

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

**OBTENÇÃO DE UMA JUNTA BRASADA CERÂMICA-CERÂMICA
USANDO UMA FITA DE METAL SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE
ENTRE SUPERFÍCIES METALIZADAS POR PLASMA.**

MARY ROBERTA MEIRA MARINHO

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
2007



**Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos**

**OBTENÇÃO DE UMA JUNTA BRASADA CERÂMICA-CERÂMICA
USANDO UMA FITA DE METAL SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE
ENTRE SUPERFÍCIES METALIZADAS POR PLASMA.**

Mary Roberta Meira Marinho

Campina Grande – Paraíba
Junho de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M338o

2007 Marinho, Mary Roberta Meira.

Obtenção de uma junta brasada cerâmica – cerâmica usando uma fita de metal solidificado rapidamente entre superfícies metalizadas por plasma / Mary Roberta Meira Marinho.— Campina Grande, 2007.

119f.: il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores : Theophilo Moura Maciel, Dr., Walman Benício de Castro, Dr.

1. Brasagem indireta. 2. Al_2O_3 . 3. Fita de metal de adição. 4. Metal amorfo. 5. Cátodo oco. 6. Plasma. I. Título.

CDU-621.791(043)



**Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

**OBTENÇÃO DE UMA JUNTA BRASADA CERÂMICA-CERÂMICA
USANDO UMA FITA DE METAL SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE
ENTRE SUPERFÍCIES METALIZADAS POR PLASMA.**

Tese de Doutorado apresentada à
Coordenação do Curso de Engenharia
de Processos da Universidade Federal
de Campina Grande como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Doutora em Engenharia de
Processos.

**Autora: Mary Roberta Meira Marinho
Engenheira Mecânica (DEM/CCT/UFPB, 1989)
Mestra em Engenharia de Produção (DEP/CCT/UFPB, 1994)**

**Orientadores: Prof. Dr. Theophilo Moura Maciel
Prof. Dr. Walman Benício de Castro**

**Campina Grande – Paraíba
Junho de 2007**

**OBTENÇÃO DE UMA JUNTA BRASADA CERÂMICA-CERÂMICA
USANDO UMA FITA DE METAL SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE
ENTRE SUPERFÍCIES METALIZADAS POR PLASMA.**

BANCA EXAMINADORA

Tese de Doutorado aprovada em 01 de junho de 2007, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Theophilo Moura Maciel
(Orientador – UAEM/UFCG)

Prof. Dr. Walman Benício de Castro
(Orientador – UAEM/UFCG)

Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior
(Examinador Externo – DEM/UFRN)

Prof. Dr. Jesualdo Pereira Farias
(Examinador Externo – DEM/UFC)

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
(Examinador Interno – UAEMa/UFCG)

Prof. Dr. Marco Antônio dos Santos
(Examinador Interno – UAEM/UFCG)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, defendida por Mary Roberta Meira Marinho e aprovada pela banca examinadora em 01 de junho de 2007.

Prof. Dr.Theophilo Moura Maciel

Dedico ao meu par quântico Ramiro Manoel Pinto Gomes Pereira pelo grande amor e dedicação, me auxiliando nas horas mais difíceis e nos momentos decisivos e ao meu filho Matheus Marinho Enomoto, sempre à espreita de receber um abraço. Ambos, motivo de intenso amor e alegria em minha vida.

À minha mãe, Célia Meira Marinho e aos meus irmãos, Glauciana e Leonardo. Testemunhas de vida e motivo de muito orgulho. Sei que sempre estiveram e estarão comigo.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela força e coragem nos momentos de cansaço e desânimo, sua presença sempre constante permitiu o enfrentamento das dificuldades e a concretização deste trabalho.

Aos Professores Dr. Theophilo Moura Maciel e Dr. Walman Benício de Castro, meus orientadores, que tão bem souberam conduzir o desenvolvimento deste trabalho com competente orientação e pelo apoio, amizade, compreensão e ensinamentos durante esses anos.

Aos membros da Banca Examinadora, pela disposição e correções indispensáveis neste trabalho.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba - CEFET-PB, que proporcionou o meu afastamento das atividades docentes durante a realização deste trabalho.

Aos colegas professores da Coordenação de Mecânica do CEFET-PB que assumiram as minhas disciplinas durante o meu afastamento.

A Prof^a. M.Sc. Verônica Lacerda Arnaud pelo incentivo e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

Ao Prof. Dr. Clodomiro Alves Jr. pelas importantes orientações e pelo uso dos equipamentos do LabPlasma/DEM/UFRN.

Ao Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami pelas relevantes orientações e pelo uso dos equipamentos do Laboratório de Solidificação/DEMA/UFSCar.

Ao M.Sc. Edalmy Oliveira de Almeida pelo trabalho auxílio incessante no uso do reator, na compreensão da teoria do cátodo oco e pela imensa participação no desenvolvimento do trabalho realizado no LabPlasma.

Ao Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes pelo uso dos equipamentos do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais/DTFE/UFRN

Aos Dr. Carlos Triveño Rios e Dr. Luis César Aliaga pelos ensinamentos e orientações no uso dos equipamentos e na caracterização das amostras, nas atividades da UFSCar.

Ao PROCAD-CAPES que proporcionou a ida à UFSCar.

Ao Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo pelos ensinamentos na compreensão da teoria do Plasma.

Ao Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento pelo empréstimo do dispositivo para execução dos ensaios de flexão, assim como pelas orientações em seu uso.

À Prof^a. Dr^a. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, pela busca constante da excelência do Programa de Doutorado em Engenharia de Processos.

Às Eng^{as}. Ana Maria Lucena de Araújo e Tarcila Maria Pinheiro Frota, à época alunas de iniciação científica da UFRN, pelo auxílio e pela amizade que permaneceu.

Ao Eng. Piter Gargarella à época aluno de Iniciação Científica da UFScar.

Ao Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato Silva pelas orientações no uso do programa Statistic e na interpretação dos resultados da equação da regressão linear.

Ao Eng. Murillo Menna Barreto de Mello Júnior pelo acompanhamento e orientações no uso dos equipamentos do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais/DTFE/UFRN.

Aos técnicos da UFSCar: Edson Roberto D'Almeida e Luiz Cândido.

À Maria de Fátima David Sousa, secretária da Coordenação do Doutorado em Engenharia de Processos.

Ao meu esposo Ramiro Manoel Pinto Gomes Pereira pelo apoio, compreensão na ausência, dedicação e auxílio editorial.

Ao meu filho Matheus Marinho Enomoto pela compreensão na ausência e apoio.

À minha mãe Célia Meira Marinho pela compreensão durante o período em que estive ausente.

À minha irmã Glauciana Meira Marinho Carneiro, ao meu cunhado Luiz Antônio Costa Carneiro e meu sobrinho Luiz Eduardo Marinho Carneiro pelo acolhimento e amor dedicados ao meu filho Matheus durante o ano de 2005.

Ao meu irmão Leonardo Meira Marinho pelos cuidados dedicados à nossa mãe durante meu período ausente.

À minha sogra Joriete Maria Pinto Gomes Pereira pelo carinho e pela acolhida nesta cidade.

À Maria do Socorro Dantas Oliveira pela dedicação a nossa família.

Sumário

Capítulo 1

1. Introdução	1
1.1. Objetivo Geral	4
1.2. Objetivos Específicos	4

Capítulo 2

2. Revisão da Literatura	5
2.1. Cerâmicas – Definições e Propriedades	6
2.2. Alumina – Al_2O_3	11
2.3. União de Cerâmicas	12
2.3.1. Processos de União de Cerâmicas	13
Brasagem	16
Compreendendo o Processo de Brasagem	17
Molhabilidade e Aderência	18
Capilaridade	21
Mecanismos de Brasagem	23
Brasagem de Cerâmicas	27
Metalização com Titânio – Formação da interface	28

Metalização por plasma	30
Região do Cátodo	31
Metais de Adição para Brasagem	35
Ligas de Metal de Adição Obtidas por Solidificação Rápida	37
Classificação dos Metais de Adição Solidificados Rapidamente	37
Grupo de Ligas Eutéicas Metal-Metaloides: Ligas Base: Ni-, Cu-, Ni-Pd- e Al-	37
Grupo de Ligas Peritéticas	39
Grupo de Ligas Eutéicas Cu-Ag	39
Grupo de Ligas Metal/Metal: Ligas Ti-Zr	39
Potenciais Vantagens de Uso de Fitas Solidificadas Rapidamente na Brasagem	40
Solidificação Rápida de Metais	43
Técnicas de Produção de Metais Solidificados Rapidamente	44
<i>Melt-Spinning</i>	45
Resistência Mecânica – Mecanismo da Fratura	46

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos	49
3.1. Substrato Cerâmico	49
3.2. Pré-metalização com Metal Ativo Titânio	51
3.2.1. Cátodo Oco	53
3.2.2. Porta-amostra	54
3.2.3. Fonte de Tensão	54
3.2.4. Sistema de Vácuo e Alimentação de Gás	54
3.2.5. Parâmetros do Processo de Deposição	55

3.2.6. Operação do Equipamento	56
3.2.7. Realização da Deposição dos Filmes – Pré-metalização	57
3.2.8. Caracterização da Camada de Metalização	58
3.3. Fitas de Metal de Adição	59
3.3.1 Caracterização das Fitas	61
3.4. Brasagem Al_2O_3/Al_2O_3	62
3.4.1. Planejamento Fatorial	62
3.4.2. Brasagem	63
3.4.3. Caracterização da Junta	67
3.4.3.1. Ensaio Mecânicos	67
3.4.3.2. Análise Microestrutural	68
Capítulo 4	
4. Resultados e Discussões	69
4.1. Medições da Camada Metalizada em Amostras de Vidro	69
4.2. Caracterização e Seleção da Fita de Metal de Adição	72
4.3. Comportamento Mecânico das Juntas Brasadas	78
4.4. Avaliação Microestrutural da Interface	83
Capítulo 5	
5.1. Conclusões	108
5.2. Recomendações para trabalhos futuros	110
Referências Bibliográficas	111

Lista de Equações

Equação 1	18
Equação 2	20
Equação 3	20
Equação 4	21
Equação 5	32
Equação 6	68
Equação 7	79
Equação 8	80

Lista de Figuras

Figura 1. Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação	8
Figura 2. Níveis estruturais e interações de materiais cerâmicos	10
Figura 3. Uma classificação dos processos de união de cerâmica	14
Figura 4. Gota séssil e energias de superfície do sistema. Condição de molhamento	19
Figura 5. Gota séssil e energias de superfície do sistema. Condição de não molhamento	19
Figura 6. Ilustração das regiões do cátodo durante a descarga anômala	33
Figura 7. Princípio de operação do processo de <i>sputtering</i>	34
Figura 8. Esquema demonstrativo das etapas de formação de filme crescido por plasma	35
Figura 9. Representação esquemática da fabricação de fitas pelo processo <i>melt-spinning</i>	46
Figura 10. Configuração geométrica do substrato cerâmico	50
Figura 11. Equipamento de deposição a plasma por cátodo oco	52
Figura 12. Titânio engastado no cátodo de inox	53
Figura 13. Representação esquemática do cátodo mostrando detalhes da passagem do gás para o cátodo oco	53

Figura 14. Reator de deposição a plasma por cátodo oco	56
Figura 15. Aspecto do plasma durante a deposição	57
Figura 16. Peças após metalização	58
Figura 17. Imagem do forno a arco voltaico	60
Figura 18. Equipamento de Processamento por “ <i>melt-spinning</i> ”	61
Figura 19. Etapas do processo de brasagem indireta	64
Figura 20. Suporte de aço ferramenta	65
Figura 21. Peças encaixadas no suporte de aço ferramenta	65
Figura 22. Forno Centorr	66
Figura 23. Desenho esquemático do dispositivo de flexão em três pontos	67
Figura 24. MEV. Espessura média do filme com tempo de 120 minutos de deposição	70
Figura 25. MEV. Espessura média do filme com tempo de 90 minutos de deposição	70
Figura 26. MEV. Espessura média do filme com tempo de 60 minutos de deposição	71
Figura 27. Fitas processadas por “ <i>melt-spinning</i> ” - $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$	73
Figura 28. Difratoograma de raios-x da fita $\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_4$ – estrutura cristalina	74
Figura 29. Difratoograma de raios-x da fita $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_5$ – estrutura microcristalina	74
Figura 30. Difratoograma de raios-x da fita $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ – estado amorfo, comparando-se com o lingote de mesma composição no estado cristalino	75
Figura 31. Termograma de DSC – Fita $\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_4$ no estado cristalino	75
Figura 32. Termograma de DSC – Fita $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_5$ no estado cristalino	76
Figura 33. Termograma de DSC – Fita de $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ no estado amorfo	75
Figura 34. Microestrutura das fitas de composição $\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_4$, $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_5$, e $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$, respectivamente, A, B e C. Ampliação 1000 X, 30 kV, Elétrons secundários	77

Figura 35. Superfície de resposta: variação da Resistência à Flexão (MPa), RF, em função do tempo de deposição (min), X_1 , e da temperatura de brasagem, ($^{\circ}$ C), X_2 . Com tempo de brasagem (min), X_3 , constante no nível máximo (+1)	82
Figura 36. Amostra 01 – micrografia da interface da junta	84
Figura 37. Amostra 01 – mapeamento químico na interface da junta	84
Figura 38. Amostra 01 – análise química no ponto A	85
Figura 39. Amostra 01 – análise química no ponto B	86
Figura 40. Amostra 01 – análise química no ponto C	86
Figura 41. Amostra 01 – análise química no ponto D	87
Figura 42. Amostra 07 – micrografia da interface da junta	88
Figura 43. Amostra 07 – mapeamento químico da interface da junta	88
Figura 44. Amostra 07 – análise química no ponto A	89
Figura 45. Amostra 07 – análise química no ponto B	89
Figura 46. Amostra 07 – análise química no ponto C	90
Figura 47. Amostra 07 – análise química no ponto D	90
Figura 48. Amostra 08 – micrografia da interface da junta	91
Figura 49. Amostra 08 – mapeamento químico da interface da junta	92
Figura 50. Amostra 08 – análise química no ponto A	92
Figura 51. Amostra 08 – análise química no ponto B	93
Figura 52. Amostra 08 – análise química no ponto C	93
Figura 53. Amostra 08 – análise química no ponto D	94
Figura 54. Amostra 03 – micrografia da interface da junta	95
Figura 55. Amostra 03 – mapeamento químico da Interface da junta	95
Figura 56. Amostra 03 – mapeamento químico na interface da junta. Elemento Ti isoladamente estudado	96

Figura 57. Amostra 03 – mapeamento químico na interface da junta. Elemento Ag isoladamente estudado	96
Figura 58. Amostra 03 – micrografia da interface da junta	97
Figura 59. Amostra 03 – mapeamento químico da interface da junta	97
Figura 60. Amostra 03 – mapeamento químico na interface da junta. Elemento Ti isoladamente estudado	98
Figura 61. Amostra 03 – mapeamento químico na interface da junta. Elemento Ce isoladamente estudado	98
Figura 62. Amostra 03 – análise química no ponto A	99
Figura 63. Amostra 03 – análise química no ponto B	99
Figura 64. Amostra 03 – análise química no Ponto C	99
Figura 65. Amostra 03 – análise química no ponto D	100
Figura 66. Amostra 05 – micrografia da interface da junta	100
Figura 67. Amostra 05 – mapeamento químico da interface da junta	101
Figura 68. Amostra 05 – análise química no ponto A	102
Figura 69. Amostra 05 – análise química no ponto B	102
Figura 70. Amostra 05 – análise química do ponto C	103
Figura 71. Amostra 05 – análise química no ponto D	103
Figura 72. Amostra 06 – micrografia da interface da junta	104
Figura 73. Amostra 06 – mapa químico da interface da junta	105
Figura 74. Amostra 06 – análise química no ponto A	105
Figura 75. Amostra 06 – análise química no ponto B	106
Figura 76. Amostra 06 – análise química do ponto C	106
Figura 77. Amostra 06 – análise química do ponto D	107

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação das cerâmicas avançadas.	7
Tabela 2. Propriedades físicas e mecânicas de algumas cerâmicas e metais	9
Tabela 3. Larguras de fenda recomendadas para brasagem	22
Tabela 4. Principais ligas obtidas por solidificação rápida disponíveis para brasagem	38
Tabela 5. Resistência mecânica de juntas brasadas	48
Tabela 6. Características técnicas do substrato de alumina – Al ₂ O ₃	50
Tabela 7. Características técnicas do substrato de alumina – Al ₂ O ₃ – UFSCar	51
Tabela 8. Parâmetros do processo de metalização	56
Tabela 9. Composição química nominal das ligas	59
Tabela 10. Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2 ² + 3 experimentos no ponto central para brasagem cerâmica-cerâmica.	63
Tabela 11. Matriz de planejamento fatorial 2 ² + 3 experimentos no ponto central para brasagem cerâmica-cerâmica	63
Tabela 12. Condições de brasagem	66
Tabela 13. Composição da camada de metalização. EDX. Resultado de análise química	72

Tabela 14. Matriz de planejamento fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central e dados experimentais da resistência à flexão das juntas	79
Tabela 15. Análise de variância para o ajuste do modelo linear com 3 parâmetros para flexão em três pontos (MPa)	80
Tabela 16. Simulação da resistência à flexão para valores codificados	81

Lista de Símbolos

A	Área transversal	$[m^2]$
E	Módulo de elasticidade	$[GPa]$
K_{IC}	Tenacidade à fratura	$[MPa.m^{1/2}]$
T	Temperatura	$[K, ^\circ C]$
T	Tempo	$[min]$
V	Volume	$[m^3]$
X	Caminho médio percorrido	$[\mu m]$
P	Carga de Ruptura	$[N]$
L	Distância entre os apoios	$[m]$
d	Diâmetro do corpo de prova	$[m]$

Alfabeto Grego

α	Coeficiente de Expansão Térmica	$[K^{-1}]$
γ	Energia de interface	$[J.m^{-2}]$
λ	Condutividade térmica	$[Wm^{-1}.K^{-1}]$
θ	Ângulo de contato ou de molhamento	$[^\circ]$
ρ	Densidade	$[mg.m^{-3}]$
σ	Tensão superficial	$[Nm^{-1}]$
$\sigma_{flexão}$	Tensão de resistência à flexão	$[MPa]$

Sub-índice

$X_{(s)}$	Sólido
$X_{(l)}$	Líquido
X_{sv}	Sólido-vapor (ar)
X_{sl}	Sólido-líquido
X_{lv}	Líquido-vapor (ar)
$X^{\text{Sup.}}$	Superficial

Resumo

Filmes finos de Ti usando a técnica de deposição por cátodo oco foram produzidos sobre Al_2O_3 com o objetivo de realizar a brasagem indireta cerâmica-cerâmica. Foram obtidas superfícies metalizadas de excelente uniformidade sendo possível variar a espessura do filme pelo controle dos parâmetros do plasma.

A brasagem indireta foi realizada usando como metal de adição fitas obtidas por solidificação rápida. As ligas de composição $\text{Cu}_{51-x}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_x$ foram preparadas em forno a arco e posteriormente por processo “*melt-spinning*”, variando o conteúdo de 4 a 6 % Ce (átomos).

A brasagem foi realizada em forno a vácuo e foram avaliadas as variáveis de entrada: tempo de deposição do filme de Ti, temperatura e tempo de brasagem; e como variável de resposta a resistência à flexão em três pontos. Foi obtida a equação da regressão linear e verificado que neste processo houve interação entre o tempo de deposição e a temperatura de brasagem e a interação entre os três fatores: tempo de deposição, temperatura de brasagem e tempo de brasagem. Além disso, através de simulações, constatou-se a relação inversa entre tempo de deposição do filme e da temperatura de brasagem sobre a resistência da junta.

As juntas apresentaram valores satisfatórios de resistência à flexão em três pontos atingindo valores de até 176,8 MPa. Avaliou-se a influência do Ti e do Ce sobre a formação da união e os resultados obtidos induziram à possibilidade do Ce ter agido como metal ativo auxiliando a formação da junta, aparecendo também em possíveis fases intermetálicas com o Ti.

Palavras-chave: brasagem indireta, Al_2O_3 , fita de metal de adição, metal amorfo, cátodo oco, plasma.

Abstract

Thin films of Ti using the deposition technique by hollow cathode, were produced under Al_2O_3 surface aiming at obtaining ceramic-ceramic indirect brazing. Metallizing surfaces of excellent uniformity were obtained, and it is also possible to vary the thickness of the films by controlling the plasma parameters. Indirect brazing was done by using rapidly solidified brazing filler ribbons. Alloys of $\text{Cu}_{51-x}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_x$ composition were prepared in arc furnace, and, afterwards processed in melt-spinning, by varying the containing from 4-6 at. % Ce. The Brazing was accomplished in vacuum furnace and the following variables analyzed: deposition time of the Ti film, brazing temperature and time; and it were related to the 3-point bending resistance. The linear regression equation was obtained, and it was verified that in this process there was interaction between the deposition time and brazing temperature, and the interaction among these factors: deposition time, brazing temperature and time. Besides, through simulations, it was verified the inverse relationship between deposition time and the brazing temperature on the joint resistance. The joints presented satisfactory values of 3-point bending resistance reaching values up to 176,8 MPa. The influences of the Ti and of Ce on the formation of the union was evaluated, and the results induced the possibility of the Ce has acted as an active metal, by helping the formation of the joint, also figuring in possible intermetallic phases with Ti.

Key - words: indirect brazing, Al_2O_3 , amorphous filler ribbon, hollow cathode, plasma.

Capítulo 1

1. Introdução

A aplicação de cerâmicas e compósitos é de interesse industrial, principalmente para altas temperaturas de trabalho e condições químicas severas, voltando o interesse de pesquisadores e da indústria, sobretudo a indústria eletro-eletrônica e aeroespacial, para uso destes materiais.

A reduzida tenacidade das cerâmicas associada com a dificuldade de se fabricar componentes de grande dimensão e com geometria complexa, representa um limite na sua utilização na maior parte das aplicações com finalidade estrutural. ⁽¹⁾

A necessidade de tecnologias de união surgiu como resultado de maior uso de cerâmicas junto com outros materiais. São requeridas freqüentemente cerâmicas de formas tão complexas que só podem ser produzidas unindo formas menos complexas.⁽²⁾ Desta forma, tem havido um largo interesse em uniões cerâmica-cerâmica. E, dentre as técnicas mais apropriadas para união de cerâmica estão a brasagem, a união adesiva e a difusão no estado sólido.⁽³⁾

Além destas técnicas de união acima citadas, outra solução aplicada ao problema de fabricação de peças cerâmicas de formas complexas é a utilização da usinagem de corpos pré-sinterizados ou a verde, eliminando grandes gradientes de

densidade. Entretanto, existe a desvantagem do alto custo do processo de usinagem.⁽⁴⁾

A brasagem é um dos processos de união de cerâmicas mais amplamente utilizados e isso pode ser atribuído à possibilidade de se evitar fusão dos materiais de base, de permitir a união de materiais dissimilares, além de outras vantagens como boa resistência mecânica, resistência à temperatura elevada e possibilidade de produção em série com custo reduzido.

Entretanto, no desenvolvimento de um processo de brasagem, enfrentam-se problemas relacionados às diferenças nas propriedades dos materiais envolvidos, neste caso, a cerâmica e o metal. Pronunciadas diferenças nas propriedades físicas, mecânicas e na estrutura cristalina dos dois materiais devem ter atenção especial no projeto da união.

Na união brasada cerâmica-cerâmica uma questão amplamente estudada é o percentual de metal ativo presente na liga de metal de adição, quando se trata da brasagem direta, ou na camada de metalização, quando se trata da brasagem indireta. Isto porque o metal ativo, em quantidades insuficientes, pode não permitir o molhamento da cerâmica prejudicando a união e, por outro lado, quantidades de metal ativo em excesso podem levar ao aumento da fragilidade da junta pela formação de compostos intermetálicos e óxidos.^{(5), (6)}

A confiabilidade de uma junta brasada depende, portanto, de vários fatores, como a escolha do processo de brasagem, escolha da liga do metal de adição e do processo de metalização, além dos parâmetros de brasagem.

No caso da brasagem indireta, a metalização permite o molhamento do substrato cerâmico sem a necessidade de introdução de metal ativo na liga do metal de adição reduzindo o custo do processo.

A metalização da cerâmica pode ser executada por diversos processos como Moly-Mn, banho de sais, metalização mecânica por atrito, e processo de deposição de filmes finos a plasma pela técnica de *magnetron sputtering*.^{(2), (3), (6)}

Neste trabalho introduz-se a técnica de *sputtering* pela descarga em cátodo oco. Uma vantagem de utilizar a técnica de descarga em cátodo oco é a ínfima quantidade de Ti necessária para a metalização e o número mínimo de operações

quando comparada com outros métodos. Essa técnica está em crescente aceitação devido à simplicidade, custo e flexibilidade de aplicação. Quando comparada com a técnica de *magnetron sputtering*, por exemplo, possui maior taxa de deposição e possibilidade de ser aplicada em maiores áreas.

O uso de metal de adição em forma de fita é utilizado tanto na brasagem direta como na brasagem indireta e algumas composições de ligas são disponíveis comercialmente.

A literatura técnica tem defendido uma larga faixa de formulações de ligas para brasagem com metal ativo. Sendo que o material que tem sido mais minuciosamente discutido é o eutético Ag-28Cu com adição de mais de 10 % de Ti.⁽³⁾

Para a união de cerâmicas óxidas com brasagem direta essas ligas Ag-Cu com adição de Ti têm sido eficientes. Entretanto, valores altos de Ti sob um vácuo deficiente resulta em juntas frágeis pela afinidade do Ti ao oxigênio, que em excesso, converte-se em parte em um constituinte frágil, deixando pouco elemento metálico para a brasagem ativa.⁽⁶⁾

Estas ligas de brasagem são principalmente produzidas por laminação na forma de fitas ou fios. Sua produção, entretanto, necessita de muitas operações tecnológicas caras. Por uma única operação utilizando a técnica de solidificação rápida é possível preparar fitas de excelentes qualidades para brasagem.⁽⁷⁾

A mais importante vantagem das fitas de metal de adição amorfas e microcristalinas é sua flexibilidade. Porque uma fita de liga amorfa flexível muito fina pode ser usada como uma pré-forma preposicionada, não havendo necessidade de grandes folgas de brasagem, como aquelas usadas com metal de adição em pó (pastas), para alcançar um completo preenchimento da seção da brasagem. Neste aspecto, fitas de liga amorfa, têm uma particular vantagem sobre o metal de adição em pó (pastas), devido as suas características de fluxo superiores.⁽⁸⁾

O desenvolvimento de técnicas de união confiáveis envolve a interdisciplinaridade nas diversas áreas do conhecimento das ciências dos materiais aplicadas às soluções das questões oriundas das propriedades intrínsecas dos distintos materiais empregados na junção. O presente trabalho se propõe a contribuir com a introdução de um processo de união de cerâmicas por brasagem, pela

proposição de novo material de adição, em forma de fita amorfa, introduzindo o processo de pré-metalização da superfície com metal ativo, Ti, pela aplicação da técnica de *sputtering* utilizando a descarga em cátodo oco. Desta forma, contribuir para a produção e uso de juntas de boa qualidade possibilitando a ampliação do uso das mesmas em funções estruturais com maior confiabilidade.

Neste contexto, é necessário ressaltar a importância dos materiais envolvidos neste processo, como também descrever as características de manufatura destes reunindo parte do arcabouço científico que retrata o estado da arte para cada material e processo.

1.1. Objetivo Geral

Obter uma junta brasada cerâmica-cerâmica ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) pré-metalizada por plasma com metal ativo, Ti, usando como metal de adição uma fita de metal solidificado rapidamente à base Cu-Ag.

1.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a deposição do filme fino de Ti sobre a alumina com os parâmetros do plasma determinados para a aplicação.
- Obter e avaliar a fita obtida por solidificação rápida como metal de adição;
- Avaliar a junta brasada através da análise da interface cerâmica/metal/cerâmica, considerando o nível de difusividade e de adesão, a presença de elementos benéficos e nocivos e sua resistência mecânica, através de ensaio de flexão em três pontos.
- Determinar a equação da regressão linear para a resistência à flexão da junta brasada, em função dos parâmetros: tempo de deposição do filme de Ti; temperatura de brasagem e tempo de brasagem.
- Determinar os parâmetros da brasagem que ofereçam melhores resultados de resistência mecânica.

Capítulo 2

2. Revisão da Literatura

Ao longo dos últimos anos as cerâmicas e os materiais revestidos de cerâmica encontraram numerosas possibilidades de aplicação.

A década de 80 presenciou uma explosão de materiais emergentes e das cerâmicas como nitreto de silício e as SIALONs, e foi predito tornarem-se os principais materiais em várias indústrias, substituindo componentes metálicos em larga escala.

Por cerca de uma década, esforço intensivo foi aplicado nesses novos materiais e uma das metas era a tentativa de construir motores de automóveis totalmente de cerâmica. Lamentavelmente, a realidade não correspondeu à expectativa. A realidade hoje é que as cerâmicas têm um importante papel, pois quando usadas junto com outros materiais, normalmente metais, somam funcionalidade ou fornecem benefícios a um componente melhorando o desempenho na aplicação.^{(6), (9)}.

2.1. Cerâmicas – Definições e Propriedades

Cerâmica é uma incrível família de materiais cujos membros ultrapassam as cerâmicas tradicionais e incluem as modernas cerâmicas de engenharia. A introdução desses materiais juntamente com polímeros e compósitos tem resultado em mudanças na fabricação, projeto e tecnologias de união no sentido de explorar todas as suas propriedades originais.

Cerâmicas têm sido usadas por séculos, mas o desenvolvimento das cerâmicas de engenharia ou cerâmica técnica tem renovado o interesse para aplicações industriais destes materiais.

O termo “cerâmica” vem da palavra grega *Keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura conhecido por sinterização.

Os produtos considerados tradicionais, aqueles para os quais a matéria-prima primária é a argila, são as louças, as porcelanas, os tijolos, as telhas e os revestimentos e, ainda, os vidros e as cerâmicas refratárias. Houve um progresso significativo em relação à compreensão da natureza fundamental desses materiais e dos fenômenos que ocorrem neles e que são responsáveis por suas propriedades únicas. Conseqüentemente, uma nova geração desses materiais foi desenvolvida, e o termo cerâmica tomou um significado muito mais amplo.⁽¹⁰⁾

Os termos cerâmica avançada, cerâmica de engenharia ou cerâmica técnica se referem aos materiais que exibem superiores propriedades mecânicas, resistência à corrosão/oxidação, ou superiores propriedades óticas, elétricas e/ou magnéticas. Comparada com metais e plásticos, as cerâmicas são duras, não combustíveis e inertes. Então elas podem ser usadas em alta temperatura, aplicações corrosivas e tribológicas. Estas aplicações confiam na combinação de propriedades que são únicas nas cerâmicas industriais e que incluem segundo a Associação Brasileira de Cerâmica:⁽¹¹⁾

- retenção das propriedades mecânicas a altas temperaturas;
- baixo coeficiente de atrito (particularmente a altas cargas com baixos níveis de lubrificação);

- baixo coeficiente de expansão;
- resistência à corrosão;
- isolamento térmico;
- Isolamento elétrico;
- baixa densidade.

Na Tabela 1 apresenta-se a classificação das cerâmicas avançadas de acordo com Thümmler⁽¹²⁾.

Tabela 1. Classificação das cerâmicas avançadas.⁽¹²⁾

Função Principal	Propriedades Requeridas
Térmica	Resistência à alta temperatura e a choque térmico, condutividade térmica (alta ou baixa, respectivamente)
Mecânica	Durabilidade, resistência à alta temperatura, à fadiga, a choque térmico e resistência ao desgaste.
Química, biológica	Resistência à corrosão, bio-compatibilidade.
Elétrica, magnética	Condutividade elétrica (alta ou baixa, respectivamente), semi-condutividade, piezo-termoeletricidade, propriedades dielétricas
Ótica	Baixo coeficiente de absorção
Nuclear	Resistência à irradiação, alto coeficiente de absorção, resistência à alta temperatura, resistência à corrosão.

Dentro da família das cerâmicas avançadas estão materiais desenvolvidos com propriedades mecânicas excepcionais. Estes subconjuntos são às vezes referidos como cerâmicas estruturais e incluem materiais monolíticos Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 e SIALON (Grupo de materiais sintéticos de Si_3N_4 comercializados com o nome de SIALON. Estes materiais são criados pela substituição parcial do Si e N por Al e O no nitreto de silício).⁽¹³⁾

Enquanto as matérias-primas para produtos de cerâmica tradicional são minerais que ocorrem naturalmente, as cerâmicas de engenharia são usualmente

materiais ultra-puros, compostos artificiais (sintéticos) baseados principalmente em nitretos, carbetos e óxidos.⁽¹⁴⁾

Na Figura 1 apresenta-se a classificação dos materiais cerâmicos tomando como base a sua aplicação.⁽¹⁰⁾

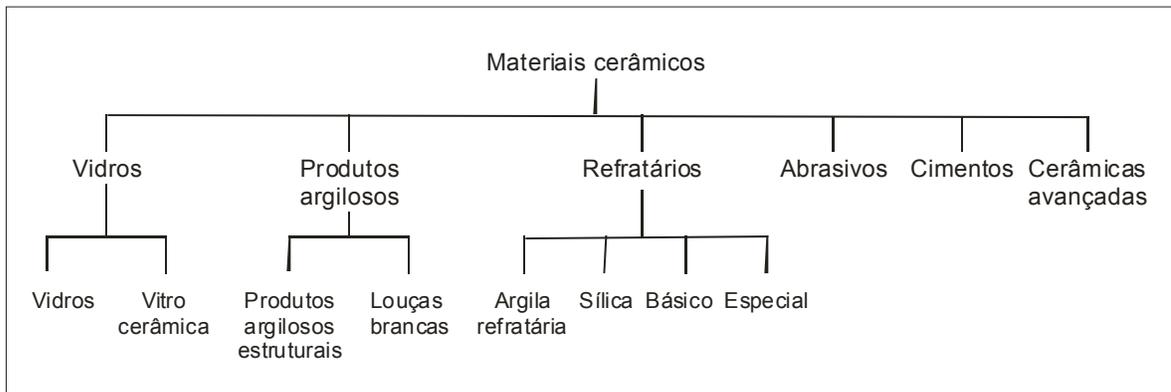


Figura 1. Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.⁽¹⁰⁾

Comparadas com as propriedades dos metais, as cerâmicas de engenharia (ou industriais), em sua maioria, podem oferecer maior retenção das propriedades a altas temperaturas, melhor resistência à abrasão, melhor isolamento térmico, baixo coeficiente de atrito e de expansão, menor densidade e melhor resistência à corrosão.⁽¹⁵⁾

A Tabela 2, apresentada por Nicholas⁽³⁾ oferece meios de comparação de algumas cerâmicas de engenharia com propriedades de alguns metais muito utilizados industrialmente.

Várias técnicas de processamento são usadas para processar cerâmicas. A pureza e o tamanho das partículas do pó cerâmico têm a maior influência nas propriedades mecânicas para o produto final, assim como a técnica de fabricação.

Tabela 2. Propriedades físicas e mecânicas de algumas cerâmicas e metais.⁽³⁾

Material	Ponto de fusão (K)	Densidade (Mg m ⁻³)	Coefficient e de expansão térmica (X 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Resistência* (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Condutividade térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Condutividade elétrica (V ⁻¹ m ⁻¹)
HfB ₂	3473	11.2	7.6	98.5		26	11 x 10 ⁶
B ₄ C	2623	2.5	4.3	352	457	26	2.6 x 10 ³
SiC	2937 †	3.2	4.3	141	211	50	1 x 10 ³
TiC	3413	4.9	7.2	703	422	36	1.9 x 10 ⁶
WC	3050	15.8	5.2	598	704		
Si ₃ N ₄	2173 †	3.2	2.5	211	176	17	1.6 x 10 ⁻⁹
TiN	3173	5.4	8.1			17	
Al ₂ O ₃	2323	4.0	7.9	457	387	35	10 ⁻¹⁴
BeO	2803	3.1	7.4	246	401	210	1.1 x 10 ⁻¹⁰
MgO	3073 †	3.6	11.6	281	394	62	x 10 ⁻¹²
SiO ₂	1983	2.3	3.0 ‡	88	354	1.5	x 10 ⁻¹²
ZrO ₂	3233	5.6	7.5	176	140	19	3 x 10 ⁻⁵
Ag	1235	10.5	19.1	172	83	128	2.1 x 10 ⁷
Al	933	2.7	23.5	55	71	238	3.7 x 10 ⁷
Cu	1356	9.0	17.0	216	130	397	5.9 x 10 ⁷
Fe	1808	7.9	12.1		211	78	1 x 10 ⁷
Mo	2888	10.2	5.1	435	325	137	1.7 x 10 ⁷
Nb	2740	8.6	7.2	240	105	54	0.6 x 10 ⁷
Ni	1728	8.9	13.3	310	199	89	1.4 x 10 ⁷
Sn	505	7.3	23.5		50	73	0.8 x 10 ⁷
Ti	1950	4.5	8.9	241	120	22	0.2 x 10 ⁷
W	3660	19.3	4.5	550	411	174	2 x 10 ⁷

* Ensaio de flexão em 4 pontos para cerâmica: Dados de Resistência à tensão para metais.

