

CAMARGO

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS DE BRASAGEM  
E DIFUSÃO COM INTERFACE LÍQUIDA PARA A REALIZAÇÃO  
DE JUNÇÕES ENTRE TITÂNIO PURO E AÇO INOX 304L.

*Este exemplar corresponde a  
redação final da tese defendida  
por Paulo Roberto Camilo de Camargo  
e aprovada pela comissão julgadora  
em 14/12/90*

046/90

*Prossima da Escultura*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECANICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO

TESE DE MESTRADO

TÍTULO: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS DE BRASAGEM E  
DIFUSÃO COM INTERFACE LÍQUIDA PARA A REALIZAÇÃO DE JUNÇÕES  
ENTRE TITANIO PURO E AÇO INOX 304L.

AUTOR: PAULO ROBERTO CAMILO DE CAMARGO *m.t.*

ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ROSEANA DA EXALTAÇÃO TREVISAN *m.t.*

APROVADO POR:

*Roseana da Exaltação*

PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ROSEANA DA EXALTAÇÃO TREVISAN - PRESIDENTE

*Maria Helena Robert*

PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. MARIA HELENA ROBERT

PROF. DR. MAURIZIO FERRANTE

CAMPINAS, 14 DE DEZEMBRO DE 1990.

*846100769*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

A minha esposa Silvia

#### AGRADECIMENTOS:

A Prof. Dra. Roseana da Exaltação Trevisan, pela orientação e incentivo, os quais tornaram possível a realização deste trabalho.

A FAPESP e a FAP-Unicamp, pelo suporte financeiro fornecido a este projeto.

A Eletrometal e a Degussa, pela doação de materiais utilizados neste trabalho.

Ao Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Física do Estado Sólido, na pessoa do Prof. Dr. Gilberto Gualberto de Mattos, que cedeu os equipamentos e as dependências do Laboratório, viabilizando a realização das experiências.

Ao Centro de Tecnologia da Unicamp, pela realização dos ensaios mecânicos.

Ao Laboratório de Metalografia da Faculdade de Engenharia Mecânica, na pessoa da Sra. Rita, pela realização dos exames metalográficos.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram deste trabalho. Em especial quero agradecer ao Lino, ao Adelino e ao Carlos Salles, funcionários do Instituto de Física da Unicamp, pelo incentivo e ajuda na realização dos experimentos. Quero agradecer ainda ao Ari, funcionário do Departamento de Engenharia de Fabricação, pela cuidadosa elaboração dos desenhos apresentados neste trabalho.

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS DE BRASAGEM E DIFUSÃO COM INTERFACE LÍQUIDA PARA A REALIZAÇÃO DE JUNÇÕES ENTRE TITÂNIO PURO E AÇO INOX 304L.

#### RESUMO:

Este trabalho apresenta um estudo comparativo entre os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida utilizados para a realização de juntas entre Titânio puro e aço inox 304L. As juntas são realizadas em Alto Vácuo e utilizam prata e cobre como metais de adição.

São estudados neste trabalho os efeitos da variação do tempo de soldagem nas propriedades das juntas para ambos os processos acima citados. Os outros parâmetros do processo como temperatura de soldagem, processo de preparação e limpeza superficial, quantidade de metal de adição e nível de vácuo são mantidos constantes.

Para a realização das análises são realizados testes de cisalhamento, micrografias óticas e eletrônicas, microanálise quantitativa e microdureza ao longo da interface da junta.

Os resultados principais mostraram que os procedimentos adotados para as etapas de preparação e soldagem foram adequados para a obtenção de juntas de boa qualidade entre titânio puro e aço inox 304L. O processo de Brasagem adotado proporcionou a obtenção de juntas com melhores propriedades mecânicas em comparação com o processo de Difusão com Interface Líquida. No entanto o tempo de soldagem deve ser mantido a um máximo de 15 min. de forma a minimizar a formação de compostos intermetálicos entre o titânio e o ferro e manter a estabilidade da liga eutética prata-cobre.

#### ABSTRACT:

This research presents a comparative study between Brazing and Liquid Interface Diffusion (LID). They are used to produce joints between pure titanium and 304L stainless steel. Joints are realized in High Vacuum using silver and copper as filler metals.

This study shows the effect of the welding time' variation in the mechanical properties of the joints for both processes. Other process' parameters, like welding temperature, preparation and cleaning of the surface, filler metal' quantity and vacuum level are maintained constant.

For joint' analysis we realized tensile test, optical and electronic microphotographies, electron probe micro-analysis and micro-hardness along joint' interface.

The main results showed that the procedures adopted in the preparation and welding steps are adequate to produce high quality joints between pure titanium and 304 stainless steel. The Brazing procedure adopted, provided joints with better mechanical properties than Liquid Interface Diffusion. However, the welding time must be kept at a maximum of 15 minutes, to minimize the intermetallic formation between titanium and iron, and to keep the stability of the silver-copper eutectic alloy.

1.0 -	INTRODUÇÃO.....	1
2.0 -	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	4
3.0	- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	- Processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida..	5
3.1.1	- Processo de Brasagem.....	5
3.1.2	- Processo de Difusão com Interface Líquida.....	8
3.2	- Teoria da Difusão.....	11
3.2.1	- Processo de Eliminação de Falhas.....	13
3.2.2	- Difusão em Juntas Dissimilares.....	17
3.2.3	- Eliminação do Filme de Óxidos.....	20
3.3	- Juntas Dissimilares entre Titânio e Aço Inox 304L.....	22
3.3.1	- Características do titânio.....	24
3.3.2	- Características do Aço Inox 304L.....	26
3.4	- Metais de Adição.....	27
3.4.1	- Metais de Adição a Base de Prata e Cobre.....	29
3.4.2	- Interação da Prata e Cobre com o Ferro.....	31
3.4.3	- Interação da Prata e Cobre com o Titânio.....	32
3.5	- Condições Superficiais.....	34
3.5.1	- Acabamento Superficial.....	34
3.5.2	- Processo de Limpeza.....	36
3.5.2.1	- Desengraxe por Solventes.....	37
3.5.2.2	- Decapagem Ácida.....	38
3.6	- Limpeza e Proteção de Metais em Alto Vácuo.....	39
3.7	- Tempo e Temperatura.....	42
3.7.1	- Taxa de Aquecimento.....	43

4.0	- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	44
4.1	- Montagem do Forno de Vácuo.....	44
4.1.1	- Câmara de Vácuo.....	45
4.1.2	- Sistema de Medição e Contrôles de Temperatura.....	49
4.1.3	- Sistema de Vácuo.....	52
4.2	- Preparação dos Corpos de Prova.....	53
4.2.1	- Usinagem dos Corpos de Prova.....	54
4.2.2	- Concepção das Juntas.....	54
4.2.3	- Processo de Limpeza Química.....	56
4.2.3.1	- Desengraxe por Solventes.....	56
4.2.3.2	- Decapagem Ácida.....	57
4.2.4	- Processo de Evaporação dos Filmes de Metal de Adição..	58
4.2.4.1	- Contaminação durante o Processo de Evaporação.....	61
4.3	- Dispositivo de Fixação para Soldagem.....	62
4.4	- Condições de Soldagem.....	64
4.4.1	- Contaminação durante a Soldagem.....	66
4.5	- Testes e Análises realizadas nas Juntas.....	67
4.5.1	- Teste de Cisalhamento.....	67
4.5.2	- Metalografia.....	70
4.5.2.1	- Preparação das Amostras Metalográficas.....	71
4.5.2.2	- Micrografia.....	71
4.5.2.3	- Microanálise Quantitativa.....	72
4.5.2.4	- Microdureza.....	73
5.0	- RESULTADOS.....	75
5.1	- Micrografia e Microanálise.....	76
5.1.1	- Micrografia e Microanálise para a Brasagem.....	76
5.1.2	- Micrografia e Microan. p/ Difusão c/ Interf. Líquida..	86
5.2	- Testes de Cisalhamento.....	96
5.3	- Microdureza na Interface.....	97
5.3.1	- Microdureza para o Processo de Brasagem.....	97
5.3.2	- Microdureza para Difusão com Interface Líquida.....	100



6.0	- DISCUSSÕES.....	103
6.1	- Processo de Preparação e Limpeza Superficial.....	103
6.2	- Atmosfera de Proteção à Vácuo.....	104
6.3	- Processo de Fechamento de Falhas.....	106
6.4	- Estabilidade Térmica da Liga Eutética.....	107
6.5	- Interação entre Ferro e Titânio.....	108
6.6	- Interação entre Titânio e os Metais de Adição.....	110
6.6.1	- Interação entre titânio e o Cobre.....	110
6.6.2	- Interação entre titânio e a Prata.....	112
6.7	- Interação entre Ferro e os Metais de Adição.....	113
6.8	- Discussões Gerais para a Brasagem.....	114
6.9	- Discussões Gerais para Difusão com Interface Líquida.....	115
7.0	- CONCLUSÕES.....	118
8.0	- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	119
9.0	- BIBLIOGRAFIA.....	120

## CAPÍTULO 1:

### INTRODUÇÃO:

O interesse na soldagem por difusão começou de forma significativa nos últimos 25 anos<sup>[1]</sup>, principalmente na área nuclear com o objetivo de produzir elementos críticos para reatores nucleares<sup>[2]</sup>. Juntas feitas por difusão atingem as especificações para as mais críticas estruturas em termos de resistência, tenacidade, estanqueidade, resistência ao calor e a corrosão<sup>[3]</sup>. Apesar deste campo de pesquisa não ser tão recente, o mesmo não se encontra completamente desenvolvido<sup>[3,4]</sup>.

Nos dias atuais, a aplicação deste processo na área nuclear é muito limitada<sup>[2]</sup>, porém tem-se observado um grande interesse na sua aplicação na área aeronáutica na soldagem de ligas de titânio, sendo que até o presente, somente o titânio pode ser soldado por difusão de maneira a atender as especificações da indústria aeronáutica<sup>[5,6]</sup>. De fato a exploração do processo de soldagem por difusão em larga escala esta se tornando aparente apenas com o advento da superplasticidade em ligas de alta resistência como Ti-6Al-4V, ImI550, Ti6Al2Sn4Zr2Mo, onde se conjuga difusão e conformação superplástica<sup>[6,7]</sup>.

O processo de soldagem por difusão consiste na obtenção de juntas permanentes, através do estabelecimento de um contato a nível atômico entre duas superfícies isentas de contaminantes, de forma que possibilite a ocorrência de interdifusão entre os materiais, sendo esta ativada pelo fornecimento de calor a junta<sup>[8]</sup>. Geralmente o espaço interatômico é obtido através de deformação plástica na região da solda, obtida através da aplicação de altas pressões a junta. Contudo, apesar da possibilidade das propriedades das juntas atingirem níveis idênticos aos dos metais de base, seja em juntas similares ou dissimilares<sup>[8]</sup>, o alto custo do equipamento raramente permite a este processo competir em relação a custo como meio de produção em larga escala de produtos de baixo custo<sup>[2]</sup>.

Isto faz com que a sua aplicação, ainda hoje se concentre na área aeronáutica onde as aplicações correspondem na sua maioria a componentes de alta tecnologia que suportam custos superiores<sup>[2]</sup>.

No entanto existe uma maneira mais fácil de promover o contato interatômico entre as superfícies que é através da presença de uma fase líquida onde as substâncias contaminantes se fundem ou sublimam e o contato interatômico é estabelecido espontaneamente<sup>[1,9]</sup>. O processo de Brasagem corresponde a um exemplo deste processo, onde a fase líquida corresponde a fusão de uma liga de baixo ponto de fusão que é colocada entre as superfícies a serem soldadas. Este processo apesar de ser um dos mais antigos processos metalúrgicos<sup>[9]</sup>, tornou-se um processo de alta tecnologia em função de sua grande sofisticação tecnológica, principalmente pela adoção de atmosferas de soldagem à vácuo<sup>[9]</sup>. Uma outra possibilidade é fornecida pelo processo de Difusão com Interface Líquida que corresponde praticamente ao mesmo processo que a Brasagem, exceto pela maneira como a fase líquida é formada<sup>[9]</sup>. Neste caso um filme de um metal de adição que não funde a temperatura de soldagem, porém reage com o metal de base para formar uma liga de composição eutética que se funde a temperatura de soldagem<sup>[2]</sup>. A fase líquida permite a ligação entre as superfícies sem a utilização de grandes pressões. A diluição e ou difusão de elementos para dentro da fase eutética resulta em sua solidificação isotérmica, passando o processo a partir deste momento a constituir um processo de difusão normal<sup>[10]</sup>. Na prática pode-se dizer que o processo de Difusão com Interface Líquida reúne as facilidades da brasagem com a melhor performance das juntas soldadas por difusão no estado sólido<sup>[9,4,11]</sup>.

A necessidade contínua na indústria moderna de estruturas cada vez mais complexas, promoverá no futuro uma grande demanda de juntas dissimilares entre materiais metálicos e não metálicos<sup>[12]</sup>. A realização de juntas dissimilares de alta qualidade entre aço inox e titânio tem sido sistematicamente utilizadas para solucionar problemas de projeto na área de aeronáutica, eletrônica, engenharia química e criogenia<sup>[9,6,19,14]</sup>. Sob o ponto de vista de propriedades mecânicas do componente, o objetivo é conjugar alta resistência a altas e baixas temperaturas, alta resistência a corrosão, oxidação e desgaste<sup>[15]</sup>. Nestes casos, os únicos processos capazes de promoverem a formação de uma junta de alta qualidade são os processos de Brasagem, Difusão no Estado Sólido ou atrito<sup>[16]</sup>. Porém a grande maioria dos trabalhos publicados trata da soldagem por Difusão no Estado Sólido<sup>[8,12]</sup>.

## CAPITULO 2:

### OBJETIVOS DO TRABALHO:

O presente trabalho de pesquisa estuda alternativas para o processo de Difusão no Estado Sólido na soldagem da junta dissimilar entre titânio e aço inox 304L. Para tanto é desenvolvido um estudo comparativo entre os processos de Brasagem e de Difusão com Interface Líquida. Espera-se ao final deste trabalho, que sejam apresentados parâmetros da soldagem através dos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida de forma a se obter juntas de alta qualidade.

## CAPITULO 3:

### REVISÃO BIBLIOGRAFICA:

Este capítulo apresenta um estudo detalhado de todos os fenômenos envolvidos nos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida e que são essenciais não só ao entendimento dos processos, como também representam o embasamento teórico para as discussões e conclusões a serem obtidas neste trabalho.

#### 3.1 - PROCESSOS DE BRASAGEM E DIFUSÃO COM INTERFACE LÍQUIDA:

Este tópico apresenta uma descrição detalhada dos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida.

##### 3.1.1 - PROCESSO DE BRASAGEM:

A união de componentes pela introdução de um metal de mais baixo ponto de fusão, mais conhecida como brasagem, é um dos mais antigos processos metalúrgicos<sup>[9]</sup>, sendo encontrados exemplos em artefatos de joalheiros egípcios datados de 5000 a 6000 anos atrás. Apesar disto a Brasagem consiste num processo poderoso na soldagem de qualquer tipo de material, metálico e não metálico<sup>[15]</sup>, e com a incorporação de novas tecnologias, como por exemplo a atmosfera de proteção por vácuo, a Brasagem se apresenta hoje, sem dúvida, como um processo de alta tecnologia<sup>[9]</sup>.

O processo de brasagem se baseia na capacidade do metal líquido de molhar a superfície do metal de base e de fluir ao longo de toda a junta. O molhamento é a habilidade do metal de adição líquido de aderir à superfície do metal base e quando resfriado abaixo de seu ponto de solidificação formar uma junta forte com o metal de base.

A teoria de molhamento e fluência de metais líquidos em superfícies metálicas sólidas é apresentada por Schwartz<sup>[15]</sup>. A derivação completa das relações quantitativas não é repetida aqui, somente as equações e definições necessárias para as discussões deste trabalho. A Fig. 3.1 mostra o esquema de uma gota de metal de adição líquido na superfície do metal de base, com a representação das respectivas energias presentes na interface entre o metal base, uma gota do metal de adição líquido e a atmosfera de soldagem.

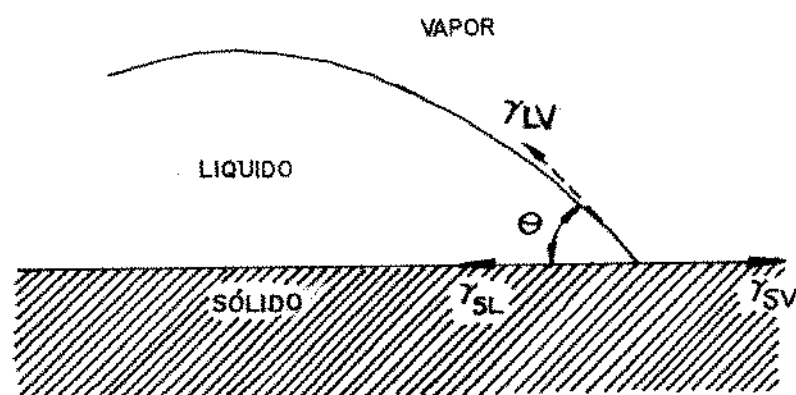


Fig. 3.1 - Gota de Metal e os Vetores das Energias de Superfície<sup>[15]</sup>:

onde:

$\gamma_{LV}$  = Energia de Superfície Líquido - Vapor

$\gamma_{SL}$  = Energia de Superfície Sólido - Líquido

$\gamma_{SV}$  = Energia de Superfície Sólido - Vapor

$\phi$  = Ângulo de Molhamento

No equilíbrio como a variação da energia livre é nula temos:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \phi \quad [\text{Eq. 3.1}]$$

Onde se pode concluir que se  $\phi > 90^\circ$ ,  $\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$  e a gota de líquido tende a se esferoidizar. Por outro lado Se  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$  a gota de metal líquido tende a molhar o metal base e se espalhar sobre o mesmo. A Fig. 3.2.a e 3.2.b mostra as situações em que ocorre esferoidização e o caso em que ocorre o molhamento respectivamente. Estudos de molhamento de metais<sup>[15]</sup>, mostram que há uma grande evidência de que para molhar bem o metal de adição precisa ser capaz de dissolver ou formar liga com o metal base. Isto significa que o metal de adição deve apresentar compatibilidade física e Química com os metais de base envolvidos na junta.



Fig 3.2 - (a) Esferoidização (b) Molhamento<sup>[15]</sup>

O molhamento é apenas uma face importante do processo de brasagem. A fluência é outro fator importante porque determina a distância a ser percorrida pelo metal de adição ao longo da junta em relação a posição original devido a capilaridade. Na realidade a atração por capilaridade é o resultado das mesmas forças presentes no molhamento, ou seja: A força de atração entre as paredes estreitas e paralelas da junta e o metal de adição líquido são maiores que a força de coesão do líquido, sendo que quanto menor esta distância maior a fluência. O desequilíbrio destas forças é que promovem a fluência do líquido ao longo de toda a junta. No entanto a pré-colocação do metal de adição na forma de um filme fino elimina os problemas de fluência<sup>[15, 17]</sup>.



Com isso serão desconsiderados neste trabalho os efeitos das variáveis do processo no fenômeno de fluência, no entanto a pré-colocação do metal de adição não elimina os problemas de falta de molhamento, o qual se for insatisfatório irá ainda resultar em uma pobre qualidade da junta<sup>(14)</sup>.

A pré-colocação do metal de adição pode ser realizada através de eletrodeposição, evaporação ou por meio de folhas finas. O fornecimento de metal de adição em forma de folhas representa uma grande vantagem em relação aos outros métodos de deposição em função do preciso controle da quantidade de metal de adição ao longo de toda a junta e principalmente, o controle preciso da composição do metal de adição<sup>(15)</sup>.

Após ocorrer o molhamento do metal de base por parte do metal de adição e a ligação entre as superfícies, dá-se início a uma série de interações entre ambos que poderão afetar as propriedades físicas e mecânicas dos mesmos. Estas interações<sup>(9,15)</sup> são comumente denominadas de erosão, diluição, formação de ligas e de compostos intermetálicos. No entanto estes fenômenos se devem essencialmente ao processo de interdifusão entre o metal base e o metal de adição, sendo este processo um fenômeno metalúrgico normal.

### 3.1.2 - PROCESSO DE DIFUSÃO COM INTERFACE LIQUIDA:

O interesse pelo processo de Difusão com Interface Líquida veio da necessidade de reduzir custos na fabricação de componentes metálicos na indústria aeronáutica, especialmente combinado com conformação superplástica<sup>(12)</sup>. Pelas suas características este processo oferece maior versatilidade e substanciais vantagens em relação ao processo de difusão no estado sólido<sup>(11)</sup>, principalmente o fato de que as altas pressões necessárias para o contato interatômico ser neste caso perfeitamente dispensáveis<sup>(2,18)</sup>.

O processo de soldagem de Difusão com Interface Líquida, no caso de uma junta similar, pode ser entendido com o auxílio do diagrama hipotético de uma liga binária para os elementos "A" e "B" mostrado na Fig. 3.3.

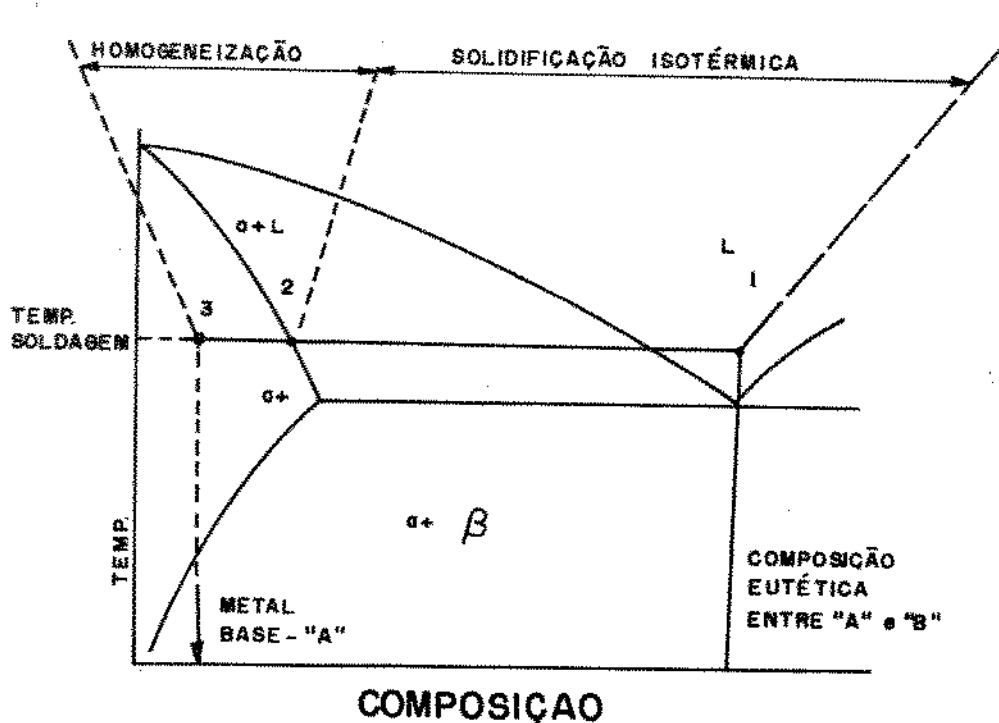


Fig. 3.3 - Diagrama Hipotético de uma Liga Binária<sup>(10)</sup>:

O elemento "A" corresponde ao Metal de Base a ser soldado. O elemento "B" ao Metal de Adição, que é posicionado na interface na forma de um filme fino entre as duas peças do material "A" a serem soldadas, como mostrado na Fig. 3.4.a.

O metal "B" forma uma liga de composição eutética com o metal "A" como pode ser observado na Fig. 3.3. Quando o conjunto é aquecido até a temperatura de soldagem que é pouco superior a temperatura de fusão da liga eutética, o processo de difusão entre "A" e "B" promove a formação uma liga de composição eutética<sup>(10)</sup>, ocorrendo portanto a fusão da mesma. Este ponto corresponde ao ponto "1" no diagrama mostrado na Fig. 3.3 e que é representado de forma esquemática na Fig. 3.4.b.

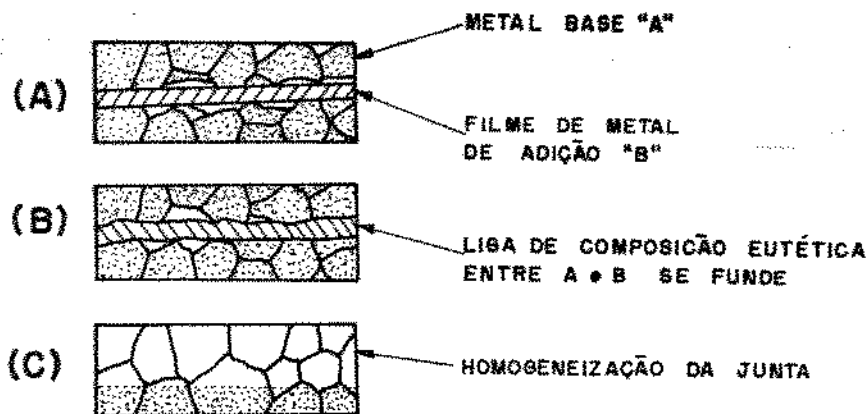


Fig. 3.4 - Processo Difusão com Interface Líquida<sup>[10]</sup>:

A fase líquida formada promove a ligação entre as superfícies, dissolvendo parte da camada de óxidos e contaminantes presente nas mesmas. A manutenção do conjunto nesta temperatura promove a difusão do elemento "A" para dentro da fase líquida, promovendo a solidificação isotérmica da mesma, o que corresponde ao ponto "2" no diagrama mostrado na Fig. 3.3 e representado na Fig. 3.4.c.

A partir do momento que a fase presente na interface se solidifica, o processo corresponde exatamente a um processo de Difusão no Estado Sólido. A permanência da junta nesta temperatura por um tempo maior irá provocar um contínuo processo de difusão do elemento "A" para a interface e a correspondente dispersão do elemento "B" na estrutura cristalina de "A", fazendo com que a sua concentração na interface seja reduzida a um mínimo de forma a não interferir nas propriedades da junta<sup>[10]</sup>. Este estágio corresponde ao ponto "3" no diagrama mostrado na Fig. 3.3, sendo o mesmo representado na Fig. 3.4.d. Uma aplicação típica deste processo é a soldagem de titânio utilizando cobre como metal de adição, sendo que estes formam uma liga eutética a 950 °C. O prolongamento do processo de difusão reduz o conteúdo de cobre na interface ao mínimo e a junta mostra que muitas das suas propriedades são iguais ou superiores as propriedades do metal base<sup>[11]</sup>.

No entanto nem sempre a aceleração do processo de difusão é incentivado ou traz consequências benéficas para as propriedades da junta. No caso de soldagem de metais dissimilares o metal de adição deve funcionar como uma barreira contra a formação de compostos intermetálicos<sup>[47]</sup>. A escolha do metal de adição será tratada em detalhes posteriormente, porém é evidente que a sua correta seleção depende de um completo entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de formação da junta.

O metal de adição para o processo de Difusão com Interface Líquida precisa estar necessariamente posicionado ao longo de toda a superfície a ser soldada antes de ser submetida a operação de soldagem, devendo este se adicionado através dos mesmos processos citados para o caso da Brasagem no Cap. 3.1.1.

### 3.2 - TEORIA DA DIFUSÃO:

Kazakov<sup>[8]</sup> apresenta uma detalhada explanação a respeito de movimentos atômicos em metais puros e ligas, sendo que os pontos principais necessários às discussões deste trabalho são aqui resumidas. A difusão de um átomo consiste no seu movimento a partir de sua posição inicial de equilíbrio para uma nova posição na rede cristalina. Para isto ocorrer no entanto, este átomo precisa ser ativado térmicamente de forma a superar a barreira potencial de energia entre as duas posições. Esta barreira de energia depende basicamente da energia de ligação entre os átomos e da barreira de energia imposta pela rede cristalina, que varia de acordo com a localização do processo de difusão no metal que pode ser na superfície, na rede cristalina normal ou ainda ao longo de defeitos presentes na própria estrutura cristalina. Estes mecanismos apresentam a seguinte ordem de energia de ativação (Q) para difusão:  $Q_{rede} > Q_{defeitos} > Q_{superfície}$ <sup>[9]</sup>.

A partir da energia de ativação pode se calcular o coeficiente de difusão da seguinte maneira:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad [\text{Eq. 3.2}]$$

Onde:

D : Coeficiente de Difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_0$ : Constante ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

Q : Energia de Ativação ( $\text{cal/mol}$ )

T : Temperatura (K)

R : Constante Universal dos Gases ( $1.987 \text{ cal/mol K}$ )

Como o processo de difusão ao longo dos defeitos requer uma menor energia de ativação, este será sempre ativado primeiro com o aquecimento do material durante o processo de soldagem. Com isso pode-se prever a importância deste mecanismo de difusão no processo de formação de juntas por Brasagem e Difusão com Interface Líquida.

Como imperfeições e defeitos da rede cristalina consideramos os contornos de grão, vazios, deslocamento, tensões e trincas. Os contornos de grão são também considerados defeitos, uma vez que diferença na orientação de grãos adjacentes produz um fator de empacotamento dos átomos menos eficiente nesta região. Desta forma os átomos ao longo do contorno tem uma energia mais elevada que aqueles no interior dos grãos, favorecendo a difusão<sup>[20]</sup>, podendo-se citar que a energia de ativação neste caso é aproximadamente a metade da energia necessária para difusão no interior do grão<sup>[21]</sup>. O mecanismo de vazios, por outro lado consiste no movimento de um átomo da rede cristalina para uma posição adjacente normal da rede, mas que no entanto não se encontra ocupada por nenhum outro átomo. Este mecanismo pode ser também ser chamado de difusão de vazios, sendo de muita importância para metais puros e ligas com átomos substitucionais, uma vez que os átomos são muito grandes para se difundirem como elementos intersticiais<sup>[22]</sup>.

No processo de formação da junta no entanto, estes mecanismos de difusão só ocorrem depois de estabelecido o contato interatômico entre as superfícies<sup>[20]</sup>. Antes porém as falhas, os filmes de óxidos e contaminantes presentes na superfície devem ser eliminados. Outro fator importante é que no caso de juntas dissimilares ou com a utilização de metal de adição, o fator de heterodifusão deve ser levado em consideração. Estes fatos evidenciam a complexidade do processo, sendo que o mesmo não pode ser explicado a partir de um único ponto de vista<sup>[20]</sup>, sendo patente a necessidade de modelos específicos para a formação de juntas por difusão.

Apesar da maioria dos trabalhos publicados tratar do processo de Difusão no Estado Sólido, estes conceitos serão de grande valia para o entendimento do processo de formação da junta para o processo de Brasagem e de Difusão com Interface Líquida. É conhecido porém, que as taxas de difusão em metais líquidos é muito maior do que no estado sólido. No entanto quando uma liga de baixo ponto de fusão se difunde num metal sólido de maior ponto de fusão, as taxas de difusão envolvidas são essencialmente aquelas do sistema sólido para a temperatura em questão<sup>[24]</sup>.

### 3.2.1 - PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DAS FALHAS:

Os estudos relacionados ao modelamento do processo de formação de juntas por difusão tratam na sua grande maioria de juntas no estado sólido sem metal de adição<sup>[12,22,23,24]</sup>, onde são aplicadas grandes pressões de compressão na junta. Apesar disto como veremos posteriormente este modelo será de grande utilidade no entendimento do mecanismo de fechamento de falhas por difusão que ocorrem nos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida, onde as pressões aplicadas nas juntas são inexistentes ou muito baixas (até 3 MPa)<sup>[2]</sup>.

Estes modelos se baseiam no estabelecimento de junção entre duas superfícies planas e limpas colocadas face a face, sendo que o processo de soldagem compreende basicamente dois estágios <sup>[12]</sup>:

- 1 - Deformação das asperidades e estabelecimento do contato interatômico entre as superfícies através de pressão.
- 2 - Difusão, recristalização e migração nos contornos de grão.

O estágio número 1 consiste na deformação plástica instantânea das asperidades superficiais, fazendo com que a superfície de contato aumente rapidamente <sup>[2]</sup>, porém deixando um grande número de falhas na interface. Em seguida ocorre uma diminuição do volume das falhas da interface através da deformação lenta da interface provocada por uma pressão constante na junta a uma determinada temperatura. Ao final deste estágio a junta se apresenta como uma série de pontos soldados separados por áreas contendo pequenas falhas, como mostrado na Fig. 3.5:

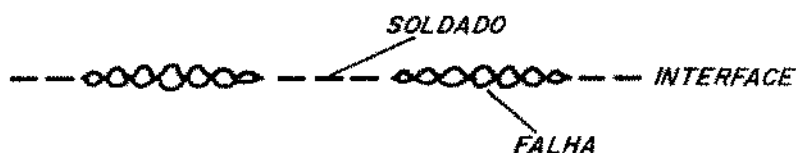


Fig 3.5 - Interface após 1º Estágio da Formação da Junta <sup>[12]</sup>;

Estudos recentes mostram que parece mais razoável assumir que as falhas mostradas na Fig. 3.5 possuam uma forma lenticular <sup>[24]</sup> em detrimento dos modelos triangulares aceitos até então <sup>[2]</sup>. Isto se deve ao fato de que com o processo de difusão a cavidade tende a manter uma leve curvatura da superfície com a finalidade de minimizar a sua energia livre, como pode ser verificado em fotografias de falhas na interface de soldagem de várias publicações <sup>[24]</sup>.

No segundo estágio do processo, correspondente ao mecanismo de difusão, a aplicação da pressão na junta pode acelerar o fechamento de falhas maiores que  $20 \mu\text{m}$  por difusão e deformação plástica, porém para falhas menores o processo de difusão controla sozinho a eliminação das mesmas sem a aplicação da pressão<sup>[2,12]</sup>, através de difusão nos contornos de grão, por vacâncias e de superfície<sup>[12]</sup>, sendo que neste estágio o mecanismo de difusão nos contornos de grão predomina<sup>[2]</sup>. Como o efeito da pressão aplicada a junta pode ser desprezado no segundo estágio de formação da junta, este modelo pode ser utilizado sem restrições para o entendimento do mecanismo de fechamento de falhas no processo de Brasagem e Difusão com Interface Líquida.

O mecanismo de fechamento de uma falha através da difusão nos contornos de grão conjugado com difusão de superfície pode ser visualizado na Fig. 3.6, Os átomos se difundem ao longo dos contornos de grão até a superfície da falha, gerando um acúmulo de átomos na intersecção do contorno de grão com a falha, diminuindo o volume de mesma. A difusão de superfície promove uma distribuição destes átomos ao longo da superfície, mantendo uma superfície lisa e preservando o formato lenticular da falha. Portanto a difusão de superfície muda a geometria das falhas, porém não altera o seu volume<sup>[24]</sup>.

