

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

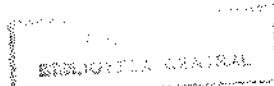
OSMAR ROBERTO BAGNATO ¹⁴⁶
ORIENTADOR: PROF.^a DR.^a CECÍLIA A. ZAVAGLIA ^{professora de Engenharia}
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MAURIZIO FERRANTE ^{professor}

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Osmar Roberto
Bagnato E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 21/08/92
Cecília A. Zavaglia
ORIENTADOR

**Estudo de Juntas Metal-Cerâmicas Brasadas
com Metal Ativo para Aplicações em
Ultra-Alto Vácuo**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
Mecânica da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica, Modalidade
"Materiais e Processos".

Campinas, 21 de agosto de 1992



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MECÂNICA

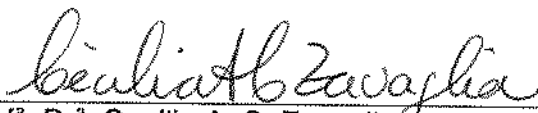
Dissertação de: MESTRADO

Título da Dissertação: Estudo de Juntas Metal/Cerâmica, Brasadas com Metal
Ativo para Aplicações em Ultra-Alto Vácuo.

Orientador: Profª Drª Cecília A. C. Zavaglia

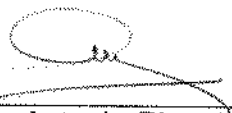
Co-orientador: Prof. Dr. Maurizio Ferrante

Aprovado por:

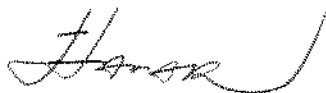


Profª. Drª. Cecília A. C. Zavaglia

Presidente



Prof. Dr. Antonio Ricardo D. Rodrigues



Prof. Dr. Itamar Ferreira

Campinas, 21 de agosto de 1992.

AGRADECIMENTOS

- Aos Profs. Maurizio Ferrante e Cecília A. C. Zavaglia, pela orientação, apoio e incentivo;
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na pessoa do Prof. A. Ricardo D. Rodrigues e da Direção do LNLS, que tornaram possível a realização deste trabalho. Ao técnico Rogério A. Picolli, pela ajuda nas brasagens e ensaios. Aos funcionários da Oficina Mecânica, secretaria e biblioteca pelo apoio prestado. A Marina Marino, um agradecimento especial pela paciência e dedicação que demonstrou pela datilografia deste trabalho;
- Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UNICAMP, na pessoa de Rita Jacom, pelos serviços de microscopia eletrônica;
- Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, nas pessoas do Prof. Pedro P. Iris, pela fabricação das cerâmicas, Maria Heloisa P. Bráz pelas brasagens e ensaios mecânicos;
- A todas pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Dedico este a:

MARIA HELENA, VINYE e

GUSTAVO, pela paciência, colaboração
e incentivo demonstrado comigo.

RESUMO

Os objetivos deste trabalho envolvem o estudo de diversas condições de brasagem metal-cerâmica, utilizando o processo de metal ativo, caracterizar as junções obtidas através de ensaios de cisalhamento, fadiga térmica, estanqueidade sob vácuo e observações macro e microestruturais (MEV).

A combinação de materiais metálicos e cerâmicos é muito utilizada na indústria moderna em aplicações estruturais e na indústria eletro-eletrônica. O interesse nestas combinações se dá porque as cerâmicas apresentam grande estabilidade química, refratariedade, resistência ao desgaste e às suas características elétricas e optoeletrônicas. Os metais são utilizados principalmente devido às suas características mecânicas. A grande dificuldade da união entre os metais e os materiais cerâmicos reside no fato que eles possuem propriedades físicas, químicas e mecânicas muito diferentes, mas utilizando-se ligas metálicas com coeficiente de expansão térmica controlado como metal base, juntamente com ligas metálicas com elementos muito reativos, como o Ti, torna-se possível a junção entre classes de materiais tão distintos. O titânio reage com oxigênio do óxido metálico (Al_2O_3), promovendo o molhamento da cerâmica pelo metal, produzindo compostos complexos na interface responsáveis pela ligação. Os corpos de prova foram compostos por 1 peças cerâmica de alta alumina (99%), Kovar A ou molibdênio ou cobre e pelo metal de adição Ag-Cu-Ti 68,8%-26,7%-4,5%. As brasagens foram realizadas em forno à vácuo sob diferentes condições de temperatura (860°C, 870°C e 880°C), tempo (10, 20 e 30 minutos) e metal base, posteriormente submetidas a ensaios de cisalhamento, fadiga térmica em três condições e observações ao microscópio eletrônico de varredura.

Os resultados dos ensaios de cisalhamento forneceram uma idéia da resistência das junções, apresentando valores comparáveis com a literatura. Os ensaios de fadiga térmica indicam que as junções Kovar-alumina e cobre-alumina suportam bem a solicitações cíclicas moderadas (400°C e resfriamento ao ar). As observações macro e micro estruturais apresentaram resultados esperados, compatíveis com a literatura, quanto a composição e morfologia das fases observadas nas junções. São apresentadas sugestões para novos trabalhos, como a utilização de ensaios de flexão

em 4 pontos para caracterização mecânica e um estudo na microestrutura das juntas submetidas após fadiga térmica.

ABSTRACT

The objectives of this work are the study of various metal-ceramic welding conditions, utilizing the active-metal process, characterization of the joints obtained by shearing tests, thermal fatigue, leakage under vacuum, macro and micro structural observations (MEV).

The combination of metallic and ceramic materials is very utilized by modern industry in structural applications and by the electric/electronic industry. The interest in these combinations is due to the fact that ceramics present great chemical inertia, refraction, resistance to wear and also due to their electric and optoelectric characteristics. Metals are used mainly because of their mechanical characteristics. The difficulty encountered in the joining of these two materials is their lack of compatibility caused by these different properties. But, by brazing metals with a controlled thermal expansion coefficient and with metallic alloys containing highly reactive elements, metal-ceramic joining is possible. Titanium reacts with the oxygen of the metallic oxide (Al_2O_3), causing the wetting of the ceramic by the metal, producing complex compositions in the interface, responsible for the joining. The samples were composed of one high-alumina ceramic piece (99%), Kovar A or molybdenum or copper and by the additive metal Ag-Cu-Ti (68,8% - 26,7% - 4,5%). The brazings were made in a vacuum oven under varied conditions and later submitted to shearing tests, thermal fatigue under three different conditions and observations by the electronic scanning microscope.

The results of the shearing tests gave an idea of the joints' resistance, presenting values comparable with the literature. The thermal fatigue tests indicate that the Kovar-alumina and copper-alumina tolerate the moderate cyclical solicitations well (400° C and cooling at room temperature). The macro and micro structural observations presented the expected results, compatible with the literature. As for the comparison and morphology of the phases observed in the joints, suggestions are presented for new works, such as the utilization of flexion tests in 4 points for mechanical characterization and a study of the microstructure of the joints after submission to thermal fatigue.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
CAPÍTULO 2	4
2. INTRODUÇÃO	5
2.1. ANTECEDENTES	5
2.2. BRASAGEM	6
2.2.1. Definição	6
2.2.2. Característica das Peças Brasadas	7
2.2.3. Variáveis do Processo de Brasagem	8
2.2.3.1. Características do metal base	8
2.2.3.2. Fluidez do metal de adição	8
2.2.3.3. Características dos metais de adição	9
2.2.3.4. Critérios para a escolha do metal de adição	9
2.2.3.5. Preparação das superfícies	10
2.2.3.6. Projeto das juntas e tolerâncias	11
2.2.3.7. Temperatura e tempo	13
2.3. BRASAGEM METAL-CERÂMICA	14
2.3.1. Antecedentes	14
2.3.2. O Processo de Metalização	16
2.3.2.1. Processo de pó metálico sinterizado	17
2.3.2.2. Processo de deposição por vaporização	18
2.3.3. Processos de União em Fase Sólida	19
2.3.3.1. União por prensagem a quente	19
2.3.3.2. União por difusão	19
2.3.4. Processos de União em Fase Líquida	20
2.3.4.1. Solda branda	20
2.3.4.2. Brasagem	20
2.3.5. A Ligação Metal/Cerâmica	21
2.3.6. Requisitos para a Ligação Metal/Cerâmica	24
2.3.7. Ângulo de Molhamento e Aderência	27
2.4. FADIGA TÉRMICA	31
2.4.1. Antecedentes	31
2.4.2. Expansão Térmica e Tensões Térmicas	31
2.4.3. Gradientes de Temperatura e Tensões Térmicas	32
2.4.4. Fadiga Térmica	35
CAPÍTULO 3	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. AS LIGAS METÁLICAS	39
3.2. O METAL DE ADIÇÃO	45
3.3. CERÂMICA	47
3.3.1. Ensaio de Compressão Diametral	49
3.4. OS ENSAIOS DE BRASAGEM	49
3.4.1. Montagem	50
3.4.2. O Forno a Vácuo	54
3.4.3. Operação	56
3.5. ENSAIOS DAS PEÇAS BRASADAS	56
3.5.1. Inspeção Visual e Estereoscopia	56
3.5.2. Detector de Vazamentos	57
3.5.3. Ensaio de Cisalhamento	57

3.5.4. Ensaios de Fadiga Térmica	60
3.5.5. Análise Microestrutural	60
3.5.5.1. Microscopia ótica	60
3.5.5.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	62
3.5.5.3. Microsonda de raios-X.....	62
CAPÍTULO 4.....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1 BRASAGENS	64
4.2 ENSAIOS.....	64
4.2.1 Compressão diametral nas cerâmicas	64
4.2.2. Inspeção visual e estereoscopia	65
4.2.3. Ensaios de estanqueidade	66
4.2.4. Ensaios de cisalhamento	66
4.2.5. Ensaios de Fadiga Termica.....	73
4.2.6. Análise Microestrutural.....	77
4.2.6.1. Microscopia eletrônica de varredura	77
4.2.6.2. Microsonda de raios-X	78
CAPÍTULO 5.....	88
5. CONCLUSÕES	89
CAPÍTULO 6.....	90
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	92
ANEXO1	100
LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON.....	101
LUZ SÍNCROTRON, ACELERADOR LINEAR E ANÉIS DE ARMAZENAMENTO.....	101
a) APLICAÇÕES DA LUZ SÍNCROTRON.....	103
b) O PROJETO BRASILEIRO.....	103
c) PASSANTES E ISOLADORES ELÉTRICOS (FEEDTHROUGHS).....	105

CAPÍTULO 1

JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

1. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas, Estado de São Paulo, dentro de seu projeto de construção de uma máquina para produção de radiação síncrotron com energia de 1.15 GeV, está desenvolvendo vários equipamentos que serão utilizados em ultra-alto vácuo (Anexo 1).

Muitos destes equipamentos estão diretamente ligados à produção e condução do feixe de elétrons (acelerador linear de 50 MeV, anel de armazenamento e linha de transporte) e luz síncrotron (linhas de luz) que se utilizam de sensores para o monitoramento da corrente e da posição do feixe de elétrons. Estes sensores são essencialmente constituídos por um elemento central metálico, unido a peça de cerâmica de alta rigidez dielétrica atuando como um isolante, que por sua vez é unida a uma peça metálica externa por onde se fixa o sensor ao equipamento.

Algumas exigências são feitas aos materiais utilizados nos sensores, bem como suas características funcionais. Com relação aos materiais, uma vez que vão trabalhar em ambiente de ultra-alto vácuo, não devem conter elementos de alta pressão de vapor que volatilizariam a baixas pressões sob ciclos de aquecimentos do sistema. Além disso, não devem apresentar porosidades ou defeitos que causem degasificação, introduzindo impurezas ao equipamento.

Outro ponto fundamental é a estanqueidade exigida nestes sensores que devem suportar pressões negativas de até 10^{-11} mbar.

Nos casos mais críticos da união de materiais metálicos com cerâmicos, têm-se utilizado um processo especial de soldagem definido como brasagem, onde é possível obter uma união química e mecânica entre materiais com propriedades intrínsecas diferentes, da mesma ordem de resistência que os materiais base.

A fabricação de juntas metal-cerâmica brasadas com boas propriedades requer ligas metálicas e cerâmicas especiais, assim como rígido controle do processo de brasagem, forno em condições de operar na faixa de 900°C , sob vácuo de pelo menos 5×10^{-5} mbar.

Devido a estes fatos, não se produz no Brasil produtos confiáveis a preços pelo menos razoáveis. Já os produtos importados são muito caros.

Com base nestas justificativas os objetivos do presente trabalho são:

1. Estudar as condições ideais de brasagem pelo processo de metal-ativo de juntas metal-cerâmica.
2. Comprovar a estanqueidade sob vácuo dessas juntas.
3. Verificar a resistência mecânica das junções através de ensaios de cisalhamento.
4. Caracterizar as junções sob condições de ciclagem térmica alternada (fadiga térmica).
5. Análisar a interface metal-cerâmica em microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica, visando caracterizar microestruturalmente as junções.
6. Avaliar as possibilidades da utilização do processo na fabricação de sensores.
7. Produção e divulgação de informações sobre juntas metal-cerâmica brasada em âmbito nacional.

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO

2. INTRODUÇÃO

2.1. ANTECEDENTES

A tecnologia de unir cerâmicas a metais tem progredido bastante desde o início da década de 1930. Tal como outros processos de união entre materiais, a união entre materiais cerâmicos com outros materiais é considerada mais uma arte tal como uma ciência. Devido a muitos trabalhos de pesquisa direcionados ao desenvolvimento de processos para a produção de junções metal-cerâmica e cerâmica-cerâmica confiáveis, atualmente trabalha-se muito para se estabelecer uma tecnologia de junções baseada em fundamentos sólidos, bem como no entendimento das reações que ocorrem durante a união entre materiais.

As junções entre cerâmicas e metais foram utilizadas extensivamente na construção de tubos de vácuo para aplicações críticas. No momento em que a indústria eletrônica utiliza estas junções (ou selos) em larga escala, é apropriado indicar as vantagens associadas com o uso da cerâmica nos tubos de vácuo, suportes internos, janelas, passadores de corrente, sensores elétricos e muitos outros acessórios dos sistemas de vácuo⁽²⁾.

Os tubos cerâmicos podem ser degaseificado em temperaturas mais altas do que os tubos de vidro. Para os tubos cerâmicos, a temperatura de degasagem depende da temperatura de fusão do metal de adição utilizado no selo metal-cerâmico e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos. Devido ao aumento da pressão de vapor das impurezas residuais, a degasagem em altas temperaturas é mais efetiva, aumentando a emissão e diminuindo a vida do tubo.

Os tubos cerâmicos utilizados como selos em altas temperaturas resistem a maiores temperaturas que os tubos de vidro de dimensões similares. São também mecanicamente mais fortes e menos sensíveis a choques térmicos que os tubos de vidro. Assim, o desempenho é menos afetado pelas rigorosas condições de serviço.

Os tubos cerâmicos podem ser retificados em tolerâncias precisas requeridas na construção de acessórios para vácuo.

Os materiais cerâmicos apresentam baixas perdas elétricas em altas frequências. Eles também são adequados para utilização como janelas em equipamentos de rádio

freqüência, uma vez que eles são transparentes para estas ondas, permitindo a passagem de máxima potência enquanto separam regiões de baixo e alto vácuo no sistema⁽³⁾.

Entretanto, a utilização de materiais cerâmicos em tubos de vácuo também apresentam algumas desvantagens.

As geometrias de junções metal-cerâmica em selos, apresentam limitações porque a cerâmica possui alto limite de compressão, mas baixo limite de resistência à tração. Estas características restringem o campo da aplicação dos selos herméticos em situações onde o estado de tensões seja de compressão, ou pelo menos onde as tensões de tração sejam minimizadas e o desempenho do selo seja satisfatório.

É necessário uma seleção criteriosa entre a cerâmica e o metal que formarão o selo, para se obter compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica na faixa da temperatura de operação, até a temperatura ambiente.

A maioria das cerâmicas são opacas, dificultando o alinhamento dos acessórios após a montagem ou operação.

Os defeitos inerentes dos processos de conformação, ou aqueles produzidos durante a usinagem são difíceis de detectar.

Utilizando-se os processos de metalização da cerâmica mais as operações de brasagem o componente torna-se caro, porque os processos em diversas etapas são realizados em altas temperaturas, sob atmosfera controlada ou forno a vácuo.

2.2. BRASAGEM

2.2.1. Definição

A brasagem é um processo de união na qual a coalescência é produzida mediante aquecimento adequado, acima de 450°C, utilizando-se metal de adição do tipo ligas ferrosas ou não ferrosas, com temperatura *liquidus* acima de 450°C e abaixo da temperatura *solidus* dos materiais base. A junção se dá quando o metal de adição se distribui pelas superfícies, as quais estão muito próximas uma das outras, pela ação da capilaridade reagindo com os materiais base, formando compostos estáveis no resfriamento⁽³⁾.

A brasagem em si, é um método de junção em fase líquida, onde um metal intermediário é o agente que favorece a união entre os elementos que se deseja unir. A interação entre os materiais e o metal de adição ocorre quando este último está no estado líquido.

2.2.2. Característica das Peças Brasadas

O processo de brasagem apresenta características peculiares, com vantagens sobre os processos convencionais de soldagem.

- As junções brasadas são mecanicamente muito resistentes, normalmente apresentam resistência mecânica da mesma ordem, ou até superior aos materiais base.
- Em boas condições de brasagem, o menisco do metal fundido preenche todos os cantos das superfícies de contato.
- O raio formado pelo filete de brasagem entre as superfícies é ideal para resistência à fadiga, pois elimina os cantos vivos e a possibilidade de concentradores de tensões.
- O processo é recomendado para uniões de partes inacessíveis pelos processos convencionais de soldagem, bem como para peças com geometria complicada que apresentem seções delgadas e espessas.
- As peças brasadas em fornos não apresentam tendência a empenamentos, além de não apresentarem tensões residuais na zona da soldagem.
- A brasagem é particularmente indicada nos processos de junções entre materiais com propriedades muito diferentes (metais e cerâmicas por exemplo).

2.2.3. Variáveis do Processo de Brasagem

A obtenção de componentes brasados, com boas propriedades depende da observação de alguns fatores:

1. Características do metal base;
2. Fluidez do metal de adição;
3. Características do metal de adição;
4. Preparação das superfícies;
5. Projeto das juntas;
6. Fonte e taxa de aquecimento;
7. Temperatura e tempo.

2.2.3.1. Características do metal base

Os materiais base tem efeito decisivo na qualidade das peças brasadas, uma vez que um metal de alta resistência produz ligações de resistência muito maior do que aqueles de baixa resistência. Os metais com dureza elevada podem comprometer a brasagem, podendo ocorrer reações metalúrgicas complexas entre a matriz e o metal de adição, o que pode levar à criação de tensões residuais indesejáveis⁽⁴⁾. Normalmente, procura-se trabalhar com metais no estado recozido.

O coeficiente de expansão térmicos dos materiais base devem ser observados, principalmente nos processos de brasagem entre materiais diferentes, podendo ocorrer o distanciamento ou o fechamento dos espaços entre as partes durante o aquecimento.

2.2.3.2. Fluidez do metal de adição

A fluidez é um fator preponderante no processo de brasagem. Se o metal fundido não preencher as juntas está evidente a ineficiência do metal de adição, ocorrendo o comprometimento da brasagem.

A fluidez determina a distância que o metal líquido vai percorrer a partir de sua posição original, movido pela ação do processo de capilaridade, resultado dos efeitos de energia de superfície^(5,6).

Assim, o metal fundido deve apresentar uma elevada tensão superficial do líquido, formando um ângulo de contato pequeno sólido-líquido, originando o molhamento do sólido pelo metal fundido.

A baixa viscosidade é comumente encontrada em ligas eutéticas como 72 Ag - 28 Cu.

Durante a brasagem, o metal de adição não deve sofrer grandes aumentos de temperaturas acima da linha *liquidus*, podendo acarretar alterações na composição devido a volatilização de elementos.

2.2.3.3. Características dos metais de adição

O metal de adição deve apresentar uma fluidez adequada na temperatura de brasagem para garantir a ação da capilaridade e promover uma distribuição total da liga sobre as superfícies.

A estabilidade química do metal de adição é importante para evitar a vaporização prematura de elementos de baixo ponto de fusão (PF).

Na maioria das aplicações é desejável que o metal fundido se combine com os materiais base, formando novos compostos químicos com propriedades específicas (resistência mecânica, resistência à alta temperatura, resistência à corrosão, etc.). Mas em algumas situações não é desejável que o metal de adição interaja fortemente com o material base, que poderia empobrecer a matriz de alguns elementos e como resultados, por exemplo, a diminuição da resistência à corrosão ou diminuição das propriedades mecânicas na região da brasagem⁽⁷⁾.

O metal de adição deve ser compatível com os materiais a unir, afim de molhar adequadamente as superfícies, sem contudo provocar erosão nas superfícies, podendo levar ao comprometimento do processo.

2.2.3.4. Critérios para a escolha do metal de adição

O metal de adição é uma variável de primeira grandeza no sucesso da brasagem, sendo assim, certos critérios devem ser observados para uma escolha adequada⁽³⁾.

- Os materiais a serem unidos;
- A temperatura de trabalho da peça brasada;
- A temperatura de fusão do metal de adição deve estar abaixo da temperatura *solidus* do material base (metais);
- A temperatura de dissociação ou redução dos óxidos do metal base;
- A brasagem pode ser conduzida em temperaturas que promovam o recozimento do metal base, provocando o refinamento da estrutura, ou em temperaturas abaixo da fusão de metal de adição de brasagens anteriores;
- Resistência à oxidação e à corrosão, dependendo da aplicação da peça brasada;
- Considerações sobre o potencial eletroquímico com outras partes da peça;
- A condutividade térmica e elétrica;
- Estanqueidade;
- Degaseificação;
- Dureza e usinabilidade;
- Colocação do metal de adição.

2.2.3.5. Preparação das superfícies

A garantia de uma brasagem uniforme e resistente depende das superfícies que devem estar limpas e livres de óxidos da melhor forma possível, inclui os materiais base e o metal de adição. Os efeitos da presença de óleos, graxas e outros contaminantes refletem diretamente no fenômeno de capilaridade. Assim é recomendado fazer a brasagem imediatamente após a limpeza das peças⁽³⁾.

A preparação das superfícies envolve diversas etapas descritas a seguir:

- Limpeza mecânica: envolve os processos de abrasão como lixamento, esmerilhamento, escovamento, jateamento, e outros processos desde que não danifique as partes a brasar.

Este processo pode provocar alterações na rugosidade superficial, influenciado no escoamento do metal fundido através da mudança do escoamento laminar do numa superfície polida para o regime turbulento, prolongando o tempo de escoamento e possibilitando a formação de outras ligações químicas e a interligação de defeitos superficiais.

- Limpeza química: é o processo mais eficiente para a retirada de óleos e gorduras, utilizando-se normalmente vapor de tricloroetileno ou trisodiofosfato ou decapagem ácida. É fundamental eliminar completamente os resíduos dos agentes químicos utilizados para evitar a formação de novos contaminantes.

2.2.3.6. Projeto das juntas e tolerâncias

O projeto das juntas e tolerâncias deve ser cuidadosamente estudado porque as tolerâncias devem ser tais que favoreçam a capilaridade sem comprometer o desempenho da peça acabada.

Normalmente quanto menor a tolerância, mais fácil o metal se difundir por capilaridade e se distribuir por toda a área de ligação, sendo menor a formação de vazios ou rechupes durante a solidificação do metal fundido. Espaçamentos pequenos e metais de adição delgados produzem juntas perfeitas, com o molhamento total das superfícies, resultando numa perfeita união de alta resistência, comparável à resistência do metal base.

Os melhores resultados de brasagem a vácuo, são obtidos quanto maior for o efeito da capilaridade, sendo recomendados espaçamentos da ordem de 0,03 a 0,08 mm entre as superfícies⁽⁸⁾.

No projeto das junções deve-se levar em conta uma série de fatores particulares a cada aplicação. Assim, dependendo das aplicações, as prioridades das características se alteram:

- Estanqueidade;
- Resistência mecânica;
- Resistência à corrosão;
- Condutividade térmica e elétrica;
- Os materiais a serem unidos;
- Modo de aplicação do metal de adição;
- Dutilidade do metal base;
- As condições de tensão nas juntas;
- Viscosidade e tensão superficial do metal de adição;
- Comprimento dos vãos, temperatura de brasagem;
- Reações do metal de adição com o metal base.

São diversos os tipos de junções para brasagem, sendo que a escolha depende da configuração das partes, níveis de tensão, condutividade elétrica, estanqueidade sob vácuo, etc. Os tipos básicos de junções e suas variações como superfícies de topo, superfícies sobrepostas (apresentam excelente resistência mecânica) e composição dos dois modos citados, para superfícies planas e curvas, podem ser observadas na figura 5.

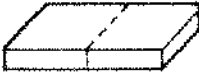
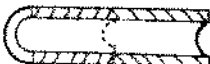
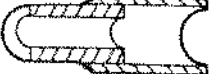
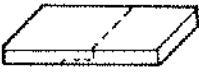
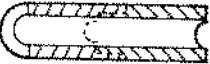
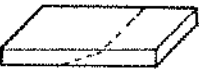
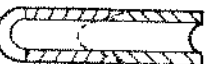
Junção	Chapa	Tubular
Topo		
Sobreposição		
Chanfro		
Em ângulo		

Figura 5 - Tipos usuais de junções para brasagem^(2,3,4)

As figuras de 1 a 5 estão no Anexo.

2.2.3.7. Temperatura e tempo

A temperatura e o tempo são as variáveis finais do processo de brasagem, estando interligadas.

A temperatura atua no processo de forma que o molhamento e a formação de liga ou ocorrência das reações químicas entre o metal de adição e o metal base são aceleradas com o seu aumento. Mas, normalmente se utilizam temperaturas mais baixas quando possível, afim de economizar energia, minimizar os efeitos do aquecimento no material (recozimento, crescimento de grãos, etc), em alguns caso minimizar as interações metal base e metal de adição, além de aumentar a vida útil do equipamento e do dispositivo de colocação das amostras para brasagem.

As altas temperaturas podem ser uma alternativa viável quando a utilização de um metal de alto ponto de fusão é economicamente mais vantajoso. A brasagem em altas temperaturas é recomendada quando se deseja combinar este processo de soldagem com recozimentos, alívio de tensões ou outros tratamentos térmicos ou ainda subsequente processamento à altas temperaturas. Em alguns materiais o processamento em altas temperaturas evita a ocorrência de trincas causadas por tensões, como na temperatura de recozimento.

Usualmente, utiliza-se como temperatura de referência para brasagem a temperatura *liquidus* do metal de adição acrescido de 15°C⁽³⁾.