† Dados de sublimação, decomposição ou vaporização.

‡ SiO₂ cristalino: O coeficiente de expansão térmica do SiO₂ vítreo é 0,5 X 10⁻⁶ K⁻¹

As cerâmicas avançadas foram desenvolvidas usando um número de princípios básicos que relacionam vários níveis diferentes de estrutura incluindo

atômica, eletrônica, contorno de grão, microestrutura e macroestrutura. Na Figura 2 apresenta-se as interações destes níveis estruturais que resultam em materiais que têm propriedades satisfatórias para aplicações específicas.⁽¹⁶⁾

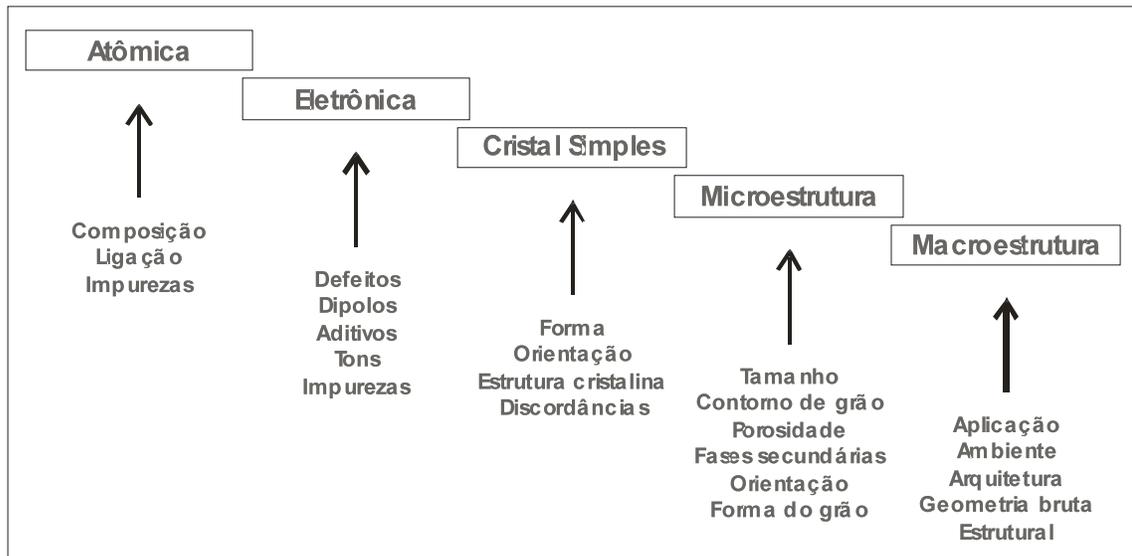


Figura 2. Níveis estruturais e interações de materiais cerâmicos.⁽¹⁶⁾

O próspero desenvolvimento desses materiais e seus sucessores requerem o amplo conhecimento e uso de termodinâmica, cinética, equilíbrio de fases e estrutura cristalina. Deste modo, o desenvolvimento contínuo das cerâmicas depende da compreensão, ou seja, do conhecimento das interações entre o seu processamento, a sua microestrutura, as suas propriedades e seu desempenho.⁽²⁾

Um problema comumente associado com cerâmicas monolíticas é a falta de fratura dúctil ou baixa resistência ao impacto. Baixo K_{Ic} pode permitir a súbita e catastrófica falha de um componente.

Objetivando melhorar o K_{Ic} das cerâmicas, utilizam-se conhecidos mecanismos de tenacificação, tais como deflexão de trincas, transferência de carga e arrancamento de fibras, permitindo assim uma maior abrangência de aplicações.^{(4), (16)}

As aplicações para cerâmicas de engenharia podem ser subdivididas tomando-se como base as propriedades dos materiais ou, como a seguir, de acordo com os setores industriais: aeroespacial (turbinas a gás, selo mecânico, isolamento térmico, mancais, anéis de vedação e lâminas de turbinas, componentes de motores

para turbinas a gás, pequenas turbinas a gás para helicópteros); automotivo (selos de bombas de água, elementos de conversão catalíticos, câmaras de pré-combustão para motores diesel; reforço de fibra cerâmica para coroa do pistão, motores com pistões de cerâmica, motores alternativos) eletrônica (substrato para circuitos eletrônicos, tecnologia de superfícies em multicamadas, válvulas eletrônicas, e elementos de dissipação de calor); defesa (bocais de motores de foguetes e radomes, coletes à prova de balas, de baixa densidade), além de aplicações em ferramentas de corte, matrizes de ferramentaria, instalações de soldagens e bocais.^{(16), (17), (18), (19), (20)}

2.2. Alumina – Al_2O_3

O Alumínio, Al, é um metal comum, mas o óxido de alumínio, um composto de alumínio e oxigênio, ou seja, a cerâmica alumina, Al_2O_3 , é um material fundamentalmente diferente. Essa cerâmica tem duas principais vantagens sobre o alumínio metálico. Primeiro, Al_2O_3 é quimicamente estável em uma série de ambientes severos onde o alumínio metálico pode ser oxidado. Segundo, a alumina tem significativamente maior ponto de fusão (2293 K) que o alumínio metálico (933 K).⁽²¹⁾

A alumina é uma cerâmica com pureza acima de 80 % com propriedades e aplicações dependendo deste grau de pureza. Por exemplo, alumina com composição de 90% de pureza resultará em uma cerâmica com características satisfatórias para aplicações que requeiram alta dureza e resistência ao desgaste, Todavia, para resistência à corrosão e a altas temperaturas de operação, alumina com 99,8% de pureza pode ser requerida. Os outros constituintes da alumina são usualmente óxidos como de magnésio, ítrio, silício, cálcio e zircônio.^{(13), (14)}

A alumina pode variar não somente na composição química, mas também no tamanho do grão e na porosidade. Desta forma, pode-se esperar que as aluminas respondam muito diferentemente durante o processo de união e em serviço.⁽²²⁾

2.3. União de Cerâmicas

Muitas aplicações de cerâmicas requerem que estas sejam unidas entre si e com outros materiais tais como os metais. Frequentemente estas junções escapam despercebidas ao observador comum porque elas são bem feitas e há uma suave transição de um material a outro, pois a demarcação na junção não é óbvia. As tecnologias que são usadas para unir cerâmica e vidro ainda são verdadeiramente críticas, porque sem elas muitos usos de cerâmica seriam impossíveis.⁽¹⁵⁾

O sucesso na aplicação de cerâmicas técnicas depende substancialmente da tecnologia disponível para junção de cerâmicas a metais e a si próprias. Isto se fundamenta no fato de que sua utilização industrial em larga escala é limitada, entre outras, pela dificuldade de realizar estruturas complexas e de grandes dimensões.^{(6), (23), (24)}

O uso de componentes cerâmicos em dispositivos como motores a diesel, turbinas e trocadores de calor, aproveitando suas propriedades mecânicas e térmicas, dependerá de satisfazer exigências comerciais normais. Então, estes componentes cerâmicos têm que apresentar, sobremaneira, menor custo efetivo, levando em conta que qualquer aumento de custo deve ser acompanhado por maior desempenho do sistema. Se novos usos serão percebidos, também é imperativo que técnicas de união confiáveis estejam disponíveis. Então, técnicas mais simples e de menor custo devem ser selecionadas.⁽²⁵⁾

A união de cerâmica-cerâmica ou cerâmica com metais (por exemplo, aços baixo e médio carbono, ferros fundidos e ligas de alumínio) é importante para a incorporação de componentes de cerâmica industrial em produtos fabricados.

Quatro possíveis áreas para união cerâmica-cerâmica podem ser apresentadas:^{(9), (22)}

1. para fabricar peças de formas complexas;
2. para fabricar itens ou equipamentos muito grandes para as técnicas de produção tradicionais;
3. reunir as propriedades de cerâmicas diferentes em um componente;
4. selar um recipiente cerâmico ou um conector.

A fabricação de formas complexas pode freqüentemente ser alcançada pela união de partes cerâmicas no estado verde durante sinterização ou usando aglomerante reativo. Vários itens como anéis de capa de turbina serão, entretanto, dependentes de um método efetivo de união onde eles não podem ser feitos de uma só peça.

Componentes utilizando dois tipos de cerâmica podem, em alguns casos, serem unidos durante a sinterização ou por aglomerante reativo (cura), dependendo dos materiais envolvidos.

Para muitas aplicações, a incorporação de cerâmica em um componente ou conjunto confia na interface do material com a estrutura do metal base existente. O projeto de união para alcançar boa junção não pode seguir técnicas existentes usadas para metais, mas tem que levar em conta as propriedades dos materiais cerâmicos. Em muitos casos, aplicações para cerâmicas são dependentes desta interface e o desenvolvimento de técnicas de união confiáveis favorecerá o uso desses materiais. Entretanto, em lugar das especificações nas quais cerâmicas e metais sejam requeridas, a atitude de muitos setores industriais parece ser esperar até que técnicas sejam desenvolvidas e as propriedades das juntas caracterizadas, antes de tomar decisão de como e onde as juntas serão usadas.⁽²⁰⁾

2.3.1. Processos de União de Cerâmicas

A junção de dois materiais pode ser realizada através de processos que resultem na formação de ligações químicas, e/ou físicas e/ou mecânicas. Os processos de junção que resultam na formação de ligações químicas e físicas como a brasagem e a difusão no estado sólido, são movidos pelo princípio termodinâmico universal da minimização da energia do sistema, através da redução da energia superficial (duas superfícies serão eliminadas para a formação de uma) dos componentes e do gradiente de potencial químico existente na interface entre os dois materiais (materiais quimicamente diferentes).^{(4), (24)}

Há muitas técnicas possíveis para união de cerâmicas entre si e a outros materiais. De acordo com Taylor⁽⁹⁾ duas divisões tecnológicas podem ser

empreendidas como fixação mecânica e junção direta. Por meio da Figura 3, mostra-se uma classificação desses processos.

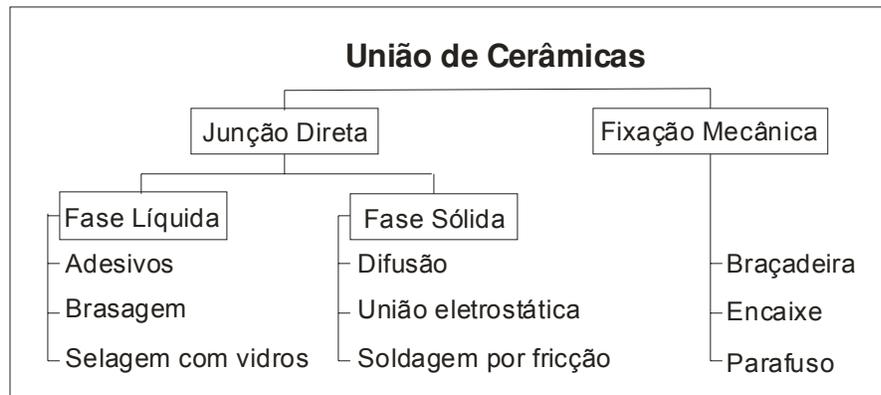


Figura 3. Uma classificação dos processos de união de cerâmica.⁽⁹⁾

Pode-se encontrar também outra classificação considerando diferente subdivisão dos métodos acima citados, substituindo para métodos de junção direta e junção indireta e junção mecânica. Nessa classificação ocorre que na junção direta não há necessidade de se introduzir material entre as partes a unir para produzir a formação da união. A formação se dá ou através do transporte de cargas na interface dos materiais produzindo uma ligação física, ou por difusão dos átomos gerando uma interface difusa ou estabelecendo-se ligações químicas. Dentre alguns dos processos classificados como junção direta, nesta classificação, estão a difusão no estado sólido e a soldagem por fricção. Nesta mesma classificação ocorre que na junção indireta introduz-se um material de adição entre aqueles que se deseja unir. Nesta categoria dentre outros processos encontramos a brasagem e a união por adesivos.^{(4), (6), (13)}

A difusão no estado sólido é o método de união direta em que duas superfícies preparadas são unidas pela aplicação de calor e pressão. Duas condições fundamentais para este processo são que as superfícies devem estar o mais próximo possível e que a difusão entre o material ou materiais a serem unidos deve ser suficiente para produzir a união num tempo razoável. Esses requerimentos determinam que o processo deva ser conduzido a temperatura e pressão elevadas aplicadas sobre a junta. Metal de adição pré-posicionado pode ser usado para diminuir a temperatura, o tempo ou a pressão do processo.⁽²⁾

Processos de união direta por fusão como soldagem a arco e a laser, caracterizados pela fusão localizada de um dos materiais são pouco usadas para unir cerâmicas. As razões para isto envolvem as características dos materiais envolvidos (cita-se o crescimento de grãos e o surgimento de tensões residuais de origem térmica) e o custo quando comparado com outras técnicas.⁽¹³⁾

De Paris⁽²⁶⁾ realizou a soldagem de cerâmica por laser de CO₂ e evidenciou os seguintes problemas neste tipo de união: um fator básico no processamento das cerâmicas são as tensões térmicas induzidas pelos altos gradientes de temperatura, os quais podem resultar na avaria das peças. A soldagem laser é acompanhada por uma grande velocidade de resfriamento, e como o ponto de fusão das cerâmicas é alto, um resfriamento rápido desta temperatura até a temperatura ambiente provoca o surgimento de tensões e um choque térmico severo, ocasionando muitas vezes a fissuração ou mesmo a ruptura total das amostras.⁽²⁶⁾

A junção utilizando processos por adesão física (colagem com adesivos à base de epóxi, por exemplo) onde apenas forças de natureza física se manifestam, apresenta como vantagens a temperatura do processo, geralmente temperatura ambiente, e o baixo custo. Porém, juntas assim obtidas apresentam baixa resistência mecânica e uso limitado pela temperatura de serviço, sendo limitadas a temperaturas de 473 K. Cimento argamassa, usualmente oferece maior capacidade de suportar altas temperaturas que os adesivos sintéticos, mas oferece substancialmente menor resistência e, então não tende a ser usado.⁽²⁷⁾

A brasagem é o mais importante método de junção indireta, sendo utilizada quando se necessita de juntas com elevada confiabilidade mecânica e boa resistência a altas temperaturas. É um processo atrativo para união de cerâmicas estruturais de formas complexas para variadas aplicações, sendo um método de união permanente de uma larga faixa de materiais e tem larga aplicação na fabricação de componentes de valor comercial.^{(22), (28)}

O processo de brasagem se caracteriza pela utilização de metais de adição com temperaturas de fusão abaixo da temperatura de fusão dos materiais base envolvidos, ou seja, não ocorre fusão destes materiais base durante o aquecimento.

Em artigo de revisão Voorde e Nicholas⁽²⁹⁾ concluíram que uma gama de técnicas de união de cerâmicas é disponível, mas as mais relevantes para aplicações em alta temperatura são a brasagem e a difusão no estado sólido.

Dentre os processos apresentados, a brasagem é o que concentra maiores esforços em pesquisa e desenvolvimento, pois reúne em relação aos demais, grandes vantagens de aplicabilidade.^{(30), (31), (32)}

Brasagem

Brasagem denomina-se ao grupo dos processos que realizam a união de materiais através da fusão de um metal de adição, cuja linha *liquidus* é superior a 723 K (450 °C), mas inferior à linha *solidus* dos materiais base que permanecem, portanto, no estado sólido. Pela ótica da termodinâmica deve-se mencionar que as ligas de adição devem ter boa aderência às superfícies dos materiais base a serem unidos. O metal de adição se distribui na folga entre as superfícies muito próximas pela ação da capilaridade. A brasagem ocorre devido à existência deste fenômeno de capilaridade e ao molhamento do material base pelo metal de adição.^{(13), (28), (33)}

Deve-se diferenciar a brasagem de um outro processo bastante similar, a solda branda, onde também os metais base não participam da fusão, sendo que a principal diferença entre os dois processos é que na solda branda o metal de adição funde a temperaturas inferiores a 723 K (450 °C).^{(4), (13), (23)}

A Norma DIN 8505, alemã, distingue este método de união entre brasagem fraca, brasagem forte e brasagem de alta temperatura. Essa subdivisão leva em consideração não somente a faixa de temperatura do processo, mas também fatores como o metal de adição e o uso ou não de fluxo e a atmosfera de brasagem. (Lison, 1998 apud Mori⁽²⁴⁾, 2003, p.27)

Muitos são os modos de aquecimento e atmosferas empregadas na brasagem, de modo que, para cada tipo de junta, criteriosos estudos devem ser sempre empreendidos na determinação destas variáveis buscando a maior eficiência do processo.⁽³⁴⁾

O processo de brasagem é usado para unir vários materiais por numerosas razões. Encontram-se aplicações desde a manufatura de brinquedos baratos a motores de aeronaves. A brasagem é usada porque pode produzir resultados que não são obtidos por outros processos, apresentando as seguintes vantagens:^{(13), (34)}

- baixo custo para montagens complexas;
- menores problemas de tensões residuais do que em processos de soldagem por fusão;
- capacidade de preservar revestimentos no material base;
- capacidade de unir materiais dissimilares, como ouro e grafita, por exemplo;
- capacidade de unir metais com materiais não metálicos;
- capacidade de unir peças com grandes diferenças de espessuras;
- grande precisão dimensional das peças produzidas;
- requer pouco ou nenhum acabamento final;
- várias peças podem ser produzidas de uma só vez;
- capacidade para produção com tolerâncias de precisão;
- reprodutibilidade e segurança em técnicas de controle de qualidade disponíveis.
- menor consumo de energia, comparando-se com a soldagem.

Compreendendo o Processo de Brasagem

A brasagem ocorre devido à existência dos fenômenos de molhamento e capilaridade formando a aderência dos materiais. Entretanto, para que esse método de união seja entendido, é necessário compreender o modo como os metais e suas ligas solidificam.

Um metal puro funde (e solidifica) numa temperatura específica. Entretanto, a fusão (e a solidificação) completa de uma liga geralmente ocorre num intervalo de temperatura, no qual coexistem as fases sólida e líquida.

Esse fato influencia as propriedades mecânico-metalúrgicas da junta obtida por brasagem, principalmente, pela possibilidade de transformações na fase sólida as

quais são geralmente alteradas pela taxa de resfriamento. Entre os diversos motivos que tornam importante o intervalo de solidificação, se encontram, por exemplo, a sua influência sobre a escolha da composição mais apropriada para uma determinada folga, ou distância entre as faces da junta.^{(33), (34)}

Molhabilidade e Aderência

Pode-se definir molhabilidade como sendo a capacidade de espalhamento espontâneo de uma fase líquida sobre a superfície de uma fase sólida, ou seja, o grau de afinidade físico-química que existe entre o metal líquido e o substrato. Em brasagem, a molhabilidade de uma liga de adição é a sua capacidade, quando líquida, de se expandir sobre as superfícies a serem brasadas.^{(23), (35), (36), (37)}

Para que ocorra o molhamento entre uma superfície de um sólido e um líquido é importante que exista alguma afinidade entre eles. Quando um líquido molha um sólido, a superfície da interface sólido/líquido é diferente da superfície quando não ocorre o molhamento. Qualquer descrição que envolva o conceito de molhamento tem que envolver as energias de interface. São definidas três interfaces no caso de uma gota molhando um substrato sólido: interface sólido/vapor, interface líquido/vapor e interface sólido/líquido. A linha comum às três interfaces é chamada linha de contato e o ângulo formado entre a interface líquido/vapor e o substrato sólido é denominado ângulo de contato.⁽³⁷⁾

O grau de molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser avaliado através desse ângulo de contato, considerando-se que as tensões superficiais sejam assumidas como forças. Então, o equilíbrio de forças é dada através da equação termodinâmica de Young^{(1), (36), (37)}, equação (1):

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

Onde:

θ = ângulo de contato

γ_{sv} = energia interfacial sólido/vapor;

γ_{lv} = energia interfacial líquido/vapor;

γ_{sl} = energia interfacial sólido/líquido.

O balanço termodinâmico das tensões superficiais envolvidas na equação (1) é esquematicamente ilustrado através das Figuras 4 e 5, onde observa-se também o ângulo de contato para as condições de molhamento e de não-molhamento.

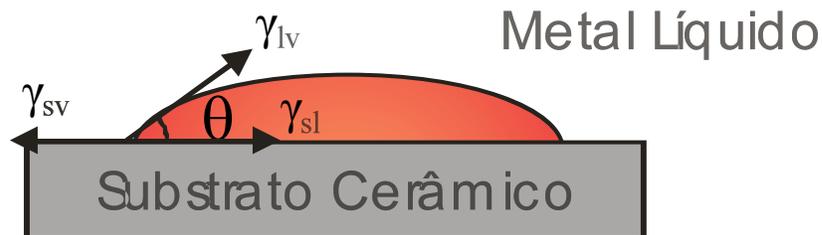


Figura 4. Gota séssil e energias de superfície do sistema. Condição de molhamento.⁽³³⁾

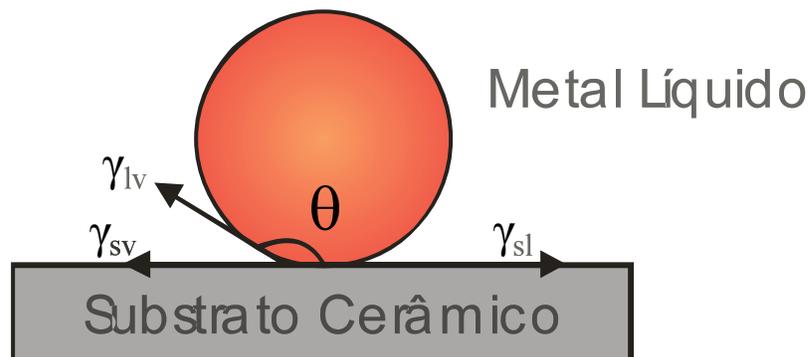


Figura 5. Gota séssil e energias de superfície do sistema. Condição de não molhamento.⁽³³⁾

O ângulo de contato pode variar, teoricamente, de 0° a 180° , sendo o ângulo de contato $\theta = 90^\circ$ considerado como o limite teórico entre o molhamento ($\theta < 90^\circ$) e o não molhamento ($\theta > 90^\circ$). Quando a energia interfacial líquido/vapor é alta, a minimização da energia ocorre através da minimização da área superficial do líquido que tende a formar uma esfera, resultando em um alto ângulo de contato e conseqüentemente uma situação de não molhamento. No caso em que a energia interfacial sólido/vapor é alta, a tendência termodinâmica é o espalhamento do líquido

molhando a superfície sólida e reduzindo, desta forma, a elevada energia superficial do substrato sólido. ^{(4), (13), (23), (35), (38)}

O trabalho de adesão entre um líquido e um sólido foi estudado por Dupré e ele representa a energia necessária para a formação de uma nova interface entre as duas superfícies sendo, portanto, um parâmetro termodinâmico que está relacionado com o grau de interação entre as superfícies de contato. Assim, considerando-se as variações unitárias nas áreas das interfaces, tem-se: ^{(5), (23), (39)}

$$W_{ad} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

A equação anterior, (2), torna-se um tanto difícil de ser utilizada, pois valores específicos de γ_s e γ_{sl} não podem ser facilmente obtidos como γ_{lv} e θ . Então, pela combinação das equações de Dupré e Young, o trabalho de adesão pode ser descrito em termos de grandezas experimentalmente mensuráveis, ⁽³⁹⁾ assim apresenta-se a equação (3):

$$W_{ad} = \gamma_{lv} (1 + \cos\theta) \quad (3)$$

Experimentos de molhabilidade entre alumina e alguns metais puros foram realizados por McDonald & Eberhart, os quais conseguiram obter uma relação linear entre o trabalho de adesão e a variação da energia livre na formação de óxidos metálicos. Por meio desses experimentos relatados por Lombello Neto ⁽⁴⁰⁾ e Pereira ⁽²³⁾, foi evidenciado que quanto maior a tendência de formação de óxidos do elemento metálico, mais eficiente será a ligação interfacial por ele produzida. Daí a aplicação de elementos como Zr e Ti em ligas de brasagem para uniões entre materiais cerâmicos e metálicos.

Há muitos artigos apresentando a união de cerâmicas, principalmente a metais usando Ti em ligas de base Ag, e mais recentemente tem sido realizadas brasagem de alumina a metais usando Zr em ligas base Ag. ⁽⁴¹⁾

Como já foi dito, a medida das tensões superficiais é muito difícil e suas relações com a prática não são bastante satisfatórias, mas permite formular modelo e conclusões importantes. Allen⁽⁴²⁾ propôs uma solução analítica para determinação de pequenos ângulos de contato de gota sésil de tamanho arbitrário de modo a buscar simplificação nos parâmetros de brasagem.

Capilaridade

A atração capilar é uma força física que determina o comportamento de um líquido sobre uma determinada área. Como um exemplo pode-se citar a região compreendida por duas placas planas posicionadas paralelamente, o líquido deverá preencher a fenda por atração capilar.

A capilaridade é o princípio físico dominante que assegura a realização na união por brasagem.⁽¹³⁾

Em se tratando de brasagem, os parâmetros mais importantes para a existência de capilaridade são a distância entre as superfícies dos materiais base a serem unidas, além de algumas considerações dinâmicas envolvendo fluidez, viscosidade e pressão de vapor da liga de adição e as reações metalúrgicas entre esta e o material base.⁽³⁴⁾

Quando um fluido é confinado entre duas superfícies paralelas como duas chapas planas separadas por uma pequeníssima distância, ou folga, ele se curva formando meniscos. Como resultado dessa curvatura, há um diferencial de pressão através dessa superfície e o líquido flui na folga, até a pressão provocada pela energia de superfície se igualar à hidrostática. Esse diferencial de pressão é:

$$\Delta P = (2\gamma_{lv} \cos \theta) / F \quad (4)$$

Onde, F é a folga, existindo um limite para o qual deixa de ocorrer o fenômeno da capilaridade.

A distância ou largura da fenda entre as superfícies depende da área da junta e das propriedades físicas dos materiais base e do metal de adição, uma vez que diferenças na expansão térmica, quando da junção de materiais dissimilares, devem

ser compensados no projeto da largura da fenda, evitando-se conseqüentemente o surgimento de estados de tensões, tanto na expansão como na contração do metal base. Para fendas muito largas a pressão capilar é insuficiente para promover a penetração satisfatória do metal líquido, enquanto que fendas muito estreitas impossibilitam a passagem do líquido.⁽²³⁾

A Tabela 3 fornece larguras de fendas recomendadas para alguns metais de adição e condições de brasagem.

Tabela 3. Larguras de fenda recomendadas para brasagem.⁽³²⁾

Metal de Adição	Largura da Fenda (mm)	Condições de Brasagem
Grupo BCuP	0,025-0,127	Sem fluxo
Grupos BAg e BAu	0,051-0,127 0,000-0,051	Com fluxo Fluxo e atmosfera protetora
Grupo BCu	0,000-0,051	Fluxo e atmosfera protetora
Grupo BNI	0,051-0,127 0,000-0,051	Fluxo com e sem atmosfera protetora

Outro fenômeno a ser observado corresponde ao movimento do líquido sobre o sólido para um ponto além do triplo inicial de equilíbrio, chamado espalhamento. Ele ocorre quando a força motriz para o espalhamento ($\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$) é maior do que γ_{lv} . Por outro lado, a viscosidade do líquido e efeitos gravitacionais podem dificultar o processo de espalhamento.^{(23), (43)}

Em artigo de revisão Brandi⁽⁴⁴⁾ analisou os estudos publicados acerca dos mecanismos envolvidos no espalhamento de líquidos em substratos cerâmicos. Neste estudo ele selecionou três tipos de mecanismos: Mecanismos de Yoshimi, Mecanismos de Chimdabaram e Mecanismos de Xian. Entretanto, segundo este autor os fenômenos de molhamento e espalhamento de líquidos sobre substratos cerâmicos com reação na interface são bastante complexos. Uma abordagem teórica do fenômeno deve levar em conta tanto os aspectos termodinâmicos como os hidrodinâmicos. Outro aspecto que dificulta a abordagem teórica é a falta de dados de propriedades físicas e termodinâmicas. Dessa maneira, previsões teóricas do

molhamento e espalhamento são baseadas em hipóteses simplificadoras que, em muitos casos, podem levar a resultados teóricos que não necessariamente correspondem aos resultados experimentais obtidos.

O molhamento e a aderência são os principais requisitos para brasagem, entretanto, a maioria das cerâmicas não é molhada por metais de adição convencionais. Este problema pode ser superado ou pela pré-metalização da superfície do substrato (brasagem indireta) ou através do uso de metais de adição que permita o molhamento e a aderência diretamente na superfície cerâmica. (brasagem direta).⁽²²⁾

Mecanismos da brasagem

Na análise dos fenômenos gerais, considera-se o processo como sendo ideal. Na realidade, o material base e os consumíveis envolvidos na brasagem podem interagir, pelo menos nos seguintes modos:⁽³³⁾

- Difusão do metal de adição no material base ou difusão do material base no metal de adição, ou seja, a migração, em etapas, de átomos de um lugar para outro no retículo cristalino. De fato, os átomos em materiais sólidos estão em movimentação constante, mudando rapidamente as suas posições. Para um átomo fazer esse tipo de movimento, duas condições devem ser atendidas: deve existir um lugar adjacente vazio e o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o une aos seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção na rede cristalina durante o deslocamento. A difusão depende da natureza do processo no que se refere às espécies envolvidas e suas concentrações, da temperatura e do tempo do processo.

Pode ocorrer também a formação de compostos intermetálicos e formação de uma terceira liga entre o metal de adição e o material de base; Penetração do metal de adição nos contornos de grãos do material de base.

Além do mais, deve-se ter atenção especial para presença de impurezas resultantes de processo de corte e do processo de fabricação consideradas como sujeira; impurezas poderão interagir com elementos do metal de adição, da atmosfera e do material base.

Essas interações, se ocorrerem, alteram a viscosidade e energias de superfície envolvidas, com conseqüente modificação do comportamento da molhabilidade e capilaridade, além de influírem negativamente nas características mecânico-metalúrgicas.

A taxa com que as interações podem ocorrer depende, pelo menos, dos fatores como a temperatura de brasagem, o tempo de permanência nesta temperatura e a especificação dos metais de adição.

Além disso, para aplicação industrial da brasagem, é interessante que os metais de adição possuam composição eutética, ou próxima, evitando grande intervalo de solidificação.

Antes da brasagem ser realizada, as propriedades mecânico-metalúrgicas do material base devem ser perfeitamente conhecidas, em geral sob três preocupações básicas: efeitos sobre a microestrutura e propriedades mecânicas que o ciclo de brasagem provocará; interações metalúrgicas que possam ocorrer e possibilidades de distorções e defeitos.

Desta forma é preciso buscar a otimização do processo, podendo-se atuar sob os seguintes aspectos: manter a mais baixa temperatura de brasagem possível, mas alta o suficiente para que ocorra o perfeito preenchimento da junta; realizar a brasagem no mais curto período de tempo possível; resfriar a junta com o maior cuidado possível, evitando trincas e distorções e, principalmente, selecionar corretamente o metal de adição;

Para o projeto da junta, os fenômenos associados à corrosão também devem ser analisados.

Para seleção do metal de adição, além de fatores associados ao custo e à acessibilidade, do ponto de vista técnico, deve-se ater a itens como:⁽³⁴⁾

- material base: possibilidades de interações e compatibilidade;
- finalidade da junta;
- ambiente de trabalho da junta;
- características elétricas;
- método de brasagem;
- taxa de aquecimento;

- forma do metal de adição disponível;
- dimensões, ou geometria da peça/estrutura a ser brasada e sua rugosidade;
- tamanho da folga;
- temperatura de brasagem;
- tempo de brasagem;

No que se refere aos fatores ambientais na brasagem, fluxos e atmosferas devem ser cuidadosamente estudados quando necessário seu uso. Metais e ligas podem reagir com a atmosfera a que estão expostos. E, com a exposição à temperatura, esses efeitos são mais elevados. Sendo a oxidação a reação mais comum, nitretos e carbeto são, às vezes, também formados.⁽⁴⁵⁾

Nestes casos, fluxos, atmosferas controladas e vácuo são usados para prevenir reações indesejáveis durante a brasagem. Alguns fluxos e atmosferas podem também reduzir óxidos já presentes.

É importante ressaltar que o uso desses meios de proteção não elimina a necessidade de limpeza das superfícies.

A natureza das superfícies, como a limpeza e a rugosidade devem ser cuidadosamente especificadas indicando-se a forma da limpeza e a forma de obtenção da rugosidade especificada para o processo.

Camadas de óxido e contaminantes da superfície podem impedir o molhamento e o fluxo líquido do metal de adição e devem ser removidos para o sucesso da brasagem. Quando as superfícies das partes a serem brasadas são preparadas por técnicas de jateamento alguns fatores devem ser conhecidos e considerados. O propósito do jateamento é remover qualquer filme óxido e fornecer a rugosidade das superfícies a serem unidas e desta forma aumentar a capilaridade. O material do jateamento deve estar livre de sujeiras e contaminantes. Muitas vezes pode ser necessária a limpeza química e mecânica. A limpeza química é a mais efetiva maneira de remover todos os traços de óleo e graxas, mas a substância química usada na limpeza deve ser cuidadosamente selecionada. Um importante meio de limpeza mecânico é o uso de escovas e equipamentos de ultra-som com o detergente apropriado, associando assim limpeza química e mecânica.⁽²⁸⁾

Devido à grande importância de superfícies paralelas entre si na união por difusão no estado sólido vários estudos do efeito da rugosidade da superfície sobre a resistência mecânica de cerâmicas unidas por este processo foram empreendidos por Derby et al e relatados por Moorhead.⁽²²⁾ Segundo reportou este autor, investigação realizada por Derby neste tipo de união (difusão no estado sólido) concluiu que uniões de resistência significante resultaram de processo em que a alumina foi preparada até uma superfície muito lisa (rugosidade superficial média de 0,97 μm). Entretanto, sob mesmas condições de processo para a união de Nb os melhores resultados de resistência ocorreram para superfície preparada com maior rugosidade (rugosidade média 3,49 μm).

De acordo com Ljungberg⁽³⁰⁾ o ângulo de contato pode decrescer até certo ponto se a superfície a ser molhada é polida. Entretanto, no caso de brasagem de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeNiCo}$, em estudo realizado por Pereira⁽²³⁾, o autor preparou a superfície de alumina para brasagem direta em três níveis de rugosidade: Superfícies lixadas utilizando lixas de granulometrias, 240, 320, 400 e 600 *mesh*; superfícies polidas nas quais se procedeu ao lixamento, obedecendo-se a mesma seqüência das amostras lixadas. O polimento subsequente foi realizado com pastas de diamante de 9, 6, 3 e 1 μm ; e, superfície como sinterizadas; De acordo com as conclusões do autor todas as juntas analisadas apresentaram camada de reação na interface independente do grau de acabamento das superfícies cerâmicas. Entretanto, as juntas utilizando superfícies cerâmicas polidas não foram totalmente efetivadas, isso evidencia que certo grau de rugosidade melhorou a ancoragem do metal de adição favorecendo sua aderência junto ao substrato cerâmico.

Métodos de Brasagem

Processos de brasagem são costumeiramente designados de acordo com as fontes de energia e meios de aquecimento. Os métodos industriais mais significantes são os seguintes:⁽⁴⁶⁾

- brasagem por chama;
- brasagem por indução;

- brasagem por resistência elétrica;
- brasagem em forno;
- brasagem por Imersão.

Dentre os processos de brasagem se destaca aquele realizado em forno, devido principalmente às características de alta produtividade, uniformidade na distribuição de calor em peças complexas prevenindo distorções no conjunto a ser brasado, além da possibilidade de utilização de vários tipos de atmosferas protetoras e vácuo.^{(45), (46)}

Para o emprego da brasagem em forno é essencial que o metal de adição possa ser pré-posicionado na junta, sendo adicionado fluxo quando a atmosfera não for suficiente para efeitos de proteção do conjunto.