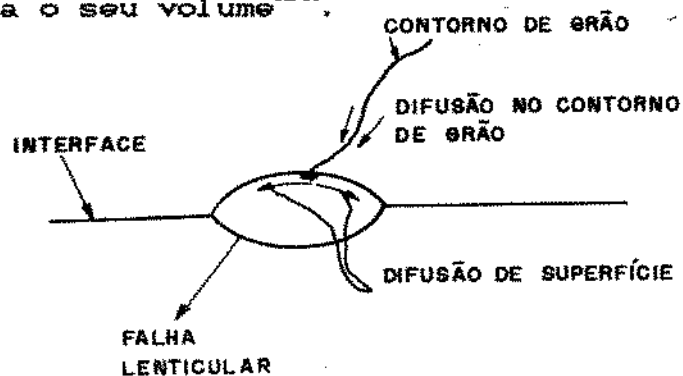


Fig. 3.6 - Processo de Eliminação de Falhas:



Um tipo de falha muito comum encontrado neste tipo de junta é a porosidade. Os poros consistem em vazios muito menores que o tamanho de grão e devido a isto não são interceptados por nenhum contórno de grão. Com isso é de supor que outro mecanismo de fechamento diferente do mecanismo acima descrito atue na eliminação de pequenos poros. De fato a eliminação dos poros ocorre exclusivamente por difusão de vazios<sup>[2,19]</sup>, ressaltando a importância deste mecanismo de difusão no processo de formação da junta. A presença de poros em juntas de boa qualidade não afetam no entanto a resistência estática da junta porém afetam significativamente a sua resistência a fadiga e ao impacto<sup>[25]</sup>.

O modelamento apresentado para o processo de formação de juntas por Difusão no Estado Sólido tem tido sucesso razoável na predição do tempo para produzir uma junta de boa qualidade em materiais puros ou pouco ligados<sup>[24,42]</sup>. No entanto não se considerou aqui a soldagem de materiais dissimilares ou com metal de adição. Com isso o fator de interdifusão precisa ser considerado juntamente com modelo anterior para completo entendimento do processo de formação da junta<sup>[2]</sup>. A soldagem na presença de óxidos pode requerer a utilização de modelos mais complexos envolvendo evaporação e condensação de átomos<sup>[42]</sup>. No entanto estudos recentes<sup>[22,24]</sup> que apresentam modelos de difusão onde é levado em consideração o mecanismo de transporte de átomos por vapor mostraram que este mecanismo não é tão importante na soldagem de metais, devido às baixas pressões de vapor dos mesmos a temperatura de soldagem, porém este mecanismo pode ser muito importante na soldagem de não-metals.

### 3.2.2 - DIFUSÃO EM JUNTAS DISSIMILARES:

Na realização de juntas dissimilares como visto anteriormente deve-se levar em consideração o fator da interdifusão. No caso de uma junta realizada entre o elemento "A" e o elemento "B", teremos três mecanismos de difusão, a saber:

- Auto-difusão: "A" se difunde em "A" ou "B" se difunde em "B"
- Heterodifusão: "A" se difunde em "B" ou vice-versa, formando solução sólida
- Difusão Reativa: "A" se difunde em "B" não para formar uma solução sólida mas um composto intermetálico "AB"<sup>(15)</sup>

A realização de juntas dissimilares no estado sólido entre titânio e aço inox sem metal de adição foi estudada por vários pesquisadores<sup>(23,26)</sup>. Estes trabalhos mostraram que a difusão reativa controla o processo de formação da junta, levando a formação de compostos intermetálicos na interface (TiFe, TiNi, TiCr<sub>2</sub> e TiFe<sub>2</sub>)<sup>(26,27)</sup> que decrescem a resistência da junta para abaixo de 50% da resistência do metal base<sup>(23)</sup>, além de reduzir a alongação a zero ou muito próxima de zero<sup>(27)</sup>, praticamente inutilizando a utilização da junta para a sua aplicação em engenharia. A formação de intermetálicos pode ser observado na Fig 3.7 que mostra uma micrografia relativa a soldagem de titânio puro com aço inox 304L através do processo de Brasagem, descrito no Cap. 3.1.1, utilizando liga eutética prata-cobre como metal de adição. O temperatura de soldagem é de 900°C, o tempo de soldagem de 30 min. e o nível de vácuo de 10<sup>-3</sup> torr. A microanálise quantitativa ao longo da interface revela que camada de intermetálicos entre o titânio e o ferro corresponde a fase negra presente na interface do aço inox 304L, sendo que se pode detectar ainda a formação de compostos intermetálicos entre a prata e o titânio, como mostrado na Fig. 3.7.

INTERMETÁLICO TITÂNIO-FERRO

INTERMETÁLICO TITÂNIO-PRATA



304L | MET. ADICAO | TITÂNIO | 10 μm

Fig. 3.7 - Brasagem Titânio x Aço Inox 304L:

A obtenção de juntas com boa qualidade entre titânio e aço inox, no estado sólido e sem metal de adição, é possível no entanto com a adoção de baixa temperatura, tempos curtos e altíssimas pressões na junta<sup>[29,26]</sup>, as quais são próximas ao limite de resistência do titânio e provocam grandes deformações na junta, limitando enormemente a utilização da mesma. Testes realizados<sup>[26]</sup> para as condições de 650°C, 2 min e 400 MPa, mostraram que a presença dos intermetálicos TiFe TiNi se restringiram a uma zona cuja largura não ultrapassou 2 μm, não afetando a resistência da junta. O resultado de microanálise ao longo da interface mostrou que a heterodifusão de ferro no titânio é extremamente limitada, o que faz com que os compostos intermetálicos se localizem todos no lado do ferro, devido a maior heterodifusão do titânio no ferro. A redução do tempo de soldagem para 1 min nas mesmas condições de pressão e temperatura<sup>[29]</sup> mostraram a inexistência de compostos intermetálicos na junta, não ocorrendo portanto a difusão reativa<sup>[29]</sup>. A heterodifusão neste caso se restringiu a uma camada de espessura de 2 μm na interface<sup>[29]</sup>. A adoção de tempos maiores mostrou que o processo passa a ser governado principalmente por difusão reativa, o que não alterou a composição dos intermetálicos, mas provocou um aumento da camada e uma queda acentuada da resistência. Com isso foi possível se ter o perfil de comportamento da resistência com a variação do tempo de soldagem, mostrado na Fig. 3.8, para a soldagem de titânio com aço inox 304L, sem metal de adição, para a temperatura de 650°C:

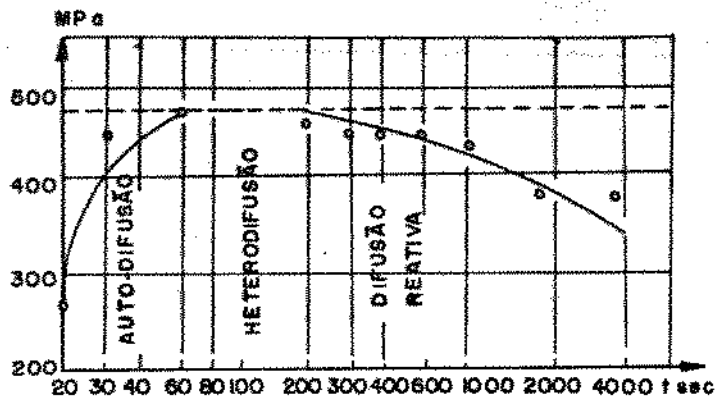


Fig. 3.8 - Resistência x Tempo de Soldagem<sup>[23]</sup>;

O tempo para o qual se inicia a reação reativa, como mostrado na Fig. 3.8, pode ser calculado pela equação 3.3<sup>[23]</sup>:

$$t_1 = t_0 \exp(-RT/Q) \quad [\text{Eq. 3.3}]$$

Onde:

$t_1$  = tempo para início da reação

$t_0$  = cte

$Q$  = energia de ativação da reação

Os estudos de determinação da energia de ativação ( $Q$ ) para cada tipo de mecanismo de difusão mostraram que  $Q_{\text{reativa}} > Q_{\text{difusão}}$ . Isto significa que a formação de compostos intermetálicos é mais rapidamente ativada que a mobilidade de difusão. No entanto é possível diminuir a temperatura de forma que durante a soldagem não ocorra difusão reativa e a difusão heterodifusão somente se inicie<sup>[23]</sup>, uma vez que esta não é um obstáculo para a obtenção de boas juntas se esta ocorrer somente numa extensão moderada.

### 3.2.3 - MECANISMO DE ELIMINAÇÃO DO FILME DE ÓXIDOS:

A eliminação da camada de óxidos é imperativo para o estabelecimento do contato interatômico entre as superfícies a serem soldadas. A obtenção de juntas soldadas pelo processo de Difusão no Estado Sólido em titânio sem a aplicação de pressão durante o processo de difusão foi objeto de estudo de vários pesquisadores<sup>[19,28,29]</sup>, com a finalidade de obtenção de estruturas isentas de distorção. Na verdade as pesquisas mostraram que a formação da junta é possível mesmo o titânio se encontrando em condições de oxidação prévia provocada pelo seu aquecimento no ar atmosférico<sup>[19,28]</sup>. Foram calculados os valores de energia necessária para a formação da junta e verificou-se que estes valores correspondiam a energia de ativação da difusão de oxigênio no titânio. Com isso concluiu-se que o processo de formação da junta sem pressão é controlado pela dissolução de óxidos da superfície no metal base<sup>[28,29]</sup>.

Um estudo da dinâmica de dissolução de óxidos na superfície<sup>[30]</sup>, apresenta um modelamento matemático para o cálculo da redução da camada de óxidos " $\Delta y$ " em função do tempo " $\tau$ " para diversas temperaturas. Para a realização da experiência o titânio foi inicialmente oxidado ao ar a 500°C e 1800 seg., de forma a produzir um filme de óxidos de 50-60 nm. O material foi então recozido em vácuo de  $6 \times 10^{-5}$  torr para vários níveis de temperatura, apresentando os resultados mostrados na Fig. 3.9:

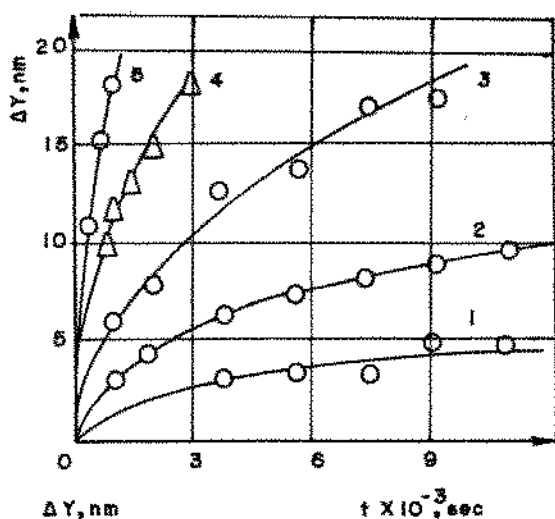


Fig. 3.9 - Dissociação da Camada de Óxidos<sup>[90]</sup>:

As curvas podem ser equacionadas da seguinte forma<sup>[90]</sup>:

$$\Delta y^m = K_p t \quad [\text{Eq. 3.4}]$$

Onde :

$K_p$ : Coef. Dissolução (nm/seg) - é função exponencial da temperatura e inclui a energia de ativação do processo.

$m$ : coeficiente

A Tab. 3.1 mostra os valores obtidos para " $m$ " e " $K_p$ " para os diversos níveis de temperatura:

Temp. (°C)	$m$	$K_p$ (nm/seg)
475	2.06	$2.27 \cdot 10^{-3}$
500	2.04	$1.16 \cdot 10^{-2}$
525	1.92	$3.05 \cdot 10^{-2}$
550	1.99	$1.25 \cdot 10^{-1}$
575	1.95	$3.36 \cdot 10^{-1}$

Tab. 3.1 - Coeficientes de Dissolução de Óxidos:

Como visto anteriormente a dissolução da camada de óxidos aumenta exponencialmente com a temperatura de soldagem, apresentando para temperaturas mais baixas, de acordo com a Fig. 3.9, uma evidente atenuação. Os valores de "m" mostrados na Tab. 3.1 mostram que o tempo de dissolução da camada de óxidos cresce rapidamente com o aumento da espessura do filme.

### 3.3 - JUNTAS DISSIMILARES ENTRE TITANIO E AÇO INOX 304L:

A realização de juntas dissimilares de alta qualidade entre aço inox e titânio tem sido sistematicamente utilizadas para solucionar problemas de projeto na área de aeronáutica, eletrônica, engenharia química e criogenia<sup>[9]</sup>. Sob o ponto de vista de propriedades mecânicas do componente, o objetivo é conjugar alta resistência a altas e baixas temperaturas, alta resistência a corrosão, oxidação e desgaste<sup>[15]</sup>. A Fig. 3.10 mostra o diagrama de fase Ti-Fe:

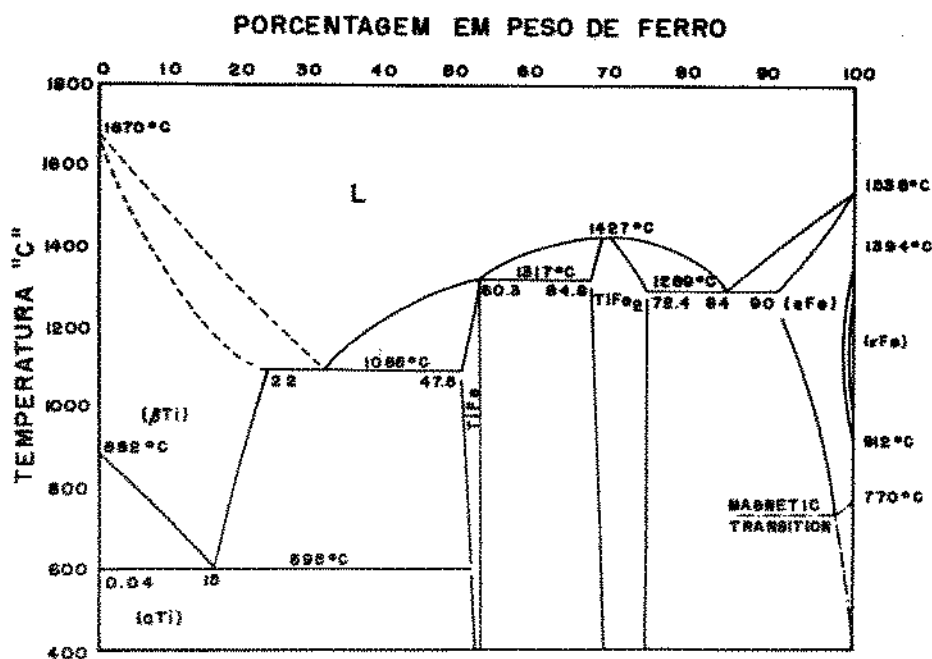


Fig. 3.10 - Diagrama de Fases Ti-Fe<sup>[31]</sup>:

De acordo com a Fig. 3.10 a solubilidade mútua entre titânio e ferro em solução sólida é extremamente baixa. A solubilidade do ferro estrutura  $\alpha$  do titânio puro para temperaturas menores que  $882^{\circ}\text{C}$  é menor que  $0,05\%$ <sup>[91]</sup>, ao passo que a solubilidade do titânio no ferro é  $6,9\%$  a  $1300^{\circ}\text{C}$ , mas decresce rapidamente com a temperatura, atingindo  $2\%$  na ferrita para a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ <sup>[15,91]</sup>. Com isso ocorre inevitavelmente a formação de compostos intermetálicos como descrito no Cap. 3.2.2.

Esta incompatibilidade entre o titânio e o aço inox faz com que seja essencial a utilização de metais de adição na soldagem entre ambos de maneira a controlar a formação de compostos intermetálicos, mantendo os mesmos dentro de um limite aceitável, de forma a se obter juntas de alta resistência e tenacidade<sup>[92]</sup>. A grande maioria dos trabalhos publicados sobre soldagem entre titânio e aço inox 304L tratam de processos de soldagem por Difusão no Estado Sólido, onde se obtém ótimos resultados em termos de tenacidade e resistência mecânica ( $500-590\text{ MPa}$ ) com a utilização de uma tripla camada de metal de adição composta de vanádio, cobre e níquel (Aço inox-Ni-Cu-V-Titânio)<sup>[9,91]</sup>. A Tab. 3.2 resume as propriedades do titânio e do aço inox 304L relevantes para este trabalho:

Material	Fusão $^{\circ}\text{C}$	Coef. Exp. $\alpha -^{\circ}\text{C}^{-1}$	Lim. Res. MPa
304L recozido	1523	$12 \times 10^{-6}$	580.0
Titânio recoz.	1660	$9 \times 10^{-6}$	235.0

Tab. 3.2 - Propriedades do Titânio e 304L<sup>[93]</sup>:



### 3.3.1 - CARACTERÍSTICAS DO TITÂNIO:

O titânio puro apresenta uma transformação alotrópica passando da estrutura cristalina "hc" (Hexagonal Compacta-fase  $\alpha$ ) para a estrutura "ccc" (Cúbica de Corpo Centrado-fase  $\beta$ ) quando a temperatura atinge  $882.5^{\circ}\text{C}$ <sup>[34]</sup>. As suas características principais são: satisfatória resistência mecânica, boa tenacidade, resistência a corrosão, boa soldabilidade, baixa densidade e baixa condutividade térmica<sup>[34]</sup>. A ausência de transformações ductil-frágil, irão conferir ao titânio a manutenção de suas propriedades, mesmo para temperaturas criogênicas<sup>[34]</sup>, sendo por isso indicado para uso em criogenia e na indústria aeronáutica.

O titânio quando é aquecido acima de  $800^{\circ}\text{C}$  reage prontamente com vários gases comuns à atmosfera de soldagem, mesmo para pequenas concentrações, trazendo consequências danosas às propriedades do material e conseqüentemente da junta<sup>[25]</sup>. Esta característica faz com que as atmosferas de proteção usuais com gases inertes (Argônio e Nitrogênio) ou gases redutores (Hidrogênio) encontrem grande limitação ou são proibitivas para aplicações nos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida para o titânio<sup>[25]</sup>.

A tenacidade do titânio é enormemente afetada pela presença de elementos intersticiais na sua estrutura cristalina, principalmente o nitrogênio e oxigênio<sup>[15, 24, 25]</sup>. Estes elementos são estabilizadores da fase  $\alpha$ , apresentando grande solubilidade no titânio e provocando grande aumento na temperatura de transformação<sup>[34]</sup>. Assim quando o titânio é aquecido acima de  $700^{\circ}\text{C}$  em ar oxigênio e nitrogênio entram no titânio para formarem uma solução sólida. Com a diminuição da temperatura abaixo de  $300^{\circ}\text{C}$ , estes átomos se tornam imóveis, formando uma solução  $\beta$  estabilizada extremamente dura, com a seguinte ordem decrescente de endurecimento: O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub><sup>[34]</sup>. Embora a camada endurecida seja somente superficial<sup>[34]</sup>, no caso do nitrogênio esta previne o molhamento e dificulta a difusão durante a soldagem<sup>[45]</sup>.

No caso do oxigênio a concentração admissível de forma a não comprometer a tenacidade do titânio é da ordem de 0,15%<sup>[194]</sup>. O oxigênio apresenta outro elemento complicador que é a formação de óxidos muito estáveis<sup>[15]</sup> (TiO e TiO<sub>2</sub>) quando em contato com o titânio a altas temperaturas (700-800°C), sendo que a remoção dos mesmos é imperativo para a formação da junta como apresentado no Cap. 3.2.3.

A presença de hidrogênio na atmosfera de soldagem também é uma fonte de problemas para a soldagem de titânio, sendo o principal responsável pela presença de poros nas juntas de titânio para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida<sup>[25]</sup>. A fonte de hidrogênio no entanto provém da presença de humidade e contaminação na superfície do titânio. Para temperaturas maiores que 627°C hidrocarbonetos presentes na superfície se dissociam formando C, CO, H<sub>2</sub> e vapor de água, sendo estes parcialmente removidos da atmosfera de soldagem. As moléculas restantes se mantêm presas em pequenas falhas da superfície. Com o início do processo de dissociação da camada de óxidos como descrito no Cap. 3.2.3, ocorre a liberação de titânio metálico na superfície, sendo criadas condições para que o mesmo reaja com a humidade absorvida da seguinte forma<sup>[197]</sup>:



A dissociação contínua de hidrocarboneto reinicia a reação com o titânio, produzindo mais hidrogênio. O acúmulo de hidrogênio em imperfeições podem desenvolver altas pressões, levando a formação de poros<sup>[24]</sup>. Quando a sua pressão é acima do limite, este se difunde para camadas mais externas e depois para a câmara de soldagem, diminuindo a sua pressão nos poros<sup>[197]</sup>.

A atmosfera de soldagem para o caso do titânio, pelo que foi exposto, se apresenta como uma das mais restritivas quanto a presença de contaminantes e gases residuais. É por esta razão que a atmosfera de proteção por vácuo vem sendo quase que exclusivamente utilizada na soldagem de titânio.

### 3.3.2 - CARACTERÍSTICAS DO AÇO INOX 304L:

O aço inoxidável AISI 304L possui 18% de cromo e 10% de níquel em sua composição, pertencendo a família dos aços inoxidáveis austeníticos. As características principais destes aços são a alta resistência a corrosão, alta resistência mecânica a altas temperaturas, antimagnetismo e o fato de não serem temperáveis por tratamento térmico, propriedade esta que faz com que este material seja especialmente indicado para aplicações criogênicas<sup>[94]</sup>.

A estrutura cúbica de face centrada (cfc) é estabilizada a temperatura ambiente pelo teor de níquel<sup>[94]</sup>. O cromo assume posições normais no reticulad<sup>[94]</sup>, não havendo evidência de ordenação deste elemento em aços inoxidáveis austeníticos. Outros elementos menores como C, Ni, Ph e S são localizados intersticialmente. A estabilidade da solução sólida austenítica com átomos de carbono e níquel intersticiais é no entanto muito dependente da temperatura. O aquecimento do material na faixa de 425 a 825°C<sup>[15]</sup> irá provocar a precipitação de carbono na forma de carbeto de cromo em praticamente todos os aços austeníticos<sup>[94]</sup>. Isto se deve ao fato do limite de solubilidade do carbono na estrutura ser muito baixo (0.035%). A faixa de temperatura em que a precipitação ocorre se deve ao fato de que para temperaturas abaixo de 415°C a mobilidade dos átomos é muito baixa e para temperaturas maiores que 825°C a solubilidade do carbono é suficiente para acomodar todos os átomos de carbono, não dando origem a nenhuma precipitação<sup>[9,15,94]</sup>. A precipitação ocorre primariamente na interface ferrita-austenita, seguida dos contornos de grão e finalmente dentro dos grãos. A região adjacente aos precipitados é carente de cromo, sendo portanto susceptível de oxidação intergranular. Uma solução para este problema é o de se minimizar o tempo de exposição do material à temperaturas compreendidas na faixa acima citada, o que significa na prática a adoção de tempos de soldagem curtos e grandes taxas de resfriamento e aquecimento<sup>[9]</sup>.

Porém quando isto não é possível, a solução é a adoção de aços com baixo teor de carbono, como o 304L ( $\leq 0,03\% \text{ C}$ ) ou aços ligados com titânio e nióbio<sup>[84]</sup>, que formam preferencialmente TiC ou NbC dentro dos grãos ao invés de formarem carbetos de cromo nos contornos de grão.

Quanto ao tipo de atmosfera de proteção para a soldagem, os aços inoxidáveis não apresentam grandes problemas. Na verdade estes materiais vem sendo soldados em vários tipos de atmosfera de proteção, tais como vácuo, argônio, hidrogênio e nitrogênio<sup>[15]</sup>. Porém os melhores resultados são obtidos com a utilização de vácuo, uma vez que esta é a que melhor preenche os requisitos de limpeza e proteção contra oxidação<sup>[8]</sup>.

### 3.4 - METAIS DE ADIÇÃO:

O metal de adição precisa ser escolhido a partir de um real entendimento dos fenômenos metalúrgicos e interações entre o metal de adição e o metal base<sup>[15]</sup>. Para a seleção do metal de adição é preciso se levar em conta os seguintes fatores<sup>[8,15]</sup>:

- 1- Características dos metais de base a serem soldados
- 2- Temperatura de soldagem requerida
- 3 - Quantidade e método de aplicação de metal de adição
- 4- Condições de trabalho:
  - Temperatura de serviço
  - Ciclo térmico
  - Vida
  - Solicitação
  - Corrosão
  - Operação em vácuo.

Uma vez considerados todos os fatores anteriormente citados, o metal de adição deve apresentar no caso da Brasagem e da Difusão com Interface Líquida as seguintes características<sup>[15]</sup>:

- 1 - Estabilidade térmica do metal de adição
- 2 - Habilidade para molhar o metal de base
- 3 - Baixa concentração de impurezas
- 4 - Habilidade para produzir ou evitar interações entre metal de base e metal de adição
- 5 - Habilidade para formar uma fase líquida transiente no caso do processo de Difusão com Interface Líquida

Quando resistência a corrosão e oxidação é requerida o metal de adição deve apresentar características no mínimo iguais ou superiores ao metal base. Especial atenção deve ser tomada de forma a não promover a formação de pares metálicos fortemente galvânicos, provocando corrosão preferencial de algum elemento na junta<sup>[8,15]</sup>. Este fato torna-se crítico especialmente para a soldagem de titânio, onde a sua resistência a corrosão não é afetada pela presença de outros metais, porém o cobre corroe rapidamente quando em contato com titânio em uma ambiente oxidante<sup>[15]</sup>.

A colocação da quantidade exata de metal de adição na junta é muito importante na determinação das propriedades finais da mesma<sup>[9]</sup>. Do ponto de vista da Brasagem as espessuras recomendadas são da ordem de 20-30  $\mu\text{m}$ <sup>[15]</sup>, sendo que a utilização de uma quantidade excessiva de metal de adição pode provocar problemas de excessivo diluição do metal base, tornando a junta fraca. No processo de Difusão com Interface Líquida o metal de adição a ser fornecido a junta deve ser o mínimo necessário de forma a permitir que a fase líquida preencha toda a interface.

Em juntas dissimilares deve se levar em consideração os coeficientes de expansão térmica, principalmente em função do desenvolvimento de tensões devido a grandes diferenças nos coeficientes de dilatação durante o ciclo de soldagem e depois durante o ciclo de trabalho do componente. O metal de adição deve ser compatível com os metais de base de forma a se comportar como um elemento de acomodação de tensões<sup>(15)</sup>.

#### 3.4.1 - METAIS DE ADIÇÃO A BASE DE PRATA E COBRE:

Metais de adição a base de prata são possivelmente a classe de liga mais utilizada para a brasagem de vários metais de base inclusive aços inoxidáveis<sup>(9)</sup>. As suas principais propriedades são a alta ductibilidade, excelente fluência e molhamento<sup>(9)</sup>. No caso do titânio esta classe de liga foram as primeiras utilizadas na brasagem de titânio, geralmente para aplicações a baixas temperaturas (540-595°C)<sup>(15)</sup>.

Os elementos cádmio e o zinco são adicionados a maioria das ligas de prata e cobre, com a finalidade de diminuir o ponto de fusão e melhorar o molhamento da mesma em ligas de ferro e níquel<sup>(15)</sup>. No entanto o aquecimento destes elementos numa atmosfera de vácuo, nas condições de soldagem, irá provocar a sublimação dos mesmos, interferindo no processo de formação da junta, além de contaminarem toda a câmara de soldagem e lançarem para a atmosfera gases de cádmio extremamente tóxicos<sup>(15)</sup>. Com isso, para aplicações de vácuo são admissíveis somente ligas com baixo teor de impurezas, de forma a minimizar a contaminação do forno<sup>(9)</sup>.

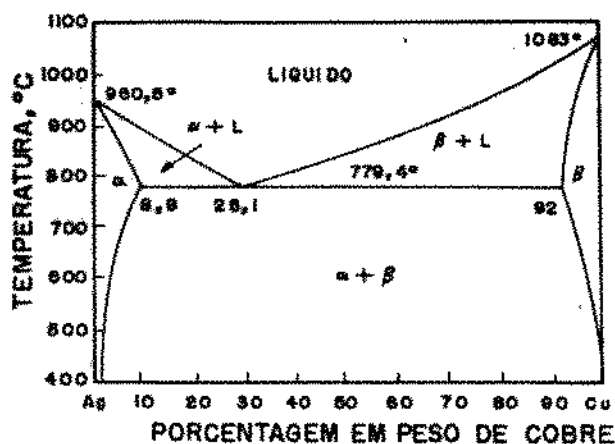


Fig. 3.11 - Diagrama de Fases Prata- Cobre <sup>[20]</sup> ;

A Fig. 3.11 mostra o diagrama de fases para a prata e o cobre, onde pode-se verificar a ocorrência de uma liga com composição eutética (72%Ag-28%Cu). Esta liga recebe a denominação AWS Bag-8 e é indicada para a soldagem de aço inox em aplicações de vácuo. A utilização de prata, cobre e suas ligas como metais de adição em operações de Brasagem e Difusão com Interface Líquida em vácuo no entanto também requer cuidado em relação ao nível de vácuo máximo atingido na câmara. Para a faixa de temperatura entre 800-900°C o nível de vácuo deve ser mantido a um máximo de  $10^{-3}$  torr de forma que não ocorra sublimação da prata na atmosfera de soldagem.

A Tabela 3.3 apresenta as propriedades físicas da prata, cobre e a liga eutética que são relevantes para este trabalho:

Material	Fusão °C	Coef. Exp. $\alpha - ^\circ\text{C}^{-1}$	Lim. Res. MPa
Cobre recoz.	1083	$16.5 \cdot 10^{-6}$	207.0
Prata recoz.	960	$19.0 \cdot 10^{-6}$	165.0
Bag-8 Recoz.	783	$19.0 \cdot 10^{-6}$	296.0

Tab. 3.3 - Propriedades dos Metais de Adição <sup>[22]</sup> ;

### 3.4.2 - INTERAÇÕES DA PRATA E COBRE COM O FERRO:

Os elementos prata e cobre separadamente formam com o ferro uma série de soluções sólidas para todas as concentrações entre ambos<sup>(19,20)</sup>, não ocorrendo qualquer intermetálico com o ferro. No entanto porém a prata e o cobre apresentam uma heterodifusão na estrutura do ferro extremamente limitada e vice-versa, de acordo com os resultados obtidos por vários pesquisadores em operações de soldagem por Difusão no Estado Sólido de aço inox utilizando prata e cobre como metais de adição<sup>(11,8)</sup>.



### 3.4.3 - INTERAÇÕES DA PRATA E COBRE COM O TITÂNIO:

O diagrama de fases binário entre titânio e cobre é mostrado na Fig. 3.12:

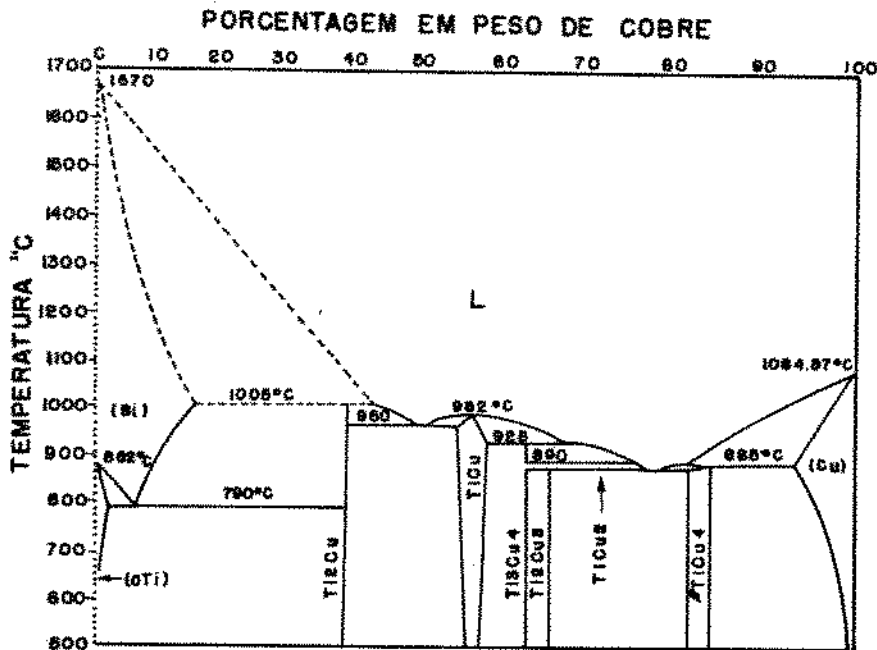


Fig. 3.12 - Diagrama de Fase Titânio-Cobre<sup>[31]</sup>:

O diagrama da Fig 3.12 mostra que o cobre é levemente estabilizador da fase  $\beta$ , diminuindo a temperatura de transformação alotrópica do titânio:



Pode-se verificar também que a solubilidade do cobre no titânio é limitada, apresentando para a fase  $\alpha$  uma concentração máxima de 1.6% a 790°C, porém crescendo significativamente na fase  $\beta$  para 13.5% a 1005°C. A solubilidade máxima do titânio no cobre é de 8% a 885°C, porém esta decresce rapidamente para menos de 0.1% a 400°C. Devido a baixa solubilidade mútua entre ambos, ocorre inevitavelmente a formação de compostos intermetálicos na interface (Ti<sub>2</sub>Cu, TiCu, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, TiCu<sub>2</sub> e TiCu<sub>5</sub>).

Por outro lado o cobre e o titânio de acordo com vários pesquisadores apresentam heterodifusão mútua muito significativa<sup>[2,11,15]</sup>, sendo por este motivo que o cobre é muito utilizado como metal de adição na soldagem de titânio pelo processo de Difusão com Interface Líquida, como citado no Cap. 3.1.2.