A influência do tempo é observada no molhamento das superfícies, particularmente com respeito à distância percorrida pelo metal de adição dada a sua fluidez.

Na prática, trabalha-se com o tempo e a temperatura de forma que o resultado da brasagem seja o mais consistente possível.

2.3. BRASAGEM METAL-CERÂMICA

2.3.1. Antecedentes

Com o avanço tecnológico, desenvolveu-se processos para a fabricação de junções entre materiais dissimilares, com boa resistência mecânica e estanques para aplicações em vácuo^(3,4). Apesar de muito trabalho experimental e estudos, ainda não foi possível desenvolver uma teoria completamente aceitável sobre a ligação metal cerâmica. A maioria das informações disponíveis são de natureza empírica, descrevendo observações de investigações concernentes à natureza das ligações entre os materiais e as interfaces, sob a ótica de condições experimentais específicas. O grande número de variáveis envolvidas e a complexidade das estruturas cerâmicas, dificultam o desenvolvimento de uma teoria satisfatória para as ligações metal-cerâmica.

Existem vários métodos para unir materiais metálicos e cerâmicos, no entanto, cada um deles apresenta suas limitações que os tornam adequados para certas aplicações. Estes métodos são divididos em três modalidades de junção: mecânica, direta e indireta. Esta última envolve a utilização de um elemento intermediário entre as duas peças a serem unidas. Dentre os processos que se enquadram nesta modalidade estão os que utilizam elementos metálicos como agente de difusão no estado sólido ou líquido.

Os processos de junção que utilizam metais em fase líquida, como os de brasagem, são aplicados para a união de materiais metálicos com ou sem o pré-tratamento da superfície cerâmica. Este pré-tratamento é composto por uma metalização que divide o processo em duas etapas: metalização e brasagem. A metalização é conduzida em temperatura elevada ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$) e as propriedades das juntas são sensíveis às variáveis de processo, e, portanto, é exigido um preciso controle para se obter juntas de boas qualidades, tornando-o lento e caro.

Os processos de brasagem que dispensam o pré-tratamento da cerâmica são divididos em: por hidretação e por ligas ativas. Este último, conhecido como brasagem direta por metal ativo, apresenta a vantagem de ser empregado na junção metal-cerâmica, utilizando-se de apenas uma única etapa de processo. Além disso, este pode ser empregado tanto em óxidos, como nitretos, carbeto e conjugados, o que favorece

a sua utilização como processo de junção entre metais e cerâmicas estruturais de alta resistência⁽⁹⁾.

No quadro 1, é apresentado um sumário dos processos de uniões.

Processo	Tipo	Condição
Processo de metalização		
• Pó sinterizado	Multietapas	- 1000-1800°C atmosfera redutora
• Reativo ou refratário	Multietapas	- 450-1250°C atmosfera redutora
Banho metálico		
• Pós metal/vidro	Multietapas	- Entre 450 e 1250°C
• Deposição física de vaporização	2 etapas	- Vaporização sob vácuo acima de 1250°C
• Deposição Química por vaporização	Multietapas	- Reação química em superfície aquecida
Prensagem a quente	1 etapa	- 450-1250°C em atmosfera neutra ou redutora
Difusão	1 etapa	acima de 1250°C
Soldagem por ultra-som	2 etapas	energia ultra-sonica, abaixo de 450°C
Eletroformação	Multietapas	Banho eletroquímico, abaixo de 450°C
Solda branda	2 etapas	abaixo de 450°C
Brasagem	2 etapas	450-1250°C sob vácuo
Soldagem vitrea	1 etapa	450-1250°C em atmosfera levemente oxidante
Feixe de elétrons	1 etapa	Fusão controlada sob vácuo, por feixe de elétrons

Quadro 1 - Resumo dos processos de união entre materiais metálicos e cerâmicas⁽²⁾

2.3.2. O Processo de Metalização

Neste processo, um filme metálico fino é aplicado sobre um substrato cerâmico, sendo frequentemente utilizado como um passo intermediário, quando grandes componentes metálicos são unidos à cerâmica. Os processos de metalização aumentam a molhabilidade da superfície cerâmica com a utilização dos metais de adição convencionais, juntamente com o componente metálico da junção.

Este processo é o mais tradicional no desenvolvimento das junções metal-cerâmica, sendo muito empregado ainda hoje.

Os processos de metalização foram desenvolvidos originalmente para aumentar a molhabilidade das superfícies cerâmicas aos metais de adição convencionais para aplicações em baixa temperatura. É bom ressaltar que a metalização é um modo de preparação de superfície para materiais cerâmicos, não um processo de união.

Para a obtenção de junções metal-cerâmica confiáveis, as superfícies são metalizadas com Ni, Cu ou outros metais. Normalmente os metais são depositados por galvanoplastia mas em alguns casos a cobertura é produzida por redução de óxidos do metal desejado. Estas coberturas desempenham diversas funções, dependendo do método utilizado para produzir a selagem metal-cerâmica. No caso da utilização de ligas convencionais à base de Ag ou Cu a cobertura procura atingir os seguintes objetivos:

1. A camada metalizada é formada por metais e óxidos residuais não completamente reduzidos durante a sinterização. Tal superfície não é adequada para um bom molhamento dos metais de adição. A eletrodeposição de Cu ou Ni elimina os efeitos adversos da superfície nas características de molhamento e fluidez do metal de adição.
2. Quando os metais utilizados para metalização não são molhados pelos metais de adição de baixa temperatura, a eletrodeposição promove uma superfície com um metal de fácil molhabilidade pelo metal de adição (processo molibdênio-manganês, onde se reutiliza Ni eletro depositado sobre o filme de molibdênio-manganês para melhorar a molhabilidade).

3. De certo modo, o metal eletrodepositado atua como uma barreira à penetração do metal de adição à camada metalizada. Algumas ligas reagem com o metal utilizado na metalização. Se a reação é prolongada, o metal de adição pode penetrar através da camada metalizada até a cerâmica e desprender esta camada. O recobrimento das camadas metalizadas com Ni eletrodepositado retarda a penetração e a utilização de cobre melhora o molhamento.

Se a junção metal-cerâmica é produzida por outros métodos como soldagem por difusão é necessário requerer materiais de interface que promovam difusão entre o metal e a superfície cerâmica metalizada.

Os metais utilizados nas junções metal-cerâmica também podem ser eletrodepositados. Dependendo do metal, a eletrodeposição provê uma superfície de fácil molhabilidade pelo metal de adição, proteção contra oxidação superficial do metal durante a brasagem, proteção contra penetração intergranular pelo metal de adição e mantém a limpeza da superfície metálica durante a estocagem.

2.3.2.1 Processo de pó metálico sinterizado

Neste processo, partículas finalmente divididas de metal são combinadas com um ligante adequado para formar uma suspensão ou pasta que pode ser aplicada sobre a superfície cerâmica. A cobertura é sinterizada sobre a cerâmica (e o ligante é evaporado) pelo aquecimento em altas temperaturas em forno de atmosfera controlada. Normalmente utiliza-se Mo ou W para aplicações em altas temperaturas, mas Rh, Fe, Ni e Cr também podem ser utilizados. Determinados metais e óxidos metálicos são adicionados ao pó metálico com o objetivo de aumentar a adesão entre a cobertura metálica sinterizada e a cerâmica^(10,11).

Nesta categoria, o processo mais conhecido é o molibdênio-manganês, onde pós de MoO_2 e Mn ou MnO são produzidos na forma de partículas com dimensões da ordem de 1 a 2 μm . Uma suspensão é preparada utilizando-se um ligante do tipo nitrocelulose, sendo aplicada sobre a superfície cerâmica uma camada de 10 a 25 μm de espessura. O substrato cerâmico é então queimado num forno de atmosfera H_2/N_2

em temperaturas de 1000 a 1800°C. Alguns desses óxidos são reduzidos a metais e outros combinam-se entre si e com a cerâmica (especialmente com a fase vítrea da cerâmica), formando um líquido viscoso. Este líquido recobre a fase metálica, parcialmente sinterizada, molhando completamente o substrato cerâmico, solidificando-se e formando uma fase vítrea no resfriamento. A fase vítrea contrai menos que o substrato cerâmico no resfriamento e portanto, é solicitada no estado de compressão e permanece fortemente aderida ao metal parcialmente sinterizado e ligada ao substrato cerâmico. Esta camada metalizada, apresenta a espessura típica de ~ 10 µm, podendo ser recoberta por uma camada de 2 a 4 µm de Ni ou Cu visando o aumento do molhamento na operação de brasagem. Para este processo, a resistência à tração desta junção é da ordem de 70 MPa^(10,11).

2.3.2.2 Processo de deposição por vaporização

Este processo é utilizado para metalizar substratos cerâmicos e pode ser dividido em duas classes: deposição física por vaporização (PVD) ou química (PVQ).

No processo PVD a camada depositada é de composição idêntica a da fonte, uma vez que não ocorre reação química intencional no processo. Nestas técnicas estão incluídas: sublimação e vaporização (metalizações a vácuo), *sputtering*, *ion plating* e *plasma spray*⁽¹²⁾. Os processos de PVD tem despertado interesse nas técnicas de recobrimentos metálicos em cerâmicas, uma vez que é possível se obter camadas muito finas e tenazes em curto período de tempo, com equipamentos relativamente baratos e sobretudo, sem o aquecimento excessivo do substrato. Esta técnica permite obter valores típicos de limite de resistência nas juntas de 35 a 140 MPa.

O processo de deposição por vaporização química pode ser definido como a deposição de elementos ou compostos numa forma massiva ou como uma cobertura por reação química de vapores de compostos selecionados, normalmente numa superfície aquecida.

2.3.3. Processos de União em Fase Sólida

2.3.3.1. União por prensagem a quente

Ao se colocar uma fina fita metálica em contato com uma superfície cerâmica sob pressão e em altas temperaturas, obtém-se boas junções. Os metais Fe, Ni, Cu, Al, Pt, I, Pt, podem ser unidos à alumina sinterizada, onde a junção é aquecida até a temperatura em que ocorram os processos de difusão^(13,14). A pressão requerida para obtenção de junções resistentes é da ordem de 1 a 10 MPa, sendo que a resistência da junta depende do limite de resistência do metal. Utilizando-se cobre é possível a obtenção de junções estanques a vazamentos para aplicações sob vácuo.

2.3.3.2 União por difusão

Neste processo de união as superfícies das peças são cuidadosamente preparadas e mantidas em contato perfeito pela aplicação de pressão, sendo que ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do componente metálico. Esta operação é realizada em forno a vácuo ou atmosfera protetora.

Esse processo é considerado um processo de uma única etapa, onde a união entre os materiais é produzida pela difusão ou interdifusão entre os componentes. Alternativamente, pode-se utilizar um material intermediário para promover a união. Durante o resfriamento forma-se ligações de alta resistência entre os materiais.

No processo de difusão é fundamental que as superfícies sejam planas, mas não polidas. Alguns elementos da rugosidade superficial são necessários para a efetivação do processo local de difusão. Os mecanismos precisos da formação das junções não são totalmente entendidos, mas alguns fatores são considerados importantes: redução da cerâmica pela atmosfera (quando não é utilizado vácuo), bem como os aspectos termodinâmicos das soluções nas reações entre os materiais⁽¹⁵⁾.

2.3.4. Processos de União em Fase Líquida

2.3.4.1. Solda branda

É um processo pelo qual um metal e uma cerâmica metalizada são unidos abaixo de 425°C (convencionalmente), utilizando um metal de adição de liga não ferrosa. Uma vez que este processo utiliza baixas temperaturas, as junções produzidas apresentam limitações de uso.

A solda branda é muito utilizada na indústria eletro-eletrônica para soldar vidros e cerâmicas à metais. A solda branda metal-cerâmica é utilizada em isoladores elétricos, passantes, contatos em componentes eletrônicos, utilizando normalmente como metal de adição liga do tipo 60 Sn-40 Pb ou 63 Sn-37 Pb, limitando a temperatura de serviço em torno de 93°C.

A metalização da superfície cerâmica é necessária para garantir a soldabilidade do processo. Normalmente, esta metalização é produzida pela redução térmica de soluções de banhos metálicos ou tintas composta por pós ou flocos de metais preciosos em soluções de compostos orgânicos⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

2.3.4.2. Brasagem

A técnica de brasagem metal-cerâmica utilizando camadas metálicas como elementos altamente reativos de interdifusão propiciam juntas muito resistentes com o resfriamento do sistema. A camada metálica de interdifusão é formada por interface metálica (folha ou filme fino) e um metal adjacente. Durante o processo de ligação, o metal adjacente se difunde através da interface do metal.

A técnica da junção indireta envolve a utilização de um elemento intermediário entre as duas peças a serem unidas. Entre os métodos mais comuns utilizados, temos: junção com adesivos orgânicos, vítreos ou vitro-cerâmicos; junção com mistura de óxidos, incluindo cimentos e argamassa, ou metal.

Os metais intermediários são usados como agentes de difusão no estado sólido ou usado como material de brasagem com ou sem pré-tratamento da superfície cerâmica. O pré-tratamento favorece a molhabilidade desta pelo metal intermediário. No

caso da utilização de metais de brasagem, existem dois métodos bastante utilizados: processo molibdênio-manganês (visto no item 3.3.2.1) e processo por metal ativo. Este último sendo subdividido em dois: por ligas ativas e por hidretação.

A diferença fundamental entre o processo molibdênio-manganês e o processo por metal ativo, é que este último dispensa o pré-tratamento da superfície cerâmica. Embora o processo molibdênio-manganês seja bastante usado, ele é limitado apenas a óxidos cerâmicos. Devido a esta restrição, o processo de junção por metais ativos apresenta uma série de vantagens em relação aos processos que utilizam fase líquida intermediária, podendo ser empregado tanto em óxidos, como nitretos, carbetos e conjugados o que favorece a sua utilização como processo de junção entre metais e cerâmicas estruturais de alta resistência^(9,19,20).

2.3.5. A Ligação Metal-Cerâmica

De todos os processos de ligação metal-cerâmica, os de junção em fase líquida são os mais desenvolvidos e empregados. Pois estes são de fácil adaptação a procedimentos convencionais, como o uso de temperatura relativamente baixas e sua aplicabilidade em produção seriada. Porém, a baixa temperatura utilizada no processo, limita a aplicação dos componentes, uma vez que a temperatura de operação do conjunto será dependente da temperatura de fusão do metal de adição.

Ambos, metais fundidos e vidros, podem ser introduzidos entre as superfícies das peças para a criação da junções metal-cerâmica, proporcionando molhabilidade e aderência adequadas para que as mesmas permaneçam ligadas após o resfriamento. Mas, a capacidade das duas classes de materiais satisfazerem essas exigências difere significativamente, porque os metais não molham óxidos tão bem quanto vidros, porém os metais são menos sensíveis aos efeitos prejudiciais das tensões térmicas geradas durante o resfriamento⁽¹⁹⁾.

Geralmente, a pequena molhabilidade das cerâmicas pelos metais está relacionada ao caráter não metálico das ligações interatômicas. A criação de uma interface metal-cerâmica causa uma descontinuidade na camada eletrônica de valência dos átomos que participam das reações químicas podendo exigir mais energia

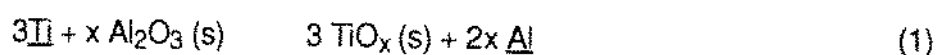
que a necessária para a formação de uma superfície cerâmica, resultando na dificuldade molhamento desta pelo metal⁽¹⁹⁻²¹⁾.

Na brasagem por ligas reativas, o elemento ativo faz parte de uma liga de brasagem que difere de um metal de adição convencional por conter elementos reativos do tipo: Ti, Zr, Be, Ta, Hf e outros. Esses elementos reativos proporcionam a molhabilidade da superfície cerâmica durante a brasagem. No caso de óxidos cerâmicos a alta afinidade desses elementos pelo oxigênio promove sua reação com a cerâmica e a formação de uma mistura de óxidos na interface metal-cerâmica^(9,19-21).

As ligações metal-cerâmica são resultantes de interações químicas e mecânicas entre materiais. As interações químicas resultam da formação de novos compostos formados através de ligações químicas primárias na interface ou do desenvolvimento de aderência de baixa resistência, resultante da formação de forças de ligações secundárias, (ligações de Van der Waals). Os cálculos teóricos para retículos cristalinos perfeitos indicam que os materiais com ligações primárias deveriam apresentar resistência da ordem de 10 a 100 GPa. Estes valores estão acima, pelo menos uma ordem de grandeza, da resistência normalmente observada na maioria dos materiais. Esta variação é explicada, em termos, pelas imperfeições no retículo cristalino, uma vez que valores próximos aos teóricos tem sido observados em retículos "quase perfeitos". As forças de ligações secundárias são normalmente consideradas mais fracas. Entretanto, alguns autores afirmam que forças de ligação de 1 a 10 GPa são devidas às ligações secundárias⁽²²⁾. Estas forças de ligações secundárias, resultam da assimetria das cargas nos átomos e moléculas. Já, as forças de natureza mecânica são o resultado do intertravamento da rugosidade superficial e da asperidade entre as fases. Podem surgir interações incompletas causadas pela falta de contato total entre as superfícies a se unirem. O contato total pode ser propiciado por heterogeneidades nas superfícies, incluindo a rugosidade superficial e a presença de impurezas que contribuem para diminuir a resistência.

Vários autores descrevem condições que acreditam, sejam necessárias para a formação de uma boa adesão entre as superfícies utilizando processos de metalização das cerâmicas com óxidos metálicos^(15-17,23-26). Pelo processo de metal ativo, Nolte e Spurck⁽¹⁰⁾, propuseram que devem ocorrer reações químicas entre o metal de adição contendo titânio, zircônio e a cerâmica. Pak, Santella e Fruchan⁽²⁷⁾ descreveram em seu

trabalho que o molhamento de óxidos cerâmicos por metais vem sendo amplamente estudado e já se estabelece que as características de molhamento de diversas ligas podem ser aumentadas pela adição de Ti. As melhorias nas propriedades de molhamento são acompanhadas por melhoria da aderência de ligas metálicas nos óxidos metálicos e também na resistência das juntas brasadas. Mas o efeito do Ti sobre molhamento não é bem entendido, em parte devido à carência de dados termodinâmicos que justificariam seu comportamento em diversas ligas de metais fundidos. A capacidade do Ti promover o molhamento dos óxidos, tem sido explicada devido à sua alta afinidade pelo O₂, podendo resultar uma reação de redução com o óxido de alumínio, para formar óxido de titânio na interface cerâmica-metal. Uma possível reação seria^(27,28):



onde,

x representa a estequiometria do óxido do Ti e os sublinhados Ti e Al estão dissolvidos no metal de adição.

Nas condições experimentais, as informações termodinâmicas obtidas indicam que entre os óxidos possíveis de serem formados, o Ti₂O é o mais estável.

Carim, em recente trabalho⁽²⁹⁾, confirma a presença de outros compostos estequiométricos, da família M₆X, onde M é um ou mais metais, X pode ser B, C, N ou O, utilizando técnicas de CBED (Convergent-Beam Electron Diffraction). Por esta técnica, segundo o autor, foi possível detectar a presença da fase "η" (Ti, Cu, Al)₆ O na interface de brasagem Al₂O₃ - Ag-Cu-Ti. Também Bang et al⁽³⁰⁾, confirmam a presença de óxidos complexos na interface de brasagem utilizando técnicas de MEV, Difração de Raio-X e Microsonda Eletrônica.

Van Vlack⁽³¹⁾ discutiu a natureza do molhamento ao longo da interface metal-cerâmica e seu relacionamento com a aderência. Propôs que, a aderência entre fases cerâmicas e metálicas depende das reações entre as fases e das estruturas atômicas através da interface. As fronteiras de alta resistência requerem ligações do tipo iônicas-primárias e covalentes, além de baixa energia interfacial. Isto sugere, mútua ou parcial,

solubilidade entre o metal e a cerâmica. A ligação foi aumentada pela presença do metal componente do óxido na interface.

Pask *et al*^(32,33) desenvolveram uma teoria para ligação vidro-cerâmica baseada em suas investigações de molhamento e aderência, elementos que também são aplicáveis à brasagem metal-cerâmica. Eles defendem que são necessárias ligações químicas fortes para a boa aderência do vidro com os metais. Por esta teoria, é necessária à formação de um produto intermediário podendo ser, monomolecular reduzido *Ous-oxide layer*. O metal e o vidro ficam em equilíbrio termodinâmico com esta camada na interface. Caso contrário, podem resultar forças de Van der Waals, mas neste caso estas ligações secundárias não produzem junções resistentes.

2.3.6. Requisitos para a Ligação Metal-Cerâmica

Os requisitos básicos para boas junções são a união química e o mínimo de tensões diferenciais nas interfaces com gradientes de tensões favoráveis nas zonas interfaciais. A importância da diferença dos coeficientes de expansão térmica já é bem conhecida⁽³⁴⁻³⁶⁾, mas a dependência dos gradientes de tensão nas zonas interfaciais com gradientes de composição nas microestruturas que se formam durante a brasagem, ainda não são bem entendidas.

As principais conclusões sobre a adesão química entre as superfícies metal-cerâmica são:

1. Formação de uma interface íntima com átomos em contato, que no caso da interface sólido-líquido resulta no molhamento, penetração nas irregularidades e o espalhamento causados por reação química ou pressão.
2. Ocorrência de reações que atingem o equilíbrio químico na interface com fases compatíveis, em outros materiais. Estas reações ocorrem a partir de soluções de camadas de óxidos em metais pré-oxidados obtida por reações tipo redox, ou pela saturação na interface com substratos óxidos, produto de óxi-redução.

Estas conclusões são baseadas em análises dedutivas à partir de intenso trabalho experimental⁽³⁷⁾ de diversos sistemas cerâmicos e vidros com fundamentação termodinâmica, uma vez que não se tem dados experimentais disponíveis para caracterizar a união química entre as interfaces. Então, duas fases podem formar uma união aceitável com adesão química, se suas interfaces participam de um equilíbrio estável químico-termodinâmico quer ou não as fases do centro do material estejam em equilíbrio, desde que elas também sejam compatíveis fisicamente⁽³⁸⁾.

Uma interface verdadeira sólido-líquido é formada e facilmente reconhecida se o líquido molha ou se esparrama, então penetrando nas irregularidades da superfície do sólido. O segundo requisito mais crítico em todos os casos é a presença de um equilíbrio químico estável na interface. Em praticamente todos os casos este requisito é obtido por reações químicas, desde que elas formem, invariavelmente, fases em equilíbrio. Em interfaces do tipo metal-metal e cerâmica-cerâmica uma solução ou um composto toma lugar rapidamente para enriquecer a composição de menor energia livre, uma vez que em cada caso as fases são compatíveis porque não ocorre mudança de valência dos componentes durante a reação química. A reação é simplesmente a solução de uma fase em outra para formar imediatamente uma saturação de equilíbrio na interface. A continuação da reação é associada com a difusão no volume do material^(3, 38). Para o caso dos metais de adição contendo Ti, este elemento pode reagir com considerável quantidade de oxigênio numa reação (~ 35% at. à 800°C) e formar uma família de óxidos cuja composição química depende das atividades do oxigênio, do Ti e da temperatura^(19,21,39).

Embora o Ti apresente uma grande afinidade pelo oxigênio, dados da energia livre de formação dos óxidos de Ti mostram que o Ti não é capaz de reduzir Al_2O_3 ^(9,40).

Para a temperatura de 1800°C



$$\Delta G_1 = -68 \text{ k cal/mol} \quad \Delta G_2 = +82 \text{ k cal/mol}$$

$$\Delta G_3 = +14 \text{ k cal/mol}$$

Para ambas as reações (3) e (4), ΔG é positivo, portanto o mecanismo de aderência não se resume apenas à formação de óxidos estáveis dos elementos ativos.

Uma hipótese leva em conta a energia livre de solução do oxigênio no Ti e em menor grau a solubilidade do Al (Al_2O_3) no Ti. O Al é solúvel no Ti até 15% atômico. (1000°C)⁽⁹⁾.

A atividade do Ti numa liga binária, determina o tipo de óxido de Ti formado. Para níveis de $a_{\text{Ti}} > 4 \times 10^{-4}$ (1000°C) será formado TiO e Ti_2O_3 quando $9 \times 10^{-7} < a_{\text{Ti}} < 4 \times 10^{-4}$ e assim outros óxidos menos ricos em Ti serão formados a medida que a_{Ti} diminui. O tipo de óxido de Ti formado influencia na molhabilidade da cerâmica pelo metal de adição^(19-21,41).

Esta atividade do Ti, numa certa concentração de uma liga binária, depende da natureza do solvente e da temperatura. O produto de reação depende também da concentração e coeficiente de atividade do Al⁽²¹⁾.

O metal de brasagem além de apresentar boas características de molhamento na superfície cerâmica, deve possuir uma razoável aderência. Estas características são obtidas pela utilização de elementos ativos, os quais influenciam na molhabilidade e aderência do metal de brasagem cujas características são influenciadas pela concentração do elemento ativo, temperatura e tempo de brasagem. Pois o aumento desses três parâmetros favorece a extensão da reação na interface. Porém este melhoramento não se dá continuamente. Segundo Nicholas⁽²¹⁾, existe uma ótima concentração do metal ativo numa dada temperatura e tempo de brasagem. Este autor apresenta evidências mostrando que a concentração ótima do metal ativo para a ligação de uma liga binária ao substrato da alumina é menor que a necessária para atingir o molhamento. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que níveis de concentração do Ti mais elevados, embora favoreça a formação de óxidos mais ricos em Ti, resultando numa melhor molhabilidade do TiO e / ou Cu, são formadores de uma extensa camada de reação na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti}$ com características frágeis.

A princípio, o produto de reação é nucleado em linhas isoladas as quais aumentam em área e número com o decorrer da reação até que haja o completo cobrimento da superfície cerâmica^(21,30). A medida que a reação continua é formada uma espessa camada e são desenvolvidas tensões e variações de volume na interface.

Essas tensões promovem a debilidade da ligação que também é influenciada pela capacidade restrita da camada frágil em absorver as tensões residuais geradas^(42,43).

2.3.7. Ângulo de Molhamento e Aderência

Uma teoria completa sobre molhamento de líquidos em sólidos é apresentada por diversos autores⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾, portanto não será tratada aqui.