Brasagem de Cerâmicas

Com o desenvolvimento das cerâmicas ditas de alta tecnologia, tornou-se necessário um processo para permitir a união de peças deste material e com metais. A grande propulsora desta aplicação foi a indústria eletrônica na fabricação de tubos a vácuo. O processo de união usado a partir da segunda guerra mundial até hoje é a brasagem.⁽²⁶⁾

A brasagem pode ser dividida em brasagem direta e em brasagem indireta. Na brasagem direta introduz-se um elemento ativo na liga de adição (normalmente Ti) com a finalidade de permitir o molhamento do substrato cerâmico (brasagem com metal ativo).⁽⁴⁷⁾ No caso da brasagem indireta, a cerâmica é metalizada para em seguida ser brasada com uma liga de adição convencional, sem a presença do metal ativo, o que pode reduzir substancialmente o custo.⁽⁴⁸⁾

A metalização da cerâmica pode ser executada através de diversos processos, tais como: “*Moly-Mn*”, banho de sais, metalização mecânica por atrito e deposição de filmes finos a vapor por plasma.⁽¹⁾

Procedimentos de metalização foram originalmente desenvolvidos para melhorar a molhabilidade de superfícies cerâmicas por metais de adição convencionais de baixa temperatura. Depois pesquisadores descobriram que alguns

metais ativos e suas ligas ou compostos (como por exemplo Ti e Zr) podem molhar superfícies cerâmicas não metalizadas sob certas condições.⁽⁴⁹⁾

Embora comercialmente algumas variações de processos chamados metal ativo sejam denominados como processos de união, a metalização não é um processo de união e sim, um processo de preparação da superfície cerâmica para processos de união como a brasagem ou a soldagem.⁽⁵⁰⁾

Metalização com Titânio – Formação da interface

A ligação promovida entre uma cerâmica e um metal é o resultado de interações químicas e mecânicas entre materiais. A interação química pode resultar tanto na formação de um novo composto na interface ou no desenvolvimento de uma adesão fraca devido à formação de forças de ligação secundárias. Forças secundárias são consideradas fracas, resultantes da assimetria das cargas associadas a átomos e moléculas. As forças mecânicas são resultantes da interação da rugosidade superficial de uma fase em contato com a outra. Interações incompletas podem aparecer devido à falta de contato total dos materiais a serem unidos. O contato total pode ser inibido pela heterogeneidade das superfícies dos materiais, incluindo rugosidade superficial e presença de impurezas que contribuem com a diminuição da resistência das ligações.⁽⁵¹⁾

Os requisitos básicos para a formação de juntas resistentes em um conjunto são: o desenvolvimento de ligações químicas e a minimização das tensões diferenciais da interface com gradientes de tensões favoráveis na região interfacial. Destes fatores, a importância da utilização de materiais com coeficientes de expansão térmica compatíveis é bem conhecida, mas o efeito do gradiente de tensões desenvolvido na região interfacial, que depende dos gradientes de composição e microestrutura que se forma durante a união, ainda não está totalmente definido.⁽²⁸⁾

O desenvolvimento de uma ligação química pode ser obtido das seguintes formas:

1. Formação de uma interface íntima com contato atômico. Esta interface pode ser sólido/sólido, pela aplicação de pressão, resultando em um ajuste físico na interface pela deformação localizada, ou uma interface sólido/líquido, através do

molhamento, com a penetração das irregularidades pelo líquido e o conseqüente espalhamento do líquido por reação ou pressão.

2. Reação para atingir o equilíbrio na interface e saturação com fases compatíveis. Nas interfaces metal/metal e cerâmica/cerâmica ocorrem reações de solução e saturação na interface, promovendo a ligação por difusão.

O primeiro requisito no processo de união é a formação de uma interface íntima ou verdadeira. Nesta interface o contato atômico existe através de forças atrativas de Van der Waals ou por meio de uma estrutura eletrônica através da interface, isto é, uma ligação atômica.⁽⁵⁰⁾

Uma interface íntima sólido/líquido pode ser formada e observada se o líquido molha ou espalha-se, penetrando nas irregularidades da superfície do sólido. O fator crítico em todos os casos é a presença de um equilíbrio químico estável na interface. Em todos os casos práticos este fator crítico é obtido por reações que formam fases em equilíbrio. A adesão ou molhamento pode ser alterada através da promoção de uma reação na interface, que altera as condições de equilíbrio localmente. Uma reação de oxi-redução na superfície de contato entre o sólido e o líquido contribui para a diminuição da energia interfacial γ_{sl} .⁽⁵²⁾

Tradicionalmente a previsão termodinâmica da molhabilidade de um substrato por um líquido leva em conta a energia livre da reação química e desprezando-se a presença da interface. Isto ocorre devido à dificuldade de se obter dados para a grande diversidade dos sistemas metal/cerâmica e avaliam-se as reações interfaciais do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico.⁽⁴⁴⁾

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.⁽⁴³⁾

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), (32)} 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.⁽⁵³⁾

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.^{(25), (54)}

Chidambaram⁽³⁶⁾ estudou 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.

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).⁽⁵⁵⁾ 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.^{(36), (56)}

Metalização por plasma

A metalização por plasma é usada para depositar camadas de metal (filmes finos) na superfície cerâmica. Há vários processos de deposição de filmes por plasma.

Os métodos de deposição por plasma são agrupados em diferentes famílias que podem estar associadas com a energia das partículas, aplicação, semelhança de configuração, etc.⁽⁵⁷⁾

Sendo assim, duas classificações são apresentadas: deposição química em fase vapor assistida por plasma (*plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD*); e deposição física em fase vapor assistida por plasma (*plasma enhanced physical vapour deposition, PEPVD*)

Os processos de deposição química, *PECVD*, – *Plasma enhanced 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.⁽²⁴⁾

Os processos PEPVD usam meios físicos para obter diretamente as espécies de um material denominado alvo, evaporá-las e depositá-las sobre o substrato. Esses processos, quando utilizam o plasma como fonte energética, oferecem a possibilidade de variar amplamente as propriedades dos filmes através dos parâmetros do plasma (densidade de elétrons, energia e sua função de distribuição).⁽⁵⁸⁾

As possibilidades de combinações desses parâmetros dão origem as mais diversas técnicas de processamento de filmes por plasma como *ion plating*, *sputtering DC* e *sputtering RF*, *magnetron sputtering*, dentre outros.

O *sputtering* é uma técnica PEPVD que consiste em colocar o material a ser depositado (material alvo), polarizado negativamente com relação ao substrato que está aterrado. Quando um gás neutro é introduzido na câmara, até uma pressão em torno de 2×10^{-2} mbar, aplica-se uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato (1 – 2 kV). Os íons positivos são acelerados para o cátodo, removendo átomos superficiais (*sputtering*) que são então depositados no substrato.⁽⁵⁷⁾ Uma característica interessante do *sputtering* é que se consegue a formação de filmes com composição estequiométrica, sendo possível trabalhar com elementos de grande diferença de pressão de vapor em uma mesma temperatura.⁽²⁴⁾

O processo de *sputtering* caracteriza-se pela pulverização de átomos de uma superfície sólida devido à transferência de momento de um íon incidente. Uma técnica utilizada para produzir vapor por *sputtering* é a de cátodo oco (*Hollow Cathode Discharge* – HCD).

Região do Cátodo

O cátodo oco consiste em duas placas catodicamente polarizadas, distanciadas por valores não inferiores ao dobro da espessura da bainha catódica, de

modo que um elétron presente entre elas seja repelido repetidamente antes de sair do seu interior.

Nesta região ocorrem todos os fenômenos termo-físico-químicos do processo de deposição por plasma, dentre eles destacam-se a emissão de elétrons secundários, *sputtering* de superfície, deposição superficial e dissipação de calor.⁽⁵⁹⁾

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos contidos num sistema hermeticamente fechado, e a uma pressão suficientemente baixa, elétrons livres e íons na atmosfera da câmara são acelerados pelo campo elétrico. Esses elétrons colidindo com as espécies gasosas podem formar íons através da seguinte equação:



Onde G^0 é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e G^+ representa um íon deste gás.

Deste modo, elétrons são acelerados do cátodo para o ânodo, colidindo com átomos, ionizando-os e originando outros elétrons.

Durante esse processo colisional, muitas espécies são formadas dependendo da energia dos elétrons na colisão. Assim, íons, espécies excitadas, espécies neutras energéticas e elétrons compõem essa atmosfera que se denomina plasma.

O plasma formado povoa a região próxima ao cátodo com maior densidade de íons que nas demais regiões. É nessa região próxima ao cátodo, denominado de bainha catódica, onde ocorre a maioria dos processos a plasma.

Quando, em vez de um plasma catódico, são colocados dois planos catódicos os elétrons no interior deste são sucessivamente repelidos antes de sair da região. Devido a essa oscilação no interior dessa região, várias colisões ocorrerão, formando essa região especial em número de partículas ionizadas. A esse efeito dá-se o nome de cátodo oco.⁽⁵⁷⁾

Na Figura 6 apresenta-se a região do cátodo e os fenômenos que ocorrem em cada região.

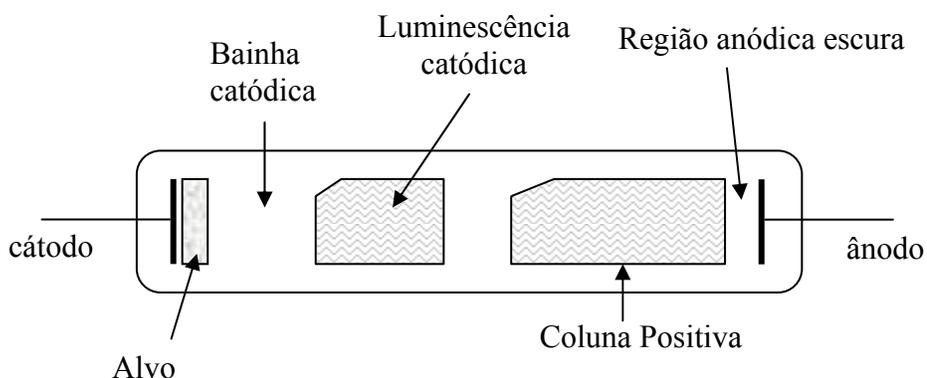


Figura 6. Ilustração das regiões do cátodo durante a descarga anômala.⁽⁶⁰⁾

A região próxima do cátodo é composta da bainha catódica e da luminescência catódica. A luminescência catódica surge devido ao bombardeamento da superfície pelas espécies, provocando a excitação dos átomos superficiais. A cor da luminescência depende do material da superfície. A outra região, denominada de bainha catódica, apresenta-se escura e caracteriza-se por ter baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Nessa região os íons são acelerados contra o cátodo, ocasionando a ejeção de elétrons secundários da superfície.

O plasma tem um mecanismo de seleção de cargas na formação da bainha, ou seja, algumas espécies são atraídas e outras são repelidas, resultando na formação de uma região de cargas especiais. No limite da bainha, é formada uma região de transição denominada de pré-bainha. Essa região surge quando o campo elétrico ultrapassa o limite da bainha e entra na região de quase-neutralidade do plasma. Nessa região, os íons são acelerados com velocidade maior que a velocidade do som até a extremidade da bainha.⁽⁶⁰⁾

Deste modo, entre as placas haverá alta densidade de íons, uma vez que cada elétron presente terá um maior número de colisões que fora das mesmas. A alta densidade de íons terá como consequência: elevado grau de ativação das espécies, descarga de não-equilíbrio, elevada temperatura, dentre outras.

Diferentes formas de cátodo oco podem ser utilizadas. No caso da forma cilíndrica, um cilindro com furo, cujo diâmetro seja aproximadamente o dobro da espessura da bainha catódica, é submetido a um potencial catódico. O plasma apresenta um brilho de grande intensidade no furo, significando que nessa região há uma maior concentração de espécies excitadas e íons.⁽⁵⁹⁾

Assim, as paredes internas do furo serão intensamente bombardeadas pelos íons presentes, causando o *sputtering* de átomos desta superfície interna. Na Figura 7 representa-se o princípio de operação do processo de *sputtering*.

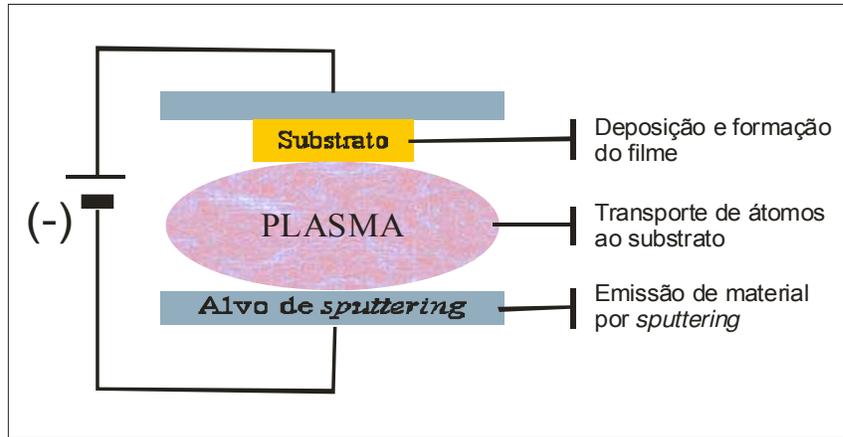


Figura 7. Princípio de operação do processo de *sputtering*.⁽⁶¹⁾

O *sputtering* depende da temperatura, composição química, diferença entre massas do alvo e do íon e da energia do projétil. A composição química do cátodo é escolhida com base no filme desejado. O material do alvo tem uma vida bem longa, isto é, podem ser feitos vários filmes finos com o mesmo material alvo, sem a necessidade de troca a curto tempo.⁽⁵⁹⁾

Na Figura 8 é ilustrado o mecanismo de formação do filme durante o período de deposição sofrendo bombardeamento de espécies energéticas do plasma que transfere energia, momento e carga para a superfície.

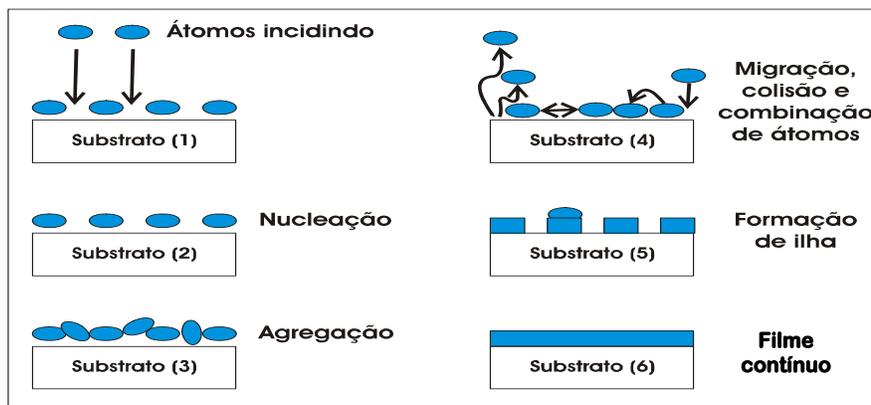


Figura 8. Esquema demonstrativo das etapas de formação de filme crescido por plasma.⁽⁵⁹⁾

Metais de Adição para Brasagem

Como citado anteriormente, a escolha da composição da liga do metal de adição e a escolha das condições ótimas de brasagem são principalmente determinadas pelo desempenho da junta sob condições de serviço específicas, isto é, deve formar juntas com propriedades físicas e mecânicas capazes de suportar as condições de serviço a que se destinam. Além disso, deverá manter inalteradas as propriedades dos materiais base.^{(13), (33), (28), (62)}

Idealmente, a composição da liga de metal de adição deve ser tal que apresente as seguintes funções:

1. ponto de fusão ou faixa de fusão menor e compatível com o material base e suficiente fluidez na temperatura de brasagem para fluir e distribuir entre a junta pela ação da capilaridade;
2. composição suficientemente homogênea e estável para minimizar a separação (liquação) dos constituintes, sob as condições de brasagem;
3. habilidade de molhar as superfícies do material base formando uma união contínua, sólida e resistente;
4. dependendo das solicitações da junta, deve ter a habilidade de produzir ou evitar reações com os materiais base. Geralmente, é desejável evitar tais reações, já que compostos intermetálicos fragilizantes podem resultar em degradação das propriedades da junta. Entretanto, nos processos de brasagem com metal ativo elas são necessárias para que ocorra reação química entre o metal de adição e o substrato de um modo particular.

Adequadamente, surgiram quatro grupos de composição de ligas de metal de adição para brasagem.⁽⁸⁾

O primeiro e maior grupo é o de ligas tipo eutéticas tendo Al, Ni, Co e Cu como base para as quais silício/boro/magnésio (ligas base Al e Ni) e fósforo (ligas Cu e Ni) são adicionados. A presença de um ou mais destes elementos nas ligas tende a dar as características supracitadas ao metal de adição.

Silício combinado com uma pequena quantidade de magnésio é prosperamente usado em ligas de metal de adição base alumínio. A tensão superficial e a temperatura de fusão são diminuídas e boa união é então realizada. A adição de magnésio serve como um agente de fluxo. Boro e silício são usados em ligas de brasagem em alta temperatura, nas quais a presença de fósforo (outro depreciador de ponto de fusão e elemento superfície-ativo) poderia causar fragilidade inaceitável na junta. Das adições de liga que promovem autofluxo do metal de adição durante a brasagem, o boro é o mais utilizado. Por outro lado, fósforo é um elemento de fluxo benéfico para uso em brasagem (à baixa temperatura) de cobre, enquanto que o silício, por exemplo, poderia causar fragilidade inaceitável na junta de cobre.

A maioria destas ligas, quando processadas por tecnologia convencional, é frágil porque várias fases intermetálicas precipitam. Esta característica frágil tem limitado a disponibilidade de formas para ligas de brasagem produzidas convencionalmente na forma de pó.⁽⁸⁾

O segundo grupo de ligas de metal de adição para brasagem é caracterizada por um diagrama de fase tendo uma reação peritética (ligas base Cu-Sn) ou um mínimo na linha *liquidus* (ligas Au-Ni). Estas ligas são usadas principalmente em aplicações de brasagem a vácuo e, portanto, sem necessitar de nenhum elemento de liga que faça o papel de agente de fluxo.⁽⁶²⁾

O terceiro grupo de ligas, provavelmente o mais largamente usado, é baseado no sistema binário eutético prata-cobre que é modificado pela adição substancial de zinco e cádmio (ambos fornecendo atividade de fluxo), e menor adição de estanho e níquel.⁽⁶³⁾

O quarto grupo de ligas de metal de adição para brasagem consiste de ligas do tipo base titânio/zircônio eutéticas, as quais cobre e/ou níquel são adicionadas.⁽⁶³⁾

Os três primeiros grupos de ligas de metais de adição convencionais têm sido classificados pela *American Welding Society, AWS*, em oito classes bem definidas. A maioria destas classes tem sido processada prosperamente por tecnologia de solidificação rápida.⁽⁶²⁾

Ligas de Metal de Adição Obtidas por Solidificação Rápida

O processo de solidificação rápida, SR, envolve altas taxas de resfriamento. Isto pode produzir vários fenômenos tais como aumento da solubilidade no estado sólido, volumes micro-cristalinos, novas fases metaestáveis e/ou fases amorfas. Materiais solidificados rapidamente (SR) na forma de fitas podem oferecer superior homogeneidade química e microestrutural durante o uso em união direta. Através da literatura tem-se que uma microestrutura mais uniforme da junta, livre de vazios e segregação macroscópica pode ser produzida neste caso.⁽⁶³⁾

Classificação dos Metais de Adição Solidificados Rapidamente

A Tabela 4 resume as principais ligas obtidas por solidificação rápida disponíveis para brasagem a partir de informações da Metglas[®].⁽⁸⁾

Esta apresentação classifica essas ligas em quatro grupos de acordo com o elemento principal de sua composição.

Grupo de Ligas Eutéticas Metal-Metalóides: Ligas Base: Ni-, Cu-, Ni-Pd- e Al-.

Ligas Base Níquel Amorfos - Estas ligas são obtidas a partir do sistema ternário Ni-B-Si e do eutético binário Ni-P. As composições eutéticas Ni-B-Si têm ampla faixa de concentração B+Si (12 a 28 % at), suas temperaturas *solidus*, T_s , localizam-se dentro de uma faixa compreendida entre 1233 e 1273 K. O eutético Ni-P tem uma T_s de 1143 K. A maioria das ligas deste grupo contém pequenas adições de Fe (3 a 4,5 % em peso) e Cr (3-14 % em peso). Sendo este último adicionado com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão das juntas formadas. Mudanças na concentração B+Si e na relação B/Si permitem predeterminar a temperatura de fusão e o desempenho da liga de acordo com as necessidades específicas a que se destinam.

Tabela 4. Principais ligas obtidas por solidificação rápida disponíveis para brasagem.⁽⁸⁾

Nº	Tipo	Classificação Metglas	Classificação AWS	Microestrutura	Forma	Metal Base	Principais Aplicações
1	Eutético Al-Si	-	BAISi-2,3,4,5,6,7	microcristalina	fita, pó	Al e ligas, aço/Al, Al/Be	Radiadores p/ autos, trocadores de calor
2	Peritético Cu-Sn	MBF-2004B	-	microcristalina	fita	Cu e ligas, Cu/aço médio ou aço inox	Trocadores de calor, indústria automotiva
3	Eutético Cu-P	MBF-2002, 2005	-	amorfa	fita, pó	Cu, CU/Ag, Cu/materiais compósitos	Componentes elétricos
4	Eutético Ag-Cu	-	BAG-1,2,2 ^a ,3,4,8,13,18,19,20,21	microcristalina	fita, pó	Maioria dos metais ferrosos e não ferrosos exceto Al e Mg	Amplamente utilizado como metal de adição
5	Eutético Si-B/metais de transição ^(a)						
	a) (Ni/Fe+Cr) Si-C	MBF-10,15,17,20,30,35,50,60,65,75,80,90	BNi-1,1 ^a ,2,3,6,7	amorfa	fita, pó	Inox 300 e 400, superalloys, aço carbono, aço baixa liga	Turbinas p/ aviões, ind. automotiva
	b) (Ni-Pd) Si-B	MBF-1000 Séries:1001,-2,-5,-7,-8,-10,-11,-20,-21	-	amorfa	fita, pó, pasta	Inox 300 superalloys	Ortodontia, ferramentas, conversores catalíticos
	c) (Co, Cr) Si-B	MBF-157, 6M	BCo-1	amorfa	fita, pó	Inox 300, Superalloys	Ind. Naval e aeronáutica
6	Cu-Ni-Mn-(Si)	-	-	microcristalina	fita, pó	Ligas Ni, aços	Componentes estruturais para turbinas
7	Ti-Zr-Cu-Ni	-	-	amorfa microcristalina	fita, pó	Ligas Ti	Tubos Ti, ind. Aeronáutica

(a) Este grupo inclui ligas compostas de metais de transição tais como Ni, Fe e Co.

Ligas Base Cobre - Essas ligas são originadas a partir do eutético binário Cu_{91,7}P_{8,3} – em peso. É comum a adição de Sn que reduz a Ts da liga. A adição de Sn e Ni melhora a resistência à corrosão e reduz a oxidação durante brasagem com maçarico, que é o mais usual método de brasagem.

Ligas Base Alumínio – A liga mais comum neste grupo é o eutético Al-Si, sendo que todas as ligas deste grupo contêm pequenas adições de Fe, Cu e Mg. Fitas bastante dúcteis e com estrutura microcristalina podem ser obtidas por Solidificação Rápida, porém suas aplicações práticas são limitadas por questões econômicas.

Grupo de Ligas Peritéticas

A composição $\text{Cu}_{78}\text{Ni}_{5,7}\text{Sn}_{9,3}\text{P}_{6,5}$ (em peso) é a única liga peritética à base de Cu que é comercialmente produzida por solidificação rápida e apresenta estrutura microcristalina. Uma importante característica desta liga é que ela possui uma ampla faixa de temperaturas *solidus-liquidus* (1043 a 1198 K).

Grupo de Ligas Eutéticas Cu-Ag

As principais ligas deste grupo são baseadas na composição eutética Ag-Cu com adição de consideráveis quantidades de Zn, Cd, Ni e Sn separadamente ou em combinações. Apesar de sua grande aplicação sob a forma convencional e promissores resultados em laboratório, estes materiais não têm sido produzidos em larga escala por solidificação rápida por razões econômicas. Entretanto, praticamente todas as composições da Série AWS BAg podem ser produzidas por solidificação rápida.⁽⁸⁾

Grupo de Ligas Metal/Metal: Ligas Ti-Zr

Este grupo é composto por ligas binárias Zr-Ni, ligas ternárias Ti-Cu-Ni e ligas quaternárias Ti-Zr-Cu-Ni. Os elementos Cu e Ni são adicionados à liga binária Ti-Zr para reduzir sua temperatura de fusão e facilitar a sua obtenção no estado amorfo. Além disso, a ausência destes elementos favorece a formação de compostos intermetálicos fragilizantes.⁽²³⁾

A microestrutura da junta brasada consiste de soluções sólidas Ti/Zr com alta ductilidade e intermetálicos $[\text{Ti}(\text{Zr})]_x [\text{Cu}(\text{Ni})]_y$, podendo este último ser dispersado uniformemente dentro da matriz quando a quantidade de metal de adição fundido for relativamente pequena. A utilização destas ligas era até pouco tempo bastante limitada devido à grande reatividade destes elementos com os cadinhos usados para sua fabricação.^{(23), (62), (64)}

Potenciais Vantagens de Uso de Fitas Solidificadas Rapidamente na Brasagem

A mais importante vantagem das ligas de metal de adição amorfas e microcristalinas é sua flexibilidade. Porque uma fita de liga amorfa flexível pode ser usada como uma pré-forma preposicionada, não havendo necessidade de grandes folgas de brasagem, como aquelas usadas com pastas para alcançar um completo preenchimento da seção da brasagem. Neste aspecto, fitas de liga amorfa, por exemplo, tem uma particular margem sobre ligas em forma de pó, devido as suas características de fluxo superiores. Realmente, uma maior área de superfície total dos grãos de pó e com subseqüentemente grandes quantidades de óxidos superficiais prejudicam a brasagem. Estes óxidos evitam, em certo grau, a fusão de partículas de pó individuais, fundindo em uma poça líquida não uniforme. O metal de adição em forma de fita flui mais livremente que qualquer forma de pó. Quando amorfa, a sua pequena espessura e homogeneidade favorecem a distribuição na folga.⁽⁶⁴⁾

Uma pequena folga também favorece melhor a retenção das propriedades do material base porque a redução da erosão da superfície do material base é obtida pelo uso de um menor volume de metal de adição, no caso do uso de fitas. Por estas razões, uma fina folha de metal de adição com auto-fluxo preposicionada é superior ao uso da pasta contendo pó que requer uma maior largura de fenda da seção da junta e resulta em efeitos de deterioração nas propriedades devido a um tamanho de grão normalmente mais grosso, maior desenvolvimento de compostos intermetálicos e a presença de quantidades substanciais de contaminantes, no caso de metais de adição em forma de pó.⁽⁸⁾

Outro fator importante a ser mencionado acerca de ligas de metais solidificados rapidamente é o comportamento do escoamento de certas ligas durante o aquecimento, são as chamadas ligas vítreas.

A partir da década de 90 o desenvolvimento dessas ligas em volumes (*bulks*), bem maiores do que fitas, permitiu a observação do fenômeno da transição vítrea em materiais exclusivamente metálicos, o que abria a possibilidade de processamento e aplicações em vários campos.

Uma importante característica dessas ligas vítreas solidificadas rapidamente para a brasagem pode ser o seu comportamento mecânico, referente ao escoamento viscoso acima de da temperatura de transição vítrea, T_g , ou seja, na região de líquido resfriado. Acima de T_g , a liga é um líquido super-resfriado muito viscoso (10^7 Pa.s). Nesse estado o material pode ser facilmente deformado com aplicação de forças externas, devido ao fluxo viscoso.⁽⁶⁵⁾

Mais recentemente tem aumentado significativamente uso de metal de adição em forma de fita tanto na brasagem direta como na brasagem indireta e outras composições de ligas são disponíveis comercialmente.

A literatura técnica tem defendido uma larga faixa de formulações de ligas para brasagem com metal ativo. Precisamente um relance superficial revela que Cr, Hf, Ln, Ta, Ti, W, V, Zr, têm sido lançados como metais ativos adicionados a ligas de brasagem baseados ou nos seguintes elementos ou contendo grandes proporções destes Be, Co, Cr, Cu, Au, Fe, Mg, Mo, lead, Ni, Pb, Nb, Pt, Ag, Te ou Sn. Sendo que o material que tem sido mais minuciosamente discutido é o eutético Ag-28Cu com adição de mais de 10 % de Ti.⁽³⁾

Para a união de cerâmicas óxidas com brasagem direta essas ligas Ag-Cu com adição de Ti têm sido eficientes. Entretanto, valores altos de Ti sob um vácuo deficiente resultam em juntas frágeis pela afinidade do Ti ao oxigênio, que em excesso, converte-se em parte em um constituinte frágil, deixando pouco elemento metálico para a brasagem ativa.⁽⁴⁾

As ligas de brasagem cristalinas convencionais são produzidas principalmente por laminação na forma de fitas ou fios. Sua produção, entretanto, necessita de muitas operações tecnológicas caras. Por outro lado, com uma única operação utilizando a técnica de solidificação rápida é possível preparar fitas de excelentes qualidades para brasagem.⁽⁷⁾

Como o processo de solidificação rápida envolve altas taxas de resfriamento, isto pode produzir vários fenômenos, como aumento da solubilidade no estado sólido, volumes microcristalinos, novas fases metaestáveis ou fases amorfas e podem oferecer homogeneidade química e microestrutural.⁽⁶³⁾

Partindo de liga usualmente utilizada na brasagem de cerâmica Ag-Cu, buscou-se um elemento que pudesse dar à nova fita para brasagem as propriedades elencadas por Rabinkin.^{(8), (62), (66)}

Num sólido, os átomos podem estar distribuídos, no espaço, em três maneiras distintas: periodicamente arranjados, o que corresponde ao estado cristalino, num arranjo quase periódico, chamado quasicristal, e num arranjo completamente aleatório, sem nenhuma ordem ao longo alcance, que corresponde ao estado amorfo. A capacidade que os materiais apresentam em atingir o estado amorfo depende fundamentalmente do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço e da composição química.

A formação de uma estrutura amorfa, a partir de um líquido, está intrinsecamente ligada à taxa de resfriamento imposta. A mínima taxa de resfriamento necessária para que isso ocorra é chamada de taxa crítica de resfriamento (R_c) e varia de acordo com o material, dependendo de suas características químicas e termodinâmicas. Em qualquer processo de solidificação, contudo, a taxa crítica de resfriamento é aquela mínima necessária para que a cristalização seja evitada e o líquido permaneça num estado super-resfriado até alcançar uma viscosidade elevada e suficiente para que nenhuma força externa seja capaz de fazê-lo fluir em tempos de observações usuais. Nesse ponto, então, o material é como um sólido amorfo.⁽⁶⁷⁾

Estudando através da simulação dinâmica molecular a formação de estrutura amorfa no binário metálico Ag-Cu líquido em diferentes faixas de velocidades, Qi⁽⁶⁸⁾ encontrou que a formação de estrutura amorfa se daria somente a taxas de resfriamento extremamente altas, cerca de 1×10^{14} K/s.

Desta forma, buscou-se encontrar elemento que adicionado ao binário Ag-Cu pudesse reter a estrutura amorfa a taxas bem inferiores, ou seja, encontrar um elemento amorfizante para o binário.

Inoue et al⁽⁶⁹⁾ reportaram que novas ligas amorfas com uma larga faixa de região de líquido super-resfriado antes da cristalização são formados pela solidificação rápida em sistemas de liga ternários base Ln-, Mg-, Zr-, Hf- e Ti onde os elementos constituintes têm significantes diferenças entre seus raios atômicos. Foi assim concluído por eles que ligas com mais de três elementos com maior, médio e pequeno

tamanho atômico, como também com entalpia da mistura bastante negativa entre os elementos, apresentam facilidade para formar estruturas amorfas nas ligas metálicas.⁽⁶⁹⁾

Em posterior trabalho, os autores estudaram a formação de amorfos de ligas base-Cu por solidificação rápida e encontraram uma larga faixa de composição de ligas Cu-Ag-Ce (que têm diferentes tamanhos de raio atômico), usando o processo *melt-spinning*, a despeito da dificuldade de produzir uma solução sólida supersaturada de Cu(Ag) ou Ag (Cu) em um sistema insolúvel Cu-Ag. Segundo os autores a adição de Ce no sistema Ag-Cu abria a possibilidade de produção por *melt-spinning* de novas ligas Cu-Ag-Ce amorfas. Havendo a formação de fases amorfas numa faixa de conteúdo de 5 a 55 % Ag e 3 a 10 % Ce. Concluindo os autores que a adição de uma pequena quantidade de Ce nas ligas Cu-Ag é muito efetiva para formação da fase amorfa, embora o sistema Cu-Ag seja do tipo insolúvel.⁽⁶⁹⁾

Solidificação Rápida de Metais

Os metais solidificados rapidamente são produzidos industrialmente por diversas técnicas e processos onde o metal líquido é resfriado rapidamente a taxas que excedem 10^4 K/s e freqüentemente atingem até 10^8 K/s. A origem desses processos encontra-se nas pesquisas do Prof. Pol Duwez e sua equipe⁽⁷⁰⁾ examinando metais e ligas solidificadas rapidamente em quantidade de miligramas e taxas de resfriamento de aproximadamente 10^6 K/s conseguidos pelo impacto em altas velocidades de gotículas de metais líquidos em coquilhas. Investigando diversas ligas binárias esses pesquisadores estabeleceram os seguintes fatos científicos sobre os Metais Solidificados Rapidamente:⁽⁷⁰⁾

- substancial aumento da solubilidade no estado sólido de um ou mais metais em outro;
- refino de grão ao extremo em metais e ligas;
- considerável redução da micro-segregação em ligas;
- retenção da liga fundida em condições de líquido super-resfriado ou vítreo (formação do metal vítreo ou amorfo).

Após algum tempo de confinamento em laboratórios de universidades as pesquisas da solidificação rápida tomaram novos rumos devido a dois acontecimentos importantes: primeiro foi a produção de metais vítreos ferromagnéticos pela solidificação rápida de duas ligas a base de ferro, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ e $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$; o segundo deveu-se à produção contínua em relativa larga escala de Metais Solidificados Rapidamente pelo processo “*melt-spinning*”.^{(70), (71)}

Técnicas de Produção de Metais Solidificados Rapidamente

Existem basicamente duas maneiras de se alcançar a solidificação rápida: impondo alto nível de super-resfriamento antes do início da solidificação e impondo alta taxa de resfriamento durante a solidificação.

As técnicas de imposição de altos níveis de super-resfriamento se baseiam no princípio de que através da minimização ou eliminação dos fatores que induzem a nucleação heterogênea, a nucleação tenderá a ser homogênea, isto é, tenderá a ocorrer a temperaturas cada vez mais baixas o que significa incremento do super-resfriamento.

As técnicas de alta taxa de resfriamento, extraíndo o calor do metal líquido em altas taxas, induzem uma alta velocidade da interface em crescimento, podendo ainda estabelecer estados de altos níveis de super-resfriamento numa primeira fase, o que acarreta uma rápida solidificação já durante a recalescência.⁽⁷⁰⁾

Foram desenvolvidas cinco tipos de técnicas de super-resfriamento por eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea: Separação volumétrica ou dispersão, zona pastosa em equilíbrio, aplicação rápida de pressão, levitação ou queda livre e fusão em presença de fluxo.

Para as técnicas de extração rápida de calor, ou seja, solidificação rápida por imposição de altas taxas de resfriamento, várias classificações tem surgido por diversos autores. A mais completa e difundida é a classificação apresentada por H. Jones⁽⁷²⁾ que divide em três técnicas diferentes: pulverização, coquilhamento e soldagem ou fusão superficial.

Dentre as técnicas de coquilhamento se destaca o processo *melt-spinning* que é descrito a seguir.

Melt-Spinning

O processo *Melt-spinning* pode ser entendido como uma técnica de coquilhamento cujo princípio envolve o resfriamento rápido do metal líquido pelo contato com um substrato de alta capacidade calorífica. Isso é conseguido por injeção em uma cavidade de molde, ou forjamento entre um martelo ou pistão e bigorna ou ainda extraíndo o metal fundido por contato com um disco rotativo.