O diagrama de fases binário entre titânio e Prata é mostrado na Fig. 3.13:

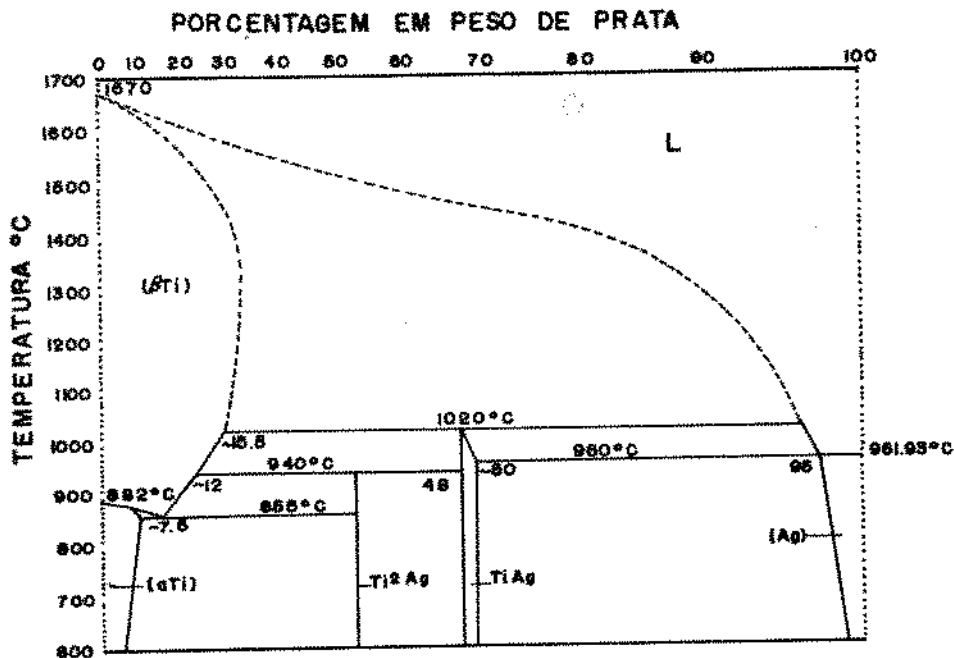
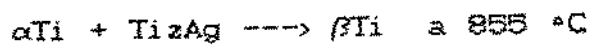


Fig. 3.13 - Diagrama de Fase Titânio-Prata<sup>[21]</sup>:

O diagrama da Fig. 3.13 mostra que a prata é levemente estabilizadora da fase β, de forma que a transformação α-β ocorre nas seguintes condições:



A solubilidade mútua entre a prata e o titânio como pode ser verificado na Fig. 3.13 é muito limitada, apresentando uma solubilidade máxima da Prata no titânio fase  $\alpha$  de 4.7% a 855°C, porém esta decresce rapidamente com a diminuição da temperatura. A solubilidade máxima de titânio na Prata é de 5%, porém decresce para valores desprezíveis para baixas temperaturas. Com isso, da mesma forma que no caso do cobre ocorre a formação de compostos intermetálicos (TiAg: 53%Ag, Ti<sub>2</sub>Ag: 68-70%Ag). No entanto juntas de excelente qualidade entre aço inox e titânio são obtidas utilizando prata como metal de adição para o processo de Difusão no Estado Sólido, sendo que a prata apresentou uma expressiva heterodifusão no titânio<sup>(18)</sup>.

### 3.5 - CONDIÇÕES SUPERFICIAIS:

Este tópico apresenta a influência nas propriedades da junta das condições superficiais dos materiais para os processos de Brasagem e de Difusão com Interface Líquida, principalmente quanto a rugosidade superficial e a presença de contaminantes na superfície.

#### 3.5.1 - ACABAMENTO SUPERFICIAL:

A rugosidade superficial segundo vários pesquisadores<sup>(3, 12, 25)</sup> não possui um efeito significativo nas propriedades da junta, para uma ampla faixa de rugosidade correspondendo ao processo de torneamento até o polimento. Do ponto de vista do processo de Brasagem, uma superfície rugosa apresenta menor resistência ao molhamento que uma superfície lisa<sup>(15)</sup>. No entanto uma superfície muito rugosa poderá provocar o aparecimento de falhas na interface, que sómente serão eliminadas pelo processo de difusão<sup>(12)</sup>, além de requerer uma quantidade maior de metal de adição<sup>(11)</sup>, para promover o contato entre as superfícies.

A Fig. 3.14 mostra dois exemplos de rugosidade superficial excessiva em juntas correspondentes ao processo de Difusão com Interface Líquida, sendo que para a Fig. 3.14.a não ocorreu a falha e para a Fig. 3.14.b a falha se confirmou.

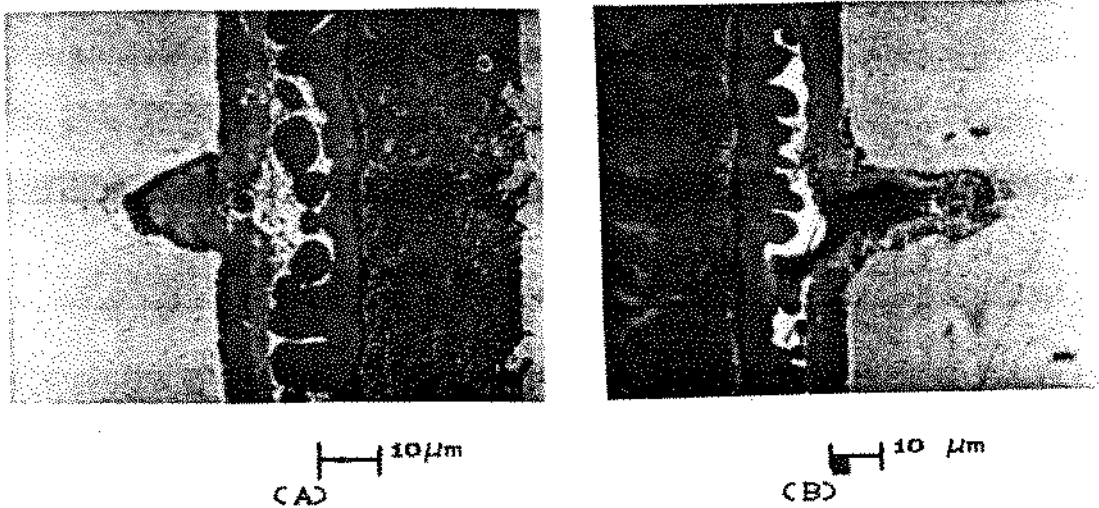


Fig. 3.14 - Efeito da Rugosidade Superficial:

Se por um lado a rugosidade superficial não traz maiores consequências a junta, a planicidade da superfície é importante na soldagem de peças com grande rigidez, de forma a assegurar um bom contato entre as superfícies<sup>[11,42]</sup>. Este fato torna-se mais crítico nos processos de Brasagem e de Difusão com Interface Líquida onde a pressão aplicada na junta é inexistente ou muito baixa (1-3 atm<sup>[11]</sup>). A Fig. 3.15 mostra um exemplo típico de falha provocada por falta de contato entre os corpos de prova correspondentes ao processo de Difusão com Interface Líquida:

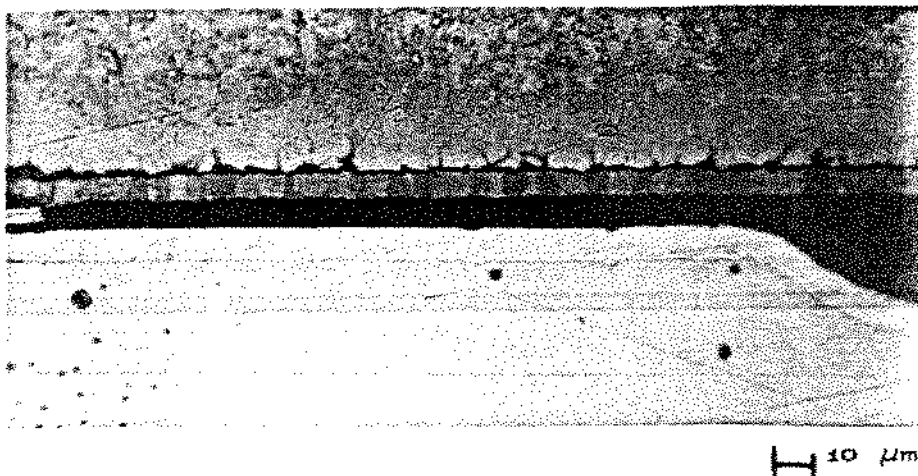


Fig. 3.15 - Falha por Falta de Contato entre as Superfícies:

### 3.5.2 - PROCESSO DE LIMPEZA:

A necessidade de se obter superfícies limpas, isentas de óxidos e contaminantes orgânicos, é fundamental para a obtenção de juntas de alta qualidade. A presença de contaminantes afeta grandemente os fenômenos envolvidos no processo, tais como o molhamento e difusão na interface da junta, podendo levar ao aparecimento de falhas, poros, inclusões de contaminantes, etc. As propriedades da junta nestes casos são prejudicadas e em casos extremos não há a formação de qualquer junta<sup>[15, 19]</sup>.

Superfícies metálicas idealmente limpas expostas ao ar atmosférico, no entanto, podem existir somente por um período de tempo muito curto (uma pequena fração de segundo), logo após a fratura ou imediatamente após a sua usinagem. Com a exposição desta superfície ao ar atmosférico, esta adquire instantaneamente um filme de óxidos, sobre a qual são acrescidas camadas de água, graxa, óleo, pó e gases absorvidos, vindo a constituir o que se denomina de uma superfície real<sup>[20]</sup> a qual é mostrada na Fig. 3.16:

- A: Metal
- B: Camada de Óxidos
- C: Ions de Oxigênio e Moléculas de Gases
- D: Camada de Água
- E: Camada de Graxa e Óleo
- F: Partículas de Pó

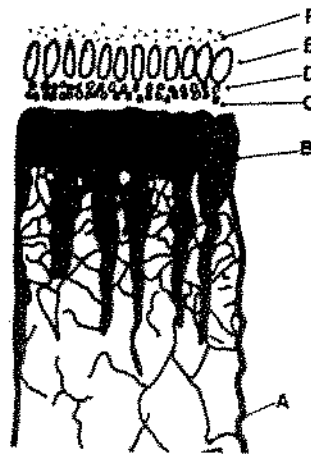


Fig. 3.16 - Superfície Real com Camadas de Contaminação<sup>[20]</sup>;

A camada próxima ao metal de base é necessariamente um filme de óxidos, que se adapta perfeitamente a estrutura cristalina do metal, podendo a sua espessura atingir algumas dezenas de angstroms. Porém, além de óxidos, a superfície do metal é sempre recoberta com graxa, pó, vapor de água e moléculas de gás, sendo que a camada de graxa se apresenta fortemente aderida a camada de óxidos<sup>(12)</sup>.

Os processos utilizados para a limpeza das superfícies podem ser divididos em duas categorias: Químico e Mecânico. Porém o processo químico é o mais efetivo e amplamente utilizado na preparação de superfícies a serem submetidas ao processo de Brasagem e Difusão com Interface Líquida à vácuo<sup>(12,15)</sup>. O processo pode ser dividido basicamente em duas etapas: desengraxe por solventes e decapagem ácida.

#### 3.5.2.1 - DESENGRAXE POR SOLVENTES:

O desengraxe por solventes é um dos meios mais efetivos para a remoção de graxa, óleo, pó e partículas de metal soltas na superfície do metal. A seleção do reagente químico a ser utilizado depende da natureza dos contaminantes e das condições superficiais, sendo o tricloro-etileno e o trisódio-fosfato os reagentes mais utilizados<sup>(15)</sup>. Porém, independentemente do tipo de solvente utilizado é indispensável a eliminação de quaisquer resíduos destes reagentes da superfície de maneira a prevenir a formação de outros filmes igualmente indesejáveis e danosos. Para isso são utilizados sucessivamente banhos de acetona e metanol, que irão reduzir a presença do agente desengraxante à níveis mínimos, devendo então a superfície passar por uma secagem através de ar quente. Contudo, devido a forte ligação entre as moléculas de graxa e de óxido, mesmo um processo de limpeza muito cuidadoso, não elimina completamente a contaminação, deixando ainda uma camada de 10 a 100 moléculas de espessura<sup>(12,15)</sup>.

A excitação do banho de solvente através de ultrassom vem sendo utilizada sistematicamente, aumentando o grau de limpeza e trazendo melhorias significativas nas propriedades das juntas, principalmente nos processos de difusão<sup>[8]</sup>.

### 3.5.2.2 - DECAPAGEM ÁCIDA:

O processo de decapagem representa uma ferramenta poderosa na remoção da camada de óxidos, sendo a mesma responsável pela espessura final do filme de óxidos antes de operação de soldagem. De acordo com o que foi descrito no Cap. 3.2.3, correspondente ao Processo de Dissociação de Camada de Óxidos, a Decapagem Ácida deve fornecer uma superfície com um filme de óxidos o mais fino possível de forma a diminuir o tempo de formação da junta e o teor de oxigênio na região da solda<sup>[9]</sup>.

O ideal é que o agente decapante remova a camada de óxidos sem atacar o metal de base. A decapagem deve ser preferencialmente realizada imediatamente após o degrease por solventes, consistindo esta basicamente na imersão das peças na solução ácida por tempo determinado, necessário para a remoção da camada de óxidos, após o qual a superfície passa por uma operação de passivação para neutralizar o efeito ácido do banho, seguido por uma secagem com ar quente para a eliminação de vapores de água. Como todos os metais se oxidam instantaneamente quando expostos ao ar atmosférico<sup>[9]</sup>, podemos dizer que após a decapagem a superfície sempre irá apresentar uma camada de óxidos da ordem de 10 nm<sup>[12]</sup>.

O tipo de reagente decapante depende obviamente do metal a ser desoxidado, porém para um mesmo metal, diferentes reagentes proporcionam grandes variações nas propriedades finais da junta<sup>[12,28]</sup>. No caso do titânio pesquisadores<sup>[28]</sup> tem procurado alternativas para as tradicionais soluções contendo HF e HNO<sub>3</sub> que além de serem perigosas, atacam o metal de base, podendo cusar corrosão, além de provocarem um excessivo carregamento de hidrogênio na superfície. O uso de novas soluções a base de ácido nitrilometil fosfórico e ácido oxietilideno fosfórico, permitem a remoção da camada de óxidos sem atacar o metal base e a concentração de hidrogênio na superfície é aumentada levemente porém dentro dos níveis admissíveis para o caso do titânio<sup>[28]</sup>.

O Processo de soldagem deve ser realizado logo após terminado o processo de limpeza, sob pena de recontaminação das peças. Caso contrário, é imperativo um sistema de armazenagem e manuseio adequado.

### 3.6 - LIMPEZA E PROTEÇÃO DE METAIS EM ALTO VÁCUO:

A atmosfera de soldagem cumpre um papel fundamental no processo de formação da junta. Esta deve cumprir a dupla função de remover qualquer contaminação remanescente da superfície e prevenir a sua recontaminação, como por exemplo pela oxidação. Os metais de base envolvidos neste trabalho (Titânio e Aço Inox 304L), em função da alta estabilidade dos óxidos formados e da alta suscetibilidade à presença de gases atmosféricos, como mostrado no Cap. 3.3, estes requerem níveis de proteção somente atingidos por atmosfera de proteção de alto vácuo.



O grau de proteção de uma atmosfera pode ser medido através da quantidade de gases atmosféricos residuais presentes na câmara de soldagem. Sendo assim o vácuo proporciona de longe melhores condições de proteção em comparação com outras atmosferas de proteção comumente utilizadas, podendo-se citar que uma junta realizada em um nível de vácuo de  $10^{-4}$  torr possui melhores propriedades mecânicas que uma outra realizada em atmosfera de proteção de argônio ultra puro com 0,003% O<sub>2</sub> e 0,03% N<sub>2</sub><sup>(13)</sup>. Porém as pressões usuais para o processo de soldagem em alto vácuo são muito menores que  $10^{-4}$  torr, variando normalmente entre  $10^{-3}$  e  $10^{-6}$  torr, fornecendo assim uma proteção ainda maior<sup>(14)</sup>.

A determinação dos níveis de vácuo para os quais não ocorrerá nenhuma oxidação, dependem obviamente dos materiais envolvidos, no entanto estes níveis até o momento sómente podem ser determinados experimentalmente<sup>(15)</sup>. Porém uma vez formados os óxidos apresentam uma bem definida curva de estabilidade sólido-vapor em função da temperatura e do nível de vácuo, que é mostrado na Fig. 3.17<sup>(15)</sup>.

De acordo com o diagrama mostrado na Fig. 3.17 os óxidos de prata, níquel, ferro, cobre e cromo são facilmente eliminados por sublimação, nas condições usuais de soldagem, que compreendem temperaturas entre 800 e 900°C e nível de vácuo de  $10^{-3}$  torr. Os óxidos de titânio por outro lado são muito estáveis, sendo as condições de soldagem acima descritas insuficientes para promover a sublimação destes óxidos. Menos ainda estes níveis de vácuo são suficientes para se evitar a oxidação destes metais<sup>(16)</sup>, nestas temperaturas. Apesar disto excelentes junções são realizadas nesta faixa de vácuo para o titânio, sugerindo que outros fenômenos atuam na remoção da camada de óxidos, principalmente a dissociação e difusão dos mesmos no metal de base, como mostrado no Cap. 3.2.3.

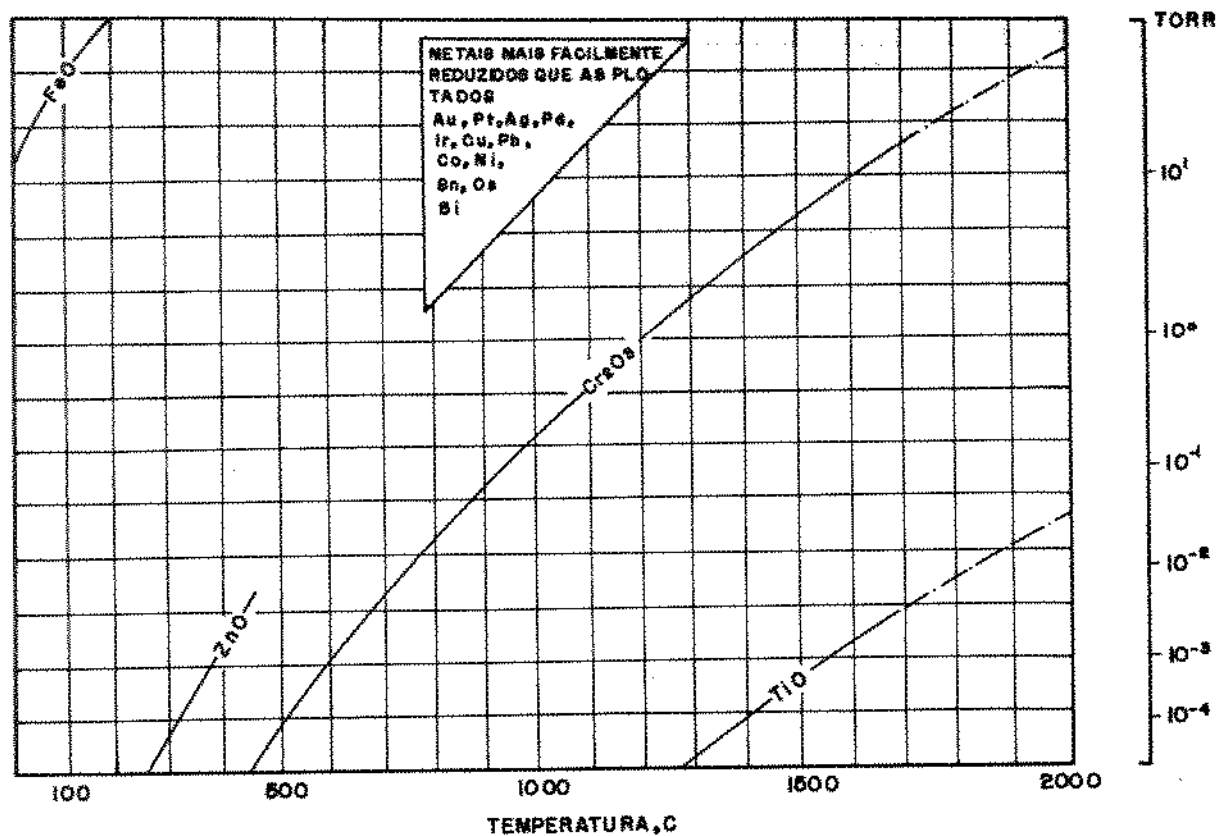


Fig. 3.17 - Diagrama Sólido-Vapor para Óxidos<sup>[15]</sup>;

A atmosfera de vácuo, como que foi visto anteriormente atua ativamente no processo de eliminação de óxidos e contaminantes. No entanto diferentes sistemas de vácuo produzem diferentes tipos de atmosfera<sup>[21]</sup>. No caso de soldagem à vácuo de materiais reativos como o titânio, onde a atmosfera de proteção seja obtida através de bomba de vácuo do tipo difusora, a superfície do titânio será recoberta com um filme de hidrocarbonetos, proveniente da reação entre o vapor de óleo da bomba e a superfície do titânio<sup>[21]</sup>. A dissociação destes hidrocarbonetos trazem consequências danosas às propriedades da junta, principalmente a ocorrência de poros como descrito no Cap. 3.3.1. Uma solução para este problema é a adoção de bombas de vácuo que não utilizem óleo como elemento de bombeamento, como por exemplo as bombas turbomoleculares, cuja atmosfera possui uma quantidade de vapor de óleo muito menor que no caso da bomba difusora<sup>[21]</sup>.

O aquecimento de metais em alto vácuo ( $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  torr) promove um processo de degaseificação deste metal, o que não só reduz a concentração de gases na região de soldagem a níveis baixíssimos, como também promove uma redução de sua concentração na estrutura cristalina do material<sup>[9]</sup>. O processo consiste na remoção dos átomos de gás das camadas interiores do material e depois para a atmosfera. De fato a degaseificação promove o fechamento de microtrincas a altas temperaturas, fator substancialmente responsável pela alta resistência e ductibilidade de juntas soldadas por Brasagem e Difusão à vácuo<sup>[9,15]</sup>.

### 3.7 - TEMPO E TEMPERATURA:

A temperatura é o parâmetro mais influenciável no processo Brasagem e de Difusão com Interface Líquida<sup>[2]</sup>, uma vez que a mesma controla todos os fenômenos envolvidos na formação da junta, tais como o molhamento<sup>[15]</sup>, a taxa de difusão na junta<sup>[2,3,12]</sup>, a taxa de remoção de contaminantes<sup>[25,30]</sup> e conseqüentemente controla a taxa de eliminação das falhas na junta. Outro fator importante quando se trabalha com junta dissimilar, é que a temperatura controla o tempo acima do qual se iniciará a formação de compostos intermetálicos<sup>[23,30]</sup>, como descrito no Cap. 3.2.2.

No caso de se utilizar a liga eutética prata-cobre como metal de adição, a temperatura de soldagem recomendada é de 55 a 110 °C superior a temperatura de fusão da liga eutética (783°C)<sup>[15]</sup>. A temperatura de 815°C por outro lado é citada para esta liga como um limite mínimo para a qual o processo de difusão na interface passa a ser significativo<sup>[29]</sup>.

O tempo necessário para se obter uma junta de boa qualidade depende igualmente de todos os mecanismos acima citados, os quais são controlados pela temperatura. Portanto o tempo não é um parâmetro independente<sup>[2,21]</sup>.

A escolha da temperatura e do tempo de soldagem deve ser realizada a partir do completo entendimento das interações entre os elementos envolvidos na junta, devendo-se adotar os menores valores para o tempo e a temperatura de soldagem, de forma que estes sejam consistentes com uma boa qualidade da junta<sup>[15]</sup>. Este procedimento visa principalmente:

- Minimizar efeitos do calor no metal base
- Manter nível de interações entre metal de adição e metal base dentro dos limites desejados
- aumentar a vida dos dispositivos e equipamentos

### 3.7.1 - TAXA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO:

A taxa de aquecimento admissível para a maioria dos materiais é da ordem de 50°C/min, porém esta taxa de aquecimento dificilmente é atingida em fornos de vácuo comumente utilizados para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida. A taxa de resfriamento, a fim de minimizar o efeito do calor, deve ser acelerada na medida em que o equipamento e os materiais permitirem<sup>[15]</sup>.

## CAPITULO 4:

### TECNICAS EXPERIMENTAIS:

O trabalho experimental realizado, se baseia no estudo comparativo da influência do tempo de soldagem para dois tipos de juntas distintas, correspondentes aos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida. A junta a ser obtida corresponde a uma junta dissimilar entre titânio puro e aço inox 304L, utilizando como metal de adição prata e cobre. Todos os demais parâmetros do processo, como temperatura de soldagem, nível de vácuo e processo de preparação e limpeza superficial foram mantidos constantes. Para a realização do mesmo foi necessário a confecção de vários dispositivos, incluindo a montagem de um forno de vácuo.

#### 4.1 MONTAGEM DO FORNO DE VÁCUO:

O forno é um elemento crítico na obtenção de juntas soldadas em vácuo, devendo este possuir as seguintes características:

- Espaço interno suficiente para acomodar os corpos de prova
- zona de soldagem com baixo gradiente térmico ao longo de toda a região de soldagem.
- Estanqueidade da câmara.
- Permitir adequado acesso de sensores de temperatura e de vácuo.

O forno de vácuo montado para a realização das experiências é mostrado na Fig. 4.1:

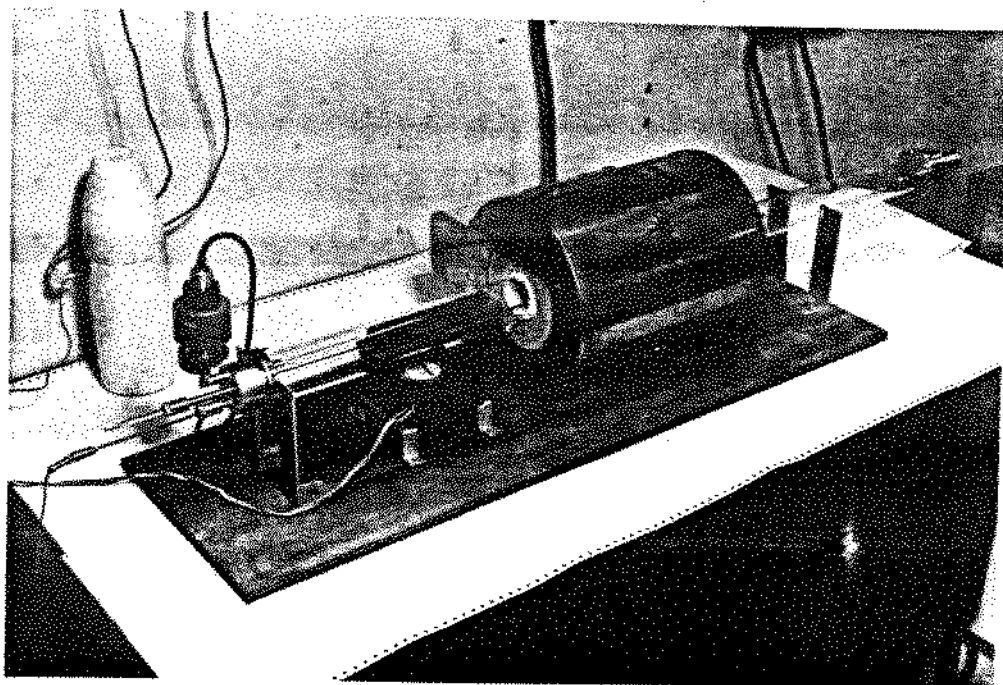


Fig. 4.1 - Vista Geral do Forno.

100 mm

#### 4.1.1 - CAMARA DE VACUO:

A câmara de vácuo propriamente dita é constituída de um tubo de quartzo, que é vedado em suas extremidades através de um sistema de flanges e anéis de borracha (o'ring). O quartzo apresenta um baixíssimo coeficiente de condução de calor, responsável por um severo gradiente de temperatura ao longo do tubo, passando por temperaturas da ordem de  $1200^{\circ}\text{C}$  na região de aquecimento do forno e decaindo rapidamente a medida que se afasta desta região. Esta característica do quartzo permite que se dispense qualquer refrigeração das flanges, desde que as mesmas se situem distantes o bastante da unidade de aquecimento da câmara como pode ser observado no esquema do forno de vácuo mostrado na Fig. 4.2.

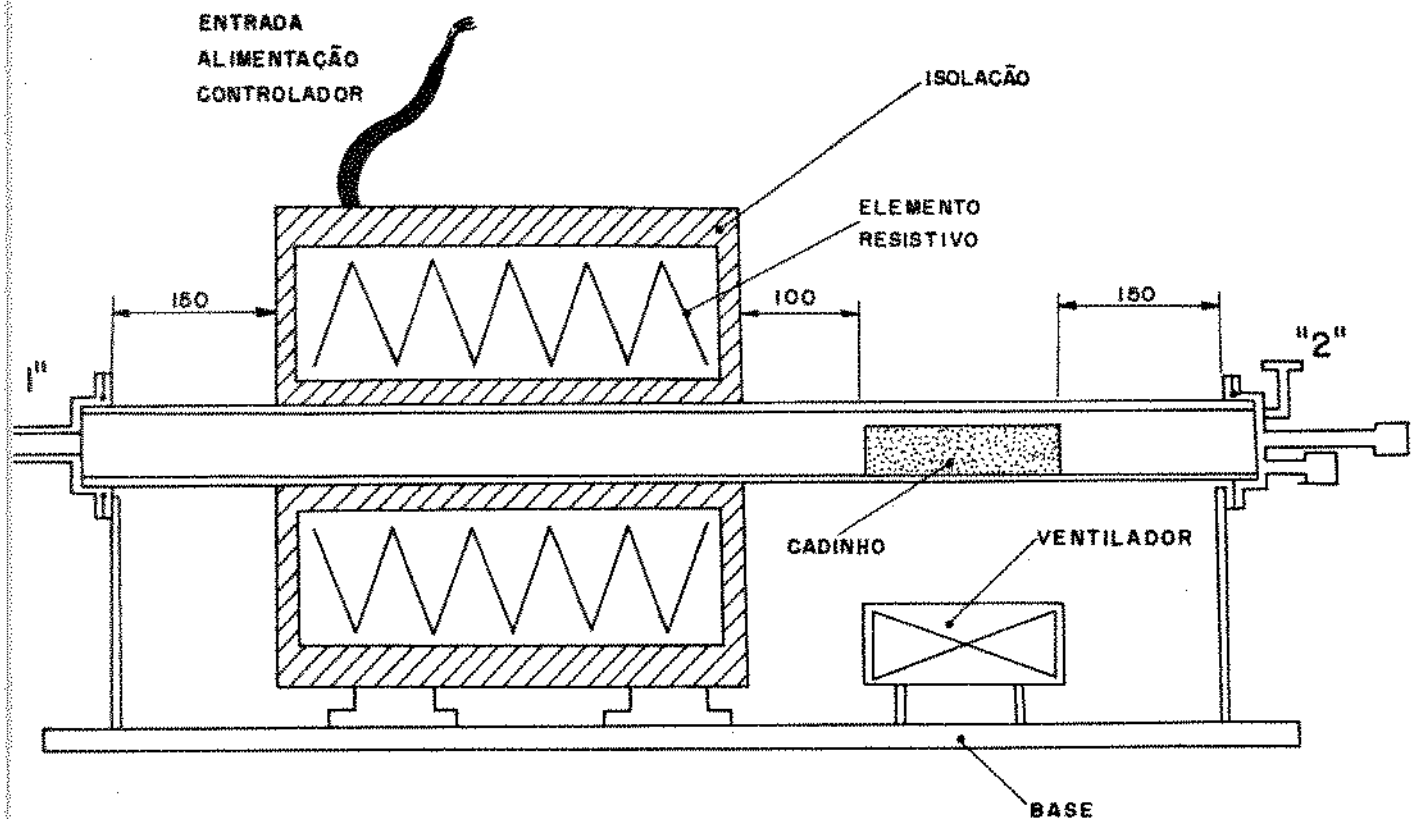


Fig. - 4.2 - Esquema do Forno:

Outro fator importante mostrado na Fig. 4.2 é que o comprimento do tubo permite que o resfriamento do conjunto cadinho+peças após a soldagem seja realizado fora da unidade de aquecimento. O ventilador posicionado na região de resfriamento do cadinho como mostra a Fig. 4.2 tem a finalidade de acelerar o processo de resfriamento do cadinho.

A ligação com o sistema de vácuo é realizada através da extremidade "1", mostrada na Fig. 4.2, por meio de mangueira flexível. A extremidade "2", mostrada em detalhes na Fig. 4.3, cumpre um número maior de funções, a saber: fornecimento acesso para conexão de sensor de vácuo e de temperatura e permitir movimentação do cadinho durante o processo de soldagem, através da haste posicionadora de quartzo, de forma a remove-lo da região de aquecimento, após atingido o tempo de soldagem, para a realização do resfriamento na posição onde está o ventilador.

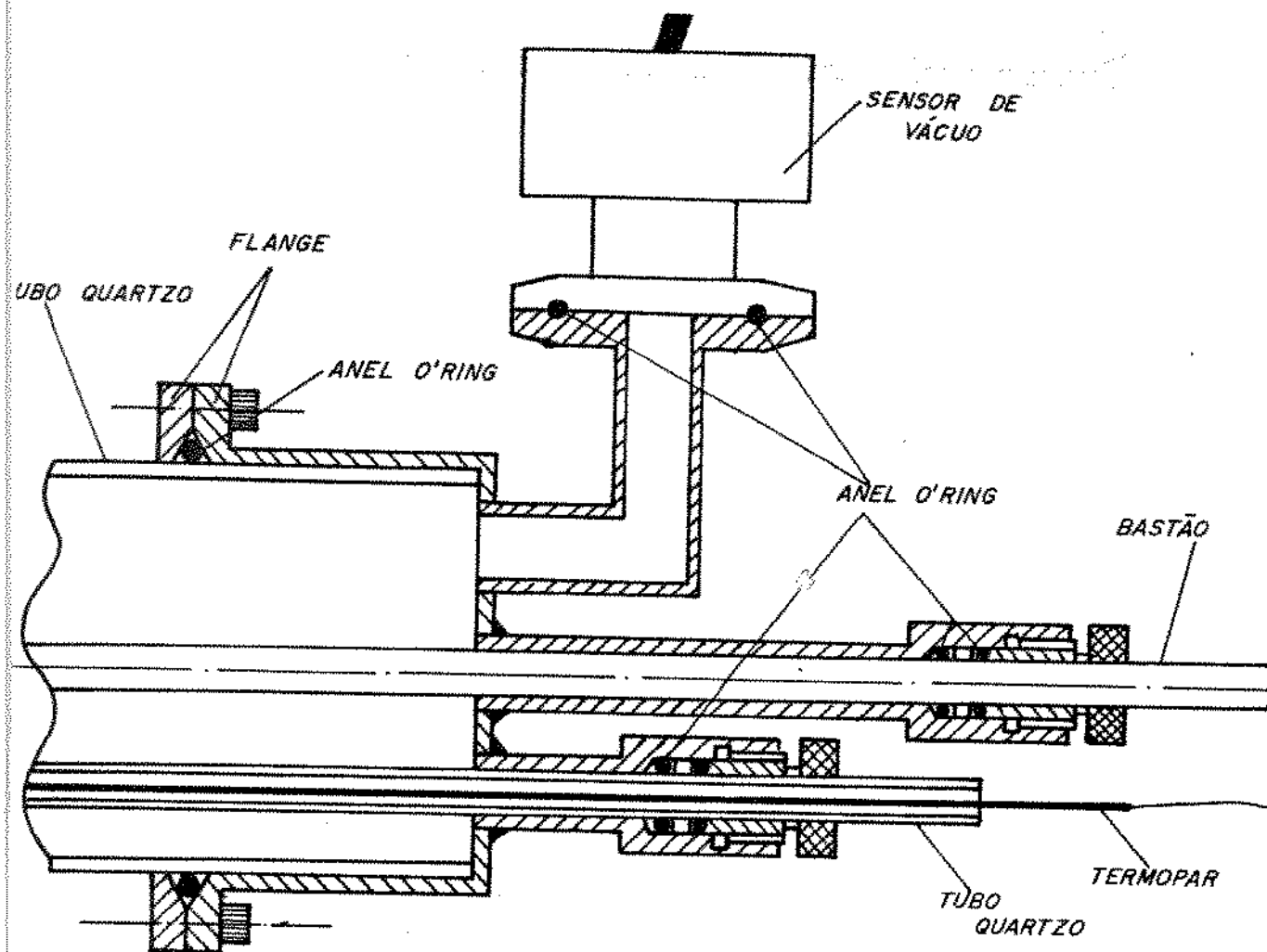


Fig. 4.3 - Extremidade "2" do Forno.