A figura 6 ilustra a forma de uma gota de metal de adição em alta temperatura na superfície de uma cerâmica. Esta forma é determinada pela ação da gravidade e por forças de interação da energia superfície sólido-líquido (γ_{SL}), energia interfacial sólido-vapor (γ_{SV}) e energia de superfície líquido-vapor (γ_{LV}). Este balanço de tensões interfaciais é caracterizado no equilíbrio pela equação de Young:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta = 0 \tag{5}$$

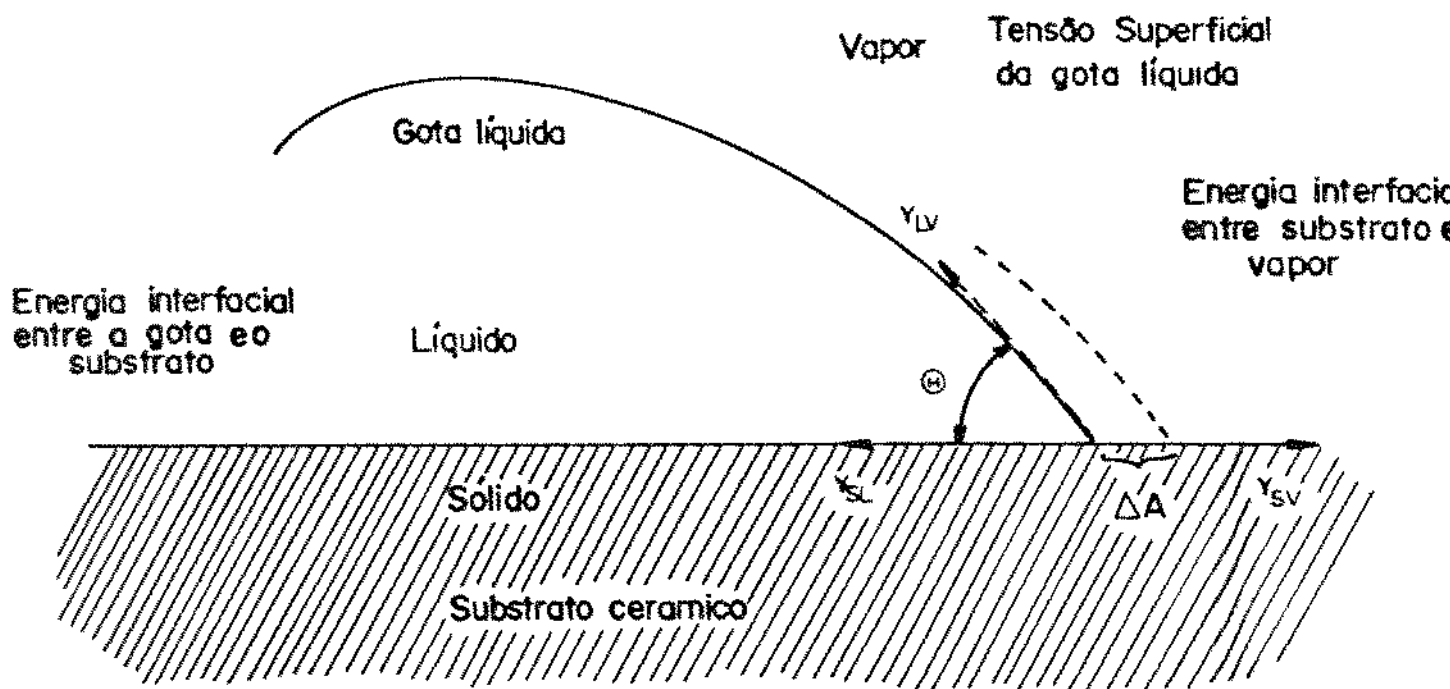


Figura 6 - Forças de energia da superfície atuando sobre uma gota líquida^(2,3)

O ângulo entre a superfície sólida e a tangente da superfície líquida no ponto de contato, ou "ângulo θ " (ângulo de contato ou ângulo de equilíbrio) pode variar de 0 a 180°. Se γ_{SL} é alto, o líquido tende a formar uma gota ocupando uma pequena área da interface. Se γ_{SV} é relativamente alto, a gota tende a se espalhar. O efeito da energia interfacial líquido-vapor (tensão superficial) *is not as straightforward*. Se somente a energia líquido-superfície diminui, o ângulo de contato diminui (ou seja, aumenta o molhamento) para o molhamento inicial das gotas ($\theta < 90^\circ$), mas ele aumenta para a gota que não molha a superfície ($\theta > 90^\circ$), como ilustra a figura 7⁽⁹⁾.

Nas equações dadas anteriormente, pode se notar que $\theta > 90^\circ$ quando $\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$, como mostra a figura 7 e a gota do líquido tende a esferoidizar.

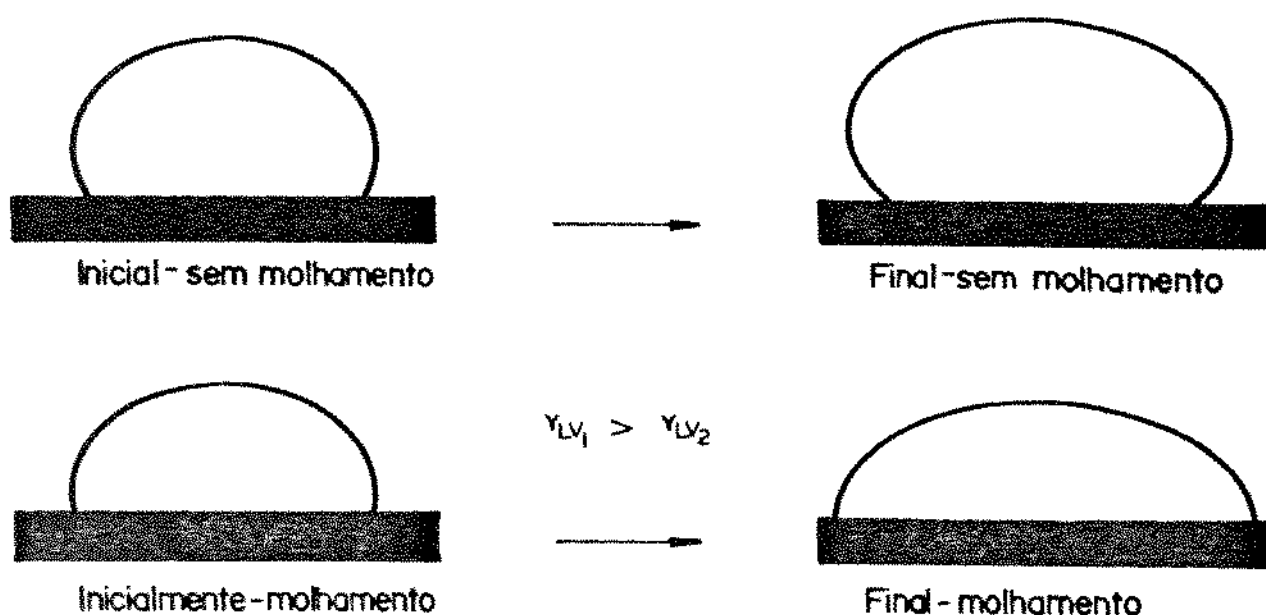


Figura 7 - Efeito do ângulo de contato no decaimento da tensão líquido superfície (γ_{LV}), no caso de 1 gota não molhando a superfície (superior) e inicialmente molhando (inferior)^(2,3)

O ângulo de contato θ , é menor que 90° quando o reverso é verdadeiro como mostra a figura 8, onde a gota do líquido se achata e molha o sólido. Para se ter um bom molhamento, θ deve ser tão pequeno quanto possível para que $\cos \theta \rightarrow 1$ e o líquido se espalhe por toda a superfície do sólido.

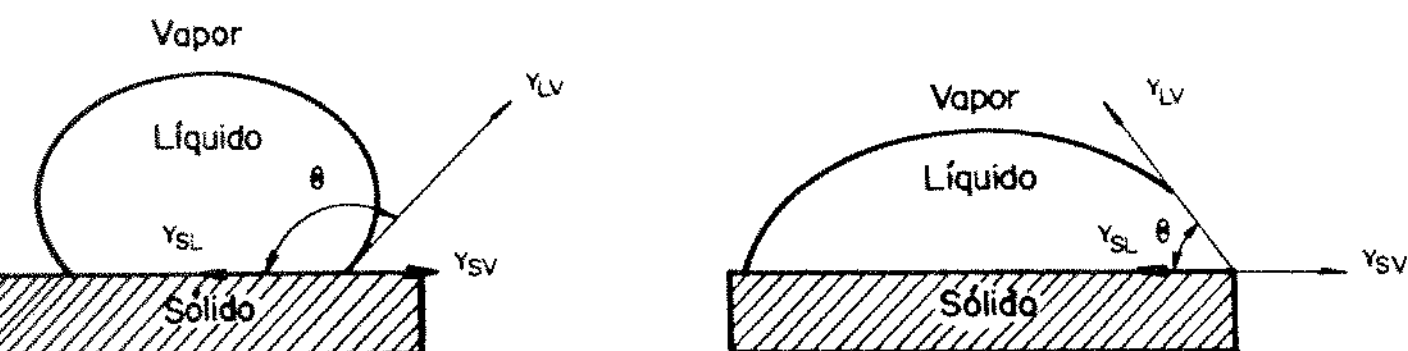


Figura 8 - Gotas líquidas e energia interfaciais. O ângulo de contato é maior que 90° à esquerda, e não ocorre molhamento. À direita, o ângulo é menor que 90° e o molhamento ocorre^(2,3)

Estas considerações mostram a importância da energia superficial na brasagem. O balanço energia-superfície deve ser tal que o ângulo de contato seja menor que 90° . A equação de energia nos mostra que se $\theta < 90^\circ$ ($\cos \theta > 0$), γ_{SV} deve ser maior que γ_{SL} , sendo que Moorhead⁽⁹⁾ cita $\theta = 70^\circ$ como um valor satisfatório.

A energia de adesão absorvida no processo ou o trabalho de adesão (W_A) entre a gota e o substrato, que representa a mudança de energia livre para separação de

uma unidade de área da interface, entre um líquido e uma superfície sólida pode ser expressa pela equação de Dupre:

$$W_A = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (6)$$

ou pode ser combinada com a equação de Young:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (7)$$

McDonald & Eberhart⁽⁴⁷⁾, desenvolveram experimentos de molhamento entre alumina, safira e vários metais puros e observaram uma relação linear entre o trabalho de adesão e a variação de energia livre de formação do óxido metálico. Isto mostra que o Ti forma uma forte ligação interfacial. A partir deste ponto de vista é fácil deduzir que os metais ativos, como Ti entre outros formam boas ligações com a alumina. Porém a resistência dessas ligações foram calculadas, levando-se em conta que a interface exibia ligações iônicas em sítios catiônicos incompletos e interações tipo Van der Waals nos outros sítios. Então, o trabalho de adesão W_A , depende da densidade e resistência dos dois tipos de ligações. Este modelo não prediz o geral melhoramento da molhabilidade observada com o aumento da temperatura^(21,41,48).

O trabalho de adesão fornece alguma indicação da aderência de uma gota no substrato, mas não necessariamente prediz a aderência da gota solidificada.

As suposições nas equações das condições de equilíbrio e na ausência de difusão ou reação na interface de contato são raramente válidas, particularmente quando se está experimentando promover aderência pela adição de metais ativos nas ligas de brasagem.

A união entre metais e cerâmicos no estado sólido é tecnologicamente mais complicada do que as uniões entre vidros e metais, onde o próprio vidro muda para o estado líquido durante o processamento. Mas os mesmos requisitos básicos são necessários para uma boa junção: ligação química nas interfaces e na microestrutura das zonas interfaciais com padrões de tensão favoráveis⁽³⁴⁾. O desenvolvimento de ligações químicas é fundamental e se realiza quando ocorrem reações químicas na interface, resultando num equilíbrio estável.

2.4. FADIGA TÉRMICA

2.4.1. Antecedentes

A susceptibilidade do material cerâmico a tensões térmicas e falhas por choque térmico é um dos principais fatores que limitam suas aplicações. As falhas podem ocorrer no aquecimento ou resfriamento⁽⁴⁹⁾.

2.4.2. Expansão Térmica e Tensões Térmicas

Se um corpo é homogêneo e isotrópico, nenhuma tensão térmica resulta da expansão térmica. Entretanto, se tiver sua expansão restringida por exemplo por um suporte rígido, se desenvolverão tensões térmicas consideráveis. As tensões são proporcionais ao módulo de elasticidade do material e a deformação elástica, igual ao quociente da expansão térmica pelo ΔT . Para uma barra perfeitamente elástica, restrita somente numa direção, as tensões térmicas são dadas pela expressão:

$$\sigma = - E a (T_1 - T_0) \quad (8)$$

σ = Tensões térmicas

E = Módulo de elasticidade

a = Coeficiente de expansão linear

T_0 = Temperatura inicial

T_1 = Temperatura final

No aquecimento, as tensões resultantes da restrição são de compressão, desde que o corpo tenda a se expandir contra o membro restritivo. No resfriamento podem resultar tensões semelhantes, mas de tração.

2.4.3. Gradientes de Temperatura e Tensões Térmicas

Um corpo submetido a mudanças de temperatura sob condições que restrinjam sua livre expansão, está sujeito às tensões devido aos gradientes de temperatura. Quando é possível a livre expansão de cada elemento de volume, estas tensões são praticamente eliminadas. Aqui novamente o fator que leva à tensão é a restrição a livre expansão.

Segundo Kingery⁽⁴⁹⁾, frequentemente a distribuição de temperatura é tal que a expansão livre de elementos de volume não permite a separação individual, permanecendo agrupados. Desta forma, estes elementos estão restritos num mesmo corpo, causando tensões. Estas tensões podem ser calculadas para corpos perfeitamente elásticos, que para algumas cerâmicas é uma boa aproximação do módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmico e variação de temperatura.

No caso de uma grande placa de vidro tirada de um banho de água a 100°C e colocada num banho a 0°C, a taxa de transferência de calor na superfície é alto. A superfície absorve a nova temperatura, instantaneamente, mas o interior mantém um valor uniforme a 100°C. Se a superfície fosse livre, poderia contrair de $(T_0 - T_1) = 100$ a, mas ela é restrita pelo centro a 100°C, resultando deste modo tensões de tração na superfície. Para manter o equilíbrio, as tensões superficiais são balanceadas por uma força compressiva no interior.

As tensões em qualquer ponto dependem da variação de temperatura entre aquele ponto e T_a , isto fornece a deformação em cada ponto e fixa a tensão. A restrição à deslocamento livre é similar a equação 8 e fornece a tensão em uma chapa, dada por:

$$\sigma_y = \sigma_z = \frac{E\alpha (T_a - T)}{1 - \mu} \quad (9)$$

onde:

σ_y = Tensão na direção y

σ_z = Tensão na direção z

μ = Coeficiente de Poisson

T_a = Temperatura média

T = Temperatura no ponto

Em adição às repentinas mudanças de temperatura, uma mudança uniforme na taxa de temperatura, também pode elevar o gradiente de temperatura e tensões térmicas, conforme indica a figura 9. Quando a superfície de uma placa é resfriada à taxa constante, a distribuição de temperatura resultante é uma parábola. A temperatura superficial é menor que T_a e resulta em tensões de tração na superfície; por outro lado a temperatura no centro é maior que T_a , provocando tensões compressivas. Se a amostra é aquecida ocorre o inverso. Os materiais cerâmicos são mais pobres em tração do que sob compressão, assim a falha ocorre na superfície durante o resfriamento mas pode ocorrer a partir do centro das tensões de tração ou a partir da superfície comprimida durante o aquecimento. As tensões resultantes de corpos aquecidos ou resfriados podem ser descritos a partir de uma variedade das formas simples em termos das variações de temperaturas e das temperaturas máximas. As temperaturas máximas estão na superfície e no centro do corpo.

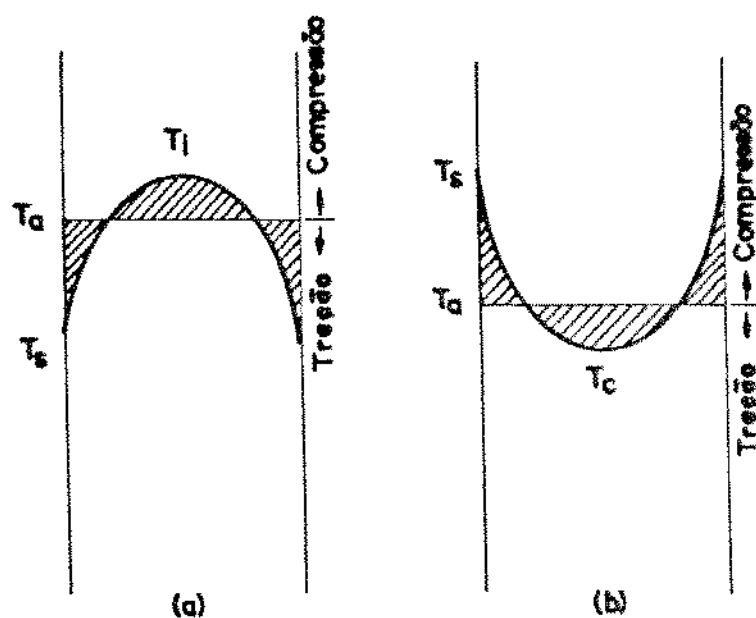


Figura 9 - Temperatura e distribuição de tensões para uma placa que é (a) resfriada a partir da superfície e (b) aquecida da superfície⁽⁴⁹⁾.

No caso de um cilindro longo e oco:

superfície

$$\sigma_R = 0$$

$$\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{Ea}{1 - \mu} (T_a - T_s) \quad (10)$$

centro

$$\sigma_R = 0$$

$$\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{Ea}{1 - \mu} (T_a - T_c) \quad (11)$$

σ_θ = Tensão na direção de θ

σ_z = Tensão no sentido z

μ = Coeficiente de Poisson

T_a = Temperatura média

T_s = Temperatura na superfície

T_c = Temperatura no centro

As condições acima são válidas quando a temperatura é instantaneamente alterada, sem alteração do valor inicial. Este caso é o das tensões simples.

Outras tensões de importância prática ocorrem quando a superfície é aquecida-resfriada à taxa constante. A temperatura média é intermediária entre o centro e a superfície.

Para uma meia espessura R_m , a taxa de resfriamento é $\varnothing$, em °C/s e a difusividade térmica é $K/\rho c_p$.

onde:

σ_s = Tensão

K = Condutividade térmica

ρ = Densidade (kg/m³)

C_p = Calor específico à pressão constante (kcal / kg.°C).

Para uma placa:

$$\sigma_s = \frac{E.a.\delta.R_m^2}{(1 - \mu) \cdot (3.k / \rho \cdot c_p)} \quad (12)$$

No caso das brasagens metal-cerâmica, fica patente a ocorrência de tensões mecânicas na junção, decorrentes da diferença nos coeficientes de expansão dos materiais com a variação da temperatura. No caso das brasagens, durante o resfriamento e solidificação do metal de adição, pode ocorrer a restrição ao livre movimento dos componentes durante a contração, motivando o aparecimento de tensões na junção. É fundamental, para o sucesso do processo, a utilização de alguns recursos para minimizar os efeitos das tensões, que podem evitar a falha do componente. Usualmente, pode-se utilizar metais com coeficiente de expansão térmico controlado, como a liga Kovar⁽⁵⁰⁾, que apresenta coeficiente de expansão térmica da mesma ordem da alumina; para aplicações em altas temperaturas, pode-se utilizar ligas do tipo INCONEL 900⁽⁵¹⁾, que também apresenta característica semelhante à primeira liga. Outra alternativa, é a utilização de metais puros com alta ductilidade, como o cobre, molibdênio, nióbio, dentre outros. Também é possível a utilização de diversos materiais, com coeficiente de expansão diferentes, formando uma progressão entre a cerâmica e o metal de interesse ⁽⁵²⁾.

2.4.4. Fadiga Térmica

No caso de componentes metal-cerâmica brasados e submetidos à solicitações térmicas alternadas, alguns autores tem comprovado o efeito das tensões de origem térmica sobre a ductilidade e resistência dos componentes⁽⁵³⁻⁵⁶⁾ e sugerindo técnicas

para reproduzir, em laboratórios, os efeitos verificados nos componentes reais. Dentre outros, Yuen⁽⁵⁵⁾, sugere um método que utiliza feixe de elétrons, aplicado ciclicamente para aquecimento de sistemas metal-cerâmica, simulando as condições de fadiga térmica de um componente de turbina. Por este método, o autor mostra que as microtrincas produzidas por ciclagem térmica induzidas pelo feixe de elétrons, apresentam as mesmas características que o componente real.

A utilidade da matriz metálica contribui no sentido de deformar-se para acomodar as tensões aplicadas e as tensões residuais. As tensões residuais devidas às diferenças nos módulos e coeficientes de expansão térmicos (CTE) são produzidas no resfriamento a partir de altas temperaturas. Segundo Russ⁽⁵³⁾, em seu trabalho de matriz metálica reforçada com fibras, onde o CTE da matriz é duas vezes superior ao da fibra, estas diferenças podem resultar em tensões residuais de tração e circunferenciais na matriz e tensões compressiva na fibra. Mais além, a ciclagem térmica em serviço pode desenvolver significantes tensões cíclicas na matriz, que podem levar a falha por fadiga.

Entre outros, um problema potencial é a influência das tensões de fadiga oriundas da ciclagem térmica adicionadas às tensões residuais da matriz.

Durante um ciclo térmico, a matriz suporta o que é equivalente a um ciclo de fadiga termo-mecânica fora de fase (TMF), onde a menor tensão ocorre em altas temperaturas e as tensões aumentam com a redução da temperatura. Se a combinação do estado de tensões e as tensões geradas pela ciclagem térmica for bastante severa, pode ocorrer a formação e propagação de trincas, levando à falha.

Em suas conclusões, Russ acredita que a severidade das trincas aumenta com o aumento da temperatura de trabalho e com o número de ciclos.

Para junções sujeitas a tensões por ciclos térmicos, é essencial que a resistência das junções seja verificada após a ciclagem. Estudos desenvolvidos na Universidade de Osaka⁽⁵⁷⁾, demonstram que junções entre a alumina e aços obtidos com diferentes "acomodadores de tensão" com camadas intermediárias, apresentam resistência e fratura similar, anteriormente à aplicação de ciclagem térmica, mas frequentemente após somente um ciclo térmico, a resistência entre diferentes tipos de junções varia consideravelmente.

Um dos objetivos deste trabalho é caracterizar junções metal-cerâmica, particularmente alumina-kovar, para aplicações em ultra-alto vácuo, submetidas a ciclos térmicos alternados. Assim foram identificadas na literatura, normas da Militar Standard^(58,59), que apresentam condições para ensaios de ciclagem térmica - Método 1010.7 e choque térmico Método 1011.9, aplicáveis a componentes eletro-eletrônicos para operação sob vácuo. O método 1010.7 apresenta 6 condições diferentes para ensaios como pode ser observado na tabela 1, abrangendo solicitações severas de ciclagem térmica. Após completado o ciclo e realizada uma inspeção visual externa e ensaios de desempenho do conjunto (ensaios eletro-eletrônicos e de estanqueidade), o componente é considerado aceito quando é aprovado em todos os testes após os ensaios de ciclagem térmica.

Condição	Minutos	Condições para Temperatura de Ensaio (°C)											
		A		B		C		D		E		F	
1 Frio	10	-55	+0 -10	-55	+0 -10	-65	+0 -10	-65	+0 -10	-65	+0 -10	-65	+0 -10
2 Quente	10	85	+15 -0	125	+15 -0	150	+15 -0	200	+15 -0	300	+15 -0	175	+15 -0

Tabela 1 - Condições para ensaios de fadiga térmica, conforme norma MIL 1010.7⁽⁵⁸⁾

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de brasagem em si, consiste de uma série de operações preliminares como a escolha dos materiais que formarão o conjunto (corpo de prova), sua preparação, montagem, colocação em dispositivos adequados (móvel) dentro de um forno a vácuo adequado para pressões da ordem de 10^{-5} mbar, o que garante a não oxidação do metal de adição durante o processo de aquecimento e fusão. Após a brasagem, os corpos de prova são submetidos a uma série de ensaios passando pela inspeção visual e microscopia ótica, além da detecção de vazamentos. De cada lote de amostras brasadas, foi retirada uma para ensaio de cisalhamento, fadiga térmica e análise microestrutural através de microscopia ótica, eletrônica de varredura (MEV) e microsonda de raios-X.

3.1. AS LIGAS METÁLICAS

Os materiais para aplicações em ultra-alto vácuo devem apresentar baixa pressão de vapor, não devendo volatilizar-se nas condições de trabalho (10^{-12} mbar) a temperatura ambiente ou até 250°C ⁽⁶⁰⁾.

Assim, os metais e ligas utilizados nos componentes brasados devem estar livres de Cd, Zn, Sn, Hg, entre outros. A figura 10 apresenta um gráfico dos elementos mais comuns e suas respectivas pressões de vapor e temperaturas críticas.

Neste trabalho utilizou-se a liga Kovar A*, como o componente metálico para brasagem com a cerâmica cuja composição química, propriedades físicas e químicas estão apresentadas nas tabelas 2 e 3, respectivamente. A característica fundamental da liga Kovar "A" é de apresentar coeficiente de expansão térmico da mesma ordem de grandeza da alumina no intervalo de temperatura até 700°C aproximadamente, contribuindo desta forma para a diminuição das tensões térmicas que ocorrem durante o resfriamento e solidificação do metal de adição. Nas figuras 11 e 12, são apresentadas curvas características da expansão térmica de vários metais e materiais isolantes, respectivamente, de interesse na engenharia.

* Marca registrada da Westinghouse Electric Corporation.

Composição química % Liga	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ag	Cu	Ti	Outros
Kovar "A"	0,06 máx	0,20 máx	0,50 máx	-----	-----	-----	28,70 29,20	----	-----	-----	-----	Co= 17,30 17,80 Fe-rest
Cu	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	99,5	-----	Ag - 0,4 Fe - 0,1
MO	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	99,5	-----	-----	-----	Fe-0,2 Si-0,2 Al, Ni, cr-0,1

Tabela 2 - Composição química das ligas utilizadas como metal base nas brasagens⁽⁶³⁾

Propriedades Ligas	Dens.de Mg/m ³	Módulo de Elasticidade (GPa)	Coef. Expansão térmico (1/° C) 100 315 500	Condutividade térmica (W/m K)	Calor específico (J/kg . K)	Resistividade elétrica (n Ω m)	Temp. e fusão
Kovar "A"	8,3	137	----- 5,71 6,21 X 10 ⁻⁶	16	----	49	1450
Cobre	8,9	129,8	17,0 x 10 ⁻⁶	401	385	16,9	1083
Mo	10,2	324,8	5,1 x 10 ⁻⁶	138	251	57	2617

Tabela 3 - Propriedades físicas e mecânicas típicas do do Kovar "A", cobre eletrolítico e molibdênio metálico⁽⁶³⁾.