Este é o processo mais difundido na produção de fitas de metais solidificados rapidamente. O equipamento padrão utilizado na fabricação consta de uma roda de cobre (substrato), um tubo de quartzo com orifício (cadinho) e uma espira ligada ao gerador de energia. À uma temperatura de ejeção previamente especificada, uma pressão é aplicada no interior do cadinho e o metal líquido é atirado através do pequeno orifício sobre a roda de cobre que gira a uma alta velocidade. A liga no estado líquido, ao tocar a roda de cobre, forma lâminas com espessuras muito pequenas da ordem de micrômetros. A solidificação ocorre em intervalos de alguns milisegundos e a velocidade com que a fita é expulsa da roda alcança cerca de 2 km/min.

Na Figura 9 ilustra-se esquematicamente a produção de fitas em larga escala comercial. Além da vantagem de produzir fitas de baixa espessura (30 a 50 μm com largura que pode variar de 3 a 5 mm, o processo *melt-spinning* destaca-se por ser um processo de uma única etapa, ou seja, operações como forjamento e laminação são eliminados.^{(23), (71), (72), (73)}

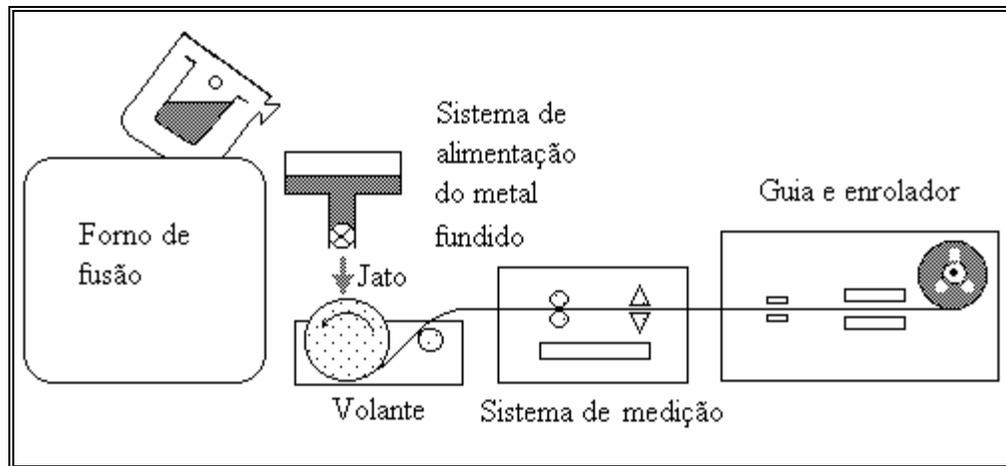


Figura 9. Representação esquemática da fabricação de fitas pelo processo “*melt-spinning*”.⁽⁷⁴⁾

Resistência Mecânica - Mecanismo da fratura

Junções de materiais cerâmicos geralmente falham de modo frágil. O provável mecanismo para isto ocorrer em uniões de cerâmicas entre si é a formação de tensões induzidas e/ou propagação de trincas oriundas de pequenos defeitos na área da união.⁽²²⁾ As propriedades mecânicas dependem diretamente de fatores como: a liga de adição utilizada; parâmetros do processo (principalmente aqueles referentes a tempo, temperatura, taxa de aquecimento, taxa de resfriamento e atmosfera); tipo da junta (geometria); tipo de carregamento; rugosidade superficial; propriedades intrínsecas dos materiais envolvidos, como módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica).⁽⁴⁾

Em uma cerâmica, os defeitos podem estar originalmente na superfície da amostra ou componente ou dentro do volume do material. No caso de uma junção, tais defeitos podem ocorrer na camada de reação interfacial ou na cerâmica adjacente à junção. Os defeitos na própria cerâmica podem ter sido induzidos durante o processo original de sinterização ou de outro passo de fabricação. Os defeitos na interface podem resultar de fatores tais como geração de gases de reação no processo. Descontinuidades podem ser criadas por tais defeitos ou sob a influência de tensões residuais resultantes de propriedades distintas dos

materiais envolvidos, como o coeficiente de expansão térmica. Os efeitos de tais tensões podem ser exacerbados pela presença de tensões de concentrações na região da junta, assim como pela ocorrência da formação de óxidos interfaciais resultante das reações entre o metal ativo usado na brasagem (ou no metal de adição, ou na metalização), e podem afetar significativamente as propriedades mecânicas.^{(4), (22)}

A resistência mecânica das juntas cerâmica-cerâmica e metal-cerâmica pode ser determinada através de ensaios mecânicos. Entre os métodos mais utilizados pode-se citar a tração uniaxial, a flexão (3 e 4 pontos) e o cisalhamento.

De acordo com a teoria do elo fraco de Weibull⁽²²⁾ para o comportamento de materiais cerâmicos, o teste mais adequado teoricamente para avaliação da resistência mecânica é o teste de tração uniaxial, já que o volume tracionado é maximizado e o resultado deverá ser representativo de todo o corpo de prova. Entretanto, as exigências de estreito controle das características superficiais e geométricas dos corpos de prova, fazem com que este ensaio não seja muito utilizado já que isto induz a dispersão exagerada.⁽⁴⁾

Nos ensaios de flexão, apesar da necessidade de um bom acabamento superficial e estreito controle de planicidade e paralelismo nos corpos de prova, os problemas referentes ao alinhamento amostra/máquina e a interação das garras com o corpo de prova são minimizados, fazendo com que este tipo de ensaio seja de mais fácil execução e maior confiabilidade. O fato do volume sob tração no ensaio de flexão ser inferior ao volume no ensaio uniaxial, faz com que se obtenha valores de resistência mais elevados para os materiais ensaiados em flexão em relação ao mesmo material submetido a ensaio de tração.^{(4), (75), (76)}

Na Tabela 5 são apresentados valores típicos da resistência mecânica de juntas brasadas.

A teoria de estatística de Weibull permite transferir os resultados de um tipo de ensaio para outro, levando em conta o volume tracionado em cada ensaio considerado. No caso das cerâmicas monolíticas esta transferência funciona relativamente bem, entretanto, no caso das juntas isto não é tão trivial.⁽⁷⁵⁾

De acordo com trabalho realizado por Tillmann⁽²⁵⁾ em juntas onde a fratura ocorreu na junta, os resultados usando a estatística de Weibull foram todos inconsistentes com os valores observados com a cerâmica monolítica. O autor atenta para evidência de que o método de Weibull não deve ser aplicado para os casos nas quais a falha ocorre nas juntas.

Tabela 5. Resistência mecânica de juntas brasadas.^{(1), (6), (24), (49), (76)}

Sistema	Resistência (MPa)	Liga de Adição	Metalização	Tipo de Ensaio
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	80	Ag-Cu	Mo-Mn	Flexão 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	120	Ag-Cu-In	Mo-Mn	Flexão 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	65	Ag-Cu	Mo-/Mn	Flexão 4 pontos (atmosfera de Ar)
Al ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	160	Ag-Cu-In	Mo/Mn	Flexão 4 pontos
Al ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	80	Ag-Cu	Moly-Mn	Flexão 4 pontos
Al ₂ O ₃ /Fe-Ni-Co	131	Ticusil	Metal Ativo	Flexão 3 pontos
Al ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	189 ±27	Ag-Cu	Mecânica	Flexão 3 pontos
Si ₃ N ₄ / Si ₃ N ₄	140	CuNiTiB	Metal ativo	Flexão 3 pontos.
Al ₂ O ₃ /aço Ni-Cr	131	AgCuZr	Metal ativo	Cisalhamento
Al ₂ O ₃ /aço Ni-Cr	140	AgCuZrSn	Metal ativo	Cisalhamento
Al ₂ O ₃ /aço Ni-Cr	112	AgCuZrAl	Metal ativo	Cisalhamento
Al ₂ O ₃ /Cu	94	AgCuZrSn	Metal ativo	Cisalhamento

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos

Na realização do processo de brasagem cerâmica-cerâmica, objeto deste trabalho, foram utilizadas amostras de alumina de pureza ($\geq 99,8$ %) fabricadas pela indústria cerâmica como materiais base, sendo estas pré-metalizadas com Ti por processo de deposição de filmes finos à plasma pela técnica de descarga em cátodo oco. Como material de adição foram utilizadas fitas de metal amorfo de composição $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ obtidas por solidificação rápida pelo processo *melt-spinning*.

3.1. Substrato Cerâmico

As amostras de substrato cerâmico foram adquiridas da Indústria Macéa Cerâmica Técnica Ltda com a seguinte configuração geométrica: cilindros de alumina, diâmetro de 5,00 mm com 10 mm de comprimento. A Figura 10 permite visualizar a configuração geométrica das amostras de alumina.

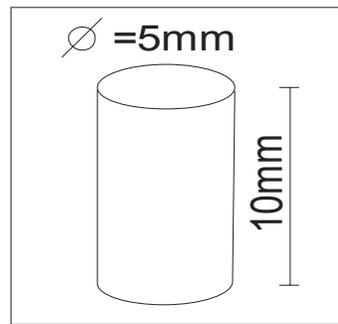


Figura 10. Configuração geométrica do substrato cerâmico.

O substrato de alumina tem características técnicas apresentadas na Tabela 6. (Dados fornecidos pelo fabricante).

Tabela 6. Características técnicas do substrato de alumina – Al_2O_3

Característica	Referência
Cor	Marfim ou Rosa
Pureza (Al_2O_3) %	$\geq 99,85$
Densidade (g/cm^3)	3,9
Porosidade (%)	0
Dureza (HRA)	92
Dureza Mohs	9
Dureza Wickers	18,2
Modulo de Elasticidade Young (GPa)	372
Coefficiente de Poisson	0,19
Resistência à Flexão (MPa)	560
Resistência à Compressão (Kgf/cm^2)	3900
Resistência à Tração (MPa)	290
Condutibilidade Térmica 20°C ($\text{cal}/\text{cm.s.}^\circ\text{C}$)	0,07
Coefficiente de Dilatação 40~400°C	$6,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Temperatura Máxima de Trabalho	1973 K

Análises adicionais do substrato cerâmico foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos, sendo apresentados os resultados na Tabela 7.

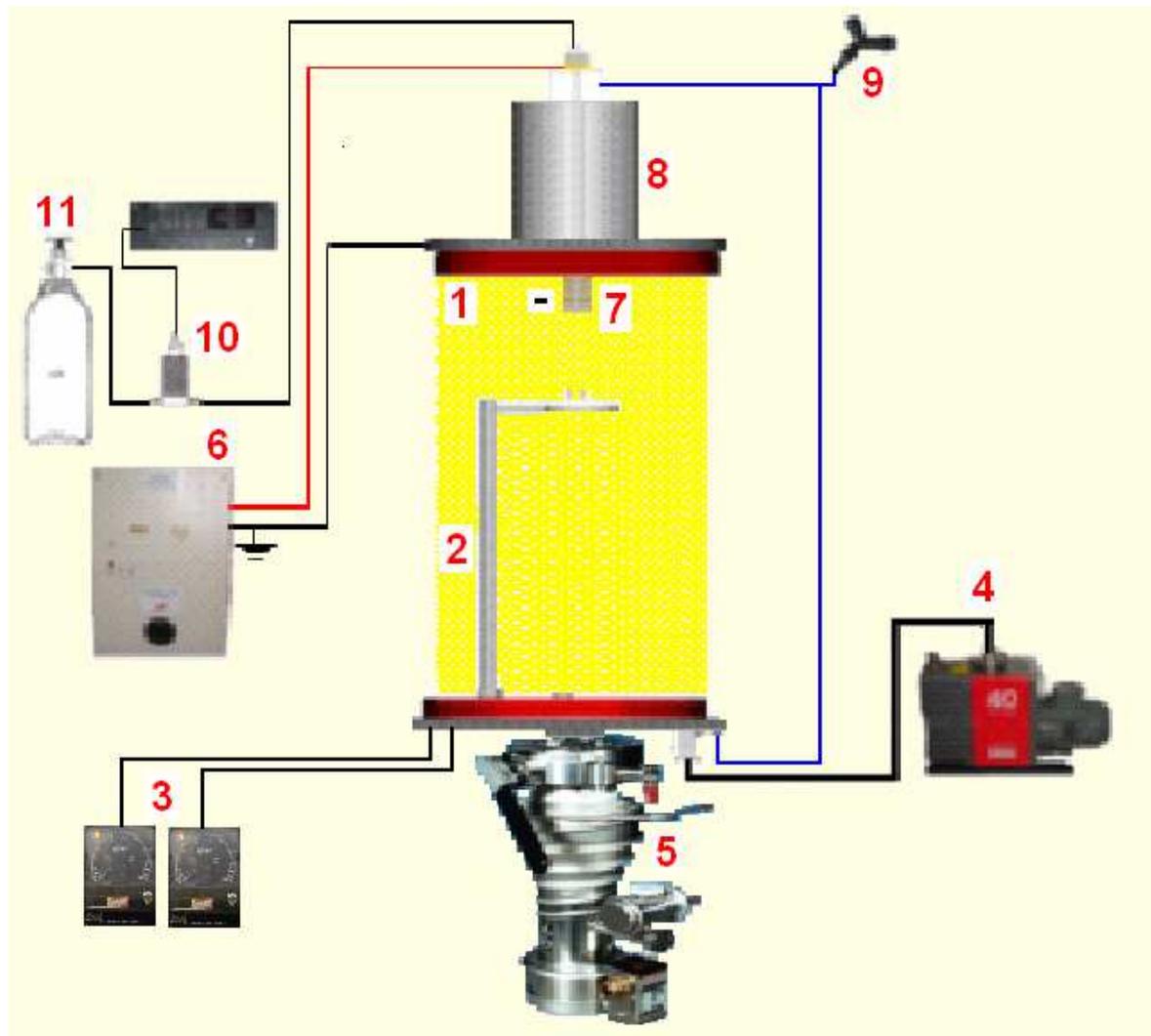
Tabela 7. Características técnicas do substrato de alumina – Al_2O_3 – UFSCar.

Característica	Referência
Porosidade (%)	0
Absorção de água (%)	0
Densidade aparente (g/cm^3)	3,85
Densificação (%)	97

As amostras foram preparadas metalograficamente, com lixamento até a granulatura de 600 *mesh*. Após preparação metalográfica, foi realizada limpeza em equipamento de ultra-som com as peças imersas em acetona por 20 minutos por duas vezes. Em seguida, repetiu-se a operação de limpeza em equipamento de ultra-som com as peças imersas em álcool isopropílico também por duas vezes. Realizada a limpeza, seguiu-se à operação de secagem com secador manual e de secagem em estufa com temperatura próxima a 120 °C por 20 minutos.

3.2. Pré-metalização com Metal Ativo Titânio

A pré-metalização com titânio foi realizada por processo de deposição de filmes finos a plasma pela técnica de descarga em cátodo oco. Este processo foi executado em equipamento desenvolvido na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, no Laboratório de Plasma do Departamento de Engenharia Mecânica, LabPlasma, segundo projeto desenvolvido por Almeida.⁽⁵⁹⁾ O equipamento (reator) é mostrado na Figura 11.



- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1 – Câmara de Borossilicato | 7 – Cátodo |
| 2 – Porta Amostra | 8 – Jato de Plasma |
| 3 – Vacuômetros | 9 – Sistema de Refrigeração a Água |
| 4 – Bomba de Vácuo Mecânica | 10 – Fluxímetro MKS |
| 5 – Bomba de Vácuo Difusora | 11 – Cilindro de Gás Argônio |
| 6 – Fonte DC | |

Figura 11. Equipamento de deposição a plasma por cátodo oco.⁽⁵⁹⁾

Através de fonte DC (6), potencial variável até 1200 V, é estabelecido no cátodo (7), contido no sistema de jato de plasma (8). Este sistema comunica-se com parte interna da câmara (1) através do flange superior, construído em aço inoxidável. No flange inferior estão as conexões para o sensor de pressão e conexões para as bombas de vácuo e entrada de água para refrigeração. O fluxo de gás é controlado por um fluxímetro MKS1179A (10). As peças são colocadas no porta-amostra (2).

3.2.1. Cátodo Oco

O cátodo é composto de um tarugo cilíndrico de aço inox com 12,00 mm de diâmetro e com 54,00 mm de comprimento. Na parte superior do cátodo foi usinada uma rosca de comprimento suficiente para ser fixada ao porta-cátodo. Este cilindro tem um furo passante axial de 1,50 mm de diâmetro para a passagem do gás Ar e, localizado na parte inferior do cilindro de inox, encontra-se engastado volume cilíndrico oco confeccionado em titânio, onde ocorrerá o efeito cátodo oco. Este cilindro de Ti tem diâmetro interno de 5,00 mm, 5,00 mm de profundidade, e furo comunicante com o corpo do cátodo, diâmetro interno 1,50 mm. Na Figura 12 foi destacada a localização do material, Ti, que foi depositado no substrato.

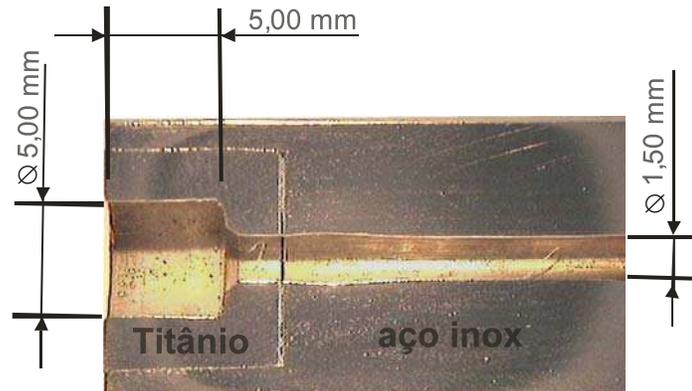


Figura 12. Titânio engastado no cátodo de inox.

A função desse furo comunicante é a passagem do gás do plasma, conforme se pode observar na Figura 13.

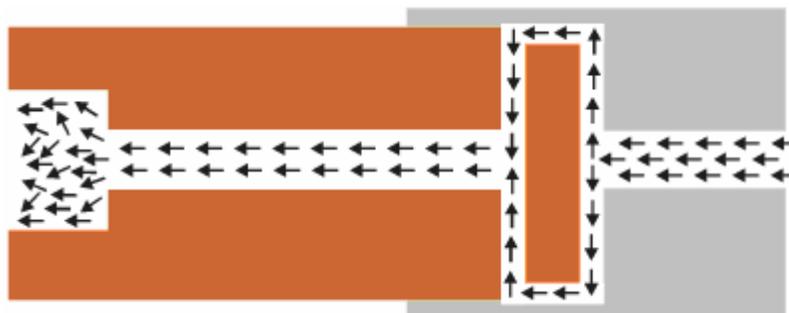


Figura 13. Representação esquemática do cátodo mostrando detalhes da passagem do gás para o cátodo oco.

3.2.2. Porta-amostra

O porta-amostra do equipamento, (2) na Figura 11, permite que se movimente a peça em torno do eixo passante pelo flange inferior. Ele é constituído em disco de aço inox, o qual está fixado num eixo passante excentricamente em relação ao eixo do reator. O porta-amostra permite mudanças de posição em relação ao cátodo, de modo que se pode afastar ou aproximar do cátodo.

3.2.3. Fonte de Tensão

A fonte de tensão do reator foi projetada e construída na UFRN, com o objetivo de atender às necessidades do Labplasma. Ela é uma fonte ajustável com tensão de saída máxima de 1200 V, transformada da rede por um sistema de retificação. A corrente de saída é limitada por um reostato ligado em série com o reator. A tensão e a corrente são monitoradas com leitura digital através de multímetros e possui as seguintes especificações: tensão de entrada: 220 V/ 60 Hz \pm 10%; corrente de entrada máxima: 5,5 A; tensão de saída máxima: 1000 V; corrente de saída: 1,0 A.

3.2.4. Sistema de Vácuo e Alimentação de Gás

O sistema de vácuo e alimentação de gás utilizado neste reator é constituído de uma bomba mecânica de palhetas rotativas, fluxímetro MKS 1179A, sensores de pressão e bomba difusora Edwards. A pressão dentro do reator é medida com o auxílio de um sensor de membrana capacitiva, tipo barocel, acoplado a um medidor tipo *Active Gauge Controller* RS 232 – Edwards, com seis canais de entrada. O gás utilizado é o Argônio 5.0 fornecido pela White Martins acondicionado em cilindros de alta pressão.

3.2.5. Parâmetros do Processo de Deposição

Para determinação dos parâmetros do processo de deposição, aplicou-se uma diferença de potencial entre o flange superior e o cátodo, aumentando-a até que uma descarga luminescente surgisse. Ajustou-se então a pressão e voltagem, de modo a garantir uma descarga por cátodo oco. Isso acontecia quando a luminescência no interior do cátodo era máxima, traduzida pela alta corrente. Para atender a essas condições, foram realizadas deposições de filmes em vidro e avaliadas a sua capacidade de opacidade em relação à luz. Foram realizadas 20 aplicações em vidro, variando-se o tempo, a pressão de trabalho, a corrente, o fluxo do gás argônio, a distância entre o cátodo e o substrato e o ângulo de deposição.

A partir destas aplicações, selecionaram-se os seguintes parâmetros do processo: a corrente de trabalho = 0,4 A, a pressão de trabalho = 6×10^{-3} mbar, a distância entre o cátodo e a superfície de deposição = 30 mm, o ângulo de posição = 90° e o fluxo do processo = $6 \text{ cm}^3/\text{s}$. Essa seleção permitiu que se garantissem variações na espessura de camada do filme, variando-se o tempo de deposição.

Para determinação da área de abrangência do jato de material sobre as peças a receberem o filme de titânio, foram realizadas deposições em placa de alumínio com os mesmos parâmetros de deposição. O reator alcançou uma circunferência de trabalho médio de 45 mm de diâmetro, ou $1590,43 \text{ mm}^2$ de área. A partir desse dado, decidiu-se realizar a deposição em pares de peças, sabendo-se que cada peça tinha o diâmetro de 5,00 mm.

Através da Tabela 8 é representado o resumo dos parâmetros do processo de metalização.

Tabela 8. Parâmetros do processo de metalização.

Parâmetro	Valor do Parâmetro
Corrente de Trabalho	0,4 A
Pressão de Trabalho	6×10^{-3} mbar
Fluxo do Processo	$6 \text{ cm}^3/\text{s}$
Distância do Cátodo	30 mm
Ângulo de deposição	90°

Avaliou-se também a capacidade do reator em manter a estabilidade do processo sem variações significativas de corrente e tensão.

3.2.6. Operação do Equipamento

Para operação do equipamento seguiu-se a rotina de trabalho sugerida por Almeida.⁽⁵⁹⁾

1. limpeza do cátodo e do porta cátodo;
2. posicionamento do substrato sobre o porta-amostra;
3. purgagem do reator;
4. refrigeração;
5. acionamento das fontes de tensão;
6. operação de pré-*sputtering*;
7. posicionamento das peças sob o jato de plasma;
8. operação de deposição – formação do filme;
9. operação de resfriamento com gás argônio.

Na Figura 14 apresenta-se imagem do reator de deposição.



Figura 14. Reator de deposição a plasma por cátodo oco.

A operação de pré-*sputtering* tem a função de limpeza profunda do cátodo através do próprio jato de plasma sendo também uma fase de estabilização do processo. Somente depois de realizada a operação de pré-*sputtering* é que se posicionou as peças a serem metalizadas sob o jato de plasma. Isto foi possível porque o porta-amostra oferece a possibilidade da rotação em trono do eixo excêntrico do reator.

3.2.7. Realização da Deposição dos Filmes – Pré-metalização

Através do Planejamento Experimental seria necessário um total mínimo de 22 amostras para a brasagem, visto que o número de experimentos calculado foi 11. As amostras foram brasadas aos pares, e por segurança, a metalização foi realizada em 46 amostras de alumina.

As peças foram metalizadas sempre aos pares. Isto foi possível, porque, conforme foi mencionado, o jato de plasma atinge uma área circunferencial de 45 mm de diâmetro efetivo. Através da Figura 15 apresenta-se o aspecto do plasma durante a deposição.

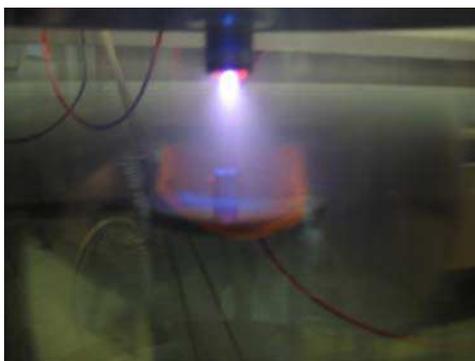


Figura 15. Aspecto do plasma durante a deposição.

Para a deposição, usou-se como parâmetro variável o tempo, sabendo-se que a espessura da camada de metalização varia com o tempo de deposição.⁽⁵⁹⁾

Foram então realizadas 46 aplicações, sendo 18 peças com tempo de 60 minutos, correspondendo ao nível inferior no plano experimental, ou seja, menor tempo de deposição; 10 peças com tempo de 90 minutos, correspondendo ao

ponto central (nível médio) no plano experimental, ou seja, tempo médio de deposição; 18 peças com tempo de 120 minutos, correspondendo ao nível superior no plano experimental, ou seja, maior tempo de deposição.

Na Figura 16 mostra-se imagem das peças após metalização. Observa-se a mudança de cor na superfície de topo, indicando a presença do filme.

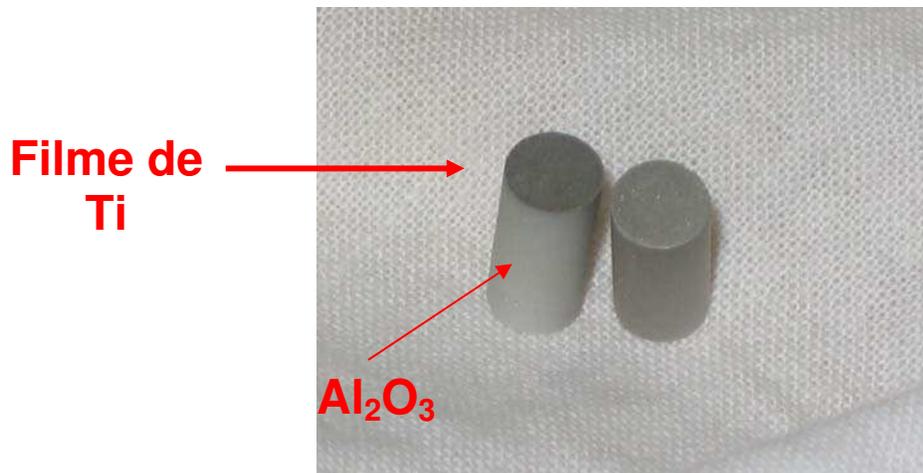


Figura 16. Peças após metalização.

3.2.8. Caracterização da Camada de Metalização.

A camada de titânio depositada sobre o substrato cerâmico foi caracterizada do ponto de vista quantitativo utilizando o Espectrômetro por Fluorescência de Raio-X (EDX). EDX 700 SHIMADZU.

Algumas tentativas de medição direta da camada metalizada no substrato cerâmico usando microscopia eletrônica de varredura foram realizadas, sem sucesso. A topografia da superfície da alumina, a baixa condutividade do material e a fina camada do filme, foram os maiores empecilhos a essa medição.

Nascimento⁽⁷⁷⁾ apresentou imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de filme de titânio sobre Al₂O₃, depositada com processo de fricção. Entretanto, a espessura da camada visualizada naquele trabalho, maior do que 5 µm, tem dimensões muito maiores do que a esperada no processo ora estudado.

Neste aspecto, optou-se por fazer a medição de forma indireta, ou seja, realizando metalização, com os mesmos parâmetros do processo, sobre placas de

vidro. Essa deposição sobre placas de vidro teve o objetivo de servir como comparação e segue a mesma orientação usada no trabalho de Almeida.⁽⁵⁹⁾ Após a deposição, as placas de vidro foram cortadas, coladas entre si e lixadas com lixas de SiC comerciais até 1000 *mesh*. Após essa preparação foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura para verificação da camada em seção transversal.

3.3. Fitas de Metal de Adição

Com o objetivo de se obter fitas de metal solidificadas rapidamente com estrutura amorfa foram elaboradas ligas de composição $\text{Cu}_{51-x}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_x$ variando o conteúdo de Cério conforme a Tabela 9.

Identificação	Composição (% atômica)
Liga 4% Ce	$\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_4$
Liga 5% Ce	$\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_5$
Liga 6% Ce	$\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$

As ligas foram processadas na forma de fitas pelo método de solidificação rápida pelo processo *melt-spinning*. O processamento foi efetuado em duas etapas. Primeiramente as ligas foram fundidas em forno a arco voltaico com atmosfera de argônio.

Na Figura 17, vê-se o forno utilizado. Este equipamento consiste de um eletrodo consumível de tungstênio, sistema de vácuo e injeção de gás argônio de alta pureza, como também de uma fonte de energia. O processo de fusão se realiza sobre um cadinho de cobre, refrigerado à água. O equipamento se constitui por um cátodo, um ânodo e o plasma que é o que realiza a fusão.



Figura 17. Imagem do forno a arco voltaico.

Para realizar cada fusão, colocou-se o material sobre o cadinho de cobre (ânodo) sendo também colocada uma amostra de titânio que foi fundida separadamente antes de cada fusão da liga. Esta amostra de Ti tinha o objetivo de reagir com o oxigênio que pudesse ter remanescido na câmara, fazendo um trabalho de limpeza.

Depois de colocado o material no cadinho, a câmara foi evacuada com bomba mecânica até 5.0×10^{-2} mbar. Depois, foi usada uma bomba termo molecular atingindo vácuo de 5.0×10^{-4} mbar. A câmara permaneceu evacuada durante 10 minutos, sendo então injetado gás argônio até atingir a pressão de 300 mbar. Repetiu-se este processo três vezes para limpeza completa da câmara.

Na terceira vez, antes da fusão dos elementos metálicos, deixou-se a câmara em vácuo de $5,0 \times 10^{-4}$ mbar e encheu-se a câmara com Ar até pressão ligeiramente superior à pressão atmosférica, assegurando a atmosfera inerte.

Posteriormente, o plasma que realizava a fusão, foi obtido pela abertura do arco voltaico entre o eletrodo de W (cátodo) e o cadinho de cobre (ânodo). Para garantir uma boa homogeneização da liga, fez-se a refusão de cada liga por três vezes.

Em uma segunda etapa, as ligas foram levadas ao equipamento de processamento por “*melt-spinning*”, Figura 18, sendo efetuado o processo da seguinte

forma: primeiramente, colocou-se a amostra no cadinho de quartzo e regulou-se a distância entre o cadinho e a roda de cobre em 0,55 mm. Realizou-se o processo de limpeza da câmara por três vezes, alternando vácuo, $1,6 \times 10^{-4}$ mbar, com injeção de argônio. Depois, alcançou-se uma diferença de pressão entre o cilindro de reserva e a câmara de aproximadamente 250 mbar.

Fez-se girar a roda de cobre a 80 Hz (velocidade aproximada de 45 m/s). Iniciou-se o processo de indução da liga, iniciando a fusão com $T \sim 1000$ °C, aproximadamente uns 200 °C acima da temperatura *liquidus* da liga.

Devido à diferença de pressão entre a câmara de fusão e o cilindro de reserva de gás do equipamento, obteve-se pressão sobre o fluxo líquido no cadinho, sendo o metal fundido injetado sobre a roda de cobre, solidificando rapidamente e tomando a forma de fita.



Figura 18 - Equipamento de Processamento por “melt-spinning”.

3.3.1 Caracterização das Fitas

Através dos ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), foi possível identificar a temperatura *liquidus* de cada uma das três ligas com o objetivo de determinar a temperatura de brasagem. O equipamento utilizado para análise térmica foi o DSC-404 (marca Netzsch).

Foram realizados ensaios de difração de raio-X das amostras com o intuito de identificar a estrutura cristalina, ou a formação de fase amorfa. Para a realização da difração com raio-X, utilizou-se difratômetro Siemens, modelo D5005. Foi utilizada radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5418$ Angstrom) e a varredura foi realizada de 20° a 80° .

Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura nas fitas com as três composições em estudo, com o objetivo de analisar o aspecto geral e a topografia das mesmas, sobretudo a rugosidade superficial e a homogeneidade.

Foram realizados testes de dobramento em 180° e observadas, visualmente, a fragilidade e a flexibilidade das fitas em análise.

3.4. Brasagem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.4.1. Planejamento Fatorial

Para avaliar a influência dos parâmetros da brasagem na microestrutura e resistência mecânica das juntas realizou-se o planejamento fatorial. O objetivo do planejamento fatorial, e posterior análise de superfície de resposta, foi analisar o menor número de experimentos, reduzindo custos e tempo, além de determinar a influência significativa ou não das variáveis de entrada sobre a(s) resposta(s), quantificando os efeitos destas variáveis para a otimização do processo. Neste trabalho, na análise da regressão dos dados experimentais do planejamento fatorial foi utilizado o programa Statistica, versão 5.0.

Para realizar o planejamento do experimento, utilizou-se a técnica do planejamento fatorial completo em dois níveis e foram especificados os níveis das variáveis de entrada em três, conforme Tabela 10, que foram: tempo de deposição (min) para a formação do filme de Ti (X_1), a temperatura de brasagem (X_2) e o tempo de brasagem (X_3).

Tabela 10. Níveis das variáveis do planejamento fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central para brasagem cerâmica-cerâmica.

Fatores	Nível (-1)	Ponto Central (0)	Nível (+1)
X_1 . Tempo de deposição (min)	60	90	120
X_2 . Temperatura de brasagem ($^{\circ}\text{C}$)	1070	1110	1150
X_3 . Tempo de brasagem (min)	20	30	40

Foram realizados 11 experimentos, sendo 8 experimentos distintos e 3 experimentos no ponto central, como mostrado na Tabela 11. Os experimentos foram realizados por ordem de sorteio e depois reorganizados os resultados segundo a matriz de planejamento para efeito de análise.

Tabela 11. Matriz de planejamento fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central para brasagem cerâmica-cerâmica.

Ensaio	X_1 Tempo de deposição (min)	X_2 Temperatura de brasagem ($^{\circ}\text{C}$)	X_3 Tempo de brasagem (min)
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.4.2. Brasagem

As brasagens foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais, LMCME, do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Utilizou-se o método de brasagem indireta conforme fluxo de processo ilustrado na Figura 19. Através desta, ilustra-se as etapas do processo, permitindo uma visão global do mesmo.

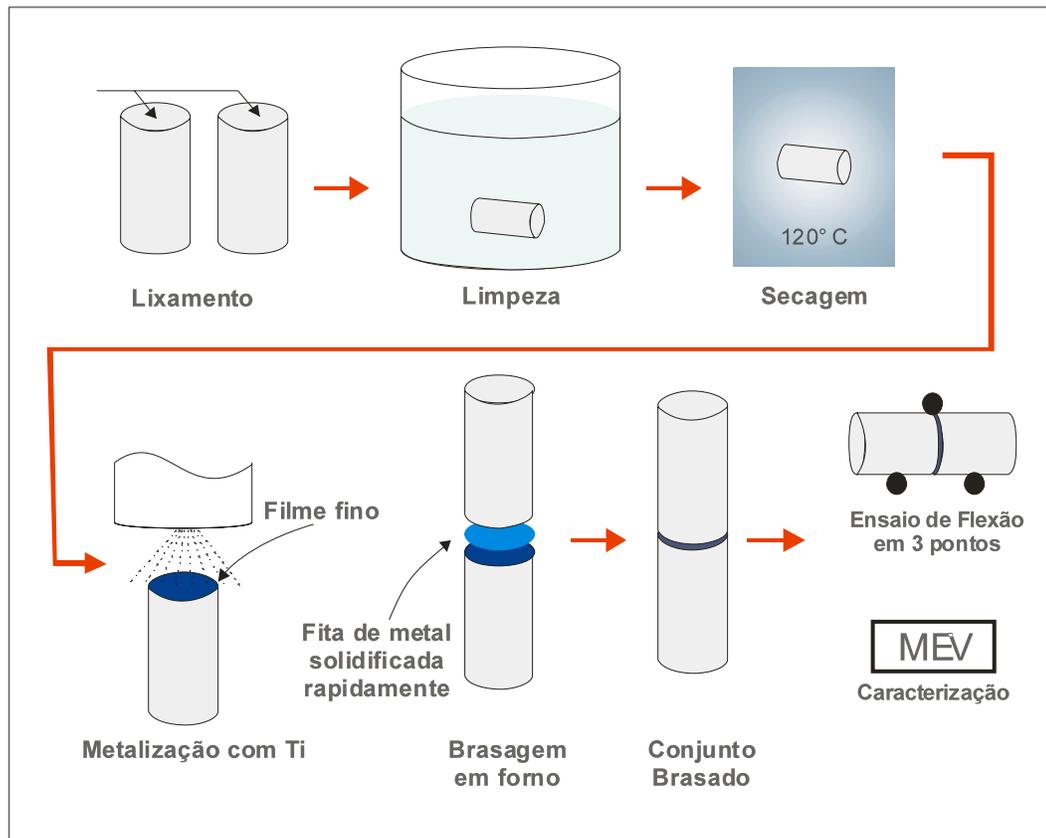


Figura 19. Etapas do processo de brasagem indireta.

