

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Brasagem de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeNiCo}$ Utilizando
Como Metal de Adição uma Liga AgCuTi
Obtida por Solidificação Rápida**

Autor: **Manoel Teodoro Belitardo Pereira**

Orientadores: **Prof. Dr. Theóphilo Moura Maciel**

Prof. Dr. Jorge Echude Silva

Campina Grande, março de 2003

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Brasagem de $Al_2O_3/FeNiCo$ Utilizando
Como Metal de Adição uma Liga $AgCuTi$
Obtida por Solidificação Rápida**

Autor: **Manoel Teodoro Belitardo Pereira**
Orientadores: **Prof. Dr. Theóphilo Moura Maciel**
Prof. Dr. Jorge Echude Silva

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campina Grande, março de 2003.
PB - Brasil



P436b Pereira, Manoel Teodoro Belitardo.
Brasagem de Al₂O₃/FeNiCo utilizando como metal de adição uma liga AgCuTi obtida por solidificação rápida / Manoel Teodoro Belitardo Pereira. - Campina Grande, 2003. 67 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2003.

"Orientação : Prof. Dr. Theóphilo Moura Maciel, Prof. Dr. Jorge Echude Silva".

Referências.

1. Solidificação Rápida. 2. Melt Spinning. 3. Brasagem. 4. Junção Metal/Cerâmica. 5. Dissertação - Engenharia Mecânica. I. Maciel, Theóphilo Moura. II. Silva, Jorge Echude. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

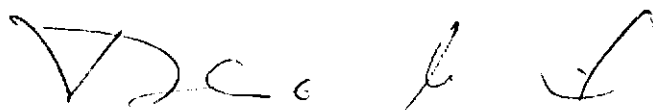
CDU 621:536.421.4(043)

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

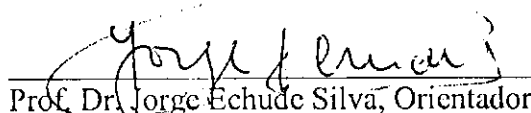
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Brasagem de $Al_2O_3/FeNiCo$ Utilizando
Como Metal de Adição Uma Liga AgCuTi
Obtida por Solidificação Rápida**

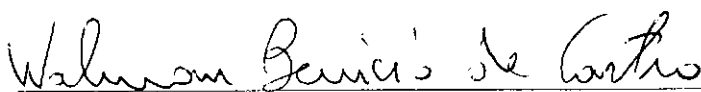
Dissertação aprovada em 27 de março de 2003



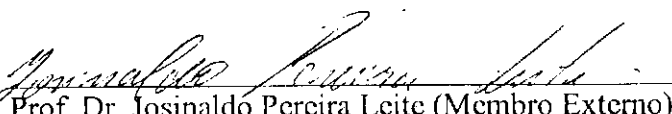
Prof. Dr. Theóphilo Mourá Maciel, Orientador
UFCG/DEM



Prof. Dr. Jorge Echude Silva, Orientador
UFPB/DTM



Prof. Dr. Walman Benício de Castro (Membro Interno)
UFCG/DEM



Prof. Dr. Josinaldo Pereira Leite (Membro Externo)
UFPB/DTM

Campina Grande, março de 2003
PB – Brasil

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais José Teodoro e Telma Belitardo, aos meus irmãos Joelma, Dudu, Patrícia, Mylene e Guto e aos queridos sobrinhos Flávio, Juliana, Sabrina, Grazielinha e Telminha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS pela força e coragem nos momentos de cansaço e desânimo, sua presença sempre constante permitiu a concretização deste momento.

Aos professores Dr. Theóphilo Moura Maciel e Dr. Jorge Echude Silva, meus orientadores, que tão bem souberam conduzir o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Dr. Walman Benício de Castro, Dr. Cláudio Shyinti Kiminami, Dr. Claudemiro Bolfarini e Dr. Walter José Botta Filho, responsáveis pelo Programa Nacional de Cooperação Acadêmica – PROCAD, que permitiu minha ida para UFSCar onde realizei grande parte das atividades experimentais.

Ao Prof. Dr. Severino Jackson de Lima e equipe do Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB Campus João Pessoa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFCG.

Ao Dr. Carlos Triveño Rios por sua grande amizade e imensa participação em todo o desenvolvimento das atividades realizadas no DEMa/UFSCar.

Ao Prof. Dr. Rubens Nascimento Maribondo por suas importantes contribuições.

Ao Eng. Augusto César F. de Lucena, que participou ativamente deste trabalho à época como aluno de Iniciação Científica.

Aos alunos de IC da UFSCar: Ricardo Pena, Renata, Rafael e Livia

Aos técnicos da UFSCar: Beto, Heitor, Marcos Ferrari, Emerson e Candinho.

Ao colega Conrado pela imensa ajuda nas análises por MEV.

A Márcia Quirino, secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFCG.

A CAPES pela Bolsa de Estudo e ao PROCAD que proporcionou a ida à UFSCar.

Aos colegas da Caixa Econômica Federal pela convivência e compreensão ao longo destes anos.

A Edgard e Germana pela grande ajuda em algumas etapas do trabalho.

Por fim agradeço àquelas pessoas que participaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho cujos nomes não foi possível relacionar aqui.

AMANHÃ O SOL VOLTARÁ A BRILHAR

Quando por uma série de reveses e desapontamentos, o ser humano perde a coragem e se sente convicto de que é impossível avançar; quando só espera maus resultados; uma coisa lhe podemos fazer: Tentar levantar a esperança; restabelecer-lhe a fé perdida; fazer-lhe ver que sendo de origem Divina, há alguma coisa dentro dele que nunca pode falhar; e que, trabalhando de acordo com o seu Criador, há de ser por Ele recompensado.

O.S. Marden

SUMÁRIO

Capítulo 1	
Introdução	
1.1 Objetivos	2
Capítulo 2	
Revisão da Literatura	3
2.1 União metal/cerâmica.....	3
2.1.1 Processos de união metal/cerâmica	5
2.2 Brasagem	6
2.2.1 Meios de aquecimento	7
2.2.2 Atmosferas protetoras.....	10
2.2.3 Brasagem com metal ativo	10
2.2.4 Metais de adição	12
2.3 Solidificação rápida.....	19
2.3.1 Princípios básicos	19
2.3.2 Processos de solidificação rápida	20
2.4 A interface metal/cerâmica.....	22
2.4.1 Molhabilidade e espalhamento	24
2.4.2 Capilaridade.....	28
2.5 Sistemas Ag-Cu e Ag-Cu-Ti	29
Capítulo 3	
Materiais e Métodos	33
3.1 Material cerâmico.....	33
3.2 Material metálico.....	36
3.3 Material de adição	37
3.3.1 Liga matriz.....	38
3.3.2 Fita Ag-Cu-Ti obtida por solidificação rápida	39

3.4 Brasagem	40
3.4.1 Caracterização microestrutural das amostras brasadas.....	42
Capítulo 4	
Resultados e Discussões	44
4.1 Fita AgCuTi obtida por solidificação rápida.....	44
4.2 Brasagens.....	49
4.2.1 Brasagem das superfícies cerâmicas como sinterizadas.....	49
4.2.2 Brasagem das superfícies cerâmicas lixadas	53
4.2.3 Brasagem das superfícies cerâmicas polidas	54
4.3 Análise comparativa entre as superfícies utilizadas	56
4.4 Comparativo entre fita convencional e a fita AgCuTi obtida por SR	58
Capítulo 5	
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	60
Referências Bibliográficas	62

RESUMO

PEREIRA, Manoel Teodoro Belitardo, Brasagem de $Al_2O_3/FeNiCo$ Utilizando Como Metal de Adição uma Liga $AgCuTi$ Obtida por Solidificação Rápida, Campina Grande, Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande, 2003. 69 p. Dissertação (mestrado).

Utilizando a técnica Melt Spinning de solidificação rápida, foi produzida uma fita $AgCuTi$ com espessura de aproximadamente $100\ \mu m$ e largura de $3\ mm$ com a finalidade de avaliar sua eficiência como material de adição na junção de Al_2O_3 com uma liga metálica $FeNiCo$ de baixa expansão térmica. A fita foi caracterizada microestruturalmente por Raio-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a junção dos materiais bases foi utilizado o processo de brasagem direta com metal ativo. Variou-se o grau de acabamento das superfícies cerâmicas utilizadas entre como sinterizadas, ou seja, sem nenhum acabamento, lixadas e polidas. As amostras foram brasadas em forno de alto vácuo. A análise química e microestrutural das amostras foi realizada por microscopia Ótica (MO) e MEV nas regiões da interface $Al_2O_3/AgCuTi/FeNiCo$. Nas interfaces observadas não foram detectados defeitos associados à falta de ligação entre materiais bases e de adição o que confirma a boa eficiência da liga $AgCuTi$ na junção metal/cerâmica. Além disso, a caracterização da fita após brasagem, indicou uma microestrutura mais refinada e bem mais distribuída que aquela observada nas fitas obtidas por meios convencionais.

Palavras chave: Melt Spinning, Brasagem, Solidificação Rápida, Junção Metal/Cerâmica.

ABSTRACT

PEREIRA, Manoel Teodoro Belitardo, **BRAZING OF $Al_2O_3/FeNiCo$ USING A RAPIDLY SOLIDIFIED AgCuTi ALLOY AS FILLER METAL**, Campina Grande, Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande, 2003. 69 p. Dissertação (mestrado).

In this work a rapidly solidified ribbon of AgCuTi was developed to be used as filler metal in ceramic/metal joining using active brazing metal process. The ribbons, with thickness of approximately 100 μm and width of 3 mm, was obtained by using the melt spinning technique and characterized for structural investigation by X-Ray and scanning electron microscopy (SEM). To evaluate the influence of the ceramic surface, the brazing was done using as sintered, sanded and polished ceramic surfaces. The samples were brazed in high vacuum furnace. The microchemical and structural analysis of the samples was accomplished by optical microscopy (OM) and SEM in the interface $Al_2O_3/AgCuTi/FeNiCo$. It was not detected any fails of lack of union between the base materials and filler metal for all of kind of surface, what indicates a good adherence. Besides, the analysis of the ribbon obtained by RS presented a more refined and distributed microstructure when compared with ribbon obtained by conventional process.

Key Words: Melt Spinning, Brazing, Metal/Ceramic Joining, Rapidly Solidified.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Gráfico comparativo entre coeficientes de expansão térmica da alumina e de alguns metais.	4
Figura 2.2 – Processos de união metal/cerâmica.	6
Figura 2.3 – Representação esquemática dos processos de brasagem por metalização Mo-Mn e brasagem com metal ativo.	8
Figura 2.4 – Metais de adição preformados para brasagem.	15
Figura 2.5 – Representação esquemática entre taxas de resfriamento e microestruturas resultantes.	20
Figura 2.6 – Principais métodos de resfriamento rápido	22
Figura 2.7 – Configuração da gota de metal sobre uma superfície cerâmica para a condição de molhamento (a) e não molhamento (b).	25
Figura 2.8 – Relação linear entre W_{ad} e ΔG° do óxido metálico para vários metais em superfície de alumina.	26
Figura 2.9 – Descrição do espalhamento através do diagrama de equilíbrio para o sistema Cu-Ag.	28
Figura 2.10 – Diagrama binário Ti-Ag.	30
Figura 2.11 – Diagrama binário Ti-Cu.	31
Figura 2.12 – Diagrama ternário Ag-Cu-Ti a 700°C.	32
Figura 2.13 – Diagrama ternário Ag-Cu-Ti mostrando a região de imiscibilidade.	32
Figura 3.1 – Análise qualitativa por MEV das superfícies cerâmicas a serem brasadas	35

Figura 3.2 – Liga II obtida em forno a arco voltaico	38
Figura 3.3 – Análise térmica da liga II	39
Figura 3.4 – Montagem do cadinho de quartzo no interior do melt spinning	40
Figura 3.5 – Suporte metálico para brasagem das amostras	41
Figura 3.6 – Suporte com amostras posicionado na plataforma do forno	43
Figura 3.7 – Sistema forno/bomba de vácuo	43
Figura 4.1 – Microestrutura da liga matriz com fases rica em Ag (fase clara) e Cu (fase escura)	44
Figura 4.2 – Micrografia da liga matriz com respectiva análise pontual por EDS	45
Figura 4.3 – Microestrutura da fita obtida por SR	47
Figura 4.4 – Imagens transversais da fita	47
Figura 4.5 – Fita Ag-Cu-Ti obtida por SR	48
Figura 4.6 – Difratoograma e RX da liga II (bruta de fusão) e da fita obtida por SR	48
Figura 4.7 – Amostra alumina/kovar obtida por brasagem	49
Figura 4.8 – Visão geral das juntas brasadas (superfícies cerâmicas como sinterizadas)	50
Figura 4.9 – Interface A com localização dos pontos onde foram realizadas as análises por EDS	50
Figura 4.10 – Interface B com localização dos pontos para análise química	52
Figura 4.11 – Aspecto geral da interface da junta brasada utilizando superfícies cerâmicas lixadas	53
Figura 4.12 – Aspecto geral da interface da junta brasada utilizando superfícies cerâmicas polidas	55
Figura 4.13 – Variação da concentração de Ag nas regiões analisadas das interfaces	56
Figura 4.14 – Variação da concentração de Cu nas regiões analisadas das interfaces	57
Figura 4.15 – Variação da concentração de Ti nas regiões analisadas das interfaces	57
Figura 4.16 – Visão geral da interface alumina polida/fita/kovar	58
Figura 4.17 – União Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ usando uma fita AgCuTi obtida convencionalmente	59
Figura 4.18 – União Al ₂ O ₃ /kovar usando fita AgCuTi obtida por solidificação rápida	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais meios de aquecimento utilizados no processo de brasagem.	9
Tabela 2.2 – Metais de adição solidificados rapidamente.	17
Tabela 2.3 – Composição das ligas a base de Ag para brasagem.	18
Tabela 2.4 – Larguras de fendas recomendadas para brasagem.	29
Tabela 3.1 – Composição química e principais propriedades físicas da alumina ALCOA APC 2011 G e da alumina ALCAN SG3	34
Tabela 3.2 – Composição e propriedades da liga metálica KOVAR	37
Tabela 3.3 – Condições de brasagem	42
Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na obtenção das fitas e respectivos resultados	46
Tabela 4.2 – Concentração pontual dos elementos na interface das juntas obtidas a partir das amostras cerâmicas como sinterizadas	51
Tabela 4.3 – Concentração pontual dos elementos ao longo da interface B da superfície cerâmica como sinterizada	52
Tabela 4.4 – Concentração pontual dos elementos na interface das juntas obtidas a partir das amostras cerâmicas lixadas	54
Tabela 4.5 – Concentração pontual dos elementos na interface das juntas obtidas a partir das amostras cerâmicas polidas	55

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das chamadas cerâmicas estruturais ou cerâmicas de engenharia tem ampliado a utilização destes materiais nos mais diversificados segmentos da indústria com aplicações nas indústrias aeroespacial, de ferramentas, automobilística, eletroeletrônica entre outras.

Dentre algumas deficiências das cerâmicas estão sua baixa tenacidade à fratura e difícil execução de formas complexas, daí a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que otimizem sua utilização. Uma delas é o processo de união das cerâmicas com outros materiais, de tal forma que o conjunto apresente condições adequadas à sua aplicação.

A tecnologia de união de materiais cerâmicos com metálicos tem sido amplamente estudada para utilização em aplicações em que se necessita aliar em um único componente a excelente tenacidade, confiabilidade e conformabilidade dos metais com a estabilidade térmica, química, dimensional e boa resistência ao desgaste das cerâmicas.

Um processo já amplamente utilizado é a brasagem e isso pode ser atribuído, principalmente à possibilidade de se evitar alterações na microestrutura do metal base além de permitir a união relativamente fácil de materiais dissimilares e de metais com não metais. Em particular a brasagem com metal ativo tem sido objeto de intensos estudos na junção metal-

cerâmica, sobretudo pelas boas condições de molhabilidade do substrato cerâmico pelo metal ativo e relativa simplicidade quando comparado a outros processos de união.

A confiabilidade de uma junta brasada depende, porém, de vários fatores, dentre os quais um de fundamental importância que é a escolha do metal de adição. A união entre velhas e novas tecnologias metalúrgicas tem permitido a obtenção de materiais com estruturas amorfas ou microcristalinas com boa homogeneidade química pela utilização dos chamados processos de solidificação rápida. A ductilidade peculiar aos materiais que possuem tais estruturas permite obtê-los sob a forma de lâminas finas e contínuas, sendo esta uma substancial vantagem para sua utilização como metal de adição para a brasagem.

Um metal de adição pré-formado, ou seja, preparado no formato da junta a ser brasada, o que não ocorre quando se utiliza pós ou pastas, além da economia poderá resultar em juntas mais uniformes. A utilização de fitas com baixa espessura praticamente elimina o risco de erosão do material base devido ao menor volume de material fundido e permite menor tamanho da folga entre as peças a serem brasadas, com conseqüente redução do calor de aporte necessário e do tempo de brasagem.

1.1 - Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a fita 70%Ag-28%Cu-2%Ti (% em peso) obtida por solidificação rápida e sua eficiência na união de Al_2O_3 /Kovar utilizando o processo de brasagem com metal ativo. Também é analisado o comportamento difusional dos elementos de liga em função do grau de acabamento das superfícies cerâmicas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – União metal/cerâmica

O sucesso na aplicação das cerâmicas técnicas depende substancialmente da tecnologia disponível para a junção de cerâmicas a metais ou a si próprias. Isso fundamenta-se no fato de que a aplicação dos materiais cerâmicos é limitada por sua reduzida tenacidade associada com a dificuldade de se fabricar componentes de grandes dimensões e com geometria complexa.

Apesar do desenvolvimento de alguns métodos de processamento, a junção de componentes é, em alguns casos, melhor alternativa que a obtenção de produtos monolíticos, ou seja, aqueles formados por uma só peça, Ferrante (1996). Além disso, pode-se aliar as propriedades inerentes a cada material, como por exemplo a tenacidade à fratura (contribuição metálica) com as excelentes qualidades termomecânicas (contribuição cerâmica), melhorando a confiabilidade nos conjuntos obtidos por esta combinação.

O grande desafio, porém, na união de cerâmica/metal está em compatibilizar as diferentes características intrínsecas de cada material, tais como estrutura atômica, propriedades físicas e químicas e comportamento mecânico. Como exemplo pode-se citar as descontinuidades estruturais, principalmente em nível eletrônico, devido à natureza da ligação química (as cerâmicas possuem ligações covalentes e iônicas enquanto os metais apresentam ligações tipicamente metálicas), que podem ocorrer na interface da junta, Lombello (1994).³

Nesse aspecto, outro parâmetro que deve ser observado, é a acentuada diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos metais e das cerâmicas. Como as cerâmicas têm coeficientes relativamente pequenos quando comparados aos dos metais, esta combinação pode resultar em juntas com elevado nível de tensões residuais facilitando, assim, a sua ruptura (Mizuhara, 1985; Nicholas, 1985; Nicholas et.al., 1990).

