1,0 \times 10^{-6}$ mm²/s) na liga de adição fundida [76], calcula-se que no tempo em que a liga de adição permanece líquida, aproximadamente 40 min no caso das brasagens a 820°C/07 min o caminho médio percorrido pelo Ti é de cerca de 50 µm. Esta distância é aproximadamente a largura da folga central das uniões, e portanto é perfeitamente possível que o titânio consiga difundir-se do lado metalizado da interface de união para o lado que não foi metalizado. Da mesma forma a liga de adição ativa pode molhar a superfície cerâmica, eliminando o problema dos defeitos no revestimento metálico. Da avaliação quantitativa dos defeitos do revestimento sabe-se que a maior parte dos mesmos tem o diâmetro equivalente inferior a 50 µm.

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 que o aumento na sua espessura deve obedecer a uma função parabólica [8,43]. A camada de reação das uniões analisadas apresentava espessura variável e nem sempre era contínua. 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 molhabilidade conclui-se que o Ti reagiu e formou uma camada de ligação na superfície cerâmica.

No aquecimento para a temperatura de brasagem o titânio do filme metálico está inicialmente no estado sólido enquanto que a liga de adição já é líquida a partir de 780°C. Com o transcorrer do processo o Ti vai sendo erodido pelo metal de adição através da interface sólido/líquido(Ti/metal de adição), formando uma liga ativa. 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 (equivalente à metalização mecânica) e que todo ele 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. Vale ressaltar que na brasagem com metal ativo, o Ti está dissolvido na liga de adição, enquanto que ao utilizar a metalização como processo de preparação, o mesmo encontra-se inicialmente no estado sólido e em contato direto com a cerâmica.

A microestrutura final das uniões será então resultado de dois processos competitivos envolvendo a reatividade do Ti. Por um lado reagindo com a Al_2O_3 nucleando e crescendo a espessura da camada de reação, e por outro lado passando para o metal de adição líquido, contribuindo para a formação de fases intermetálicas.

7. AVALIAÇÃO MECÂNICA DAS UNIÕES BRASADAS

7.1 UNIÕES Al_2O_3/Al_2O_3

As análises das superfícies das fraturas nos casos de uniões cerâmica/cerâmica revelam que para todas as condições ensaiadas o rompimento ocorre na seção transversal central do corpo de prova. Este resultado era esperado, uma vez que em ensaios de flexão a 3 pontos, esta é a seção submetida a maior tensão. Não foi possível distinguir qualquer alteração na forma de ruptura entre juntas metalizadas mecanicamente em uma ou em ambas as faces, sendo sempre observada a ocorrência de fratura do componente cerâmico.

No caso das juntas em que apenas uma das faces é metalizada, as fraturas ocorreram tanto no lado da amostra metalizada como da amostra não metalizada, não sendo perceptível qualquer tendência, como pode ser visto na Figura 41.

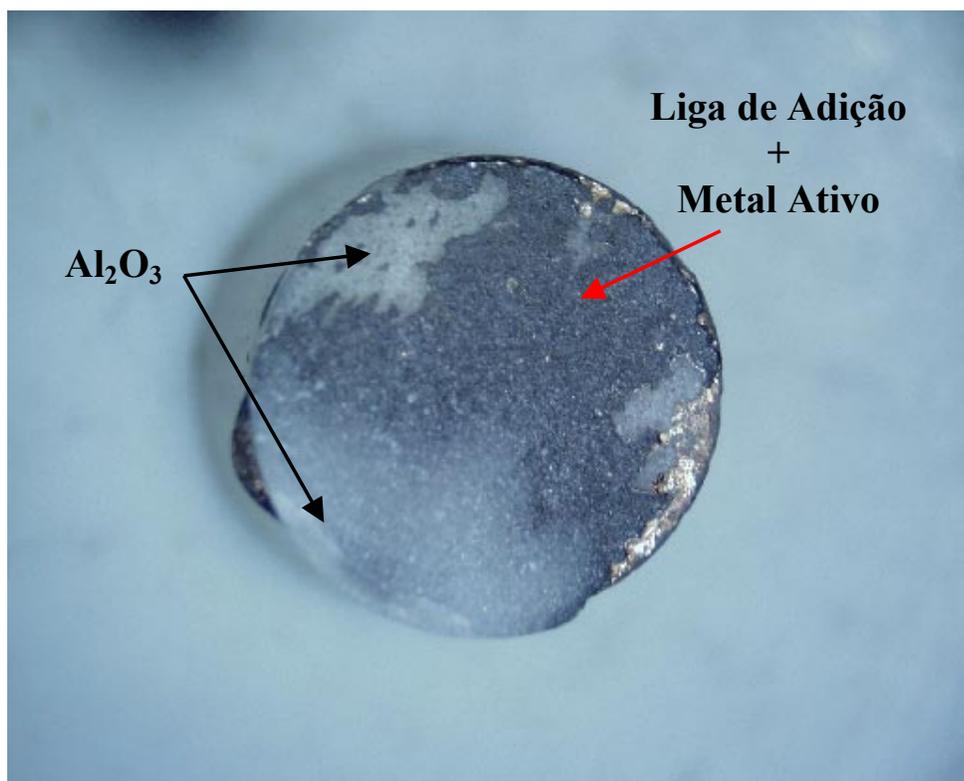


Figura 41: Superfície de fratura de união Al_2O_3/Al_2O_3 metalizada mecanicamente em uma das faces brasada a $820^{\circ}C/14$ min.