A liga Kovar A é encontrada no mercado nacional, apresentando boa qualidade com relação a microestrutura e nível de inclusões⁽⁶²⁾. As amostras para brasagem são cortadas no diâmetro de 11,0 mm por 8,0 mm de altura, conforme ilustrado na figura 13, posteriormente recozidas a 1350°C e resfriadas em água, apresentando dureza e microestrutura compatíveis com os valores recomendados pela teoria. As amostras são lixadas até a granulometria # 600, ou é dado outro acabamento conforme o caso (polido).

Outros materiais utilizado nas brasagens foram o cobre eletrolítico e molibdênio metálico, cuja composição química e propriedades são apresentadas nas tabelas 2 e 3. Diferentes do kovar, o cobre e o molibdênio já são obtidos no estado recozido, não sendo necessário nenhum tratamento térmico subsequente ao corte. As amostras apresentam dimensões de 11,0 mm de diâmetro por 8,0 mm de altura, tendo sido lixadas até # 600 ou polidas, dependendo do acabamento final. A utilização neste trabalho de cobre e molibdênio além do Kovar, se deve porque em algumas situações necessita-se de componentes metálicos que não apresentem ferromagnetismo, fenômeno que interfere no transporte de sinais elétricos de sensores eletro-eletrônicos.

Momentos antes da brasagem, o componente metálico é submetido a um processo de limpeza padrão⁽⁶⁴⁾, que consiste em desengraxe em acetona, banho de vapor de tricloroetileno a 121°C por 15 minutos, enxague em água, banho em ultra som com detergente alcalino, enxague em água e secagem em estufa a 120°C até o momento da montagem.

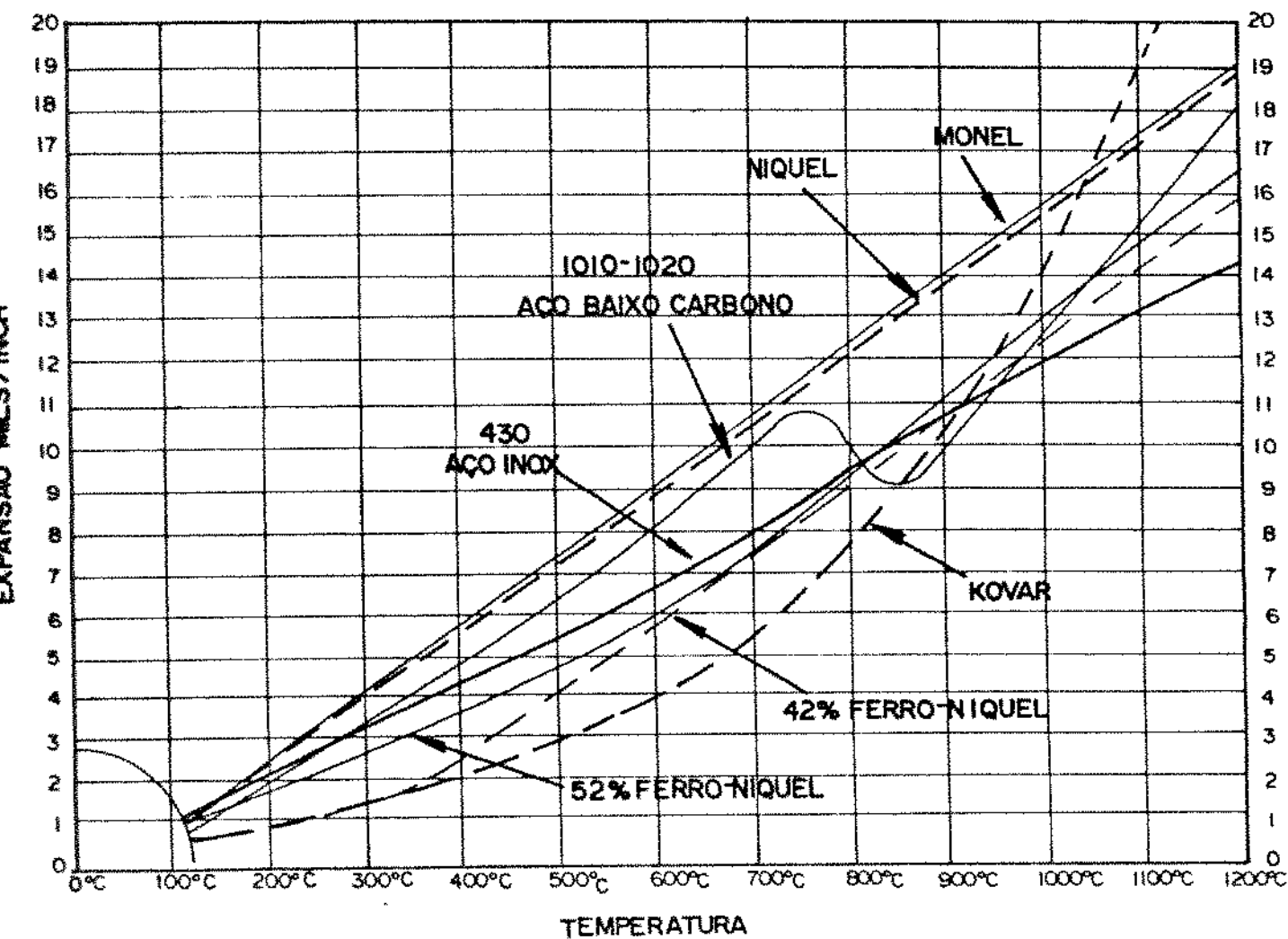


Figura 11 - Curvas de expansão térmica para diversos metais⁽⁶¹⁾.

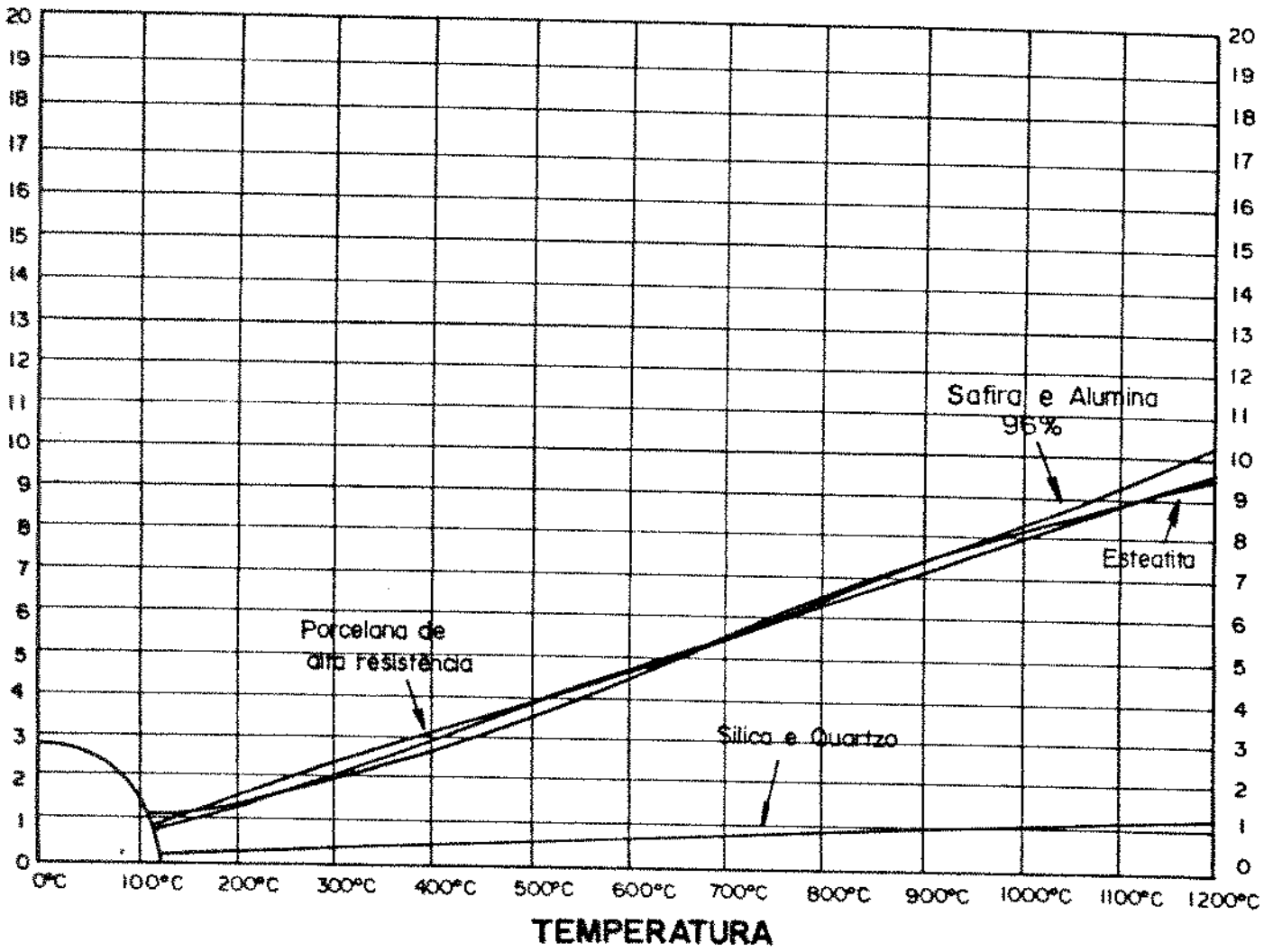


Figura 12 - Curvas de expansão térmica para materiais isolantes⁽³⁾

- 1 - Metal base
- 2 - Metal adição
- 3 - Cerâmica

Dimensões em mm

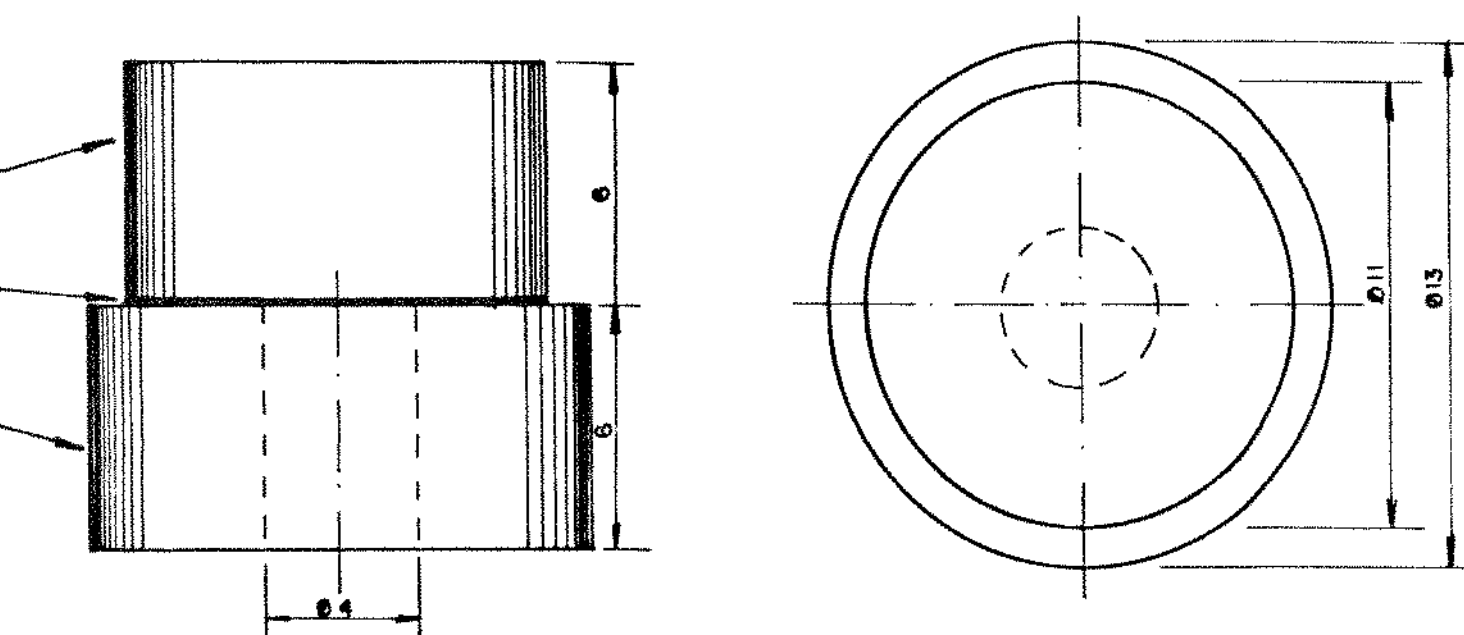


Figura 13 - Esquema dos corpos de prova utilizados na brasagem metal cerâmica

3.2. O METAL DE ADIÇÃO

Neste trabalho, optou-se pela utilização de 1 metal de adição, sendo liga comercial à base de Ag-Cu-Ti, importada. Nas tabelas 4 e 5, é apresentada a composição química e as propriedades mecânicas e físicas da liga Ticusil⁽⁶⁵⁾.

O metal de adição escolhido segue os critérios sugeridos no capítulo precedente, onde se levou em consideração os materiais base, aplicação sob vácuo, resistência mecânica das juntas, ductilidade e fluidez da liga. A característica mais importante é a presença de titânio, elemento muito reativo, promovendo o molhamento das superfícies e participando na formação dos compostos complexos responsáveis pela ligações na interface metal-cerâmica^(17,27,28,30).

Na figura 13 é apresentado um esquema do conjunto das peças para a brasagem, composto da peça cerâmica, o metal de adição e o metal base.

Composição química % Liga	C	Si	Mn	D	S	Cr	Ni	Mo	Ag	Cu	Ti	Outros
Ticusil *	<0,01	----	----	<0,02	----	----	----	----	68,8	26,7	4,5	Zn < 0,001 Cd < 0,001 Pb < 0,002

Tabela 4 - Composição química da liga de brasagem (metal de adição)

Propriedades Ligas	Dens.de Mg/m ³	Módulo de Elasticidade (GPa)	Coef. Expansão térmico (°C) 100 315 500	Condutividade térmica (W/mK)	Calor específico (J/Kg.K)	Resistividade elétrica (n Ω m)	Temp. e fusão
Ticusil	----	----	-----	----	----		830 - 850

Tabela 5 - Propriedades físicas e mecânicas do metal de adição

* Ticusil é marca registrada da WESCO-GTE.

3.3. CERÂMICA

A alumina, Al_2O_3 , ocorre na natureza na forma do mineral gibsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ e sofre um processamento de várias etapas até tornar-se uma "cerâmica de engenharia", para aplicações de alta tecnologia. A principal aplicação da alumina utilizando 90% do montante de minério extraído, é a produção do metal alumínio; os 10% restantes são utilizados numa variada gama de processos cerâmicos desde a cerâmica tradicional, até aplicações na eletro-eletrônica e aero-espacial^(2,66).

O teor de Al_2O_3 varia de 80 a 99,8% na cerâmica, refletindo nas propriedades e aplicações. Os demais constituintes normalmente óxidos tais como de Mg, Yr, Si, Ca e Zr. A fase vítrea na alumina diminui com o aumento do teor de Al_2O_3 , com um previsível efeito nas propriedades como o aumento da resistividade volumétrica, resistência mecânica em altas temperaturas. A presença de ZrO_2 na alumina pode promover um substancial aumento na resistência mecânica e na tenacidade^(67,68). A fabricação de componentes em alumina é obtida pela compactação de pós com ligantes orgânicos, através de diversos processos seguido sinterização sinterização. É possível se obter uma razoável quantidade de densidade, com muitas composições alcançando 96% da densidade teórica máxima⁽⁶⁶⁾.

As peças cerâmicas devem apresentar elevada rigidez dielétrica e alta densidade, sendo portanto recomendada a alumina com 99% de pureza. As principais características desta alumina são apresentadas na tabela 6. Sendo que para os estudos deste trabalho se observa principalmente a porosidade, coeficiente de expansão térmico e as propriedades elétricas da alumina. Os corpos de prova cerâmicos foram produzidos no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, pelo processo de prensagem e posteriormente sinterizados a 1650°C por 3 horas em forno resistivo. Conforme estudos realizados, o acabamento superficial da alumina deve ser retificado e novamente sinterizado para obtenção dos melhores valores de resistência mecânica⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾.

Propriedades da Alumina 99,5 %				
Resistência à flexão (MPa)	310			
Resistência à compressão (MPa)	> 2070			
Densidade (g/cm ³)	3,86			
Porosidade (% H ₂ O) (Absorção)	Sem vazamento 0,00			
Condutividade térmica (W/m K)	29,3			
Coeficiente linear de expansão térmico (10 ⁻⁶ /°C)	25° - 200° C - 6,9 200° - 400° C - 7,8 400° - 600° C - 8,3 600° - 800° C - 9,0 800° - 1000° C - 9,4			
Rigidez Dielétrica (D.C. K Volts/mm)	31,5			
Resistividade Volumétrica (ohm . cm)	25°C >10 ¹⁴ 300°C 2 X 10 ¹¹ 600°C 6 X 10 ⁸ 900°C 2,5 X 10 ⁶			
Constante Dielétrica (k')	10 MHz 1000 MHz 8500 MHz	25° C 9,58 9,30 9,37	300°C 9,92 --- 9,61	500°C 10,20 --- 9,82
Fator de Dissipação (tan δ)	10 MHz 1000 MHz 8500 MHz	3 X 10 ⁻⁵ 1,4 X 10 ⁻⁴ 9 X 10 ⁻⁵	9 X 10 ⁻⁵ --- 1,4 X 10 ⁻⁴	4 X 10 ⁻⁴ --- 2,5 X 10 ⁻⁴
Fator de Perda (k' tan δ)	10 MHz 1000 MHz 8500 MHz	2,9 X 10 ⁻⁴ 1,3 X 10 ⁻³ 8,4 X 10 ⁻⁴	8,9 X 10 ⁻⁴ --- 1,35X10 ⁻⁴	4,08 X 10 ⁻³ --- 2,45 X 10 ⁻³

Tabela 6 - Propriedades físicas e mecânicas típicas da alumina 99,5%⁽⁶⁷⁾

3.3.1. Ensaio de Compressão Diametral

Com o objetivo de caracterizar mecanicamente a resistência dos corpos de prova cerâmicos, cinco corpos de prova foram submetidos a ensaios de compressão diametral numa máquina de ensaios universais INSTRON, no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa - UFSCar).

Os valores das tensões neste ensaio podem ser obtidos em termos da carga aplicada e parâmetros geométricos do corpo de prova cerâmico, traduzidos pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{2 \cdot P}{\pi \cdot d \cdot e} \quad (13)$$

onde:

σ = Tensão (kgf/cm²)

P = Valor da carga (em kgf) obtida no ensaio de compressão,

d = Diâmetro (em cm) do corpo de prova,

e = Altura (em cm) do corpo de prova.

3.4. OS ENSAIOS DE BRASAGEM

Após a preparação dos materiais, eles serão montados em dispositivos adequados de aço inoxidável AISI 316, que os manterá alinhados formando um conjunto. Este conjunto é colocado no forno a vácuo para se ter início a operação.

As brasagens metal-cerâmica podem ser realizadas em forno com atmosfera controlada, preferencialmente redutora ou sob vácuo da ordem de 10^{-5} mbar. Assim, os ensaios foram realizados num forno do LNLS, inicialmente construído para operar sob atmosfera redutora, mas sofreu algumas alterações e ora é utilizado para brasagens e tratamentos térmicos especiais. Na figura 15 é apresentado uma fotografia do equipamento de brasagem.

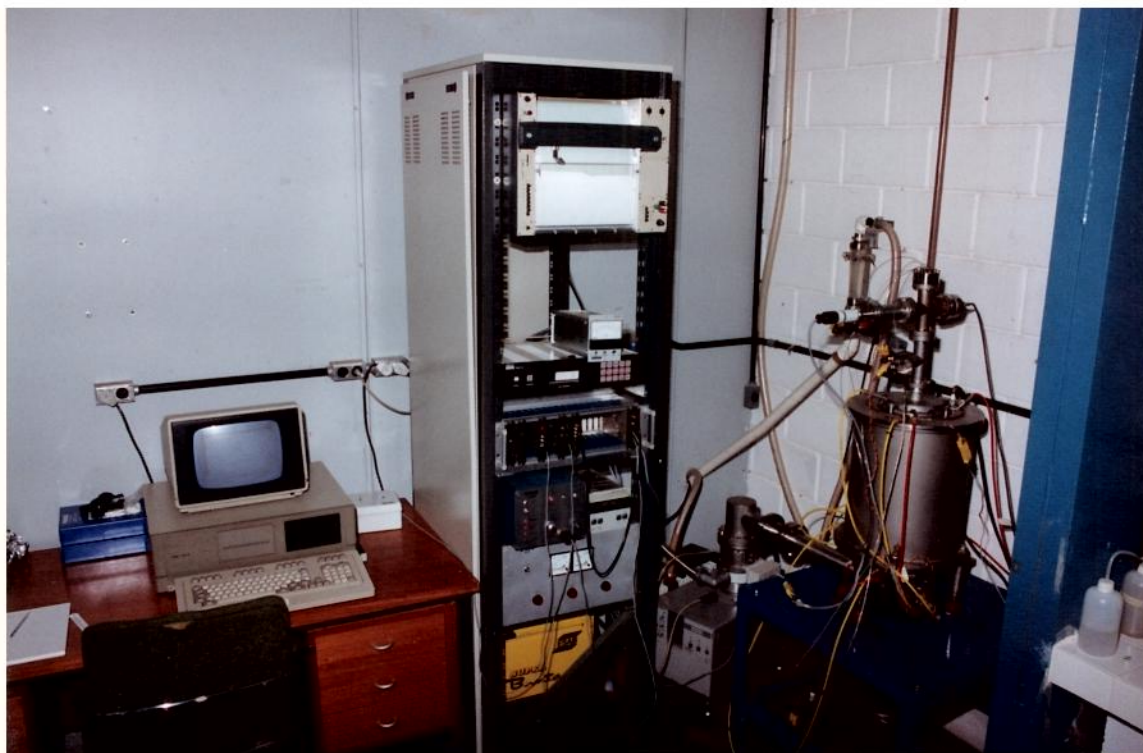


Figura 15 - Fotografia do equipamento de brasagem do LNLS

3.4.1. Montagem

Após todas as peças estarem limpas, os componentes são montados num dispositivo adequado de aço inoxidável de tal forma que até três conjuntos podem ser brasados ao mesmo tempo. O dispositivo consiste de dois discos de 30 mm de diâmetro por 4 mm de altura contendo 3 furos de 8.0 mm de diâmetro; a figura 16 ilustra o dispositivo em questão. Na parte inferior é colocado o componente metálico, seguido das duas camadas do metal de adição (0,05 mm cada), a cerâmica e colocada na parte superior do dispositivo.

Conforme Mizuhara⁽⁶⁸⁾, os melhores resultados de utilidade e resistência mecânica para a metais de adição com até 5% de Ti, foram obtidos utilizando-se 0,1mm de espessura de metal de adição. Sobre o dispositivo e colocado um peso que aplica uma força compressiva de 10 kPa sobre cada conjunto, garantindo o assentamento das partes a um nível de tensões favoráveis para o processo⁽³⁴⁾.

Todas estas etapas são realizadas com cuidado, utilizando-se luvas para evitar o contato das mãos com as peças.

As condições dos ensaios de brasagem estão apresentadas nas tabelas 7 e 8.

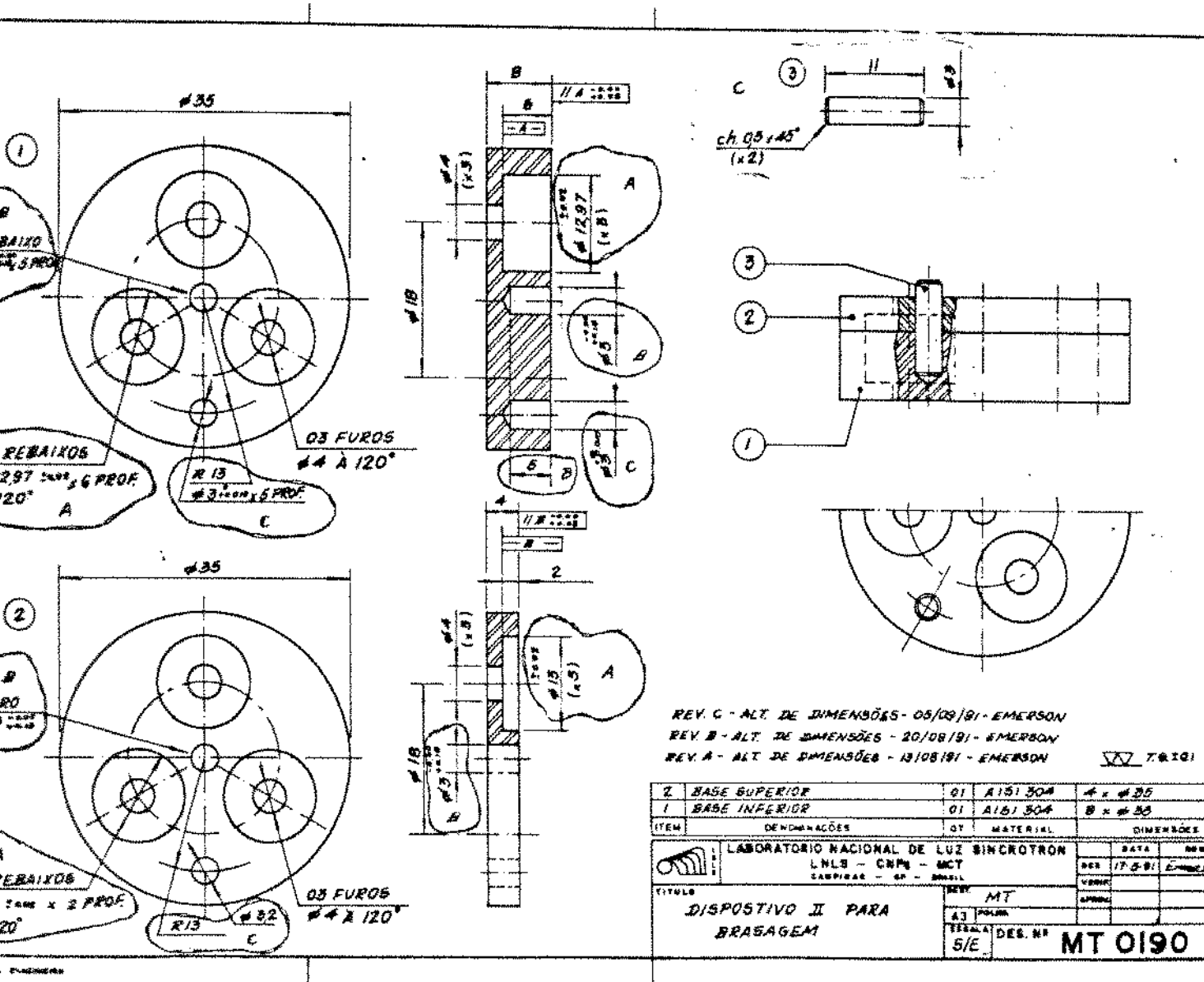


Figura 16 - Dispositivo para brasagem dos corpos de prova metal-cerâmica para ensaios de cisalhamento e fadiga térmica

Amostra	Metal base	Metal Adição	Temperatura	Tempo	Acabamento	Observação
1.1	Cobre	Ticusil	870°C	20 min	Polido	Ensaio Mecânico
1.2	Cobre	Ticusil	870°C	20 min	Polido	
1.3	Cobre	Ticusil	870°C	20 min	Polido	
1.4	Kovar	Ticusil	870°C	20 min	Polido	
1.5	Kovar	Ticusil	870°C	20 min	Polido	
1.6	Kovar	Ticusil	870°C	20 min	Polido	
1.7	Kovar	Ticusil	870°C	20 min	Polido	
2.1	Molibdênio	Ticusil	830°C	20 min	# 600	Estanqueidade
2.2	Molibdênio	Ticusil	830°C	20 min	# 600	
3.1	Kovar	Ticusil	870°C	30 min	Polido	Ensaio Mecânico e Fadiga Térmica
3.2	Kovar	Ticusil	870°C	30 min	Polido	
3.3	Kovar	Ticusil	870°C	30 min	Polido	
3.4	Kovar	Ticusil	870°C	30 min	Polido	
3.5	Kovar	Ticusil	870°C	30 min	Polido	
4.1	Molibdênio	Ticusil	860°C	30 min	Polidas	Ensaio Mecânico
4.2	Molibdênio	Ticusil	860°C	30 min	Polidas	
4.3	Molibdênio	Ticusil	860°C	30 min	Polidas	
4.4	Molibdênio	Ticusil	860°C	30 min	# 600	
4.5	Molibdênio	Ticusil	860°C	30 min	# 600	
4.6	Molibdênio	Ticusil	860°C	30 min	# 600	
5.1	Kovar	Ticusil	860°C	20 min	Polido	Ensaio Mecânico
5.2	Kovar	Ticusil	860°C	20 min	Polido	
5.3	Kovar	Ticusil	860°C	20 min	Polido	
6.1	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	Ensaio Mecânico
6.2	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
6.3	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
6.4	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
6.5	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
6.6	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	

Tabela 7 - Condições gerais dos ensaios de brasagem. A cerâmica utilizada foi alumina 99%, polida com diamante 0,25 µm.