Ao se projetar uma junta metal-cerâmica deve-se ter em mente a utilização de sistemas que minimizem as dificuldades causadas por suas diferentes propriedades, procedendo-se a correta escolha dos materiais envolvidos, tanto materiais bases quanto materiais de adição, quando for o caso de sua utilização. Nesse sentido materiais com baixos coeficientes de expansão térmica, ligas Fe-Ni ou Fe-Ni-Co por exemplo, têm sido usados satisfatoriamente na união com cerâmicas. Na Figura 2.1 pode-se observar a relação entre os coeficientes de expansão térmica da alumina e alguns materiais, dentre eles a liga Fe-Ni-Co.

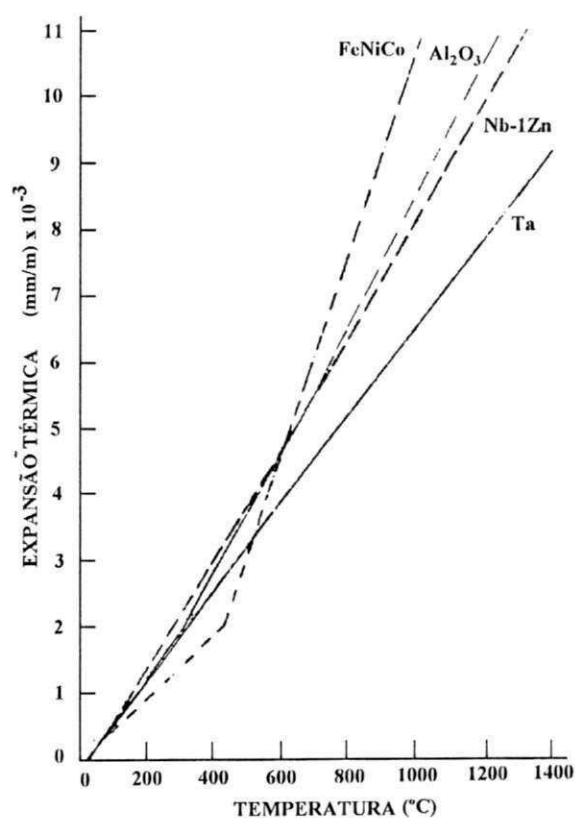


Figura 2.1 – Gráfico comparativo entre coeficientes de expansão térmica da alumina e de alguns metais (Dörre & Hübner, 1984. p 222).

Subsequentemente, esta camada é coberta com uma camada de Ni para promover a molhabilidade da superfície. A etapa seguinte compreende a operação de brasagem, utilizando-se normalmente a liga eutética Ag-Cu como metal de adição. (Mizuhara et al, 1985, Mizuhara et al, 1986; Fell 1997 e AWS).

2.2.1 – Meios de aquecimento

Diversos meios de aquecimento podem ser utilizados na operação de brasagem e sua classificação é feita geralmente de acordo com a fonte de calor utilizada conforme apresentado na Tabela 2.1 (Machado, 1996; Sheward, 1985).

2.2.1.1 – Forno

Dentre os processos de brasagem destaca-se aquele realizado em forno, devido principalmente às características de alta produtividade, uniformidade na distribuição de calor em peças complexas prevenindo distorções no conjunto a ser brasado, além da possibilidade de utilização de vários tipos de atmosferas protetoras (Etchells, et al 1991; Flório Filho, 1996; Machado, 1996 e AWS).

A forma de aquecimento pode ser por qualquer meio, elétrica, gás ou óleo combustível, desde que atenda as especificações estabelecidas, porém é importante que se tenha uma distribuição uniforme de calor no interior do forno e a variação de temperatura não ultrapasse a faixa de $\pm 6^{\circ}\text{C}$.

Para o emprego da brasagem em forno, é essencial que o metal de adição possa ser pré posicionado na junta, sendo adicionado fluxo quando a atmosfera não for suficiente para efeitos de proteção do conjunto (Machado, 1996).

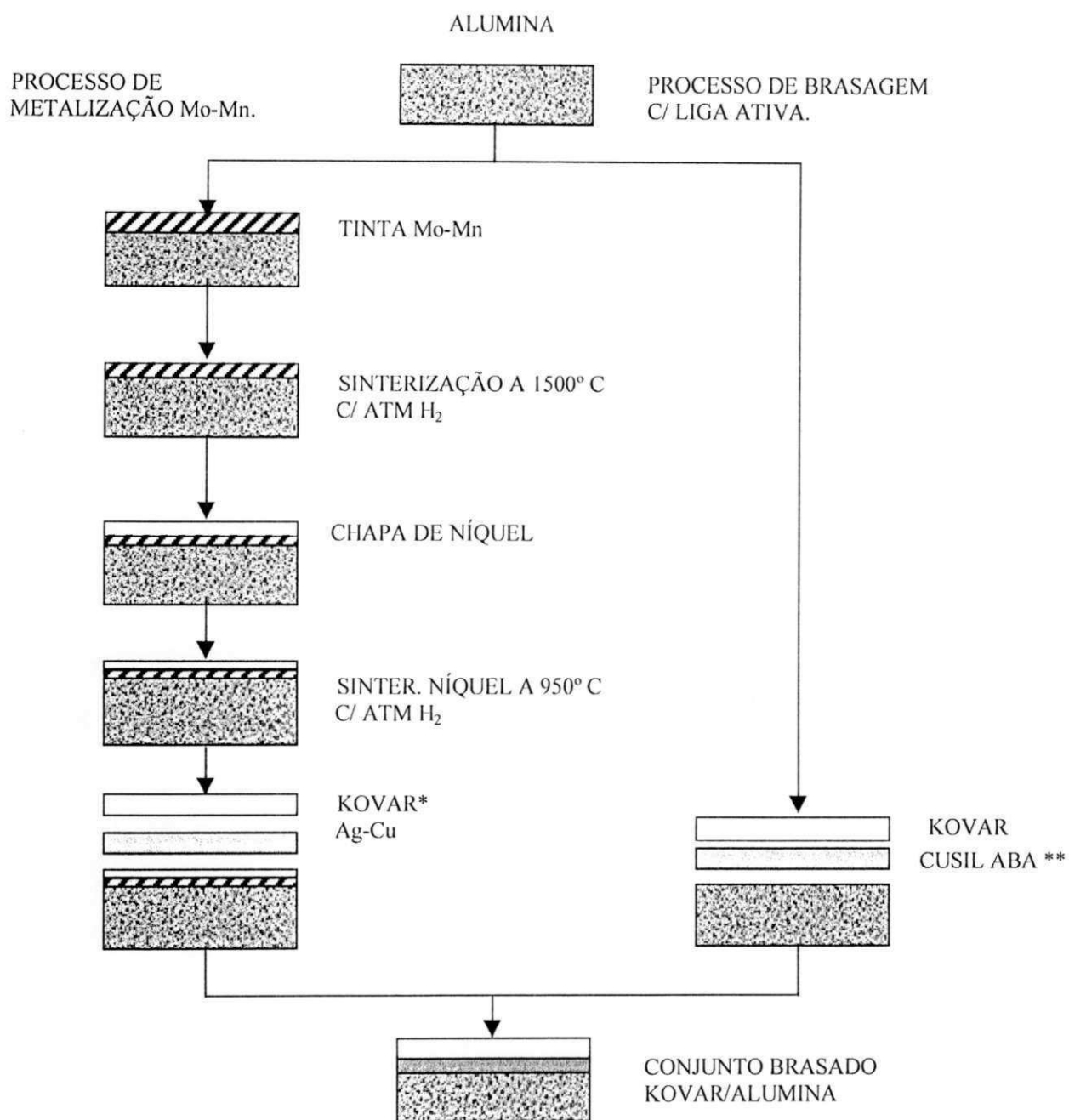


Figura 2.3 – Representação esquemática dos processos de brasagem por metalização Mo-Mn e brasagem com metal ativo (AWS - Welding Handbook, 1991. p.396).

* Kovar (liga Fe-Ni-Co) – Marca Registrada da Westinghouse Corp.

** Cusil ABA (liga 2,0 Ti-70,5 Ag-27,5 Cu) – Marca Registrada da GTE – Wesgo.

Tabela 2.1 - Principais meios de aquecimento utilizados no processo de brasagem .

Meio de aquecimento	Principais aplicações
Maçarico	Metais de adição à base de Ag e sistemas Cu-P. Máquinas de produção automatizadas.
Forno	Produção em série; processos de alta produtividade; brasagem em vácuo para componentes de alta qualidade.
Indução	Ciclos rápidos de brasagem.
Resistência	Circuitos eletro-eletrônicos; componentes para transformadores.
Imersão	Banhos químicos ou metal fundido; trocadores de calor.
Fontes de alta energia	Tubos, união de cerâmicas e ccrâmicas a metais.

Fonte: (Machado, 1996; Sheward, 1985).

2.2.1.1.1 – Tipos de fornos

Os fornos utilizados em brasagem classificam-se em (Etchells et al, 1991):

- (1) Fornos câmara.
- (2) Fornos contínuos com ar ou atmosfera controlada.
- (3) Fornos de retorta com atmosfera controlada.
- (4) Fornos a vácuo.

Fornos câmara – Geralmente a operação ocorre em atmosfera normal (com ar). Como consequência ao utiliza-los para brasagem torna-se necessária a utilização de fluxo. As peças a serem brasadas são carregadas e descarregadas em uma câmara geralmente de forma retangular.

Fornos contínuos – As peças durante o processo estão em constante movimentação dentro do forno. São vantajosos, pois proporcionam grandes volumes de produção, repetibilidade de resultados, tratamentos térmicos simultâneos a brasagem e deformações dimensionais reduzidas quando comparadas a outros métodos de aquecimento.

Forno tipo retorta – Similar aos fornos câmara, porém com a diferença de que conjunto a ser brasado é alojado no interior de uma retorta com atmosfera controlada ou vácuo antes da introdução no forno.

Forno a vácuo – É amplamente utilizado na junção de metais reativos ou onde a presença de fluxo é inviável. A brasagem é realizada em pressões iguais ou menores que 10^{-4} mbar ($7,5 \times 10^{-5}$ torr) mantidas por bombas especiais (difusora e turbomolecular) associadas com bombas mecânicas de preparação para alto vácuo.

2.2.2 – Atmosferas protetoras

A exposição de metais e ligas a altas temperaturas durante a brasagem conjuntamente com a presença de atmosfera favorece a ocorrência de reações de oxidação e eventual formação de nitretos e carbetos. Tais ocorrências podem influenciar negativamente fenômenos de ligação, como a molhabilidade do metal base pelo metal de adição fundido, comprometendo a eficiência da junta. (ASM, 1991 e Flório Filho, 1996)

Uma alternativa para reduzir a presença de óxidos após a limpeza prévia dos conjuntos e controlar a sua formação é a realização da brasagem em uma atmosfera adequadamente controlada. As atmosferas nas quais a brasagem pode ser realizada se dividem entre aquelas gasosas e a vácuo e, apesar das mesmas serem utilizadas principalmente em forno, sua aplicação pode ser estendida aos métodos de indução e resistência. (Machado, 1996).

A utilização de atmosfera controlada envolve a seleção do gás e sua introdução no forno em pressões acima da pressão atmosférica. O gás, injetado na câmara de forma contínua, circula por toda sua extensão fazendo a purga do ar existente. A atmosfera protetora é então mantida a pequena pressão prevenindo a entrada de ar no forno que é mantido fechado até que o ciclo de brasagem esteja concluído.

2.2.3 – Brasagem com metal ativo

Este processo de brasagem, caracterizado pela introdução de um elemento ativo, tem se transformado em um dos mais pesquisados e aplicados métodos de junção metal/cerâmica,

pois além de produzir ligações resistentes e confiáveis, promovendo um bom molhamento do substrato cerâmico é bastante simplificado quando comparado, por exemplo, com o processo Mo-Mn, Figura 2.3.

Na brasagem ativa a cerâmica e o metal são brasados diretamente usando um material de adição ativo contendo elementos como Ni, Ti, Zr, Hf. Estes elementos reagem quimicamente com o material cerâmico melhorando suas características de molhamento. O grande desafio, entretanto, está na determinação do percentual destes elementos na composição final da liga. Assim, quando utiliza-se uma liga cujo elemento ativo é o Ti sua quantidade mínima deverá ser aquela necessária à formação de TiO em toda a extensão da interface além de compensar eventuais perdas por reação com o oxigênio presente na atmosfera do forno. A quantidade máxima, por sua vez, deverá ser limitada pela indesejável formação de extensas camadas de reação ou de compostos intermetálicos fragilizantes, especialmente óxidos de Ti mais ricos em O que o TiO (Rabinkin, 1989; Schwartz, 1995, Travessa, 1994).

2.2.3.1 – Técnicas de brasagem com metal ativo

As principais técnicas de brasagem ativa são descritas abaixo (Mizuhara et al, 1986 e Nascimento, 1997):

Recobrimento – Uma camada de Ti é aplicada na superfície cerâmica que é então brasada ao metal usando um material de adição convencional. Há muitos métodos para a aplicação do Ti na superfície cerâmica. Pó de Ti com um veículo orgânico pode ser espalhado na superfície cerâmica. Outra alternativa é o recobrimento da superfície por vaporização térmica. Por fim a superfície cerâmica poderá ser simplesmente recoberta com uma fina camada de Ti, utilizando-se, por exemplo, o processo de metalização mecânica. Após aplicação do Ti, a liga de brasagem convencional é então posicionada na superfície coberta. Em seguida o conjunto é brasado, preferencialmente sob vácuo a uma temperatura apropriada.

Suspensão de pós – O pó formado a partir de uma mistura de Ti ou hidreto de titânio (TiH₂) com ligas convencionais para brasagem é combinado com um veículo orgânico e aplicado na superfície cerâmica. O TiH₂, próximo dos 500°C, decompõe-se em Ti e H₂, ficando aquele em contato direto com a superfície cerâmica. Como esta decomposição ocorre antes da

temperatura de brasagem o processo deve ser realizado em alto vácuo ou em atmosfera de gás inerte.

“Cladamento” – Neste método uma fita de metal reativo (geralmente Ti) é intercalada entre duas fitas de um material de adição convencional, Ag-Cu, por exemplo. O conjunto é posicionado entre as superfícies a unir e o ciclo de brasagem é então efetuado. Uma grande vantagem do processo é que as fitas convencionais funcionam como uma espécie de proteção à fita de Ti, evitando que este elemento reaja com os gases formados durante o aquecimento. Contudo, como o elemento ativo não está em contato direto com a cerâmica e isto só ocorre na temperatura de fusão, o molhamento pode não ser alcançado, comprometendo a eficiência da junta.

Metal de adição com elemento ativo – Consiste na utilização de ligas de brasagem que contenham pequenas quantidades de um elemento metálico quimicamente ativo com a cerâmica ou que forme uma mistura reativa com esta.

2.2.4 – Metais de adição

A seleção de um metal de adição para brasagem não é uma tarefa muito simples; como mencionado anteriormente ele deve possuir ponto de fusão acima de 450° C, porém abaixo do ponto de fusão dos materiais que se propõe unir. Além disso deverá manter a continuidade das propriedades dos materiais bases (Machado, 1996; Schwartz, 1995; Rabinkin, 1989; Rabinkin, 1993; Szewieczec et al, 1995 e AWS).

Com o objetivo de facilitar este processo de seleção alguns critérios poderão ser observados na escolha dos materiais de adição:

- 1 – O metal de adição deverá formar juntas com propriedades físicas e mecânicas capazes de suportar as condições de serviços a que se destinam;
- 2 – Ponto ou faixa de fusão compatível com a dos metais bases, sendo suficientemente fluida para escoar à temperatura de brasagem, distribuindo-se por ação capilar entre as superfícies a serem brasadas;
- 3 – Composição suficientemente homogênea e estável para minimizar a separação de constituintes (liquação) durante a brasagem;

2.2.4.1 – Seleção dos metais de adição

Na escolha de um metal de adição para aplicação específica em brasagem as seguintes informações deverão ser observadas (Rabinkin, 1993 e Schwartz, 1995):

1. Tipos de materiais bases que se deseja unir;
2. Método de aquecimento a ser utilizado – Para metais de adição com pequenas faixas de fusão, menos de 25° C entre *solidus* e *liquidus*, qualquer método de aquecimento pode ser utilizado;
3. Temperatura de brasagem – Baixas temperaturas de brasagem são preferidas, pois além de apresentarem menor consumo de energia, os efeitos térmicos nos materiais bases (recozimento, crescimento dos grãos, distorções, etc.) e a ocorrência de interações entre estes e o metal de adição são minimizados. Por outro lado a utilização de elevadas temperaturas de brasagem é comum em casos onde os metais de adição possuem elevado ponto de fusão ou quando se deseja combinar recozimento, alívio de tensões ou tratamento térmico dos materiais bases com o processo de brasagem ou ainda quando se deseja promover interações entre materiais bases e metal de adição.
4. Natureza de serviço do conjunto brasado – A composição do metal de adição deverá ser selecionada de forma a satisfazer as condições de serviço, tais como temperatura, ciclo térmico, expectativa de vida, esforços mecânicos, atmosferas corrosivas e em uniões onde o vácuo é exigido.

2.2.4.2 – Metais de adição obtidos por solidificação rápida (SR)

Tem-se observado nos últimos anos a aplicação crescente dos materiais obtidos por solidificação rápida. O desenvolvimento de novas composições e aperfeiçoamento das técnicas de solidificação rápida têm impulsionado o uso de tais materiais em setores estratégicos, em especial indústria aeronáutica, automobilística e eletro-eletrônica. Um dos processos que mais tem se beneficiado das chamadas ligas obtidas por SR é a brasagem e isto tem explicação óbvia: metais de adição cujas composições só permitiam seu uso sob a forma de pós, hoje são encontrados sob a forma de lâminas com espessuras muito pequenas, da ordem de alguns micrometros. Além disso estas lâminas com elevada ductilidade permitem que os metais de adição possam ser preparados no formato da junta, Rabinkin (1993); Schwartz (1995), Cristofaro et al, (1985) e Güntherodt (1985). Na Figura 2.4 pode-se observar alguns exemplos de metais de adição preparados no formato das juntas a serem brasadas.

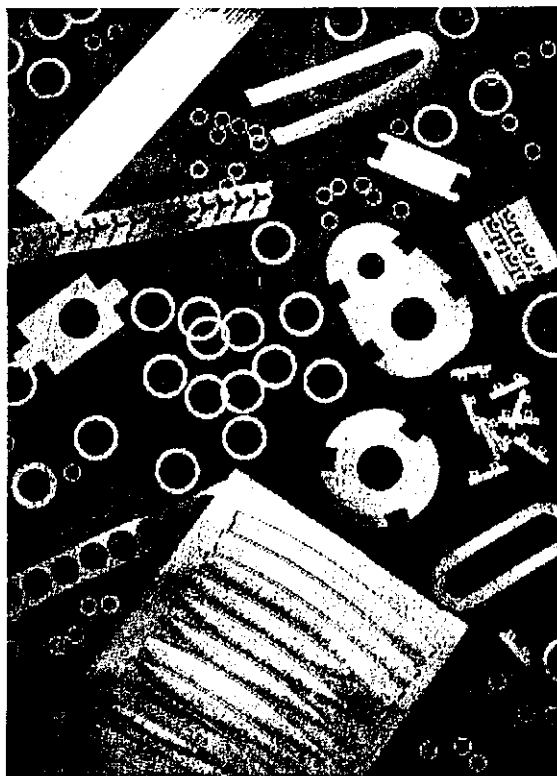


Figura 2.4 – Metais de adição preformados para brasagem.