As amostras metalizadas por magnetron sputtering também apresentaram o mesmo comportamento, rompendo-se na região central e sempre ocorrendo a fratura do substrato cerâmico (Figura 42).

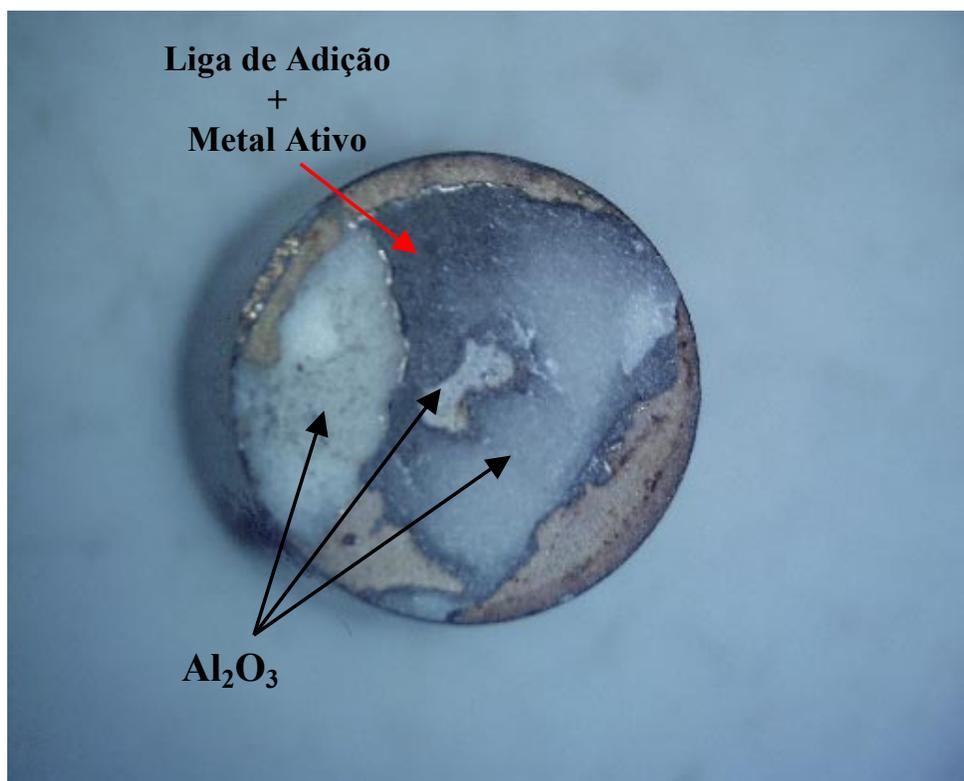


Figura 42: Superfície de fratura de união $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada por magnetron sputtering brasada a $820^\circ\text{C}/14$ min.

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 o filme depositado mecanicamente conseguiu reagir de forma adequada com esse substrato, formando uma interface com boa aderência.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados da resistência mecânica a flexão em 3 pontos de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ brasadas com a liga de adição VH-780 após revestimento da superfície cerâmica com Ti pelas técnicas de metalização mecânica e por magnetron sputtering.

Tabela 11: Resistência mecânica a flexão em 3 pontos de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Parâmetros de Brasagem		Tipo de Metalização	Tensão de Ruptura ± Desvio Padrão (MPa)
Temperatura (°C)	Tempo (min)		
820	14	Magnetron Sputtering (2 lados)	128 ± 43
		Mecânica (1 lado)	115 ± 28
		Mecânica (2 lados)	101 ± 10
860	14	Mecânica (1 lado)	169 ± 25
		Mecânica (2 lados)	189 ± 27

Para as amostras brasadas a 820°C/14 min não é possível distinguir estatisticamente (teste F) dentre as três configurações estudadas qual é a otimizada para a resistência a flexão em 3 pontos. Apesar de a amostra metalizada por magnetron sputtering ter apresentado um valor levemente superior ao das amostras metalizadas mecanicamente, como era de se esperar pela análise microestrutural, o desvio padrão dos resultados é consideravelmente maior, como mostrado pelo gráfico da Figura 43.