Amostra	Metal Base	Metal Adição	Temperatura	Tempo	Acabamento	Observação
7.1	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	Fadiga Térmica
7.2	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
7.3	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
8.1	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	Fadiga Térmica
8.2	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
8.3	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
8.4	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
8.5	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
8.6	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
8.7	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
8.8	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
8.9	Kovar	Ticusil	880°C	10 min	Polido	
9.1	Cobre	Ticusil	860°C	10 min	Polido	Fadiga Térmica
9.2	Cobre	Ticusil	860°C	10 min	Polido	
9.3	Cobre	Ticusil	860°C	10 min	Polido	
9.4	Cobre	Ticusil	860°C	10 min	Polido	
9.5	Cobre	Ticusil	860°C	10 min	Polido	
9.6	Cobre	Ticusil	860°C	10 min	Polido	

Continuação Tabela 7

Nestas tabelas, são apresentadas as condições gerais dos ensaios de brasagem realizados, os quais serviram de base para as condições ideais adotadas no decorrer do trabalho. Estas informações iniciais foram verificadas em diversos trabalhos técnicos⁽⁶⁹⁻⁷²⁾.

Materials	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Condições
Kovar	870	30	A
	870	20	B
	860	20	C
	880	10	D
Molibdênio	830	20	E
	860	30 Lix	F
	860	30 Pol	G
Cobre	870	20	H
	860	10	I

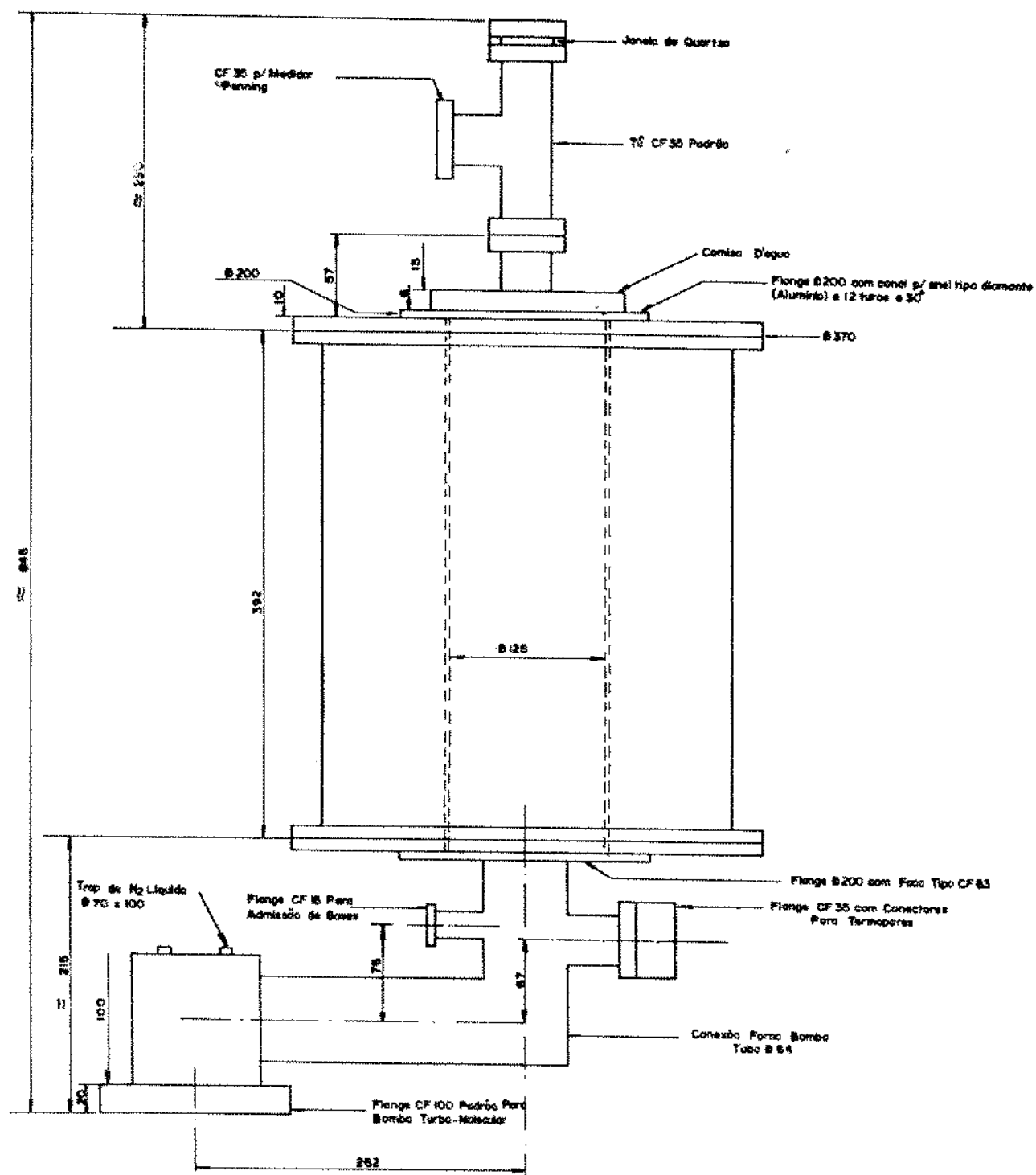
Tabela 8 - Divisão por materiais das condições de brasagem

3.4.2. O Forno a Vácuo

O forno a vácuo consiste de diversas partes (figura 17):

- câmara de trabalho com sistema de isolamento e refrigeração;
- sistema de vácuo;
- fonte de aquecimento e sistema de controle.

A câmara de trabalho consiste de um tubo hermeticamente fechado, envolvido por resistência de Kanthal A, manta refratária de alumina e uma camisa externa dupla, em aço inox AISI 304, para refrigeração à água. A câmara de trabalho é em aço inox AISI 316L, com diâmetro interno de 135 mm e altura de 450 mm sendo de 180 mm a região de temperatura uniforme. Na parte superior é acoplados uma flange com selo metálico em alumínio do tipo diamante, que atua como porta de acesso à câmara. Nesta flange há uma derivação que serve ao medidor de vácuo/analizador de gases residuais e uma janela de vidro para observação do interior.



FORNO À VÁCUO (Lab. de Materiais)

Figura 17 - Esquema do equipamento de brasagem metal-cerâmica do LNLS

Na parte inferior da câmara é feita a ligação para o sistema de vácuo que consiste de um conjunto de bomba mecânica acoplada a uma bomba turbo molecular com capacidade de 230 l/min.

A fonte de aquecimento é um transformador de solda com capacidade nominal de 50 A e 40 V.

O sistema é gerenciado por um microcomputador, onde um controlador eletrônico de temperatura faz o controle de forma proporcional e integral, além do ajuste da taxa de aquecimento. É possível estabelecer até 2 rampas de aquecimento alternadas com 2 patamares para estabilização de temperatura e uma terceira rampa para resfriamento. É possível em qualquer etapa do processo, proceder alterações nas rampas ou patamares.

3.4.3. Operação

O forno é aquecido a 5°C/min até 750°C, mantendo-se neste patamar para homogeneização da temperatura por 15 minutos. O aquecimento nesta taxa prossegue até a temperatura de brasagem mantendo-se por um novo período de tempo (10 minutos), seguindo-se por um resfriamento lento (3°C/min até 500°C)^(27,68,72). O vácuo durante a brasagem o vácuo é da ordem de 5×10^{-5} mbar.

3.5. ENSAIOS DAS PEÇAS BRASADAS

Após completada a operação e o forno à temperatura ambiente, o sistema é arejado utilizando-se nitrogênio para evitar possíveis contaminações do sistema. Na próxima etapa, os conjuntos são retirados e submetidos a uma série de ensaios.

3.5.1. Inspeção Visual e Estereoscopia

Após a retirada das peças do forno, elas são submetidas a um exame visual para verificação de trincas aparentes, escorregamentos ou deslizamento dos componentes, falta de fusão do metal de adição, etc. A seguir as peças são inspecionadas num estereoscópio a 40 X, para um exame mais minucioso de eventuais defeitos. As peças aprovadas seguem para os ensaios de detecção de vazamentos e

as reprovadas são excluídas, sendo utilizadas para as metalografias e ensaios de cisalhamento, desde que o defeito constatado, comprovadamente não possa comprometer o resultado dos ensaios.

Eventualmente é realizado um ensaio não destrutivo com uma solução 10% de azul de metileno, em ultrassom, para a observação de eventuais trincas não observáveis diretamente (ensaio de líquido penetrante).

3.5.2. Detector de Vazamentos

Os corpos de prova aprovados na etapa anterior (praticamente 100% dos corpos de prova brasados) são submetidos aos ensaios de estanqueidade sob vácuo, num detector de vazamentos de hélio, marca Balzers. O componente é considerado aprovado se não apresentar vazamentos, com velocidade de degasagem superior a 1×10^{-10} mbar.l.s⁻¹.

3.5.3. Ensaios de Cisalhamento

Os ensaios de cisalhamento foram utilizados somente para efeito de comparação, assim sendo foram ensaiadas amostras de diversos lotes de peças sob diferentes condições de temperatura, tempo e acabamento superficial. A escolha do ensaio de cisalhamento para caracterização se deu devido à simplicidade da produção de corpos de prova, que também foram utilizados nos ensaios de fadiga térmica, dispositivo já disponível e relativa facilidade na condução do ensaio.

Os ensaios foram realizados no DEMa-UFSCar, utilizando-se uma máquina de ensaios universais INSTRON, com célula de carga de 2.000 kgf e velocidade de ensaio de 0,5mm/min. À mesa da máquina de ensaios, foi acoplado um dispositivo especialmente construído para este fim, utilizado por Cordeiro⁽⁵²⁾ em seus estudos, como pode ser observado na figura 18. Neste acessório, a parte metálica do conjunto brasado é inserido na parte móvel, ficando a cerâmica na parte fixa, de tal forma que exatamente a junção fique livre, sem qualquer apoio e submetida ao esforço aplicado pela travessa da máquina sobre a janela móvel. Desta forma, ao se aplicar a carga, espera-se que ocorra a falha do corpo de prova por cisalhamento na junção brasada.

espera-se que ocorra a falha do corpo de prova por cisalhamento na junção brasada. Utilizou-se um mesmo tipo de corpo de prova para os ensaios de cisalhamento, fadiga térmica e análise microestrutural, como pode ser observado na figura 18.

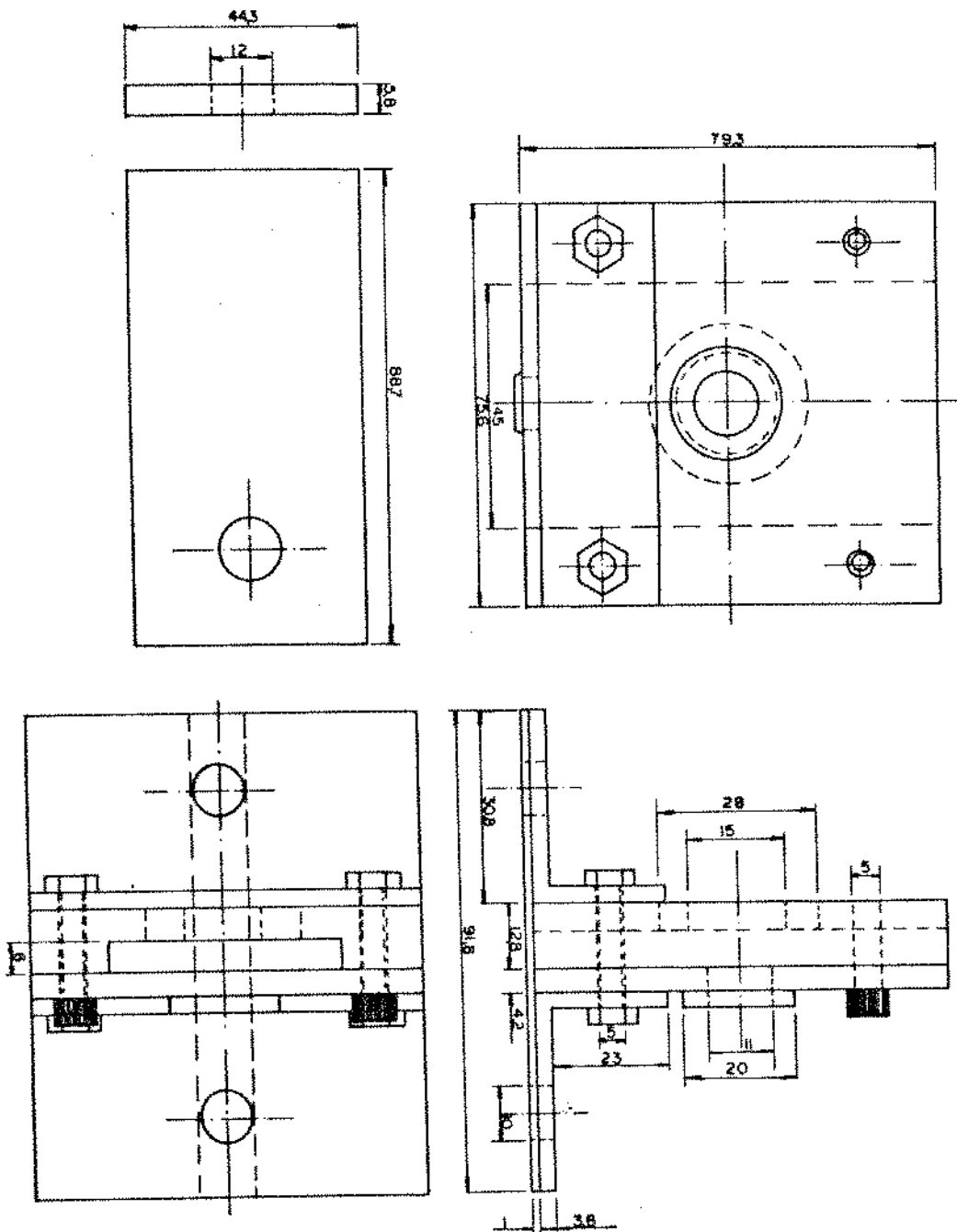


Figura 18 - Dispositivo para ensaios de cisalhamento⁽⁵²⁾

- Forno a resistencia
- Tanque para resfriamento
- Ventilador
- Cesta porta-amostras
- Sistema de movimentação

- 6- Fonte de corrente
- 7- Medidor de temperatura
- 8- Controlador da fonte de corrente
- 9- Controlador do sistema de movimentação

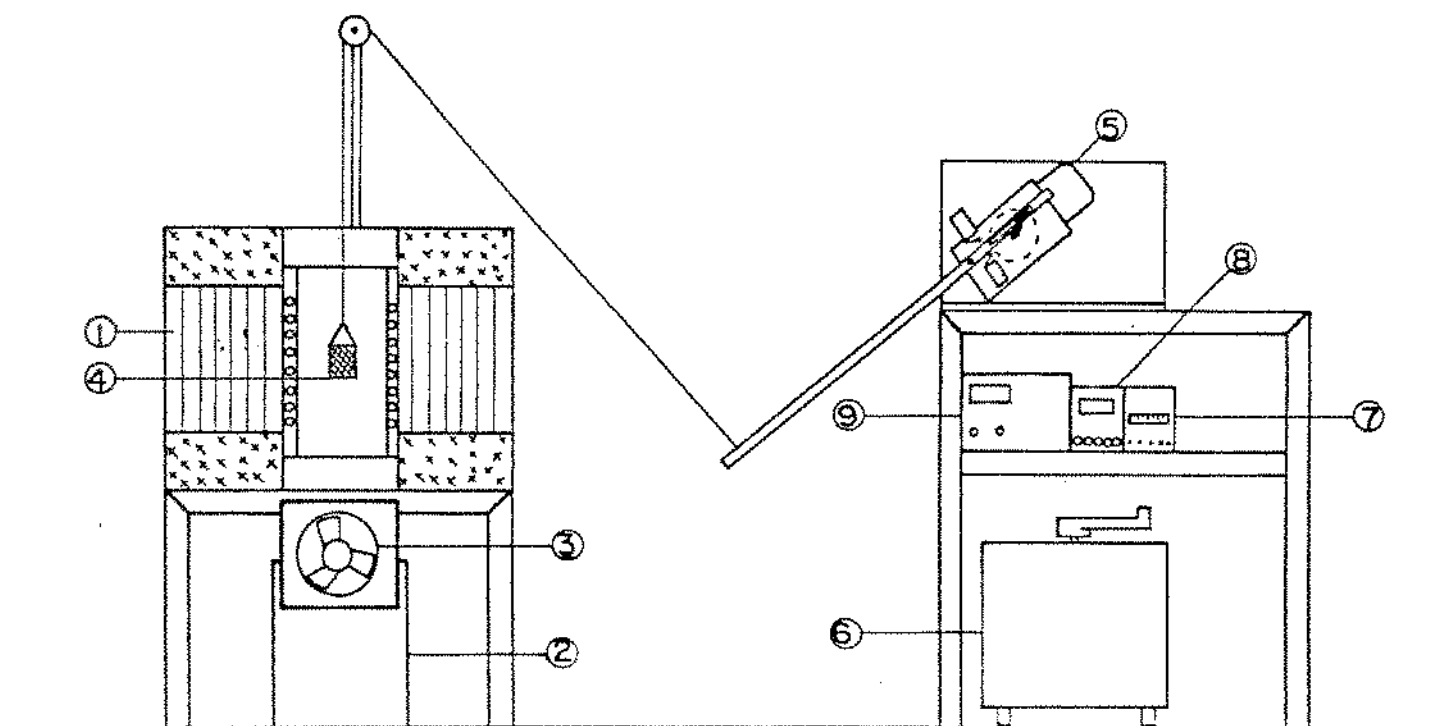


Figura 19 - Esquema do equipamento para ensaios de fadiga térmica

3.5.4. Ensaios de Fadiga Térmica

Afim de caracterizar os conjuntos brasados sob a resistência a ciclos térmicos alternados, elaborou-se um método para ensaios de fadiga térmica.

Os ensaios foram realizados no LNLS, onde se construiu um equipamento, mostrado na figura 19, constituído essencialmente por um forno tipo poço, sem fundo, onde as amostras são aquecidas a uma taxa de 18°C/min até a temperatura de 400°C, permanecendo por 10 minutos para homogenização. A seguir, as amostras são submetidas a uma das três condições de resfriamento: ar agitado a 36°C, água com gelo a 4°C ou água a 25°C. Para facilitar as operações de colocação e centralização das peças no centro do forno, tempo de ensaio e resfriamento automático, foi construído também no LNLS, um dispositivo composto por um motor elétrico, um temporizador programável e um braço mecânico que executa as tarefas necessárias. O sistema permite o ensaio simultâneo de até 5 amostras.

Os corpos de prova são submetidos a uma série de cinco ciclos completos (um ciclo compreende o aquecimento a partir da temperatura ambiente até a temperatura de ensaio e o subsequente resfriamento e retorno a temperatura ambiente) de aquecimento e resfriamento, sendo que terminada cada série, o conjunto é submetido a inspeção visual, ensaios de trincas com azul de metileno e exame para detecção de vazamentos. Para as amostras brasadas kovar-cerâmica utilizou-se 4 amostras por condições, para o cobre-cerâmica foram testadas 6 amostras. As condições dos ensaios estão apresentada na tabela 9.

3.5.5. Análise Microestrutural

3.5.5.1. Microscopia ótica

Como mencionado previamente, retirou-se de cada lote brasado uma amostra para exame microestrutural em microscopia ótica. Através deste exame superficial não foram identificados problemas como trincas, falta de metal de adição, ou outros problemas. Nas observações em amostras que apresentaram vazamentos, procurou-se identificar as regiões que apresentaram este defeito tentando-se associar qualquer anomalia na interface de brasagem, ou nos materiais adjacentes, mas não se

obteve sucesso. Portanto pela análise com microscopia ótica, as superfícies apresentaram-se livres de qualquer defeito atestando a boa qualidade do processo. Por outro lado, foi possível observar a presença de diversas fases no cordão de brasagem, que foram analisadas mais profundamente utilizando recursos de microscopia eletrônica de varredura e microanálise por raio-X.

Materiais	Condição de Brasagem	Quantidade de Corpos de Prova Ensaiaados	Condições dos Ensaio de Fadiga Térmica
Kovar	D	04	- J - Aquecimento a 400°C Resfriamento em ao Ar
Kovar	A/D	04	- K - Aquecimento a 400°C Resfriamento em água a 4°C
Kovar	D	02	- L - Aquecimento a 400°C Resfriamento em água
Cobre	I	06	- J - Aquecimento a 400°C Resfriamento ao Ar

Tabela 9 - Condições dos ensaios de fadiga térmica para junções Kovar/alumina e cobre/alumina, brasadas com Ticusil a 870°C/30 min, 880°C/10 min (Kovar) e 860°C/10 min (cobre).

3.5.5.2. Microscopia eletrônica de varredura

Uma amostra de cada lote foi observada ao microscópio eletrônico de varredura e microanálise de raio-X, do Departamento de Engenharia de Materiais da UNICAMP, utilizando um microscópio Cambridge. O objetivo destas observações é verificar o relacionamento do desempenho das amostras nos ensaios de fadiga térmica e cisalhamento, com as condições de brasagem e a microestrutura.

A preparação das amostras envolve corte, polimento até 0,1 μm com pasta de diamante, limpeza com acetona e tricloroetileno e deposição de filme condutor (grafite) nas superfícies, realizada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP e DEMa-UFSCar.

3.5.5.3. Microsonda de raios-X

As amostras observadas ao MEV, também tiveram análise por microsonda eletrônica de raio-X, com o objetivo de se constatar os elementos presentes nas diversas fases observadas da junção, bem como disposição e alteração após a ciclagem térmica. As observações foram realizadas no DEMa-UNICAMP, utilizando uma microsonda LINK, associada ao MEV Cambridge.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados do processo de brasagem, ensaios de compressão diametral, inspeções, ensaios de estanqueidade, cisalhamento, fadiga térmica e análise microestrutural.

4.1 BRASAGENS

Os ensaios de brasagem foram todos realizados em forno à vácuo do LNLS, conforme descrito no capítulo anterior. No total foram realizadas 47 corpos de prova para ensaios de cisalhamento (26 amostras em diversas condições, conforme as tabelas 7 e 8) e de fadiga térmica (21 amostras sob diversas condições conforme a tabela 9).

Os ensaios de brasagem transcorreram sem grandes emprevistos. Alguns episódios ocorreram como a quebra de resistência de aquecimento e rompimento de termopares no início dos trabalhos, mas não chegaram a ser um entrave no andamento do processo, haja visto que em momento algum ocorreu a perda de corpos de prova.

4.2 ENSAIOS

4.2.1 Compressão diametral nas cerâmicas

Como descrito no capítulo anterior, o objetivo destes ensaios é determinar a resistência mecânica dos corpos cerâmicos.

Com o valor das cargas de ruptura obtidos nos ensaios, as dimensões dos corpos de prova e utilizando a equação (13), obtém-se os valores das tensões de compressão diametral.

Os resultados obtidos para as tensões são apresentados na tabela 10, sendo dado como valor médio 244,4 MPa, valor comparável com os dados da literatura^(49, 65,66). Apesar destes bons resultados, a análise microestrutural revelou a presença de poros e outros pequenos defeitos, causados possivelmente pela falta de compactação

durante a moldagem, temperatura insuficiente para queima e distribuição granulométrica das partículas^(49,66).

CP	01	02	03	04	M
CD (MPa)	236,1	207,7	295,4	238,3	244,4

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de compressão diametral nos corpos em alumina

4.2.2. Inspeção visual e estereoscopia

A primeira inspeção que o conjunto brasado foi submetido, após sua saída do forno se resume a observação visual, sem instrumentos, dos aspectos superficiais do componente.

As amostras inspecionadas, normalmente não apresentam problemas detectáveis por estes métodos, podendo-se no entanto, observar se ocorreu ou não a fusão total do metal de adição, se o molhamento foi ideal ou não (tempo e temperatura de brasagem exagerado ou insuficientes), se o conjunto sofreu algum deslizamento que possa comprometer a qualidade do componente. De todas as amostras utilizadas neste trabalho, não se observou nesta etapa nenhum indício de problema que provocasse o reprovamento de peças.