A maioria dos metais de adição usada em brasagem é de composição eutética formada por elementos de transição, tais como, Ni, Fe, Cr, etc., e metalóides, tais como Si, B e P. A presença de metalóides na composição eutética permite a obtenção de lâminas muito finas, com estrutura geralmente microcristalina. Na forma convencional, ou seja, apresentando estrutura cristalina, todos estes materiais são inerentemente frágeis e qualquer que seja a sua forma (lâminas, arames, etc.) sua produção em grandes extensões é bastante difícil. Consequentemente os processos de solidificação rápida permitiram que algumas ligas comerciais obtidas por processos convencionais, cujos resultados indicavam baixas tenacidade e ductilidade, passassem a apresentar alta ductilidade (Rabinkin, 1993).

Em se tratando da sua utilização como metal de adição nos processos de brasagem, duas propriedades merecem destaque nos materiais obtidos por SR: A ductilidade, a qual permite que os metais de adição sejam preparados no formato das juntas a serem brasadas, evitando-se a necessidade de fendas excessivamente largas e o desperdício de material (importante aspecto econômico); e a supersaturação, ou seja, a capacidade de manter em solução uma maior quantidade de soluto.

Com relação ao seu aspecto estrutural duas configurações são geralmente observadas nos materiais SR:

- Na estrutura amorfa, a distribuição de átomos é similar àquelas dos líquidos, com um arranjo aleatório e desordenado à curtas distâncias, diferentemente das estruturas cristalinas com suas formas mais comuns de arranjo (CCC, CFC ou HC).
- A estrutura microcristalina apresenta grãos cristalinos algumas vezes menores do que aqueles encontrados em ligas de composições semelhantes, porém obtidas por processos convencionais. Assim, estas estruturas microcristalinas são muito mais uniformes, com boa homogeneidade química e elevado grau de pureza.

2.2.4.3 – Classificação das ligas obtidas por SR

As ligas convencionais para brasagem são classificadas pela American Welding Society em oito classes específicas. Estas classes podem ser divididas em quatro novos grupos de acordo com o elemento principal de sua composição. A maioria das ligas assim classificadas tem sido produzida com sucesso por métodos SR. A Tabela 2.2 resume as principais ligas obtidas por SR disponíveis para brasagem com respectivas composições e aspectos dimensionais, bem como os grupos de materiais bases compatíveis com a união (Rabinkin, 1993).

1. Eutéticos metal/metalóides: Ni, Cu, Ni-Pd e ligas de Al.

a. Ligas Ni amorfas – Obtidas a partir do sistema ternário Ni-B-Si e do eutético binário Ni-P. As composições eutéticas Ni-B-Si tem uma ampla faixa de concentração B+Si (12 – 28% at), sua temperatura solidus, T_S , localiza-se dentro de uma faixa compreendida entre 960 e 1000° C. O eutético Ni-P tem uma T_S de 870° C. A maioria das ligas deste grupo contém pequenas adições de Fe (3 – 4.5 % em peso) e Cr (3 – 14 % em peso). Sendo este último adicionado com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão das juntas formadas. Mudanças na concentração B+Si e na relação B/Si permitem predeterminar a temperatura de fusão e performance da liga de acordo com as necessidades específicas a que se destinam.

b. Ligas Cu – São originadas a partir do eutético binário Cu-8,3%P - em peso. É comum a adição de Sn que reduz a T_S da liga. A adição de Sn e Ni melhora a resistência à corrosão e reduz a oxidação durante brasagem com maçarico, que é o mais usual método de brasagem.

c. Ligas Al – A mais comum é o eutético Al-Si. Todas as ligas deste grupo contêm pequenas adições de Fe, Cu e Mg. Fitas bastante dúcteis e com estrutura microcristalina podem ser obtidas por SR, porém suas aplicações práticas são limitadas por questões econômicas.

Tabela 2.2 – Metais de adição solidificados rapidamente – Fonte: Metglas®

Nº	Tipo	Classificação Metglas	Classificação AWS	Microestrutura	Forma	Metal base	Principais aplicações
1	Eutético Al-Si	-	BAISi-2,3,4,5,6,7	microcristalina	fita, pó	Al e ligas, aço/Al, Al/Be	Radiadores p/ autos, trocadores de calor.
2	Peritético Cu-Sn	MBF-2004B	-	microcristalina	Fita	Cu e ligas, Cu/aço médio ou aço inox	Trocadores de calor, indústria automotiva
3	Eutético Cu-P	MBF-2002, 2005	-	amorfa	fita, pó	Cu, Cu/Ag, Cu/materiais compósitos	Componentes elétricos
4	Eutético Ag-Cu	-	BAG-1,2,2a,3,4,8,13,18,19,20,21	microcristalina	fita, pó	Maioria dos metais ferrosos e não ferrosos exceto Al e Mg	Amplamente utilizado como metal de adição
5	Eutético Si-B/metais de transição ^(a)						
	a)(Ni/Fe+Cr) Si-B	MBF-10,15,17,20,30,35,50,60,65,75,80,90	BNi-1,1 ^a ,2,3,6,7	amorfa	fita,pó	Inox 300 e 400, superalloys, aço carbono, aço baixa liga.	Turbinas p/ aviões, ind. automotiva,
	b)(Ni-Pd)Si-B	MBF-1000 Séries: 1001,-2,-5,-7,-8,-10,-11,-20,-22	-	amorfa	fita, pó, pasta	Inox 300, superalloys	Ortodontia, ferramentas, conversores catalíticos.
	c)(Co,Cr)Si-B	MBF-157,6M	BCo-1	amorfa	fita, pó	Ligas Co, superalloys	Ind. naval e aeronáutica
6	Cu-Ni-Mn-(Si)	-	-	microcristalina	fita, pó	Ligas Ni, aços	Componentes estruturais para turbinas
7	Ti-Zr-Cu-Ni	-	-	amorfa microcristalina	Fita, pó	Ligas Ti	Tubos Ti, ind aeronáutica.

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

2. Ligas peritéticas.

A composição 78%Cu-5,7%Ni-9,3%Sn-6,5%P (em peso) é a única liga peritética à base de Cu produzida comercialmente por SR e que apresenta estrutura microcristalina. Uma importante característica dessa liga é que ela possui uma ampla faixa de temperaturas solidus-liquidus (770 – 925° C).

3. Liga eutética Cu-Ag

As principais ligas deste grupo são baseadas na composição eutética Ag-Cu com adição de consideráveis quantidades de Zn, Cd, Ni e Sn separadamente ou em combinações como pode ser visto na Tabela 2.3. Apesar de sua grande aplicação sob a forma convencional e promissores resultados em laboratório, estes materiais não têm sido produzidos em escala comercial por SR por razões econômicas. Além disso, praticamente todas as composições da série AWS BAg podem ser produzidas por SR.

4. Eutéticos metal/metal: Ligas Ti-Zr

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

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

Tabela 2.3 – Composição das ligas à base de Ag para brasagem.

Classificação AWS	Composição (% peso)				
	Ag	Cu	Zn	Cd	X
B _{Ag} -1	45	15	16	24	–
B _{Ag} -2	35	26	21	18	–
B _{Ag} -2a	30	27	23	20	–
B _{Ag} -3	50	15,5	15,5	16	Ni 3,0
B _{Ag} -4	40	30	28	–	Ni 2,0
B _{Ag} -8	72	28	–	–	–
B _{Ag} -13	54	40	5	–	Ni 1,0
B _{Ag} -18	60	30	–	–	Sn 10,0
B _{Ag} -19	92,5	7,5	–	–	–
B _{Ag} -20	30	38	32	–	–
B _{Ag} -21	63	28,5	–	–	Ni 2,5 Sn 6,0

Fonte: Rabinkin, 1993.

2.3 – Solidificação rápida

As pesquisas envolvendo a fabricação de materiais por solidificação rápida MSR, foram pioneiramente realizadas pelo Prof. Pol Duwez em 1960, onde foi obtido um “vidro metálico” $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$, observando-se uma extensa solução sólida cristalina e uma fase não cristalina, Güntherodt (1985). Já nestes primeiros experimentos taxas de resfriamento de aproximadamente 10^6 K/s puderam ser obtidas pelo impacto em altas velocidades de gotículas de metais líquidos em coquilhas (Kiminami, 1991).

No início dos anos 70 as pesquisas tomaram novos rumos devido a dois acontecimentos significantes: primeiro foi a produção de metais vítreos ferromagnéticos pela solidificação rápida de duas ligas a base de ferro, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ e $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$; o segundo deveu-se à produção contínua em relativa larga escala de MSR pelo processo “melt-spinning” (Kiminami, 1991 e Anantharaman et al, 1987).

2.3.1 – Princípios básicos

A solidificação rápida é caracterizada por altas taxas de resfriamento, que podem variar de 10^4 até 10^8 K/s, podendo em algumas ocasiões alcançar taxas de 10^{10} K/s. Para se ter uma idéia desses valores é suficiente compará-los com aqueles observados nos processos convencionais de solidificação de metais, onde altas taxas de resfriamento não ultrapassam a faixa de 10^2 K/s. A Figura 2.5 apresenta graficamente a relação entre taxas de resfriamento e microestruturas prováveis de serem obtidas com ligas metálicas. A partir de materiais no estado líquido, uma taxa de 10^6 K/s ou maiores pode formar os chamados vidros metálicos. Taxas de resfriamento compreendidas entre 10^6 e 10^2 K/s produzem ligas cristalinas, que podem ser divididas dependendo do seu tamanho de grão, em nano ou microcristalinas (Güntherodt, 1985).

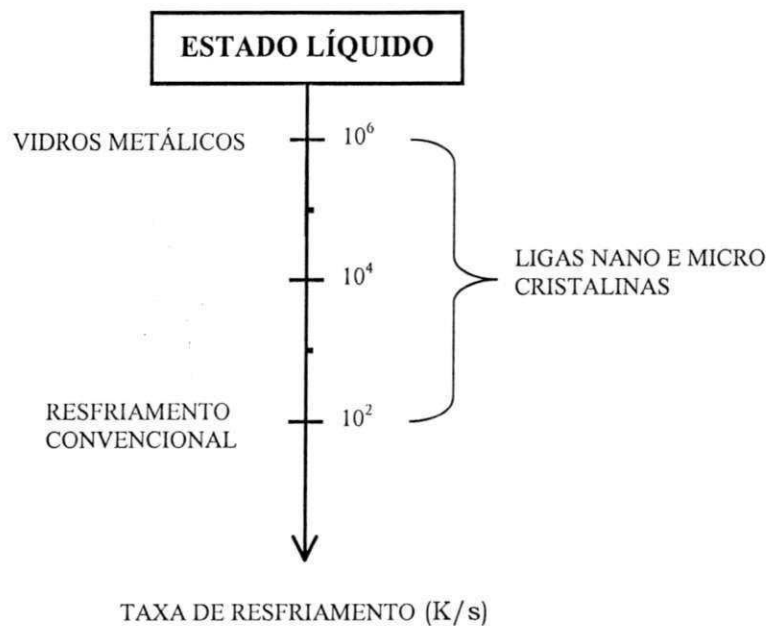


Figura 2.5 – Representação esquemática entre taxas de resfriamento e microestruturas resultantes (Güntherodt, 1985. p.1592)

2.3.2 – Processos de solidificação rápida

Para se alcançar as altas taxas de resfriamento referidas anteriormente é necessário que a massa do material que está sendo processada perca calor de uma forma muito rápida e isto é conseguido fazendo-se com que esta massa quando no estado líquido entre em contato com um sólido de alta condutividade térmica, geralmente um metal como o cobre. Este é o princípio utilizado nos processos SR, como será visto a seguir (Güntherodt, 1985; Anantharaman, 1987; Cahn et al, 1991 e Zallen et al 1983).

1. *Piston and anvil* – O metal, acomodado em um cadinho, é aquecido por indução magnética; ao alcançar o estado líquido gotículas deste metal são lançadas entre duas chapas super-resfriadas que acionadas por sensores óticos comprimem rapidamente estas gotículas formando pequenos discos, Figura 2.6 (a).

2. *Melt extraction* – A principal variante do processo consiste em uma roda com superfície externa em forma de gume girando a uma determinada rotação a qual toca a superfície do metal líquido contido em um cadinho, Figura 2.6 (b).

3. *Cilindro duplo* – Neste processo um filete de metal líquido é comprimido entre dois cilindros que giram em sentidos opostos. O metal fundido solidifica rapidamente pela extração de calor para os cilindros, formando fitas curtas com espessuras que podem variar de 10 a 200 μm , Figura 2.6 (c).

4. *Melt spinning* – Este é o método mais difundido na produção de fitas SR. O equipamento padrão utilizado na fabricação de produtos consiste de uma roda de cobre (substrato), um tubo de quartzo com orifício (cadinho) e uma espira ligada ao gerador de energia. A Figura 2.6 (d) ilustra esquematicamente o processo melt spinning. A liga é fundida no cadinho pelo calor gerado por indução magnética através da espira. À temperatura de ejeção previamente especificada, uma pressão é aplicada no interior do cadinho e o metal líquido é atirado através do pequeno orifício sobre a roda de cobre que gira a uma alta velocidade. A liga no estado líquido ao tocar a roda de cobre forma lâminas com espessuras muito pequenas, da ordem de μm . A solidificação ocorre em intervalos de alguns milissegundos e a velocidade com que a fita é “expulsa” da roda alcança cerca de 2 km/min. Além da vantagem de produzir fitas de baixa espessura (tipicamente 30 – 50 μm com larguras que podem variar de 3 – 5 mm), o processo melt-spinning destaca-se por ser um processo de única etapa, ou seja, operações como forjamento e laminação são eliminadas (Cahn et al, 1991; Zallen, 1983 e Anantharaman et al, 1987).

Na obtenção de fitas usando o processo melt-spinning, características importantes como largura e espessura dependem sobremaneira de alguns parâmetros de processo tais como pressão de ejeção do material quando no estado líquido, altura entre o bico do cadinho e a roda de cobre, velocidade da roda e geometria e dimensões do furo do cadinho. Assim, maiores distâncias bico do cadinho/roda tendem a formar fitas mais largas.

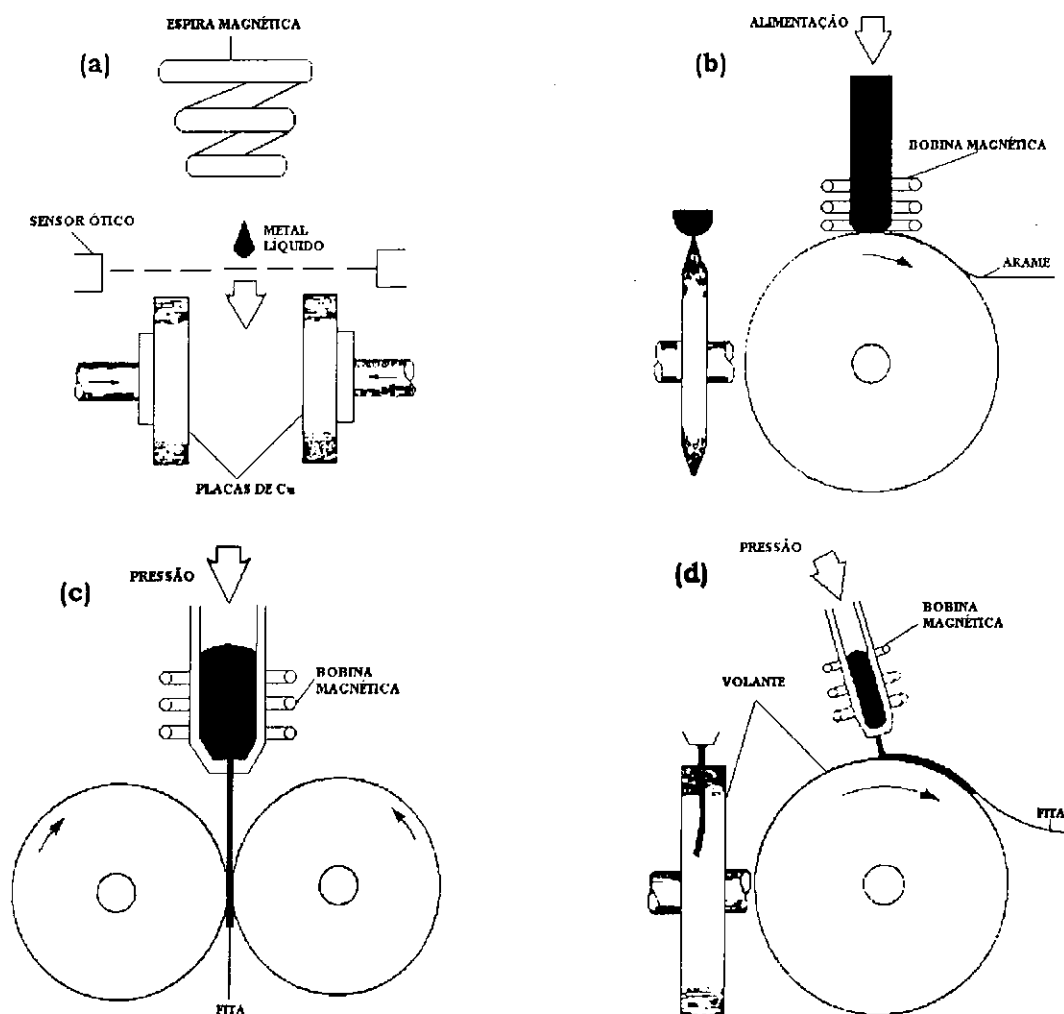


Figura 2.6 – Principais métodos de resfriamento rápido. (a) Método “piston-and-anvil”; (b) Melt extraction; (c) Cilindro duplo; (d) Melt spinning (Cahn & Hansen, 1991.p500).

2.4– A interface metal/cerâmica

Como já discutido anteriormente o sucesso na junção de metais a cerâmicas está em se conseguir aliar as diferentes propriedades destes materiais de forma a se obter juntas com alta integridade de suas interfaces. Neste aspecto um dos grandes obstáculos é a descontinuidade em nível eletrônico devido aos diferentes tipos de ligação química inerentes à cada material. Estas diferenças de natureza química afetam a molhabilidade do metal líquido na cerâmica. Para que um líquido molhe um sólido é necessário que exista um certo grau de afinidade entre

eles. Para isso um produto de reação na interface deve ser formado através de uma reação química (Grange et al, 1991; Travessa, 1994; Nascimento, 1997; Nicholas, 1989).

De uma forma geral a interface de uma junção metal/cerâmica pode ser classificada em quatro tipos (Okamoto, 1990):

- I. Tipo 1 – Não reativa e não penetrante;
- II. Tipo 2 – Penetrante;
- III. Tipo 3 – Reativa;
- IV. Tipo 4 – Difusiva.

As interfaces que pertencem ao tipo 1 são microscopicamente planas e podem ser coerentes ou incoerentes. As interfaces do tipo 2 são obtidas pela penetração do metal na cerâmica durante a soldagem no estado sólido, utilizando uma camada intermediária composta de pó cerâmico e pó metálico. As interfaces do tipo 3 apresentam uma camada de reação formada na interface, que pode ser devida a uma reação química ou a uma reação de dissolução. As interfaces do tipo 4 não são macroscopicamente planas e não possuem produto de reação.