O posicionamento do sensor de alto vácuo tipo "Penning" na extremidade "2" do forno conforme mostrado na fig. 4.3 teve a finalidade de fornecer uma medida da pressão real na câmara de soldagem a que estão sujeitos os corpos de prova durante a operação de soldagem.



O sensor de temperatura tipo termopar, mostrado na Fig. 4.3, é introduzido dentro de um tubo de quartzo fixo, sendo o mesmo aberto em uma extremidade e fechado na outra que é interna a câmara de vácuo. Isto permite total liberdade no posicionamento do sensor de temperatura. O tubo de quartzo atravessa livremente o cadinho de grafite através de um furo no interior do mesmo, de forma que o tubo entre em contato com os corpos de prova a serem soldados, permitindo uma medida mais precisa da temperatura real dos mesmos, como mostrado na Fig. 4.4:

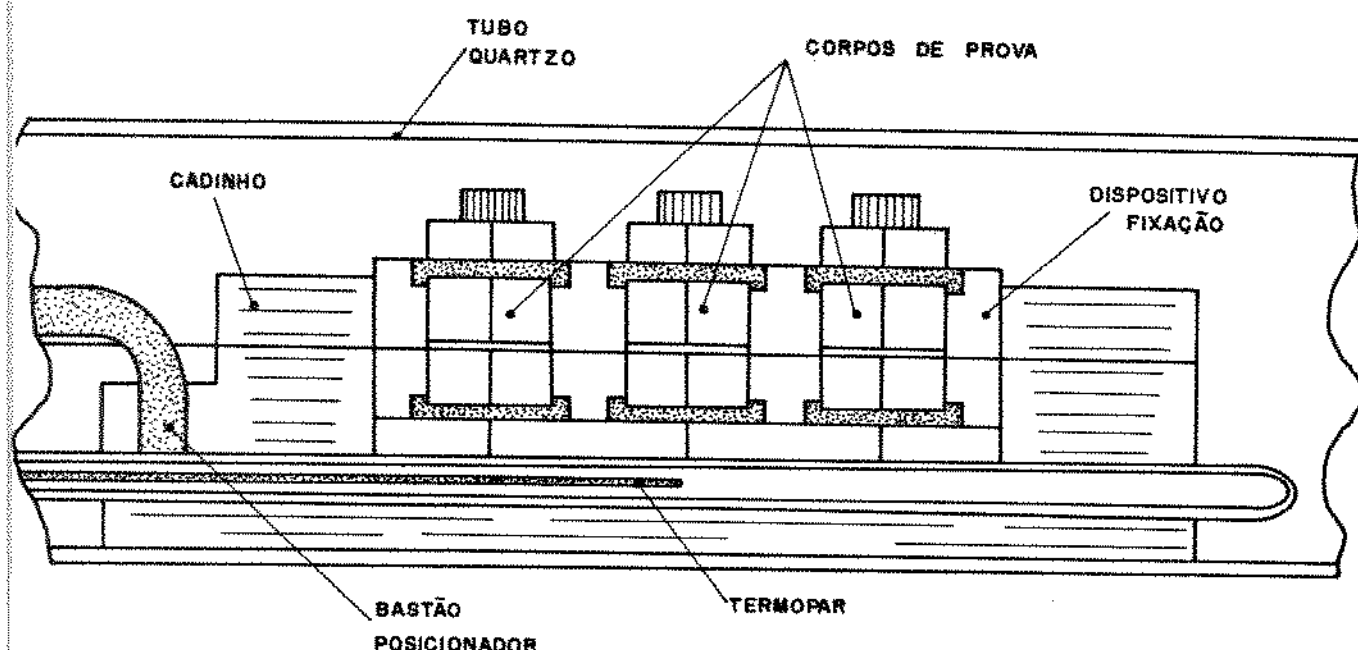


Fig 4.4 - Esquema da Parte Interna do Forno.

O cadinho de grafite, mostrado na Fig. 4.4, tem a finalidade de fornecer um sustentáculo para os corpos de prova, além de representar uma massa térmica grande o bastante para promover a homogeneização da temperatura ao longo da região de aquecimento. O grafite destinado a este tipo de aplicação deve ser de alta pureza, baixa porosidade e baixa taxa de gases dissolvidos na sua estrutura.

A fim de remover qualquer impureza residual do grafite este foi tratado em um banho com "água régia" (3 partes de ácido clorídrico + 1 parte de ácido nítrico) por 24 horas, após o qual este é lavado em água deionizada e colocado em uma estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida é realizada uma degaseificação do cadinho através de um choque térmico, provocado pelo seu aquecimento a temperatura de 500°C, seguido de um brusco resfriamento em água deionizada a temperatura ambiente. Com isso o cadinho apresentará baixo índice de degaseificação durante o ciclo de soldagem, além de não introduzir nenhum elemento contaminante na atmosfera de soldagem.

#### 4.1.2 SISTEMA DE MEDIÇÃO E CONTROLE DE TEMPERATURA:

O sistema de medição e controle da temperatura, como o próprio nome menciona, tem a finalidade de controlar a temperatura do sistema de maneira que a junta a ser soldada, seja submetida às mesmas condições de temperatura especificadas para o processo.

A unidade de aquecimento, mostrada na Fig. 4.2, consiste em uma unidade de aquecimento padrão de laboratório, utilizada para aquecer câmaras cilíndricas introduzidas em seu interior através de um furo central, até uma temperatura máxima de 1150°C. Com isso adotou-se um sensor de temperatura tipo "k", cuja faixa de operação (0-1200 °C  $\pm$  0,75%), atende perfeitamente as exigências de temperatura deste trabalho (0-900°C).

O esquema do sistema de medição e controle da temperatura é mostrado na Fig. 4.5:

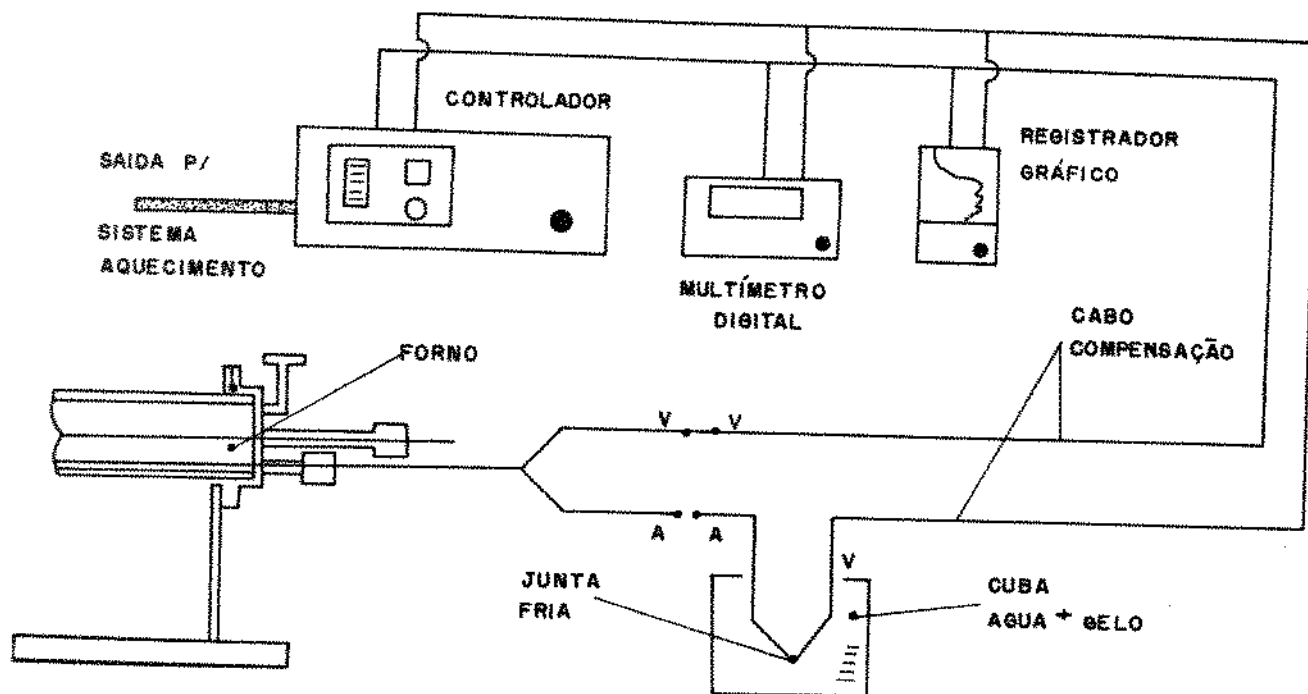


Fig. 4.5- Esquema do Sistema de Controle de Temperatura.

O sistema de controle consiste em um controlador de temperatura proporcional com calibração para sensor tipo "K". Os outros elementos do sistema de controle consistem em um registrador gráfico e um multímetro digital. O primeiro é utilizado para fornecer as curvas de temperatura durante o ciclo de soldagem e o segundo fornece uma leitura da temperatura dos corpos de prova em milivolts, sendo que uma tabela correspondente a calibração do sensor tipo "K" é utilizada para a obtenção da temperatura em °C. Este aparelho passou por uma calibração precisa e foi utilizado como referência para a leitura da temperatura dos corpos de prova.

A figura 4.6 mostra os equipamentos utilizados no sistema de medição e controle da temperatura:

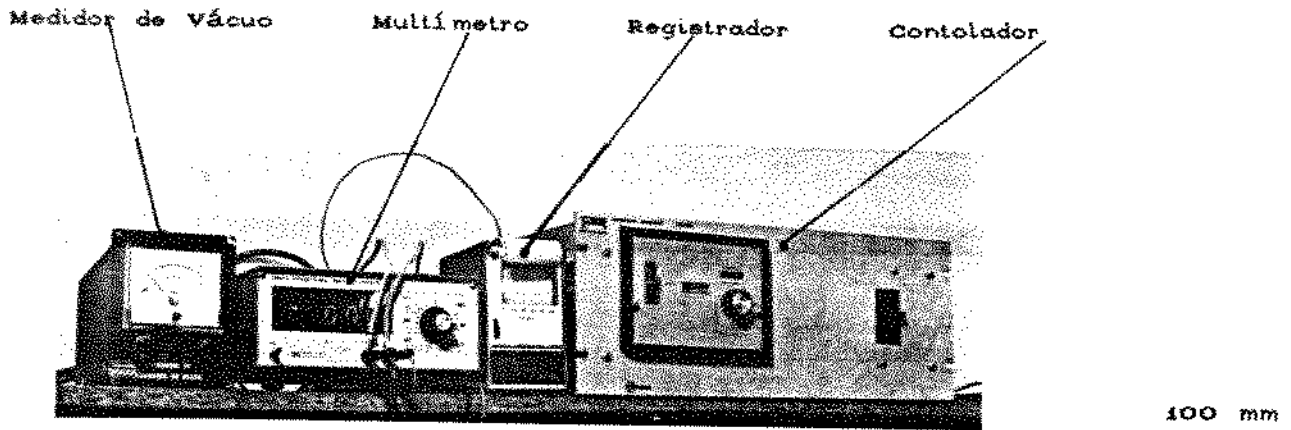


Fig. 4.6 - Instrumentação Utilizada no Sistema de Controle.

A curva característica de temperatura em função do tempo durante o ciclo de operação do forno é mostrada na Fig. 4.7, sendo a mesma obtida experimentalmente.

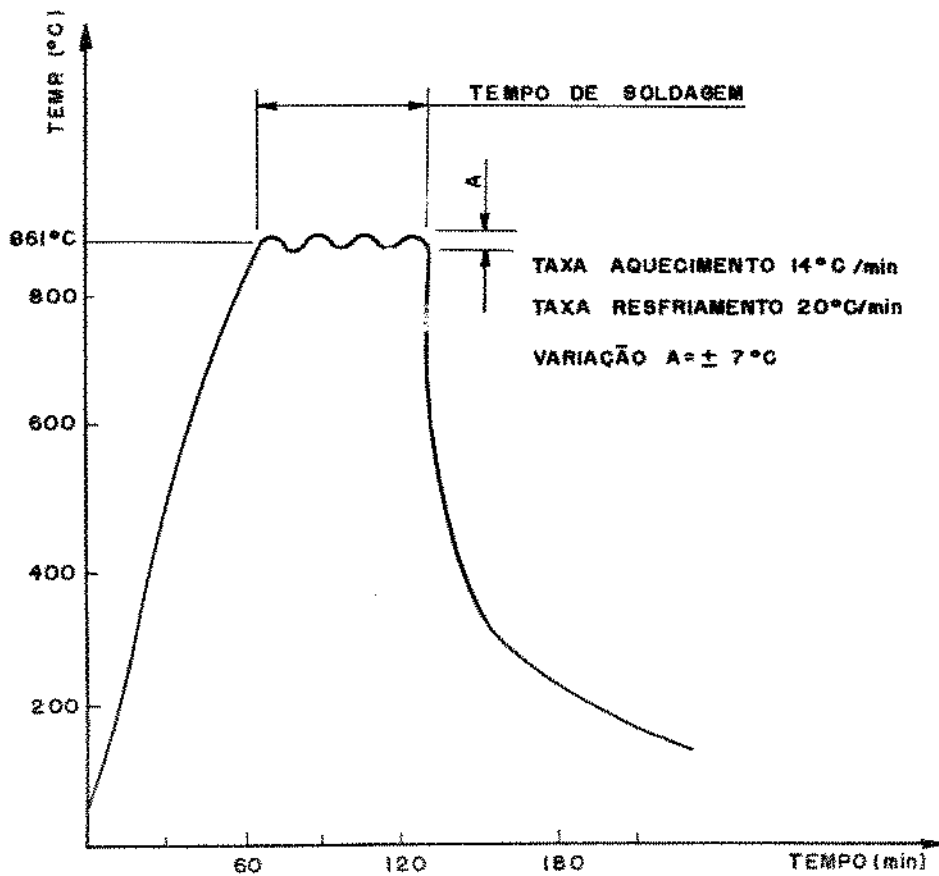


Fig. 4.7 - Curva Característica do Forno de Vácuo:

A curva característica do forno de vácuo mostrado na Fig. 4.7 apresenta os parâmetros principais do mesmo que correspondem a taxa de aquecimento de  $14.3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  e a taxa de resfriamento que é de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ . O termo "tempo de soldagem", a ser utilizado ao em todo este trabalho, é definido como o tempo permanência na temperatura de soldagem como indicado na Fig. 4.7.

#### 4.1.3 - SISTEMA DE VÁCUO:

O bombeamento da câmara é realizado por um sistema de vácuo constituído por uma bomba difusora e uma bomba mecânica usada para fazer o pré-vácuo e o bombeamento lateral da difusora, sendo que o nível de vácuo máximo usual para este tipo de equipamento é de  $10^{-6}$  torr. Para minimizar a contaminação da câmara através de vapor de óleo proveniente da bomba difusora, é colocado na saída da bomba difusora uma armadilha de nitrogénio, como mostrado na Fig. 4.8. Esta armadilha ("Trap") consiste num recipiente refrigerado externamente por nitrogénio líquido e tem a função de condensar o vapor de óleo proveniente da bomba difusora que entra em contato com as suas paredes geladas, impedindo que estas contaminem a câmara de vácuo mais adiante.

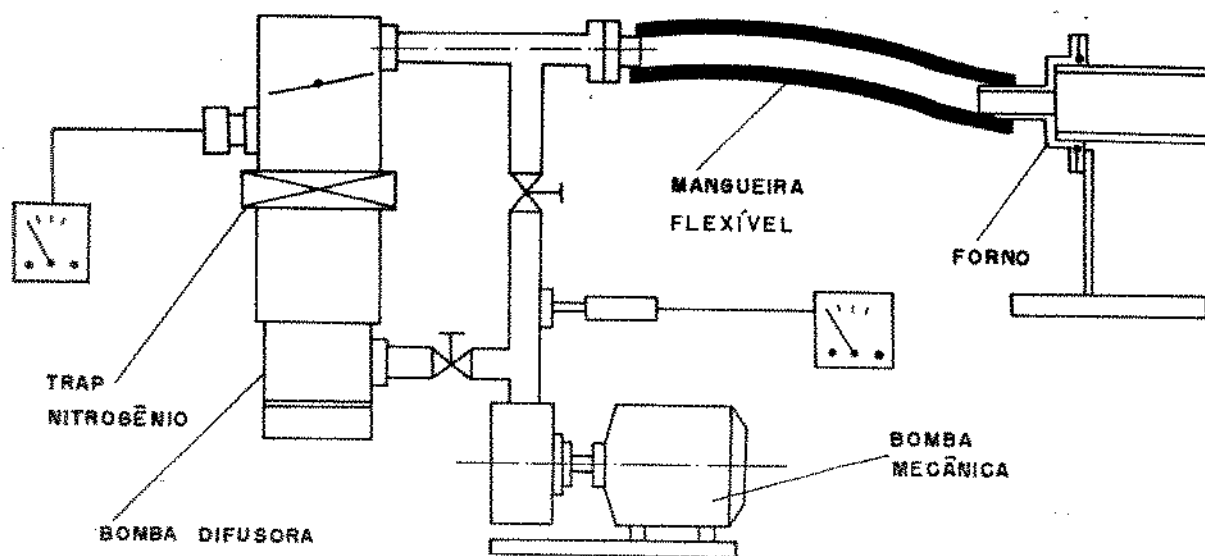


Fig. 4.8 - Esquema do Sistema de Bombeamento

A Fig. 4.9 mostra uma fotografia do sistema de bombeamento utilizado:

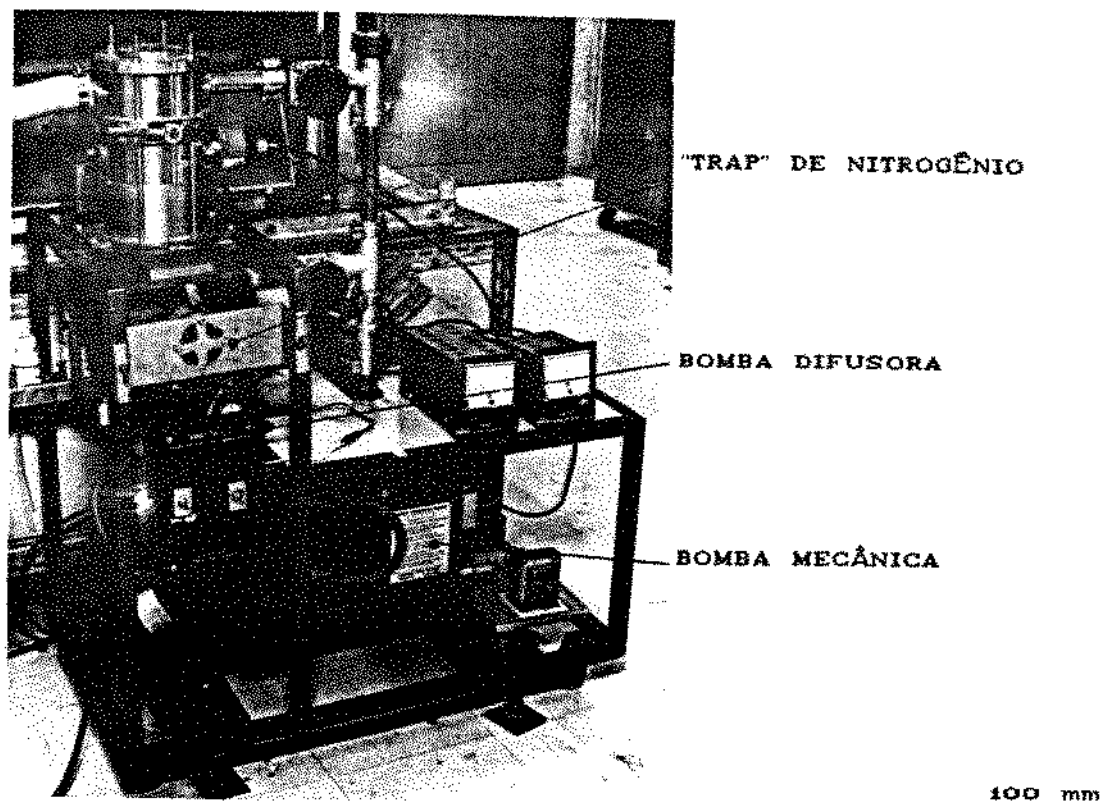


Fig. 4.9 - Sistema de Vácuo.

#### 4.2 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA:

As dimensões dos corpos de prova a serem utilizadas neste trabalho são mostradas na Fig. 4.10:

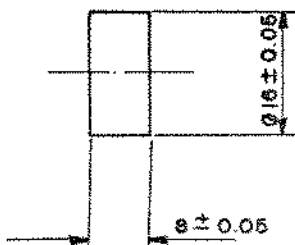


Fig. 4.10 - Corpo de Prova.

#### 4.2.1 - USINAGEM DOS CORPOS DE PROVA:

A concepção de corpo de prova mostrada na Fig. 4.10, devido a sua alta rigidez, exige um processo de usinagem cuidadoso de maneira a garantir uma planicidade e rugosidade, suficientes para proporcionar um bom contato entre as faces a serem soldadas. Com isso os corpos de prova são inicialmente usinados através de operações de torneamento nas dimensões mostradas na Fig. 4.10. Após o torneamento os corpos de prova passam por um processo de lixamento constituído das seguintes etapas:

- Lixamento em lixadeira plana manual, utilizando lixa de carbeto de silício de grana 400. Esta operação visa retirar pequena rebarbas remanescentes e principalmente remover as saliências existentes no centro de peças usinadas por torneamento.
- Lixamento manual em lixadeira giratória, utilizando lixa de carbeto de silício de grana 600.

Terminado o lixamento foi realizado um teste visual para se certificar da planicidade das superfícies a serem soldadas. As peças eram examinadas duas a duas, colocando-as face a face contra uma fonte de luz, e para serem aprovadas não deveriam apresentar nenhuma fresta visível.

#### 4.2.2 - CONCEPÇÃO DAS JUNTAS ADOTADAS:

Foram adotados dois tipos de concepção de junta correspondendo aos processos de Brasagem e de Difusão com Interface Líquida. A Fig. 4.11 mostra um esquema das juntas adotadas para o processo de Difusão com Interface Líquida, onde são depositados filmes de 10  $\mu\text{m}$  de espessura de prata e cobre sobre o titânio e o aço inox respectivamente.

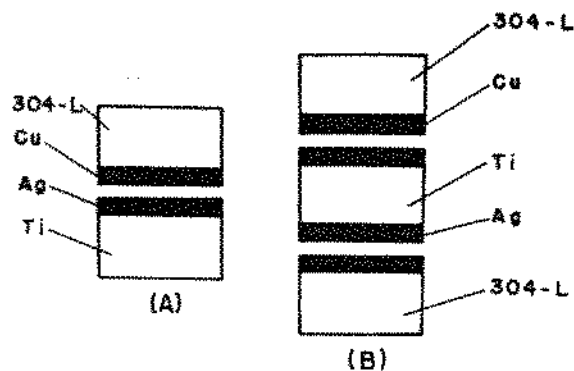


Fig. 4.11 - Juntas p/ Processo Difusão c/ Interface Líquida:

Os dois tipos de elementos soldados mostrados na Fig. 4.11.a e 4.11.b correspondem ao modelo adotado para os testes metalográficos e ao modelo destinado aos testes de cisalhamento respectivamente.

A Fig. 4.12 mostra o esquema das juntas preparadas para o processo de Brasagem, onde é depositado um filme de 20  $\mu\text{m}$  da liga eutética (72%Ag-28% Cu) sobre o titânio, não sendo depositado nenhum material sobre o aço inox 304L. As figuras 4.12.a e 4.12.b correspondem aos modelos destinados aos exames metalográficos e de cisalhamento respectivamente.

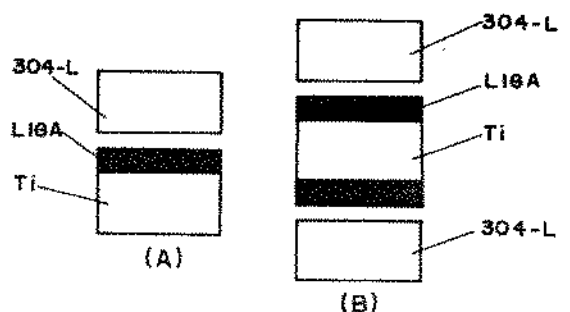


Fig. 4.12 - Juntas p/ Processo Brasagem:



#### 4.2.3 - PROCESSO DE LIMPEZA QUÍMICA:

Durante a execução das operações de preparação e de soldagem é fundamental a adoção de ambiente limpo, que ofereça boas condições de trabalho, sem o perigo de uma recontaminação dos corpos de prova, seja por partículas suspensas no ar atmosférico ou por manuseio inadequado das mesmas. A utilização de uma capela para a realização das operações do processo é importante para a eliminação dos gases tóxicos emitidos tanto pelos solventes como pelos ácidos. Estes reagentes exigem ainda o uso constante de luvas de borracha durante o manuseio dos mesmos, em função do perigo que representam ao corpo humano. Após o processo de limpeza as peças devem somente ser manuseadas através de luvas de algodão ou de nylon. Para minimizar o risco de recontaminação, o processo de limpeza é realizado sempre imediatamente antes do processo de deposição dos filmes de metal de adição e assim sucessivamente para todas as operações de preparação até a operação de soldagem.

O processo de limpeza químico foi dividido em duas etapas principais a saber: desengraxe por solventes e decapagem ácida:

##### 4.2.3.1 - DESENGRAXE POR SOLVENTES:

O processo de desengraxe utilizado é descrito abaixo<sup>[40]</sup>, sendo este adotado para todos os materiais envolvidos no trabalho. Todos os banhos de imersão utilizados nesta fase do processo são excitados por ultrassom.

- 1- Imersão em 2 trocas de tricloroetileno P.A. por 5 min. cada
- 2- Imersão em acetona P.A. por 5 min.
- 3- Imersão em metanol P.A. por 5 min.
- 4- Secagem em ar quente.

#### 4.2.3.2 - DECAPAGEM ÁCIDA:

O processo de decapagem ácida é utilizado somente para titânio e o aço inox 304L, sendo que os metais de adição não passam por este processo uma vez que os seus óxidos são facilmente removidos em atmosfera de vácuo, como descrito no Cap. 3.5. Por questões de disponibilidade foram adotados as soluções tradicionais a base de ácido fluorídrico e ácido nítrico<sup>(40)</sup>, tanto para o titânio como para o aço inox.

Processo de decapagem do titânio:

Solução Decapante:

73% Água Deionizada  
2% HF (50%)  
25% H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (69%)

- 1- Imersão na solução decapante por 1 min. a 50°C
- 2- Imersão em 2 trocas de água deionizada excitada por ultrassom por 3 min.
- 3- Imersão em metanol P.A. excitado por ultrassom por 3 min.
- 4- Secar em ar quente.

Processo de decapagem do Aço Inox 304L:

Solução Decapante:

50% Água Deionizada  
30% HF (50%)  
20% H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (69%)

- 1- Imersão na solução decapante por 5 min. a 50°C
- 2- Imersão em 2 trocas de água deionizada excitada por ultrassom por 3 min.
- 3- Imersão em metanol P.A. excitado por ultrassom por 3 min.
- 4- Secar em ar quente.

#### 4.2.4 - PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DOS FILMES DE METAL DE ADIÇÃO:

Os filmes de metal de adição foram incorporados aos corpos de prova por evaporação térmica em vácuo. A Fig. 4.13 mostra um esquema da câmara de evaporação:

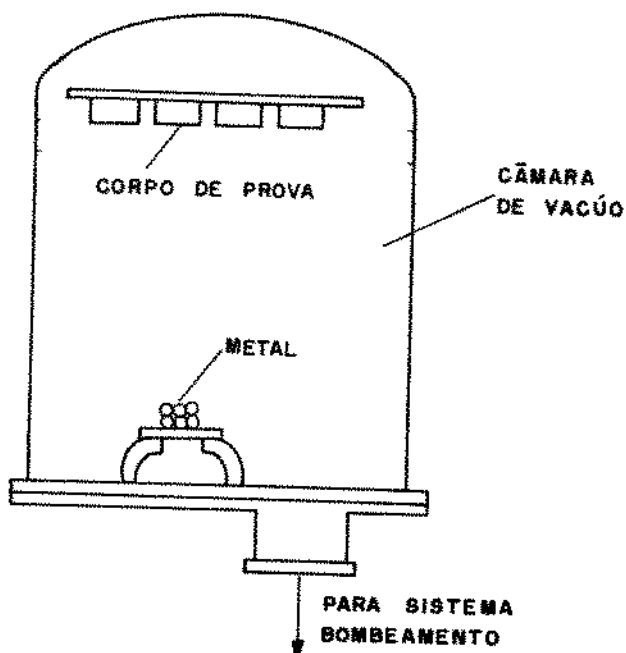


Fig. 4.13 - Esquema da Câmara de Evaporação.

O equipamento consiste de uma câmara de vácuo, cuja pressão de trabalho é de  $5 \times 10^{-6}$  torr. Esta é evacuada por meio de um sistema de bombeamento equipado com uma bomba difusora e outra mecânica para fazer o bombeamento inicial da câmara e o bombeamento lateral da bomba difusora. A câmara é equipada ainda com um sistema de limpeza iônica, também denominada "glow discharge". O seu funcionamento se baseia na aplicação de uma diferença de potencial (5 KV) entre um ânodo no interior da câmara e a carcaça da mesma que é aterrada. Ao se admitir um gás na câmara na pressão de  $5 \cdot 10^{-2}$  torr, a diferença de potencial ioniza o gás, adquirindo este uma coloração característica, acelerando os íons com uma grande energia, capaz de ao chocar com a superfície do substrato sublimar óxidos e remover a contaminação remanescente.

Esta forte ação limpadora é responsável pelo grande aumento na aderência do filme metálico. O metal de adição é colocado em um cadinho de tungstênio, como mostrado na Fig. 4.13, o qual é aquecido a 1200-1500°C pela passagem de uma corrente elétrica. Com o aquecimento dos metais de adição nestas temperaturas e devido a baixa pressão existente na câmara ( $5 \times 10^{-6}$  torr), a evaporação destes elementos se dá instantaneamente, de acordo com o diagrama de equilíbrio sólido-vapor mostrado na Fig. 3.11. Com a evaporação são emitidas moléculas de gases em todas as direções e os corpos de prova posicionados na parte superior da câmara, como mostrado na Fig. 4.13, irão receber um fluxo de vapor que irá se depositar em sua superfície formando um filme metálico.

As espessuras dos filmes envolvidas neste trabalho são excepcionalmente altas para o processo de evaporação térmica. Isto requer uma grande quantidade relativa de material de deposição e a sua colocação de uma só vez no cadinho gera variações na taxa de deposição, prejudicando seriamente a aderência do filme metálico. Com isso adotou-se um alimentador contínuo vibratório para que o fornecimento de metal de adição ao cadinho seja feito paulatinamente proporcionando uma taxa de deposição constante e um filme de boa aderência.

A determinação da massa de metal de adição necessária para fornecer um filme com as espessuras desejadas é realizada através de uma simplificação da fonte de evaporação para efeitos de cálculo, onde a mesma é considerada uma fonte pontual. Com isto podemos determinar a massa da seguinte maneira:

$$m = e \times \phi \times d^2 \times \gamma \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

onde:

$e$  = espessura do filme (cm)

$\phi$  = ângulo sólido em que se dá a evaporação

$d$  = distância da fonte ao substrato (cm)

$\gamma$  = densidade do material ( $\text{g/cm}^3$ )

A Fig. 4.14 mostra um esquema da disposição utilizada neste trabalho, no qual foi utilizado um cadinho plano, que evapora material em todas as direções acima do plano do mesmo, portanto num ângulo sólido de  $2\pi$ .

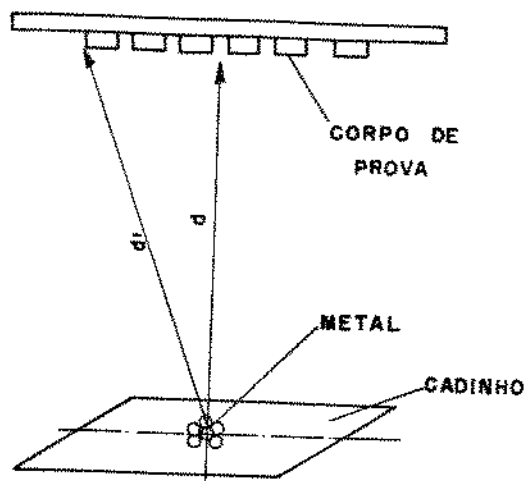


Fig. 4.14 - Esquema para Cálculo da Massa de Evaporação.

A espessura do filme varia obviamente em relação a posição radial do corpo de prova relativamente à fonte ( $d$  e  $d'$  na Fig. 4.14). Com isso os corpos de prova foram preparados em lotes de maneira que a variação das espessuras dos filmes não excedessem 10%. A tabela 4.1 mostra as massas necessárias para cada material de adição, obtidas através da Eq. 4.1 para as respectivas espessuras de filme:

Metal	$e$ ( $\mu\text{m}$ )	$\gamma$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$d$ (cm)	$m$ (g)
Ag	10	10,5	30	9,5
Cu	10	8,96	30	8,1
Liga	20	10,07	30	18,2

Tab. 4.1 - Massas para Evaporação:

As espessuras dos filmes foram medidas através da colocação na câmara de lâminas de vidro de espessura conhecida. Com isso a espessura do filme era obtida subtraindo a espessura da lâmina do valor total obtido após a evaporação. De posse dos valores reais da espessura dos filme foi possível se fazer uma calibração mais precisa da massa de metal a ser evaporado.