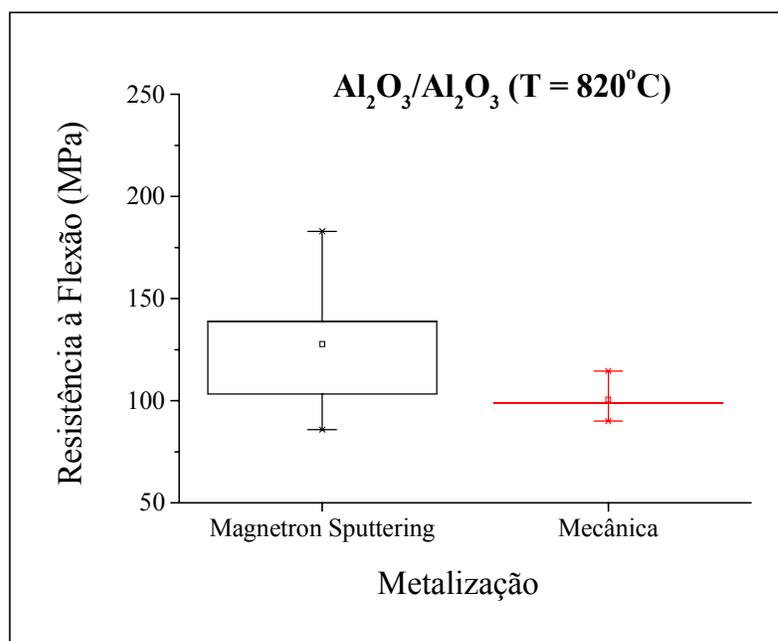


Figura 43 – Efeito da técnica de metalização na resistência mecânica das juntas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas em ambas as faces brasadas a 820°C/14 min.

Através desta análise afirma-se que para estes parâmetros de brasagem ($820^{\circ}\text{C}/14$ min), as juntas metalizadas mecanicamente são tão resistentes quanto as uniões utilizando metalização por magnetron sputtering, apresentando um menor desvio padrão dos valores, o que leva a produção de juntas com maior confiabilidade. Porém esta afirmação deve ser tomada com cuidado.

É interessante notar que nesta condição, a diminuição na quantidade de metal ativo disponível resulta em dispersões cada vez maiores mas também valores médios de resistências cada vez mais elevados, sendo pela ordem a metalização mecânica em ambas as faces a que deposita mais Ti, seguida pela metalização em apenas um dos lados e finalmente pela metalização por magnetron sputtering. As incertezas relacionadas ao ensaio de flexão em 3 pontos, devido a erros de posicionamento e alinhamento das amostras, não permitem afirmar que a menor quantidade de metal ativo para reagir com a superfície cerâmica pode ser considerada responsável pela maior variação da qualidade da junta. Deve-se então realizar em trabalhos futuros ensaios de flexão em quatro pontos, que minimizando estes erros, poderá gerar resultados mais confiáveis.

A análise estatística dos resultados evidencia que as uniões brasadas a $860^{\circ}\text{C}/14$ min apresentam uma tensão de ruptura média superior à das juntas brasadas a temperatura de $820^{\circ}\text{C}/14$ min, tanto para uniões utilizando amostras metalizadas mecanicamente nas duas faces como em apenas uma das faces, como mostrado na Figura 44.

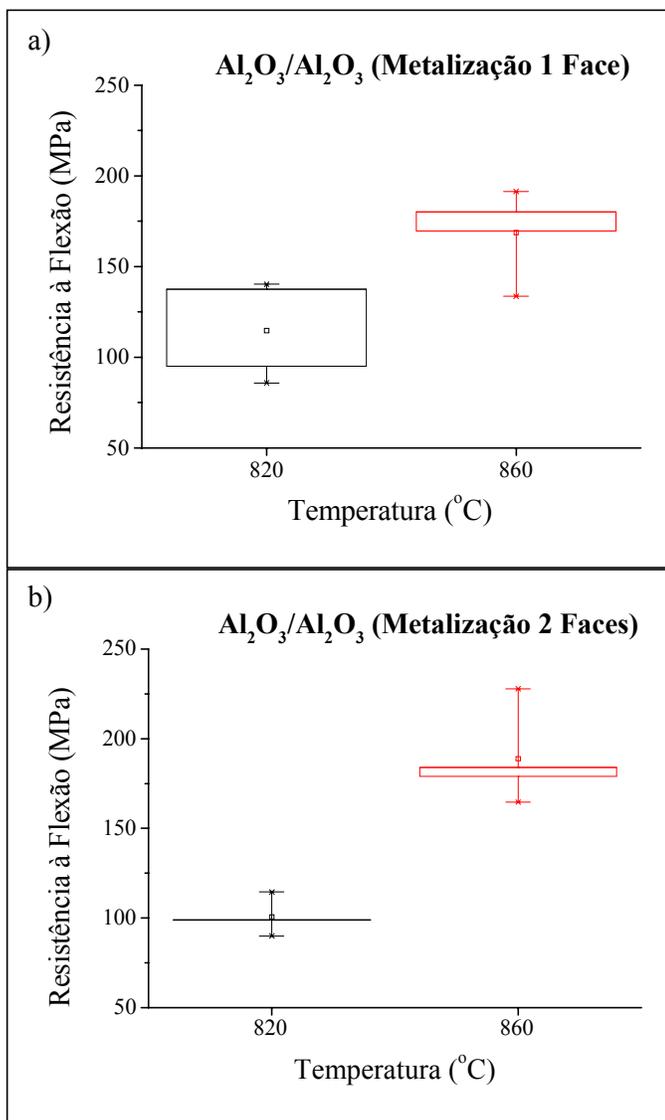


Figura 44 – Efeito da temperatura na resistência mecânica de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas mecanicamente a) em uma face; b) em ambas as faces.