No caso de brasagem metal/cerâmica a interface comumente obtida é a do tipo 3. Para desenvolver este tipo de interface são necessárias duas condições:

1. Formação de uma interface com contato íntimo em nível atômico. Esta interface pode ser sólido/sólido, pela aplicação de pressão, resultando em um ajuste físico da interface pela deformação localizada, ou uma interface sólido/líquido, através do molhamento, com a penetração das irregularidades pelo líquido e o conseqüente espalhamento por reação ou pressão.
2. Reação para atingir o equilíbrio na interface. Nas interfaces metal/metal e cerâmica/cerâmica ocorrem reações de solução e saturação na interface, promovendo a ligação por difusão. Nas interfaces metal/vidro e metal/cerâmica ocorrem reações de solução na camada de óxido no metal pré oxidado através de reações de oxidação e redução, com a formação de compostos na interface, compatíveis com ambas as fases.

2.4.1 – Molhabilidade e espalhamento

A brasagem é um processo de união que está diretamente ligado à propriedade de molhamento do metal base pela liga de adição. Pode-se definir molhabilidade como sendo a capacidade de expansão espontânea de uma fase líquida sobre a superfície de uma outra fase sólida, ou seja, o grau de afinidade físico-química que existe entre o metal líquido e o substrato. Em brasagem, a molhabilidade de uma liga de adição é a sua capacidade, quando líquida, de se expandir sobre as superfícies a serem brasadas (Campos et al, 1985; Chindabaram et al, 1992 e Brandi, 1995).

O grau de molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser avaliado pelo ângulo de contato ou de molhamento, através da Equação 2.1.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_C - \gamma_{CM}}{\gamma_M}, \text{ onde} \quad (2.1)$$

θ = ângulo de contato

γ_C = tensão superficial da cerâmica

γ_{CM} = tensão superficial cerâmica-metal líquido

γ_M = tensão superficial do metal líquido

A Equação 2.1, conhecida como Equação de Young, caracteriza o balanço das tensões interfaciais de uma gota líquida sobre uma superfície sólida como pode ser observado na Figura 2.7.

O ângulo de contato pode variar, teoricamente, de 0° a 180°. Se γ_{CM} é alta, a minimização da energia ocorre através da minimização da área superficial do líquido que tende a formar uma esfera, caracterizando um alto ângulo de molhamento e uma pequena área de contato com a superfície sólida, Figura 2.7. Assim, o ângulo de contato $\theta = 90^\circ$ é considerado, teoricamente, como o limite entre o molhamento ($\theta < 90^\circ$) e o não molhamento ($\theta > 90^\circ$) (Klomp, 1989; Courbiere, 1991)

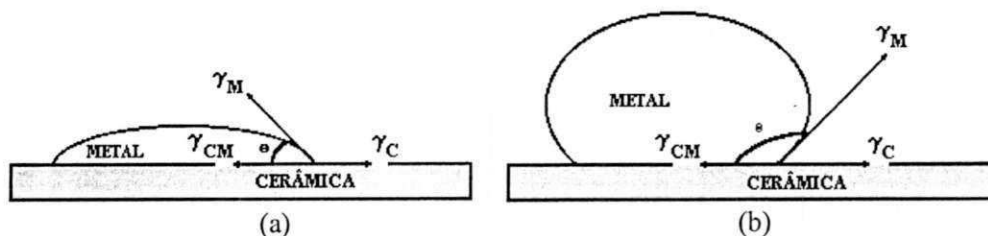


Figura 2.7 – Configuração da gota de metal sobre uma superfície cerâmica para condição de molhamento (a) e não molhamento (b).

Ainda, para que o líquido “molhe” completamente a superfície sólida a seguinte condição deverá ser satisfeita:

$$\gamma_C \geq \gamma_{CM} + \gamma_M \quad (2.2)$$

Analisando a Figura 2.7, pode-se chegar facilmente às seguintes relações;

$$\cos \theta = 1 \Rightarrow \gamma_C = \gamma_{CM} + \gamma_M \quad (2.3)$$

$$\cos \theta = -1 \Rightarrow \gamma_{CM} = \gamma_M + \gamma_C \quad (2.4)$$

Dessa forma, a condição de molhamento pode ser melhorada pela diminuição da energia superficial do sólido (γ_C) por um líquido cuja força motriz, descrita em termos da tensão superficial, seja $\gamma_C - \gamma_{CM}$. Na ausência de reação, sob condição de equilíbrio estável ou metaestável, o valor de γ_{CM} encontra-se sempre entre os valores de γ_C e γ_M , a redução da maior delas pela presença da interface sólido/líquido nunca excede o valor da menor. Então, quando $\gamma_C > \gamma_{CM} > \gamma_M$, um ângulo θ agudo se forma, Figura 2.7 (a) e a condição é dita de molhamento. Da mesma forma, quando $\gamma_C < \gamma_{CM} < \gamma_M$, um ângulo θ obtuso se forma e a condição é dita de não molhamento Figura 2.7 (b).

O trabalho de adesão entre um líquido e um sólido foi estudado por Dupré e ele representa a energia necessária para a formação de uma nova interface entre as duas superfícies, assim, considerando-se as variações unitárias nas áreas das interfaces, tem-se:

$$W_{ad} = \gamma_C + \gamma_M - \gamma_{CM} \quad (2.5)$$

A equação anterior torna-se um tanto difícil de ser utilizada, pois valores específicos de γ_C e γ_{CM} não podem ser facilmente obtidos como γ_M e θ o são. Então pela combinação das equações de Dupré e Young, o trabalho de adesão pode ser descrito em termos de grandezas experimentalmente mensuráveis, assim (Moorhead, 1986):

$$W_{ad} = \gamma_M (1 + \cos\theta) \quad (2.6)$$

Experimentos de molhabilidade entre alumina e alguns metais puros foram realizados por McDonald & Eberhart, os quais conseguiram obter uma relação linear entre o trabalho de adesão e a variação da energia livre na formação de óxidos metálicos como pode ser observado na Figura 2.8, Lombello Neto (1994). Nota-se ali que quanto maior a tendência de formação de óxidos do elemento, mais eficiente será a ligação interfacial por ele produzida. Daí a aplicação de metais ativos como Ti e Zr em ligas de brasagem para junções entre materiais cerâmicos e metálicos.

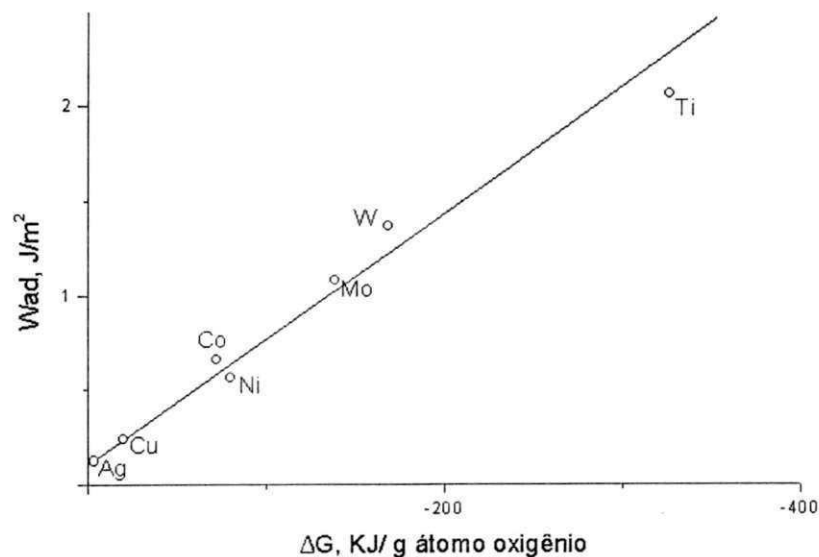


Figura 2.8 – Relação linear entre W_{ad} e ΔG° do óxido metálico para vários metais em superfície de alumina. (Dufour, 1989.p 398).

Outro fenômeno a ser observado corresponde ao movimento do líquido sobre o sólido para um ponto além do ponto triplo inicial de equilíbrio, chamado espalhamento. Ele ocorre quando a força motriz para o molhamento ($\gamma_C - \gamma_{CM}$) é maior que γ_M . Por outro lado a

viscosidade do líquido e efeitos gravitacionais podem dificultar o processo de espalhamento (Pask, 1987).

A força necessária ao espalhamento de uma gota na forma de uma calota esférica em termos das tensões superficiais nas interfaces entre as fases, foi calculada por Yin como (Yin, 1969):

$$f = 2\pi r S\theta, \quad (2.7)$$

onde r é o raio da área de contato e $S\theta$ é o coeficiente de espalhamento instantâneo dado por:

$$S\theta = \gamma_C - \gamma_{CM} - \gamma_C \cos \theta \quad (2.8)$$

Com γ (s) constantes e θ determinado experimentalmente para uma gota que se mantém semi-esférica com o espalhamento.

Um coeficiente positivo revela que é energeticamente possível a ocorrência do espalhamento.

Em sistemas reativos o soluto é participante ativo da reação. Tal comportamento pode ser ilustrado para um sistema binário sob diversas condições através de um diagrama de equilíbrio de fases. Assim, podemos observar na Figura 2.9 as seguintes situações hipotéticas para uma temperatura de 900°C:

- um líquido C colocado sobre um substrato B: reação não ocorre pois as fases estão em equilíbrio estável; não há espalhamento;
- um líquido C colocado sobre um substrato A: resulta em espalhamento pois o substrato passa a ser participante ativo na reação, tendendo a mudar sua composição na direção de B;
- um líquido D colocado sobre um substrato B: o líquido deverá dissolver um pouco do substrato, mas não resultará em espalhamento pois B é participante passivo na reação;
- um líquido D colocado sobre um substrato A: espalhamento deve ocorrer visto que ambos são participantes ativos da reação, tendendo a mudar suas composições para C e B respectivamente.

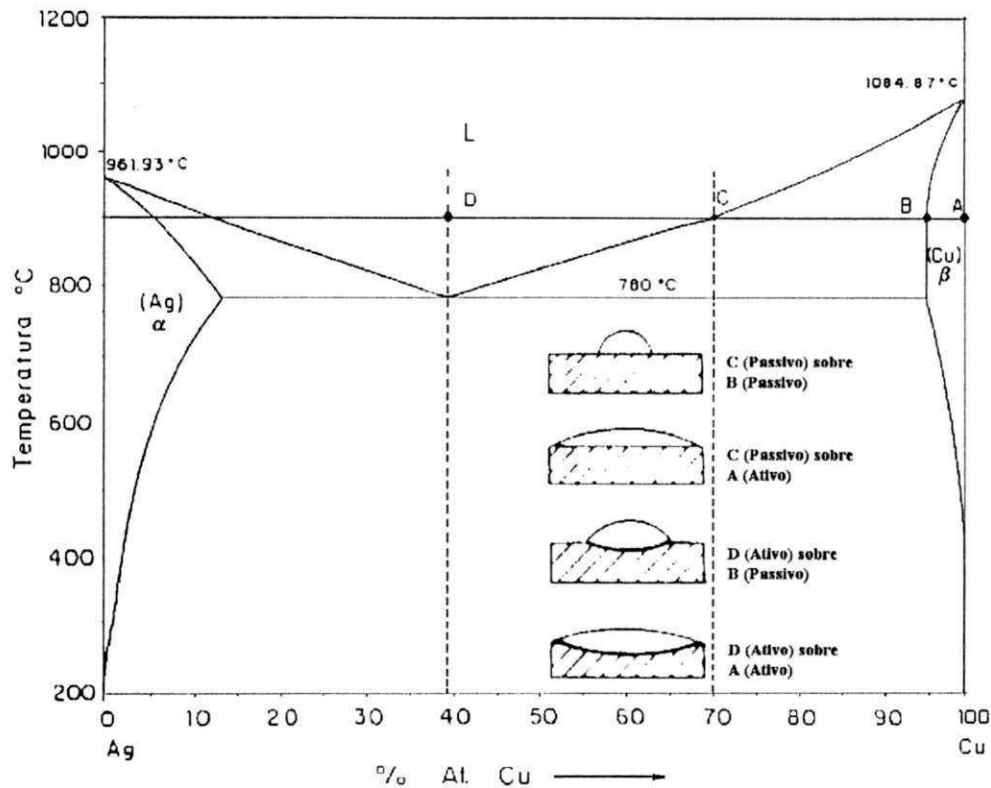


Figura 2.9 – Descrição do espalhamento através do diagrama de equilíbrio para o sistema Cu-Ag. (Fonte: Engineered Materials Handbook, 1987).

2.4.2 – Capilaridade

A atração capilar é uma força física que determina o comportamento de um líquido sobre uma determinada área. Como um exemplo pode-se citar a região compreendida por duas placas planas posicionadas paralelamente, o líquido deverá preencher a fenda por atração capilar (Sheward, 1985).

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

A distância ou largura da fenda entre as superfícies depende da área da junta e das propriedades físicas dos materiais base e do metal de adição, uma vez que diferenças na expansão térmica, quando da junção de materiais dissimilares, devem ser compensadas no projeto da largura da fenda, evitando-se conseqüentemente o surgimento de estados de tensões, tanto na expansão como na contração do metal base. Para fendas muito largas a pressão capilar da solda é insuficiente para promover penetração satisfatória do metal líquido, enquanto fendas muito estreitas impossibilitam a passagem do líquido. Uma relação entre pressão capilar e largura da fenda é dada pela seguinte equação (Chatterjee, 1990; Evans, 1979):

$$\Delta P = \frac{2\gamma_M \cos\theta}{d}, \quad (2.9)$$

onde: ΔP = pressão capilar na junta

d = largura da fenda

γ_M = tensão superficial na interface líquido-vapor

A Tabela 2.4 mostra larguras de fendas recomendadas para alguns metais de adição e condições de brasagem.

Tabela 2.4 – Larguras de fenda recomendadas para brasagem

METAL DE ADIÇÃO	LARGURA DA FENDA (mm)	CONDIÇÕES DE BRASAGEM
Grupo BCuP	0,025 – 0,127	Sem fluxo
Grupos BAg e BAu	0,051 – 0,127 0,000 – 0,051	Com fluxo Fluxo e atmosfera protetora
Grupo BCu	0,000 – 0,051	Fluxo e atmosfera protetora
Grupo BNi	0,051 – 0,127 0,000 – 0,051	Fluxo com ou sem atmosfera

Fonte: Associação Brasileira de Soldagem

2.5 – Sistemas Ag-Cu e Ag-Cu-Ti

O sistema Ag-Cu é um exemplo típico de solubilidade sólida parcial, ou seja, duas substâncias completamente miscíveis no estado líquido e parcialmente solúveis entre si no estado sólido. Como pode ser observado no diagrama de equilíbrio na Figura 2.9, o sistema

contém duas soluções sólidas α e β . A fase α compreendendo uma solução rica em Ag tendo o Cu como componente soluto e estrutura CFC; a fase β é uma solução sólida com estrutura também CFC onde agora a Ag é o soluto. O sistema Ag-Cu possui uma composição eutética (71,9%Ag em peso) à temperatura de 780° C (temperatura eutética). A essa temperatura a máxima solubilidade de Cu em Ag é de aproximadamente 8,8% em peso (14,1% at.) enquanto que o Cu pode dissolver no máximo 8,0% de Ag em peso (4,9% at.).

Como mencionado anteriormente a introdução do Ti como elemento ativo nas ligas Ag-Cu faz com que este sistema seja bastante atrativo na brasagem metal/cerâmica devido às boas condições de molhamento obtidas. Observa-se também, como conseqüência imediata desta adição de Ti um aumento da temperatura da linha *liquidus*, o que faz com que a temperatura do processo de brasagem com total liquefação da liga seja maior que aquela observada na composição eutética do sistema binário Ag-Cu. A análise isolada dos pares Ag-Ti e Cu-Ti à luz de seus respectivos diagramas binários, Figuras 2.10 e 2.11, permite importantes considerações: a reduzida solubilidade do Ti na Ag aumenta a atividade desse elemento na liga reduzindo a quantidade necessária ao molhamento do substrato cerâmico. Por outro lado, a elevada solubilidade do Ti no Cu e a existência do eutético Ag-Cu, permite que a Ag introduzida na liga Cu-Ti acentue sua atividade.

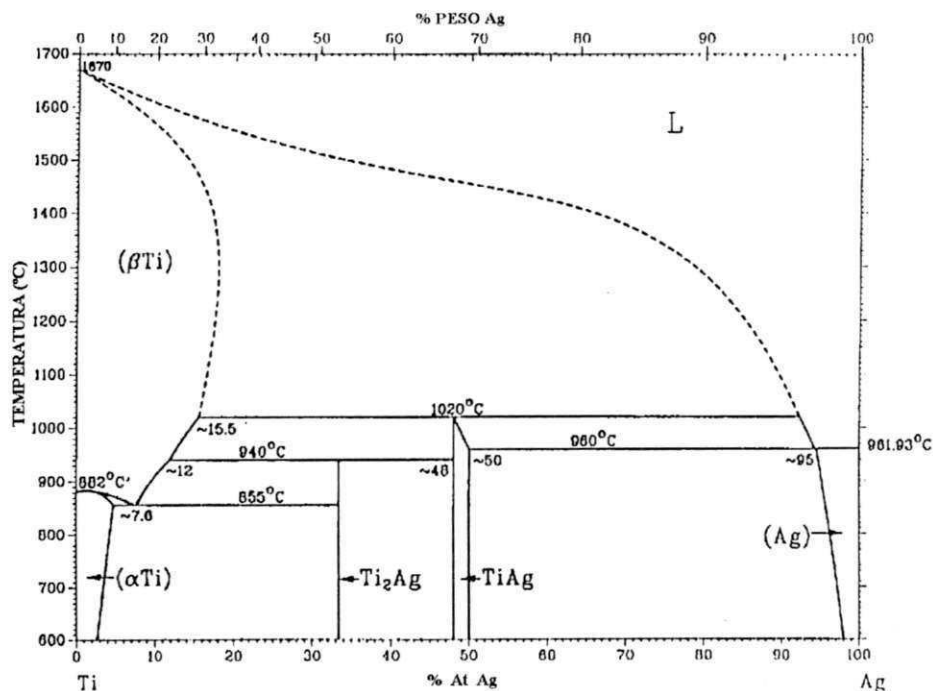


Figura 2.10 – Diagrama binário Ti-Ag (ASM International, 1996. p 77).