Numa segunda inspeção, as amostras são observadas num estereoscópio, onde se procura observar com mais detalhes e acuidade as juntas brasadas. Normalmente utiliza-se aumentos de 13X e 40X para estes exames. Com este aumento é possível também, fazer uma avaliação melhor da qualidade da fusão do metal de adição, observando-se aspectos do molhamento do metal sobre a cerâmica, falta de metal em algumas regiões, pequenas trincas ou lascamentos da cerâmica.

Quando foi utilizado o método de inspeção utilizando azul de metileno como agente revelador de trincas, as amostras foram novamente submetidas a inspeção ao

estereoscópio, não revelando nenhum defeito que pudesse comprometer a qualidade das brasagens.

Nestas etapas de observação não foi reprovada nenhuma peça de todas os conjuntos brasados.

4.2.3. Ensaios de estanqueidade

Aprovadas no item anterior, as peças foram submetidas a ensaios práticos para a verificação da estanqueidade. Todas as 46 amostras foram testadas no detetor de vazamentos de hélio, sendo que 95,8% das amostras não apresentaram vazamento até a escala de 10^{-10} mbar.l.s⁻¹.

As únicas 2 amostras que vazaram pertencem ao primeiro lote de conjuntos brasados de cobre-alumina. A amostra 1.2 apresentou um vazamento em alta escala, detectável até pela aspersão de acetona sobre o conjunto durante o ensaio. Apesar disto, a amostra foi enviada para ensaio de cisalhamento para se avaliar o efeito deste problema na escala de resistência da junção. Na tabela 11 estão sumarizados por materiais, os resultados dos ensaios de estanqueidade realizados. Estes resultados favoráveis sugerem que os procedimentos adotados apresentam, preliminarmente boas perspectivas para aplicações em componentes para vácuo.

4.2.4. Ensaios de cisalhamento

O objetivo do ensaio de cisalhamento é tentar caracterizar as junções metal-cerâmica brasadas, quanto a sua resistência mecânica. Desta forma, foi apresentado no capítulo anterior as justificativas para a escolha deste ensaio, o procedimento experimental, bem como a descrição do dispositivo e dos equipamentos.

Na tabela 12 são apresentados os resultados dos ensaios para corpos de prova brasados Kovar/alumina, onde inicialmente se observa a grande variação nos resultados, numa mesma condição de brasagem. A coluna "condição das Brasagens" na tabela 12 está de acordo com as condições gerais apresentadas nas tabelas 7 e 8. A coluna "Tensão do Ensaio" apresenta os valores obtidos diretamente do ensaio a partir da carga de ruptura e da área dos corpos de prova.

Junção	Número de Amostra	Aprovação
Kovar/Alumina	29	100%
Molibdênio/Alumina	8	100%
Cobre/Alumina	9	77,7%

Tabela 11 - Resultados dos ensaios de estanqueidade a vácuo para diversas juntas metal/cerâmica.

Condição da Brasagem	Tensão do Ensaio (MPa)	Área Efetiva de Brasagem (%)	Tensão Corrigida (MPa)	Tensão Média (MPa)
A	27,9	100	27,9	59,35
	9,2	100	9,2*	
	5,1	100	5,1*	
	90,8	100	90,8	
B	34,0	86,5	39,3	41,0
	24,7	88,0	28,1	
	40,2	86,5	46,5	
	44,2	88,5	50,0	
C	74,9	100	28,9	67,3
	28,9	100	74,9	
	98,0	100	98,0	
D	48,1	100	48,1	44,0
	53,6	100	53,6	
	55,7	100	55,7	
	23,7	86,5	27,4	
	26,8	82,5	32,5	
	46,4	100	46,4	

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para corpos de prova kovar/alumina. A tensão Média é a média aritmética da Tensão Corrigida, a menos dos pontos[*].

Em alguns casos, após a observação das superfícies fraturadas, constatou-se que a área brasada não correspondia a área total das superfícies dos componentes, sendo assim, necessário fazer uma correção na área efetiva sujeita a solicitação mecânica. Esta área é indicada na tabela 12 na coluna "Área Efetiva de Brasagem". O método utilizado para o cálculo desta área consiste em observar a superfície de interesse no estereoscópio, onde foi colocado um retículo milimetrado na ocular. Desta forma é possível estimar a área em que ocorreu o molhamento e a brasagem. A seguir é feita a correção do valor da tensão do ensaio com a área efetiva de brasagem, obtendo-se a tensão corrigida.

Está mesma metodologia também foi aplicada para os outros materiais, conforme mostram as tabelas 13 e 14.

Na condição A: (aquecimento a 870°C por 30 minutos) observa-se dois valores de tensão corrigida extremamente baixos, resultantes da ruptura da cerâmica numa região afastada da junta brasada durante os ensaios, ocasionados provavelmente pela presença de algum defeito na cerâmica, ou da própria colocação inadequada dos corpos de prova no dispositivo, causando em estado de tensões imprevisto. Todas as superfícies de fratura observadas apresentaram máxima área efetiva de brasagem. Os outros dois resultados para está mesma condições apresentaram valores muito discrepantes, apesar de fratura ter ocorrido na cerâmica, próximo à região da junção. Apesar de não considerar os valores de 9,2 e 5,1 MPa no cálculo da tensão média, a variação entre as medidas ainda é muito maior que o valor da tensão menor - 27,9 MPa. Assim, é duvidoso concluir, neste caso, que a tensão média é 59,35 MPa. Este problema poderia ter sido solucionado com a execução de outros ensaios nas mesmas condições, embora um quinto corpo de prova tenha sido inutilizado no início dos ensaios.

Na condição B: (aquecimento a 870°C por 20 minutos), após exame das junções fraturadas, não se obteve nenhuma amostra com 100% de área de contato brasada. Por outro lado, os valores dos ensaios estão menos espalhados e mais coerentes que o item A. Neste caso também, observou-se que as fraturas ocorreram nas cerâmicas, próximas a junção metal-cerâmica. Na amostra cujo resultado foi de 28,1 MPa, observou-se a quebra da cerâmica em diversos pedaços além da região de interface.

Na condição C: (860°C por 20 minutos), foram realizados somente três ensaios, sendo que os dois melhores resultados estão próximos e o terceiro é bastante baixo. O

valor da tensão média desta condição é o mais elevado dentre todos os lotes ensaiados, justificado pela quantidade e forma contínua dos produtos de reação formada, figura 24. A análise das superfícies indicaram uma área efetiva de brasagem de 100%. Nesta condição, novamente, o corpo de prova que apresentou o menor resultado de ruptura, apresentou como característica da região de fratura, a quebra da cerâmica em diversas partes longe da região de aplicação da carga. Na figura 20 pode ser observada fotografia obtida pelo estereoscópio de fraturas na cerâmica próximo a junção metal/cerâmica, local de máxima solicitação, onde é aplicada a carga.

A maior quantidade de corpos de prova foi utilizado nesta condição (880°C por 10 minutos), numa tentativa de minimizar ou pelo menos diluir a variação dos resultados em torno da média. Nesta situação, duas amostras não apresentaram superfícies totalmente molhadas pelo metal de adição, sendo aplicado a correção, muito embora os valores continuem sendo os mais baixos do grupo. Estes resultados podem ser explicados em termos da elevada temperatura do ensaio, favorecendo o aumento da camada de reação, tornando-a frágil.

Dentre todas as condições ensaiadas com Kovar e alumina, a condição de aquecimento a 860°C por 20 minutos é que apresentou a maior média de tensão de ruptura por cisalhamento (67,3 MPa). Este valor é totalmente compatível com os obtidos por Cordeiro⁽⁵²⁾, utilizando este mesmo dispositivo para seus ensaios de cisalhamento entre Kovar e alumina com uma liga Ag-Cu-Ti: 68,8 - 26,7 - 4,5, equivalente ao Ticusil, a 884°C por minutos. Por outro lado, estes valores estão muito abaixo dos obtidos por Boretius e Hartung (250 a 400 MPa)⁽⁷²⁾, que utilizam Kovar, metais de adição com Ag-Cu e Ti a 3,0%, a 885°C por minutos, utilizando ensaios de flexão em 4 pontos.

Podem ser apontadas algumas observações que podem justificar os valores obtidos:

- A presença de componentes de flexão atuando sobre o componente cerâmico no momento dos ensaios, provocando estados mais complexos de solicitação. Aliado a isto, ou promovendo tais eventos, notou-se alguma folga no alojamento das amostras na janela móvel do dispositivo, provocando o inclinação do corpo de prova e sujeitando-o a outras formas de tensões.

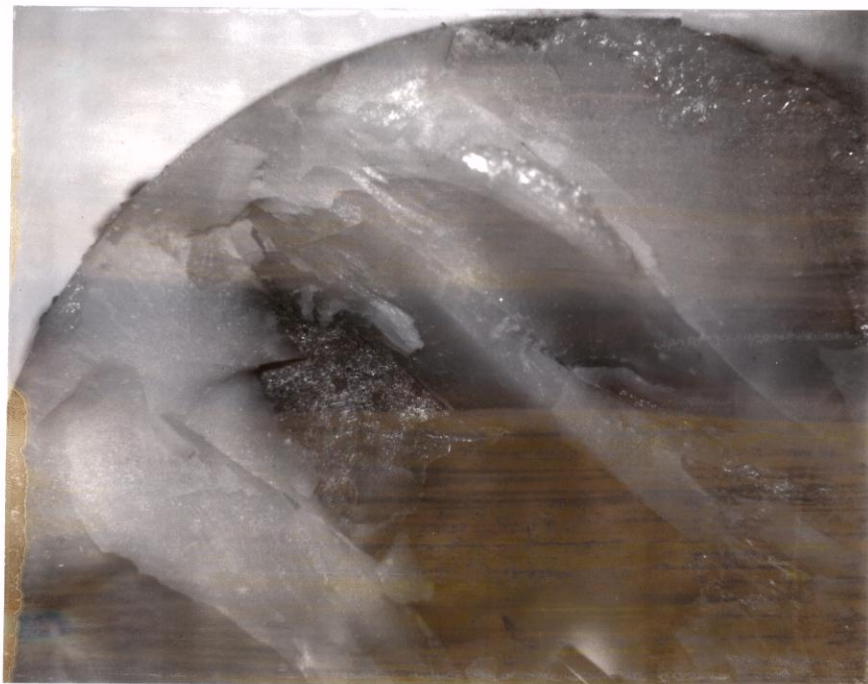


Figura 20 - Superfície de fratura da brasagem kovar/alumina após ensaio de cisalhamento - 16 X

- A qualidade dos componentes cerâmicos, uma vez que foram detectados poros e vazios na superfície após preparação das amostras para a microscopia.

Na tabela 13 estão mostrados os resultados dos ensaios de cisalhamento para os corpos de prova brasados molibdênio/alumina, realizados em duas condições experimentais. Na condição F (brasagem a 860°C por 30 minutos com o molibdênio tendo sido lixado # 600), o valor médio da tensão de ruptura foi de 30,1 MPa. As observações na interface de brasagem revelaram que o molhamento foi completo, sem defeitos resultando numa área efetiva de brasagem de 100%. Assim, a tensões corrigidas apresentam os mesmos valores das tensões obtidas diretamente nos ensaios.

Condição	Tensão Obtida (MPa)	Área Efetiva da Brasagem (%)	Tensão Corrigida (MPa)	Tensão Média (MPa)
F	39,2	100%	39,2	30,1
	27,4	100%	27,4	
	23,7	100%	23,7	
G	33,3	100%	33,3	40,4
	40,4	100%	40,4	
	47,6	100%	47,6	

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para corpos de prova molibdênio/alumina

Na condição G: (860°C, 30 min, polidas), o valor médio dos três ensaios de cisalhamento foi de 40,4 MPa, superando o da condição F em 34%. Este resultado era previsível, conforme indicação de Mizuhara⁽⁶⁸⁾ onde superfícies metálicas polidas apresentam melhores resultados do que as mesmas superfícies no estado lixado. Na condição G, as superfícies de brasagem também apresentam molhamento integral implicando em valores obtidos nos ensaios iguais aos da tensões corrigidas.

Os ensaios realizados nas amostras molibdênio/alumina apresentaram resultados com pequena variação entre si, mas muito abaixo do que era esperado, no

mesmo caso das junções Kovar/alumina. Todos os corpos de prova romperam na cerâmica, próxima à região da junção.

Na tabela 14 estão tabulados os resultados dos ensaios de cisalhamento para as junções cobre/alumina, realizados numa única condição (tabela 7, condição H, 870°C, 20 minutos com superfície polida). Dos três ensaios, 2 apresentam valores próximos (26,2 e 27,0 MPa), mas abaixo dos resultados obtidos para as junções Kovar-alumina e molibdênio-alumina. As observações nas interfaces de brasagem, após ruptura, revelaram que a molhabilidade não foi total em nenhuma das três amostras, mas são compatíveis, comparativamente, com os valores obtidos para as tensões. O corpo de prova 1.2 apresentou uma baixíssima tensão de ruptura (7,2 MPa), pouca área efetiva de brasagem (68,0%) e vazamento em alta escala detectado no ensaio de estanqueidade. É muito provável que tenha ocorrido falta de assentamento adequado dos componentes no dispositivo de brasagem, acarretando condições inadequadas a brasagem da amostra. Mediante isto, o valor da tensão de cisalhamento deste corpo de prova não foi considerado no cálculo da tensão média para o cobre.

Numa análise mais global sobre os resultados dos ensaios de cisalhamento, observa-se que os valores obtidos para os ensaios do kovar estão compatíveis com os obtidos por outro autor⁽⁵⁹⁾, mas tudo muito abaixo dos valores obtidos por autores no exterior^(69,70,72). Ao se fazer uma análise mais criteriosa do problema, constatou-se que o dispositivo de ensaios pode ter influenciado bastante nos resultados, uma vez que apresenta alguma folga no alojamento da amostra, provocando uma inclinação da mesma quando a carga é aplicada sobre o sistema. Isto pode ter levado a aplicação de solicitações não previstas, como do tipo flexão, sobre as amostras, mascarando os resultados efetivos. Outro ponto a considerar é que a maioria (94%) das fraturas ocorreram na cerâmica, próximo à região da junção e não exatamente na junção como se previa. Uma vez que os ensaios de compressão diametral indicaram que os corpos cerâmicos são de boa qualidade, é possível que outras solicitação tenham atuados no sistema durante os ensaios.

Acredita-se que seriam necessárias 2 medidas para se caracterizar efetivamente a resistência mecânica da junções brasadas: alterar o método de caracterização, por exemplo por flexão em 4 pontos e aumentar o número de corpos de prova por condição

experimental. Ambas medidas não foram efetivadas devido à dificuldade de obtenção dos corpos de prova.

Para efeito de procedimento de brasagem, a condição C (860°C, 20 minutos) apresentou o resultado mais satisfatório.

Condição	Tensão Obtida (MPa)	Área Efetiva de Brasagem (%)	Tensão Corrigida (MPa)	Tensão Média (MPa)
H	22,7	86,5	26,2	26,6
	7,2	68,0	10,6*	
	22,7	84,0	27,0	

Tabela 14 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para corpos de prova cobre/alumina.

4.2.5. Ensaios de fadiga térmica

Conforme mostrado nas tabelas 7 e 8, foram utilizados dois tipos de junções metal-cerâmica kovar-alumina e um tipo de cobre-alumina para caracterização da junção quanto a resistência a ciclos alternados de aquecimento e resfriamento. Na mesma tabela é apresentada a quantidade dos corpos de prova nas condições em que foram realizados os ensaios.

Na tabela 15, estão apresentados os resultados para estes ensaios, considerando os dois tipos de junções, o número de amostras e o número de ciclos térmicos

Para os quatro corpos de prova kovar-alumina, submetidos a condição J aquecimento de 400°C (20°C/min e resfriamento ao ar a taxa média de 57°C/min), todos foram aprovados após cinco, dez e quinze ciclos. Após cada 5 ciclos, os conjuntos foram testados quanto a estanqueidade a vácuo e submetidos a inspeção em estereoscópio para verificação de trincas ou outras alterações, não se observando nenhuma alteração comparada com as amostras originais.

* Vazamento em alta escala. Não considerado no cálculo do valor médio.

Os corpos de prova submetidos à condições K (aquecimento a 400°C com taxa de 20°C/min até o equilíbrio e resfriamento em água com gelo a 4°C, com taxas da ordem de 333,3°C), apresentaram resultados desfavoráveis sendo que após os cinco ciclos iniciais, todos foram reprovados, independente das condições da brasagem A ou D. Os ensaios no detetor de vazamento indicaram vazamentos da ordem de 1×10^{-7} mbar.l.s⁻¹, e a análise ao microscópio revelou a presença de trincas na cerâmica no sentido radial e axial, como pode ser visto na figura 21. Destes resultados conclui-se que a taxa de resfriamento da ordem de 333,3°C/min provocam tensões internas que ultrapassam o limite de resistência de cerâmica, levando a falha do componente, previsto por Kingery⁽⁴⁹⁾.

Já dos 5 corpos de prova de kovar-alumina submetidos a condição L (aquecimento a 400°C com taxa de 20°C/min até o equilíbrio, com posterior resfriamento em água a 25°C com as taxas da ordem de 80°C/min), após 5, 10 e 15 ciclos, somente um conjunto não apresentou vazamento na junção e trincas na cerâmica, ao contrário, os demais 4 vazaram após os cinco ciclos iniciais com vazamento da ordem de 1×10^{-7} mbar.l.s⁻¹ independente das condições iniciais de brasagem. Os resultados indicam que a taxa de resfriamento da ordem de 80°C/min também provoca níveis intensos de tensões de tal ordem que ultrapassam o limite de resistência da cerâmica. Como apresentado no capítulo anterior, as tensões são geradas pela baixa difusividade térmica do material cerâmico⁽⁶⁶⁾ que é incapaz de responder rapidamente à subitas alterações de temperatura, entre a parte externa e a interna do componente. Outro fator é a própria brasagem com metal que responde mais rapidamente às alterações na temperatura, provocando gradientes de tensões.

As junções cobre-alumina foram submetidas a somente uma condição de ensaio de fadiga térmica - aquecimento a 400°C e resfriamento ao ar. Das 6 amostras ensaiadas, todas foram aprovadas após os cinco ciclos iniciais, mas uma falhou após o décimo ciclo. Todas as amostras foram submetidas a até 40 ciclos térmicos e resultado continuou inalterado - 1 amostra somente apresentou vazamento, da mesma ordem que após os 10 primeiros ciclos (1×10^{-7} mbar.l.s⁻¹). Neste caso, o resultado é compatível

Materiais ^[**]	Condições dos Ensaios	Nº de Amostras	Ciclos Térmicos ^[*]			
			05	10	15	OBS
K	-J-	4	Todos Aprovados	Todos Aprovados	Todos Aprovados	---
K	-K-	4	Todos reprovados	X	X	---
K	-L-	5	01 CP Vazou	01 CP Não Vazou	01 CP Não Vazou	---
C	-J-	6	Todos Aprovados	05 Aprovados	05 Aprovados	Máximo 40 ciclos aprovados

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de fadiga térmica em junções alumina - kovar brasadas a 880°C 10 por minutos e cobre/alumina brasadas a 860°C por 10 minutos.

[**] K = Kovar, C = Cobre

[*] Um ciclo térmico, conforme a MIL 10.10.7⁽⁵⁸⁾, consiste em elevar e/ou diminuir a temperatura do corpo de prova até os valores previamente estabelecidos e retorná-los a temperatura ambiente.



Figura 21 - Macrografia de corpo de prova brasado (Kovar/alumina) submetida a fadiga térmica, com resfriamento em água a 4°C, onde pode-se notar as trincas provocadas pelas altas taxas de resfriamento - aumento 16X

com o do kovar, muito embora o cobre apresente o dobro da condutividade elétrica desta liga, ele é muito mais dútil e pode acomodar melhor as tensões geradas no processo. Estes resultados foram bastante animadores, o que gerou o interesse pelo corte de duas amostras, uma sem ciclagem térmica e a outra com 40 ciclos de aquecimento e resfriamento para exame da microestrutura.

4.2.6. Análise Microestrutural

4.2.6.1. Microscopia eletrônica de varredura

As primeiras amostras a serem observadas foram as de kovar, tratadas a 870°C por 10 minutos, cuja microestrutura pode ser observada na figura 22. Nesta amostra foi feito um corte transversal onde é possível identificar o metal base (m), o componente cerâmico (c) e o filete de brasagem (b). É possível notar a qualidade dos materiais, onde o metal se apresenta livre de inclusões e de outros defeitos superficiais. Já na cerâmica é possível identificar a presença de alguns defeitos como poros, possivelmente causados durante a compactação e não eliminados durante a sinterização. No filete de brasagem é possível identificar pelo menos três fases distintas, sendo uma mais clara e em maior quantidade qualitativamente, correspondendo a matriz (a), outra de tonalidade cinza (z) e finalmente a terceira de cor mais escura (t) se apresentando de forma alongada na parte central da junção. Conforme diversos autores^(30, 69-70), estas fases representam: (a) matriz rica em prata, (z) fase rica em cobre e (t) fase rica em titânio e óxidos complexos conforme a figura 24. Nesta figura é mostrada uma região onde se observa a camada dos produtos de reação, definida por Olson et al⁽³⁰⁾ como formada por "óxidos complexos a base de titânio responsáveis pelas ligações da cerâmica com o metal". Esta teoria é a mais aceita e discutida pelos pesquisadores^(19, 21, 27-30) onde o titânio reage com o oxigênio, mesmo não sendo energeticamente favorável ($\Delta G > 0$)^(9, 40), formando óxidos que se ligam a cerâmica através de ligações primárias de alta resistência.

Na figura 23 é apresentada uma fotomicrografia de uma junção cobre/alumina, onde é possível identificar os três elementos básicos do sistema (m) matriz de cobre, (b)

junção brasada e (c) o componente cerâmico. É também possível observar a qualidade das interfaces, livres de defeitos.

Na figura 24 é mostrada a junção cobre/alumina com maior aumento, onde se identificam as fases presentes: (a) matriz rica em prata; (z) fase rica em cobre, em maiores proporções do que na interface kovar/alumina, indicando de forma evidente a difusão do cobre da matriz para esta fases. A fase (t), com a forma característica, rica em titânio. Também é possível notar a formação típica do eutético Ag/Cu, onde a fase (z) se apresenta na forma de colônia.

A influência do tempo de brasagem pode ser comprovado nas figuras 25 e 22, onde na primeira, realizada na condição 880°C, 10 minutos, a fase (t) se apresenta mais ao centro da amostra. Na condição 880°C, 20 minutos, fig. 22 a fase (t) apresenta-se mais próxima às interfaces, tendência, prevista pela literatura⁽³⁰⁾, onde o titânio formará a camada dos produtos de reação de uma forma mais intensa com o aumento do tempo e/ou da temperatura.

A observação da microestrutura de uma amostra submetida a 40 ciclos de fadiga térmica (conforme tabela 15) é apresentada na figura 26. Nota-se de forma evidente a tendênvia para a esteroidização da fase (z) (rica em cobre). Este resultado pode sugerir que ocorram alterações nas propriedades mecânicas da junção. Não foi possível comprovar experimentalmente estas evidências, mas ficará como sugestão para novos trabalhos.

4.2.6.2. Microsonda de raios-X

Utilizando-se um amostra da condição de brasagem I, figura 26 procedeu-se análises superficiais por microsonda de raio-X afim de caracterização as fases presentes.

As figuras 27 e 28 e 29, ilustram através da técnica de imagem de raio-X a distribuição e a composição, de forma qualitativa, das fases presentes. Assim, comprovou-se a existência da fase rica em Ag, rica em cobre e a fase rica em titânio, como prevista pela literatura^(2,30,68-70). As informações da microanálise revelam que além de Ti, outros elementos foram detectados como o Fe, Ni, Co ,e Ag. Estes elementos, supostamente estão formando compostos complexo com o

oxigênio^(7,15,28,30), mas através das técnicas utilizadas para análise não foi possível comprovar o fato, ficando como sugestão para futuros trabalhos.

Utilizando-se ainda a técnica de microsonda, procedeu-se a uma varredura em linha, ao longo da junção de uma amostra kovar\alumina, cobrindo 16 pontos, partindo-se da cerâmica na direção do metal-bese. O resultado é apresentado na figura 30, na forma de um gráfico da distância em função da intensidade relativa (I/I_0) dos elementos presentes. Foram mapeados três elementos considerados fundamentais e representativos das fases de interesse: Ti, Ag e Cu. Desta forma, no caso Ti pode-se observar um pico acentuado junto a interface cerâmica/metal, outros dois na região central da junção e outro próximo a interface metal/metal, indicando sua presença em fases nestas regiões. Da mesma forma, Ag e Cu apresentam distribuição características, torna-se evidente nesta figura, a quase total exclusividade de cada um dos elementos nas fases em que se destaca.