Pode-se afirmar estatisticamente, através de cálculos por teste F, que as tensões de ruptura para estes casos são diferentes com uma certeza de 99,5 %, e portanto, concluir que do ponto de vista da resistência à flexão, a brasagem a temperaturas mais elevadas conduz a juntas mais resistentes que as brasadas a temperaturas mais baixas.

A esta temperatura as amostras metalizadas mecanicamente em apenas uma das faces mostraram-se tão resistentes e com dispersões tão baixas quanto às metalizadas em ambas as faces, conforme visto na Figura 45 e a afirmação feita anteriormente para a temperatura de 820°C de que a diminuição na quantidade de metal ativo disponível resulta em dispersões cada vez maiores, não é válida para a temperatura de 860°C, uma vez que o titânio a esta

temperatura tem tempo o suficiente para ser dissolvido pela liga de adição e difundir-se até alcançar as regiões não metalizadas.

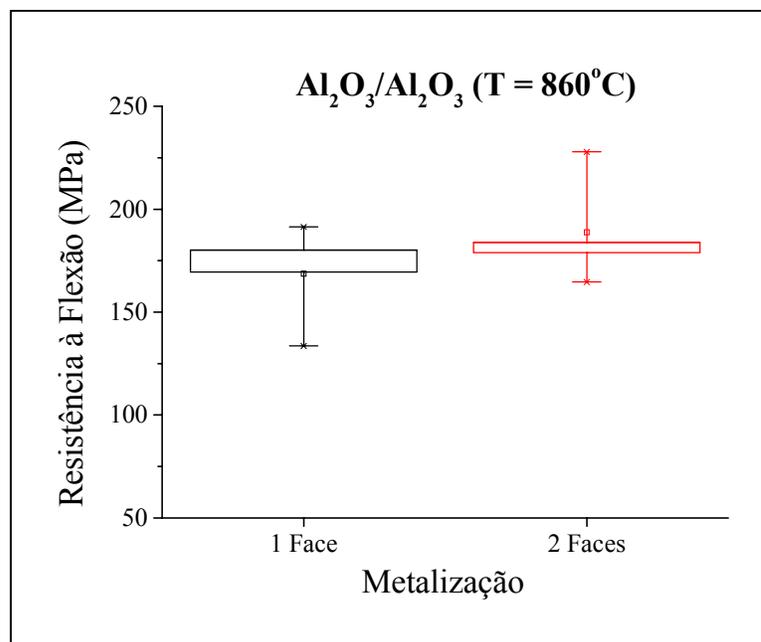


Figura 45 – Efeito metalização mecânica em uma ou em ambas as faces em uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ brasadas a $860^\circ\text{C}/14$ min.

Desta forma, a camada de reação formada a temperatura mais elevada é mais espessa e contínua como demonstrado anteriormente no capítulo 6.1, revelando que a cerâmica óxida é reduzida pelo titânio, fazendo com que a liga de adição consiga molhar o substrato cerâmico produzindo ligações químicas fortes, levando a formação de juntas mais resistentes.

De acordo com o que foi verificado na análise microestrutural, o titânio é responsável pela formação tanto da camada de reação como da zona de precipitação, sendo que a primeira leva efetivamente a união da junta através da formação de um composto com estrutura intermediária entre o metal de adição e a cerâmica e a segunda é formada por fases intermetálicas, fragilizantes da união. Portanto, as uniões metalizadas em ambas as faces, por possuírem uma maior quantidade de titânio, formam uma camada de reação mais visível e contínua, isto é sinal de uma maior interação entre o metal ativo e o substrato cerâmico. Entretanto, a zona de precipitação também é mais extensa, ocorrendo o surgimento de fases indesejáveis.

Comparando as uniões de amostras metalizadas mecanicamente em ambos os lados e em apenas uma das faces, não se pode afirmar qual apresenta resistência superior,

independentemente da temperatura de brasagem, o que leva a conclusão de que metalizando apenas um dos componentes cerâmicos da junta é o suficiente para garantir a união.

Assim sendo pode-se concluir que para as uniões Al_2O_3/Al_2O_3 metalizadas mecanicamente, a brasagem a temperatura de $860^{\circ}C/14$ min e com apenas uma das faces contendo o filme de metal ativo é a condição mais adequada, dentre as ensaiadas mecanicamente, tanto do ponto de vista mecânico e microestrutural quanto econômico.

As resistências mecânicas de corpos de prova brasados a temperatura de $860^{\circ}C$ alcançaram bons resultados, que são comparáveis a de uniões Al_2O_3/Al_2O_3 encontrados na literatura (Tabela 3).

7.2 UNIÕES $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$

Da mesma forma que para as uniões Al_2O_3/Al_2O_3 , as análises das superfícies das fraturas nos casos de uniões metal/cerâmica revelam que o rompimento ocorre na região central do corpo de prova independentemente da temperatura de brasagem.

Neste caso, as fraturas ocorreram na interface entre a liga de adição e a cerâmica, mas preferencialmente no lado cerâmico da união, o que é novamente um forte indicativo de que o filme depositado mecanicamente conseguiu reagir com esse substrato, formando uma interface com boa aderência. A Figura 46 mostra a superfície fraturada da liga Fe-Ni-Co, mostrando adesão de alumina e liga de adição no substrato metálico.