As amostras de substrato cerâmico foram preparadas para metalização e depois foram metalizadas com filme fino de titânio utilizando-se a deposição por plasma pelo processo de cátodo oco. As amostras antes do processo de brasagem em forno passaram por procedimentos de limpeza padrão, ou seja, imersão em acetona pura com agitação ultra-sônica por 10 minutos e foram devidamente montadas em um suporte de aço ferramenta especialmente projetado para isto, Figura 20.

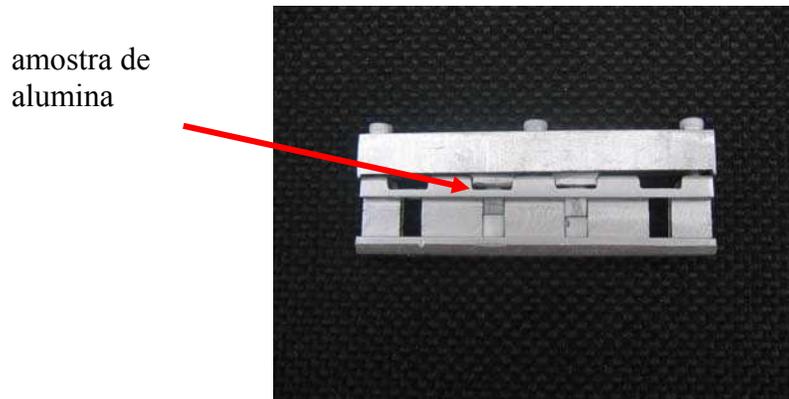


Figura 20. Suporte de aço ferramenta

A fita de composição $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ com estrutura amorfa foi posicionada entre as superfícies metalizadas da alumina e as peças, encaixadas no suporte, foram presas conforme se pode ver na Figura 21. Não foi aplicada pressão sobre as peças; os parafusos do suporte foram apertados somente até encostar as peças mantendo-as no lugar bem alinhadas.

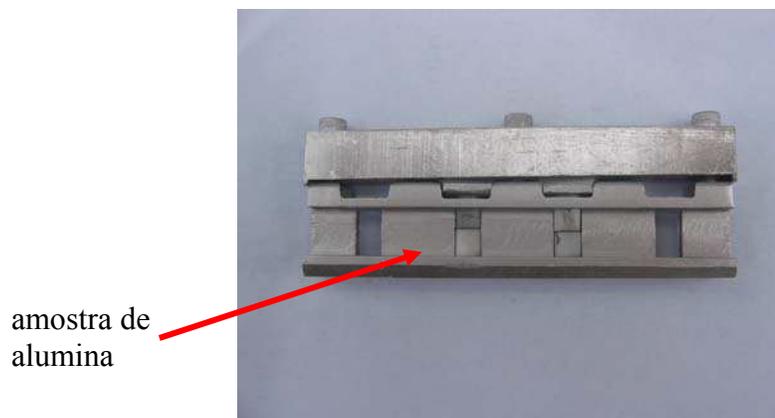


Figura 21 – Peças encaixadas no suporte de aço ferramenta.

As brasagens foram realizadas em forno a vácuo Centorr fabricado pela *Vacuum Industries*. Para a obtenção do vácuo foram utilizados o sistema de bombas, mecânica e difusora, integrantes do próprio forno. Através da Figura 22 mostra-se o sistema forno/bomba à vácuo do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais, LMCME, do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.



Figura 22 – Forno Centorr.

Os parâmetros de controle do processo podem ser observados na Tabela 12, baseada na matriz de planejamento, Tabela 11, anteriormente apresentada.

Tabela 12. Condições de brasagem

Ensaio	X₁ Tempo de deposição (min)	X₂ Temperatura de brasagem (°C)	X₃ Tempo de brasagem (min)
1	120	1150	40
2	120	1150	20
3	120	1070	40
4	120	1070	20
5	60	1150	40
6	60	1150	20
7	60	1070	40
8	60	1070	20
9	90	1110	30
10	90	1110	30
11	90	1110	30

As brasagens foram realizadas com as seguintes condições comuns a todos os experimentos: taxa de aquecimento: 5 °C/min até 300 °C (taxa do forno) seguida de taxa 20 °C/min com isoterma a 700 °C, por 15 minutos; e taxa de 20 °C/min até

temperatura de brasagem; taxa de resfriamento: 10 °C/min até 300 °C seguida da taxa do forno até a temperatura ambiente.

3.4.3. Caracterização da Junta

3.4.3.1. Ensaio Mecânicos

A caracterização da resistência mecânica das juntas foi executada através de ensaio de flexão em três pontos, utilizando uma máquina universal de ensaios Karl Schröder KG, Materialprüfmaschinen, modelo D-6940, com velocidade de avanço do pistão de 0,1 mm/min. O dispositivo para execução do ensaio foi projetado e executado por Nascimento⁽⁴⁾ com o intuito de minimizar as tensões de contato suporte/amostra e os erros inerentes aos desalinhamentos do sistema, garantindo uma distância entre apoios de 10 mm.

Na Figura 23 é apresentado o desenho esquemático com a configuração do ensaio de flexão utilizado.

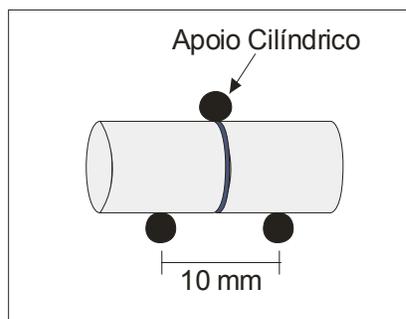


Figura 23 - Desenho esquemático do dispositivo de flexão em três pontos.

A tensão de ruptura foi definida como a tensão máxima trativa que a superfície inferior da amostra estava submetida no momento da ruptura, sendo calculada a partir do valor da carga de ruptura fornecido pela máquina e dos parâmetros geométricos do corpo de prova e do ensaio, utilizando a equação 6.

$$\sigma_{flexão} = \frac{8PL}{\pi d^3} \quad (6)$$

Onde,

$\sigma_{flexão}$ = Resistência à Flexão (MPa)

P = Carga de Ruptura (N)

L = Distância entre os apoios (m)

d = Diâmetro do corpo de prova (m)

Foram utilizados os corpos de prova para cada condição de brasagem indicada pela Matriz de Planejamento, sendo utilizado o Programa *Statistica* versão 5.0 para tratamento dos dados.

3.4.3.2. Análise Microestrutural

Na preparação das amostras para análise microestrutural, utilizou-se lixamento no sentido longitudinal dos cilindros de alumina. A operação de lixamento foi conduzida com lixas de SiC comerciais até 600 *mesh* e foi realizada limpeza em equipamento de ultra-som.

Numa segunda etapa as amostras foram embutidas a frio com resinas acrílica e novamente lixadas até 1200 *mesh* e submetidas ao polimento com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm . Foi realizada limpeza com equipamento de ultra-som. Esse procedimento segue método usado por Pereira⁽²³⁾ e Nascimento⁽⁴⁾.

A caracterização microestrutural das juntas brasadas, foi executada em microscópio eletrônico de varredura SSX-550 Shimadzu. Foram utilizados na captura das imagens, ambos os detectores de elétrons, secundários e retro-espalhados, utilizando-se 20 kV de tensão.

O mapeamento químico foi realizado utilizando-se radiações Cu- $k\alpha$, Ag-L α , Ce-L α , Al- $k\alpha$ e Ti-K α , para os elementos, cobre, prata, cério, alumínio e titânio, respectivamente.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões

4.1. Medições da Camada Metalizada em Amostras de Vidro

As medições da espessura dos filmes foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV. Elas foram realizadas após a preparação das amostras conforme mencionado no item 3.2.8, posicionando-as perpendicularmente à em relação ao plano de deposição da camada. Procurando-se tomar medidas sempre na região mais central das amostras em vidro para reproduzir valores médios de espessura da camada na amostra de alumina, foram realizadas cinco medidas de cada uma das camadas sendo calculada a média em μ . Na Figura 24 apresenta-se a imagem via MEV do filme depositado com tempo de 120 minutos. A espessura da camada para esse tempo apresentou valor médio de $1,74 \mu\text{m}$, na região mais central da amostra. A taxa de deposição média ficou em torno de $2,42 \text{ E}^{-4} \mu\text{m/s}$.

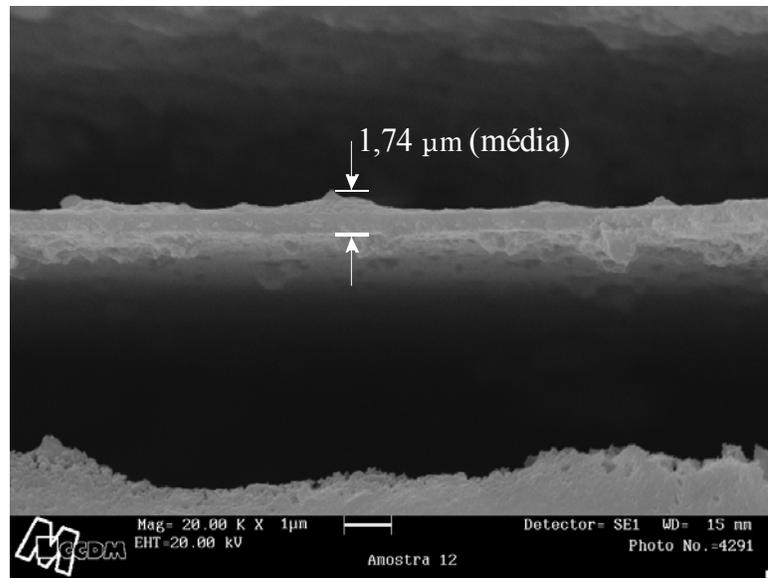


Figura 24. MEV – Espessura média do filme com tempo de 120 minutos de deposição.

Através da Figura 25 apresenta-se a imagem via MEV do filme depositado com tempo de 90 minutos. A espessura da camada para esse tempo apresentou valor médio de $1,10 \mu\text{m}$, na região mais central da amostra. A taxa de deposição média ficou em torno de $2,04 \text{ E}^{-4} \mu\text{m/s}$.

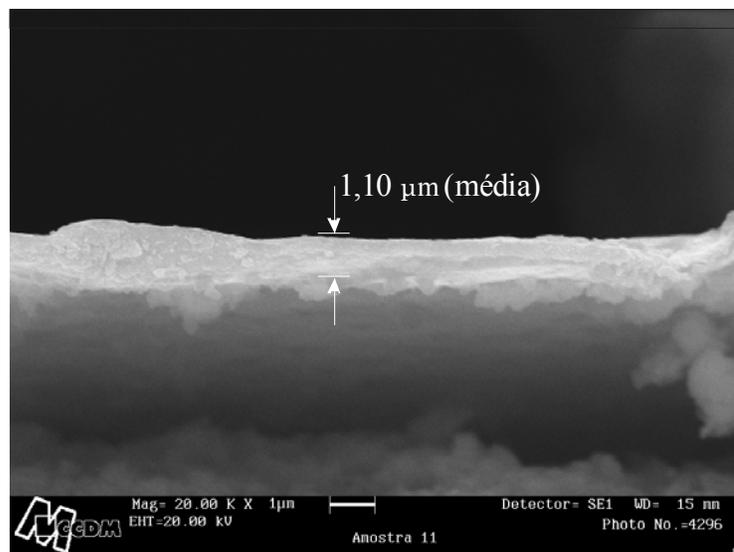


Figura 25. MEV – Espessura média do filme com tempo de 90 minutos de deposição.

Através da Figura 26 apresenta-se a imagem via MEV do filme depositado com tempo de 60 minutos. A espessura da camada para esse tempo apresentou valor médio de $0,48 \mu\text{m}$, na região mais central da amostra. A taxa de deposição média ficou em torno de $1,33 \text{ E}^{-4} \mu\text{m/s}$.

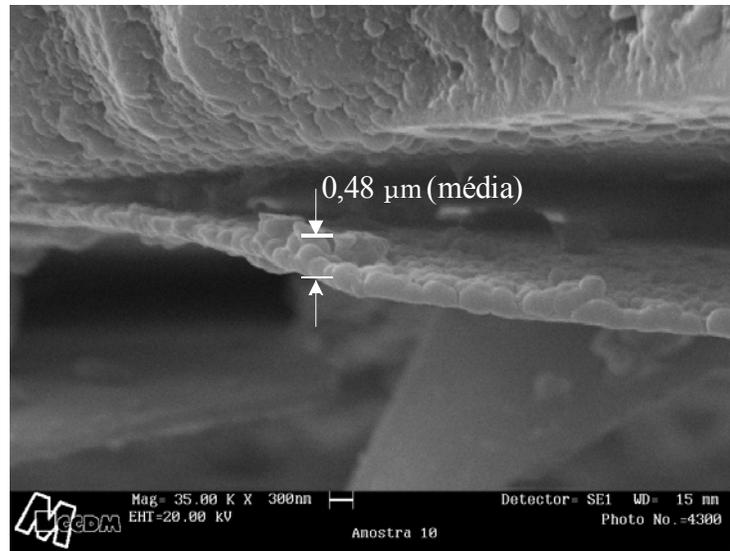


Figura 26. MEV – Espessura média do filme com tempo de 60 minutos de deposição.

As variações nas taxas de deposição estão associadas aos parâmetros do processo e também ao processo de desgaste do cátodo. Com o uso, o cátodo vai sendo desgastado, mesmo que minimamente em termos macroscópicos, mas que influencia na taxa de deposição. O desgaste do cátodo foi avaliado no processo através do comportamento do plasma. Desta forma, quando do início de comportamento instável, o cátodo era substituído e avaliado o seu desgaste. Foram usados seis cátodos na realização do trabalho, calculou-se a vida útil média de 12 horas.

Avaliações mais analíticas do desgaste do cátodo foram realizadas através do estudo do comportamento elétrico e serão apresentados em trabalhos posteriores.

A composição da camada de metalização, além da espessura, também foi um resultado deste trabalho, pois a novidade do processo utilizando o equipamento mencionado quando se tratou de filme de titânio poderia causar alguma dúvida. O equipamento já havia depositado filmes de cobre e silício com muito sucesso. Mas não havia ainda depositado titânio sobre alumina.

Através da Tabela 13 apresentam-se os resultados de ensaio de EDX, mostrando a presença do titânio sobre a alumina. A amostra evidenciada, tem filme depositado com tempo de 60 minutos, corrente de trabalho: 0,4 A; pressão de trabalho: 6×10^{-3} mbar; fluxo do Processo: $6 \text{ cm}^3/\text{s}$; distância do cátodo: 30 mm; ângulo de posição : 90° .

Tabela 13. Composição da camada de metalização – EDX – Resultado de análise química.

Elemento	(%)	Elemento	(%)
Al	93.672	K	0.218
Ti	2.853	S	0.154
Si	1.510	Ni	0.066
Sm	0.429	Zn	0.059
Ca	0.406	Cu	0.058
Fe	0.284	Zr	0.035
P	0.225	Nb	0.031

A partir dos resultados apresentados, pode-se assegurar o uso do equipamento para a metalização de alumina com titânio, sendo possível variar a espessura do filme mantendo-se fixos os parâmetros do plasma: corrente, pressão de trabalho, fluxo de gás argônio, distância do cátodo e ângulo de deposição e variando-se o tempo.

A taxa de deposição não é constante, sendo necessário estudo mais específico de seu comportamento.

Ensaio de composição por fluorescência de raios-X, EDX, demonstra a presença do titânio na superfície da alumina, elemento significativo para o molhamento pelo metal de adição no processo de brasagem da alumina.

A medição da espessura do filme é de difícil realização utilizando microscopia eletrônica de varredura caso se deseje medir diretamente sobre a alumina. Entretanto, a medição por comparação com uso das placas de vidro com os mesmos parâmetros do plasma foi possível, fornecendo resultados satisfatórios.

4.2. Caracterização e Seleção da Fita de Metal de Adição.

As fitas obtidas por *melt-spinning* apresentaram características macroscópicas diferentes para diferentes teores de cério. A fita com a composição química nominal de 4 % Ce apresentou coloração mais avermelhada e muito quebradiça quando dobrada em 180°. A fita com composição química nominal de 5 % Ce, apresentou coloração mais clara e quebrava-se moderadamente quando dobrada em 180°. Já a fita com 6 %

de Ce apresentou coloração quase prateada sendo menos quebradiça em relação às anteriores quando dobrada em 180° . As fitas apresentaram espessura aproximada de 0,02 mm e largura aproximada de 2,00 mm. Na figura 27 observa-se aspecto das fitas de composição $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$.



Figura 27 – Fitas processadas por “melt-spinning”- $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$.

Foi observado que o aumento do conteúdo de Ce provocou aumento na flexibilidade da fita. Assim como também foi possível observar que houve um alargamento dos picos cristalinos indicando a perda da cristalinidade quando se aumenta o conteúdo de 4 % Ce para 5 % , tornando-os menos agudos. Quando se adicionou 6 % Ce na liga a estrutura passa a reter a fase amorfa no estado sólido. Figuras 28, 29 e 30.

Conforme se pode observar no difratograma de raios-X da amostra contendo 4 % Ce, Figura 28, o espectro apresenta claramente os picos das fases cristalinas do cobre e da prata. Picos cristalinos também são encontrados na fita contendo 5 % Ce, Figura 29, sendo que já se nota maior alargamento nestes evidenciando a tendência à formação de fases microcristalinas partindo para a formação de estado amorfo.

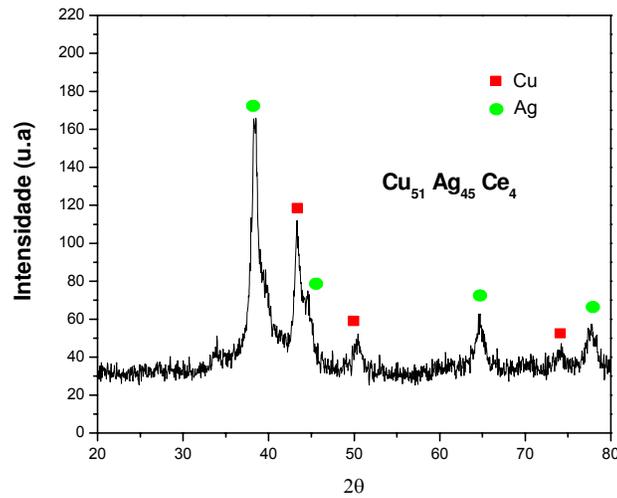


Figura 28. Difratoograma de raios-x da fita $\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_4$ – estrutura cristalina.

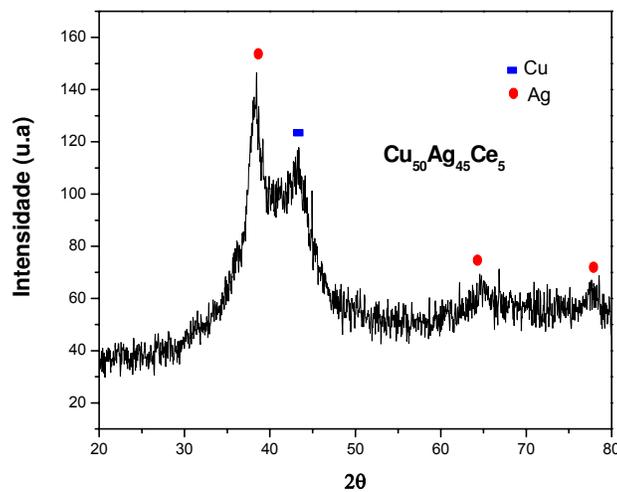


Figura 29. Difratoograma de raios-x da fita $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_5$ – estrutura microcristalina.

De acordo com o trabalho de INOUE⁽⁶⁹⁾ esperava-se, já com esses percentuais (4 % Ce e 5 % Ce), alcançar fase amorfa e maior flexibilidade do que a que as fitas apresentaram, entretanto, somente se observaram estas características na fita contendo 6 % Ce.

Conforme se pode caracterizar através da Figura 30, a condição de liga amorfa é vista pela análise do espectro do difratograma de raios-x para a liga contendo 6 % Ce. Nesta mesma figura está apresentado o difratograma de raios-x do

lingote de origem desta fita. Comparando-se os dois espectros a evidência de material amorfo fica demonstrada pela presença dos picos de cristais no lingote e sua ausência na fita obtida por solidificação rápida.

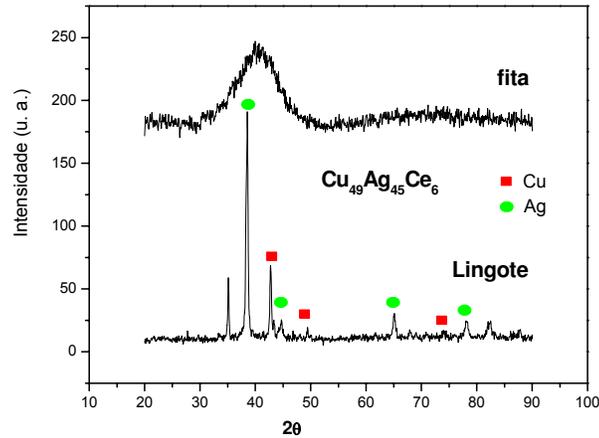


Figura. 30. Difratoograma de raios-x da fita $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ – estado amorfo, comparando-se com o lingote de mesma composição no estado cristalino.

Buscando-se especificar a temperatura de brasagem utilizando estas fitas obtidas por solidificação rápida como metais de adição, foram realizados ensaios de DSC. Buscou-se encontrar a fita com menor valor na temperatura *liquidus*. Nas Figuras 31, 32 e 33 a temperatura *liquidus* foi marcada por setas, resultando respectivamente, $\sim 801^\circ\text{C}$, $\sim 783^\circ\text{C}$, $\sim 758^\circ\text{C}$, para as fitas com 4, 5 e 6 % Ce (átomos).

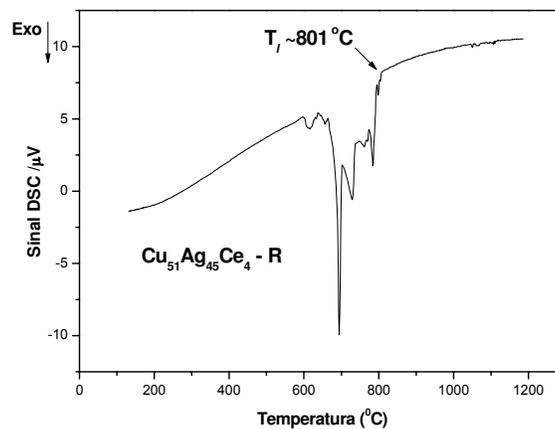


Figura 31. Termograma de DSC – Fita $\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_4$ no estado cristalino.

Observa-se uma leve tendência à redução na temperatura *liquidus* das ligas estudadas quando se aumenta o conteúdo de Ce. Os valores diferem em 43 °C, entre o maior e o menor valor da temperatura *liquidus*. Assim, pode-se dizer que essa redução se torna uma vantagem competitiva para a fita com formação amorfa, pois é possível utilizar menores temperaturas de brasagem com uso da mesma.

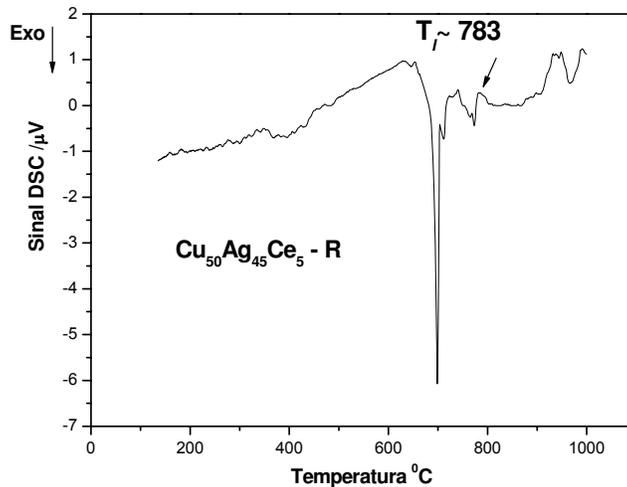


Figura 32. Termograma de DSC – Fita $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_5$ no estado cristalino.

Conforme se pode observar na Figura 33, a fita com 6 % Ce apresentou a menor temperatura *liquidus* representando uma amplitude de quase 50 °C em relação à fita com menor percentual de Ce, ou seja, 4 % Ce.

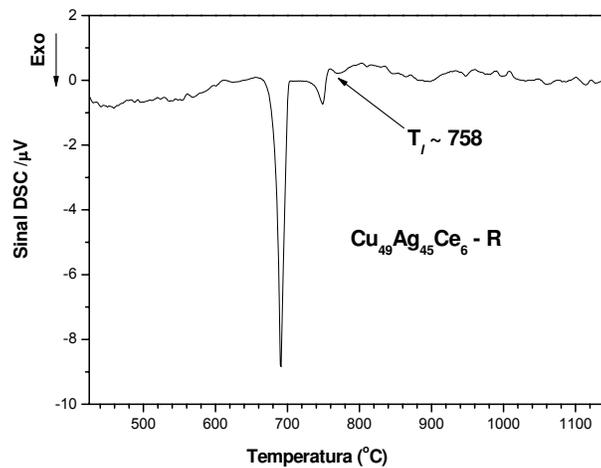


Figura 33. Termograma de DSC – Fita de $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ no estado amorfo.

Através da análise da micrografia realizada por MEV, Figura 34, pode-se observar a melhora no aspecto superficial observando-se visualmente as fitas de acordo com o aumento do conteúdo de Ce. A fita com estrutura cristalina de composição $\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_4$, evidenciada na figura pela letra A, apresentou-se com porosidade alta e maior quantidade de descontinuidades. A fita com estrutura microcristalina de composição $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_5$, evidenciada na Figura 34 pela letra B, apresentou-se com muito menos porosidade que àquela com 4 %Ce, além de melhora no aspecto da superfície, observando-se visualmente. Já a fita de estrutura amorfa de composição $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$, evidenciada na Figura 34 pela letra C, apresentou-se com densidade de porosidade bastante reduzida e de aspecto visual muito mais uniforme e sem descontinuidades.

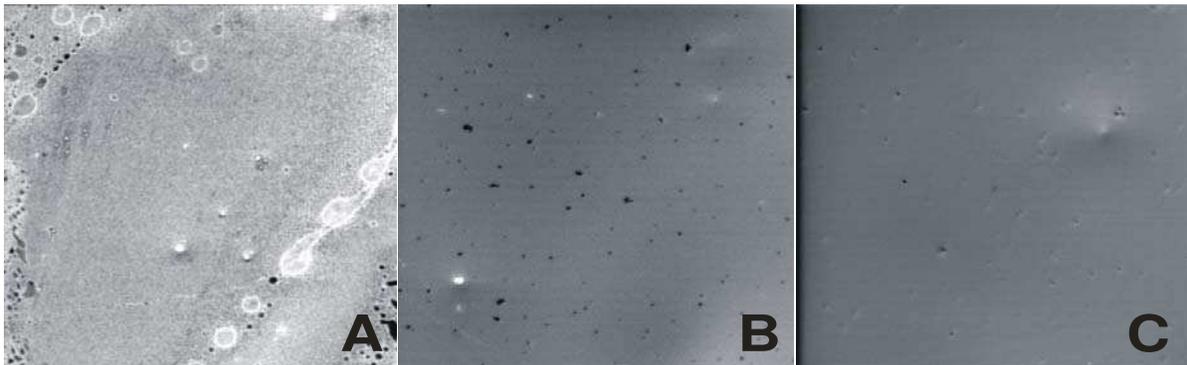


Figura 34. Microestrutura das fitas de composição $\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_4$, $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_5$, e $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$, respectivamente, A, B e C. Ampliação 1000 X, 30 kV, Elétrons secundários.

Analisando-se todos os fatores estudados, os resultados obtidos são resumidos a seguir:

- (1) Por meio dos difratogramas de raios-X foi possível constatar que adições percentuais de 4 % Ce e 5 % Ce (átomos) não são suficientes para a formação de fase amorfa nas ligas estudadas e processadas por *melt-spinning* com os parâmetros utilizados. Neste caso, as fitas apresentam pouca flexibilidade quando dobradas em 180° , sendo que a flexibilidade aumenta quando aumenta-se o teor de 4 % Ce para 5 % Ce, diminuindo-se a fragilidade quando se aumenta esse teor.

- (2) adição de 6% Ce (átomos) proporcionou a retenção da fase amorfa na fita, acompanhado de aumento maior na flexibilidade da fita, assim como a apresentando melhores aspectos visuais na superfície com mínima presença de porosidades e descontinuidades superficiais, apresentando-se, portanto, mais homogênea.
- (3) a temperatura *liquidus* determinada por ensaio de DSC, conforme se pode observar nos termogramas de DSC, apresentou valores muito próximos, resultando respectivamente, ~801 °C, ~783 °C, ~758 °C, para as fitas com 4, 5 e 6 % Ce (átomos).
- (4) o aumento no conteúdo de Ce revela leve tendência na redução da temperatura *liquidus* da fitas resultando uma vantagem competitiva para a fita no estado amorfo.

Por intermédio destes resultados foi possível selecionar a fita de composição $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ % (átomos), pois apresentou estrutura amorfa e melhores características de rugosidade, melhores homogeneidade e flexibilidade, menor temperatura *liquidus* e pequena espessura.

4.3. Comportamento Mecânico das Juntas Brasadas

Com o planejamento fatorial, verificou-se a influência das três variáveis de entrada (tempo de deposição do filme fino, temperatura de brasagem e tempo de brasagem) sobre o valor da variável de resposta (resistência à flexão) do processo, buscando definir as faixas ótimas de operação do processo, ou seja, as faixas que maximizem as respostas.

De acordo com a Tabela 14, verificam-se os valores das variáveis de entrada e da resposta que foram utilizados para o tratamento estatístico do planejamento fatorial, buscando analisar quais concentrações fornecem valores ótimos e estatisticamente significativos.

Para o modelo estudado, do tipo fatorial completo, foram realizados 11 experimentos, dos quais três foram repetidos no ponto central.

Tabela 14. Matriz de Planejamento Fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central e dados experimentais da resistência à flexão das juntas.

Ensaio	X ₁ Tempo de deposição (min)	X ₂ Temperatura de brasagem (°C)	X ₃ Tempo de brasagem (min)	Resistência à Flexão (MPa)
1	120	1150	40	120,3
2	120	1150	20	134,5
3	120	1070	40	176,8
4	120	1070	20	136,5
5	60	1150	40	167,8
6	60	1150	20	154,7
7	60	1070	40	126,9
8	60	1070	20	135,3
9	90	1110	30	136,0
10	90	1110	30	134,0
11	90	1110	30	145,9

O maior valor de resistência à flexão ocorreu para maior tempo de deposição, menor temperatura de brasagem e maior tempo de brasagem, alcançando o valor de 176,8 MPa. Este valor pode ser considerado satisfatório considerando-se valores alcançados e apresentados na literatura onde os valores de resistência mecânica de juntas brasadas estão na média de 120 MPa^(1,6,24,49,76), e o maior valor alcançado para flexão em 3 pontos por Mori⁽²⁴⁾ chegou a 189 ±27 MPa na união de Al₂O₃-Al₂O₃.

Mais adiante se analisa a ocorrência dos valores de resistência à flexão em 3 pontos em termos da equação da regressão linear associada ao modelo.

A equação da regressão linear dos dados experimentais ajustados para a resistência à flexão das juntas é dada pela equação (7)

$$RF = 142,61 - 2,07X_1 + 0,23X_2 + 3,85X_3 - 14,85 X_1X_2 + 2,67X_1X_3 - 4,13X_2X_3 - 9,5 X_1X_2X_3 \quad (7)$$

Onde

RF = resistência à flexão (MPa);
 X_1 = tempo de deposição (min);
 X_2 = temperatura de brasagem (°C);
 X_3 = tempo de Brasagem

Os parâmetros em negrito são os estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança. Desta forma a equação (7) torna-se:

$$RF = \mathbf{142,61} - 14,85 X_1 X_2 - 9,5 X_1 X_2 X_3 \quad (8)$$

Os parâmetros significativos para os valores estudados são, portanto, a média dos resultados de flexão, a interação existente entre o tempo de deposição e a temperatura de brasagem e a interação entre os três fatores, tempo de deposição, temperatura de brasagem e tempo de brasagem.

Na Tabela 15, apresenta-se a análise de variância para o ajuste do modelo linear com três parâmetros, através de uma regressão, para a Resistência à Flexão.

Tabela 15. Análise de variância para o ajuste do modelo linear com 3 parâmetros para flexão em três pontos (MPa)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática	Teste F
Regressão	2486,18	2	1243,09	21,79
Resíduo	493,14	8	61,64	
Falta de Ajuste	412,08	6		
Erro Puro	81,06	2		
Total	2979,32	10		
% de variação explicada	83,45			
% max de variação Explicável	97,27			
F tabelado para 95% de confiança	4,46			

Com a finalidade de verificar se o modelo apresenta significância estatística, foi feita a análise de variância (% de variação explicada e teste F), utilizando-se o programa Statistica, versão 5.0.

Com o teste F foi possível observar que o valor de F calculado foi maior que o valor do F tabelado, para um nível de 95 % de confiança. Portanto, pode-se afirmar que o modelo empírico é estatisticamente significativo.⁽⁷⁴⁾

Através de simulações utilizando a equação (8), pode-se observar que, substituindo-se os parâmetros nos níveis codificados, ou seja, quando se determina valores de X_1 , X_2 e X_3 , em seu valor médio, codificado pelo valor 0 (zero), nível superior codificado pelo valor +1, e nível inferior codificado pelo valor -1, obtém-se os valores apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Simulação da resistência à flexão para valores codificados

Simulação	X_1 Tempo de deposição	X_2 Temperatura de brasagem	X_3 Tempo de brasagem	RF (MPa) Resistência à flexão
1	0	0	0	142,61
2	+1	+1	+1	118,26
3	-1	-1	-1	137,26
4	-1	+1	+1	166,96
5	-1	-1	+1	118,26
6	+1	-1	+1	166,96

$$RF = 142,61 - 14,85 X_1 X_2 - 9,5 X_1 X_2 X_3$$

Através da Tabela 16, observa-se que o valor máximo obtido para a flexão, 166,96 MPa, ocorreu para as simulações 4 e 6, quando as grandezas de X_1 , X_2 e X_3 , alcançam os valores de 60 minutos de tempo de deposição (-1), 1150 °C de temperatura de brasagem (+1) e 40 minutos de tempo de brasagem (+1) e 120 minutos de tempo de deposição (+1), 1070 °C de temperatura de brasagem (-1) e 40 minutos de tempo de brasagem (+1).

Na Figura 35, confirmam-se os resultados das duas simulações, 4 e 6, ou seja, demonstra-se a superfície de resposta: variação da Resistência à Flexão (MPa), RF, em função do tempo de deposição (min), X_1 , e da temperatura de brasagem, (°C), X_2 . Mantendo-se a grandeza tempo de brasagem (min) no nível máximo.

Pela análise da Figura 35, verifica-se que valores mais altos da resistência à flexão ocorrem quando os valores de tempo de deposição ou temperatura de brasagem encontraram seus valores mais altos, numa combinação inversa de menor tempo de deposição e maior temperatura de brasagem ou menor temperatura e maior tempo de deposição.