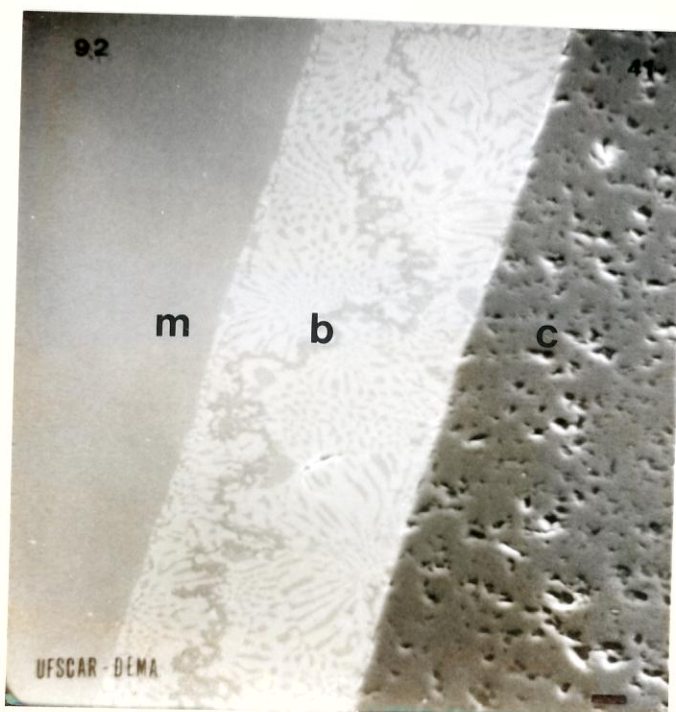


Figura 22 - Seção transversal de uma junta metal - cerâmica brasada com metal ativo. Observa-se os três materiais que compõem a junção: m-metal, c-cerâmica e b é o filete de brasagem. aumento - 400x

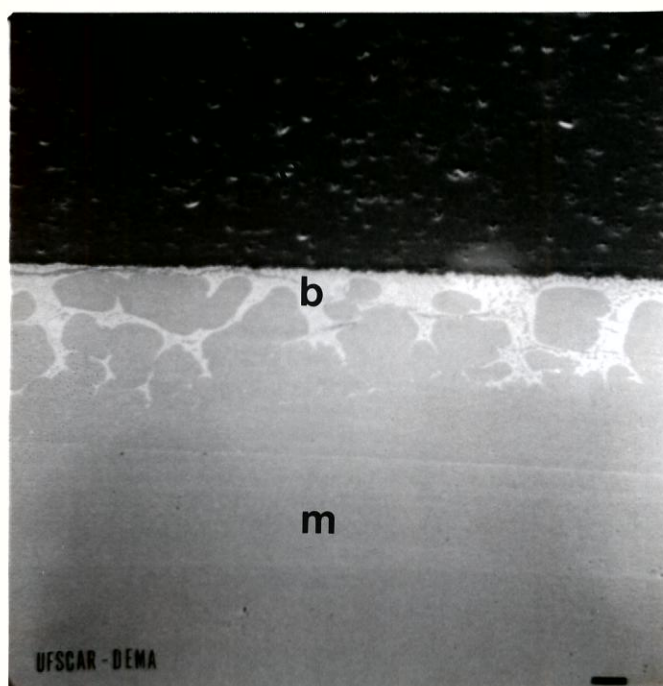


Figura 23 - Junção cobre-alumina: os três materiais envolvidos: m-matriz cobre, b-junta brasada e c-cerâmica - aumento 160x

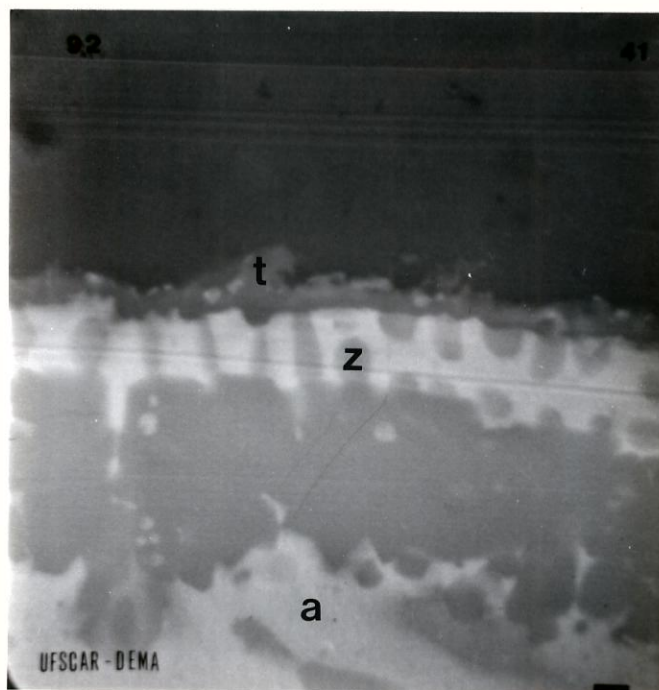


Figura 24 - As fases presentes na junção cobre/alumina: a matriz rica em Ag, z é a fase rica em Cu e t é a fase rica em Ti - aumento 4000 x

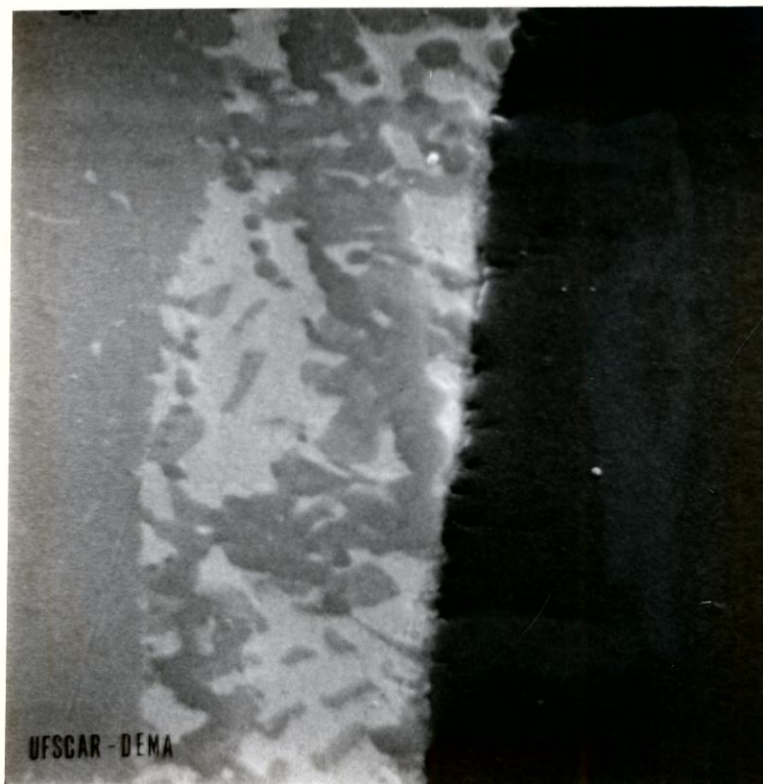


Figura 25 - Junção Kovar/alumina brasada a 880°C, 10 minutos. A fase rica em Ti está posicionada preferencialmente na região central do filete - aumento 1200 x

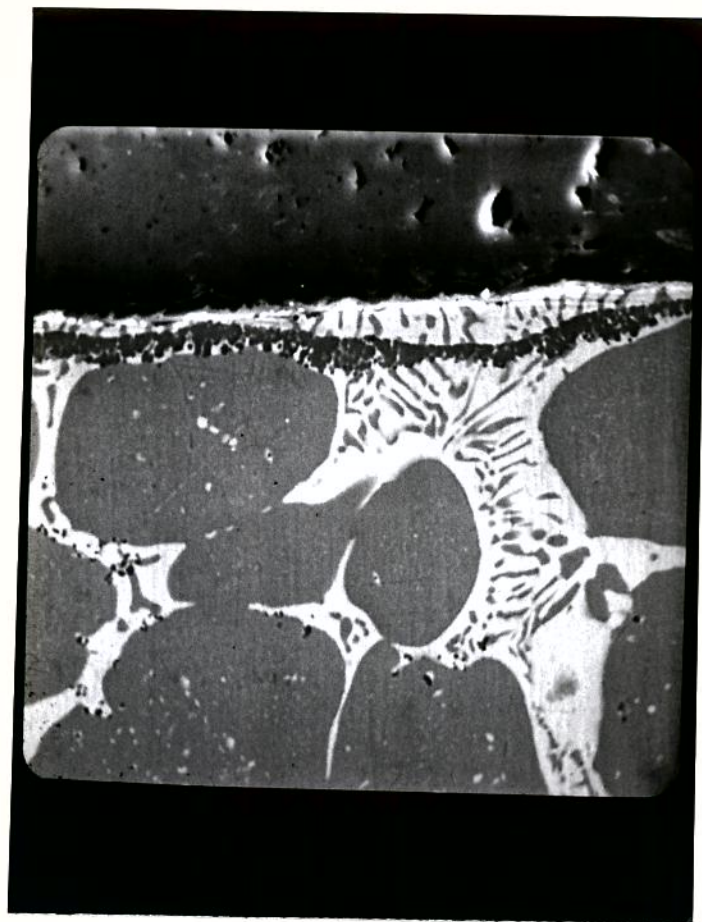


Figura 26 - Junção cobre/alumina brasada a 860°C, 10 minutos - aumento 1200 x

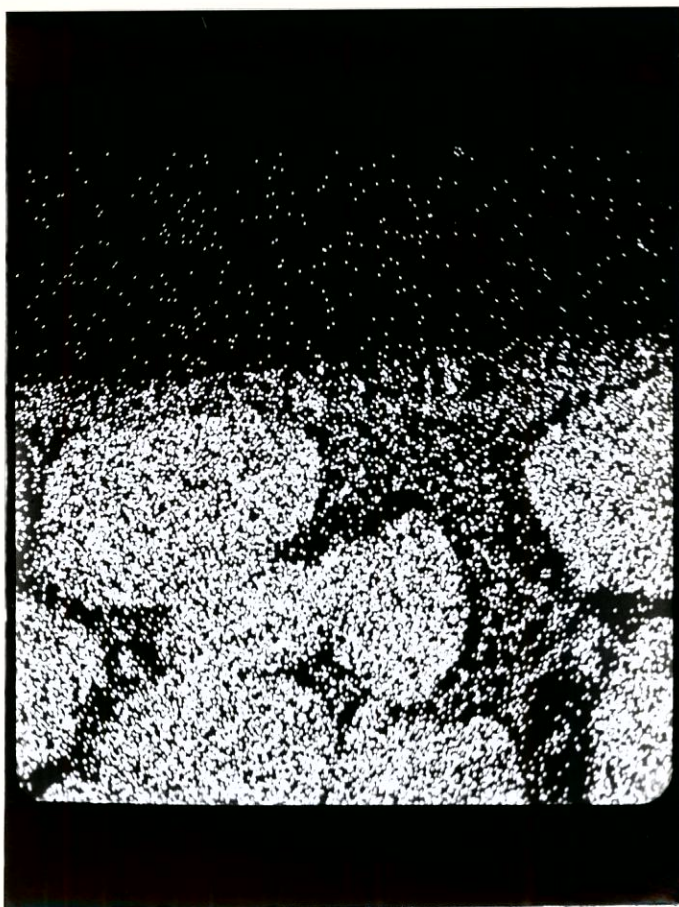


Figura 27 - Imagem de raio-X da fase rica em cobre, na mesma amostra da figura 26 -
aumento 1200 x

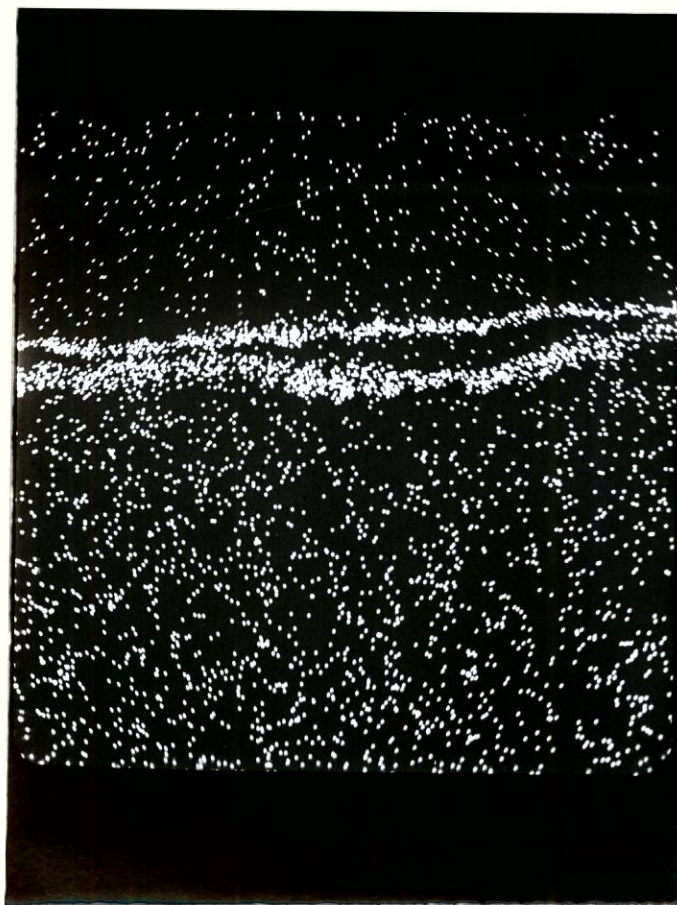


Figura 28 - Imagem de RX da fase rica em Ti, na mesma região da amostra da figura 26 -
aumento 1200 x

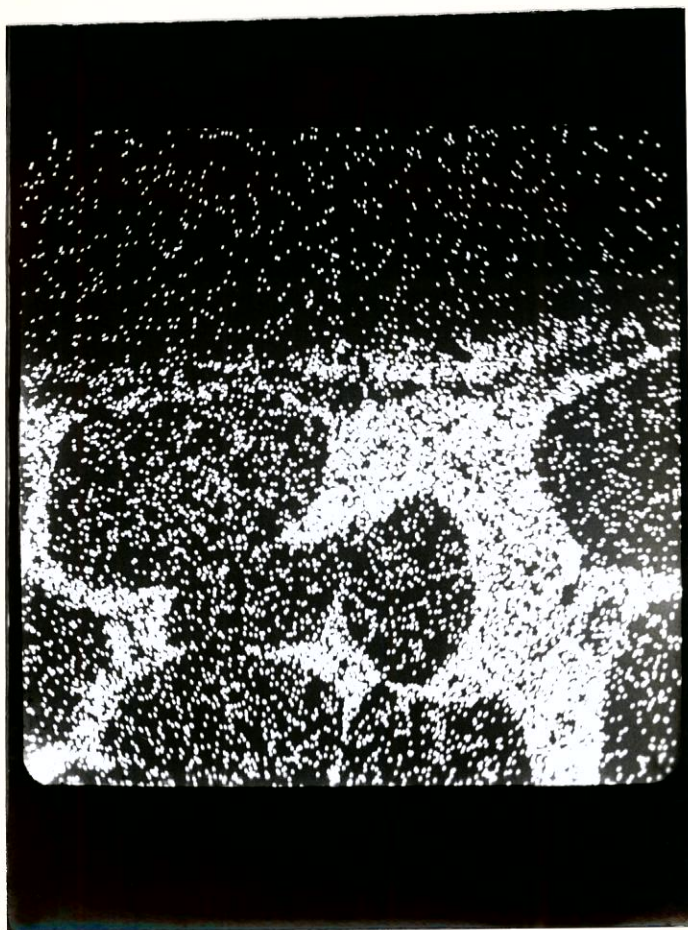


Figura 29 - Imagem de RX da fase rica em prata na mesma região da amostra da figura

26 - aumento 1200 x

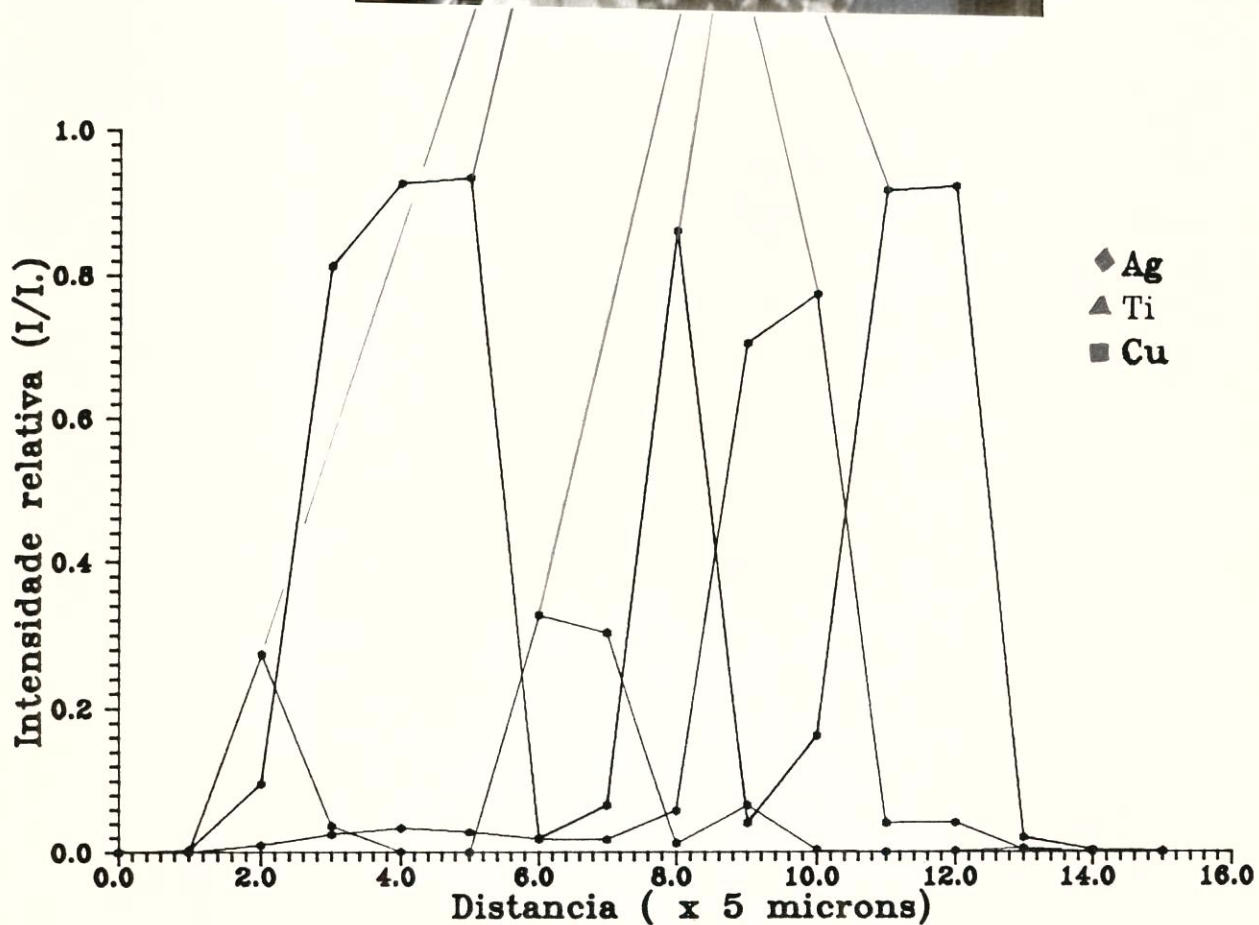
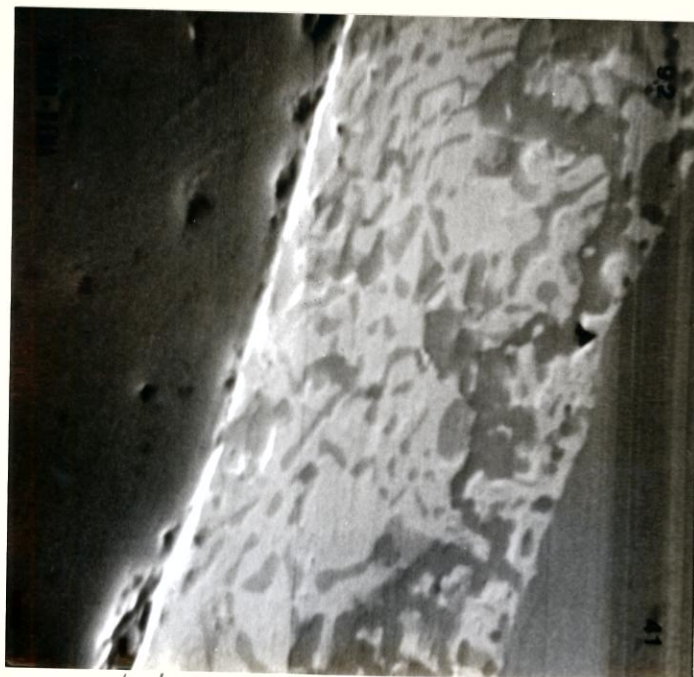


Figura 30 - Intensidade relativa (I/I_0) para os elementos Ag, Cu e Ti versus distância numa varredura ao longo de uma seção de brasagem. O espaçamento entre os pontos é de 5 microns - aumento da foto 400 x

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos, pode-se concluir:

As cerâmicas utilizadas na fabricação dos corpos de prova se mostraram de boa qualidade, avaliadas pelo ensaio de compressão diametral.

Os ensaios de cisalhamento realizados nas diversas condições experimentais apresentaram valores muito dispersos. Estes resultados podem ser justificados por eventuais problemas no dispositivo de ensaio, causando um estado complexo de tensões, como de flexão, o qual pode ter mascarado os resultados efetivos.

As junções brasadas Kovar A-alumina e cobre-alumina apresentaram resultados favoráveis quando submetidos a ensaios, sob condições moderadas de fadiga térmica.

As observações microestruturais ao microscópio ótico, microscópio eletrônico de varredura e microsonda de raios-X, revelaram interfaces sem defeitos e com morfologia comparáveis com a literatura.

Foi possível verificar alterações na distribuição das fases da junção metal-cerâmica para os corpos de prova de cobre após os ensaios de fadiga térmica.

As condições experimentais e os processos utilizados se mostraram adequados para obtenção de juntas estanques a ultra-alto vácuo.

Dentre as diversas condições experimentais trabalhadas, a condição 860°C, 10 minutos se mostra a mais recomendada para utilização.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outro procedimento para caracterização das propriedades mecânicas das junções metal-cerâmica. O método sugerido será flexão em quatro pontos.
- Utilizar outras ligas para caracterização nos ensaios de fadiga térmica.
- Utilizar um maior número de corpos de prova para cada condição experimental.
- Verificar as propriedades mecânicas das junções brasadas após os ensaios de fadiga térmica, juntamente com as alterações microestruturais observadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Brasil. Ministério da Ciência e Tecnologia/Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**. Campinas, LNLS, 1988.
2. SCHWARTZ, M. M. Ceramic Joining. Metals Park, OH., ASM International, 1990.
3. SCHWARTZ, M. M. Brazing. Metals Park, OH., ASM International, 1990.
4. METALS HANDBOOK 9th Ed. Welding, Brasing and Soldering, Metals Park, OH., ASM International, 1983. Vol. 6. p 956.
5. GILLILAND, R. G. Wetting of Berillium by Various pure Metals and Alloys. Weld. J., p. 248-58, June, 1964.
6. MILNER, D. R. A Survey of the Scientific Principles Related to Wetting and Spreading. Brit. Weld. J., nr. 5, p. 90-105, 1958.
7. LUGSCHEIDER, E. ZHUANG, H. and MAIER, M. Surface Reactions and Wetting Mechanisms of Titanium and Aluminum Containing Nickel - Base and Iron-Base Alloys During Brasing Under Vacuum. Weld. J., vol. 62 , nr. 10, p. 295-300, Oct. 1983.
8. METALS HANDBOOK, 9th Ed. Welding, Brasing and Soldering. Metals Park, OH., ASM International, 1983. Vol. 6, pp 941-944.
9. MOORHEAD, A.J. and KEATING, H. Direct Brazing of Ceramic for Advanced Heavy - Duty Diesels. Weld. J., vol. 17, p. 31, Oct. 1986.
10. NOLTE, H. J. and SPURCK, R. Metal - Ceramic Sealing with Manganese. **Telev. Engr.**, vol. 1, nr. 11, p. 14-16, 18, 39, 1950.

11. NOLTE, H.J. Metallized Ceramic. U.S. Patent 2,667,432, Jna. 26, 1954.
12. PATTEE, H. E. Joining Ceramics to Metals and Others Materials. Welding Research Council Interpretive Rept. 178, Nov.1972.
13. KLOMP, J.T. Bonding of Metals to Ceramics and Glasses. **Amer. Ceram. Soc. Bull.**, vol. 51, nr. 9, p. 683-8, 1972.
- 14.KLOMP, J. T., Heat Resistant Ceramic-toMetal Seals, W. J., 50(2), Feb. 1971,88s-90s.
15. METELKIN, J. , MAKARKIN, A. Y., PAVLOVA, M. A. Welding Ceramic Materials to Metals. **Weld. Prod.**, vol. 14,nr. 6, p. 10-2, 1967.
16. BONDLEY, R. J. Low-Melting Solders in Metals - Ceramic Seals. **Cer. Age**, vol. 58, nr. 6, p. 15-8, 1951.
17. MC GUIRE, J. C. New Metod for Soft Soldering Metals and Ceramics. **Rev.Sci. Instrum.**,v. 29, nr. 9, p. 893, 1955.
18. ANTON, N. Fused Vacuum-Tight Metal-toCeramic, Ceramic-to-Glass, Metal-to-Glass, and Metal to Mica Sealing by Powdered Glass Techniques. **Ceram. Age**, vol. 63, nr. 6, p. 15-9, 1954.
19. NICHOLAS, M. G. and MORTIMER, D. A. - Ceramic/metal Joining for Structural Applications. **Mater. Sci. Techonology**, pp 657-665, sept. 1985.
20. SISTIAGA, J. M. y SALVADOR, J. M. - La Soldadura de Metales con Ceramicas Estructurales. **Rev. Soldadura**, 18 (2), pp84 - 102, 1988.
21. NICHOLAS, M. G .- Active Metal Brazing. **Br. Ceram. Trans. J.**, 85, pp 144 - 146,1986.

22. HUMERICK, M. WHALEN, T. J., Physicochemical Aspects of Cermets, Tinklepaugh and Crandall, Eds., N. Y., Reinhold Publishing Corp., 1960, 6-49.
23. PULFRICH, H. Ceramic to Metal Seal U. S. Patents 2, 163, 407, 2, 163, 408, 2, 163, 409 and 2,163, 410, issued June 20,1939.
24. PINCUS, A. G. Metallographic Examination of Ceramic-Metal Seals, J. **Amer. Ceram. Soc.**, vol. 36, nr. 5, p. 152-8, May 1953.
25. PINCUS, A. G. Mechanism of Ceramic-to-Metal Adherence, Adherence of Molybdenum to Alumina Ceramics. **Ceram. Age**, vol. 63, nr. 3, p. 16-32, Mar. 1954.
26. VILPAS, M., Joining of Ceramics for High Temperature Applications. NASA, Washington, D.C., Oct. 1987.
27. PAK, J. J. , SANTELLA, M. L., FRUEHAN, R. J., Thermodynamics of Ti in Ag-Cu Alloys. Metall. Trans. B, vol. 21 B, pp 349-355, April 1990.
28. MISRA, A. K., Reaction of Ti and Ti-Al Alloys with Alumina. Metall. Trans. A, Vol. 22A, pp 715-721, March 1991.
29. CARIM, A. H., Convergent-Beam Electron Diffraction "Fingerprinting" of M6X Phases in Braze Ceramic Joints. Scripta Metal. et Mat., Vol. 25, pp. 51 -54, 1991.
30. BANG, K. S. , LIU, S., OLSON, D.L., Investigation of Interfacial Reactions During Reactive Metal Brazing. 1991 AWS Welding Convention, Detroit MI.
31. VAN VLACK, L. H. The Metal-Ceramic Boundary. **Metal. Eng. Quart.**, vol. 5, nr. 4, p. 7-12, Nov. 1965.

32. BOROM, M. P. , PASK, J. A. Role of 'Adherence Oxides' in the Development of Chemical Bonding at Glass-Metal Interfaces. **Amer. Ceram. Soc.**, vol. 49, nr. 1, p. 1-6, Jan. 1966.

33. HOGE, C. E. Hoge, J. J. Brennan, J. A. Pask. Interfacial Reactions and Wetting Behavior of Glass-Iron Systems. **J. Amer. Ceram. Soc.**, vol. 56, nr. 2, p. 51-5, Feb. 1973.