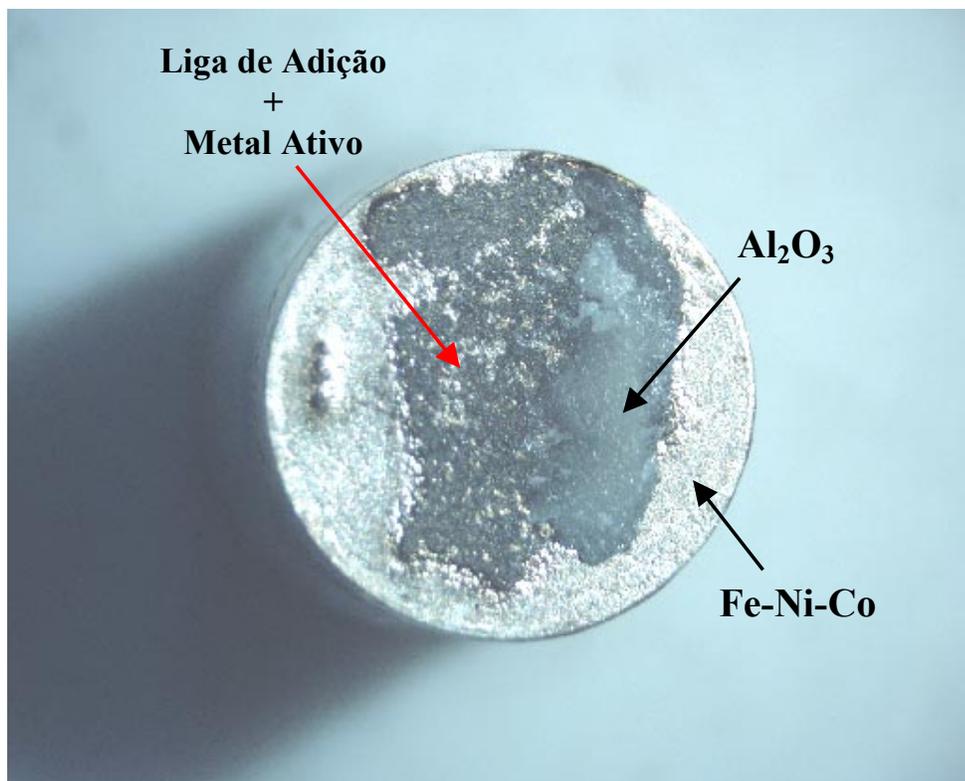


Figura 46: Superfícies de fratura de união $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizada mecanicamente brasada a $820^\circ\text{C}/14$ min.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados da resistência mecânica a flexão em 3 pontos de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ brasadas com a liga de adição VH-780 após revestimento da superfície cerâmica com Ti pela técnica de metalização mecânica.

Tabela 12: Resistência mecânica a flexão em 3 pontos de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$

Parâmetros de Brasagem		Tipo de Metalização	Tensão de Ruptura (MPa)
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (min)		
820	14	Mecânica	59 ± 06
860	14	Mecânica	82 ± 18

A análise dos resultados evidencia que as juntas metal/cerâmica possuem uma resistência muito mais baixa se comparada com os das juntas cerâmica/cerâmica. Isto está de acordo com o esperado uma vez que estas juntas possuem uma tensão térmica residual devido à muito maior presença de vários componentes intermetálicos frágeis, além da diferença dos coeficientes de expansão térmica (CET) das ligas Fe-Ni-Co com a da alumina, principalmente nas temperaturas mais elevadas (860°C).

Assim como para as juntas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, pode-se afirmar com segurança de 99,5 % que as juntas brasadas a 860°C apresentem resistência mais elevada que as brasadas a 820°C, conforme o gráfico da Figura 47. A maior interação do Ti com o componente cerâmico e com a liga de adição, proporcionada pelo aumento da temperatura, faz com que se forme juntas mais resistentes.

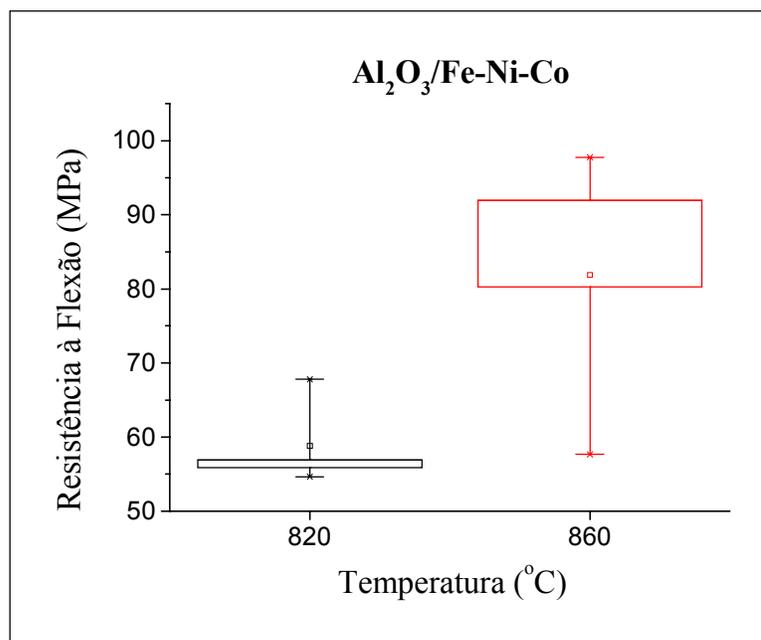


Figura 47 – Efeito da temperatura na resistência mecânica de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ metalizadas mecanicamente.