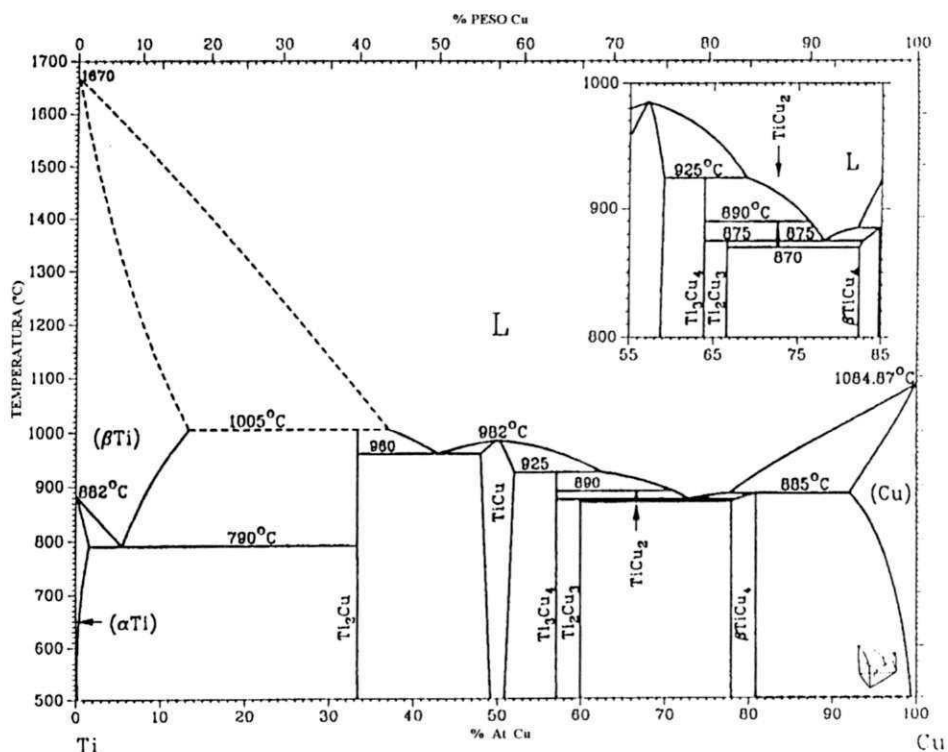


Figura 2.11 – Diagrama binário Ti-Cu (ASM International, 1996, p 971).

Mais uma vez é importante ressaltar que a quantidade de Ti presente na liga de brasagem deverá ser aquela suficiente para promover o molhamento do substrato cerâmico sem causar, no entanto, excessivas reações interfaciais com conseqüente formação de compostos intermetálicos Cu-Ti. Nas Figuras 2.12 e 2.13 são mostrados os diagramas ternários para o sistema Ag-Cu-Ti a 700 e 900°C, respectivamente. Na Figura 2.12 pode ser observado que as ligas Ag-Cu com composições próximas à composição eutética com adição de cerca de 2% (at.) de Ti formam fases intermetálicas fragilizantes Cu-Ti abaixo do ponto de fusão. A 800°C ligas com teores de Ti acima de 1% (at.) apresentam dois líquidos imiscíveis, separando o Ti da fração rica em Cu (Ljungberg, 2001).

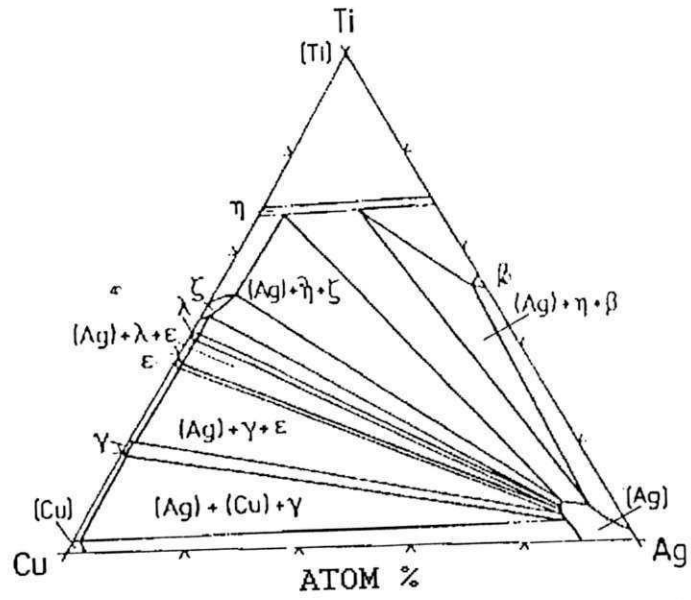


Figura 2.12 – Diagrama ternário Ag-Cu-Ti a 700°C. (Ljungberg, 2001. p 226)

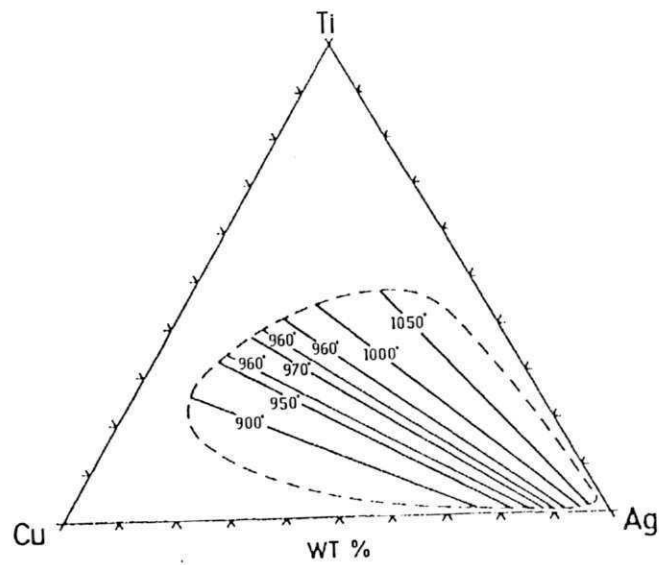


Figura 2.13 – Diagrama Ag-Cu-Ti mostrando a região de imiscibilidade (Ljungberg, 2001. P. 226).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Na realização do processo de brasagem metal/cerâmica, objeto deste trabalho, foram utilizadas amostras cilíndricas de alumina de alta pureza e KOVAR (liga Fe-29%Ni-17%Co - % peso) como materiais bases e uma fita Ag-Cu-Ti obtida por solidificação rápida como material de adição.

2.1 – Material cerâmico

Preliminarmente foi utilizada a alumina APC – 2011G fornecida sob forma de pó pela ALCOA Alumínio S.A., a partir da qual foram fabricadas amostras cilíndricas por metalurgia do pó.

Após prensagem em matriz uniaxial, utilizando-se uma prensa hidráulica FAREX[®] as amostras foram sinterizadas em um forno NABERTHERM[®] com aquecimento por resistência elétrica, sendo toda esta etapa realizada no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB *Campus* de João Pessoa. Foram obtidas, assim, amostras com dimensões médias de 8,12 mm e 6,26 mm, que correspondem, respectivamente, ao diâmetro e ao comprimento das mesmas. Entretanto, sua utilização foi descartada pois a largura máxima das fitas Ag-Cu-Ti obtidas por

SR (como será visto adiante) foi de aproximadamente 3 mm, não sendo, dessa forma suficiente para cobrir as superfícies a serem brasadas.

Como alternativa optou-se, então, pela aquisição de cilindros de alumina, adquiridos junto à empresa ENGECER Projetos e Produtos Cerâmicos Ltda. produzidos por sinterização convencional a partir do pó de alumina ALCAN S3G. Na Tabela 3.1 são apresentadas a composição química e principais propriedades físicas das aluminas utilizadas.

Os cilindros, com dimensões de 3,0 mm (diâmetro) e 11,0 mm (comprimento), foram cortados com disco de diamante resultando em corpos de prova com comprimentos finais de aproximadamente 4 mm. Em seguida os mesmos foram embutidos a frio em resina polimérica para preparação das superfícies de brasagem, variando-se seu grau de acabamento como descrito abaixo:

Superfícies Lixadas – Foram utilizadas lixas de granulometrias 240, 320, 400 e 600 mesh, sendo esta última etapa realizada em politriz automática (planetária).

Superfícies Polidas – Procedeu-se ao lixamento das superfícies obedecendo-se a mesma seqüência das amostras lixadas. O polimento subsequente foi realizado com pastas de diamante de 9, 6, 3 e 1µm em politriz automática (planetária).

Superfícies Como Sinterizadas – Nenhum grau de acabamento foi realizado nestas superfícies.

Tabela 3.1 – Composição química e principais propriedades físicas da alumina ALCOA APC – 2011 G e alumina ALCAN SG3.

ANÁLISE QUÍMICA (%)	APC – 2011 G	S3G
Al ₂ O ₃	99,4	99,4
SiO ₂	0,04	0,02
Fe ₂ O ₃	0,04	0,04
Na ₂ O – Total	0,11	0,47
ANÁLISE FÍSICA		
Densidade Solta (g/cm ³)	0,50	Não Disponível
Densidade Compactada (g/cm ³)	1,20	Não Disponível
Densidade após queima (g/cm ³)	3,96	3,90
Área Superficial (m ² /g)	1,60	0,88

Fonte: ALCOA Alumínio S.A. e ALCAN.

As superfícies assim preparadas foram então caracterizadas por MEV e suas microestruturas típicas podem ser observadas na Figura 3.1.

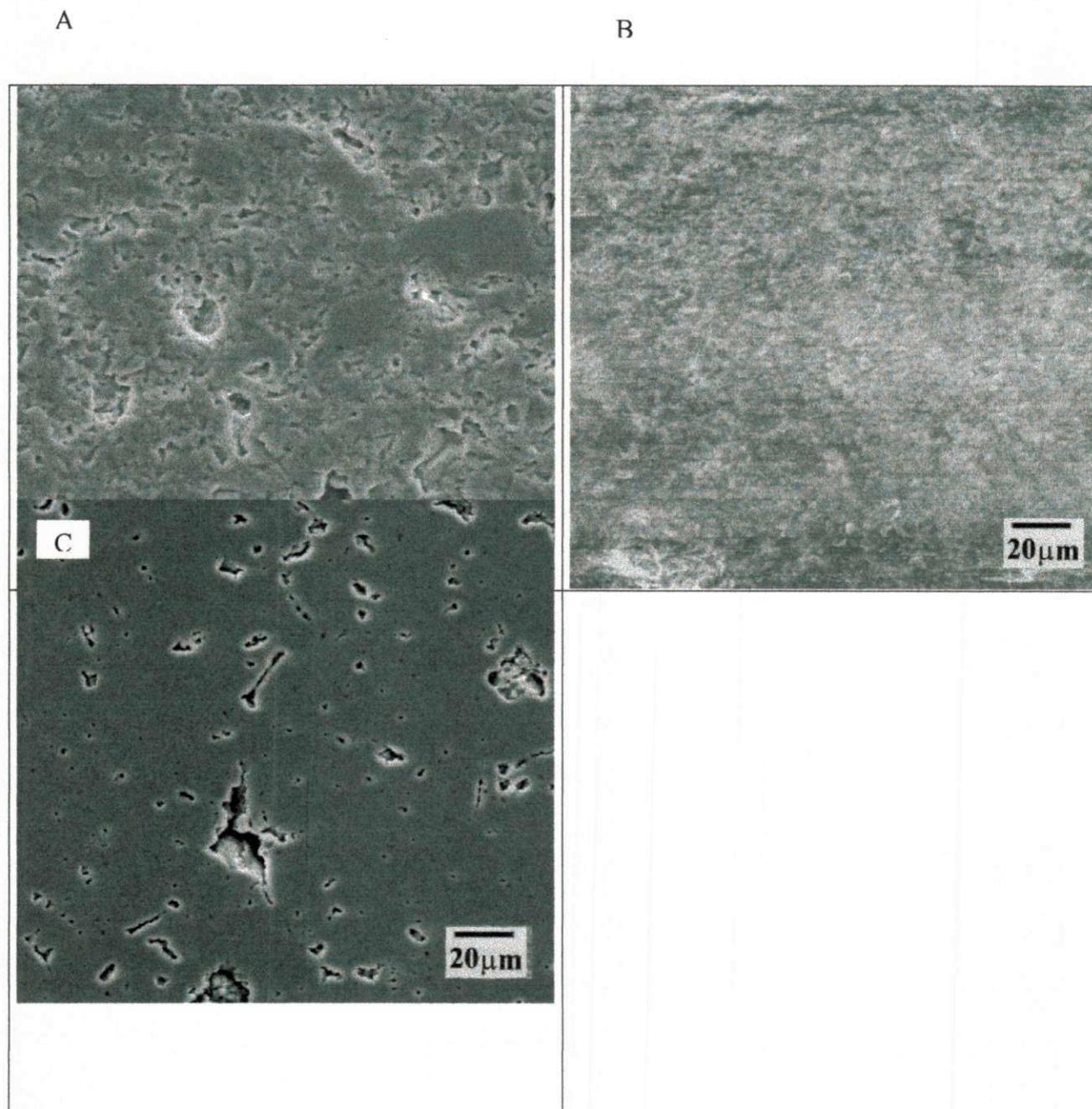


Figura 3.1: Análise qualitativa por MEV das superfícies cerâmicas a serem brasadas. A – Superfície lixada; B – Superfície como sinterizada; C – Superfície polida

3.2 – Material metálico

Dois diferentes materiais metálicos foram preparados para o processo de brasagem:

- Liga Fe-28%Ni-18Co (% em peso);
- KOVAR (nome comercial de uma liga Fe-Ni-Co fabricada pela Wesgo).

Ambos os materiais caracterizam-se por apresentarem baixo coeficiente de expansão térmica e por esse motivo serem adequados nas uniões com materiais cerâmicos.

As amostras Fe-28%Ni-18%Co foram produzidas no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB *Campus* João Pessoa usando-se o processo de metalurgia do pó. Após pesagem em balança eletrônica de precisão os elementos foram misturados em um misturador tipo Y e prensados uniaxialmente em matriz compacta. A etapa seguinte compreendeu o processo de sinterização, obtendo-se desta forma amostras cilíndricas com dimensões médias de 9,5 mm e 5,6 mm, respectivamente diâmetro e altura. Como as amostras apresentaram diâmetro médio acima daquele observado nas amostras cerâmicas obtidas por metalurgia do pó, tornou-se necessário a sua redução. Para tanto foi confeccionada uma matriz em aço carbono na qual as amostras metálicas foram extrudadas. Os corpos de prova agora resultantes apresentaram diâmetro médio de 8,6 mm. Porém, semelhantemente ao ocorrido com as amostras cerâmicas, essas amostras foram também descartadas do processo de brasagem.

Com a impossibilidade de utilização das amostras Fe-28Ni%-18%Co optou-se mais uma vez pela aquisição direta ao fabricante de uma liga que reunisse características similares àquelas do material inicialmente determinado. A alternativa então foi a liga metálica KOVAR, cujas características principais encontram-se na Tabela 3.2. Esse material foi adquirido junto à empresa Multialloy Metais e Ligas Especiais Ltda em forma de barra redonda com 10 mm de diâmetro. De forma a compatibilizar seu uso com as amostras cerâmicas, a barra foi reduzida para diâmetro de 3 mm. Pinos com comprimento de 4 mm foram cortados com disco de diamante e em seguida embutidos a frio em resina polimérica para preparação das superfícies de brasagem, ou seja, lixamento até 320 mesh.

3.3 – Material de adição

Como material de adição foram utilizadas ligas compostas pelos elementos Ag, Cu e Ti. Nesse aspecto duas composições foram observadas: A liga I com 63%Ag-27%Cu-10%Ti, (% em peso) onde pretendia-se verificar o efeito da alta quantidade de Ti (em relação às quantidades observadas nas composições comerciais normalmente utilizadas) no molhamento do substrato cerâmico e na resistência mecânica das juntas obtidas; e a liga II com 70%Ag-28%Cu-2%Ti (% em peso) sendo esta composição próxima àquela da liga Cusil-ABA¹.

Tabela 3.2 – Composição e propriedades da liga metálica KOVAR

COMPOSIÇÃO QUÍMICA NOMINAL (%)	
Fe	54
Ni	29
Co	17
PROPRIEDADES MECÂNICAS	
Tração (MPa)	517
Módulo de elasticidade (GPa)	140
Alongamento (%)	30
Coefficiente de Poisson	0,317
PROPRIEDADES FÍSICAS	
Densidade (g/cm ³)	8,36 – 8,50
Temperatura de fusão (°C)	1450
PROPRIEDADES TÉRMICAS	
Coefficiente de Expansão (x 10 ⁻⁶ /K)	
30°C – 200°C	5,5
30°C – 500°C	6,2
30°C – 700°C	9,3
30°C – 900°C	11,5

Fonte: Multialloy Metais e Ligas Especiais Ltda.

¹ Liga comercial com Ag-27,5%Cu-2,0%Ti (% em peso) da Wesgo, Inc. Brazing Alloys, Belmont, CA, EUA.

3.3.1 – Liga matriz

As ligas I e II foram obtidas pela fusão dos elementos constituintes em forno a arco voltaico, sendo a fusão duplamente repetida de forma a se obter uma liga com boa homogeneidade. A Figura 3.2 apresenta a fotografia da liga II, onde pode-se observar sua boa aparência superficial.

3.3.1.1 – Caracterização da liga matriz

A liga II no estado bruto de fusão foi analisada por DSC, RX e MEV. Pela análise DSC, onde foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura NETZSCH modelo 440, determinou-se as temperaturas solidus e liquidus, sendo estes valores utilizados posteriormente na determinação dos parâmetros de obtenção da fita. A Figura 3.3 apresenta o resultado da análise térmica. As análises de RX e MEV foram efetuadas com o objetivo de se comparar a estrutura da liga bruta com aquela da fita obtida pelo processo de solidificação rápida.

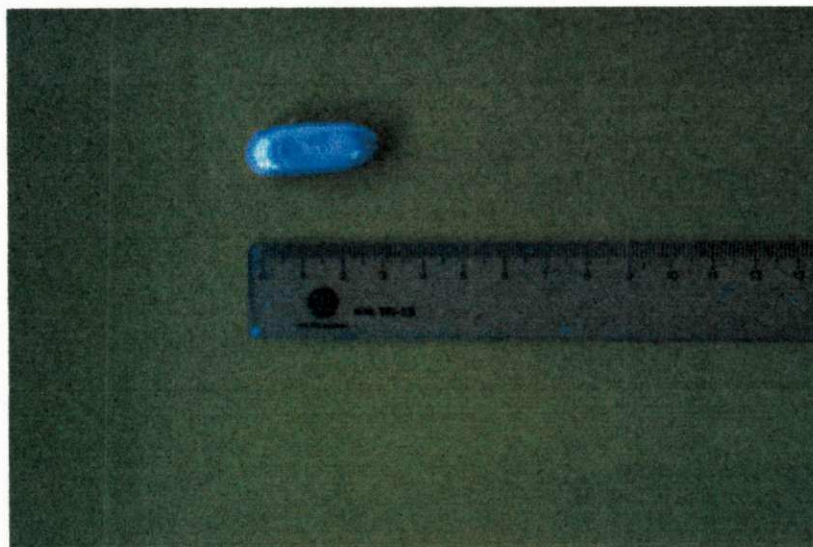


Figura 3.2 – Liga II obtida em forno a arco voltaico.

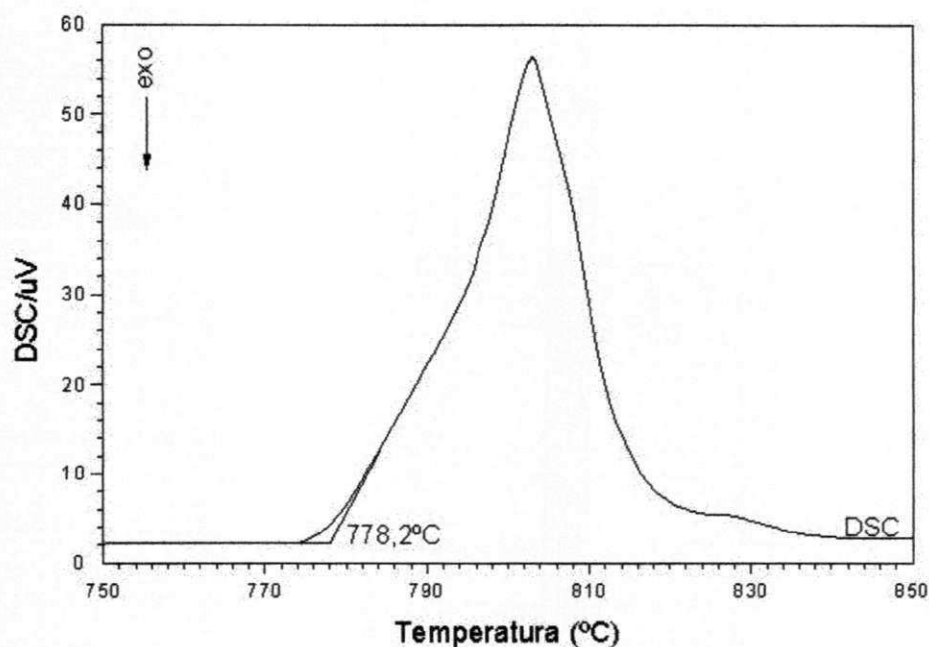


Figura 3.3 – Análise térmica da liga II.