34. KLOMP, J. Y. Ceramic-Metal Reactions and Their Effect on The Interface Microstructure. In: Ceramic Microstructures'86: Role of Interfaces, J. A. Pask and A. G. Evans, Eds., New York, Plenum, 1987, 307-317.

35. CASSIDY, R.T., PENCE, R. E., MODDEMAN, W. E. - Bonding and Fracture of Titanium-Containing Braze Alloys to Alumina. Monsanto research Corporation, Miamisburg, Ohio 45342, and A. D. Buonaquisti JEOL, USA, Inc. Peabody, MA 1960.

36. NICHOLAS, M.G., MORTIMER, D. A., - Ceramic/Metal Joining for Structural Applications , Mater. Sci. Technol., 1 (9), 1985, 657 - 665.

37. TOMSIA, A. P., Chemical Reactions and Adherence at Glass/Metal Interfaces: An Analysis. Dent. Mater., 1(2), 1986, 10 - 16.

38. PASK, J. A. Pask. From Technology to the Science of Glass/Metal and Ceramic Metal Sealing. **Ceram. Bull.**, 66(11), p. 1587-92, Nov. 1987.

39. KORNILOV, I. I. - Interaction of Titanium with Elements of the Periodic System - The Science Technology and Application of Titanium. Edited by Jaffer, R. I., pp 407-417, 1970.

- 40 . LOEHMAM, R. E. and TOMSIA, A. P. - Joining of Ceramics-Ceramics Bulletin, vol. 67, (2), pp. 375 - 380, 1988.

- 41 . NICHOLAS, M. G. - Ceramic - Metal Interfaces. L. C. Dufour et a. (eds) - Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials, pp 393 - 417, 1989.
42. NAKA, M. and OKAMOTO, I. - Amorphous Alloys and its Applications to Joining. Transactions of JWRI, vol. 14, (2),pp. 185 - 195, 1985.
43. NAKA, M., SAMPATH, K., OKAMOTO, I., ARATA, Y. - Influence of Brazing Condition on Shear Strength of Alumina-Kovar Joint Made with Amorphous Cu-50 Ti-50 Filler Metal. Transactions of JWRI,vol.12, (2), pp 181 - 183, 1983.
44. SCHWARTZ, M. M. Modern Metal Joining Techniques. Wiley,New York, 1969.
45. HAWKINS, W.D., Physical Chemistry of Surfaces Films, Reinholds, New York, 1952, pp. 1-413.
46. KOHL, W. H., Soldering and Brazing, Vacuum, 14, 1964, pp 175 - 198.
47. McDONALD, J. E. and EBERHART, J. G. - Adesion in Aluminium Oxide-Metal Systems. Trans. AIME. 233, pp. 512-518, 1965.
48. SUGANUMA, K. , MIYAMOTO, Y., KOIZUMI, M. - Joining of Ceramics and Metals. Ann. Rev. Mater. Sci. 18, pp 47 - 73, 1986.
49. KINGERY, W.D., BAWEN. H. K., UHLMAN, D. R., Thermal and Compositions Stresses. In: Introduction to Ceramic. 2.ed., New York, John Wiley & Sons, 1976.
50. WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, Kovar A, Enginewering Alloys Digest, Inc. Upper Montclair, N. J., 1953.
51. METALS HANDBOOK 9th Ed., vol. 3, Properties and Selection, American Society for Metals, Metals Park, Oh, 1980.

52. CORDEIRO, M. A., Junção Metal /Cerâmica por Brasagem Direta via Titânio, como Elemento Ativo. UFSCar-DEMa, 1991. (Dissertação de Mestrado).
53. RUSS, S. M. Thermal Fatigue of Ti-24Al-11Nd/SCS-6. **Metall. Trans.**, vol. 21A, P. 1595-602, June 1990.
54. HOLMES, J. W., McCLINTOCK, F. A., O'HARA, K. S., and CONNERS, M. E., Thermal Fatigue Testing of Coated Monocrystalline Superalloys. Lo Cycle Fatigue, ASTM STP 942, American Society for Testing and Materials, pp 672 - 691, 1988.
55. YUEN, J. L. AND WALTER, R. J., - Thermal Shock and Thermal Fatigue Testing, Journal of Testing and Evaluation, JTEVA, Vol. 19, No 5, pp. 403-407, Sept. 1991.
56. KIWAK, R. S.,- Metal-to-Ceramic Seals for High Temperature Service. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1964.
57. SUGANUMA, K.; OKAMOTO, T., KOIZUMI, M. and SHIMADA, M. Solid State Bonding of Oxides Ceramic to Steel. **J. of Nucl. Mat.**, vol. 133&134, p. 773-7, 1985.
58. MILITAR STANDARD - Method 1010.7 Temperature Cycling. MIL-STD-883C NOTICE 5, May 1987.
59. MILITAR STANDARD - Method 1011.9 Thermal Shock. MIL-STD-883C NOTICE 12, JULY 1990.
60. LEE, G., Materials for Ultra-High Vacuum, Fermi National Accelerator Laboratory, Batavia Illinois, TM-1615, August 1989.
61. MANTELL, C. L., Engineering Materials Handbook, Mc Graw-Hill, 1st Ed., N. Y., 1958.
62. IEAv - Análises e Exames em Amostras da Liga Kovar. Relatório Técnico No 108-PMR-E/88, CTA, Ministério da Aeronáutica, São José dos Campos, 1988.

63. ASTM, Iron-Nickel-Cobalt Sealing Alloy , designation F 15-74, Annual Book of ASTM Standard, 1974.
- 64 - SILVA, M. B. - Procedimento de Limpeza Padrão de Peças para Ultra-Alto Vácuo. LNLS, CT - 04/maio, 1992. (publicação interna).
65. GTE PRODUCTS CORPORATION, Technical Ceramics and Metals , catalogo, WESGO Division, Belmont, CA. 1990.
66. GITZEN, W. H., Alumina as a Ceramic Material, American Ceramic Society, Inc. Columbus, Oh, 1978.
67. WESGO, Al₂O₃- High Strength Aluminaz, GTE Products Corporation, Belmont CA, 1990.
68. MIZUHARA, H. et al, High Reliability Joining of Ceramic to Metal, WESGO Division, GTE Products Corporation, Belmont CA. , 1989.
69. MIZUHARA, H. Vacuum Brazing Ceramic to Metals, Adv. Mat. Proc., Metal Progress, pp 53-55, 2/87.
- 70 . MIZUHARA, H. Vacuum Brazing Ceramics to Metals. Adv. Mat. Proc., Metal Progress, pp 53 -55, 2/87.
71. WIELAGE, B., TURPE, M. and ASHOFF, D., Strength and Fracture Behavior of Active Brazed Ceramic-Metal-Joints, AWS Brazing and Soldering Conference, 1991, Detroit MI.
72. LUGSCHEIDER, E., BORETIUS, M., Production of Vacuum Tight Alumina-Metal Joints by Active Brazing and Brazing of Metallized Alumina, AWS Brazing and Soldering Conference, 1991, Detroit, MI.

ANEXO 1

LUZ SÍNCROTRON, ACELERADOR LINEAR E ANÉIS DE ARMAZENAMENTO

O princípio físico básico que governa a emissão de raios-X contínuos em um tubo de raios-X nos diz que partículas carregadas em movimento acelerado emitem radiação eletromagnética.

A radiação síncrotron é produzida quando uma partícula carregada percorre uma trajetória curva sob a ação de um campo magnético defletor. Neste contexto, radiação síncrotron significa a radiação eletromagnética emitida por elétrons (ou pósitron) relativísticos, circulando em um anel de armazenamento sob ultra-alto vácuo.

As fontes de luz síncrotron compõem-se de dois elementos básicos: um sistema de aceleração, chamado injetor e um anel de armazenamento, onde as partículas aceleradoras (elétrons) são armazenadas. O sistema de injeção também pode ser composto por um pré-injetor, em geral um acelerador linear e por um síncrotron acelerador. O anel de armazenamento é basicamente um tubo fechado, de alguns centímetros de diâmetro, dentro do qual é produzido alto-vácuo. Os elétrons circulam dentro deste tubo em "pacotes", guiados e focalizados por campos magnéticos dipolares, quadrupolares e hexapolares. A energia perdida em cada período é reposta por um sistema de rádio-freqüência. O feixe eletrônico, em um bom anel de armazenamento, uma vez injetado permanece circulando por períodos de várias horas, durante qual tempo são feitas as experiências com a luz emitida.

Normalmente, a radiação síncrotron é produzida pelos ímãs defletores que guiam o feixe eletrônico dentro do anel de armazenamento, entretanto, conforme a teoria clássica do eletromagnetismo qualquer aceleração transversal à trajetória de um elétron relativístico, produzirá emissão intensa de radiação síncrotron. Isto levou à concepção, nos anéis de armazenamento dedicados à produção de radiação síncrotron, de dispositivos de inserção. Estes dispositivos, chamados de onduladores de baixa e alta deflexão (*undulators* e *wigglers*) criam campos magnéticos estáticos que defletem transversalmente os elétrons, forçando-os a descrever uma trajetória espacialmente oscilante, sem no entanto, produzir uma deflexão total. O resultado é uma modificação do espectro de freqüências emitidas, que pode ser adaptado para reforçar certas

freqüências ou para deslocá-la para freqüências maiores ou menores em relação ao espectro de radiação produzida pelos ímãs defletores. Tais dispositivos são inseridos em trechos retilíneos do anel de armazenamento.

A utilização crescente da radiação síncrotron na pesquisa de materiais é uma consequência de suas características (colimação, polarização, amplo espectro de freqüências, estrutura temporal) e de sua alta intensidade. Esta pode ser medida pelo número de fótons emitidos por segundo por banda de freqüência ou, mais importante, por seu brilho espectral, isto é, pelo número de fótons emitidos por segundo, por unidade de área e de ângulo sólido da fonte e da banda de freqüência. Atualmente, os anéis de armazenamento estão sendo adaptados ou projetados para reduzir a emitância do feixe de elétrons, isto é, sua área e divergência angular, de forma a produzir um feixe de fótons de alto brilho. Na figura 1, mostramos o brilho comparativo de vários anéis existentes e do projeto brasileiro⁽¹⁾.

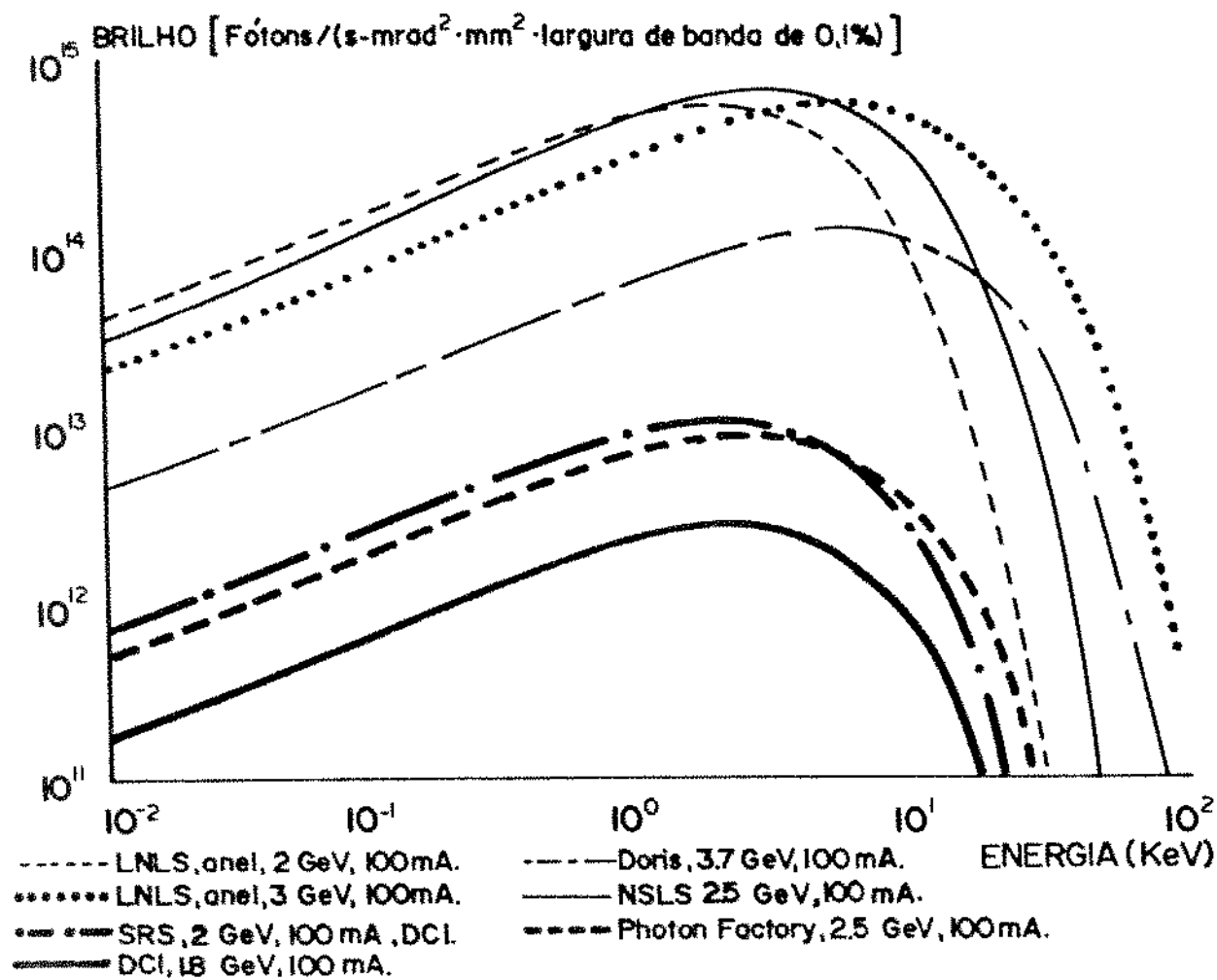


Figura 1 - Brilho comparativo de vários anéis e do LNSL⁽¹⁾

a.) APLICAÇÕES DA LUZ SÍNCROTRON

Na figura 2 apresentamos um quadro esquematizado de algumas das aplicações da luz síncrotron em vários campos da tecnologia.

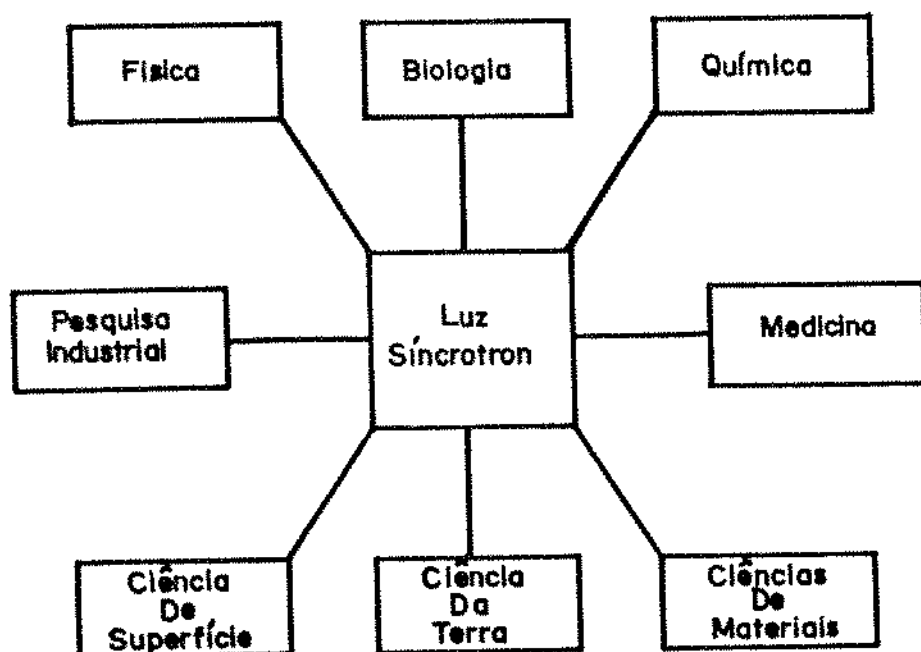


Figura 2 - Aplicações da luz síncrotron⁽¹⁾

b.) O PROJETO BRASILEIRO

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) foi criado pelo CNPq em 1984, com a finalidade de projetar, construir, instalar e operar um anel de armazenamento de elétrons e seus equipamentos periféricos. O LNLS será um laboratório nacional, ou seja, suas instalações de pesquisa serão abertas à todos os pesquisadores, engenheiros e técnicos qualificados para dela fazerem uso, visando proporcionar oportunidades de pesquisa com equipamentos de ponta.

O custo total do laboratório está estimado em US\$ 60 milhões, em um período de 6 anos desde a fase da implantação física (final de 1986) até o início das operações.

O projeto do LNLS inclui inicialmente um acelerador linear, um anel de armazenamento e estações experimentais. O acelerador linear é um conjunto de equipamentos, onde inicialmente os elétrons são emitidos de um catodo aquecido e acelerados dentro de um canhão de elétrons. Do canhão eles passam para um tubo sob vácuo, no qual viajam campos elétricos de microondas, fornecendo energia aos e^- , no final do acelerador linear temos um pacote de elétrons com energia de 50 MeV. Do injetor os elétrons passam para o anel de armazenamento, que consiste basicamente de um tubo na forma de anel sob ultra-alto vácuo, magnetos (dipolos, quadrupolos e sextupolos) que atuam sobre o feixe de elétrons, e muitos outros equipamentos. Este anel atua inicialmente como um acelerador circular (síncrotron), fornecendo energia através de campos elétricos de microondas, sendo que a cada volta o pacote de elétrons é acelerado. Após vários milhões de voltas (cada volta leva menos de 10^{-6} segundos) os elétrons atingem energias de bilhões de volts. Na figura 3 apresentamos um esquema do anel de armazenamento de 1,15 GeV - UVX-2 (raio-X moles).

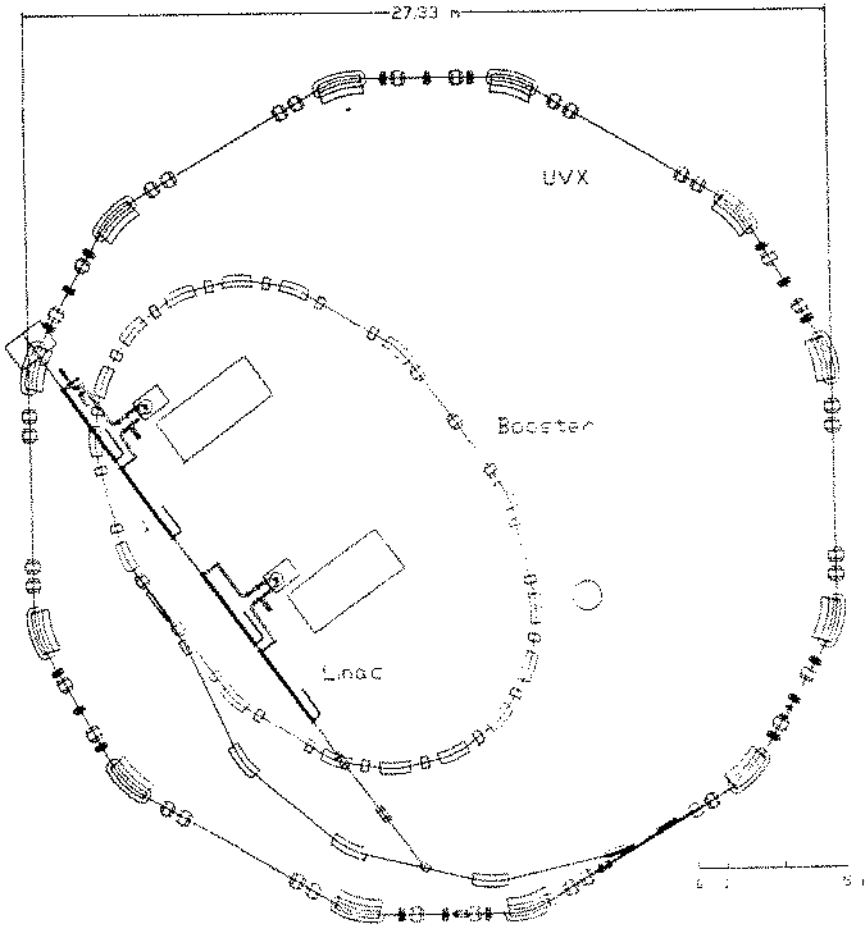


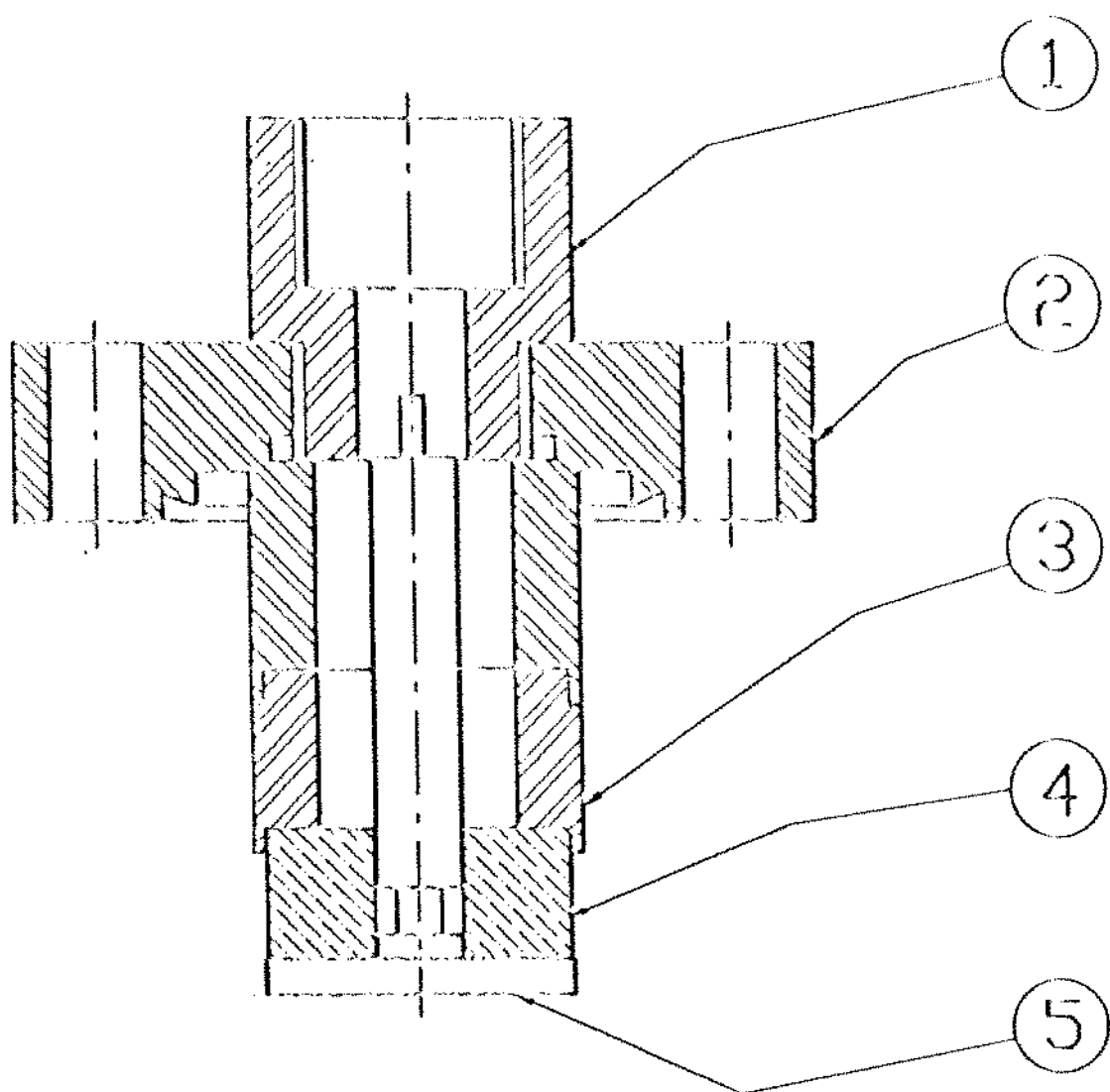
Figura 3 - Esquema do anel de armazenamento⁽¹⁾.

A luz emitida pelos elétrons é conduzida para fora do anel através de dispositivos especiais (monocromadores) que são utilizados pelos usuários nas estações experimentais.

c) PASSANTES E ISOLADORES ELÉTRICOS (FEEDTHROUGHS)

Em diferentes equipamentos do acelerador linear e anel de armazenamento do LNLS deverão ser instalados sensores que possibilitem a tomada de medidas de sinais elétricos do feixe de elétrons para serem monitorados. Estes sensores usualmente são passantes ou isoladores elétricos (*feedthroughs*), constituídos por uma alma de material condutor (cobre, *oxygen free* por exemplo) brasado a uma liga metálica de coeficiente de expansão térmica controlada (liga Fe-Ni-Co), brasada a uma cerâmica de alta resistividade (alumina 96-99%) e esta em outra peça da liga Fe-Ni-Co, que por sua vez é soldada normalmente a uma flange de aço inoxidável austenítico. A figura 4 ilustra este sistema que permite que se faça leituras de sinais elétricos do interior de uma câmara de ultra-alto vácuo por onde viaja um feixe de elétrons, para o meio externo sem a interferência de ruídos ou outros sinais da estrutura do equipamento. Para esta aplicação, são exigências mínimas que os passantes elétricos sejam produzidos com técnicas e materiais compatíveis para aplicações em ultra-alto vácuo, além de apresentarem estanqueidade até pelo menos a escalade 10^{-10} mbar ls⁻¹. São muitos os tipos e as aplicações para os passantes elétricos: para alta e baixa potência, vácuo, líquidos, para termopares, etc. Nosso interesse particular são para os passantes de corrente (alta e baixa) que garantam uma perfeita estanqueidade sob vácuo em condições de aquecimento e resfriamento do sistema até pelo menos 250°C.

Além dos materiais selecionados, que devem apresentar baixa pressão de vapor, um ponto crucial para o sucesso do componente é a técnica de brasagem metal-cerâmica.



5	BOTAQ	1	KUVAR	Ø13x24.8
4	ISOLADOR CERAMICO	1	ALUMINA	Ø12.75x5.5
3	CAMISA	1	KUVAR	Ø15.7x7.5
2	FLANGE CF 16	1	ACD INDX	Ø34x15
1	SUPORTE DO BNC	1	ACD INDX	Ø13.6x14
ITEM	DENOMINAÇÕES	QT.	MATERIAL	DIMENSÕES

Figura 4 - Esquema de um sensor de botão para medida de corrente elétrica do anel de armazenamento do LNL5