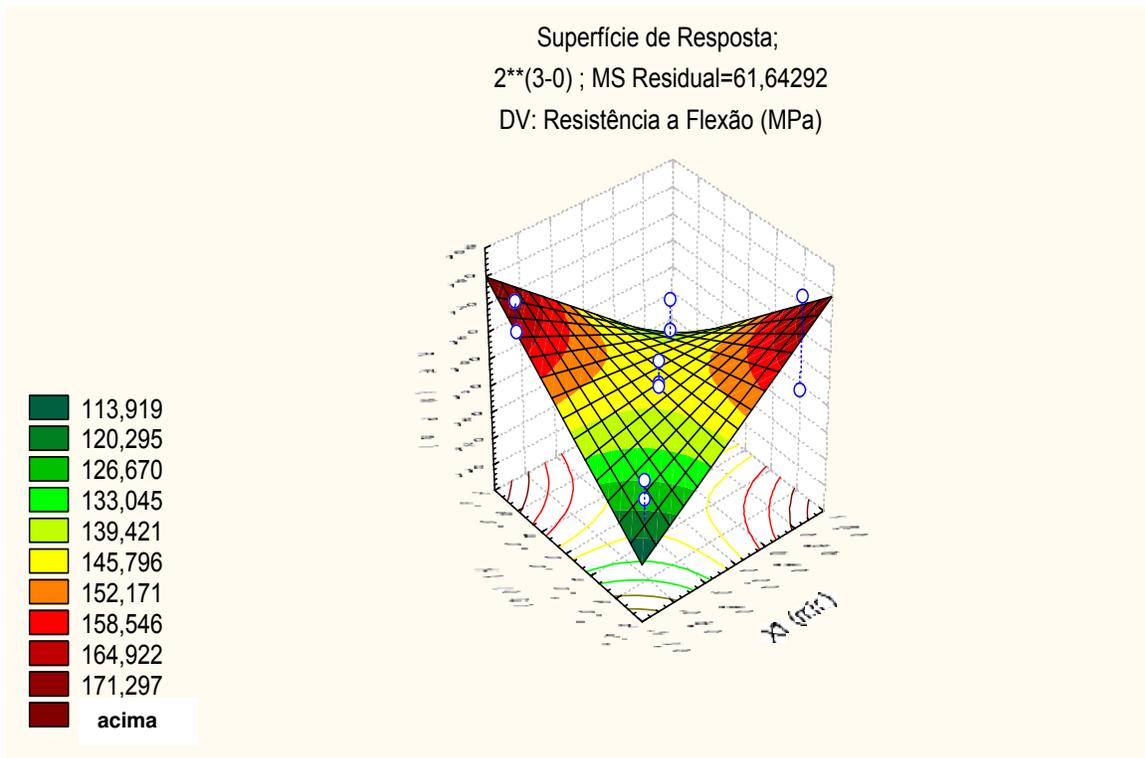


Figura 35. Superfície de resposta: variação da Resistência à Flexão (MPa), RF, em função do tempo de deposição (min), X_1 , e da temperatura de brasagem, ($^{\circ}\text{C}$), X_2 . Com tempo de brasagem (min), X_3 , constante no nível máximo (+1).

Analisam-se estes fatores da seguinte forma: o maior tempo de deposição acarretaria a formação de uma maior camada de titânio, aumentando a molhabilidade da superfície cerâmica pelo metal de adição e favorecendo a realização na união, isto acontecendo em valores de temperatura de brasagem menores devido à não formação de compostos intermetálicos nocivos que poderiam ocorrer em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, em tempos menores de deposição, quando as camadas de Ti são menores, a temperatura mais elevada favoreceria a junta pela maior difusão dos elementos metálicos na alumina, mas sem formar compostos intermetálicos nocivos pela pequena quantidade de Ti depositado.

4.4. Avaliação Microestrutural da Interface

Partindo da análise da superfície de resposta, Figura 35, fez-se uma divisão das análises das amostras da seguinte forma. Amostras nas quais a Resistência à Flexão resultou menores valores, Tipo A. Nesta categoria estão as amostras 01, 07 e 08, com 120,3 MPa, 126,9 MPa e 135,3 MPa, respectivamente; e amostras nas quais a Resistência à Flexão resultou maiores valores, Tipo B. Nesta categoria estão as amostras 03, 05 e 06, com 176,8 MPa, 167,8 MPa e 154,7 MPa. Todas as amostras foram analisadas na região da interface.

As amostras do Tipo A, apresentam a combinação de níveis com a seguinte configuração:

Amostra 01 – maior tempo de deposição da camada de Ti;

– maior temperatura de brasagem;

Amostra 07 – menor tempo de deposição da camada de Ti;

– menor temperatura de brasagem;

Amostra 08 – menor tempo de deposição;

– menor temperatura de brasagem;

As amostras do Tipo B apresentam a combinação de níveis com a seguinte configuração:

Amostra 03 – maior tempo de deposição da camada de Ti;

– menor temperatura de brasagem;

Amostra 05 – menor tempo de deposição da camada de Ti;

– maior temperatura de brasagem;

Amostra 06 – menor tempo de deposição;

– maior temperatura de brasagem;

A avaliação da interface da amostra 01 foi empreendida através de estudos da micrografia, Figura 36, e do mapa químico, Figura 37, por MEV, auxiliada pela análise química nos pontos A, B, C e D, indicados na Figura 36. Através da avaliação da micrografia apresentada na Figura 36, observam-se descontinuidades e grãos soltos.

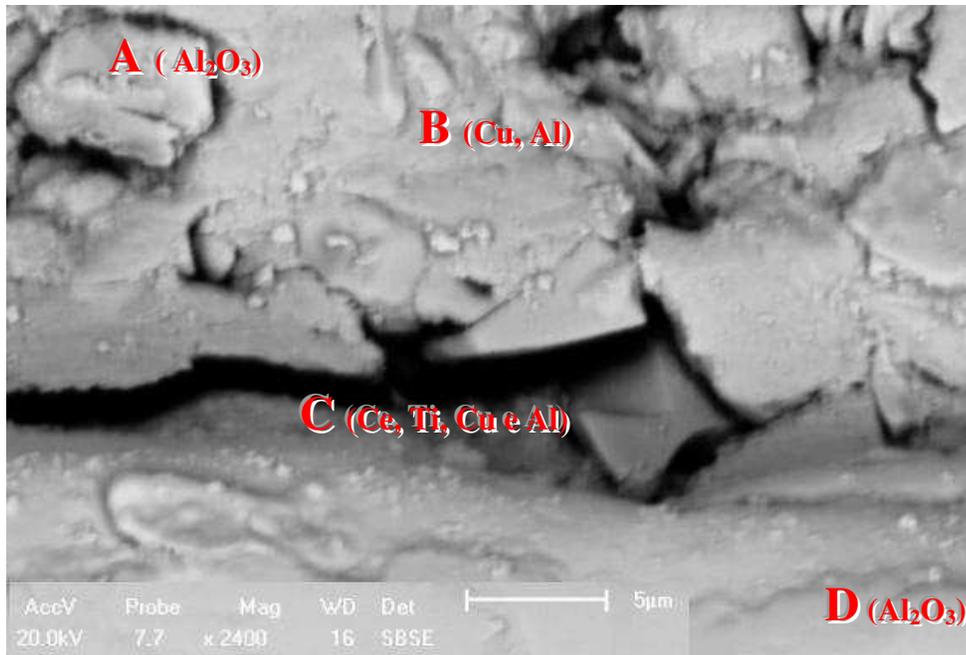


Figura 36. Amostra 01 – micrografia da interface da junta.

No mapeamento químico da interface da amostra 01, Figura 37, observa-se que o Ce e o Ti estão numa distribuição dos elementos de forma dispersa, não apresentando a preferência por determinada área da interface, nem na região da alumina, nem na região do metal de adição.

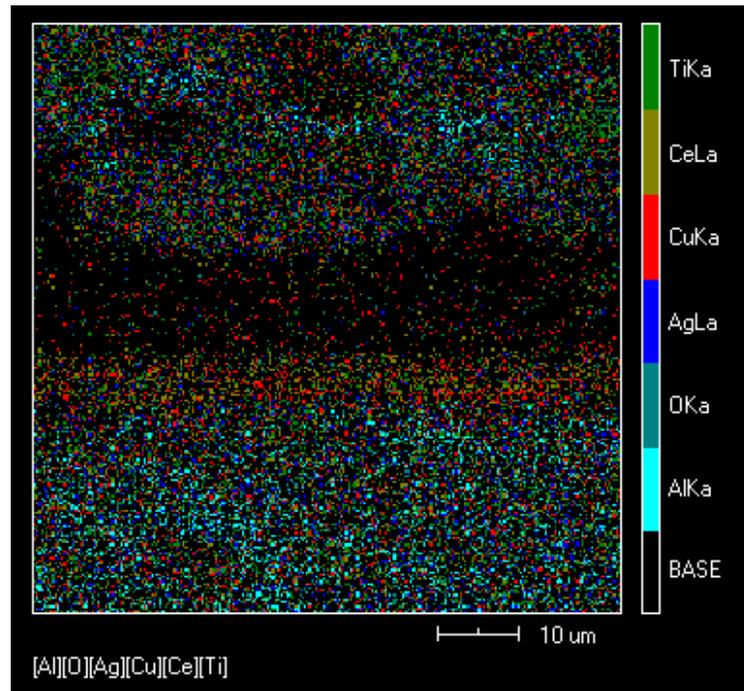


Figura 37. Amostra 01 – mapeamento químico na interface da junta.

Foram realizadas análises químicas pontuais em A, B, C e D (Figura 36), sendo os resultados apresentados nas Figuras 38, 39, 40 e 41, respectivamente. O elemento químico representado pelo pico não identificado nestas figuras, corresponde ao elemento Au utilizado na metalização para realização da microscopia. Mais adiante, encontrar-se-á em alguns resultados das análises, os elementos Fe e Si, resultantes de anel de aço que foi utilizado na preparação metalográfica. Esses elementos passaram para as amostras no momento do lixamento. No ponto A, Figura 38, a análise indica somente a presença da alumina mostrando grão isolado despreendido do substrato. Nos resultados da análise no ponto B, encontra-se a presença dos elementos Cu e Al, Figura 39, e dos elementos Ce, Ti, Cu e Al no ponto C, Figura 40, possivelmente formando fases intermetálicas. Sendo que no ponto C a presença do Ti e do Ce parece indicar início da camada de reação neste ponto, que depois foi separada decorrente, possivelmente, de tensões do processo intensificadas pelo ensaio de flexão. No ponto B encontramos a presença do Cu e Al, indicando a migração do Cu para essa área o que pode auxiliar na formação da união.⁽⁶³⁾ No ponto D, Figura 41, também é evidenciada somente a alumina não havendo a presença dos elementos da liga do metal de adição e nem da camada de metalização.

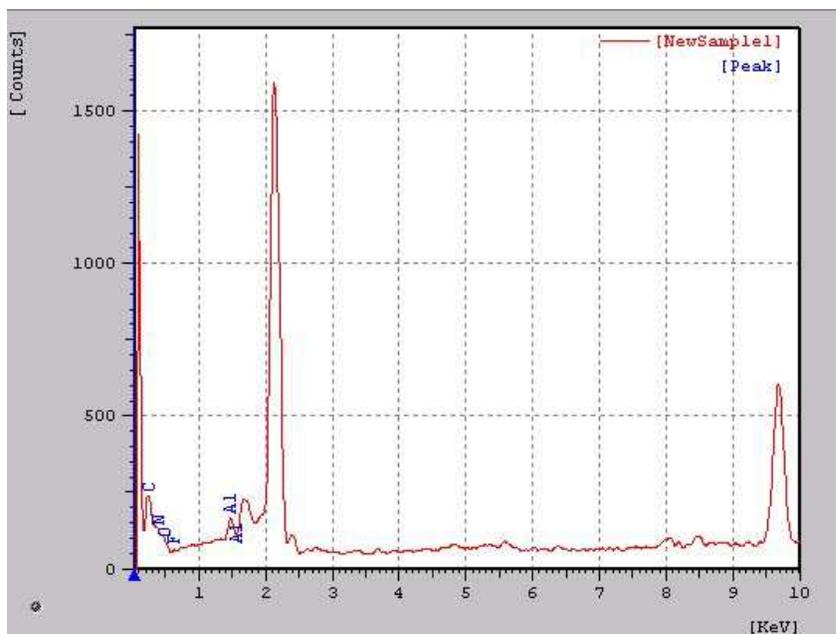


Figura 38. Amostra 01 – análise química no ponto A.

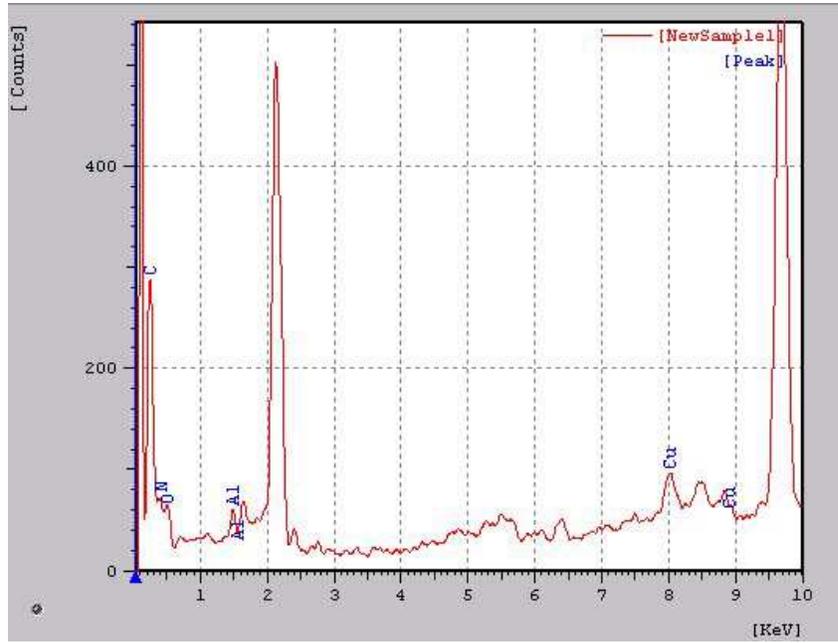


Figura 39. Amostra 01 – análise química no ponto B.

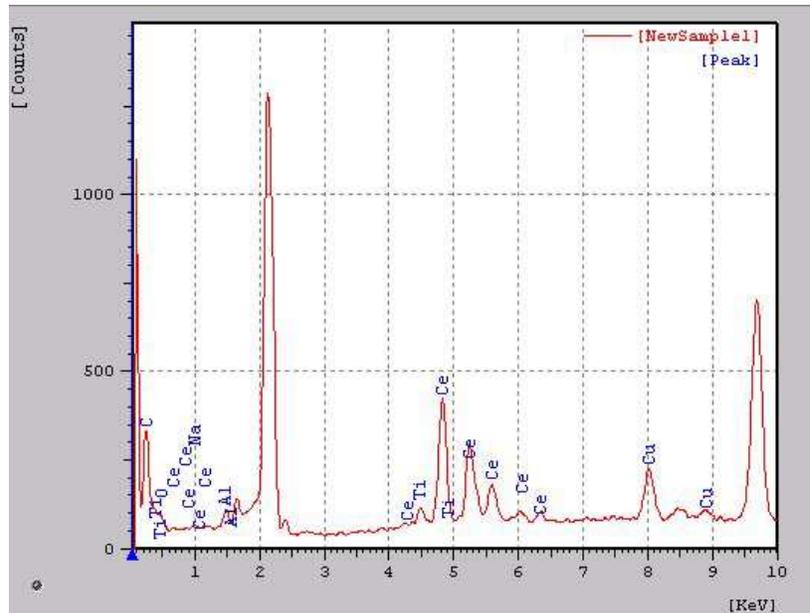


Figura 40. Amostra 01– análise química no ponto C.

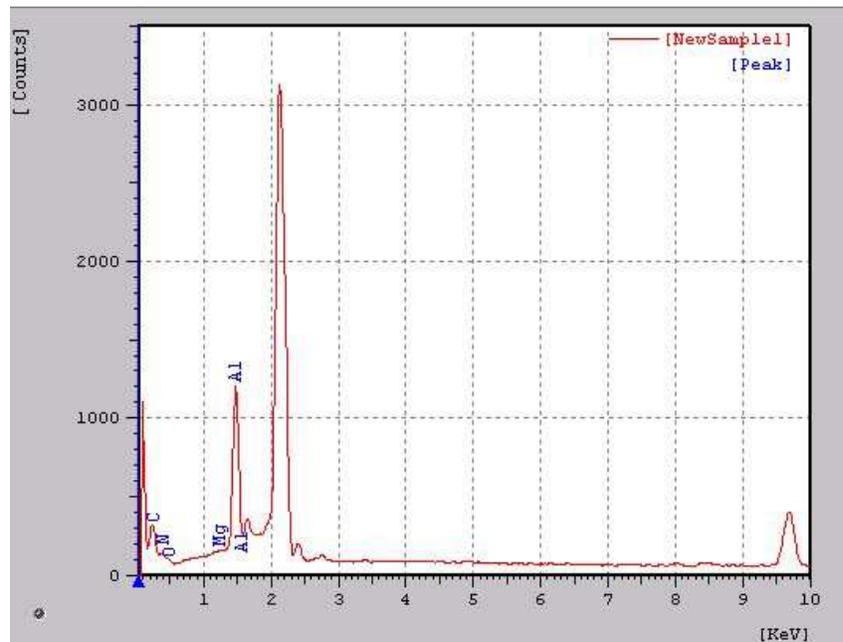


Figura 41. Amostra 01 – análise química no ponto D.

Na análise da micrografia da interface da amostra 07, Figura 42, além da similaridade entre esta e a micrografia da interface da amostra 01, encontramos uma distribuição do Ti por toda a junta. Isto é evidenciado pelo mapeamento químico, Figura 43 e pelas análises pontuais em A, B e C, Figuras 44, 45 e 46, respectivamente, o Ti aparece combinado à alumina. Na análise do ponto D, Figura 47, são apresentados os resultados da análise de composição química tendo sido identificada a região da alumina.

O maior tempo de brasagem desta amostra evidencia que o Ti, neste caso buscou preferência pela área da alumina, havendo um aprofundamento deste para o interior do substrato cerâmico. Este fato é evidenciado pela ausência da matriz de Cu do metal de adição e entra em acordo com a hipótese de que temperatura mais baixa e tempo de deposição menor levam à insuficiência no molhamento e no espalhamento do metal de adição.⁽⁴⁹⁾ Não se evidenciou a presença do Ce nas análises pontuais, mas no mapeamento químico, Figura 43, onde se encontra a presença deste em pequena quantidade.

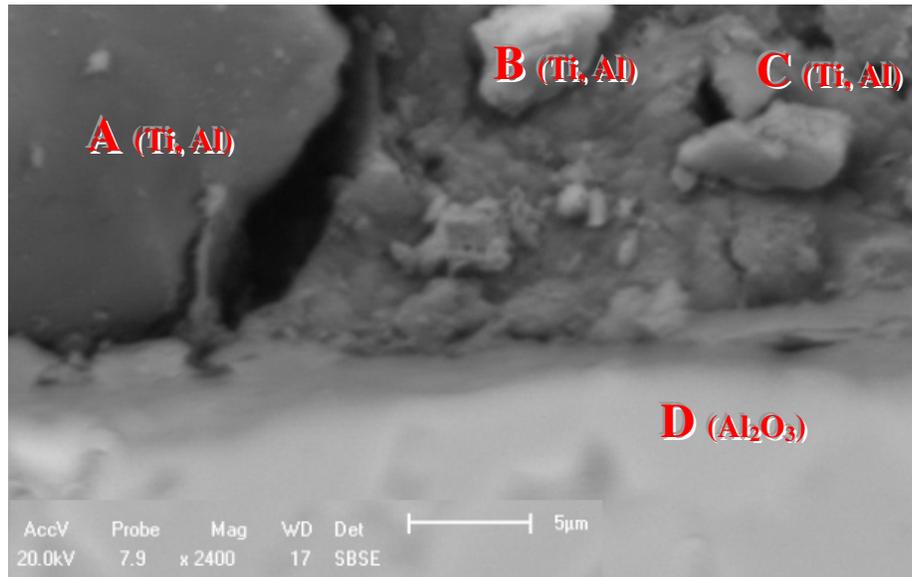


Figura 42. Amostra 07 – micrografia da interface da junta.

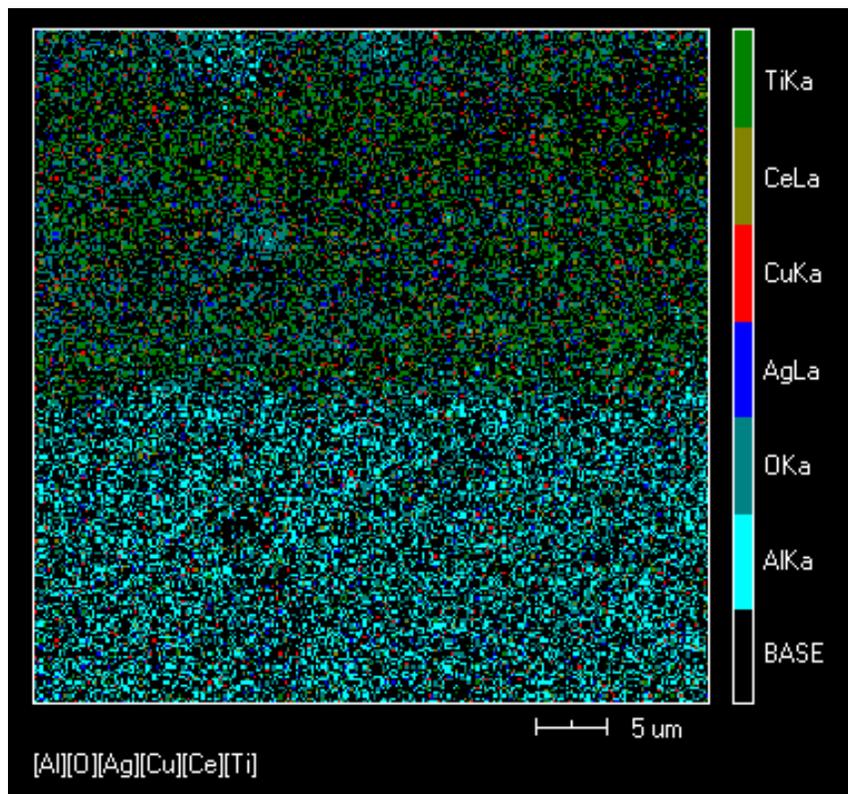


Figura 43. Amostra 07 – mapeamento químico da interface da junta.

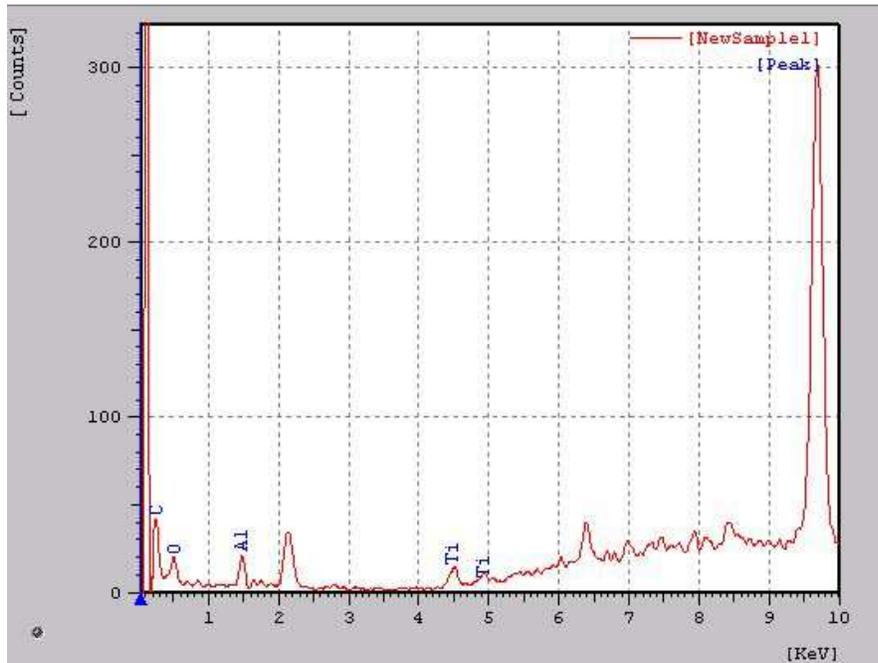


Figura 44. Amostra 07 – análise química no ponto A

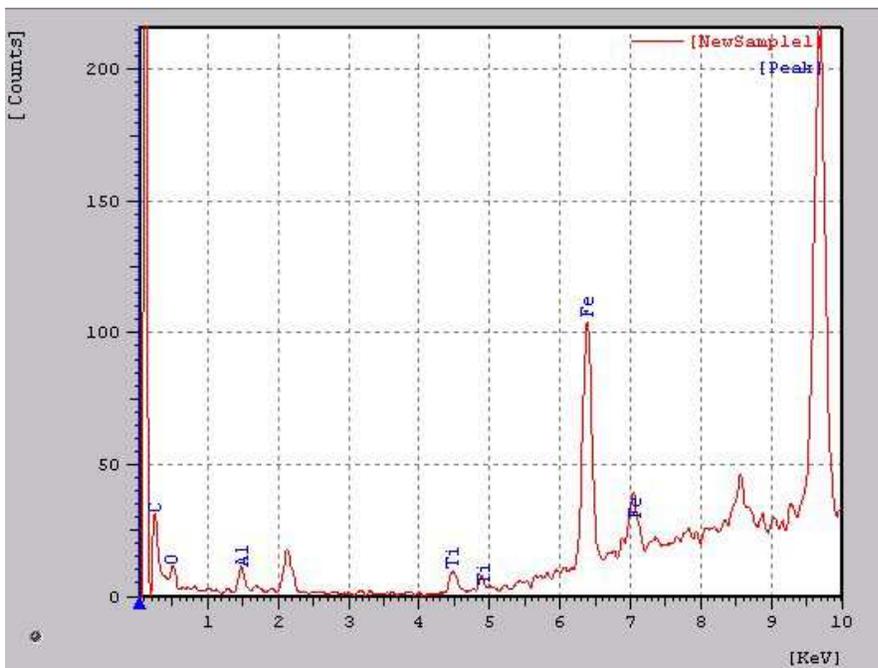


Figura 45. Amostra 07 – análise química no ponto B

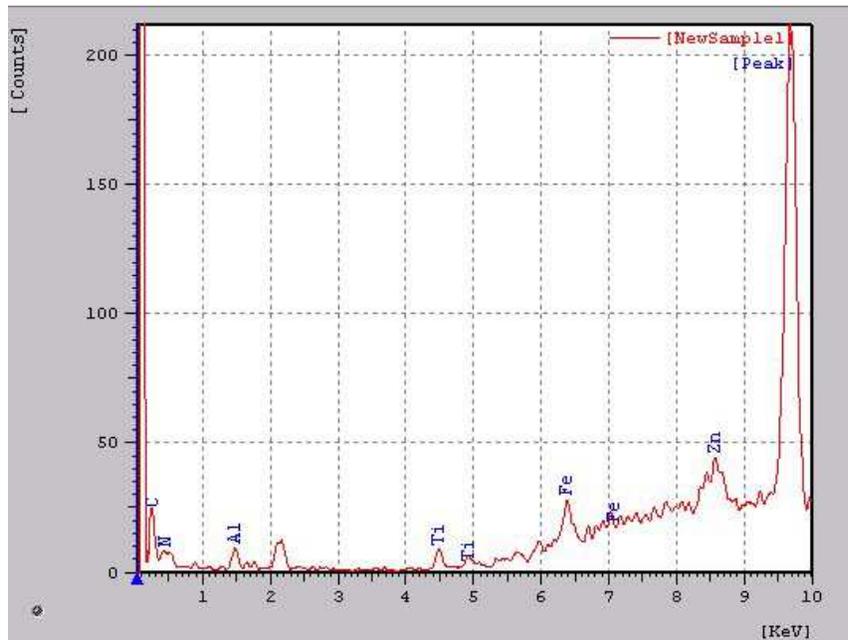


Figura 46. Amostra 07 – análise química no ponto C

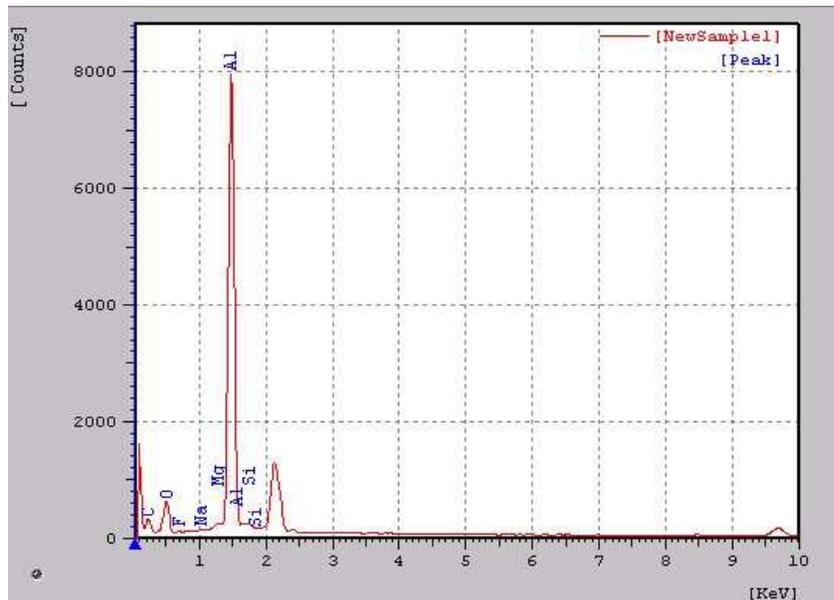


Figura 47. Amostra 07 – análise química no ponto D.

Das amostras do tipo A, a amostra 08 foi a que apresentou melhor resistência à flexão e isto se reflete na visualização na micrografia da interface da junta da amostra 08, Figura 48, onde se observa que houve a ligação da liga do metal de adição sobre a cerâmica.

Através do mapeamento químico da interface da junta apresentado na Figura 49, observa-se o posicionamento do Ce distribuído de modo uniforme na camada adjacente à alumina e bem definida a presença da liga de metal de adição com matriz rica em Cu.

Análises químicas pontuais na interface foram empreendidas nos pontos A, B, C e D, e apresentados nas Figuras 50, 51, 52 e 53, respectivamente.

O Ce aparece junto ao Ti formando compostos em A, e B, Figuras 50 e 51, respectivamente. A presença destes compostos parece auxiliar no aumento da resistência à flexão. No ponto C, Figura 52, encontra-se a formação de uma fase Cu-Ce-Al, na região da fita, demonstrando que houve uma preferência da alumina nesta região junto ao Ce e ao Cu. A análise química do ponto D, Figura 53 resultou na identificação da área da alumina.

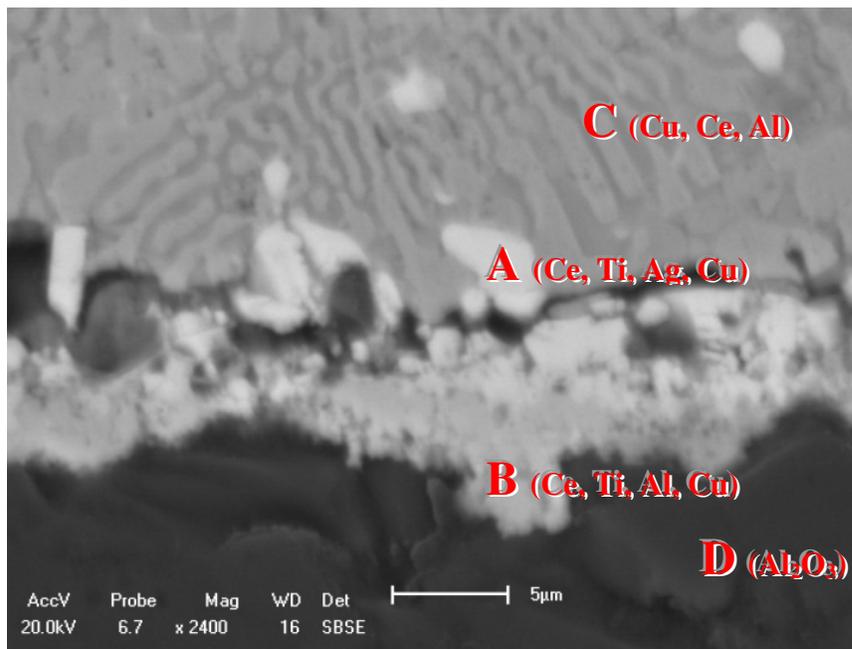


Figura 48. Amostra 08 – micrografia da interface da junta.

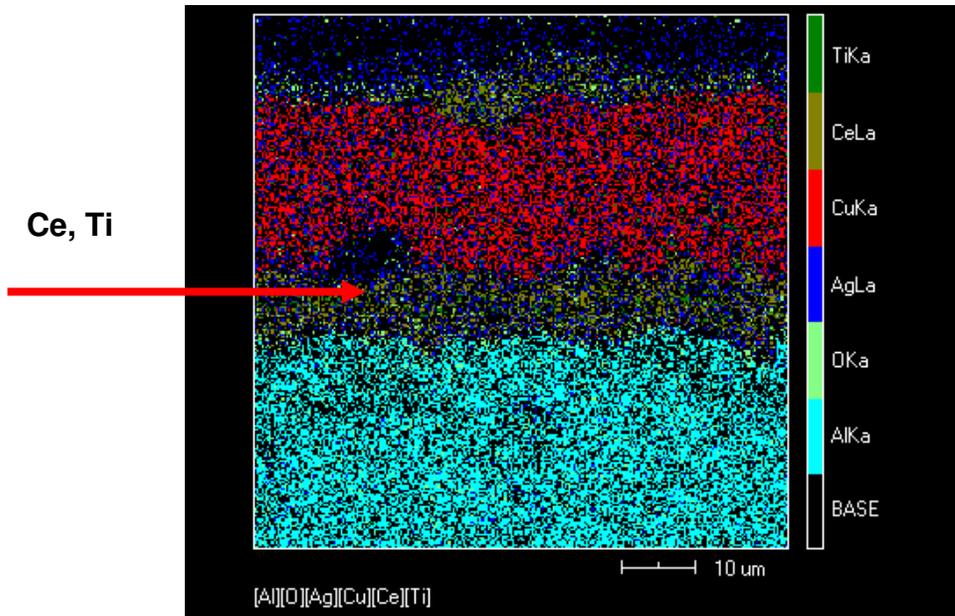


Figura 49. Amostra 08 – mapeamento químico da interface da junta.

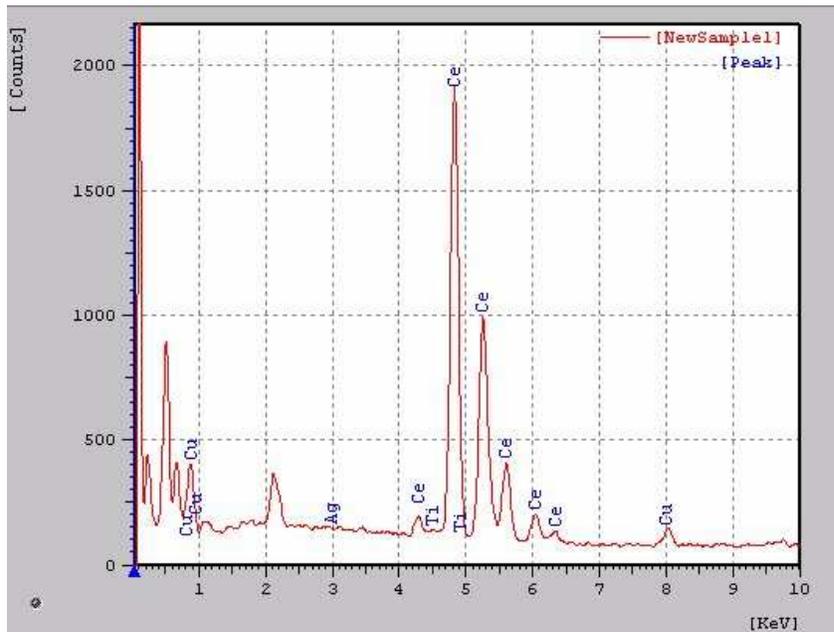


Figura 50. Amostra 08 – análise química no ponto A.