3.3.2 – Fita Ag-Cu-Ti obtida por solidificação rápida

As primeiras tentativas para obtenção da fita SR a partir da liga I, foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB. A liga com massa de aproximadamente 30g foi acondicionada em um cadinho de quartzo (SiO_2) o qual foi posicionado no equipamento melt spinning. Porém, devido ao alto teor de Ti presente, houve forte reação deste com o cadinho de quartzo trincando-o antes de ser atingida a temperatura para vazamento da liga em todas as tentativas empreendidas para obtenção da fita. E, como não se dispunha de cadinhos de outros materiais optou-se pela não utilização dessa liga.

As tentativas seguintes, agora com a liga II, foram realizadas no Laboratório de Nanocristalização da UFSCar. Nessa oportunidade foi utilizada uma liga com massa de 17g. Na Figura 3.4 observa-se a montagem do sistema com o cadinho já posicionado no equipamento melt spinning BÜHLER modelo D-7400 TÜBINGEN. A temperatura na qual ocorreu o vazamento da liga foi de aproximadamente 890°C, medida por intermédio de um pirômetro ótico acoplado ao próprio equipamento.

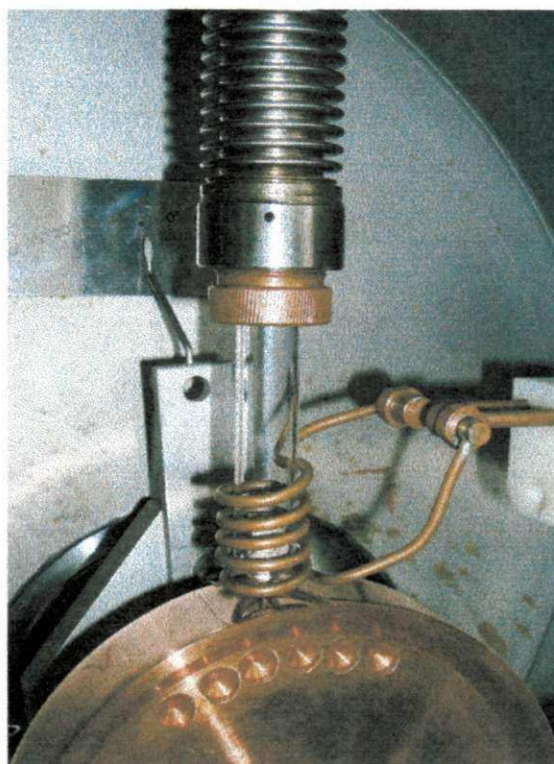


Figura 3.4 – Montagem do cadinho de quartzo no interior do melt spinning.

3.3.2.1 – Caracterização da fita Ag-Cu-Ti

Esta etapa do trabalho envolveu as análises por RX, onde foi utilizado um difratômetro de raio X Siemens modelo 5000 e MEV com o objetivo de avaliar a estrutura resultante da fita e promover a comparação desta com aquela da liga matriz no estado bruto de fusão. Assim, pequenos trechos da fita foram cortados, embutidos a frio em resina polimérica e em seguida preparados para as respectivas análises.

3.4 - Brasagem

Utilizou-se o método de brasagem direta com metal ativo. As amostras após procedimentos de limpeza, imersão em acetona com agitação ultrassônica por 10 minutos, foram devidamente montadas em um suporte de aço carbono fabricado exclusivamente para esta finalidade conforme pode-se observar no desenho esquemático apresentado na Figura 3.5. Pressão de 16 KPa foi aplicada sobre as amostras mediante colocação de pequenos discos

metálicos (com massa de 11,7g) sobre estas. A Figura 3.6 mostra em detalhe o suporte com as amostras posicionado sobre a plataforma móvel do forno.

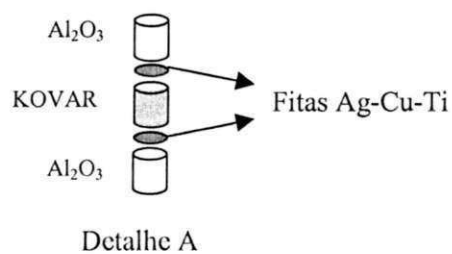
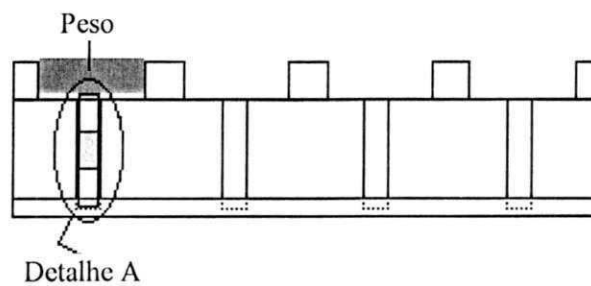


Figura 3.5 – Suporte metálico para brasagem. No detalhe A a disposição das amostras para brasagem.

As brasagens foram realizadas em um forno Thermal Technology Incorporation modelo Combustible Gas Safety System G2200-91. Para o sistema de vácuo é utilizada uma bomba turbo-molecular acoplada ao próprio forno, a Figura 3.7 mostra o sistema forno/bomba de vácuo.

Os parâmetros de controle do processo de brasagem podem ser observados na Tabela 3.3. Devido a pouca quantidade de amostras estes parâmetros foram baseados, sobretudo, em trabalhos científicos e literatura específica de junção metal/cerâmica (Janickovic et. al., 1999; Lombello Neto, 1994; Nascimento, 1999).

Tabela 3.3: Condições de brasagem

PARÂMETROS DE BRASAGEM	
Temperatura de brasagem	860°C
Taxa de aquecimento	5°C/min até 300°C 20°C/min de 300 até 860°C
Tempo de patamar	30 min
Taxa de resfriamento	10°C/min até 200°C Taxa do forno até T ambiente
Vácuo máximo	$4,5 \times 10^{-6}$ mbar

3.4.1 – Caracterização microestrutural das amostras brasadas.

Uma amostra de cada condição foi selecionada para caracterização microestrutural. Após embutimento a frio em resina polimérica as amostras foram cortadas em um plano transversal às superfícies de brasagem utilizando-se disco de diamante. A preparação envolveu operações de lixamento e polimento com pasta de diamante de 3 μ m e 1 μ m.

A caracterização por MO e MEV foi realizada utilizando-se, respectivamente, um microscópio ótico Olympus BX60M com analisador de imagens IMAGE PROPLUS e um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo DSM 940 A equipado com microsonda para análise EDS.

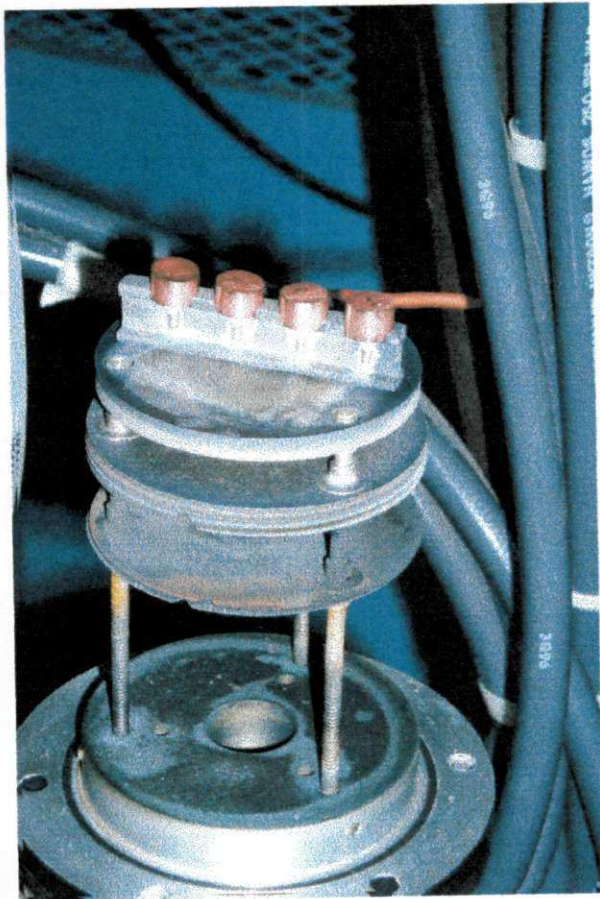


Figura 3.6 – Suporte com amostras posicionado na plataforma do forno.



Figura 3.7 – Sistema forno/bomba de vácuo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Fita AgCuTi obtida por solidificação rápida

A Figura 4.1 mostra uma imagem, obtida por MEV, da liga matriz (no estado bruto de fusão) utilizada para obtenção da fita. Nela observa-se uma estrutura tipicamente eutética com uma fase rica em Ag (fase clara) e outra rica em Cu (fase escura).

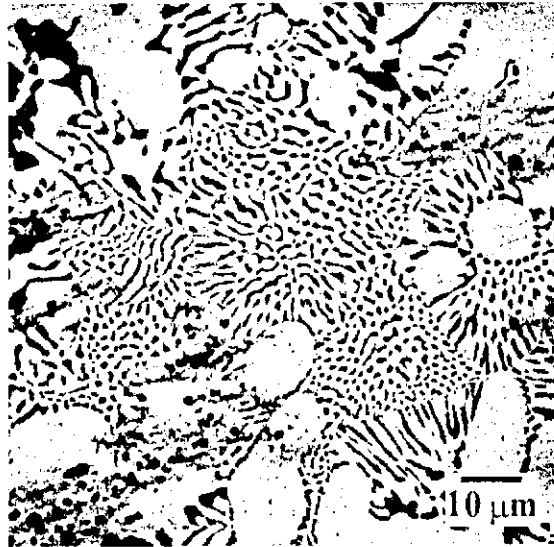


Figura 4.1 – Microestrutura da liga matriz com fases rica em Ag (fase clara) e Cu (fase escura).

Na Figura 4.2 observa-se em detalhe uma região da mesma liga descrita anteriormente a partir da qual foi realizada análise quantitativa por EDS; observa-se ali uma região com elevada concentração de Ti, que pode indicar que este elemento não foi totalmente dissolvido durante o processo de preparação da liga, mesmo repetindo-se a fusão dos elementos constituintes por três vezes.

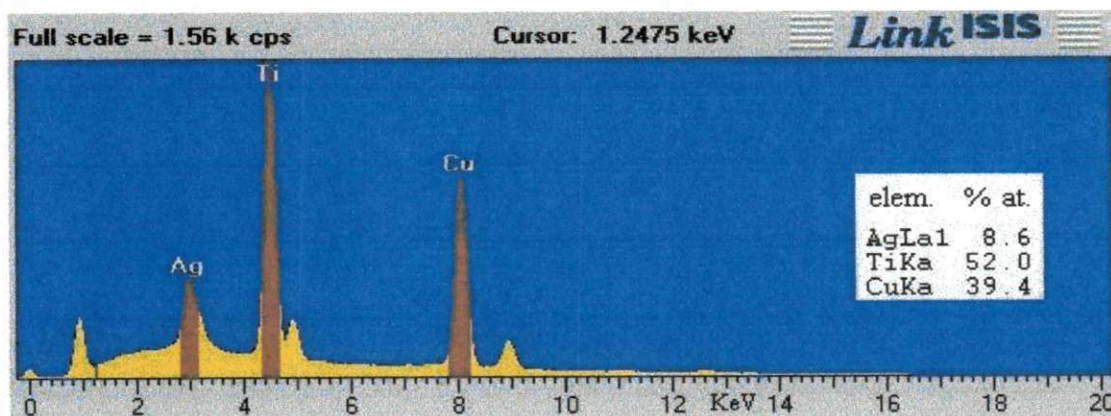
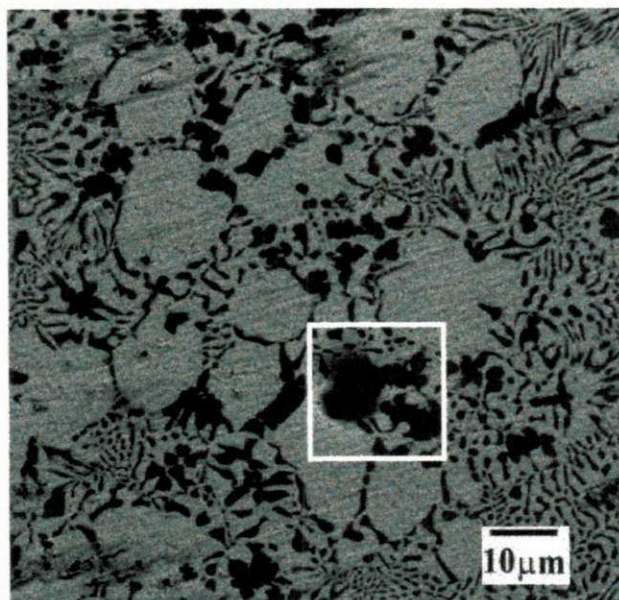


Figura 4.2 – Micrografia da liga matriz com respectiva análise pontual por EDS.

Para obtenção de fitas em condições de uso neste processo experimental várias tentativas foram empreendidas. Quando utilizou-se a liga I o cadinho de quartzo, usado para acondicionamento da liga, trincou antes que a temperatura de vazamento fosse alcançada. Tal fato pode ser atribuído ao elevado teor de Ti presente na liga (10% em peso) resultando em forte reação deste com o cadinho. Assim, essa liga foi descartada passando a ser utilizada a liga II. Na Tabela 4.1 é apresentado um resumo das tentativas feitas a partir dessa liga, onde são mostrados além do resultado de cada etapa, os principais parâmetros utilizados. É importante ressaltar que apenas em duas oportunidades foram obtidas fitas.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na obtenção das fitas e respectivos resultados.

TENTATIVAS	PARÂMETROS			RESULTADOS
	A	B	C	
1	0,20	90	-	Pó
2	0,20	70	920	Pó e fios
3	0,30	70	-	Pó
4	0,30	70	920	Pó
5	0,25	70	-	Pó
6	0,30	70	890	Pó
7	0,30	30	880	Fita (espessura 100 μm ; largura 3 mm)
8	0,30	60	860	Pó
9	0,30	45	-	Pó
10	0,20	50	970	Não houve vazamento *
11	0,35	40	910	Fita (espessura 100 μm ; largura 2 mm)

A = Distância cadinho/roda (mm); B = Velocidade da roda (Hz); C = Temperatura de vazamento ($^{\circ}\text{C}$).

- \Rightarrow Pirômetro ótico do equipamento não registrou a temperatura de vazamento.

* \Rightarrow Usou-se nesta tentativa uma liga Cu-30%Ag-1%Ti.

A fita, com espessura de aproximadamente 100 μm e largura de 3 mm, obtida na 7^a tentativa, foi caracterizada microestruturalmente por MEV e RX. A microestrutura apresentou-se bastante refinada, Figura 4.3, o que já era esperado devido ao processo de fabricação utilizado, Rabinkin (1989). Na Figura 4.4 são mostradas imagens transversais da fita nas quais se nota um aspecto não uniforme da superfície oposta àquela de contato com a roda de cobre.

Pela análise do espectro de RX, conclui-se que não há sinais de estrutura amorfa, como pode-se observar na configuração das curvas apresentadas no difratograma obtido. Ainda com relação à análise do espectro de RX nota-se uma grande semelhança entre os picos da liga bruta de fusão e aqueles da fita solidificada rapidamente, tanto no lado de contato com a roda

quanto seu lado oposto. A Figura 4.5 apresenta uma foto das fitas SR e a Figura 4.6 o difratograma.

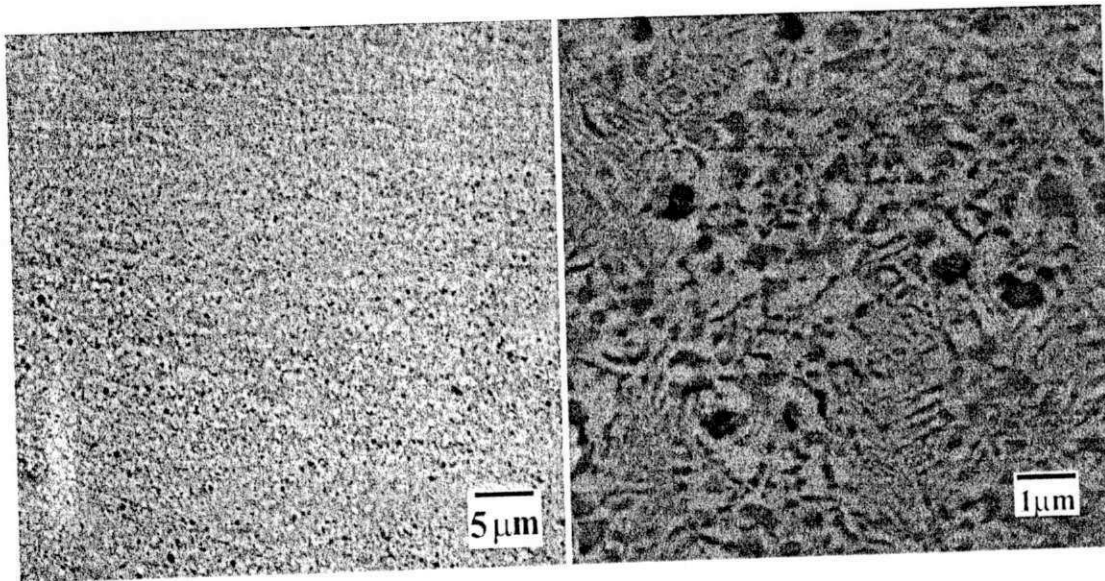


Figura 4.3 – Microestruturas da fita obtida por SR.