#### 4.2.4.1 - CONTAMINAÇÃO DURANTE O PROCESSO DE EVAPORAÇÃO:

Os corpos de prova de titânio apresentaram um filme de coloração azulada, localizado entre o titânio e o filme de prata, como mostrado na Fig. 4.15:

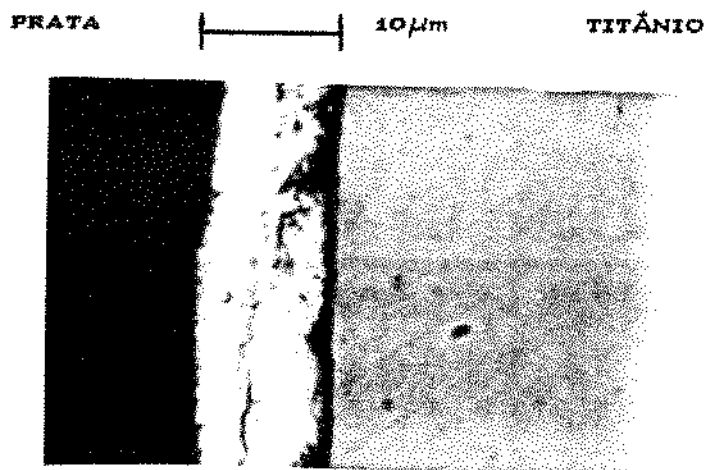


Fig. 4.15 - Filme de Prata sobre o Titânio.

Este filme azulado provém da operação de limpeza iônica ("Glow Discharge") e corresponde provavelmente a um filme de óxidos, proveniente do choque dos átomos de oxigênio na superfície do titânio. As primeiras evaporações foram realizadas utilizando o ar atmosférico como gás ionizante. Após a constatação da presença do filme de óxidos, fez-se um teste utilizando nitrogênio puro, detectando-se novamente a presença do filme. Evaporações realizadas sem a utilização do "Glow Discharge", não apresentaram o filme de óxidos, porém a aderência do filme de prata foi muito fraca, havendo descolamento do filme em todos os corpos de prova.

A presença desta contaminação no entanto, não impediu a realização da soldagem. Com isso adotou-se o gás nitrogênio de pureza comercial para a realização das operações de evaporação, mantendo assim o nível de contaminação constante para todos os corpos de prova. A evaporação dos filmes de cobre sobre o 304L não apresentaram problemas de contaminação ou de aderência. A Fig. 4.16 mostra uma vista do corpo de prova com o filme de cobre:

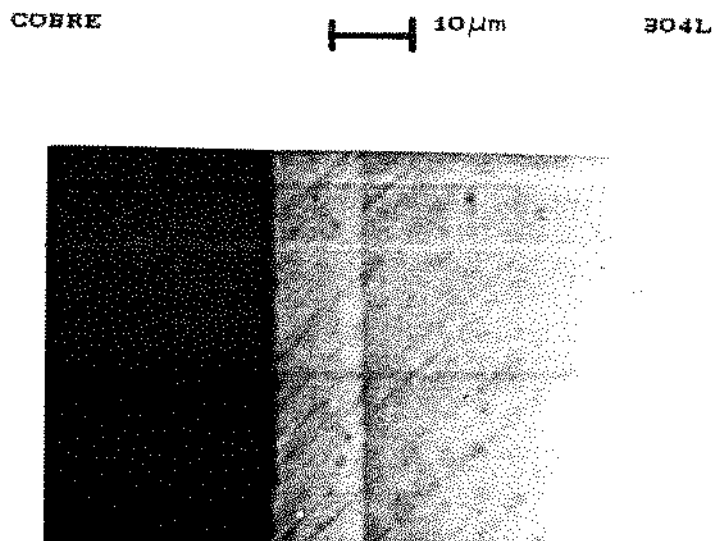


Fig. 4.16 - Filme de Cobre sobre o 304L:

#### 4.3 - DISPOSITIVO DE FIXAÇÃO PARA SOLDAGEM:

A utilização de um dispositivo de fixação para a operação de soldagem é fundamental. As suas principais funções são a de manter as superfícies alinhadas e em contato, exercendo para isso uma pequena pressão sob as mesmas. As Fig. 4.17.a e 4.17.b mostram os dois dispositivos de fixação para a soldagem dos componentes definidos no Cap. 4.2.2., correspondendo ao componente destinado aos exames metalográficos e ao componente destinado aos testes de cisalhamento respectivamente

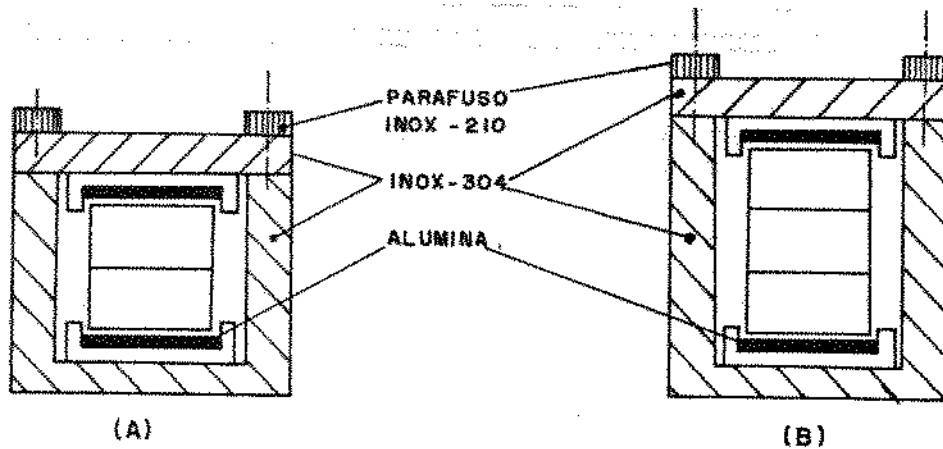


Fig. 4.17 - Dispositivos de Fixação.

Os dispositivos foram construídos inteiramente em aço inox 304, a menos dos parafusos que são de aço inox 210. Durante a montagem os corpos de prova são montados com uma certa pressão aplicada pelos parafusos, sendo esta não quantificada. Contudo esta pressão é muito baixa durante a soldagem, uma vez que o coeficiente linear de expansão do titânio é menor que o do aço inox 304L como pode ser observado na Tab. 3.2. Com isso durante a soldagem o dispositivo dilata mais que os corpos de prova, fazendo que a pressão nos mesmos seja muito baixa.

Em uma primeira etapa observou-se a formação de junções por difusão no estado sólido, entre os corpos de prova e o dispositivo de fixação. Posteriormente, para prevenir esta união, foi colocado na região de contato entre ambos uma camada de alumina ( $Al_2O_3$ ) de granulação  $0,3 \mu m$ , como mostrado na Fig. 4.17.



#### 4.4 - CONDIÇÕES DE SOLDAGEM:

O nível de vácuo foi mantido constante em  $10^{-3}$  torr durante o tempo de soldagem de forma a evitar que para a temperatura de soldagem ocorra a sublimação dos metais de adição como descrito no Cap. 3.4.1.

O tempo de soldagem será o parâmetro a ser variado neste experimento. No entanto tempo e temperatura como visto no Cap. 3.7 atuam conjuntamente no processo de formação da junta, não sendo portanto parâmetros independentes.

Inicialmente considerou-se duas possíveis temperaturas de soldagem que consistiam na temperatura de 815 e 861°C, sendo esta última obtida pela utilização de uma sobretemperatura de 10% em relação à temperatura de fusão da liga eutética de prata e cobre que é de 783°C. Estes patamares estão dentro da faixa recomendada para a liga eutética como descrito no Cap. 3.7.

Para a definição da temperatura final de soldagem foram realizados alguns testes preliminares com juntas preparadas para o processo de Difusão com Interface Líquida nas condições mostradas na Tab. 4.2. Estes testes tem a finalidade de fornecer subsídios para a correta definição da temperatura de soldagem e conseqüentemente dos tempos de permanência na temperatura de soldagem.

Teste	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	861	1
2	815	30
3	861	30

Tab. 4.2 - Condições do Teste Inicial:

Os resultados preliminares principais, obtidos através da análise da micrografia obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura mostrou que a amostra correspondente ao teste 1 mostrado na Tab. 4.2 apresentou muitas falhas e inclusões de contaminantes na interface, dando evidências que o tempo de 1 minuto ser um período muito curto para o estabelecimento da junta. Um número reduzido de pequenas falhas, foi observado na amostra correspondente ao teste 2. A amostra correspondente ao teste 3 por outro lado, apresentou uma interface isenta de falhas.

Com isso, adotou-se a temperatura de 861°C como a temperatura de soldagem, em função de que a escolha da temperatura de 815°C exigiria certamente tempos de soldagem muito longos para a obtenção de juntas de boa qualidade. Os tempos de soldagem foram então definidos, estabelecendo-se 6 patamares, a serem adotados para os dois tipos de junta. A tabela 4.3 resume as condições de tempo e temperatura utilizados nos experimentos:

tempo	Temp. (°C)
	861
1 min	sim
15 min	sim
30 min	sim
45 min	sim
60 min	sim

Tab. 4.3 - Condições de Soldagem:

#### 4.4.1 - CONTAMINAÇÃO DURANTE A SOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA:

Testes preliminares de soldagem dos corpos de prova mostraram que todas as peças de aço inox (dispositivos+corpos de prova) apresentaram uma aparência típica de materiais aquecidos em vácuo, ou seja uma superfície com a coloração original do metal, devido a limpeza promovida na mesma. O titânio por outro lado apresentava uma coloração cinza escura.

Foram realizados então uma série de testes para se detectar a origem desta contaminação. A idéia foi realizar o aquecimento do titânio, em várias condições diferentes, de maneira a identificar por exclusão a fonte de contaminação. Com isso foram realizados os seguintes testes:

1. - Aquecimento de todo o conjunto (cadinho + dispositivos + corpos de prova de titânio com filme de prata).
2. - Aquecimento de todo o conjunto (cadinho + dispositivos + corpos de prova de titânio sem filme de prata).
3. - Aquecimento do cadinho + corpos de prova sem filme de prata.
4. - Aquecimento da câmara de vácuo somente com os corpos de prova de titânio sem filme de prata).

Após os testes constatou-se a presença da contaminação indistintamente em todos os corpos de prova, o que sugere que a contaminação tinha como fonte a própria atmosfera do forno de vácuo, através da reação do titânio com as moléculas de óleo provenientes da bomba difusora. Para comprovar este fato, instalou-se uma segunda armadilha de nitrogênio líquido na saída do corpo do sistema de bombeamento, após o que repetiu-se a experiência 4.

Os resultados mostraram sensível redução no nível de contaminação do titânio na superfície e uma melhora muito grande no nível de vácuo máximo atingido na câmara, que passou de  $2 \times 10^{-6}$  torr para  $6 \times 10^{-7}$  torr, o que mostra uma sensível redução do número de moléculas de óleo na atmosfera de vácuo. Com isso a utilização desta segunda armadilha de nitrogênio foi adotada para todas as experiências de soldagem, mantendo as características da atmosfera de soldagem constante para todas as operações de soldagem.

#### 4.5 - TESTES E ANÁLISES REALIZADOS NAS JUNTAS:

Os testes realizados na junta tem a finalidade de fornecer subsídios para a análise dos processos. Foram realizados neste trabalho, testes de cisalhamento, micrografia óptica e eletrônica, microanálise quantitativa e microdureza na interface da junta.

##### 4.5.1 - TESTE DE CISALHAMENTO:

O teste de cisalhamento tem a finalidade de determinar a tensão de cisalhamento das juntas de topo realizadas neste trabalho. O número de corpos de prova a serem cisalhados para cada condição é dado pela norma ASME IX<sup>[41]</sup>, que determina que sejam testados dois corpos de prova para cada condição, sendo a tensão resultante da junta a média aritmética entre os dois valores obtidos. Com a definição das juntas apresentada no Cap. 4.2.2 se definiu um dispositivo para a realização dos teste de cisalhamento, o qual é mostrado na Fig. 4.18 e se baseia na norma de testes de cisalhamento de tarugos maciços<sup>[42]</sup>.

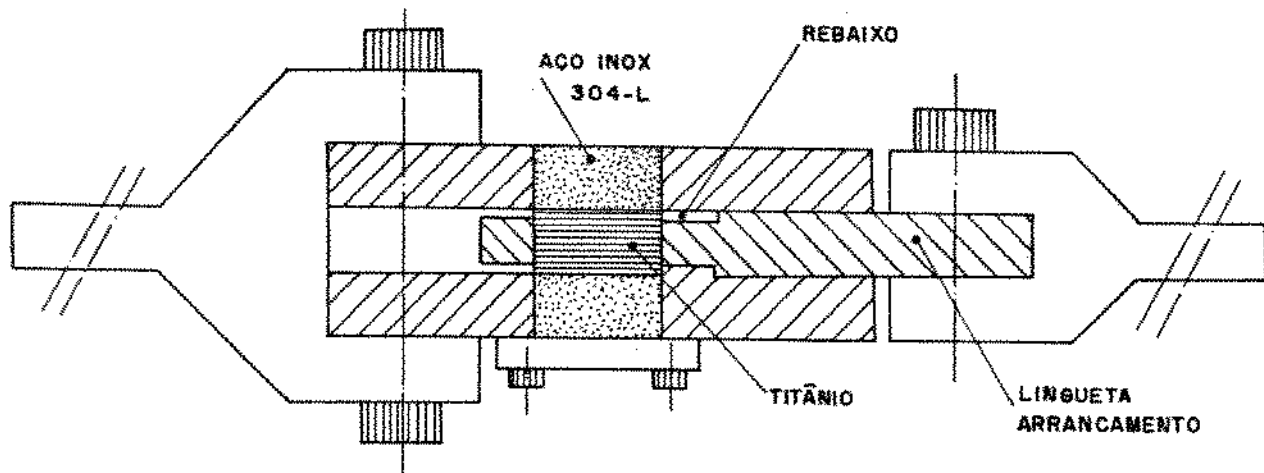


Fig. 4.18 - Dispositivo de Cisalhamento:

Durante o ensaio, realizado em uma máquina universal de tração, de acordo com a Fig. 4.18, a lingueta de arrancamento puxa a peça de titânio central do corpo de prova. As peças de aço inox são tracionadas em sentido contrário, provocando o rompimento do mesmo. A tensão de cisalhamento pode então ser calculada da seguinte maneira:

$$\tau = \frac{2 \times P}{\pi \times d^2} \quad (\text{MPa}) \quad [\text{Eq. 4.2}]$$

Onde:

P = Carga Máxima (N)

d = Diâmetro do Corpo de Prova (mm)

O dispositivo de cisalhamento teve as suas partes centrais que realizam o cisalhamento, construídos em aço VC-131, sendo temperado e revenido de forma a apresentar uma dureza final de 50 RC<sup>(42)</sup>. As mesmas tiveram suas faces retificadas para corrigir possíveis distorções provocadas pelo tratamento térmico e para garantir um deslizamento preciso da lingueta de arrancamento.

Um rebaixo de segurança é feito na lingueta em sua parte posterior, como mostrado na Fig. 4.18, com a finalidade de se certificar que variações de altura dentro do campo de tolerância dos corpos de prova, não irão permitir que a lingueta central passe a solicitar a borda das peças de aço inox. Isto provocaria o falseamento dos resultados e até a danificação do dispositivo. As partes terminais do dispositivo que se prendem aos mordentes da máquina de tração, são construídos em aço SAE 1020.

O teste de cisalhamento foi realizado para todas as condições de tempo e temperatura utilizados neste trabalho, as quais são mostradas na Tab. 4.3. Antes do teste porém, cada corpo de prova passa por uma operação de torneamento que visa tornar o seu diâmetro compatível com o orifício existente no dispositivo de cisalhamento. A Fig. 4.19 mostra uma fotografia do dispositivo para teste de cisalhamento e as três partes de um corpo de prova após o teste de cisalhamento:

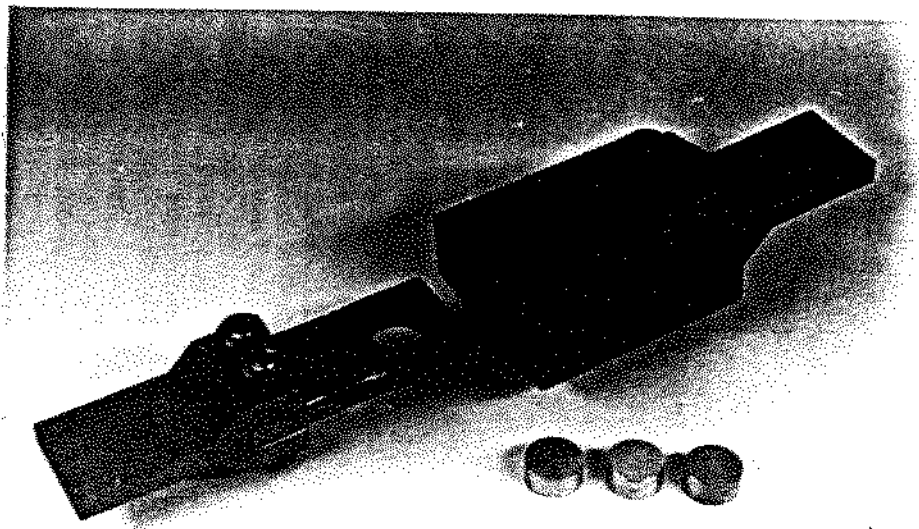


Fig. 4.19 - Dispositivo de Cisalhamento.

20 mm

#### 4.5.2 - METALOGRAFIA:

A metalografia é uma ferramenta muito importante na identificação das fases presentes na interface, das falhas e inclusões. Para a realização das análises metalográficas foram preparadas amostras correspondentes a temperatura de soldagem de 861°C e tempos de 1, 30 e 60 minutos, correspondentes aos dois processos de soldagem, sendo as mesmas destinadas a análise micrográfica, microanálise quantitativa e microdureza na interface a serem descritas posteriormente.

##### 4.5.2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS METALOGRÁFICAS:

A preparação de amostras de juntas dissimilares, apresentam grande dificuldade durante o lixamento e polimento. Isto se deve a presença de vários materiais na junta, com grande variação principalmente na sua dureza, exigindo assim alguns cuidados especiais durante a sua preparação<sup>(43)</sup>.

A primeira fase da preparação das amostras metalográfica consiste no seccionamento dos corpos de prova, através de um cut-off equipado com disco de corte de carbeto de silício.

Em seguida as amostras são embutidas em baquelite, após o que se inicia o processo de lixamento. São utilizadas lixas de carbeto de silício de grana 150, 220, 320, 400 e 600 sucessivamente, com a utilização de água abundante, com as finalidades de refrigeração, lubrificação e remoção dos resíduos do lixamento. O tempo de lixamento em cada lixa não deve exceder 30 seg. com baixa pressão da amostra sobre a mesma, para se evitar a deformação do material. Cada jogo de lixa deve preparar somente duas amostras, caso contrário as lixas passam a deformar o material.

O polimento é realizado através da utilização de pasta de diamante, que são carregadas em panos de polimento de nylon, sendo este acionado a uma rotação constante de 350 RPM. O polimento grosseiro, com a pasta de 6 $\mu$ m e pano de polimento DP-DUR da Panambra, é realizado aplicando-se inicialmente uma alta pressão na amostra, por um período de no máximo 1 min. Em seguida, o polimento prossegue por mais um período de dois minutos em que se diminui a pressão e se passa a realizar a rotação da amostra em sentido contrário ao sentido de rotação. O polimento fino, com as pastas de 3  $\mu$ m e 1  $\mu$ m, é realizado da mesma forma que a fase final do polimento grosseiro, porém aqui são utilizados panos de polimento DP-NAP, também da Panambra.

A presença de resíduos do polimento tem grande influência no polimento deste tipo de amostra. Com isso utiliza-se fluído refrigerante em abundância, no caso álcool etílico, para remover rapidamente os resíduos do pano, deixando este limpo para o novo carregamento e polimento da próxima amostra.

#### 4.5.2.2 - ANÁLISE MICROGRÁFICA:

A análise micrográfica da amostra polida, sem ataque, fornece informações a respeito de falhas, tais como falta de fusão, contaminação e inclusões, porém não permite a análise das fases presentes na interface. A visualização destas fases em uma junta dissimilar é um tanto prejudicada, em função do grande número de materiais presentes na mesma e da dificuldade de encontrar um reagente que ataque todas as estruturas presentes ao mesmo tempo<sup>[44]</sup>. Geralmente o procedimento é o de atacar os materiais separadamente, começando pelo mais macio e conseqüentemente analisar cada um separadamente.



A descoberta de um reagente que revele toda a junta ou a maior parte dela é feita por tentativa e erro, exigindo muita paciência, sendo este trabalho recompensado na maioria dos casos. Neste trabalho o melhor resultado foi obtido com a utilização da solução 2.5%HF2.5%H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>95%H<sub>2</sub>O. O tempo de ataque utilizado foi de 5 seg, sendo que a solução foi diluída com 50% de água deionizada. Esta solução permitiu a revelação simultânea de toda a interface, bem como das camadas difundidas. Para a realização das micrografias correspondentes a microscopia óptica foi utilizado o banco metalográfico modelo NEOPHOT-32 de marca CARL ZEISS.

A identificação de pequenas falhas, imperceptíveis no microscópio óptico, foi realizada através da utilização de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo S4-10 de marca CAMBRIDGE STEREOSCAN. A utilização do MEV permitiu ainda a visualização da distribuição de um determinado elemento na região da interface, através da obtenção de imagens de raio "X" emitidos pela região excitada.

#### 4.5.2.3 - MICROANÁLISE QUANTITATIVA:

O estudo da composição das fases presentes na região da interface se mostrou uma ferramenta fundamental para o entendimento da dinâmica de formação da junta. Os perfis de difusão dos elementos podem ser traçados com precisão, completando a identificação das fases visualizadas nas micrografias a serem obtidas de acordo o Cap. 4.5.2.2. Para a realização destas análises foi utilizado um sistema de microanálise por energia dispersiva, modelo MOD-290 de marca LINK SYSTEMS, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura descrito no Cap.4.5.2.2. A tensão de aceleração do feixe de elétrons foi mantida constante em 20 KV durante todo o trabalho.

As juntas foram polidas através do procedimento padrão, descrito no Cap. 4.5.2.1, não passando por ataque químico, uma vez que as suas estruturas eram visíveis no MEV e um ataque poderia comprometer a análise de algum elemento ou liga presente na interface. Os elementos selecionados para a análise de distribuição ao longo da interface foram o titânio, ferro, prata e o cobre.

O feixe de elétrons excita aproximadamente uma área com o diâmetro de 2.5  $\mu\text{m}$ . Com o intuito de realizar o maior número possível de análises sem que duas análises consecutivas se sobreponham numa mesma região, optou-se por fazer uma análise a cada 2.5  $\mu\text{m}$ , resultando na distribuição mostrada na Fig. 4.20:

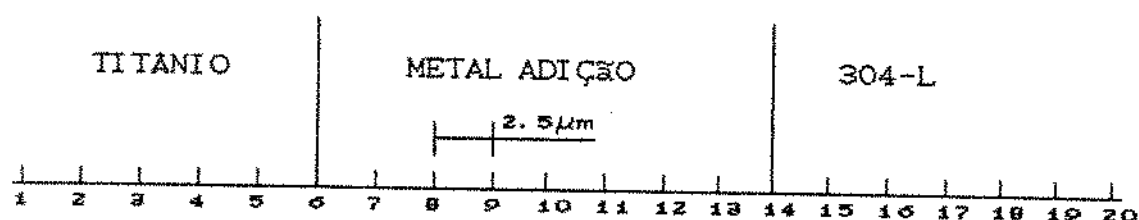


Fig. 4.20 - Distribuição da Microanálise na Interface:

#### 4.5.2.4 - MICRODUREZA:

A determinação do perfil de dureza na interface da junta tem o objetivo de fornecer subsídios adicionais para o entendimento do processo, principalmente detectar a formação de compostos intermetálicos de alta dureza e mudanças na microestrutura dos metais de base. Para tanto foi utilizado um banco metalográfico, modelo NEOPHOT-32 de marca CARL ZEISS. A Fig. 4.21 mostra a distribuição dos pontos de impressão perpendiculares a direção da interface:

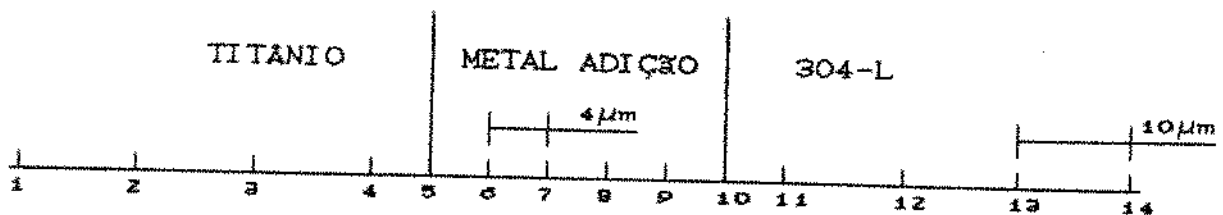


Fig. 4.21 - Distribuição da Microdureza na Interface:

A normalização<sup>[45]</sup> da distância mínima entre duas penetrações estabelece que a mesma seja igual a 2.5 vezes o valor da diagonal da impressão. Como o deslocamento na direção perpendicular a interface foi fixado, o penetrador foi deslocado a cada penetração na direção paralela a interface de maneira que se atingisse a distância mínima.

A carga utilizada foi a mínima disponível no equipamento (5g), por ser a única com a qual se obteve impressões de tamanho compatível com as dimensões da junta. A escala de dureza utilizada foi a Brinell (HV), onde a dureza é calculada a partir da média das duas diagonais da impressão do penetrador no material, da seguinte maneira:

$$HV = \frac{1.8544 \times 0.102}{d^2} \quad [\text{Eq. 4.3}]$$

Onde:

F = força de penetração (mN)

d = média das diagonais da impressão (μm)

## CAPÍTULO 5:

### RESULTADOS:

Foram obtidas juntas entre titânio puro e aço inox 304L para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida nas condições de tempo e temperatura mostradas na Tab. 4.3. Para cada condição de tempo e temperatura foram obtidos 4 corpos de prova soldados, sendo 2 correspondentes ao modelo destinado aos exames metalográficos e outros 2 correspondentes ao modelo destinado ao teste de cisalhamento, como descrito no Cap. 4.2.2.

## 5.1 - MICROGRAFIA E MICROANÁLISE:

O resultado das microanálises quantitativas realizadas ao longo da junta complementam os resultados da micrografia, uma vez que a mesma permite a determinação da composição química das fases identificadas pelas imagens micrográficas. Com isso os resultados de ambas as análises são apresentadas conjuntamente para os processos de Brasagem e de Difusão com Interface Líquida.

Para uniformização das análises, foram definidas ao longo da interface 5 regiões diferentes que coincidem com a localização de fases distintas e representativas do processo. A Fig. 5.1 mostra as regiões definidas para a análise:

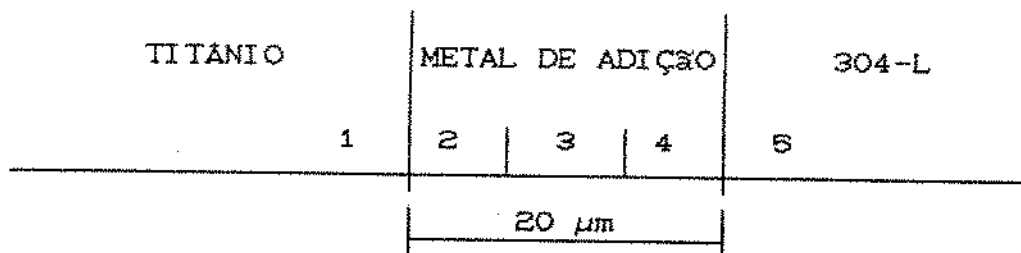
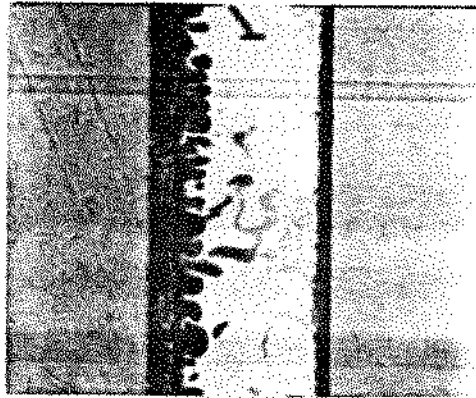


Fig. 5.1 - Distribuição das Regiões de Análise na Interface:

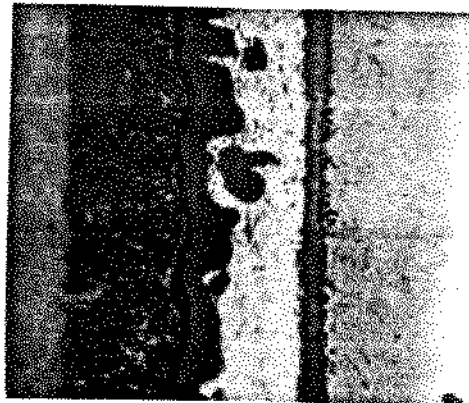
### 5.1.1 - MICROGRAFIA E MICROANÁLISE PARA O PROCESSO DE BRASAGEM:

As Fig. 5.2, 5.3 e 5.4 mostram as micrografias das amostras correspondentes a temperatura de soldagem de 861 °C e aos tempos de soldagem de 1, 30 e 60 minutos respectivamente:



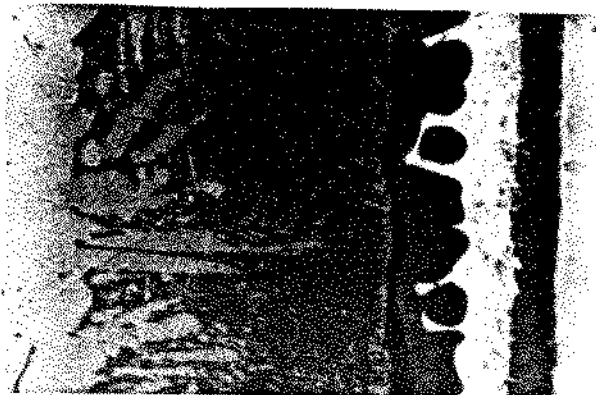
10 μm

Fig. 5.2 - Brasagem - Tempo de 1 min.:



10 μm

Fig. 5.3 - Brasagem - Tempo de 30 min.:



10 μm

TITÂNIO	MET. ADICAO				304-L
1	2	3	4	5	

Fig. 5.4 - Brasagem - Tempo de 60 min.:

As figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostram os perfis de difusão para os elementos titânio, ferro, cobre e prata respectivamente:

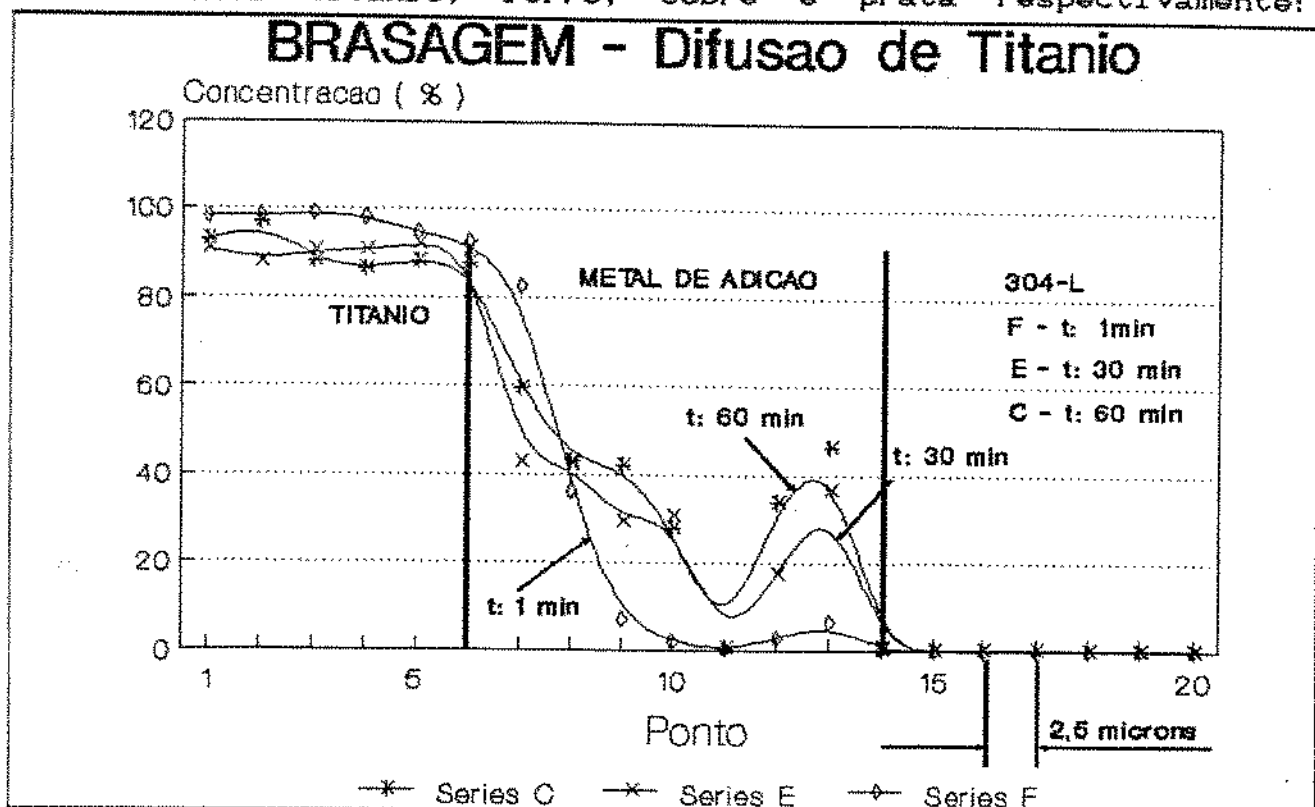


Fig. 5.5 - Perfil Difusão do Titânio na Interface:

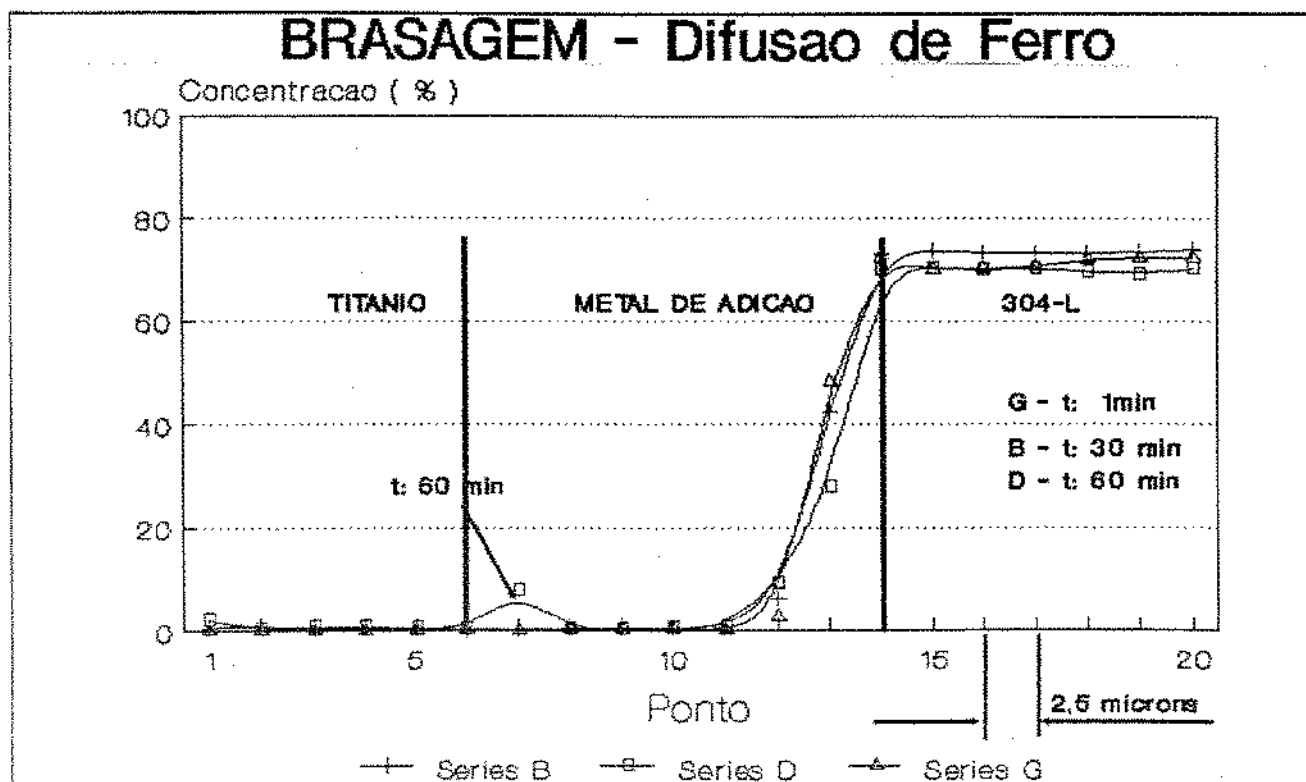


Fig. 5.6 - Perfil Difusão do Ferro na Interface:

## BRASAGEM - Difusao de Cobre

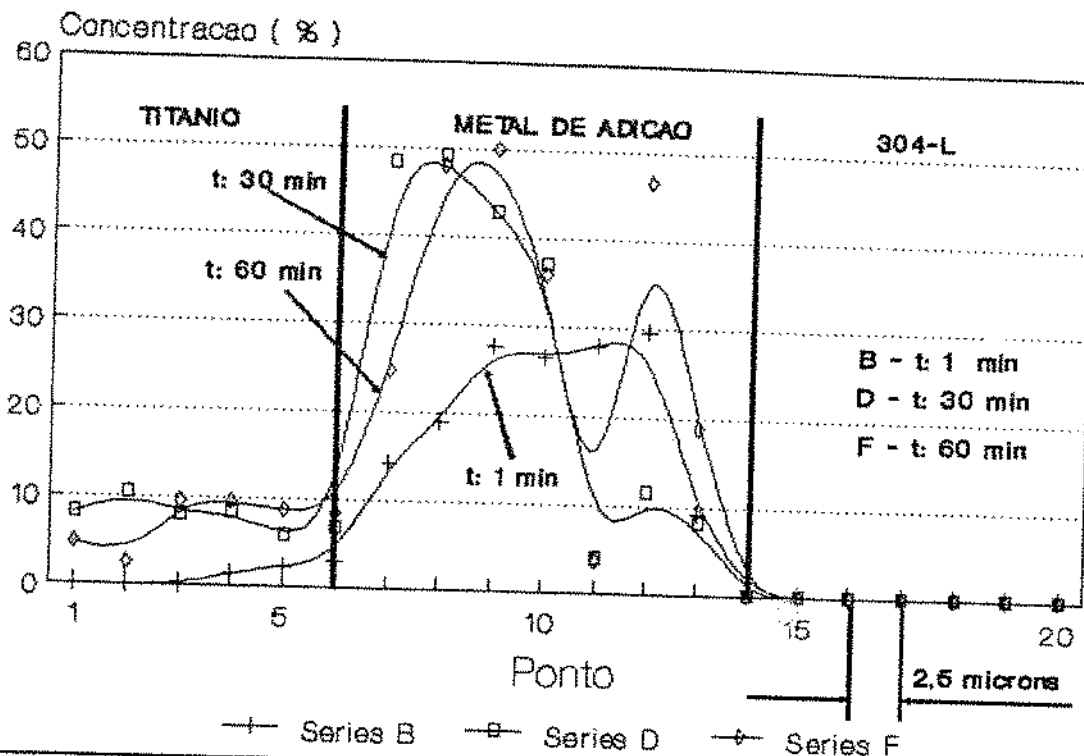


Fig. 5.7 - Perfil Difusão do Cobre na Interface:

## BRASAGEM - Difusao de Prata

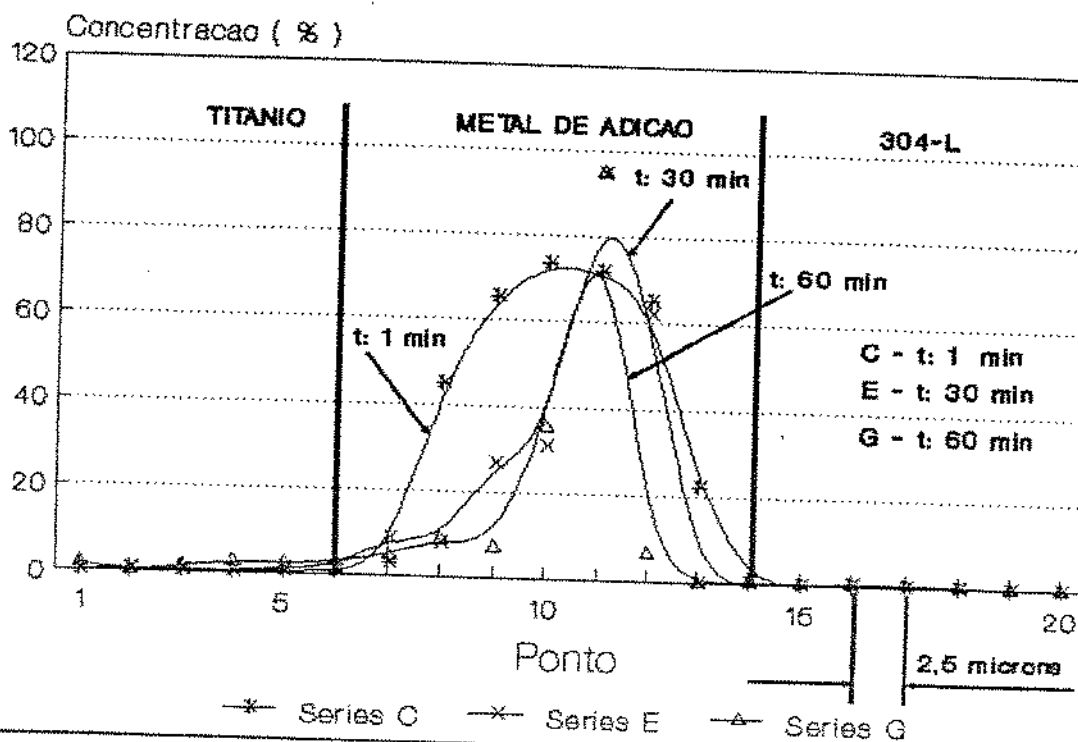


Fig. 5.8 - Perfil Difusão da Prata na Interface:



- REGIÃO 1:

O titânio apresenta em sua interface uma fase escura cuja largura cresce progressivamente com o tempo de soldagem, correspondente a difusão de elementos em sua estrutura. A análise dos resultados da microanálise quantitativa mostram que o cobre (Fig. 5.7) é o elemento que efetivamente se difunde no titânio. Para o tempo de 1 min. (Fig. 5.2) este apresenta uma concentração de 5% na interface, mantendo-se neste patamar até 5  $\mu\text{m}$  da interface (Fig. 5.7). Para o tempo de 30 min. o cobre já apresenta uma intensa difusão para o interior do titânio, mostrando uma concentração uniforme próxima a 10% (Fig. 5.7), ao longo de toda a região de medida no titânio (12.5  $\mu\text{m}$ ). A visualização da Fig. 5.3 porém, mostra que a camada difundida se estende até uma distância de 25  $\mu\text{m}$  da interface. Para o tempo de 60 min. a camada difundida apresenta uma largura de 45  $\mu\text{m}$  (Fig. 5.4), porém a concentração de cobre no entanto se manteve praticamente constante em torno de 10% ao longo de toda a camada difundida (Fig. 5.7). A Fig. 5.9 mostra uma micrografia da região 1, correspondente ao tempo de soldagem de 30 min., onde se pode observar que a difusão do cobre na estrutura do titânio resultou na formação de lamelas:

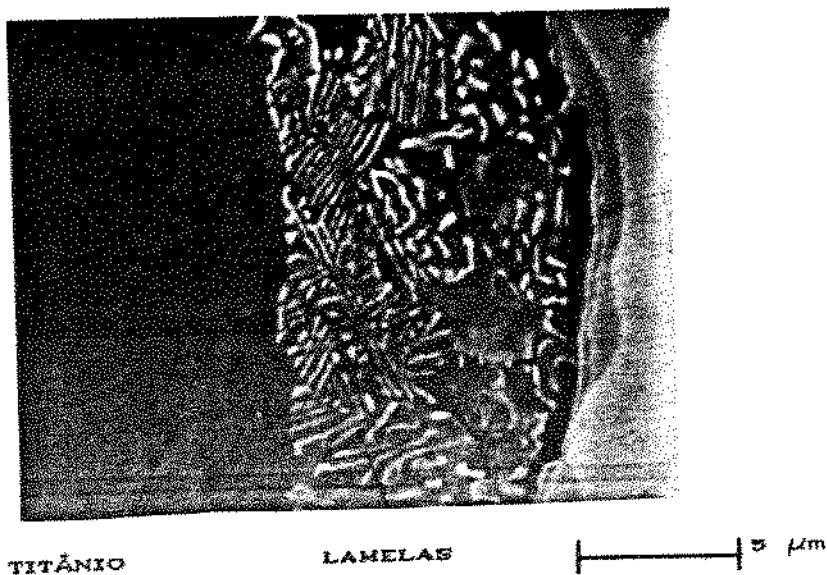


Fig. 5.9 - Difusão de Cobre no Titânio:

A prata de acordo com a Fig. 5.8 apresenta uma difusão mais discreta no titânio. Para o tempo de 1 min. a sua concentração é de 1.5% a uma distância de 5  $\mu\text{m}$  da interface. Esta concentração se mantém constante para o tempo de 30 min. atingindo no entanto a profundidade de 7.5  $\mu\text{m}$  e finalmente para 60 min. a prata apresenta uma concentração da ordem de 2.5% estável até uma profundidade de 12.5  $\mu\text{m}$  a partir da interface.

O ferro, como mostra a Fig. 5.6, apresenta uma heterodifusão no titânio extremamente limitada, apresentando níveis de concentração desprezíveis para o tempo de 1 min. Com o aumento do tempo de soldagem a sua concentração cresce ligeiramente para apresentar para o tempo de 60 min. uma concentração praticamente uniforme no titânio da ordem de 0,4 %.

#### - REGIÃO 2:

A região no metal de adição junto à interface com o titânio apresenta a formação de uma fase rica em titânio e cobre a medida que se aumenta o tempo de soldagem. Para o tempo de 1 min. (Fig. 5.2) esta fase escura se apresenta de forma irregular numa faixa de 5  $\mu\text{m}$  a partir da interface, porém esta fase pode ser relacionada com a difusão de titânio no metal de adição (Fig 5.5), pela diminuição do teor de cobre nesta região, devido a sua migração para dentro da estrutura do titânio (Fig. 5.7) e pela diminuição do teor de prata nesta região (Fig. 5.8) devido a sua migração em direção ao centro da junta. Para o tempo de 30 min. observa-se um crescimento desta fase apresentando agora uma largura de 8  $\mu\text{m}$  (Fig. 5.3). O cobre apresenta um movimento claro de difusão em direção ao titânio, apresentando neste ponto uma concentração de 50% (Fig. 5.7), acompanhado de uma uniformização na concentração de titânio nesta região em torno de 45% (Fig 5.5). Para o tempo de 60 min. (Fig. 5.4), as concentrações de titânio e cobre não se alteraram muito, com o titânio aumentando um pouco (50%-Fig.5.5) e o cobre reduzindo a sua concentração (45%-Fig. 5.7), devido à sua difusão em direção ao titânio.

A prata apresenta, com a variação do tempo de soldagem, uma tendência clara de se difundir em direção ao centro de junta. Para o tempo de 1 min. (Fig. 5.2) esta tendência já pode verificada na Fig. 5.8. e para os tempos de soldagem de 30 e 60 min. o seu processo de migração se acentua ainda mais, apresentando para a temperatura de 60 min. uma concentração junto à interface inferior a 5% .

A Fig. 5.6 mostra que a presença de ferro nesta região de forma significativa só ocorreu para a temperatura de 60 min., quando a sua concentração atingiu 7,7% a 2,5  $\mu\text{m}$  da interface.

#### - REGIÃO 3:

Esta região corresponde a faixa central do metal de adição apresenta para a temperatura de 1 min. a presença de uma fase uniforme predominante (13  $\mu\text{m}$ ), como mostra a Fig. 5.2, correspondendo à liga eutética que se mantém com a sua composição praticamente inalterada (28%Cu-72%Ag) de acordo com as Fig. 5.7 e 5.8 que correspondem aos perfis de difusão do cobre e da prata respectivamente. Para o tempo de 30 min. (Fig. 5.3) esta região apresenta uma faixa (10  $\mu\text{m}$ ) que se estende até próximo ao 304-L, sendo composta basicamente de prata (80% - Fig. 5.8). O cobre sofreu sensível redução nesta região, apresentando uma concentração média de 10% (Fig. 5.7), concentração esta também apresentada pelo titânio (Fig. 5.5). Esta composição é praticamente inalterada para o tempo de 60 min. (Fig. 5.4).

#### - REGIÃO 4:

Esta região compreende a faixa no metal de adição adjacente ao aço inox 304L, apresentando 2 fases distintas, sendo uma fase negra junto a interface com o aço inox 304L ocupando uma largura máxima de 3  $\mu\text{m}$  composta basicamente de ferro e titânio e uma outra adjacente a esta, também escura porém de coloração mais clara composta de basicamente de cobre e titânio.

A prata apresenta uma crescente diminuição nesta região com o aumento do tempo de soldagem, apresentando níveis de concentração muito baixos tanto na fase rica em titânio e cobre como na fase rica em ferro e titânio, como pode ser observado na Fig. 5.6.

A difusão do ferro no metal de adição é muito pequena, atingindo 40% numa faixa de 2.5  $\mu\text{m}$  no metal de adição junto à interface, região esta que coincide com a formação da fase rica em titânio e ferro. Para pontos mais distantes da interface, a concentração de ferro é desprezível de acordo com a Fig. 5.6, onde se pode ainda observar que o perfil de concentração do ferro permanece inalterado para os tempos de soldagem de 30 e 60 min..

Para o tempo de 1 min. as duas fases acima descritas não se apresentam bem definidas ainda, principalmente pela baixa concentração de titânio presente (7%-Fig. 5.5) e pela redução temporária da concentração de cobre nesta região de acordo com a Fig. 5.7.

Para o tempo de 30 min. (Fig. 5.3), as fases acima descritas já se encontram bem definidas, com a fase rica em cobre e titânio apresentando uma concentração de cobre de 25% (Fig. 5.7) que se estende até 5  $\mu\text{m}$  da interface, porém esta é drasticamente reduzida para pontos mais próximos da interface do aço inox 304L. O titânio apresenta um sensível aumento em sua concentração neste ponto (35% - Fig. 5.5), com esta concentração se estendendo até a interface, sendo responsável pela formação da fase rica em ferro e titânio que agora já apresenta uma espessura de 2.5  $\mu\text{m}$ .

Para o tempo de 60 min. (Fig. 5.4) o titânio apresentou uma concentração de 40% junto à interface. O cobre apresentou o mesmo comportamento anterior, porém a sua concentração na fase rica em cobre e titânio cresceu para 45%, de acordo com a Fig. 5.7. A fase rica em ferro e titânio apresentou um aumento na sua espessura, passando agora para 3  $\mu\text{m}$ .

#### - REGIÃO 5:

A região 5 compreende o aço inox 304L até a sua interface com o metal de adição. Os resultados da microanálise quantitativa mostram que a difusão de elementos para dentro da estrutura do aço inox é muito limitada. O titânio apresentou uma concentração na interface crescente com o tempo de soldagem, porém a sua difusão no aço inox 304L se restringiu a distância de 2.5  $\mu\text{m}$  da interface, apresentando uma concentração constante de 0.3% para pontos mais distantes de acordo com a Fig. 5.5. A presença de prata se resumiu numa concentração uma concentração de 0.3% constante ao longo de toda a região de medida (Fig. 5.8). O cobre por outro lado não é encontrado no aço inox 304L independente do tempo de soldagem (Fig. 5.7).

Com a análise realizada acima pode-se traçar um perfil das reações que estão ocorrendo na interface. Esta análise contudo, é grandemente facilitada com a utilização de imagens de Raio "X" da interface correspondente. As figuras 5.10.a-5.10.d mostram a região em que foi realizada a microanálise para o tempo de 60 minutos e as respectivas imagens de Raio "X" correspondentes aos elementos titânio, prata e cobre respectivamente.

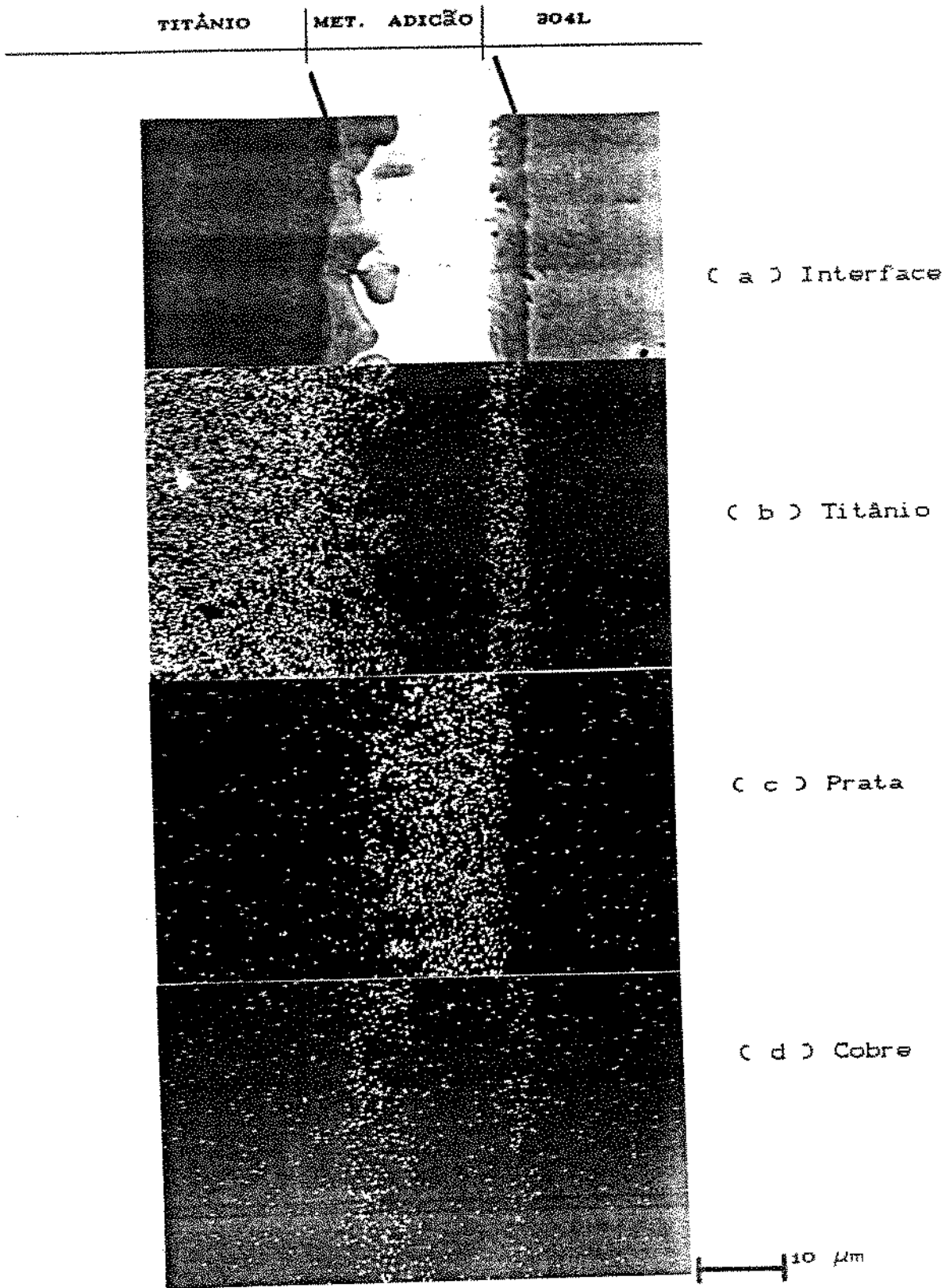
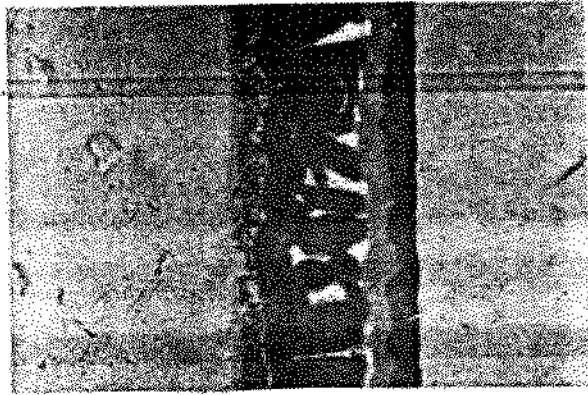


Fig. 5.10 - Brasagem - 60 min. - Imagens Raio "X":

Com a análise da Fig. 5.10 fica claro que liga apresenta para o tempo de 60 min um violento processo de desagregação, onde a prata tem uma tendência de se concentrar como uma fase pura na região central (Fig. 5.10.c), não se difundindo nem no titânio, nem no 304L. O cobre por outro lado tende a migrar para as interfaces, predominantemente para o lado do titânio, onde a sua difusão se mostrou muito acentuada. Na interface do 304L, apesar do cobre mostrar uma concentração significativa na interface, este não se difunde no mesmo (Fig. 5.10.d). O titânio apresenta violento processo de difusão através do metal de adição, atravessando facilmente a fase rica em prata e se acumulando na interface com o 304L (Fig. 5.10.b), uma vez que o mesmo se comportou como uma barreira contra a difusão de Titânio para o seu interior.

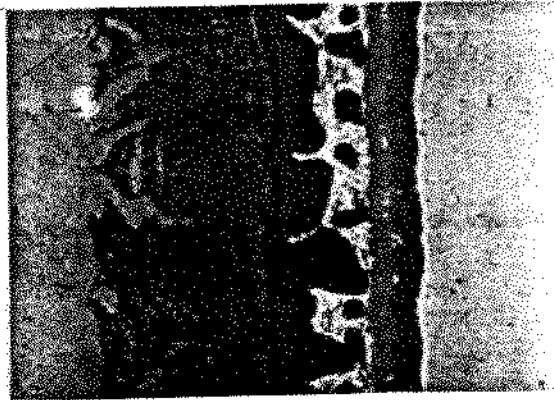
#### 5.1.2- MICROGRAFIA E MICROANÁLISE P/ DIFUSÃO C/ INTERFACE LÍQUIDA:

As Fig. 5.11, 5.12 e 5.13 mostram as micrografias correspondentes a temperatura de soldagem de 861 °C e tempos de soldagem de 1, 30 e 60 minutos respectivamente:



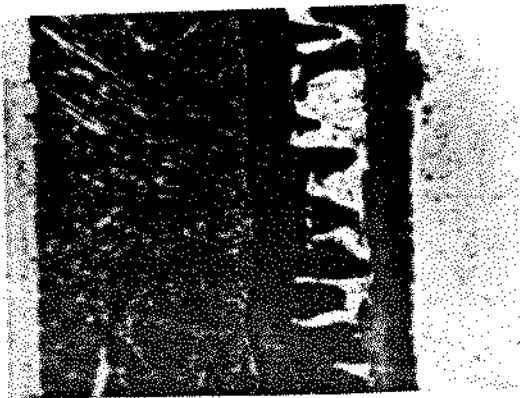
10  $\mu$ m

Fig. 5.11 - Difusão c/ Interface Líquida - Tempo de 1 min.:



10  $\mu$ m

Fig. 5.12 - Difusão c/ Interface Líquida - Tempo de 30 min.:



10  $\mu$ m

TITÂNIO	MET. ADICAO				304-L
1	2	3	4	5	

Fig. 5.13 - Difusão c/ Interface Líquida - Tempo de 60 min.:



As figuras 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17, mostram os perfis de difusão para os elementos titânio, ferro, cobre e prata respectivamente:

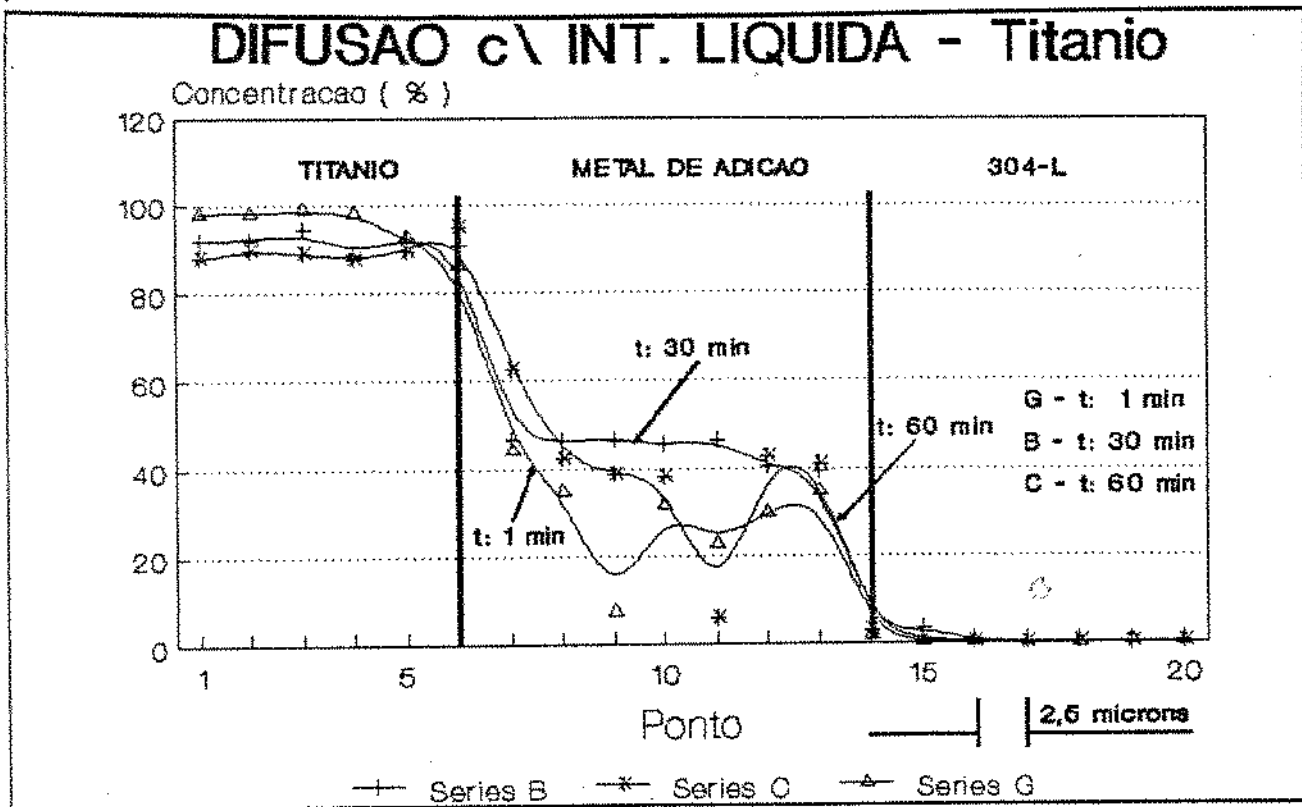


Fig. 5.14 - Perfil Difusão do Titânio na Interface:

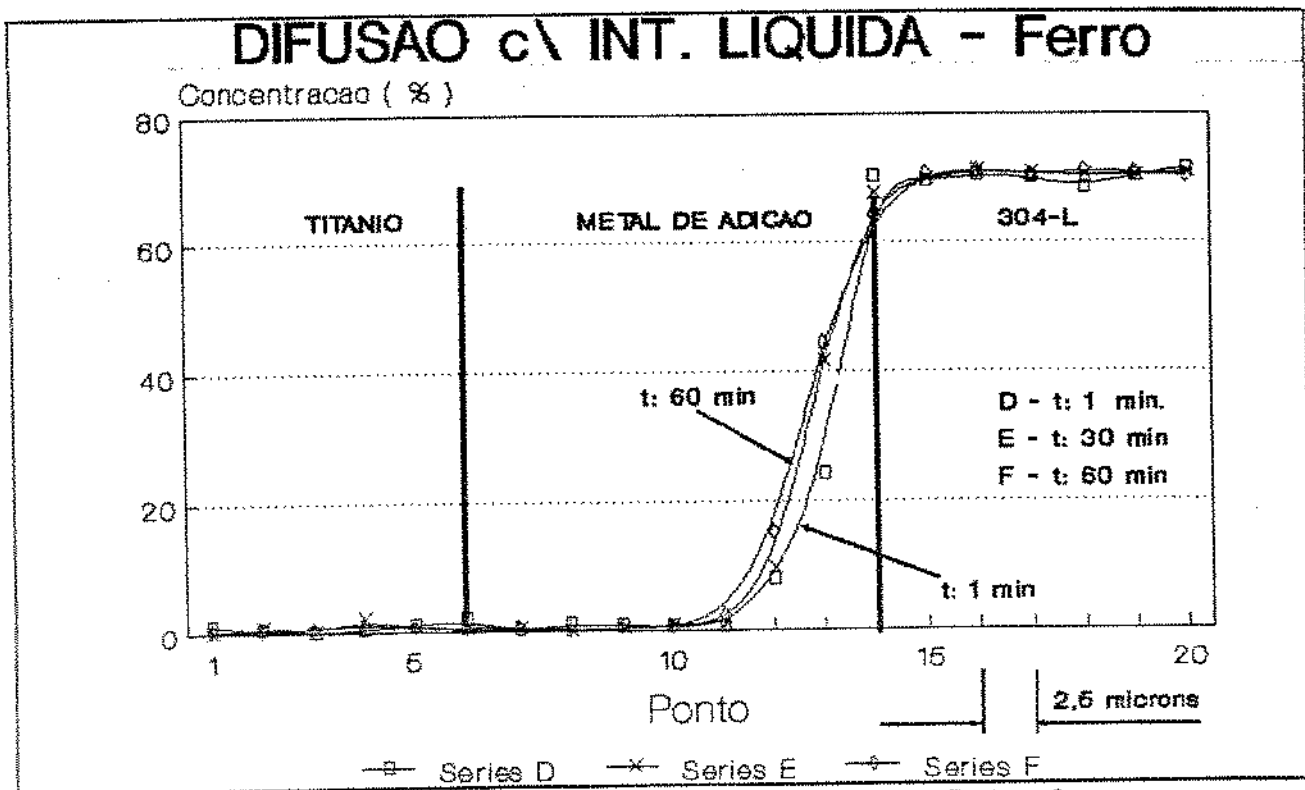


Fig. 5.15 - Perfil Difusão do Ferro na Interface:

## DIFUSAO c\ INT. LIQUIDA - Cobre

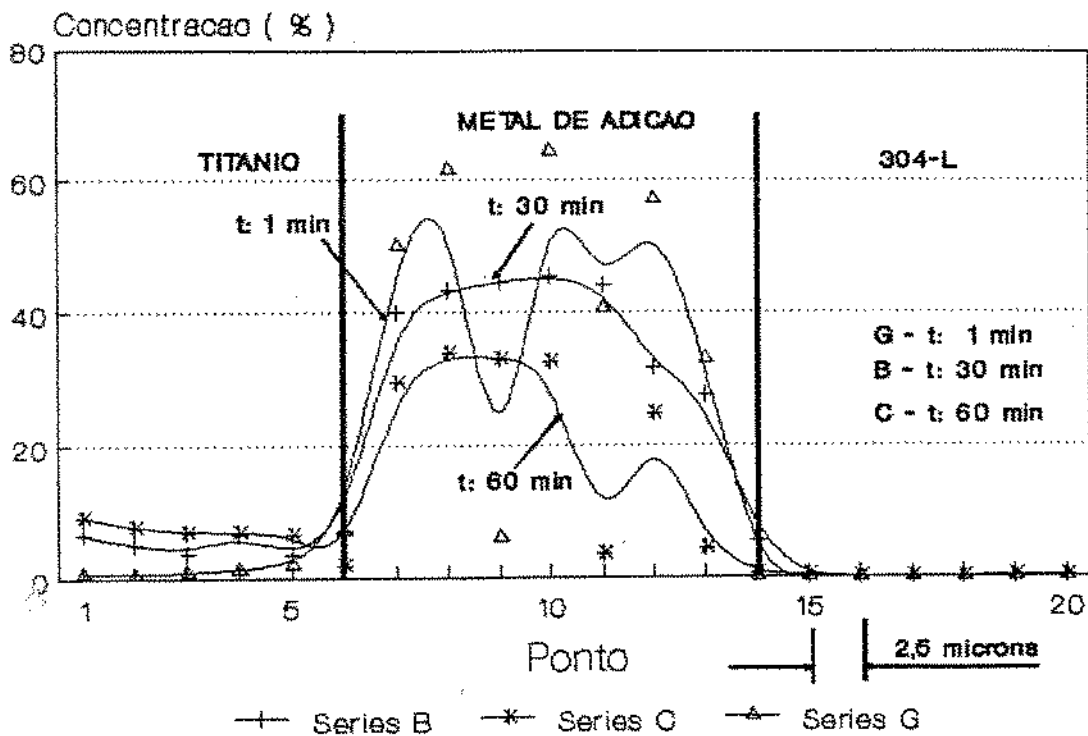


Fig. 5.16 - Perfil Difusão do Cobre na Interface:

## DIFUSAO c\ INT. LIQUIDA - Prata

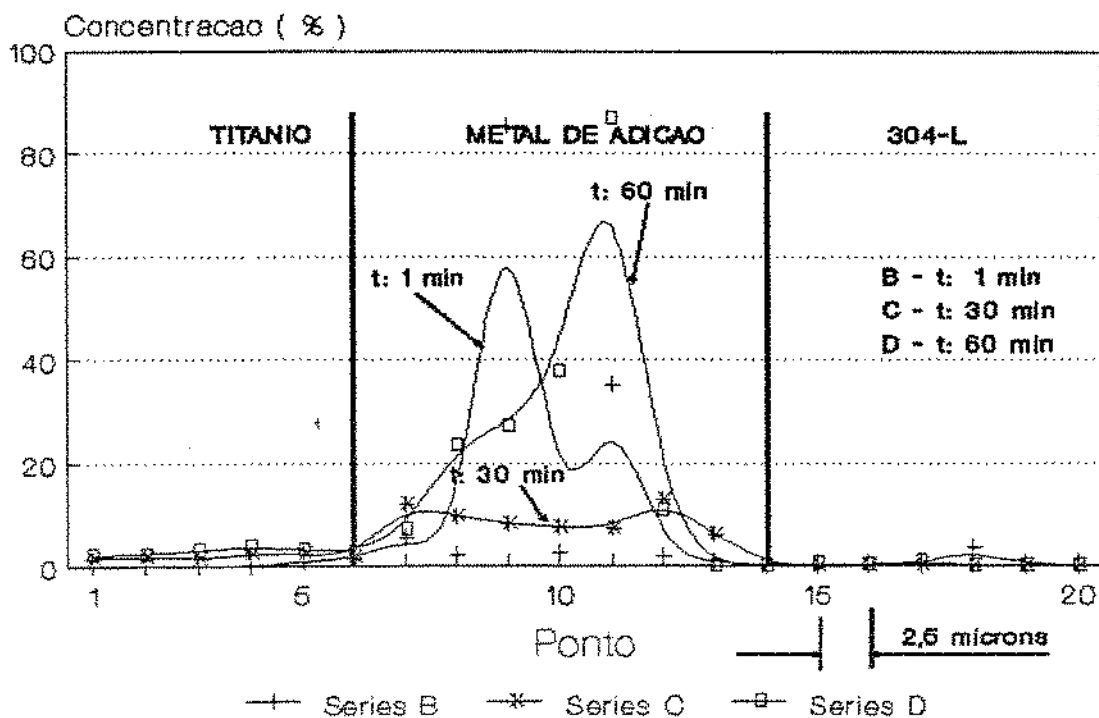


Fig. 5.17 - Perfil Difusão do Prata na Interface:

- REGIÃO 1:

Na região do titânio as imagens micrográficas (Figuras 5.11, 5.12 e 5.13) revelam uma região de difusão de elementos na sua estrutura. Da mesma forma que na Brasagem o cobre é o principal elemento no processo de difusão no titânio. Para o tempo de 1 min. (Fig. 5.11) a camada de difusão se apresenta de forma irregular numa largura de 4  $\mu\text{m}$ , correspondente a uma concentração de cobre de 7% (Fig. 5.16). Com a elevação do tempo de soldagem para 30 min. a camada difundida se estende numa faixa de 18  $\mu\text{m}$  a partir da interface (Fig. 5.12) correspondendo a uma concentração de cobre constante de 5% (Fig. 5.16). Para o tempo de 60 min. (Fig. 5.13) a camada difundida cresceu para 30  $\mu\text{m}$ , com a concentração de cobre se estabilizando em 7% ao longo da mesma (Fig. 5.16).