As uniões brasadas a temperatura mais elevada apresentam um desvio padrão dos valores de resistência a flexão proporcionalmente maior que as juntas brasadas a temperatura de 820°C. Isto pode ser explicado uma vez que ao mesmo tempo em que a temperatura mais elevada favorece a formação de ligações mais fortes entre os componentes metálicos e a cerâmica, faz com que apareçam diversas fases intermetálicas frágeis. Além disso a maior

tensão residual provocada pela maior diferença entre os CET's da liga Fe-Ni-Co e da Al_2O_3 também faz com que estes resultados apresentem uma maior dispersão.

Nascimento et al [68] ensaiaram mecanicamente por flexão a três pontos corpos de prova de uniões Al_2O_3 /Fe-Ni-Co por brasagem direta utilizando a liga de adição ativa comercial Ticusil. O valor médio da tensão de ruptura encontrado para a condição de $855^\circ C/15$ min foi de 107 MPa com desvio padrão de 33 MPa. A resistência mecânica das amostras Al_2O_3 /Fe-Ni-Co metalizadas mecanicamente brasadas com a liga de adição VH-780 a $860^\circ C/14$ min, mostrou-se um pouco inferior (82 MPa), mas apresenta um desvio padrão (18 MPa) inferior ao encontrado na brasagem com a liga ativa.

8. CONCLUSÕES

Os filmes de titânio depositados em superfícies de Al_2O_3 obtidos por metalização mecânica e por magnetron sputtering mostraram-se bem distintos, tanto em relação à quantidade e tamanho dos defeitos quanto em relação à espessura do filme. Porém, apesar desta diferença, as análises microestruturais e os ensaios mecânicos comprovaram que as duas técnicas de metalização são aplicáveis como etapa preliminar para brasagem tanto de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ quanto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$ com a liga de adição sem metal ativo VH-780 (Ag-28%Cu). A resistência mecânica e a microestrutura das uniões podem ser otimizadas através da seleção de parâmetros adequados (temperatura de brasagem e tempo de patamar). As conclusões específicas extraídas de diversas etapas do trabalho executado são listadas a seguir:

- ✓ A metalização por magnetron sputtering produz filmes com espessura média ($1,0\mu\text{m}$), quantidade e tamanho de defeitos inferiores ao processo de metalização mecânica.
- ✓ Em todos os casos estudados, há tempo para solubilização do Ti e sua difusão na liga Ag-Cu, molhando áreas de defeito do filme onde o Ti estava ausente, e a superfície da face cerâmica sem o revestimento de Ti de uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada em apenas um dos lados, formando uma camada de reação.
- ✓ A camada de reação é mais nitidamente observada ao MEV nas uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ que nas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$, já que nas uniões metal/cerâmica, o consumo do titânio ocorre quase que totalmente na formação de precipitados e das fases intermetálicas.
- ✓ O Ti em excesso, que não é consumido na formação ou aumento da espessura da camada de reação, interage com o metal líquido saturando a liga de adição com metal ativo e nucleando compostos intermetálicos, originando a zona de precipitação.
- ✓ A temperatura de brasagem tem uma maior influência na formação da camada de reação e na extensão da zona de precipitação que o tempo de patamar, tanto para as uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como para uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$, independentemente do tipo de metalização utilizada.
- ✓ Os ensaios mecânicos para todas as condições analisadas tiveram bons resultados, com as juntas apresentando uma elevada resistência mecânica (acima de 101 MPa para amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e acima de 59 MPa para amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$), evidenciando a formação de uma união efetiva através de ligações químicas fortes.

- ✓ Para as uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ brasadas a $820^\circ\text{C}/14\text{min}$, as amostras metalizadas mecanicamente mostram-se tão resistentes quanto àquelas metalizadas por magnetron sputtering.
- ✓ Os ensaios mecânicos mostraram que a temperatura mais elevada, apesar de favorecer o surgimento de fases intermetálicas indesejáveis, apresenta uma melhora na resistência tanto das juntas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$, o que mostra a importância da camada de reação.
- ✓ As uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas em apenas um dos lados, comparadas com as metalizadas em ambas as faces, apesar de desfavorecerem a formação da camada de reação, levam à formação de uma zona de precipitação mais estreita. Isto faz com que não se pode afirmar qual apresenta resistência superior.
- ✓ Para as uniões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizadas mecanicamente, a brasagem a temperatura de $860^\circ\text{C}/14\text{min}$ e com apenas uma das faces contendo o filme de metal ativo é a condição mais apropriada, tanto do ponto de vista mecânico e microestrutural quanto econômico.

9. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- a) Estudar a influência de temperaturas intermediárias entre 820°C e 860°C, e 860°C e 910°C, como por exemplo 840°C e 880°C.
- b) Realizar os ensaios mecânicos para as demais condições de temperatura, tempo, técnica de metalização e configuração das amostras ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalizada em apenas 1 ou em ambos os lados e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni-Co}$) não avaliadas.
- c) Estudar as técnicas de metalização para brasagem indireta de outras cerâmicas óxidas e não-óxidas, como: ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC .
- 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) Estudar o emprego de Nb e/ou Ta para a metalização de cerâmicas.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – MARTINELLI, A. E. **Diffusion bonding of silicon carbide and silicon nitride to molybdenum**. Tese de doutoramento, McGill University, 1996.
- [2] – CHEDIAK, J. A. Ceramic engineers in the 21th century. **The American Ceramic Society Bulletin**, Vol. 75, No. 1, pp. 52-55, 1996.
- [3] – RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering**, Second Edition revised expanded, Marcel Dekker, New York, 1992.
- [4] – Engineered Materials Handbook. **Ceramics and Glasses**, The Materials Information Society, ASM, Vol. 4, 1991.
- [5] – KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R., **Introduction to ceramics**, Second Edition, John Wiley & Sons, 1976.
- [6] – TILLMANN, W., LUGSCHEIDER, E., XU, R., INDACOCHEA, J. E. Kinetic and microestrutural aspects of the reaction layer at ceramic/metal braze joints. **Journal of Materials Science**, Vol. 31, pp. 445-452, Jan. 1996.
- [7] – NASCIMENTO, R. M. **Uniões Al₂O₃/Al₂O₃ e Fe-Ni-Co/Al₂O₃ produzidas por brasagem com metal ativo**, Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 1997.
- [8] – EICHLER, K., OTSCHIK, P., SCHAFFRATH, W., SOLOW, G. Fügen von Ceramic. **Fraunhofer IKTS Jahresbericht**, pp. 60-61, 1998.
- [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] – CHAI, Y. H., WENG, W. P., CHUANG, T. H. Relationship between wettability and interfacial reaction for Sn10Ag4Ti on Al₂O₃ and SiC substrates. **Ceramics International**, Vol. 24, pp. 273-279, 1998
- [11] – 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.
- [12] – PAULASTO, M., KIVILAHTI, J. Metallurgical reactions controlling the brazing of Al₂O₃ with Ag-Cu-Ti filler alloys. **J. Mater. Res.**, Vol. 13, No. 2, pp. 343-352, 1998.
- [13] – SUGANUMA, K. Review - Recent advances in joining technology of ceramics to metals, **ISIJ International**, Vol. 30, No. 12, pp. 1046-1058, 1990.
- [14] – NASCIMENTO, R. M. **Metalização mecânica de Al₂O₃ para brasagem metal/cerâmica**, Tese de doutoramento, UFSC, Florianópolis, 2001.

- [15] – SUGANUMA, K. Reliability in ceramic/metal joining. **Materials Research Society symp. proc.**, Vol. 314, pp. 51-60, 1993.
- [16] – PAIVA, O. C., BARBOSA, M. A. Brazing parameters determine the degradation and mechanical behavior of alumina/titanium brazed joints. **Journal of Materials Science**, Vol. 35, pp. 1165-1175, 2000.
- [17] – AKSELSEN, O. M. Review – Advances in brazing of ceramics. **Journal of Materials Science**, Vol. 27, pp. 1989-2000, 1992.
- [18] – KLOMP, J.T. AND WITH, G. DE. Strong metal-ceramic joints. **Materials & Manufacturing Processes**, Vol. 8, No. 2, pp. 129-157, 1993.
- [19] – LUGSCHEIDER, E., TILLMANN, W. Methods for brazing ceramics and metal-ceramic Joints. **Materials & Manufacturing Processes**, Vol. 8, No. 2, pp. 219-238, 1993.
- [20] – INTRATER, J. Review of some processes for ceramic-to-metal joining. **Journal of Materials Science**, Vol. 8, No. 3, pp. 353-373, 1993.
- [21] – 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.
- [22] – DAS, S., TIWARI, A. N., KULKARNI, A. R., SYUNRY, T. S. Economic metalization technique for ceramic-to-metal seals. **The Am. Cer. Society Bulletin**, pp. 85-87, 1999.
- [23] – MORET, F., EUSTATHOPOULOS, N. Ceramic to metal direct brazing. **Journal de Physique IV**, Vol. 3, pp. 1043-1052, 1993.
- [24] – AMERICAN WELDING SOCIETY. **Welding Handbook**. 7^a Ed. Vol. 2, 1978.
- [25] – Wachtman, J. B. **Mechanical Properties of Ceramics**. John Wiley & Sons, 1996.
- [26] – 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.
- [27] – MARTIN, P. M. Versatile thin-film ceramic coating materials. **Ceramic Industry**, Vol. 145, No. 4, 1995.
- [28] – TAKAMA, K., SASAKI, S., SHIMIZU, S., KAMIYA, N. Design and evaluation of silicon nitride turbocharger rotors. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, Vol. 115, pp. 17-22, 1993.
- [29] – ITOH, T., KIMURA, H. Status of the automotive ceramic gas turbine development program. **Journal of Engineering for gas turbines and power**. Vol. 115, pp. 42-50, 1993.