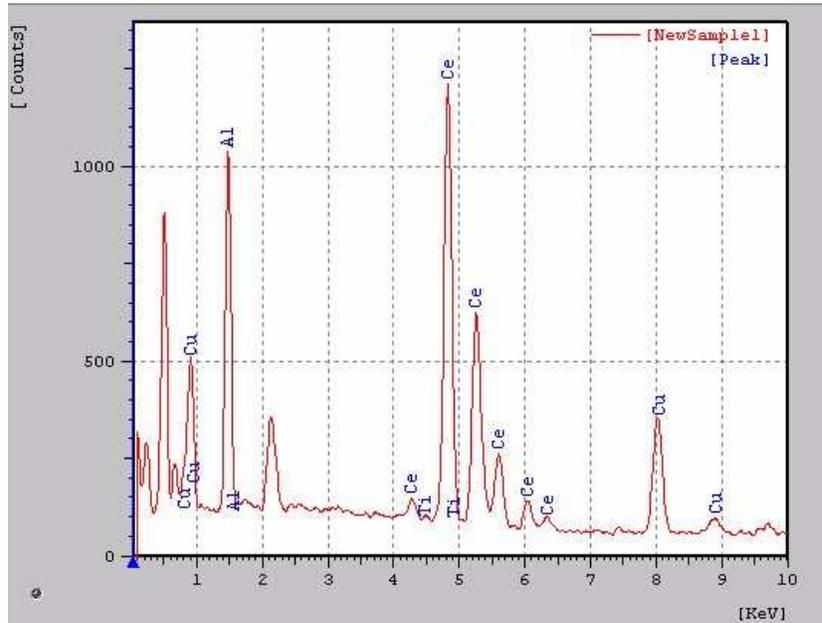


Figura 51. Amostra 08 – análise química no ponto B.

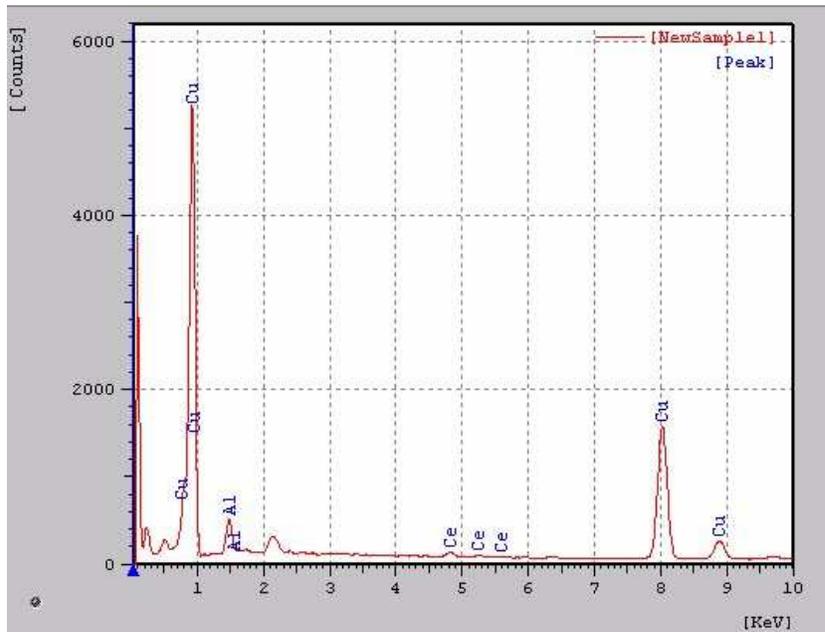


Figura 52. Amostra 08 – análise química no ponto C.

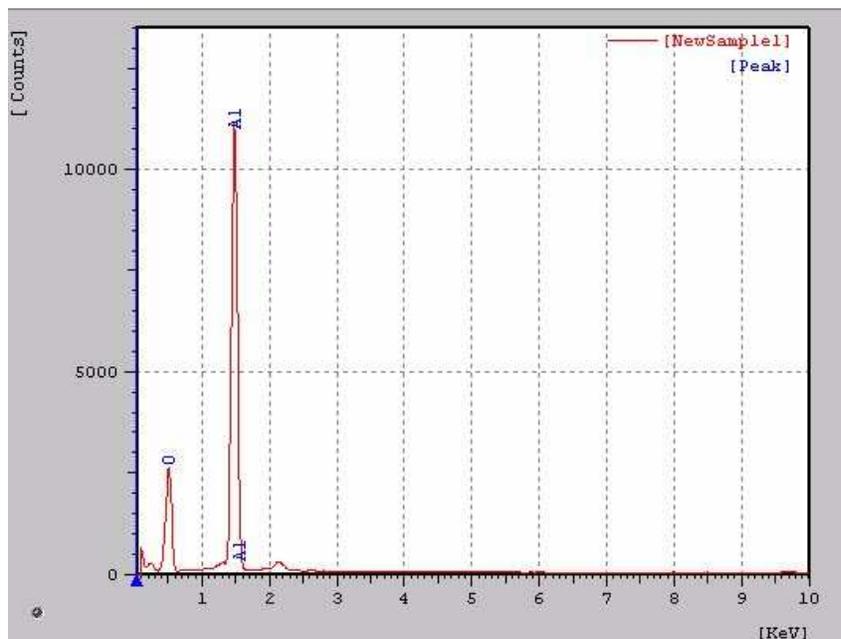


Figura 53. Amostra 08 – análise química no ponto D.

Na caracterização das amostras do tipo A é encontrada bastante similaridade entre as micrografias das interfaces das amostras 01 e 07, onde há discontinuidades e, além disso, Ce e Ti aparecem de modo disperso.

Na avaliação da amostra 08 observou-se que houve a formação de uma melhor interface íntima sólido/líquido que nas amostra 01 e 07 e há a presença de possíveis fases intermetálicas de Ce e de Ti. Essa amostra apresenta maior similaridade na formação da interface com amostras do tipo B, assim como é possível analisar a possibilidade do Ce estar agindo como metal ativo pela presença de uma fina camada adjacente de Ce e Ti no mapeamento químico, Figura 49, acompanhando a região da união adjacente à região da alumina.

Na Figura 54, evidencia-se a micrografia da interface da Amostra 03 onde é visualizada que nesta amostra a fratura ocorreu na região da alumina, havendo a presença bem definida da alumina na parte superior e na parte inferior da interface com a fita de metal de adição posicionada entre as duas. Esta amostra foi a que ofereceu maior resistência à flexão, 176,8 MPa, neste trabalho.

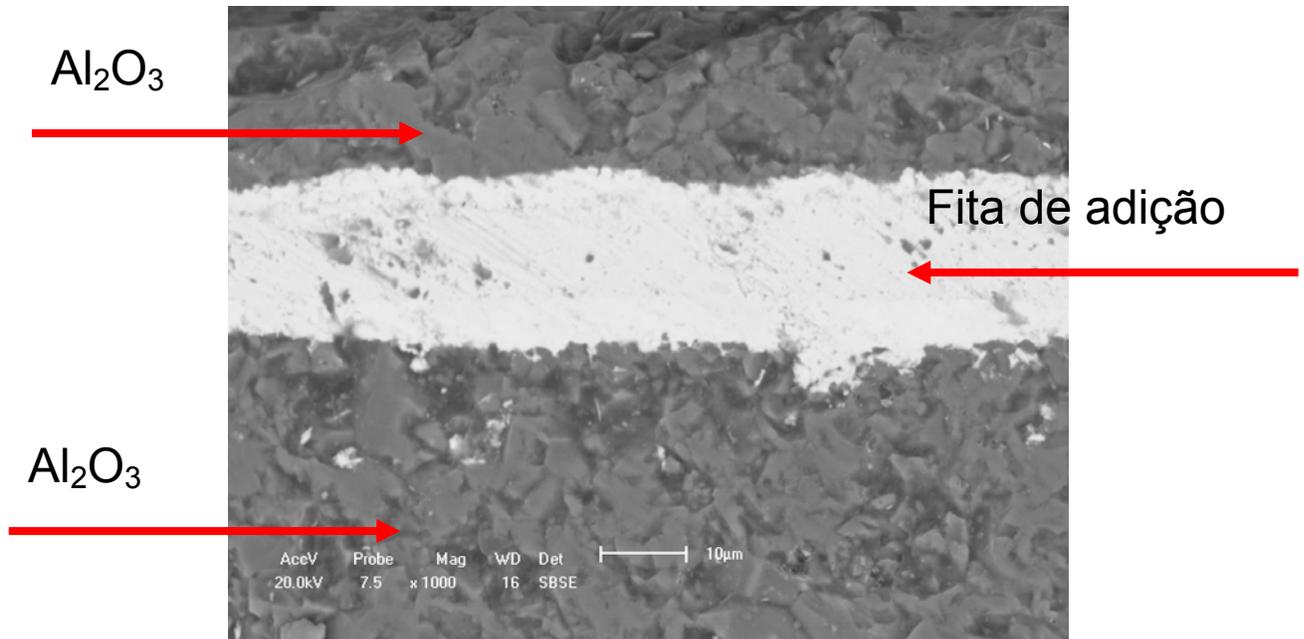


Figura 54. Amostra 03 – micrografia da interface da junta.

Na Figura 55, apresenta-se o mapeamento químico da interface desta junta da amostra 03, mostrando todos os elementos presentes. Observa-se a distribuição do Ce acompanhado do elemento Ti e a presença do Cu no elemento central. Isto se dá porque a liga é base-Cu, sendo que a prata se encontra distribuída em boa parte na união, inclusive houve uma excelente difusão do elemento Ag para a área da alumina, conforme se pode ver na Figura 57 onde se mostra o mapeamento químico do elemento Ag isoladamente.

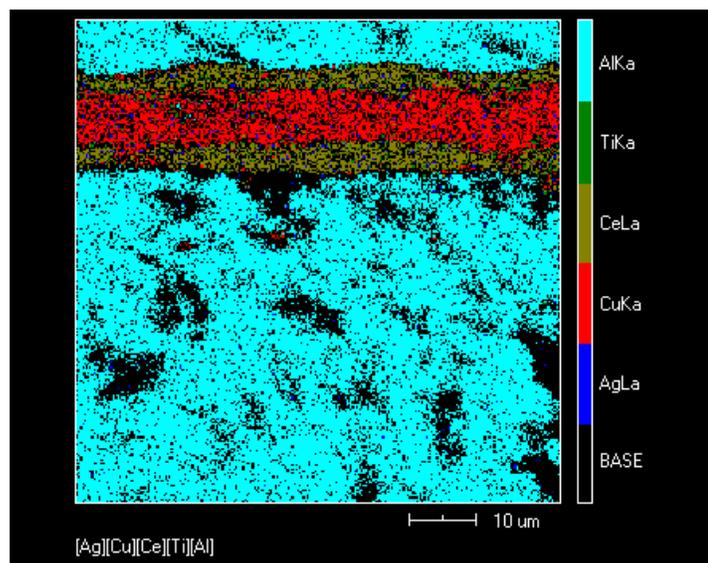


Figura 55. Amostra 03 – mapeamento químico da Interface da junta.

Na Figura 56, evidencia-se o mapeamento químico do elemento Ti, nesta interface. Através dela, é possível ver a distribuição da camada de Ti acompanhando a interface tanto na face superior quanto na face inferior do substrato cerâmico, assim como também há difusão do Ti para a região metálica.

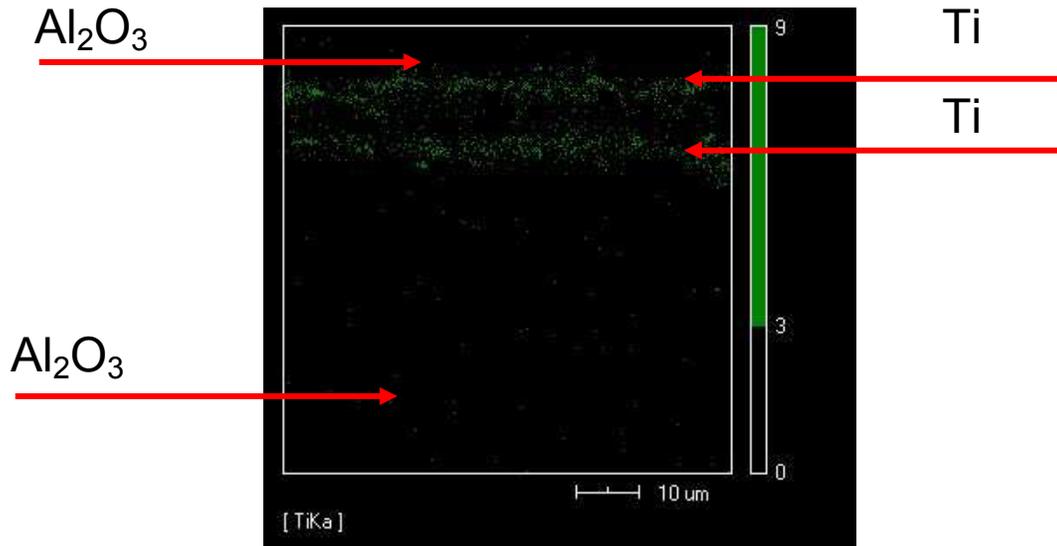


Figura 56. Amostra 03. Mapeamento químico na interface da junta. Elemento Ti isoladamente estudado.

A distribuição do elemento prata na matriz do substrato cerâmico foi bem uniforme como se pode ver na Figura 57, demonstrando a importância do mesmo na estrutura.

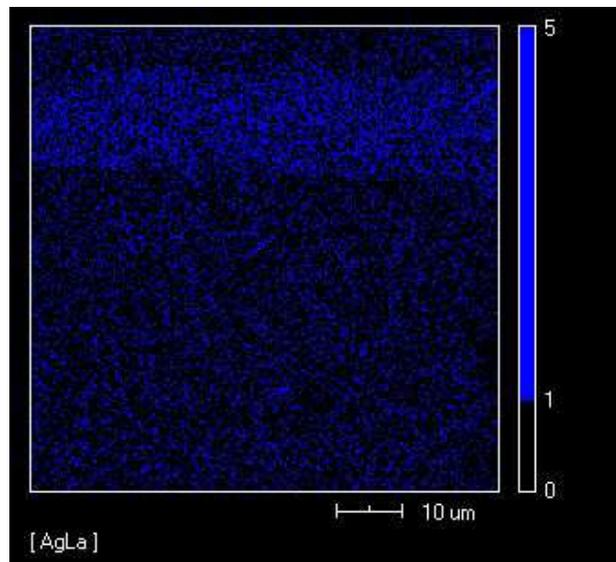


Figura 57. Amostra 03. Mapeamento químico na interface da junta. Elemento Ag isoladamente estudado.

Na figura 58, apresenta-se outra micrografia da interface da amostra 03, evidenciando os pontos onde foram realizadas análises químicas pontuais.

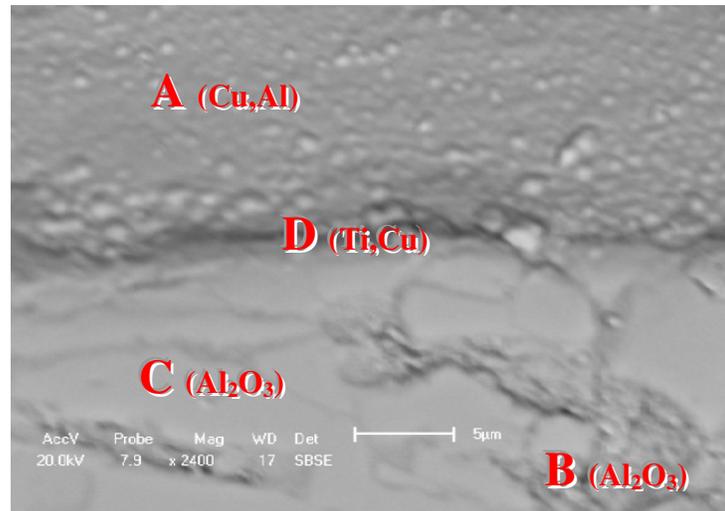


Figura 58. Amostra 03 – micrografia da interface da junta.

No segundo mapeamento químico da interface da junta desta amostra, Figura 59, observa-se bem posicionada a fita de metal de adição e, acompanhando a camada adjacente à alumina, encontram-se de modo bastante homogêneo os elementos Ce e Ti. Isto pode ser visualizado melhor pelos mapas químicos desses elementos apresentados separadamente nas Figura 60 e Figura 61.

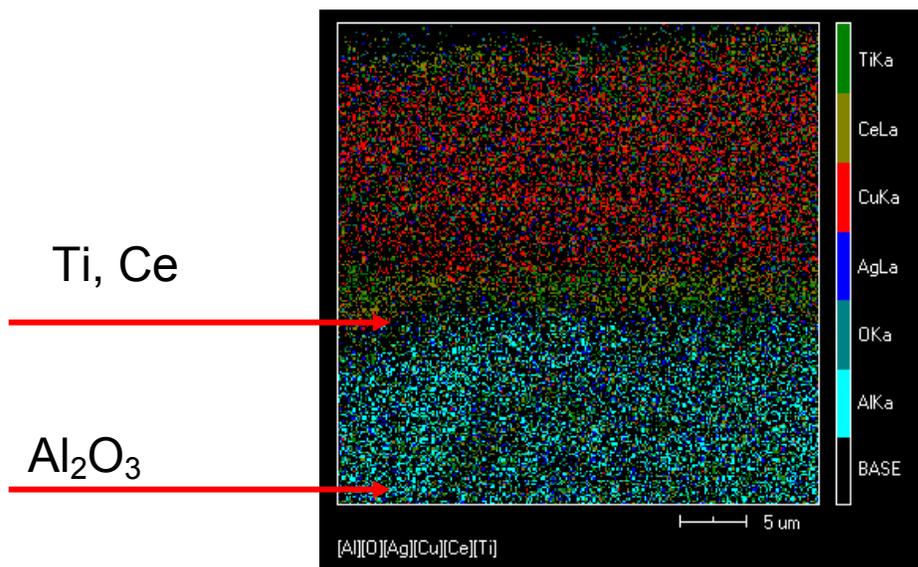


Figura 59. Amostra 03 – mapeamento químico da interface da junta.

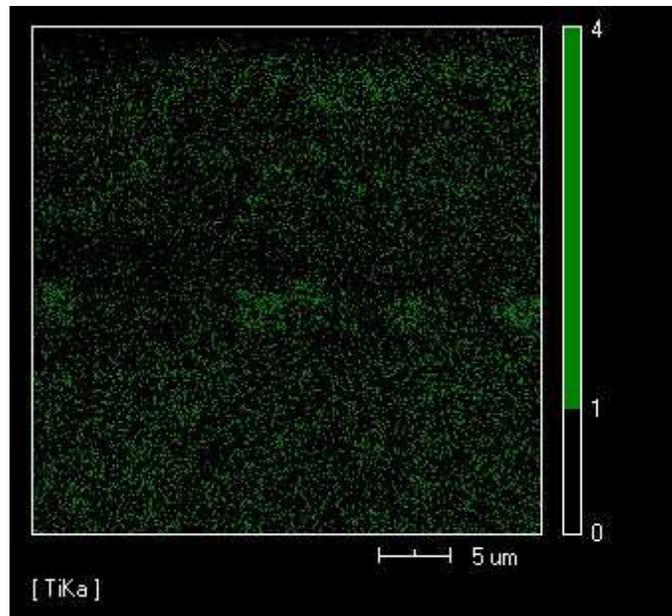


Figura 60. Amostra 03 – mapeamento químico na interface da junta. Elemento Ti isoladamente estudado.

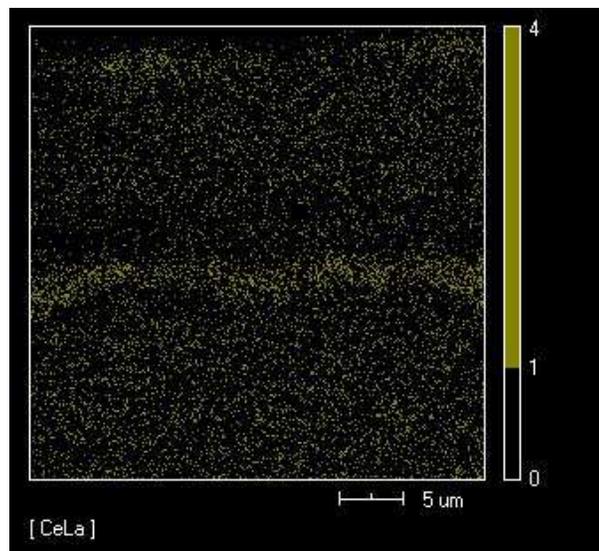


Figura 61 Amostra 03 – mapeamento químico na interface da junta. Elemento Ce isoladamente estudado.

Análises pontuais foram realizadas nos pontos A, B, C e D, Figuras 62, 63, 64 e 65, respectivamente. No ponto D, Figura 65, encontra-se a formação de uma fase rica em Ti, formando possível composto intermetálico com o Cu. Nas análises nos pontos A, Figura 62, e B, Figura 63, encontra-se o Cu na matriz da alumina fator importante na formação da juntas.⁽⁶³⁾ Os pontos C e B, Figuras 64 e 65 apresentaram-se como sendo região da alumina.

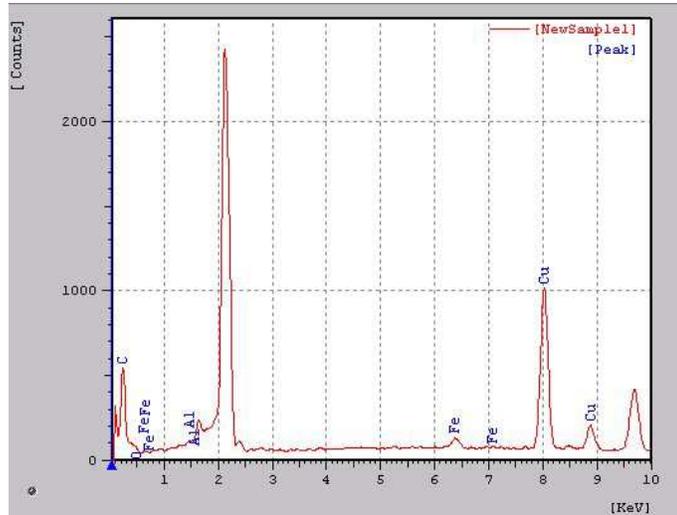


Figura 62. Amostra 03 – análise química no ponto A.

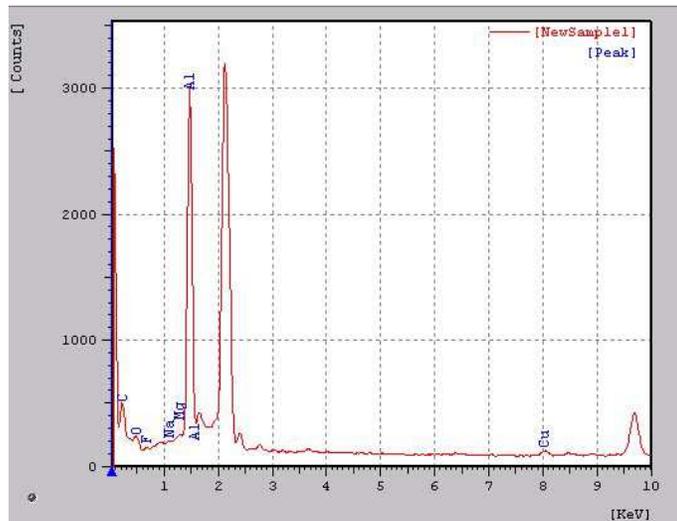


Figura 63. Amostra 03 – análise química no ponto B.

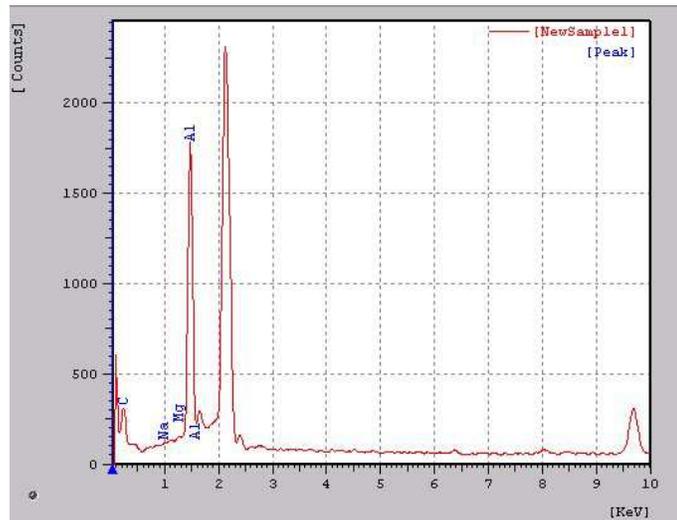


Figura 64. Amostra 03 – análise química no Ponto C.

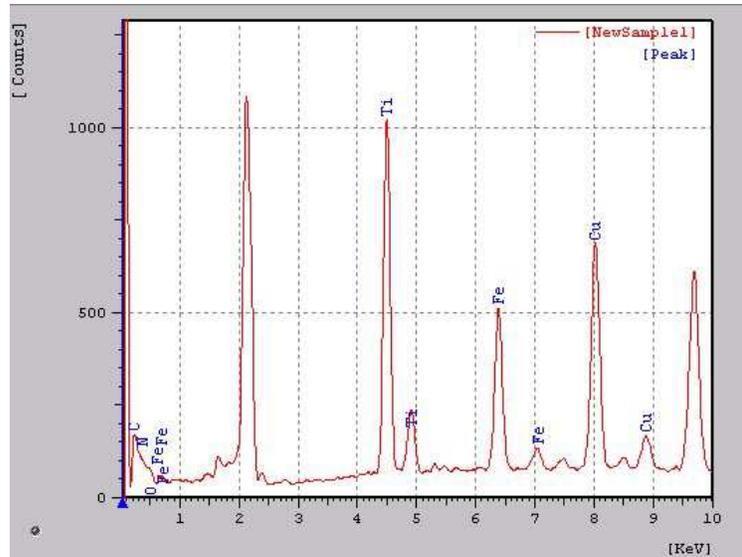


Figura 65. Amostra 03 – análise química no ponto D.

Através da Figura 66 apresenta-se a micrografia da interface da junta da amostra 05. Após, apresenta-se mapeamento químico nesta interface, utilizando-se da Figura 67. Análises pontuais foram realizadas nos pontos A, B, C e D, Figuras 68, 69, 70 e 71, respectivamente. No ponto A, Figura 68, encontra-se presente Al na matriz da área do metal de adição. Nos pontos B e C, Figura 69 e Figura 70, respectivamente, encontram-se as possibilidades da formação de uma fase intermetálica que se aprofunda na parte alumina e na área do metal de adição. O ponto D, Figura 71, está na região da alumina.

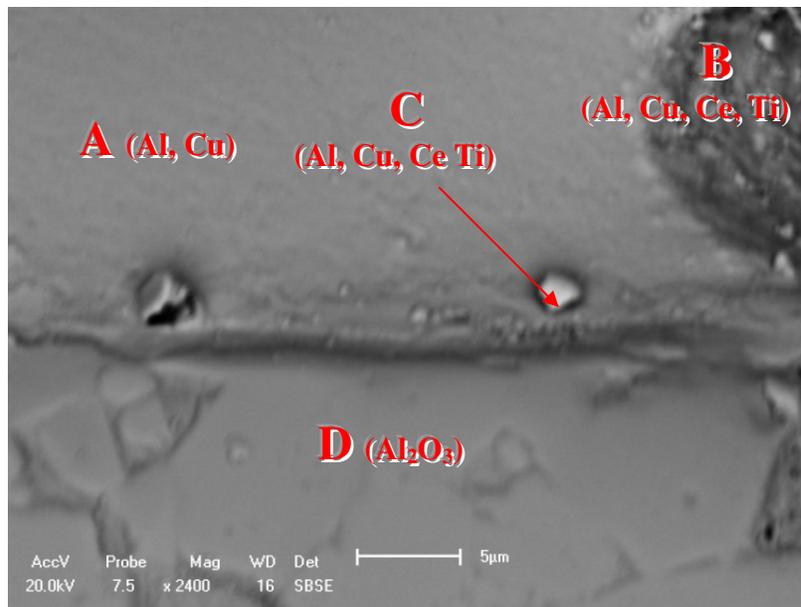


Figura 66. Amostra 05 – micrografia da interface da junta.

Na análise do mapa químico, Figura 67, desta interface encontrou-se configuração bastante semelhante à interface das amostras 03 e 06. Os comportamentos do Ti e do Ce se repetem formando uma camada homogênea da região adjacente à superfície do substrato cerâmico.

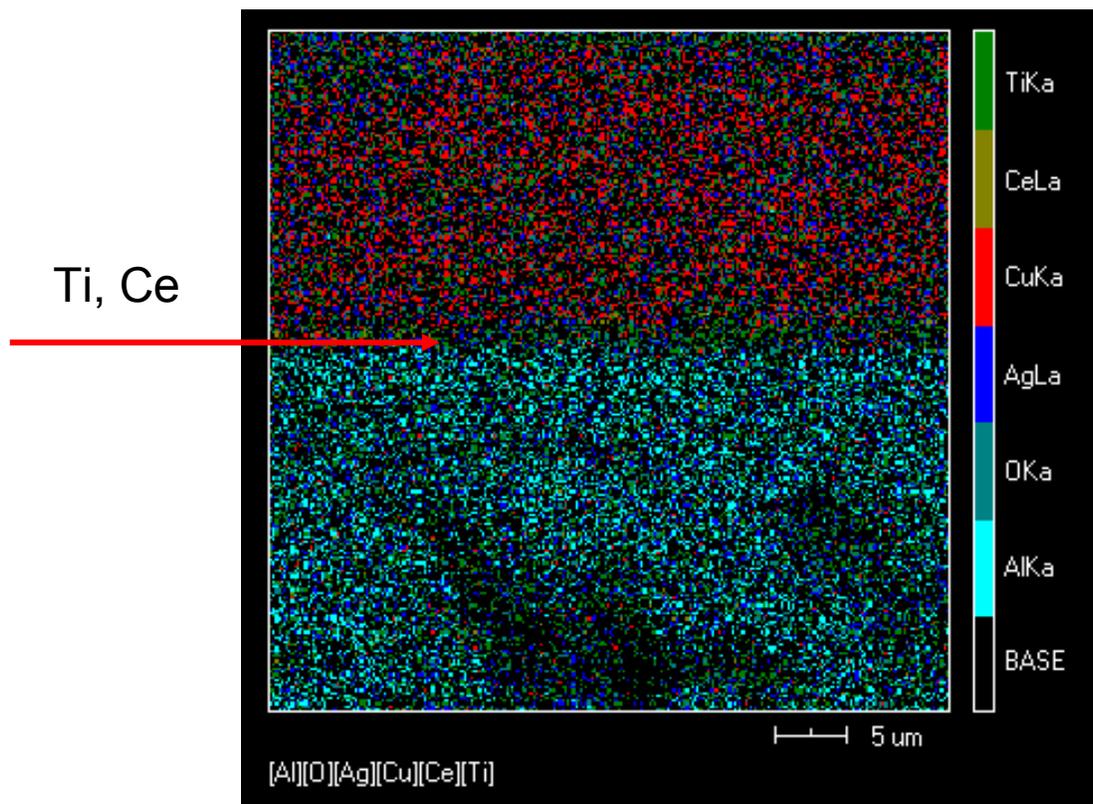


Figura 67. Amostra 05 – mapeamento químico da interface.

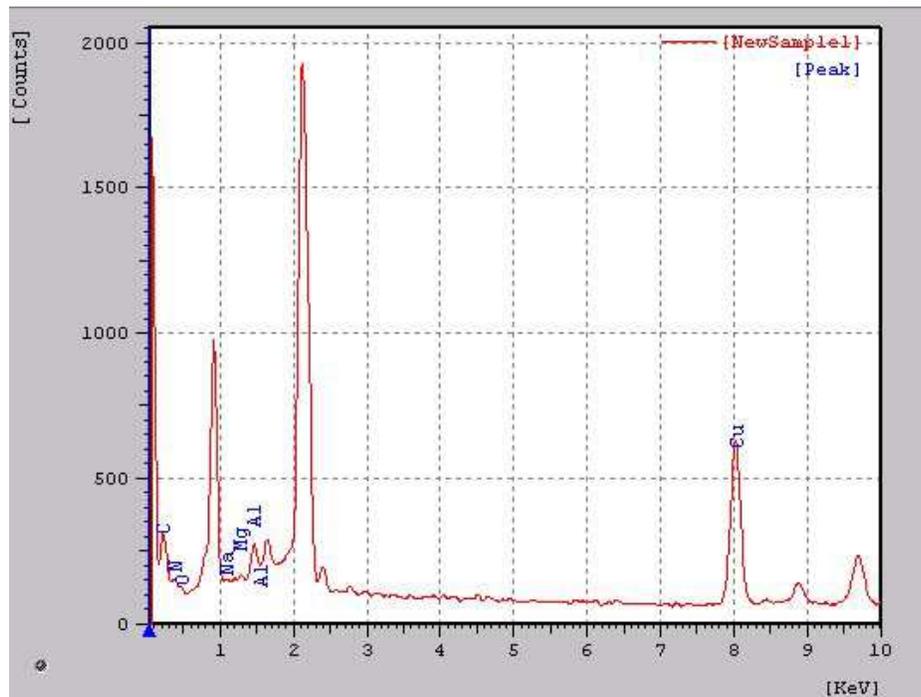


Figura 68. Amostra 05 – análise química no ponto A.

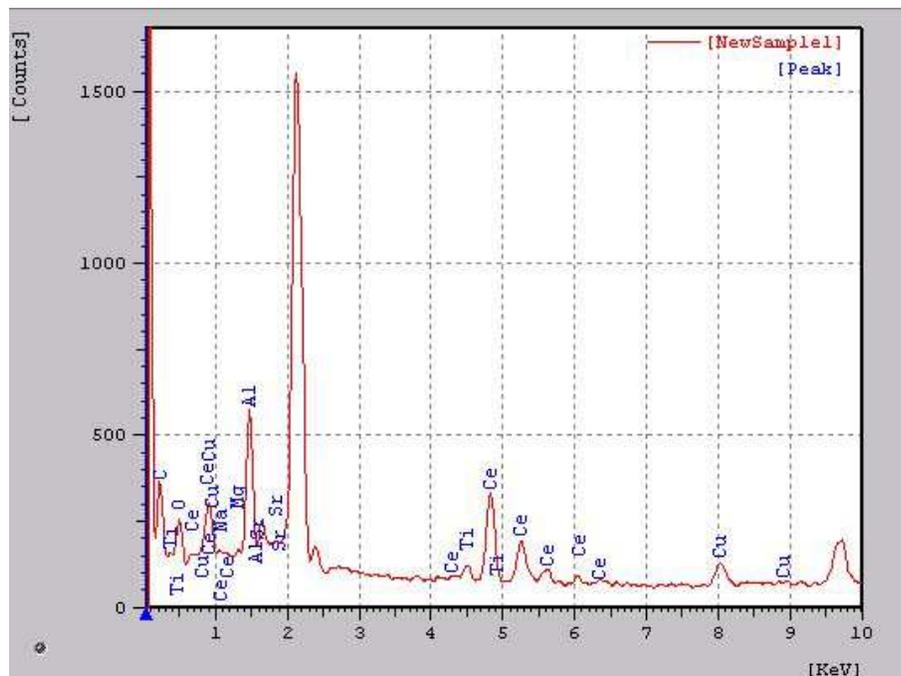


Figura 69. Amostra 05 – análise química no ponto B.

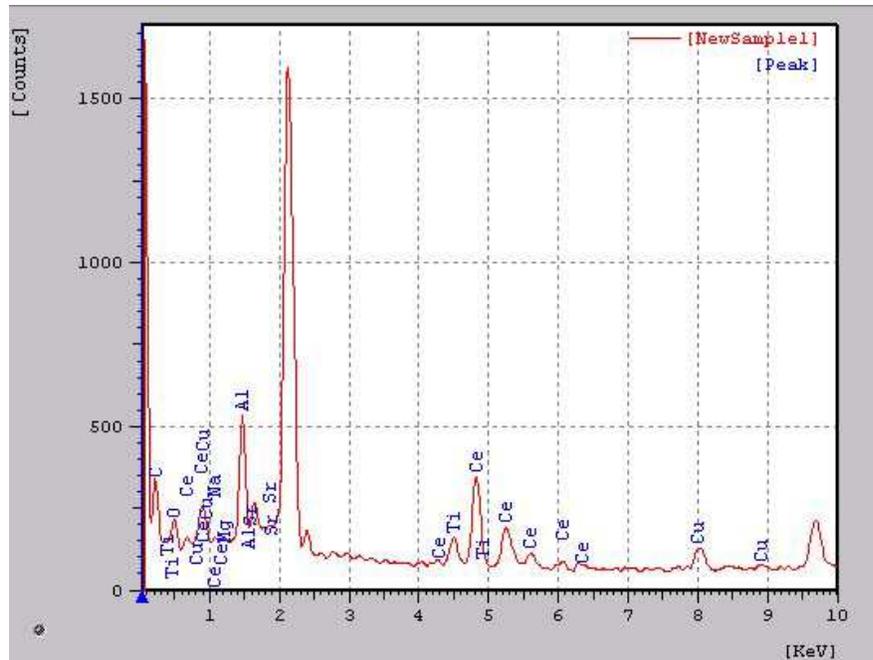


Figura 70. Amostra 05 – análise química do ponto C.