A difusão da prata no titânio (Fig. 5.17) se apresentou limitada em relação a difusão de cobre, porém neste caso o seu perfil de difusão apresenta um ligeiro aumento de sua concentração no titânio em relação ao processo de Brasagem. Para o tempo de 1 min. a prata mantém uma concentração de 2% até uma distância de 2.5  $\mu\text{m}$  da interface. Para os tempos de 30 e 60 min. no entanto o seu perfil de concentração se mostra bem definido ao longo de toda a região de medida (12.5  $\mu\text{m}$ ) com níveis de 2.0% e 3.0% respectivamente.

O ferro (Fig. 5.15) é encontrado no titânio em níveis significativos somente a partir de 30 min., para o qual este apresenta uma concentração de 0.8% até uma profundidade de 7.5  $\mu\text{m}$ . Para o tempo de 60 min. o ferro se estabiliza em uma concentração de 0.5% ao longo da camada analisada (12.5  $\mu\text{m}$ ).

### - REGIÃO 2:

A presença de uma fase rica em titânio e cobre detectada no processo de Brasagem, também se mostra presente neste caso. Para o tempo de 1 min. (Fig. 5.11), esta fase apresenta uma largura de 4  $\mu\text{m}$ , sendo composta por 50% de cobre (Fig. 5.16) e 45% de titânio (Fig. 5.14). Para o tempo de 30 min. (Fig. 5.12) esta fase cresce consideravelmente apresentando agora uma largura de 8  $\mu\text{m}$ , devido a grande difusão de cobre em direção ao titânio e deste para o centro da junta, sendo que as composições destes elementos se mantem praticamente inalteradas (Fig. 5.14 e 5.16). Para o tempo de 60 min. a concentração de cobre diminui (35%) em função de sua intensa migração para o interior do titânio (Fig. 5.16). Esta diminuição do teor de cobre é acompanhado de um aumento do teor de titânio (Fig. 5.14).

Da mesma forma que na Brasagem a concentração de prata nesta região apresenta um contínuo processo de migração para o centro da junta, apresentando para o tempo de 60 min. uma concentração menor que 5% (Fig. 5.17).

### REGIÃO 3:

Na região central do metal de adição, a análise dos perfis de difusão devem ser feitos conjuntamente com a visualização das imagens micrográficas correspondentes aos respectivos tempos de soldagem. Isto se deve ao fato desta região apresentar uma mistura de fases de forma irregular, ao longo da direção de soldagem. Pode-se visualizar na Fig. 5.11, correspondente ao tempo de soldagem de 1 min., a presença de fases claras ricas em prata (+70%), cuja composição se aproxima da fase eutética e de fases mais escuras as quais são ricas em cobre (Cu50%-Ti25%-Ag25%). A medida que o tempo de soldagem é aumentado no entanto, verifica-se um crescimento da fase branca rica em prata (+85%), que são intercaladas agora pela fase mais escura, agora igualmente mais ricas em titânio e cobre (50 e 45% respectivamente), como pode ser visualizado na Fig. 5.12 e 5.13 correspondentes aos tempos de soldagem de 30 e 60 minutos.

#### -REGIÃO 4:

A região 4 apresentou duas fases distintas, sendo estas idênticas às fases descritas no Cap. 5.1.1 para o processo de Brasagem. Os perfis de difusão do ferro e da prata, de acordo com as Fig. 5.15 e 5.17 respectivamente, também se mostraram similares aos perfis apresentados para o processo de Brasagem descrito no Cap. 5.1.1.

Para o tempo de 1 min. o cobre apresenta uma diminuição acentuada de sua concentração, de acordo com a Fig. 5.16, em função da migração do mesmo para a região central da junta para a formação da liga eutética. No entanto o que chama a atenção nesta região é o fato da mesma já apresentar para o tempo de 1 min. uma concentração significativa de titânio (30%) junto à interface, o que pode ser visualizado na figura 5.14., sendo esta concentração responsável pela fase negra já bem delineada com 0.8  $\mu\text{m}$  de largura, resultado da formação da fase rica entre o ferro e titânio.

O aumento do tempo de soldagem para 30 e 60 min. promove o aparecimento da fase rica em cobre e titânio, com a concentração de cobre atingindo para o tempo de 60 min. o patamar de 30% até uma distância de 5  $\mu\text{m}$  da interface, porém para pontos mais próximos da interface com o aço inox 304L a sua concentração se reduz a praticamente zero (Fig. 5.16). O titânio apresenta um crescimento gradativo com o aumento do tempo de soldagem, atingindo concentrações uniformes junto a interface de 35 e 40% para os tempos de 30 e 60 min. respectivamente, de acordo com a Fig. 5.14. Este comportamento do titânio é o responsável pelo aumento da largura da fase rica em titânio e ferro, atingindo 2.0 e 2.5  $\mu\text{m}$  de largura para os tempos de 30 e 60 min. respectivamente.

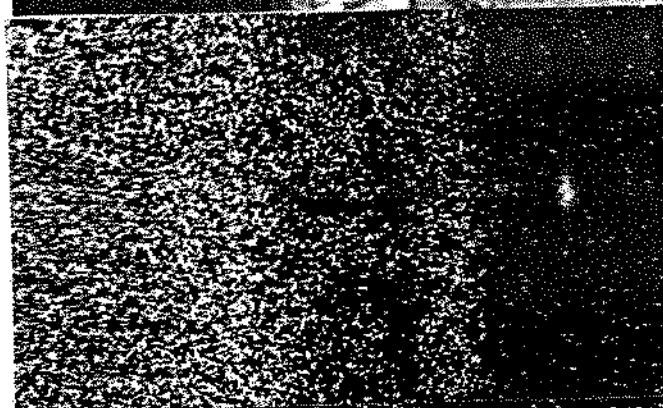
- REGIÃO 5:

A difusão do titânio no aço inox 304L, da mesma forma que na Brasagem é limitada, apresentando um patamar constante de 0,4% a partir de 2,5  $\mu\text{m}$  da interface (Fig. 5.14). O cobre não apresenta a mínima difusão na estrutura do 304L, independente do tempo de soldagem (Fig. 5.16). A prata apresenta um perfil de difusão no aço inox 304L muito limitado, atingindo uma concentração constante ao longo de toda a região de medida de 0,05% para a temperatura de soldagem de 60 min. (Fig. 5.17).

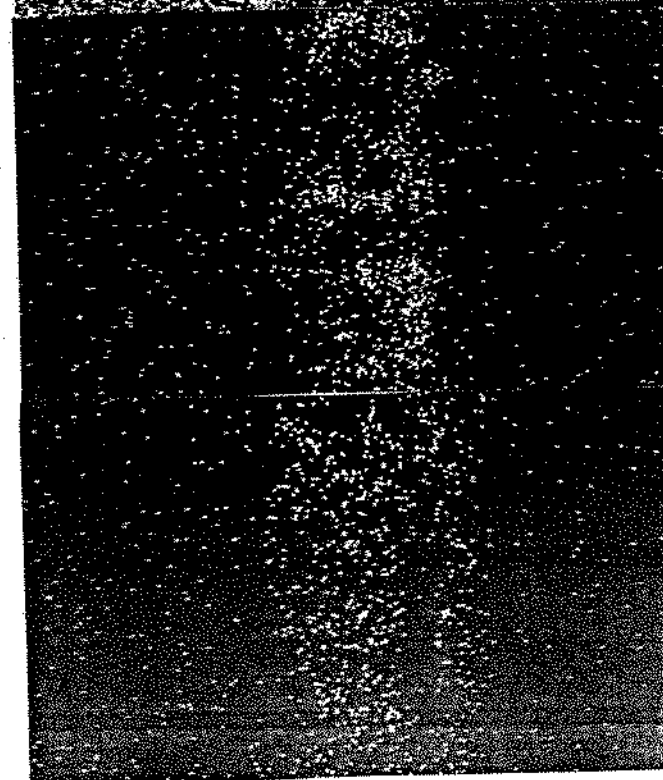
As imagens de Raio "X" referentes a amostra soldada por um tempo de 60 min para o processo de Difusão com Interface Líquida são apresentadas nas Figuras 5.18.a-5.18.d com o intuito de fornecer uma ferramenta para uma rápida avaliação da junta soldada, quanto a presença de titânio, cobre e prata. As Fig. 5.18.b e 5.18.d mostram que o titânio e o cobre respectivamente apresentam comportamento similar ao apresentado para o processo de Brasagem, como descrito no Cap. 5.1.1. A prata, de acordo com a Fig.5.18.c, por outro lado não se apresenta mais como uma fase homogênea na região central da junta, mas sim como regiões de geometria variável, intercaladas agora por fases ricas em titânio e cobre.



( a ) Interface



( b ) Titânio



( c ) Prata

( d ) Cobre

 10  $\mu\text{m}$ 

Fig. B.18 - Difusão - 60 min. - Imagens Raio "X":

O processo de Difusão com Interface Líquida apresentou exclusivamente na região "5", na interface entre o aço inox 304L e o metal de adição, a incidência de falhas que são somente visíveis no Microscópio Eletrônico. Nesta região a interface se apresenta como uma sequência de pontos soldados intercalados por pontos não soldados. A presença destas falhas são acentuadas para as amostras correspondentes ao tempo de soldagem de 1 min., porém este número é praticamente reduzido a zero para o tempo de 30 min.. A Fig. 5.19 mostra uma micrografia correspondente ao tempo de 1 min., onde é mostrada a interface do aço inox 304L:

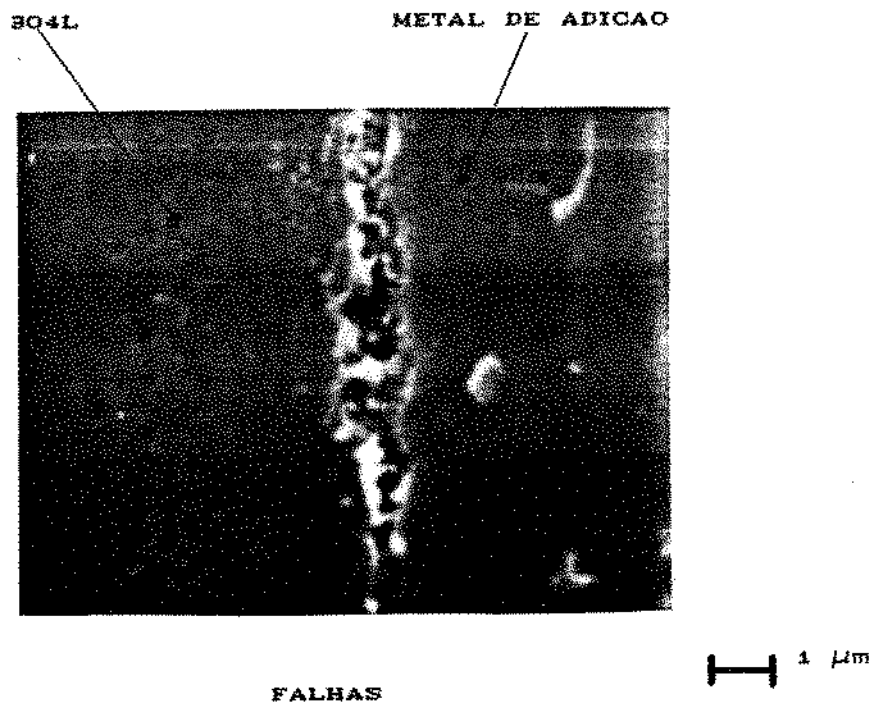


Fig. 5.19 - Interface 304L - Falhas:



## 5.2 - TESTES DE CISALHAMENTO:

As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram os resultados obtidos nos testes de cisalhamento para temperatura de 861 °C referentes aos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente:

tempo	Tensão(MPa)
1 min	97.2
15 min	229.7
30 min	211.9
45 min	117.7
60 min	101.3

Tab. 5.1 - Brasagem.

tempo	Tensão(MPa)
1 min	79.5
15 min	100.5
30 min	109.3
45 min	123.2
60 min	68.5

Tab. 5.2 - Difusão

A Fig. 5.20 apresenta as curvas de tensão de cisalhamento

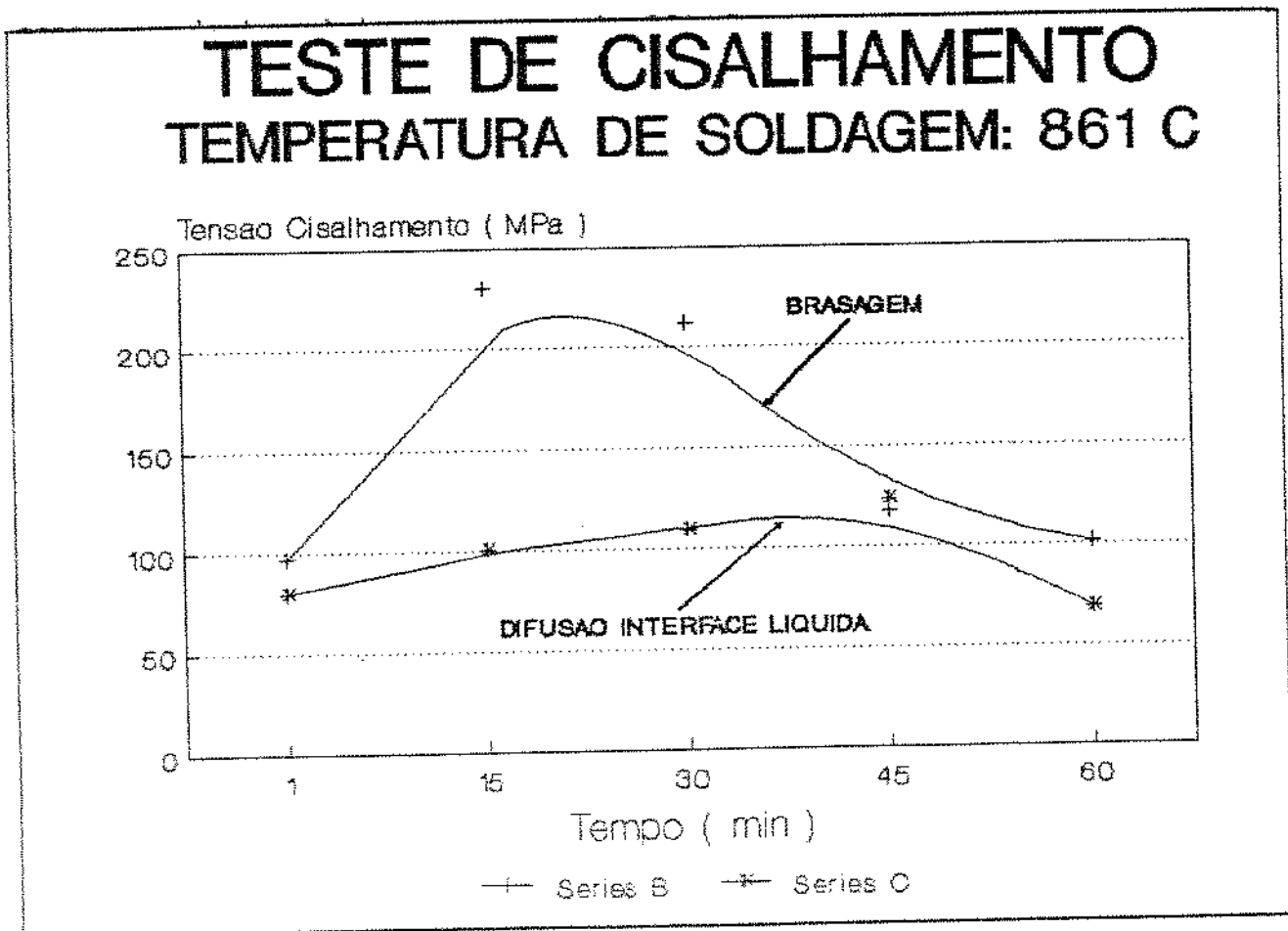


Fig. 5.20 - Resultado do Teste de Cisalhamento

### 5.3 - MICRODUREZA NA INTERFACE

Os resultados referentes às medidas de microdureza ao longo da interface serão apresentados em forma de gráficos contendo as curvas de microdureza correspondentes à temperatura de soldagem de 861°C e aos tempos de soldagem de 1, 30 e 60 min. para ambos os processos.

#### 5.3.1 - MICRODUREZA PARA O PROCESSO DE BRASAGEM:

A Fig. 5.21 mostra uma região de medida correspondente ao tempo de 60 min.:

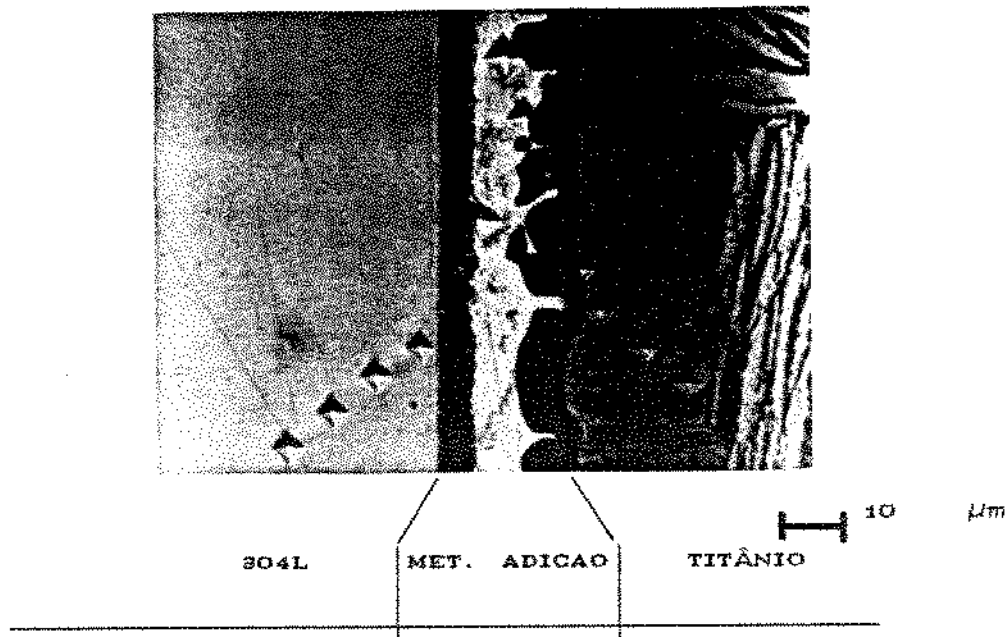


Fig. 5.21 - Brasagem - Microdureza - Tempo: 60 min.

Os resultados obtidos no teste de microdureza nas amostras relativas ao processo de Brasagem são mostrados na Fig. 5.22:

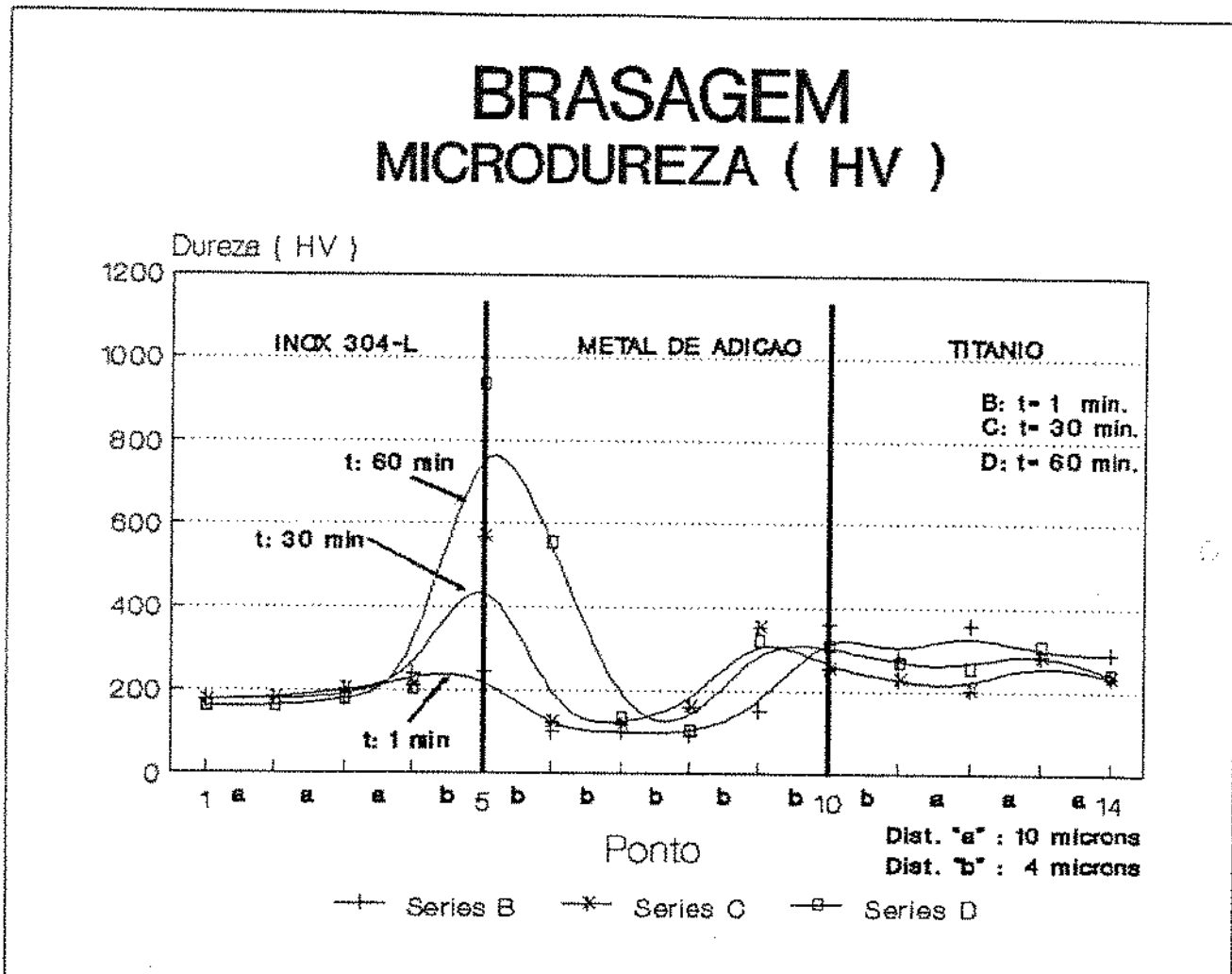


Fig. 5.22 - Brasagem - Microdureza na Interface:

O aço inox 304L de acordo com a Fig. 5.22 não apresenta grandes variações de dureza para uma distância de até 4  $\mu\text{m}$  da interface, mantendo-se num patamar de 180 HV, independentemente do tempo de permanência na temperatura de soldagem.

A região localizada na interface do 304L com o metal de adição, de acordo com a Fig. 5.22, apresenta grandes variações de dureza, sendo que o valor máximo da mesma ocorre na região do metal de adição a 2.5  $\mu\text{m}$  da interface com o aço inox 304L. Esta dureza atinge um valor máximo de 935 HV, correspondente ao tempo de soldagem de 60 min., no entanto para o tempo de 1 min., o aumento de dureza neste ponto é bem menos acentuado atingindo 240 HV.

Na região do metal de adição a análise dos resultados do teste de microdureza deve ser feito conjuntamente com a visualização da imagem micrográfica correspondente à região onde se realiza o teste de microdureza. Isto se deve ao fato de que esta região apresenta fases distintas com durezas diferentes, que se repetem ao longo da direção de soldagem, como mostrado na Fig. 5.21, sendo necessário se verificar a que fase corresponde cada medida. Para o tempo de 1 min., de acordo com a Fig. 5.22, a distribuição de dureza se mantém praticamente uniforme no patamar de 150 HV ao longo de quase toda a interface. Para os tempos de 30 e 60 minutos, observa-se uma sensível variação na dureza, apresentando 3 regiões distintas, sendo a região próxima ao aço inox 304L a que apresenta maior crescimento, devido a fase de alta dureza na interface do mesmo identificada anteriormente. A região central apresenta uma fase com dureza de 140 HV, próxima a dureza da liga correspondente ao tempo de 1 min.. A região próxima ao titânio apresenta uma pequena elevação no nível de dureza, porém se mantendo na mesma ordem de grandeza da dureza no titânio de 280-300 HV.

O titânio não sofreu grandes alterações em seu nível de dureza, sendo que para o tempo de 1 min. observa-se uma dureza de 310 HV, pouco superior em relação aos demais tempos de soldagem, que apresentam 240 e 280 HV para os tempos de 30 e 60 min. respectivamente.

### 5.3.2 - MICRODUREZA PARA DIFUSÃO COM INTERFACE LÍQUIDA:

A Fig. 5.23 mostra a região de medida referente a 60 min.:

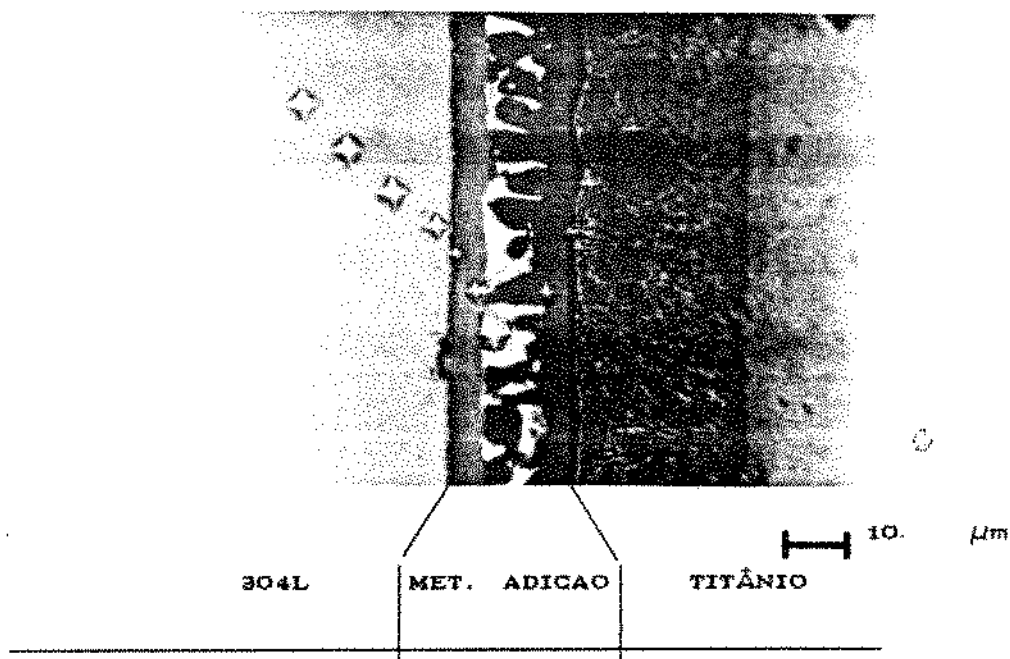


Fig. 5.23 - Difusão - Microdureza - Tempo: 60 min.

Os resultados obtidos no teste de microdureza nas amostras relativas ao processo de Difusão com Interface Líquida são mostrados na Fig. 5.24, onde pode-se observar que o aço inox 304L numa região até uma distância de 15  $\mu\text{m}$  da interface apresenta um nível de dureza constante, com a curva correspondente ao tempo de 1 min. apresentando uma dureza de 250 HV, que é 25% superior às curvas relativas aos tempos de 30 e 60 minutos.

A interface do aço inox 304L apresenta, de acordo com a Fig. 5.24, uma grande variação de dureza, da mesma forma que para o processo de Brasagem como descrito no Cap. 5.3.1, atingindo um valor máximo de 803 HV, correspondente ao tempo de soldagem de 60 min. No entanto para o tempo de 1 min., diferentemente do caso da Brasagem, já se observa um aumento significativo da dureza neste ponto, atingindo um máximo de 386 HV.

# DIFUSAO INTERFACE LIQUIDA MICRODUREZA ( HV )

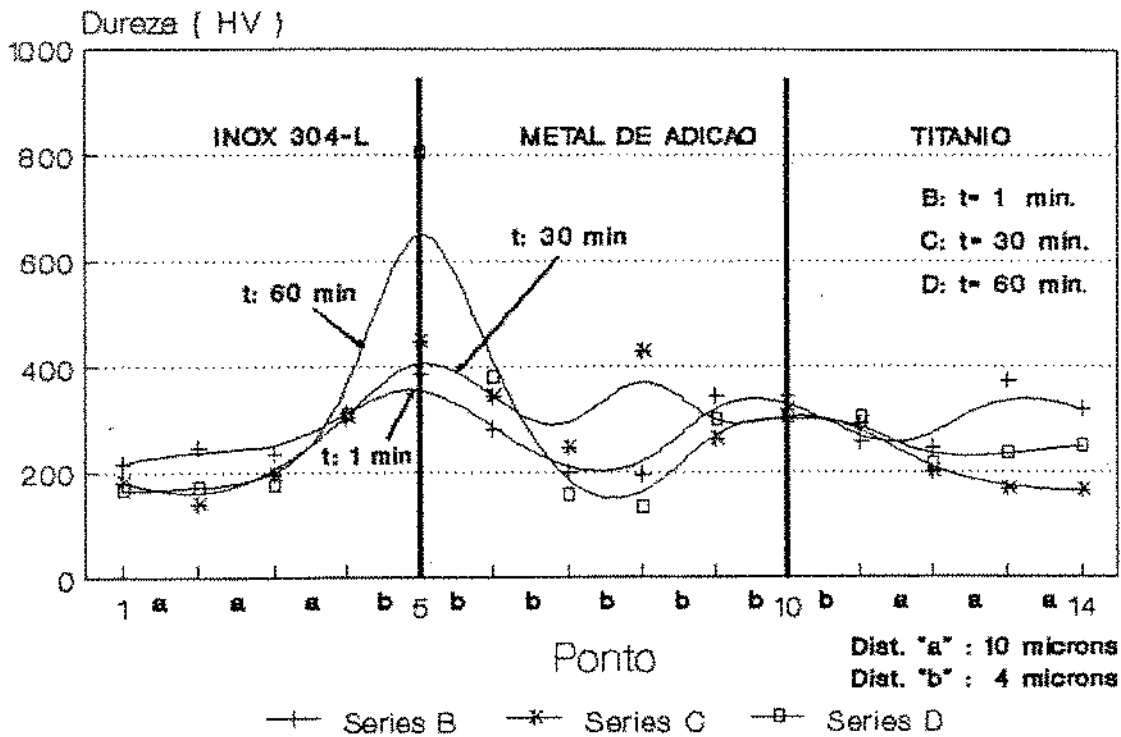


Fig. 5.24 - Difusão - Microdureza na Interface:

A região do metal de adição, de acordo com a micrografia mostrada na Fig. 5.23, fornece neste caso uma variação das fases mais complexa que no caso da Brasagem, dificultando a medição da microdureza, uma vez a impressão realizada pelo penetrador no metal pode com grandes chances conter mais que uma fase, invalidando a medida. Isto no entanto não afeta a compreensão do que esta acontecendo nesta região, podendo-se afirmar seguramente que com o avanço do tempo a decomposição da liga eutética dá origem a uma fase rica em prata que é muito mole (aprox. 140 HV). A medida que se desloca para as interfaces com os metais de base, se verifica um aumento da dureza. No caso do 304L a dureza varia entre 300 e 400 HV numa relação direta com o tempo de soldagem. Na interface do titânio o nível de dureza de 300 HV se apresenta praticamente constante para todos os tempos de soldagem.

O titânio apresenta o mesmo comportamento, independente do tempo de soldagem, para uma distância de até 15  $\mu\text{m}$  da interface, com uma tendência de queda. Porém, para pontos mais distantes as curvas divergem significativamente, com a curva correspondente ao tempo de 1 min. apresentando um nível de dureza de 320 HV, sendo o mesmo da ordem de 50% superior às outras curvas.