- [30] – KATANO, Y., ANDO, M., ITOH, T., SASAKI, M. Application of ceramics to turbocharger rotors for passenger cars. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**. Vol. 115, pp. 9-15, 1993.
- [31] – KAWASE, H., KATO, K., MATSUHISA, T., MIZUNO, T. Development of ceramic turbocharger rotors for high-temperature use. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, Vol. 115, pp. 23-29, 1993.
- [32] – OKAMOTO, T. Review - Interfacial structure of metal-ceramic joints. **ISIJ International**, Vol. 30, No 12, pp. 1033-1040, 1990.
- [33] – ELSSNER, G. , PETZOW, G. Review – Metal/ceramic joining. **ISIJ International**, Vol. 30, No 12, pp. 1011-1032, 1990.
- [34] – LISON, R. *Wege zum Stoffschluß über Scheiß - und Lötprozesse*. Fachbuchreihe Scheißtechnik, Band 131. Verlaf für Scheißen und verwandte Verfahren DVS – Verlag GmbH, Düsseldorf, 1998.
- [35] – ORHAN, N., AKSOY, M., EROGLU, M. A new model for diffusion bonding and its application to duplex alloys. **Materials Science & Engineering A**, Vol. 31A, pp. 1591-1597, 2000.
- [36] – BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **Guide to brazing**. Part 2 Brazing, BS 1723, 1986.
- [37] – NOGI, K., OISHI, K., OGINO, K. Wettability of solid oxides by liquid pure metals. **Materials Transactions**, Vol. 30, No. 2, pp. 137-145, 1989.
- [38] – DORN, L., DORNER, P. IVERSEN, K., KINZEL, J., PELSTER, H., LUGSCHEIDER, E., SCHCHINGER, H. *Hartlöten: Grundlagen und Anwendungen*. Expert Verlag, Sindelfingen, 1985.
- [39] – SCHWARTZ, M. M. *Brazing*. ASM International, 1995.
- [40] – 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.
- [41] – 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.
- [42] – SAMANDI, M., GUDZE, M., EVANS, P. Application of ion implantation to ceramic/metal joining. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. Vol. 127/128, pp. 669-672, 1997

- [43] – 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. 2083,1090, 1994.
- [44] – 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.
- [45] – 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.
- [46] – 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.
- [47] – PROKOPENKO, A. A., ZHURAVLEV, V. S., NAIDICH, Y. V. Brazing of Si₃N₄ by active Cu-Ga-Ti filler alloys. **Journal of Materials Science Letters**, Vol. 17 pp. 2121-2123, 1998.
- [48] – 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.
- [49] – 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.
- [50] – 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.
- [51] – WAN, C., XIONG H., ZHOU, Z. Joining of Si₃N₄/Si₃N₄ with CuNiTiB paste brazing filler metals and interfacial reactions of the joints. **Journal of Materials Science**. Vol 34, pp. 3013-3019, 1999.
- [52] – XIONG, H., WAN, C., ZHOU, Z. Development of a new CuNiTiB brazing alloy for joining Si₃N₄ to Si₃N₄. **Metallurgical and Materials Transaction A**. Vol. 29A, pp. 2591-2596, 1998.
- [53] – YOO, Y. C., KIM, J. H., PARK, K. Microstructural characterization of Al₂O₃/ AISI 8650 steel joint brazed with Ag-Cu-Sn-Zr alloy. **Materials Letters**, Vol. 42, No. 6, pp. 362-366, 2000.
- [54] – 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.
- [55] – 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.

- [56] – SELVERIAN, J. H. Design optimization of Metal-to-Ceramic joints. **The American Ceramic Society Bulletin**. pp.61-64, January, 2001.
- [57] – 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..
- [58] – 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.
- [59] – 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.
- [60] – 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.
- [61] – 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.
- [62] – NICHOLAS, M. G., MORTIMER, D. A. Ceramic/metal joining for structural applications. **Materials Science and Technology**. pp. 658-665, 1985.
- [63] – 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.
- [64] – 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.
- [65] – 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.
- [66] – DAVIDGE, R. W. **Mechanical behaviour of ceramics**. Cambridge University Press, 1979.
- [67] – 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.
- [68] – NASCIMENTO, R. M., MARTINELLI, A. E., BUSCHINELLI, A. J. A., KLEIN, A. N., Brazing Al₂O₃ to sintered Fe-Ni-Co alloys. **Journal of Materials Science**, No.34, pp. 5839 – 5845, 1999.

- [69] – TRAVESSA, D. N., FERRANTE, M., OUDEN, G. Finite element method simulation of residual stresses in Al₂O₃-AISI 304 steel joints. **Materials Science and Technology**, Vol. 16, pp. 687-691, 2000.
- [70] – 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.
- [71] – 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.
- [72] – 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.
- [73] – 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.
- [74] – KELLY, P. J., ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, No. 56, pp. 159-172, 2000.
- [75] – 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.
- [76] – DAVIES, G. J., CAMPOS FILHO, M. P. C., **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. LTC, EDUSP, 1978.