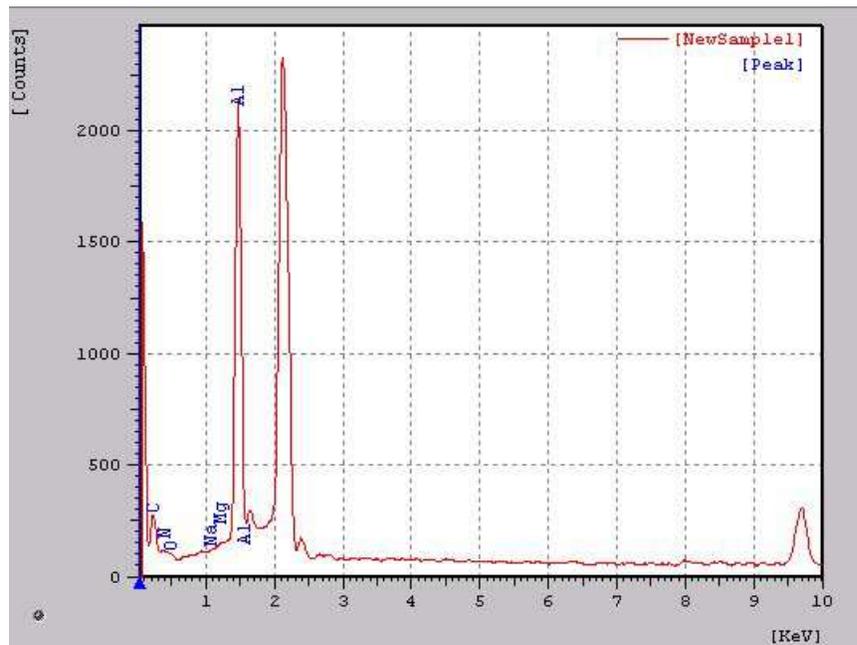


Figura 71. Amostra 05 – análise no ponto D.

Através da Figura 72, apresenta-se a micrografia da interface da amostra 06, onde há a formação da camada de reação com a presença de uma fase rica em Cu na região da fita. O mapeamento químico nesta interface é apresentado através da

Figura 73. Análises químicas foram realizadas nos pontos A, B, C e D, Figuras 74, 75, 76 e 77, respectivamente.

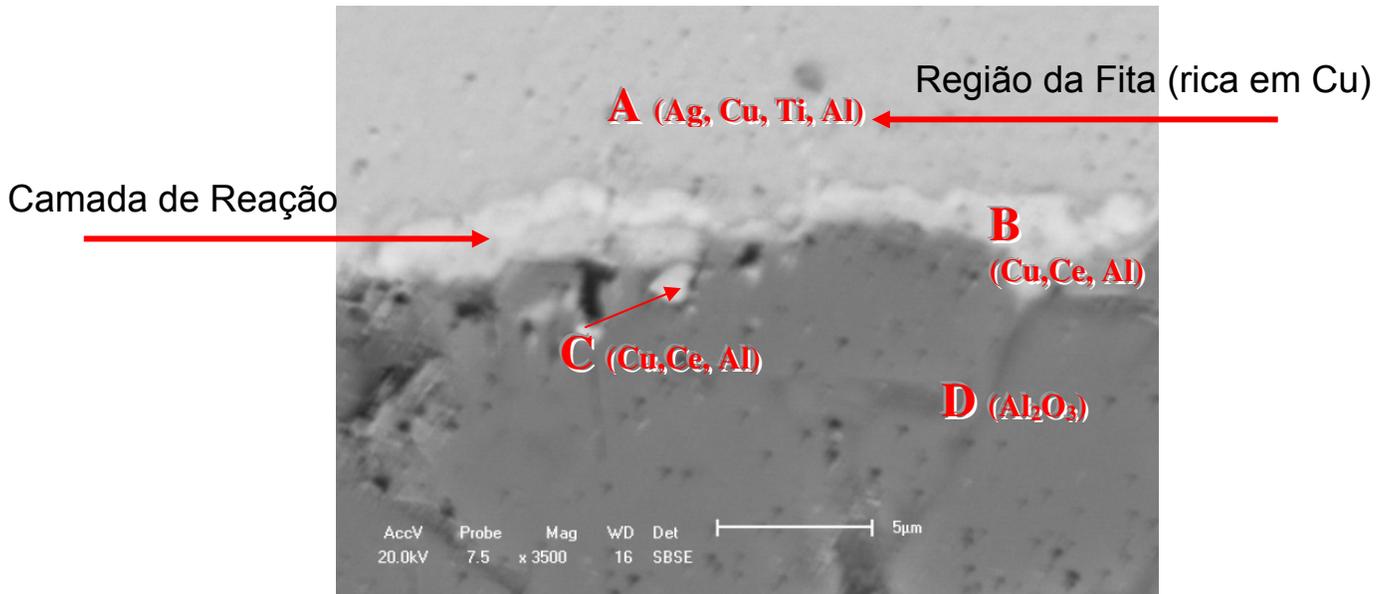


Figura 72. Amostra 06 – micrografia da interface da junta.

O mapa químico da interface da amostra 06 é apresentado na Figura 73, onde é possível visualizar uma camada com a fita de adição bem posicionada e a presença da Ag, do Ce e do Ti acompanhando a região adjacente ao substrato de alumina. Neste caso evidencia-se uma região com alta concentração de Ti e Ce combinados formando uma possível fase intermetálica. A preferência do Ce-Ti nesta área concentrada da amostra pode ser a causa de menor resultado de resistência a flexão desta amostra entre estas do tipo B.

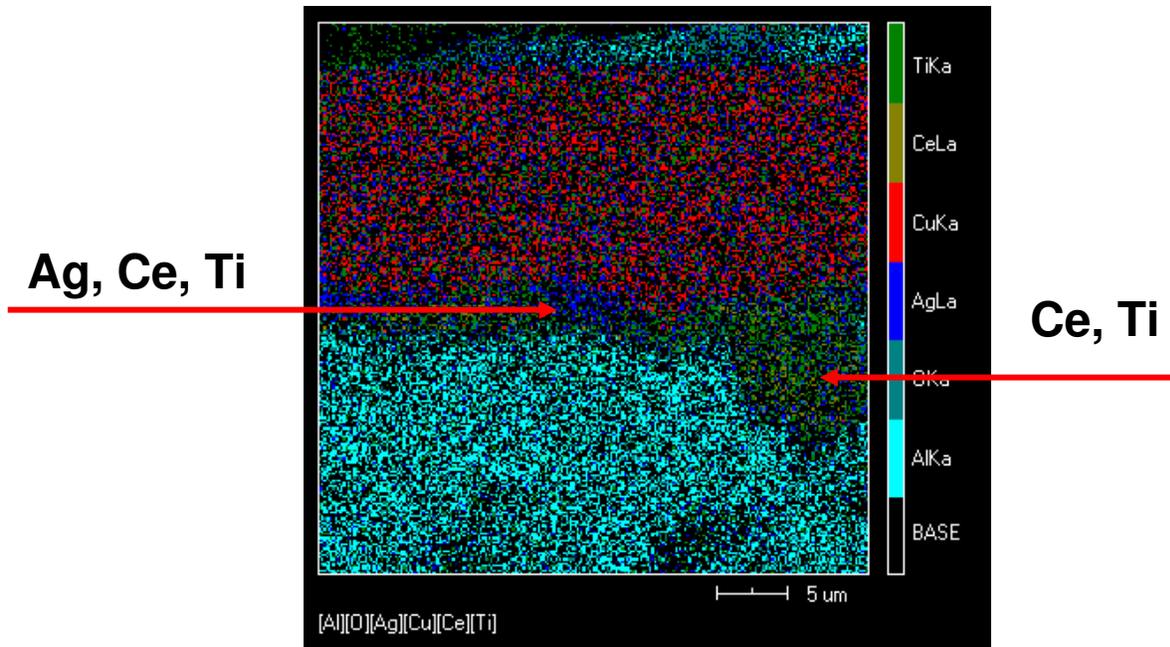


Figura 73. Amostra 06 – mapa químico da interface da junta.

Como se pode observar pela análise química do ponto A apresentada na Figura 74, o elemento Ag aparece favorecendo a boa molhabilidade; e formando compostos com Cu, Ti e Al. Nos pontos B e C, Figuras 75 e 76, respectivamente, encontram-se fases compostas de Ce-Cu-Al. No ponto D, Figura 77, análise química resultou em alumina.

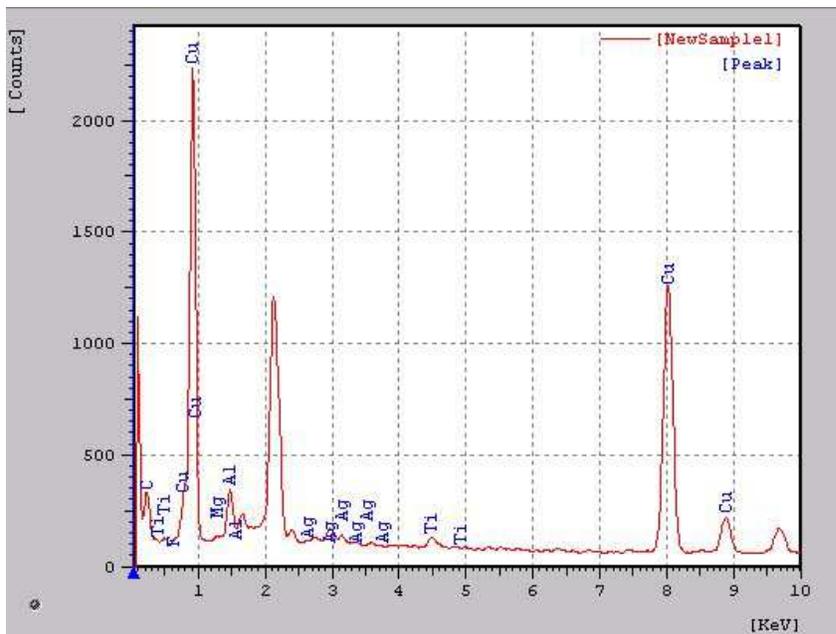


Figura 74. Amostra 06 – análise química no ponto A.

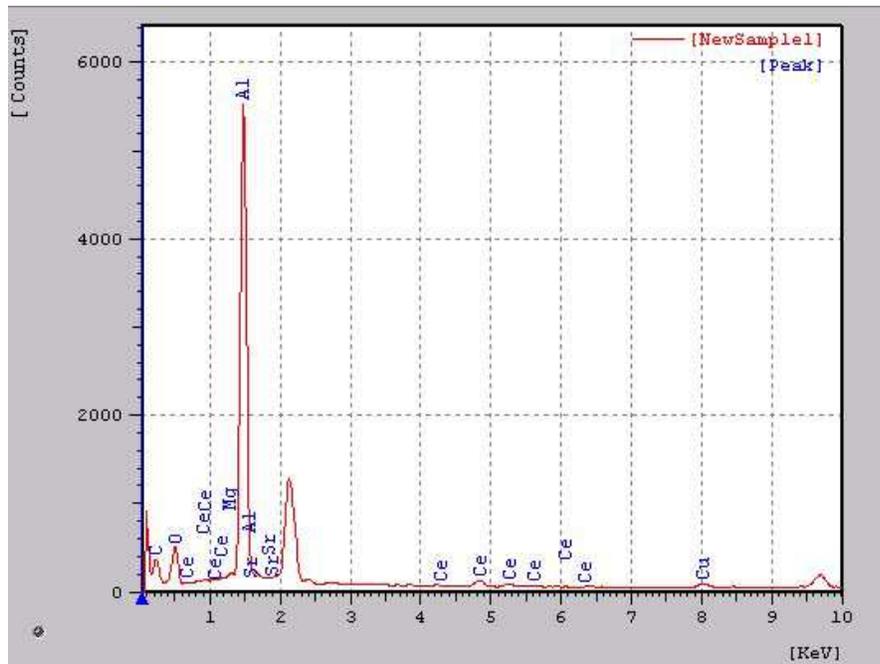


Figura 75. Amostra 06 – análise química no ponto B.

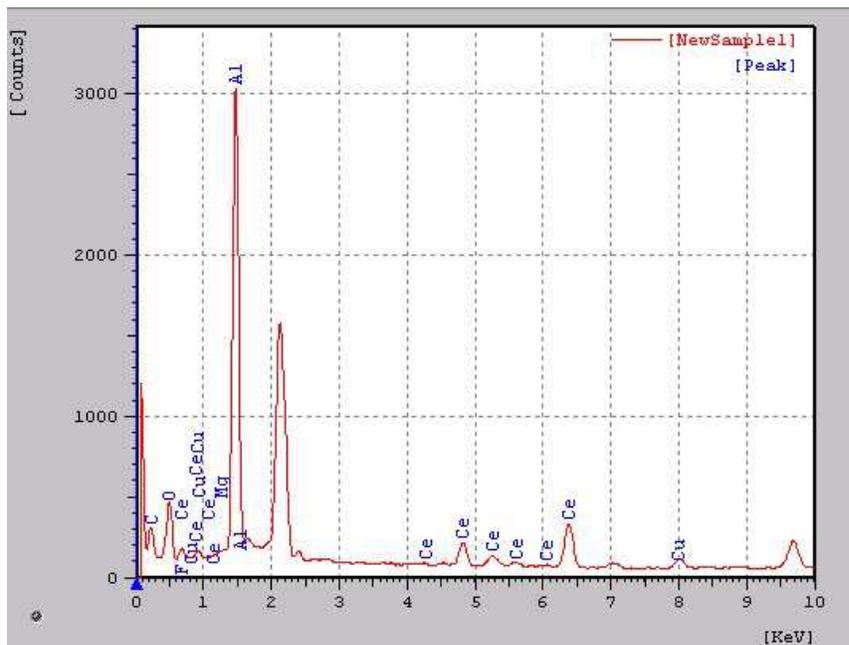


Figura 76. Amostra 06 – análise química do ponto C.

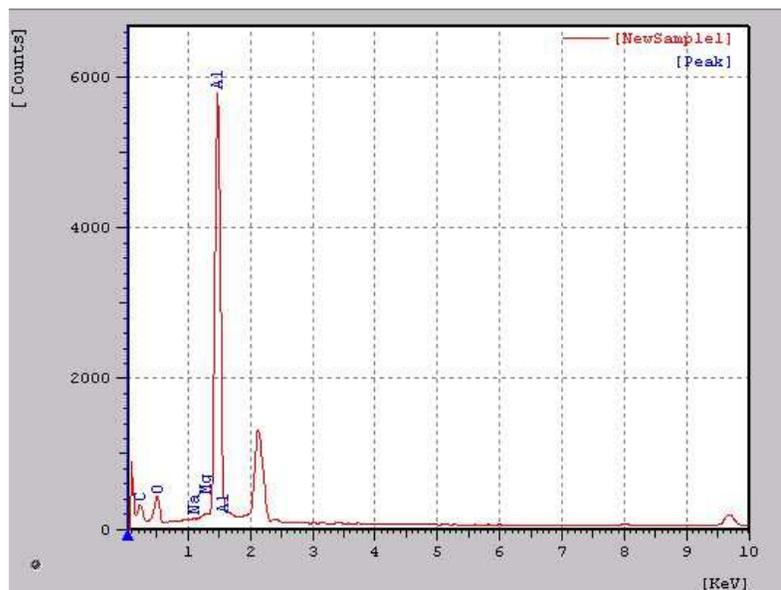


Figura 77. Amostra 06 – análise química do ponto D.

Através das análises das micrografias e dos mapas químicos das amostras do Tipo B encontram-se bastantes similaridades. Nas três amostras analisadas em todas elas há a tendência de uma camada homogênea de Ce e Ti acompanhando a região adjacente à alumina e de algumas possíveis fases intermetálicas.

Na análise micro-estrutural das amostras é possível observar que o Ti desempenhou o seu papel como elemento ativo na camada de metalização permitindo a formação da junta em todos os casos.

O Ce, elemento que foi adicionado à liga de metal de adição com a função principal de melhorar a habilidade de amorfização da mesma, foi observado possivelmente operando como metal ativo acompanhando as funções e o comportamento do Ti na formação das juntas brasadas, ou seja, a interação do Ce com os outros elementos foi benéfica quando este apareceu de forma homogênea e foi maléfica quando apareceu em locais concentrados.

A formação de possíveis fases intermetálicas de Ti e Ce também aparecem nas amostras de melhores desempenhos de resistência à flexão em 3 pontos, mas não evitou a formação das camadas de reação.

Capítulo 5

5.1. Conclusões

- É possível a realização do processo de brasagem cerâmica-cerâmica, utilizando alumina com pureza $\geq 99,85\%$ como material base, sendo esta pré-metalizada com Ti por processo de deposição de filmes finos a plasma pela técnica de descarga por cátodo oco e utilizando como material de adição fitas de metal amorfo de composição $\text{Cu}_{49}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ obtidas por solidificação rápida pelo processo “*melt-spinning*”.
- Metalizações de titânio sobre o substrato cerâmico usando a técnica de deposição por cátodo oco foram executadas, obtendo-se superfícies metalizadas de excelente uniformidade observadas visualmente em microscópio eletrônico de varredura, sendo possível variar a espessura do filme, mantendo-se fixos os parâmetros do plasma: corrente, pressão de trabalho, fluxo de gás argônio, distância do cátodo e ângulo de deposição e variando-se o tempo.

- Análise química de composição por EDX, quantitativo, demonstrou a presença do titânio na superfície da alumina, elemento significativo para o molhamento pelo metal de adição no processo de brasagem da alumina.
- A medição da espessura do filme sobre a cerâmica é de difícil realização utilizando microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, a medição com uso das deposições em vidro plano com os mesmos parâmetros do plasma é possível, dando resultados satisfatórios para comparação.
- Através dos difratogramas de raio-X foi possível constatar que adições percentuais de 4 % Ce e 5 % Ce (átomos) não são suficientes para a formação de fase amorfa nas ligas estudadas e processadas por “*melt-spinning*” com os parâmetros utilizados. Neste caso, as fitas apresentam pouca flexibilidade quando dobradas em 180°, sendo que a flexibilidade e fragilidade melhoram de 4 % Ce para 5 % Ce.
- Adição de 6% Ce (átomos) proporcionou a retenção da fase amorfa na fita, acompanhada de melhor flexibilidade da fita, assim como esperada condição de homogeneidade microestrutural dos materiais amorfos.
- A temperatura *liquidus* determinada por ensaio de DSC apresentou valores muito próximos entre si para as fitas com 4, 5 e 6 % Ce (átomos). Indicando uma leve tendência na redução desta temperatura com o aumento do % Ce, resultando uma vantagem competitiva para a fita no estado amorfo.
- As fitas apresentaram espessura aproximada de 0,02 mm e largura média aproximada de 2,00 mm.
- O maior valor de resistência à flexão ocorreu para maior tempo de deposição, menor temperatura de brasagem e maior tempo de brasagem alcançando 176,8 MPa.

Através de simulações usando o modelo da regressão linear, observou-se que o valor máximo obtido para a flexão foi de 166,96 MPa, alcançado com os valores de 60 minutos de tempo de deposição, 1150 °C de temperatura de brasagem e 40 minutos

de tempo de brasagem ou então com os valores de 120 minutos de tempo de deposição, 1070 °C de temperatura de brasagem e 40 minutos de tempo de brasagem.

- Na análise micro-estrutural das amostras foi possível observar que o Ti desempenhou o seu papel como elemento ativo na camada de metalização permitindo a formação da junta em todos os casos.
- A formação de possíveis fases intermetálicas de Ti e Ce também aparecem nas amostras de melhores desempenhos de resistência à flexão em 3 pontos, mas não evitou a formação das camadas de reação.
- Nas amostras de melhores valores de resistência observou-se uma possível tendência do Ce ter atuado como metal de adição auxiliando o Ti na formação das juntas.

5.2. Recomendações para Trabalhos Futuros

Este trabalho de pesquisa revelou aspectos interessantes do processo de brasagem indireta de Al_2O_3 , evidenciando o seu grande potencial para a ampliação da aplicação de uniões cerâmica-cerâmica. Como recomendações para trabalhos futuros têm-se as seguintes sugestões:

- Estudar a possibilidade de realizar a deposição com a técnica de cátodo oco utilizando o elemento Zr como metal ativo e fita de metal solidificado rapidamente de composição Cu-Ag-Ce;
- Aprofundar o conhecimento acerca do Ce atuar como metal ativo na união de cerâmicas oxidas.
- Estudar o comportamento da fita de composição $\text{Cu}_{51}\text{Ag}_{45}\text{Ce}_6$ amorfa na união metal-cerâmica.

Referências Bibliográficas

- (1) NASCIMENTO, R. M., BUSCHINELLI, A. J. A., SIGISMUND, E., REMMEL, J. **Metalização Mecânica de Alumina Com Titânio para Brasagem sem Metal Ativo.** Revista Soldagem & Inspeção, São Paulo: Associação Brasileira de Soldagem, ano 7, nº.1, Set. 2002. p. 25-31.
- (2) WATKINS, D. **Types of Ceramic Joining and Their Uses.** Engineering Materials Handbook ASM, International Handbook Committee, Ceramics and Glasses, v. 4, 1991. p. 478-481.
- (3) NICHOLAS, M.G. **Joining of Ceramics.** Institute of Ceramics. London: Chapman and Hall – UK, 1990.
- (4) NASCIMENTO, R. M. **Uniões Al_2O_3/Al_2O_3 e Fe-Ni-Co/ Al_2O_3 Produzidas por Brasagem com Metal Ativo.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Dissertação de Mestrado, 1997.
- (5) CHUNG, Y-S, ISEKI, T. **Wetting and Joining of SiC by Ag-Cu-Ti Brazing Alloys.** 5 ed. Journal of the Ceramic Society of Japan, v. 98-583, n. 6, 1990. p. 53-59.
- (6) MORIN, E. C., DE PARIS, A. A. F. **Desenvolvimento de Liga para Brasagem de Cerâmicas Óxidas - Testes Preliminares.** 1°. COBEF, Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 02 a 04 abr. 2001, Curitiba, Anais. Curitiba: COBEF, 2001.

- (7) DUHAJ, P., SEBO, P., SVEC, P. JANICKOVIC, D. **Development and characterization of Ag-Cu-Ti brazes prepared with planar flow casting.** Materials Science and Engineering, A 271, 1999. p. 181-187.
- (8) RABINKIN, A. **New Applications for Rapidly Solidified Brazing Foils.** Miami: Welding Journal, v. 68 (10), out. 1989. p. 39-46.
- (9) TAYLOR, A. F. **Ceramics – Materials Joining and applications.** TWI World Centre for Materials Joining Technology. Disponível em <http://www.twi.co.uk>. Acesso em: 10 mai. 2004.
- (10) CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução,** 5. ed, Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- (11) A. B. C. **Anuário Brasileiro de Cerâmica.** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2003.
- (12) THÜMMLER, F., OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy.** London: The Institute of Materials, 1993. ISBN 0-901716-26-X.
- (13) A. W. S. **Welding Handbook,** 8. ed. Miami: American Welding Society, v. 3, 1991.
- (14) WHITE, G.L., OAKLEY, P.J. **Industrial Ceramics – A survey of Materials, Applications and Joining Processes.** Cambridge: The Welding Institute, Research Report for Research Members Only, n. 302, jun. 1986.
- (15) LOEHMAN, R. **Joining.** Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses. ASM, International Handbook Committee. v. 4, 1991. p. 21.
- (16) CRANMER, D. C. **Overview of Technical, Engineering, and Advanced Ceramics.** Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses. ASM. International Handbook Committee. v. 4, 1991. p. 416-20.
- (17) MIZUHARA, H., OYAMA, T. **Ceramic/Metal Seals.** Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses. ASM. International Handbook Committee. v. 4, 1991. p. 502-510.

(18) SUGANUMA, K. **Joining Non-Oxide Ceramics**. Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses. ASM. International Handbook Committee. v. 4, 1991. p. 523-531.

(19) LEINDGREN, L. C., HOLTMAN, R. L., KANNMACHER, K. D., PETTY, J. D., COSTAKIS, G. A. **Design Practices for Structural Ceramics in Gas Turbine Engines**. Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses. ASM. International Handbook Committee. v. 4, 1991. p.716-721.

(20) BAKER, C. C., BAKER, D. E. **Design Practices for Structural Ceramics in Automotive Turbocharger Wheels**. Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses. ASM. International Handbook Committee. v. 4, 1991. p.722-727.

(21) SHECKELFORD, J. F.. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 4 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1996.

(22) MOORHEAD, A. J., KIM, H.-E. **Joining Oxide Ceramics**. Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses. ASM. International Handbook Committee. v. 4, 1991. p. 511-522.

(23) PEREIRA, M. T. B. **Brasagem de $Al_2O_3/FeNiCo$ Utilizando como Metal de adição uma Liga $AgCuTi$ Obtida por Solidificação Rápida**. Campina Grande: Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Dissertação de Mestrado, 2003.

(24) MORI, R. N. **Estudo da Metalização e dos Parâmetros de Brasagem em uniões Al_2O_3/Al_2O_3 e $Al_2O_3/Fe-Ni-Co$** . Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Dissertação de Mestrado, 2004.

(25) TILLMANN, W., LUGSCHEIDER, E., SCHLIMBACH, K., MANTER, C. INDACOCHEA, J.E. **Heat-Resistance Active Brazing of Silicon-Nitride – Parte 1 – Mechanical Evaluation of Braze Joints**. Welding Research. Supplement to The Welding Journal, mar. 1998.

(26) DE PARIS, A. F., ROBIN, M., FAONTOZZI, G. **Soldagem de Cerâmicas por Laser CO_2** . In: XVII ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DA SOLDAGEM. Recife: Anais. ABS, São Paulo , p. 353, 1991.

(27) NICHOLAS, M. G. **Reactive Brazing of Ceramics**. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. Materials Research Society. v. 8, 1989.

(28) SCHWARTZ, M. **Brazing - For the engineering technologist**. Londres: Chapman & Hall, 1995.

(29) VOORDE, M. V., NICHOLAS, M.G. **Developments in High Temperature Materials Joining**. Interfaces in New Materials. Editado por GRANGE, P. e DELMON, B. Elsevier Applied Science, 1991. p. 12-28.

(30) LJUNGBERG, L. Y. **Brazing of ceramics to metals**. British Ceramic Transactions, n. 5, v. 100, 2001. p. 218-228.

(31) LUGSCHEIDER, E., BORETIUS, M., TILLMANN, W. **Joining of Ceramics**. Designing with structural ceramics, Editado por DAVIDGE, R.W. e VOORDE, M. V. Elsevier Applied Science, 1991. p. 201-233.

(32) NICHOLAS, M. G., MORTIMER, D. A. **Ceramic/metal joining for structural applications**. Materials Science and Technology. V. 1, set. 1985. p. 657-665.

(33) MACHADO, I. G. **Soldagem e técnicas conexas: processos**. Porto Alegre: Editado pelo autor, 1996.

(34) SHEWARD, G. **High temperature brazing in controlled atmospheres**. Oxford: Pergamon Press, 1985.

(35) CAMPOS, W. R. C., MARTINS, G. A. S., GOMES, P. T. V., MARTINS, G. P. **Brasagem de Cerâmica a Metais Resistentes à Oxidação**. In: XXI ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DA SOLDAGEM. 20 a 24 de jun. 1995, Caxias do Sul. Anais, São Paulo: ABS, 1995. p. 451-478

(36) CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R., OLSON, D. L. **A Thermodynamic Criterion to Predict Wettability at Metal-Alumina Interfaces**. Metallurgical Transactions B – v. 23B abr. 1992. p. 215-222.

(37) BRANDI, S. D. **Proposta de um mecanismo de molhamento e espalhamento na brasagem ativa de nitreto de silício**. In: XXI ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DA SOLDAGEM. 20 a 24 de jun. 1995, Caxias do Sul. Anais, São Paulo: ABS, 1995. p. 495-509.

(38) KLOMP, J.T. **Thermodynamics and Chemistry of Ceramic-Metal Interfaces.** Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials. Netherlands: Kluwer Academic, 1989. p. 375-392.

(39) RÜHLE, M., EVANS, A.G. **Structure and Chemistry of Metal/Ceramic Interfaces.** Mat. Res. Soc. Symp. Proc. v. 120, Materials Resaerch Society, 1988. p. 293-311.

(40) LOMBELLO NETO, A. **Microestrutura e Resistência Mecânica de Junções de Nitrato de Si/Ag-Cu-Ti Obtidas através de Brasagem.** Campinas: UNICAMPI, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Dissertação de Mestrado, 1994.

(41) 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, 42, 2000. p. 362-366.

(42) ALLEN, J.S. **An analytical solution for determination of small contact angles from sessile drops of arbitrary size.** Journal of Colloid And Interface Science v. 261-2, 15 Mai 2003. p. 481-489.

(43) PASK, J. A. **From Technology to the Science of Glass/Metal and Ceramic/Metal Sealing.** Ceramic Bulletin, v. 66, n. 11, 1987. p. 1587-1592.

(44) BRANDI, S. D. **Brasagem metal/cerâmica: revisão teórica do fenômeno do molhamento e espalhamento.** In: XXI ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DA SOLDAGEM. 20 a 24 de jun. 1995, Caxias do Sul. Anais, São Paulo: ABS, 1995. p. 479-493.

(45) FLÓRIO FILHO, A. **Brasagem de Conjuntos Anéis Sincronizadores-Engrenagens.** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Dissertação de Mestrado, 1996.

(46) ETCHELLS I., ROBERTS, P. M. **Brazing furnaces.** Welding and Metal Fabrication, v. 59, n. 6, jul. 1991. p. 300-312.

- (47) MIZUHARA, H., MALLY, K.. **Ceramic-to-Metal Joining with Active Brazing Filler Metal.** Welding Journal, out. 1985. p. 27-32
- (48) MIZUHARA, H., MALLY, K.. **Joining Ceramic to Metal with Ductile Active Filler Metal.** Welding Journal, 65, out. 1986, p. 43-51.
- (49) KIM, J-H., YOO, Y-C. **Bonding of alumina to metals with Ag-Cu-Zr brazing alloy.** Journal of Materials Science Letters, 16 (1997), Chapman & Hall, 1997. p. 1212-1215.
- (50) ELSSNER, G., PETZOW, G.. **Review - Metal/ceramic joining.** The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 30, n. 12, 1990. p.1011-1032.
- (51) JORGE JUNIOR., A.M., PAULIN FILHO, P.I., BAGNATO, O.R. **Microestrutura da Junção AlN-Kovar obtida por brasagem,** Congresso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 1992, São Carlos. Anais. São Carlos: UFSCar, v.1, 1992. p. 367-370.
- (52) OKAMOTO, T. **Review - Interfacial structure of metal-ceramic joints.** The Iron and Steel Institute of Japan, ISIJ, International, v. 30. n. 12, 1990. p. 1033-1040.
- (53) SUENAGA, S., NAKAHASHI, M., MARUYAMA, M., FUKASAWA, T. **Interfacial Reactions between Sapphire and Silver-Cooper-Titanium Thin Film Filler Metal.** Journal of the American Ceramic Society, 80(2), fev. 1997. p. 139-144.
- (54) PAULASTO, M., KIVILAHTI, J. K. **Metallurgical reactions controlling the brazing of Al₂O₃ with Ag-Cu-Ti filler alloys.** Journal of Materials Research, v. 13, n. 2, fev. 1998. p. 343-352.
- (55) PATTEE, H.E. **Joining Ceramics to Metals and Other Materials.** Welding Research Council, WRC, Bulletin 178, nov. 1972, reimpresso em mai 1978.
- (56) STEINBERG, J. **Metallizing.** Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses. ASM. International Handbook Committee. v. 4, 1991.
- (57) ALVES JÚNIOR, C. **Nitreção a Plasma - Fundamentos e Aplicações.** Natal: EDUFRN, 2001.

(58) RODRIGO, A. **Efecto de las Variables de Procesos Reactivos de Deposición por Plasma sobre las Propiedades de Recubrimientos Duros.** Octavo Curso Latinoamericano de Processamento de Materiais por Plasma, 2005. Buenos Aires: CNEA/JICA, 2005.

(59) ALMEIDA, E. O. **Desenvolvimento de um Sistema a Jato de Plasma Obtido em Cátodo Oco para Deposição de Filmes Finos.** Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Física, Dissertação de Mestrado, 2003.

(60) SOUZA JUNIOR, C. F. **Aquecimento de sólidos metálicos em descarga cátodo oco.** Natal: Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Tese de doutorado, 2005.

(61) FARENGO, R.. **Introdução a la Física de Plasmas** - Octavo Curso Latinoamericano de Processamento de Materiais por Plasma, 2005. Buenos Aires: CNEA/JICA, 2005.

(62) RABINKIN, A., LIEBERMANN, H. **Rapidly Solidified Alloys: Process, Structures and Properties, and Applications.** New York: Marcel-Dekker, 1993.

(63) DEV, S.C., MOHANTY, O.N.. **Rapidly solidified low-silver brazing filler alloy foils.** Journal of Materials Science 29, 1994. p.6329-6334.

(64) BOTSTEIN, O., SCHWARZMAN, RABINKIN, A. **Induction brazing of Ti-6Al-4V alloy with amorphous 25Ti-25Zr-50Cu brazing filler metal.** Materials Science and Engineering A206, 1995. p. 14-23.

(65) BOTTA FILHO, W. J. **Materiais Metálicos e Nanotecnologia.** Metalurgia e Materiais - Caderno Técnico - Agosto de 2004. p.474.

(66) RABINKIM, A., LIEBERMANN, H., POUNDS, S., TAYLOR, T. **Amorphous Ti-Zr Base Metglas® Brazing Filler Metals,** Scripta Metallurgica et Materialia, v. 25, 1991. p. 399-404.

- (67) MARIANO, N. A., MAY, J. E., KURI, S. E. **Ligas Finemet nanocristalizadas a partir de precursores amorfos.** Ouro Preto: Revista Escola de Minas, v. 57, n. 2, Abr/Jun 2004. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php>, acesso em 23/08/2006.
- (68) QI, L., ZHANG, H.F., HU Z.Q. **Molecular dynamic simulation of glass formation in binary liquid metal: Ag-Cu using EAM.** Intermetallics 12, 2004. p. 1191-1195. Disponível em www.sciencedirect.com, acesso em 02/02/2006.
- (69) INOUE, A. PARK, J., MASUMOTO, T. **Formation of Amorphous Cu-Ce-Ag Alloys by Rapid Solidification and Their Thermal and Mechanical Properties.** Materials Transactions, JIM, v. 35, n. 4, 1994. p. 227-232.
- (70) KIMINAMI, C. S. **Materiais e Processos Avançados – Metais Solidificados Rapidamente.** Sumaré: Instituto Latino Americano de Tecnologia, 1991.
- (71) ANANTHARAMAN, T.R., SURYANARAYANA. **Rapidly Solidified Metals - A Technological Overview.** Switzerland: Trans Tech Publications, 1987. ISBN-08749-557-6.
- (72) JONES, H. **A Perspective on the Development of Rapid Solidification and Nonequilibrium Processing and Its Future.** Materials Science and Engineering A 304-306, 2001. p. 11-19.
- (73) CAHN, R.W., HANSEN E.T. – **Materials Science and Technology,**– Glasses and Amorphous Materials, v.9, 1991.
- (74) LUCIANO, B. A. **Aplicações Eletroeletrônicas de Materiais Magnéticos Obtidos pelo Método de Solidificação Rápida.** Campina Grande: DEE/CCT/UFCG. Notas de Aulas, 2004.
- (75) A. S. M. **Engineering Materials Handbook. Ceramics and Glasses.** ASM. v. 4, 1991.
- (76) XIONG, H., WAN, C., ZHOU, Z. **Joining of Si₃N₄ to Si₃N₄ using rapidly-solidified CuNiTiB brazing filler foils.** Journal of Materials Processing Technology 75 ,1998. p. 137-142

(77) NASCIMENTO, R. M., BUSCHINELLI, A. J. A., MARTINELLI, A. E. **Review Article: Recent advances in metal-ceramic brazing (Artigo Revisão: Avanços recentes em brasagem metal-cerâmica.** *Cerâmica*, v. 49, n. 312, dez. 2003. p. 178-198.

(78) BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. Ed. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** Campinas: Editora da UNICAMPI, 2001.