## CAPITULO 6:

### DISCUSSÕES:

Este capítulo é discutido de maneira comparativa os processos de Brasagem e de Difusão com Interface Líquida, baseado nos resultados apresentados no Cap. 5.0.

#### 6.1 - PROCESSO DE PREPARAÇÃO E LIMPEZA SUPERFICIAL:

O processo de preparação e limpeza superficial utilizado se mostrou adequado aos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida estudados neste trabalho. Este fato se baseia no baixo índice de inclusões de contaminantes visualizados nas micrografias apresentadas nos Cap. 5.1.1 e 5.1.2 correspondentes aos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida.

Como visto no Cap. 3.2.3 o processo de dissociação do filme de óxidos controla o processo de formação da junta para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida. O controle da espessura do filme de óxidos não foi possível, mas a realização da soldagem é uma prova que este filme foi perfeitamente eliminado e a operação de decapagem ácida descrita no Cap. 3.5.2.2 deixou uma camada de óxidos de espessura admissível para todos os corpos de prova.

A incidência de falhas apresentadas pelas juntas correspondentes ao processo de Difusão com Interface Líquida e mostradas no Cap. 5.1.2, Fig. 5.19, não podem ser relacionadas diretamente a um processo de limpeza deficiente, uma vez que o as juntas submetidas ao processo de Brasagem não apresentaram a incidência de falhas e o processo de preparação e limpeza superficial foi rigorosamente igual para os dois processos.



É importante salientar no entanto que certamente o processo de limpeza para o processo de Difusão com a Interface Líquida é mais crítico que na Brasagem, uma vez que nesta última o metal de adição quando líquido preenche toda a junta, absorvendo parte da camada de contaminantes e de óxidos de uma forma mais eficiente que no caso do processo de Difusão com Interface Líquida de acordo com teoria apresentada no Cap. 3.1.1.

## 6.2 - ATMOSFERA DE PROTEÇÃO POR VÁCUO:

Os resultados apresentados no Cap. 5.0 mostraram que a atmosfera de proteção a vácuo cumpriu satisfatoriamente as suas principais funções que consistem na proteção dos metais contra oxidação e da eliminação de contaminantes remanescentes do processo de Limpeza Superficial descrito no Cap. 3.6. Este fato pode ser comprovado pelo fato de juntas isentas de falhas terem sido estabelecidas para ambos os processos de soldagem.

No Cap. 4.4.1 identificou-se a presença de um filme de hidrocarbonetos proveniente da reação entre o titânio e as moléculas de óleo da bomba difusora. A dissociação deste filme na temperatura de soldagem, como descrito no Cap. 3.3.1, poderia fornecer uma quantidade de moléculas de hidrogênio suficiente para promover o aparecimento de poros na interface. No entanto não se verificou a incidência de poros na interface tanto para o processo de Brasagem como para o processo de Difusão com Interface Líquida, de acordo com os resultados apresentados nos Cap. 5.1.1 e 5.1.2 respectivamente, o que se deve provavelmente a eliminação deste gás através do sistema de vácuo.

As falhas apresentadas exclusivamente pelo processo de Difusão com Interface Líquida, como descrito no Cap. 5.1.2, não devem ter ligação com o processo de dissociação do filme de hidrocarbonetos, uma vez que este filme se localiza na superfície do titânio e as falhas apresentadas se localizam exclusivamente na interface com o aço inox 304L.

O mecanismo de dissociação dos filme de óxidos em atmosfera de vácuo é apresentada no Cap. 3.2.3. O acompanhamento do processo de dissociação só é possível no entanto de forma indireta através da sua influência nas propriedades da junta, como por exemplo através da resistência ao cisalhamento. Isto ocorre porque os filmes de óxidos remanescentes da operação de decapagem são da ordem de 10 nm, de acordo com teoria apresentada no Cap. 3.5.2.2, sendo portanto a observação de qualquer filme remanescente impossível em microscopia óptica. De acordo com o mecanismo de dissolução da camada de óxidos para o titânio apresentado no Cap. 3.2.3<sup>[30]</sup>, a dissociação de um filme de óxidos de 10 nm se daria em 4.4 min., para o processo sendo realizado a uma temperatura de soldagem de 575°C e um nível de vácuo de  $4.5 \times 10^{-4}$  torr. As condições de soldagem utilizadas neste trabalho são diferentes, mas o tempo encontrado pode fornecer um indicativo do tempo necessário para a total dissociação do filme de óxidos neste trabalho. O nível de vácuo utilizado neste trabalho é de  $10^{-3}$  torr, o qual fornece uma proteção um pouco menor que o nível de  $4.5 \times 10^{-4}$  torr utilizado na experiência. Por outro lado, a taxa de dissolução cresce exponencialmente com a temperatura, de forma que a temperatura soldagem de 861°C neste trabalho deve diminuir sensivelmente o tempo de dissociação. Outro fator importante é que o metal líquido que entra em contato com a superfície do metal de base elimina uma parte significativa do filme de óxidos. Estes fatores fazem com que certamente o tempo necessário para a completa dissociação do filme de óxidos no caso do titânio seja significativamente menor que o tempo de 4.4 min. acima citado.

A eliminação do filme de óxidos no caso do aço inox 304L acontece através do mecanismo de dissociação apresentado no Cap. 3.2.3 e por sublimação destes óxidos devido alta pressão de vapor dos mesmos para a temperatura de soldagem de 861°C como descrito no Cap. 3.6. Porém não há evidências ainda de que estes dois mecanismos conjugados promovam uma eliminação de camada de óxidos de forma mais rápida que no caso do titânio.

### 6.3 - PROCESSO DE FECHAMENTO DAS FALHAS:

A incidência de falhas foi apresentada exclusivamente pelo processo de Difusão com Interface Líquida, sendo estas localizadas na Interface com o aço inox 304L, como mostrado na Fig. 5.19, correspondente ao tempo de soldagem de 1 min. O aparecimento de falhas na interface se devem ao fato de que para o processo de Difusão com Interface Líquida as superfícies do titânio e do aço inox 304L não entram em contato direto com o metal líquido, não estabelecendo assim o contato interatômico ao longo de toda interface.

A interface do titânio no entanto, não apresenta a incidência de falhas devido provavelmente ao fato do titânio apresentar uma alta capacidade de absorção dos filmes de óxidos e uma grande capacidade de se difundir na interface, promovendo um rápido fechamento das falhas. Esta capacidade de difusão do titânio pode ser verificado nos Cap. 5.1.1 e 5.1.2 que acusam a presença de titânio na região "4", correspondente a interface do aço inox 304L, já para o tempo de 1 min..

Na interface do aço inox 304L por outro lado o cobre e o ferro aí presentes apresentam heterodifusão mútua extremamente limitada como apresentado no Cap. 3.4.2 e confirmado no Cap. 5.1.2 na descrição da região "5", correspondente ao aço inox 304L. Esta limitada heterodifusão é o maior responsável pelo não fechamento das falhas na interface para o tempo de 1 min. A incidência de falhas para o tempo de 30 min. foi praticamente insignificante. Isto sugere que os mecanismos de fechamento de falhas por difusão descritos no Cap. 3.2.1 se mostrou efetivo neste caso. Porém como a difusão do ferro na interface é extremamente limitada, como pode ser verificada na região "4" no Cap. 5.1.2, parece razoável assumir que o fechamento das falhas na interface do aço inox 304 L se devem exclusivamente ao processo de difusão do titânio, que apresenta um acúmulo constante nesta região, seguido de uma correspondente eliminação de cobre e prata da mesma.

#### 6.4 - ESTABILIDADE TÉRMICA DA LIGA EUTÉTICA:

Os resultados apresentados no Cap. 5.1.1 e 5.1.2, correspondentes a micrografia e microanálise para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente, mostram que o aumento do tempo de soldagem a partir de 1 min. acelera rapidamente para ambos os processos acima citados a decomposição da liga eutética. Este processo de decomposição tem como consequência a formação de uma fase rica em prata no centro da junta e um processo de difusão do cobre para as interfaces da junta, como descrito nas regiões "2", "3" e "4" para ambos os processos.

No entanto para o tempo de 1 min. a amostra correspondente ao processo de Brasagem visualizada na Fig. 5.2 mostra que a liga eutética se apresenta praticamente em sua condição original, com o titânio apresentando uma difusão apenas discreta na interface, de acordo com a descrição correspondente às regiões "2", "3" e "4" apresentadas no Cap. 5.1.1. No processo de Difusão com Interface Líquida por outro lado, o titânio se difundiu significativamente ao longo da interface já para o tempo de 1 min. conforme descrição correspondente às regiões "2", "3" e "4" no Cap. 5.1.2., onde se pode detectar a formação de fases ricas em cobre e titânio intercaladas por fases com composições próximas ao eutético e uma concentração de titânio significativa na interface com o aço inox 304L. Este fato se deve provavelmente ao menor coeficiente de difusão do titânio na estrutura da liga eutética em relação ao seu coeficiente de difusão na estrutura do cobre e da prata separadamente.

Outro fator importante é que a liga eutética se funde a 783°C e como a taxa de aquecimento apresentada no Cap.4.1.2 é de 14.3°C/min., o tempo para se atingir a temperatura de soldagem de 861°C a partir da temperatura de fusão da liga eutética é de 6 min.. Portanto o titânio no caso da Brasagem para o tempo de 1 min. permanece 7 min. em contato com a liga eutética no estado líquido. Este fato nos dá evidências de que o coeficiente de difusão do titânio na estrutura da liga não sofreu um aumento acentuado com a passagem desta para o estado líquido, o que está de acordo com a teoria apresentada no Cap. 3.2, que afirmam que apesar dos coeficientes de difusão no estado líquido serem maiores que no estado sólido, os coeficientes de difusão numa interface sólido líquido são praticamente os mesmos coeficientes do estado sólido.

#### 6.5 - INTERAÇÃO ENTRE FERRO E TITÂNIO:

A formação de compostos intermetálicos entre o ferro e o titânio ocorre devido a baixa solubilidade mútua entre ambos como descrito no Cap. 3.3. Neste trabalho a formação de compostos intermetálicos ocorreu igualmente para os dois processos de acordo com a descrição da região "4" realizada nos Cap. 5.1.1 e 5.1.2, correspondentes aos resultados da micrografia e microanálise para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente. A localização destes intermetálicos ocorreu exclusivamente na interface do aço inox 304L (região "4"), o que se deve a limitada difusão do ferro na interface, o que pode ser confirmado através do perfil de difusão do ferro na interface que é apresentado na região "4" para ambos os processos. A análise dos resultados fornecidos pelos teste de microdureza na interface mostram que os compostos intermetálicos entre o ferro e o titânio apresentam uma dureza extremamente elevada, de acordo com as Fig. 5.22 e 5.24 correspondentes aos resultados obtidos para os processos de Brasagem e de Difusão com Interface Líquida respectivamente.

O mecanismo de formação de compostos intermetálicos é controlado pelo processo de difusão reativa descrito no Cap. 3.2.2, onde se apresenta um modelamento para a determinação do tempo para o qual a difusão reativa se inicia para a soldagem entre o titânio e o aço inox 304L, porém sem metal de adição, impedindo a sua aplicação direta neste trabalho. No entanto os resultados experimentais mostraram que no caso da Brasagem para o tempo de 1 min. praticamente não houve a formação de compostos intermetálicos uma vez que a concentração de titânio na interface com o aço inox 304L de acordo com a descrição da região "4" apresentada no Cap. 5.1.1 foi de apenas 7% e o resultado do teste de microdureza para a Brasagem mostrado na Fig. 5.22 não apresentou uma elevação significativa da dureza na interface, o que caracterizaria a formação de compostos intermetálicos.

O processo de Difusão com Interface Líquida por outro lado mostra que a difusão reativa já controla o processo de difusão entre o ferro e o titânio para o tempo de 1 min., como pode ser verificado na descrição da região "4" apresentada no Cap. 5.1.2 que apresenta uma expressiva concentração de titânio de 30% na interface para este tempo de soldagem. Este fato pode ser confirmado pela identificação da presença de uma fase de alta dureza na interface do aço inox 304L de acordo com a Fig. 5.24 correspondente ao teste de microdureza na interface para o processo de Difusão com Interface Líquida apresentado no Cap. 5.3.2.

O aumento do tempo de soldagem faz com que o mecanismo de difusão reativa controle exclusivamente o processo de difusão entre o aço inox 304L e o titânio para ambos os processos de soldagem. A concentração de titânio se estabiliza num patamar de 40%, sendo que o aumento do tempo de soldagem promove apenas um alargamento da fase negra, correspondente aos intermetálicos, como descrito na região "4" nos Cap. 5.1.1 e 5.1.2. Este fato está de acordo com a teoria apresentada no Cap. 3.2.2 e evidencia o fato de somente ocorrer difusão reativa com concentrações fixas de titânio e ferro.

A concentração de 40% de titânio mostra que provavelmente o composto TiFe (46%Ti-54%Fe) seja o principal intermetálico formado, com concentrações menores de TiFe<sub>2</sub> e ainda os compostos intermetálicos formados com o níquel e o cromo, TiNi e TiCr<sub>2</sub> respectivamente, de acordo com a teoria apresentada no Cap. 3.3.

Como visto no Cap. 3.2.2<sup>123</sup> o tempo em que se inicia a difusão reativa diminui exponencialmente com o aumento da temperatura, de forma que a temperatura do processo pode ser diminuída de forma a retardar o início da difusão reativa. Porém esta diminuição provoca uma diminuição nos coeficientes de difusão, aumentando o tempo de fechamento das falhas e conseqüentemente os tempos de soldagem. Com isso a escolha da temperatura de 861°C como a temperatura de soldagem em detrimento da temperatura de 815°C apresentada no Cap. 4.4 permitiu a soldagem em tempos mais curtos, porém resultou no início prematuro da difusão reativa.

## 6.6 - INTERAÇÃO ENTRE TITÂNIO E OS METAIS DE ADIÇÃO:

Este tópico apresenta uma avaliação das interações ocorridas entre o titânio e os elementos prata e cobre.

### 6.6.1 - INTERAÇÃO ENTRE TITÂNIO E O COBRE:

Os resultados apresentados nos Cap. 5.1.1 e 5.1.2 correspondentes a micrografia e microanálise para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente mostram que o cobre é o elemento que apresenta um processo de difusão mais significativo no titânio conforme a descrição da região "1" nos capítulos acima citados, sendo este fenômeno similar para os dois processos de soldagem.

A difusão do cobre no titânio se deu em forma de lamelas, como pode ser visualizada nas Fig. 5.2-5.4 e 5.11-5.13 correspondentes às micrografias para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente. De acordo com o Cap. 3.2, o mecanismo de difusão nos contornos de grão requer uma menor energia de ativação que a difusão no interior dos mesmos. Isto nos sugere a princípio que as lamelas acima descritas coincidam com os contornos de grão. No entanto a observação de uma imagem ampliada desta região na Fig. 5.9, nos mostra que a difusão do cobre ocorre em formas de lamelas que são internas aos grãos. Isto se deve ao fato de que provavelmente o cobre se difunda inicialmente ao longo dos contornos dos grãos e uma vez atingida a saturação neste ponto, os átomos se difundam para o interior dos grãos.

O estudo do diagrama de fases entre o cobre e o titânio mostra que a solubilidade mútua entre ambos é muito limitada levando a formação de intermetálicos. No entanto como se pode verificar no Cap. 3.4.3 o cobre vem sendo utilizado em larga escala como metal de adição para o titânio principalmente em soldas correspondentes ao processo de Difusão com Interface Líquida. Isto mostra que neste caso o mecanismo de difusão reativa não traz consequências danosas às propriedades da junta como no caso do titânio e do ferro. De fato a formação de compostos intermetálicos entre titânio e o cobre não dá origem a formação de uma fase de dureza elevada como pode ser observada nas Fig 5.22 e 5.24 correspondentes ao perfil de microdureza na interface para os processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente, onde se verifica que o titânio tem o seu perfil de dureza pouco afetado pela presença de cobre.

O processo de difusão de titânio na interface promove o aparecimento de fases ricas em cobre e titânio que correspondem às regiões "2" descritas nos Cap. 5.1.1 e 5.1.2 correspondentes aos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente. De acordo com o diagrama de fases Ti-Cu apresentado na Fig. 3.13, a solubilidade máxima de cobre no titânio fase  $\alpha$  é de 1.6% a 790°C.



Para teores de cobre maiores ocorre a formação do composto intermetálico  $Ti_2Cu$  (40%Cu-60%Ti) e uma concentração de 10% de cobre estabiliza a fase  $\beta$  do titânio para temperaturas acima de  $790^\circ C$ , de acordo com a reação eutetóide mostrada abaixo:



De acordo com o diagrama Ti-Cu a solubilidade máxima de cobre na fase  $\beta$  do titânio é de 11% para a temperatura de soldagem de  $861^\circ C$ . Como as concentrações médias de cobre encontradas para a região "2" são de 35%, a análise do diagrama Ti-Cu mostrado na Fig. 3.13 nos levam a concluir que a região "2", para os dois processos, é composta de titânio fase  $\beta$  mais o composto intermetálico  $Ti_2Cu$ .

#### 6.6.2 - INTERAÇÃO ENTRE TITANIO E A PRATA:

A prata apresenta um perfil de difusão muito discreto no titânio, como pode ser verificado na descrição da região "1" nos Cap. 5.1.1 e 5.1.2 correspondentes aos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente. Contudo pesquisas relativas a soldagem de titânio no estado sólido utilizando prata como metal de adição mostraram que a mesma apresentou forte difusão no titânio<sup>[8]</sup>. Uma possível explicação para este fenômeno seria a de neste trabalho o processo de difusão da prata no titânio é inibido pela presença de cobre na interface.

O titânio por outro lado apresenta um grande facilidade para se difundir na prata. Este fenômeno pode ser melhor observado nas Fig. 5.10.b e 5.10.c correspondentes às imagens "X" para o processo de Brasagem para o titânio e a prata respectivamente. A Fig. 5.10.c mostra que a fase rica em prata ocupa toda a região central da junta.

O titânio observado na Fig. 5.10.b apresenta um grande acúmulo na interface do aço inox 304 L, porém esta não acusa a menor presença de titânio na região ocupada pela prata. Porém para o titânio apresentar este acúmulo na interface do aço inox 304L este precisa necessariamente se difundir através da camada de prata, o que mostra o titânio se difunde facilmente na estrutura da prata e só é bloqueado quando encontra o aço inox 304L. A teoria apresentada no Cap. 3.4.3 mostra no entanto que o titânio e a prata apresentam uma solubilidade mútua muito limitada, levando a formação de compostos intermetálicos. No entanto a prata não apresenta sinais da formação de compostos intermetálicos com o titânio. Este fato se deve provavelmente à menor energia de ativação requerida para o mecanismo de difusão do titânio na prata em relação à energia de ativação do mecanismo de difusão reativa que levaria a formação de compostos intermetálicos entre os mesmos. Neste caso o titânio e a prata apresentariam um comportamento oposto ao caso do titânio e o ferro onde a formação de compostos intermetálicos requer uma menor energia de ativação que o movimento de difusão<sup>[23]</sup>. Uma outra provável explicação seria a de que para a temperatura de soldagem utilizada (861°C), o tempo de início da difusão reativa, como descrito no Cap. 3.2.2, seria maior que 60 min., tempo este que é o limite máximo utilizado neste trabalho.

#### 6.7 - INTERAÇÃO ENTRE FERRO E OS METAIS DE ADIÇÃO PRATA E COBRE:

As descrições das regiões "5", correspondente ao aço inox 304L, apresentadas nos Cap. 5.1.1 e 5.2.1 correspondentes aos processos de Brasagem e Difusão com Interface Líquida respectivamente, mostram que a heterodifusão dos metais de adição com o ferro é extremamente limitada no caso da prata e inexistente no caso do cobre. As concentrações destes elementos já são reduzidas a níveis insignificantes a 5  $\mu\text{m}$  da interface, conforme descrição da região "4" realizada nos capítulos acima descritos.

Os resultados citados anteriormente estão de acordo com a teoria apresentada no Cap. 3.4.2 onde se menciona que o ferro não forma nenhum composto intermetálico com os elementos prata e cobre e a heterodifusão entre os mesmos é extremamente limitada.

#### 6.8 - DISCUSSÕES GERAIS PARA A BRASAGEM:

As micrografias correspondentes ao processo de Brasagem apresentadas no Cap. 5.1.1 mostraram que a liga eutética apresentou molhamento satisfatório tanto para o titânio como para o aço inox 304L de acordo com a teoria apresentada no Cap. 3.1.1. Isto se baseia no fato das juntas não apresentarem falhas que possam ser relacionadas com um molhamento deficiente. Outro fator importante que reforça a ocorrência de um bom molhamento é a obtenção de juntas com níveis de resistência próximos a resistência nominal da liga eutética como apresentado no Cap. 5.2.1 correspondente aos resultados do teste de cisalhamento para o processo de Brasagem.

Os fenômenos envolvidos no processo de formação da junta discutidos anteriormente, tais como: dissociação da camada de óxidos, fechamento das falhas, interações entre metais e estabilidade da liga eutética, atuam conjuntamente no processo de formação da junta. Estes fenômenos tem uma influência direta nas propriedades mecânicas das juntas. A análise dos resultados do teste de cisalhamento para o processo de Brasagem apresentados na Tab. 5.1 fornecem uma indicação indireta da contribuição de cada fenômeno acima descrito no processo de formação da junta ao longo do tempo.

Para o tempo de 1 min. a liga eutética apresenta uma grande estabilidade e a formação de compostos intermetálicos entre o ferro e titânio é praticamente inexistente, devido ao fato do processo de difusão reativa não ter se iniciado ainda. No entanto a resistência da junta não é máxima para o tempo de 1 min. (97.2 MPa), mas sim para o tempo de 15 min.. Este fato se deve provavelmente ao processo de dissociação do filme de óxidos nos metais de base que não deve ter sido completado ainda para o tempo de soldagem de 1 min..

O valor da resistência máxima da junta corresponde ao tempo de soldagem de 15 min. é de 229.7 MPa, valor este que se aproxima da resistência nominal da liga eutética em seu estado recozido que é de 296 MPa como citado no Cap. 3.4.1. Isto se deve provavelmente ao fato da liga eutética apresentar para o tempo de 15 min. uma estabilidade ainda razoável, somada ao término do processo de eliminação dos óxidos e ao fato da ocorrência de difusão reativa entre o ferro e o titânio se encontrar em seus estágios iniciais.

O aumento do tempo de soldagem provoca uma diminuição da resistência, que se acentua para tempos maiores que 30 min.. Este comportamento se deve aos efeitos conjuntos da decomposição da liga eutética e do processo de difusão reativa entre o titânio e o ferro, responsável pela formação de compostos intermetálicos na interface do aço inox 304L.

## 6.9 - DISCUSSÕES GERAIS PARA A DIFUSÃO COM INTERFACE LÍQUIDA:

A concepção de junta adotada para o processo de Difusão com Interface Líquida não corresponde exatamente ao processo descrito no Cap. 3.1.2. Neste trabalho a fase líquida transiente é formada entre os metais de adição prata e cobre, e não entre o metal de adição e o metal de base. A idéia inicial era a de que o excesso de cobre na interface, em relação à composição eutética prata-cobre, iria promover a solidificação parcial da fase líquida, oferecendo assim uma barreira maior contra a formação de compostos intermetálicos entre o ferro e o titânio. No entanto esta concepção de junta promoveu a formação de compostos intermetálicos mais rapidamente que no caso da Brasagem, além de promover o aparecimento de falhas na interface do aço inox 304L.

Da mesma forma que para o processo de Brasagem, os fenômenos envolvidos no processo de formação da junta tem influência direta nas propriedades finais da junta. De fato, para o processo de Difusão com Interface Líquida, as falhas apresentadas na interface do aço inox e a formação prematura de compostos intermetálicos são responsáveis diretas pela baixa resistência da junta, de acordo com os resultados do teste de cisalhamento apresentados na Tab. 5.2. A observação da Fig. 5.19, onde são plotadas conjuntamente as curvas de resistência correspondentes aos processo de Brasagem e Difusão com Interface Líquida, pode-se verificar os resultados obtidos para o processo de Difusão com Interface Líquida são inferiores aos obtidos para a Brasagem para todos os tempos de soldagem.

A junta apresenta inicialmente para o tempo de 1 min. algumas falhas, somados à presença significativa de compostos intermetálicos na interface do aço inox 304L. Porém nos parece razoável assumir que para o tempo de 1 min. a baixa resistência apresentada pela junta (79.5 MPa) seja governada pela presença significativa de falhas na interface.

Com o aumento do tempo de soldagem, três fenômenos se mostram significativos para a determinação das propriedades finais da junta, a saber: a formação de compostos intermetálicos entre o ferro e o titânio, o fechamento das falhas e o processo de decomposição da liga eutética. A contribuição simultânea destes três fatores é que determinam o comportamento da resistência da junta, que apresenta um aumento gradativo até o tempo de 45 min., para o qual atinge o seu valor máximo de 123.2 MPa. No entanto para este tempo a incidência de falhas é insignificante e podemos assumir que a fase rica em prata, resultado do processo de decomposição da liga eutética, é que está determinando a resistência da junta uma vez que o valor máximo obtido se aproxima da resistência da prata pura em seu estado recozido (165.0 MPa) como apresentado no Cap. 3.4.1.

Para tempo superiores a resistência da junta cai significativamente passando a mesma a ser governada provavelmente pelo processo de difusão reativa entre o titânio e o ferro, sendo o nível de resistência atingida para o tempo de 60 min. (68.5 MPa) mais baixo que a metade da resistência do titânio puro em seu estado recozido (235.0 MPa), o que corresponde aos dados obtidos por vários pesquisadores<sup>19, 27</sup>.

## CAPITULO 7:

### CONCLUSÕES:

Com base na análise dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se formular as seguintes conclusões:

- O processo de Preparação e Limpeza superficial adotado se mostrou adequado tanto para o processo de Brasagem como para o processo de Difusão com Interface Líquida.
- O atmosfera de Vácuo utilizada atendeu perfeitamente os requisitos de proteção e limpeza requeridos para os metais envolvidos na junta.
- O processo de Difusão com Interface Líquida em comparação com o processo de Brasagem, apresenta uma formação prematura de compostos intermetálicos que somado à incidência de falhas na interface do aço inox 304L, são responsáveis pela baixa resistência das juntas.
- Dentre os métodos propostos a Brasagem apresenta os melhores resultados, sendo a alternativa mais viável. Desde que o tempo de soldagem seja mantido a um nível máximo de 15 minutos, de forma a minimizar a formação de compostos intermetálicos entre o ferro e o titânio, assim como manter a decomposição da liga eutética prata-cobre em níveis que não comprometam as propriedades da junta.

## CAPÍTULO 8:

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Com base na discussões apresentadas no Cap. 7, sugere-se para trabalhos futuros um aprofundamento do processo de Brasagem para a obtenção de juntas entre titânio e aço inox 304L, abrangendo os seguintes tópicos:

-Realização de junções utilizando como metais de adição ligas de alta resistência mecânica.

-Estudar a viabilidade de acrescentar na junta, além do filme de metal de adição, um filme de um segundo metal na superfície do titânio de forma que este represente uma barreira contra a difusão do mesmo na interface. A camada deste segundo metal deve ser muito fina de forma a não interferir nas propriedades da junta.



## CAPÍTULO 9:

### BIBLIOGRAFIA:

- [1] - Tylecote, R.F. Diffusion Bonding. Welding and Metal Fabrication, 35(12):483-489, 1967.
- [2] - Owczarski, W.A.; Paulonis, D.F. Application of Diffusion Welding in USA. Welding Journal, 2:22-32, 1981.
- [3] - Kazakov, N.F. Diffusion Bonding of Materials. Moscow, Pergamon Press, 1985. 304p.
- [4] - Bartle, P.M. Diffusion Bonding: A Look at the Future. Welding Journal, 54(11):799-803, 1975.
- [5] - Walsh, D.W.; Balaguer, J.P. Diffusion Bonding of Ti-6Al-4V. Advances in Welding Science and Technology, Gatlinburg, Tennessee, 18-26 May ASM. :739-743, 1986.
- [6] - Pilling, J. The Kinetics of Isostatic Diffusion Bonding in Superplastic Materials. Materials Science and Engineering, 100:137-144, 1988.
- [7] - Pilling, J.; Ridley, N. Solid State Bonding in some Superplastic Titanium Alloys. Titanium Science and Technology, 2:733-739, 1984.
- [8] - Nisenholz, J.M.; Nir, N. Diffusion Bonding of Stainless Steel 304L to Ti-6Al-4V Alloy. Proc. 3rd Intern. Conference Isostatic Press-ISO, London, UK 10-12 Nov 33.1-33.10, 1986.
- [9] - Johnson, R. Brazing - a high technology joining process. Welding & Metals Fabrication, 55(8):433-440, 1987.

- [10] - Owczarski, W.A. Process and Metallurgical Factors in Joining Superalloys and other High Service Temperature Materials. Meeting of The Metallurgical Society of AIME, St. Louis, October 16-17, 1980.
- [11] - Freedman, A.H. Basic Properties of Thin Film Diffusion Brazed Joints in Ti-6Al-4V. Welding Research Supplement, 8:343-356, 1971.
- [12] - Partridge, P.G. Diffusion Bonding of Metals. Agard (NATO) ISSN 0365-2475, 8(5):1-23, 1987.
- [13] - Kato, H.; Shibata, M.; Yoshikawa, K. Diffusion Welding of Ti/Ti and Ti/Stainless Steel Rods under Phase Transformation in Air. Materials Science and Technology, 2(4):405-409, 1986.
- [14] - Ohsumi, M.; Kiyotou, S.; Sakamoto, M. The Application of Diffusion Welding to Aircraft Titanium Alloys. Transactions ISIJ, 25:513-519, 1985.
- [15] - Schwartz, M.M. Brazing. Ohio, USA, ASM International, 1987. 455p.
- [16] - Broomfield, R.W. Application of Advanced Joining Techniques to Titanium Alloys. Designing with Titanium, Bristol, UK 7:69-75, 1986.
- [17] - Bartle, P.M. Introduction to Diffusion Bonding. Metals Construction and British Welding Journal, 5:241-245, 1969.
- [18] - Norris, B. Liquid Interface Diffusion (LID) Bonding of Titanium Structures. Designing with Titanium, Bristol, UK 7-9:83-86, 1986.
- [19] - Karlinski, W. The Mechanism of Diffusion Bonding of Metals. Welding Research International, 9:(4):25-33, 1979.

- [20] - Van Vlack, L.H. Princípios de Ciências dos Materiais. São Paulo, Edgard Bücher, 1970. 427p.
- [21] - Kotel'nikov, A.A. Effects of the Vacuum on the Formation of the Joint in the Diffusion Welding of Titanium Alloys. Automatic Welding, 3:34-37, 1978.
- [22] - Derby, B.; Wallach, E.R. Diffusion Bonding: Development of Theoretical Model. Metals Science, 18:427-431, 1984.
- [23] - Larikov, L.M.; Zamkov, V.N.; Kireev, L.S. The Diffusion Processes Taking Place during the Vacuum Pressure Welding of Titanium to Stainless Steel. Automatic Welding, 39(3):18-20, 1986.
- [24] - Guo, Z.X.; Ridley, N. Modelling of Diffusion Bonding of Metals. Materials Science and Technology, 3:945-953, 1987.
- [25] - Stephen, D. Superplastic Forming and Diffusion Bonding of Titanium. Designing with Titanium, Bristol, UK 7-9:108-124, 1986.
- [26] - Larikov, L.N.; Belyakova, M.N.; Bibikin, A.A.; Zamkov, V.N.; Kireev, L.S. Reasons for the Drop in Strength of Welded Joints between Titanium and Steel. Automatic Welding, 4:18-20, 1984.
- [27] - Baker, T.S.; Moore, P.S. Strength of Solid State Diffusion Bonded Joints between Stainless Steel (304L) and Ti-6Al-4V (IMI 318) and between Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si (IMI 550) Alloy Bars. Designing with Titanium, Bristol, UK 7-9:87-94, 1986.
- [28] - Grigor'evskii, V.I.; Akinin, V.K. Kinetics of Formation of the Joint in Diffusion Bonding Titanium Alloys. Welding Production, 33(4):45-46, 1986.
- [29] - Grigor'evskii, V.I.; Akinin, V.K. Interaction between Surfaces brought into Contact in Subsequent Annealing in Diffusion Bonding Titanium Alloys. Welding Production, 32(12):34-36, 1985.

- [30] - Peshkov, V.V.; Kholodov, V.P.; Vorontsov, E.S. Kinetics of Dissolution of Oxide Films in Titanium in Diffusion Bonding. Welding Production, 4:35-37, 1985.
- [31] - Murray, J.L. Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys. Ohio, USA, ASM International, 1987. 345p.
- [32] - Baker, T.S.; Partridge, P.G. Properties of Diffusion Bonded Butt Joints in Ti-6Al-4V and Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si (IMI850) Alloys. Titanium Science and Technology, 2:861-868, 1984.
- [33] - Metals Handbook. 9(6)814-816, Welding, Brazing and Soldering. ASM, Ohio, 1983
- [34] - Walter, J.L.; Jackson, M.R.; Sims, C.T. Alloying. Ohio, USA, ASM International, 1988. 519p.
- [35] - Quach-Kamimura, T.H.; David, D.; Beranger, G. A Comparative Investigation of Oxygen Diffusion in Titanium and its Binary Alloys During Corrosion at High Temperature. Titanium Science and Technology, 4:2687-2693, 1984.
- [36] - Wilford, C.F.; Tylecote, R.F. Hot Pressure Welding of Titanium. British Welding Journal, 7(12):708-712, 1960.
- [37] - Bashurin, A.V.; Kotel'nikov, A.A. The Mechanism by which Pores Form in the Diffusion Welding of Titanium Alloys. Automatic Welding, 39(3):21-23, 1986.
- [38] - Frolov, V.V. Pickling Titanium for Vacuum Diffusion Bonding. Welding Production, 6:9-11, 1985.
- [39] - Peaslee, R.L. Diffusion Brazing. Welding Journal, 55(8):695-696, 1976.
- [40] - Rosebury, F. Handbook of Electron Tube and Vacuum Techniques. Massachusetts, Addison-Wesley, 1965. 593 p.

- [41] - ASME - Section IX - Part QB, p.157-227, 1986.
- [42] - DIN 50141 - Ensayo de Cortadura.
- [43] - Baeslack III, W.A. Metalography of Titanium Alloy Weldments. in: Metalography and Interpretation of Weld Microstructures, ASM International, p.133-152, 1987.
- [44] - McDonald, M.M. The Metalurgy and Metalography of Braze Joints. in: Metalography and Interpretation of Weld Microstructures, ASM International, p.133-152, 1987.
- [45] - ASTM - Standard Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products - A370-77. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, ASTM, v01.05, section 1, p.259-314, 1985.