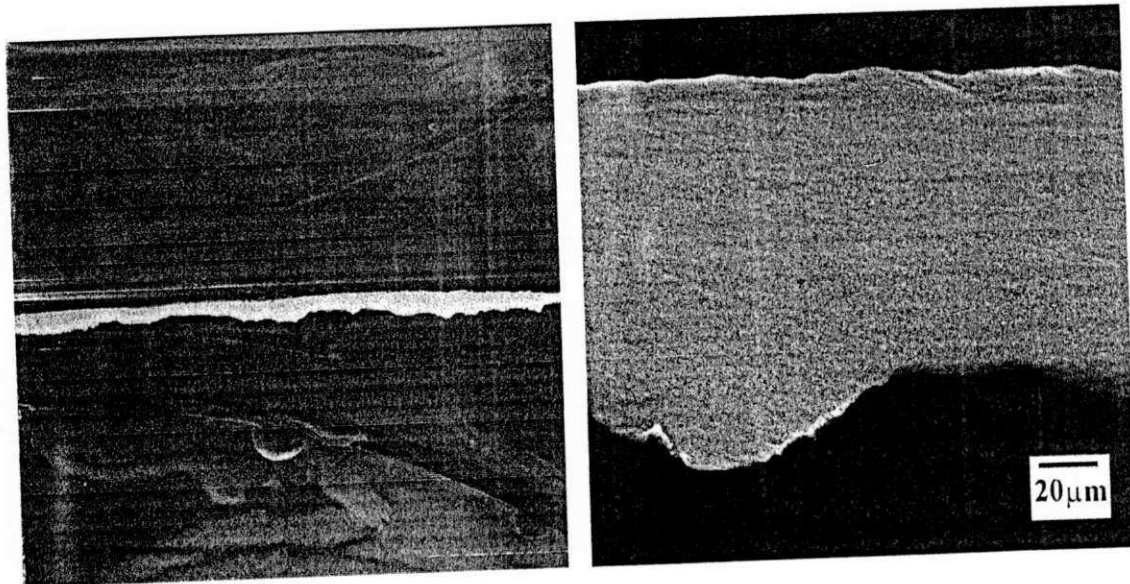


Figura 4.4 – Imagens transversais da fita.

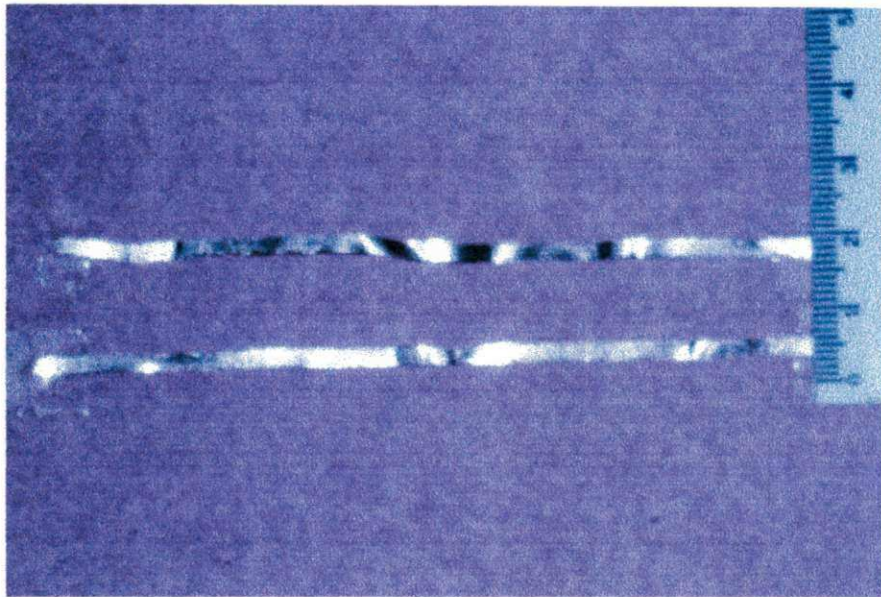


Figura 4.5 – Fita Ag-Cu-Ti obtida por SR.

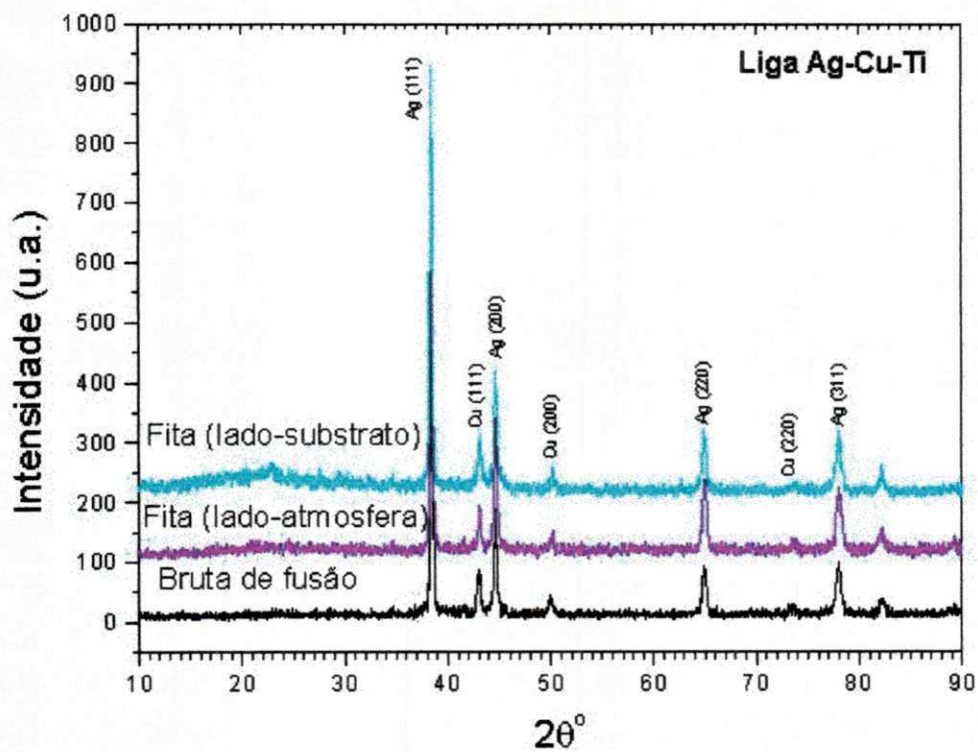


Figura 4.6 – Difratoograma de RX da liga II (bruta de fusão) e da fita obtida por SR.

4.2 – Brasagens

Foram brasadas quatro amostras para cada grau de acabamento das superfícies cerâmicas. Na Figura 4.7 pode-se observar uma das amostras obtidas, neste caso foram utilizadas cerâmicas como sinterizadas.

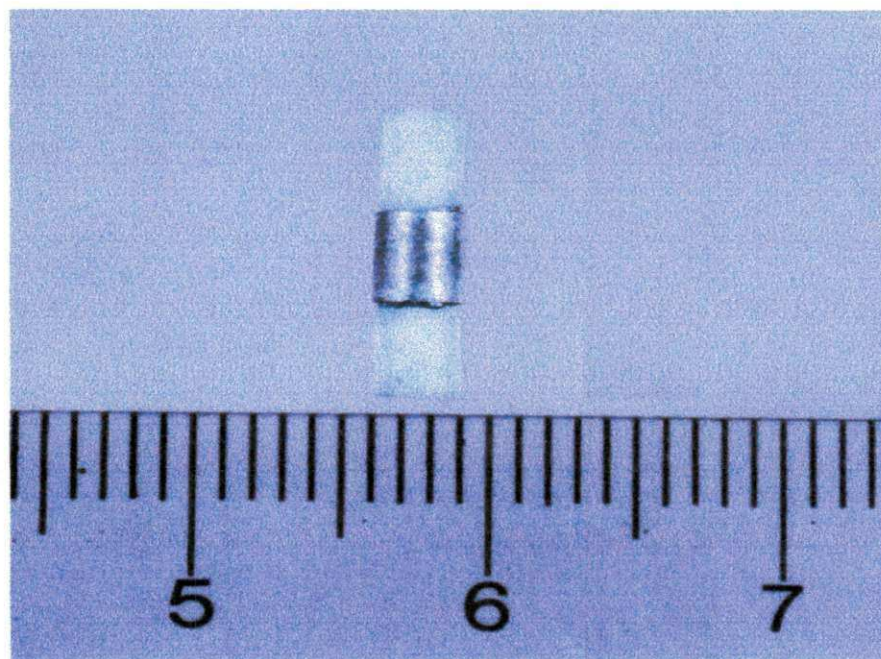


Figura 4.7 – Amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{kovar}$ obtida por brasagem.

4.2.1 – Brasagem das superfícies cerâmicas como sinterizadas

A Figura 4.8 apresenta uma imagem global, obtida por MEV, da amostra brasada tendo sido utilizadas cerâmicas sem acabamento, ou seja, superfícies como sinterizadas.

Uma análise mais precisa permite observar que foram obtidas duas juntas notadamente diferentes, sobretudo no aspecto físico. Enquanto a interface A mostrou-se bastante uniforme ao longo da união com um íntimo contato entre os materiais envolvidos, a interface B apresentou um desalinhamento entre as superfícies brasadas o que pode ser atribuído à não planicidade de um ou de ambos os materiais bases.

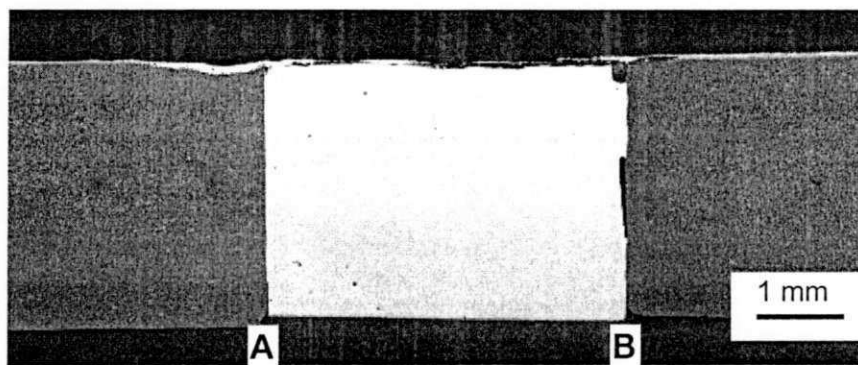


Figura 4.8 – Visão geral das juntas brasadas (superfícies cerâmicas como sinterizadas)

4.2.1.1 – Análise química pontual das interfaces A e B

A Figura 4.9 mostra a localização dos pontos onde foram feitas as análises químicas pontuais da interface A. Uma análise preliminar da figura mostra que houve uma boa ligação entre os materiais bases e o metal de adição. Os Resultados da avaliação quantitativa pontual encontram-se apresentados na Tabela 4.2.

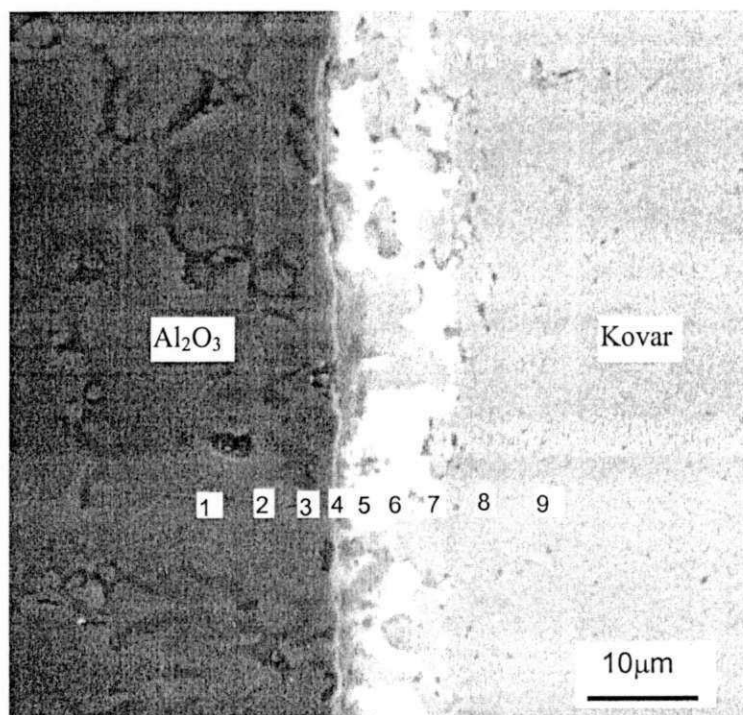


Figura 4.9 – Interface A com localização dos pontos onde foram realizadas as análises por EDS.

Tabela 4.2 – Concentração pontual dos elementos na interface das juntas obtidas a partir das amostras cerâmicas como sinterizadas.

Ponto/Distância da interface (μm)	Concentração de elementos (% at.)						
	Ag	Cu	Ti	Fe	Ni	Co	Al
1/-10	-	0,18	0,14	0,27	-	0,24	99,29
2/-5	0,23	-	0,05	0,45	0,41	-	99,01
3/-2	13,61	3,72	1,63	3,93	2,62	1,37	73,12
4/0	58,98	13,80	9,13	3,17	1,95	0,85	12,12
5/2	80,59	11,45	0,13	1,29	1,06	0,28	5,21
6/5	45,02	21,85	3,52	13,93	6,15	3,36	6,17
7/10	-	5,45	2,06	50,14	25,55	14,57	2,30
8/15	0,08	4,15	-	51,51	25,78	15,47	3,03
9/25	0,17	0,21	0,09	54,07	29,07	15,85	0,55

Na Figura 4.10 observa-se uma região da interface Al_2O_3 /fita/kovar com localização dos pontos onde foi realizada análise química por EDS, cujos resultados encontram-se distribuídos na Tabela 4.3. Nota-se, também na Figura 4.10, duas diferentes morfologias eutéticas, as quais podem ser caracterizadas como lamelar e fibrosa. O eutético lamelar é a forma característica do eutético binário Ag-Cu; a estrutura fibrosa pode ser atribuída à presença de impurezas ou até mesmo a adição do elemento Ti na liga. Uma comparação entre as figuras 4.1 e 4.10 permite observar nesta última uma estrutura eutética mais uniforme, o que pode ser atribuído ao processo de obtenção da fita.

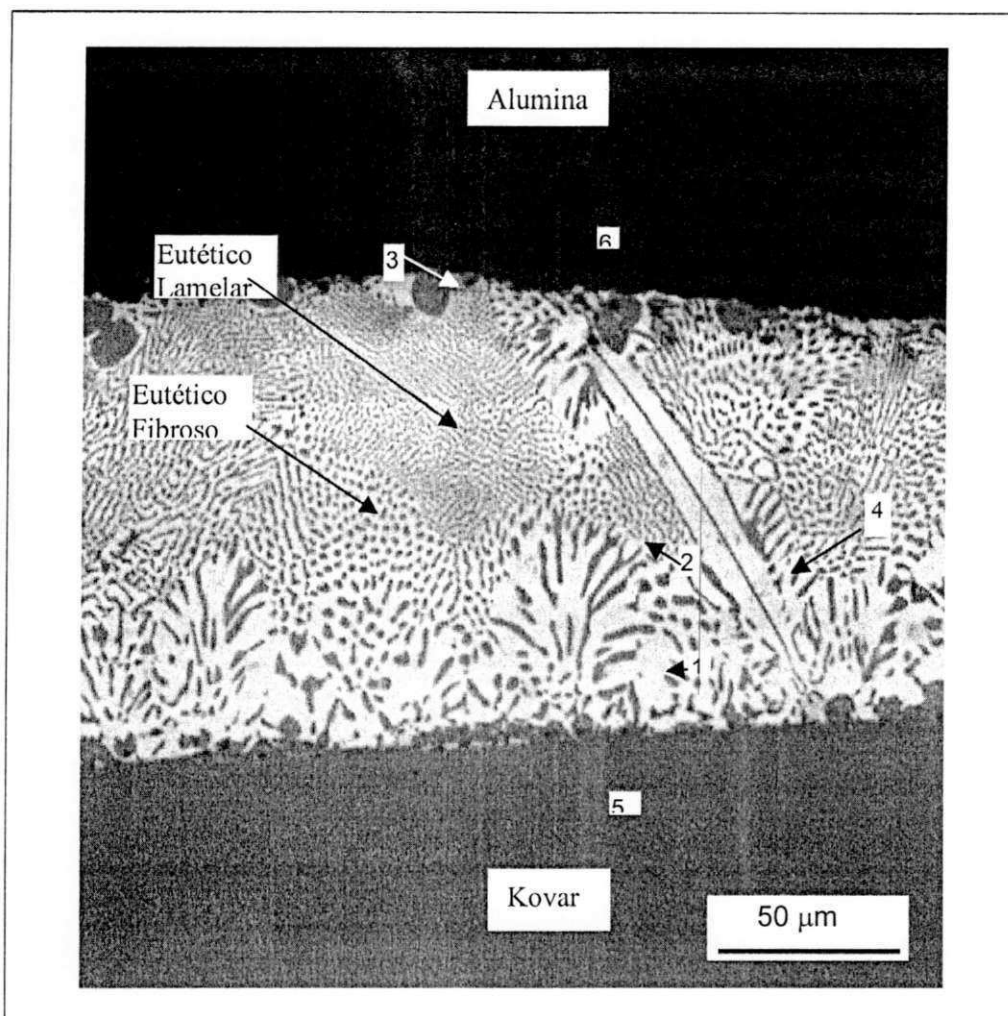


Figura 4.10 – Interface B com localização dos pontos para análise química.

Tabela 4.3 – Concentração pontual dos elementos ao longo da interface B da cerâmica como sinterizada.

Ponto	Concentração de elementos (% at.)						
	Ag	Cu	Ti	Fe	Ni	Co	Al
1	89,62	10,63	-	0,27	0,19	-	-
2	7,39	90,08	0,06	0,06	0,36	0,22	1,86
3	3,63	94,31	0,16	0,68	1,06	0,12	0,04
4	90,01	9,87	0,23	-	0,40	0,10	-
5	0,08	-	-	54,21	28,56	16,85	0,45
6	1,39	0,33	0,02	0,26	-	-	98,03

4.2.2 – Brasagem das superfícies cerâmicas lixadas

Na Figura 4.11 observa-se o aspecto geral da união obtida utilizando a cerâmica com superfícies lixadas. Nela estão localizados os pontos onde foram realizadas as análises químicas pontuais. Na Tabela 4.4 estão relacionados os pontos com as respectivas composições dos elementos avaliados.

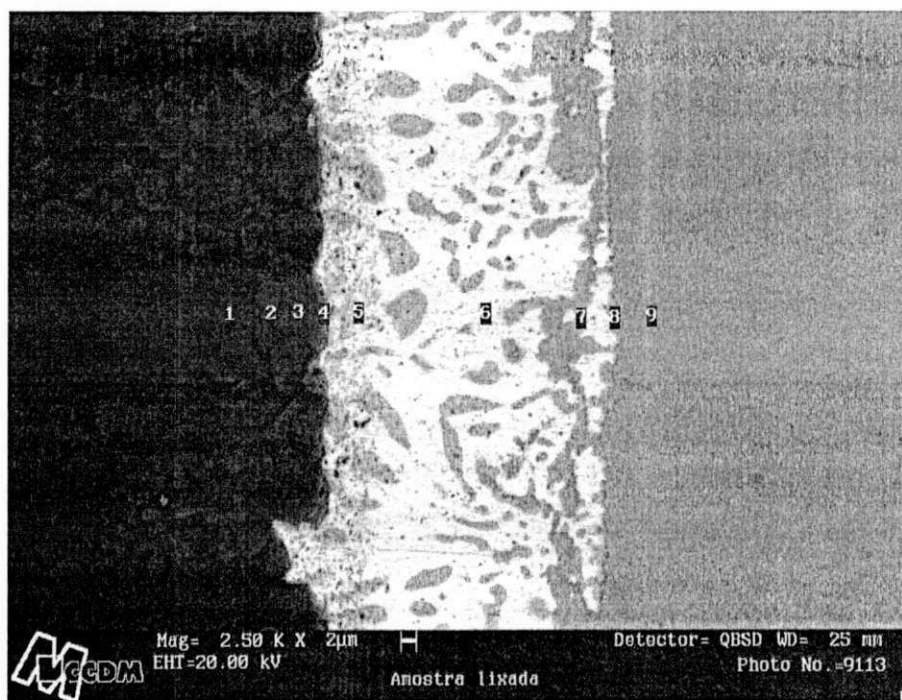


Figura 4.11 – Aspecto geral da interface das juntas brasadas utilizando superfícies cerâmicas lixadas.

Nota-se na interface Al_2O_3 /metal de adição da Figura 4.11 a existência de um poro que pode ser atribuído ao desgarramento de partículas de alumina durante a preparação da superfície para brasagem.

Tabela 4.4 – Concentração pontual dos elementos na interface das juntas obtidas a partir das amostras cerâmicas lixadas.

Ponto/Distância da interface (μm)	Concentração de elementos (% at.)						
	Ag	Cu	Ti	Fe	Ni	Co	Al
1/-10	-	-	-	-	-	-	93,76
2/-5	0,15	-	-	-	-	-	92,84
3/-2	0,31	0,04	-	-	-	-	92,27
4/0	12,19	3,10	2,09	0,63	0,25	0,10	74,99
5/2	6,86	84,70	0,26	0,26	0,48	-	3,22
6/5	88,88	5,86	0,67	0,42	-	0,15	0,20
7/10	0,96	4,01	35,94	12,18	34,05	7,56	1,00
8/15	33,92	43,28	9,19	5,39	1,28	1,03	1,22
9/25	-	-	0,09	65,53	19,62	10,64	0,50

4.2.3 – Brasagens das superfícies cerâmicas polidas

Semelhantemente às superfícies como sinterizadas e lixadas, as junções metal-cerâmica envolvendo a utilização de cerâmicas com superfícies polidas foram também investigadas com relação ao comportamento difusional dos elementos constituintes tanto dos materiais bases quanto aqueles do metal de adição utilizado. Na Figura 4.12 observa-se a micrografia da interface, obtida por MEV, bem como a localização dos pontos onde foram realizadas análises químicas, cujos resultados podem ser observados na Tabela 4.5. Nota-se também a existência de irregularidades na superfície cerâmica da interface, o que pode mais uma vez ser atribuído ao desprendimento de partículas de alumina durante a preparação da superfície.

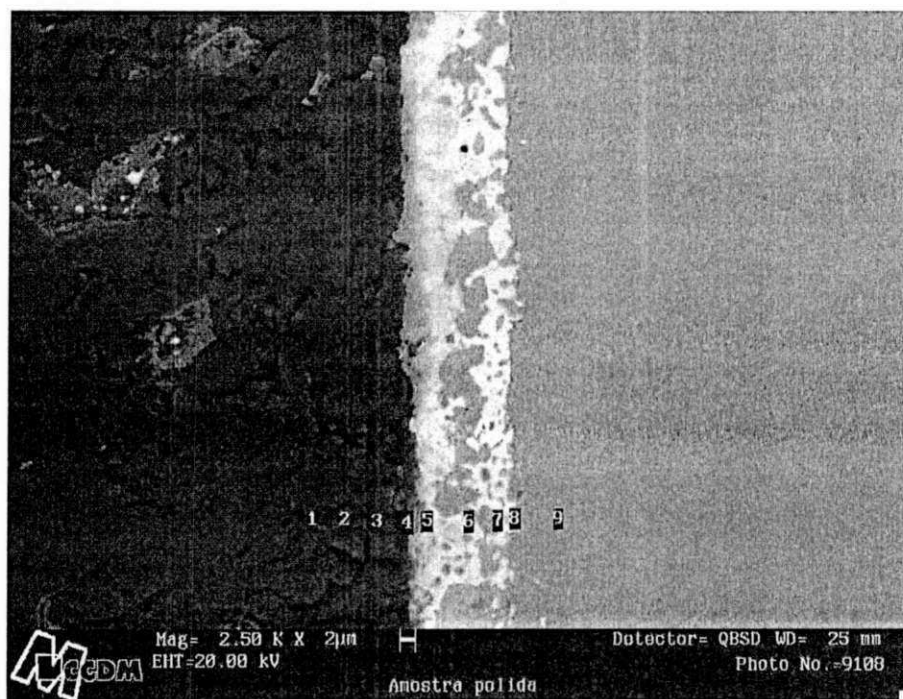


Figura 4.12 – Aspecto geral da interface das juntas brasadas utilizando superfícies cerâmicas polidas.

Tabela 4.5 – Concentração pontual dos elementos na interface das juntas obtidas a partir das amostras cerâmicas polidas.

Ponto/Distância da interface (µm)	Concentração de elementos (% at.)						
	Ag	Cu	Ti	Fe	Ni	Co	Al
1/-10	-	-	-	0,19	0,10	-	93,56
2/-5	0,22	0,12	-	-	-	-	94,57
3/-2	-	0,16	0,13	0,50	-	-	94,28
4/0	10,80	2,62	4,14	4,35	0,55	1,11	73,22
5/2	58,41	25,96	6,62	3,58	1,03	1,02	0,90
6/5	9,22	40,18	10,43	26,23	4,88	4,22	1,41
7/10	60,65	32,88	-	1,96	0,39	0,41	0,72
8/15	40,56	2,62	36,0	12,84	2,13	2,29	0,30
9/25	-	-	0,15	65,33	20,18	11,70	0,73

4.3 – Análise comparativa entre as superfícies utilizadas

De uma forma geral houve difusão simultânea dos elementos envolvidos, dos materiais bases em direção ao metal de adição e vice-versa, independente da superfície utilizada. Nas Figuras 4.13 a 4.15 são apresentados graficamente, em função da distância do ponto medido à interface, o comportamento difusional dos elementos constitucionais do metal de adição. Ali o ponto 0 μm do gráfico corresponde à interface Al_2O_3 /fita AgCuTi. A análise destas figuras mostra o deslocamento de Ti em direção à alumina, observando, nesse aspecto, que a maior concentração desse elemento deu-se na interface da superfície cerâmica como sinterizada. Altas concentrações de Ti foram detectadas em regiões próximas à interface fita AgCuTi/kovar, o que não era esperado devido à composição do kovar. Entretanto, pode-se atribuir tal ocorrência à presença de impurezas (oxigênio, por exemplo) nessa liga.

Em todas as interfaces analisadas notou-se, sob o ponto de vista microscópico, uma boa aderência da liga de adição com os materiais bases. Na interface Al_2O_3 /Fita Ag-Cu-Ti onde utilizou-se superfície cerâmica lixada, evidencia-se a formação de óxidos, provavelmente TiO.

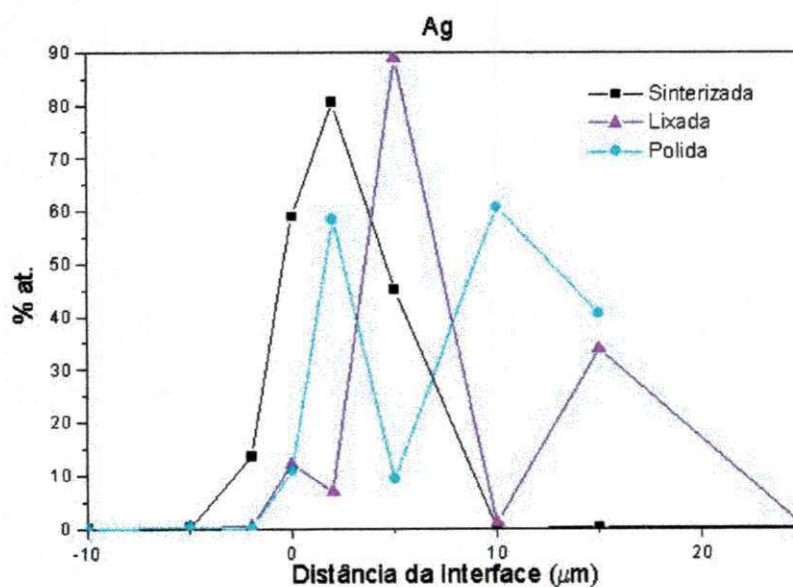


Figura 4.13 – Variação da concentração de Ag nas regiões analisadas das interfaces.

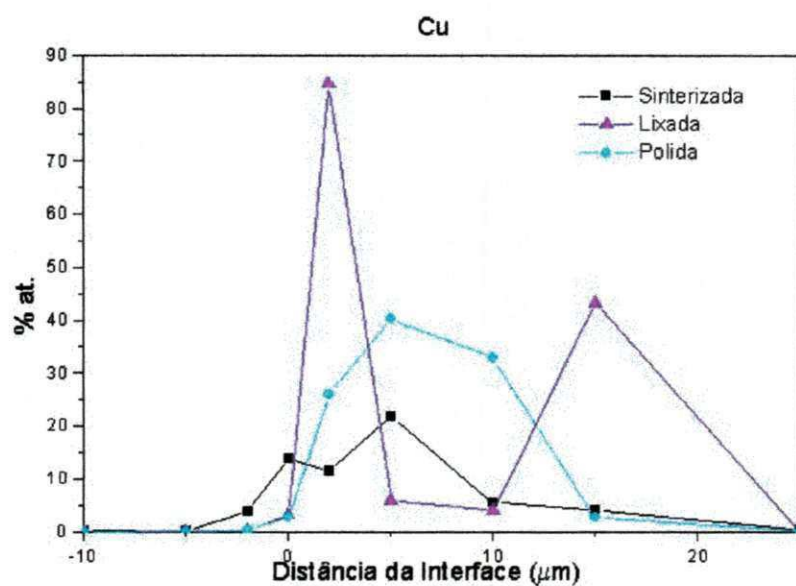


Figura 4.14 – Variação da concentração de Cu nas regiões analisadas das interfaces

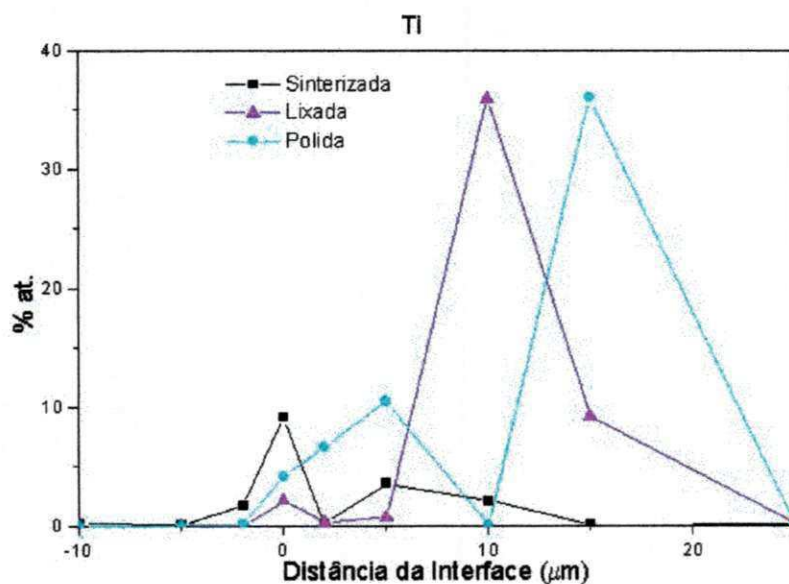


Figura 4.15 – Variação da concentração de Ti nas regiões analisadas da interface.

Segundo Mizuhara e Mally, 1985 o acabamento de superfícies cerâmicas utilizando-se pasta de diamante resulta em uniões pouco resistentes. A explicação provável é que poros provocados ainda durante a preparação da superfície mantenham resíduos da pasta de

diamante utilizada no polimento, essa por sua vez pode agir como elemento impeditivo à adesão do material de adição quando líquido, comprometendo a eficiência da junta.

Das amostras aqui utilizadas, aquelas com superfícies polidas apresentaram o pior resultado em termos quantitativos; das quatro amostras brasadas apenas uma delas teve as duas juntas (superior e inferior) efetivadas.

Nas interfaces obtidas não foram observados defeitos associados à falta de ligação entre materiais bases e de adição. Essa uniformidade pode ser atribuída à pressão exercida sobre as amostras e a qualidade da fita obtida por solidificação rápida. A Figura 4.17 mostra uma interface cerâmica polida/fita/metal onde pode-se observar a boa aparência da junta.

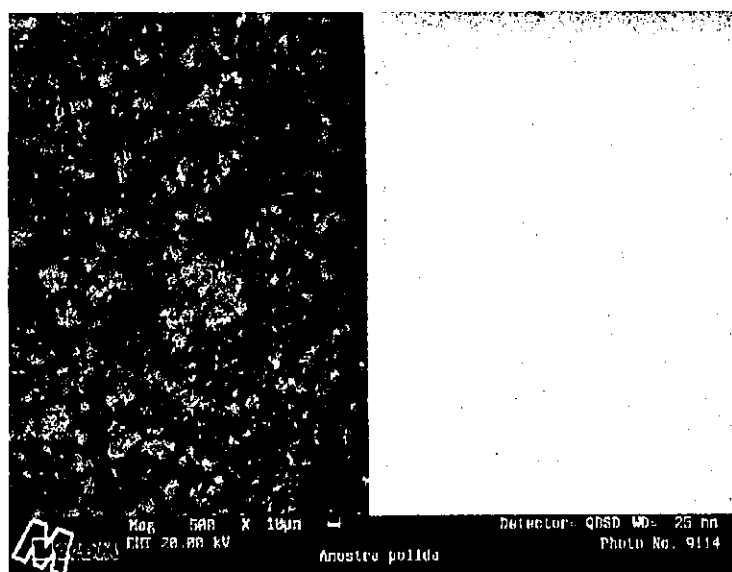


Figura 4.16 – Visão geral da interface Al₂O₃ polida/fita/metal.

4.4 – Comparativo entre fita convencional e a fita AgCuTi obtida por SR

A impossibilidade de realização de ensaios mecânicos não permitiu traçar parâmetros de resistência mecânica entre fitas convencionais e aquela utilizada neste trabalho. Entretanto, pequenas alterações de estruturas podem ser atribuídas ao processo de fabricação das fitas como se observa nas Figuras 4.17 e 4.18. A fita convencional, provavelmente obtida por laminação, apresenta uma microestrutura em forma de colunas de ambas as fases, tanto a fase

rica em Ag (fase clara) quanto a fase rica em Cu (fase escura), por outro lado na amostra brasada com fita obtida por solidificação rápida nota-se uma distribuição mais uniforme dessas fases sem crescimento preferencial, o que pode ser um bom indicativo de melhor resistência mecânica.

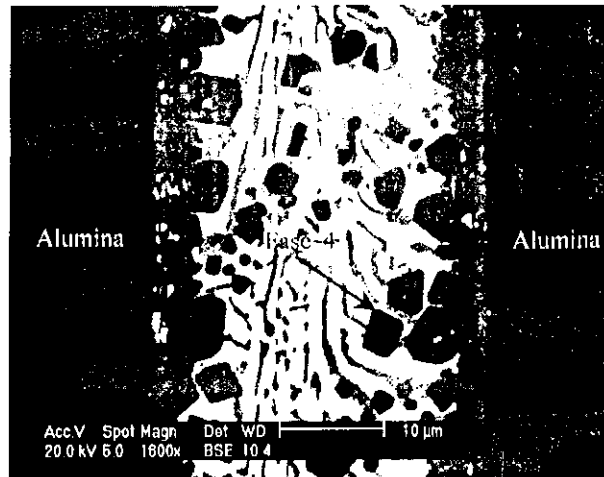


Figura 4.17 – União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ usando uma fita AgCuTi obtida convencionalmente (Nascimento, 1997).

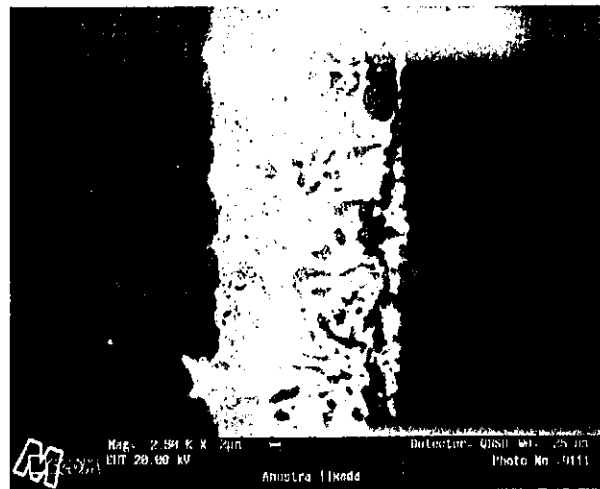


Figura 4.18 – União $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{kovar}$ usando fita AgCuTi obtida por solidificação rápida.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – Conclusões

- Ligas Ag-Cu-Ti com alta porcentagem de Ti podem comprometer a obtenção de fitas por processos de solidificação rápida, visto que, a maioria dos processos utiliza cadinho de quartzo (SiO_2) para fusão da liga.
- A fita Ag-Cu-Ti obtida por solidificação rápida apresentou espessura adequada para o processo de brasagem, porém, a pequena largura limitou o diâmetro das amostras utilizadas dificultando a realização dos ensaios mecânicos.
- Todas as juntas analisadas apresentaram camada de reação na interface Al_2O_3 /metal de adição independente do grau de acabamento da superfícies cerâmicas.
- As juntas utilizando superfícies cerâmicas polidas não foram totalmente efetivadas, isso evidencia que, um certo grau de rugosidade pode melhorar a ancoragem do metal de adição favorecendo sua aderência junto ao substrato cerâmico.

- As juntas apresentaram uniformidade em toda sua extensão com bom molhamento do substrato cerâmico pelo metal de adição utilizado, comprovando a eficiência do Ti como elemento ativo no processo de brasagem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{kovar}$.
- Pela boa qualidade das juntas brasadas, observada pelo estudo metalográfico, pressupõe-se que estas podem apresentar boas propriedades mecânicas.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar as propriedades mecânicas em função do nível de adesão da junção cerâmica/metal utilizando diferentes parâmetros de brasagem.
- Utilização de elementos de liga no metal de adição que proporcionem a obtenção de fitas completamente amorfas.
- Brasagem metal/cerâmica utilizando fitas Ag-Cu solidificadas rapidamente sobre superfícies cerâmicas metalizadas com elemento ativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR METALS – ASM. Metals Handbook, 9^a Ed. Vol. 4: Heat Treating, Furnace Atmospheres, Miami, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS – ASM. Metals Handbook. Binary Alloy Phase Diagrams, Miami, 1996.

AMERICAN WELDING SOCIETY – Welding Handbook, 8^a Ed. Vol. 2, Miami, 1991.

AMERICAN WELDING SOCIETY – Welding Handbook, 8^a Ed. Vol. 3, Miami, 1991.

ANANTHARAMAN, T.R., SURYANARAYANA, C. - Rapidly Solidified Metals – A Technological Overview. Trans Tech Publications, 1987.

BRANDI, S.D. – Brasagem Metal-Cerâmica: Revisão Teórica do Fenômeno de Molhamento e Espalhamento, XXI Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem, Anais, Caxias do Sul/RS, p.: 479-493, 1995.

CAHN, R.W., HANSEN, E.T. – Materials Science and Technology, vol. 9 – Glasses and Amorphous Materials, 1991

CAMPOS, W.R.C., et alli – Brasagem de Cerâmica a Metais Resistentes à Oxidação, XXI Encontro Nacional de Tecnologia de Soldagem, Anais, Caxias do Sul/RS, p.: 452-453, 1995.

CHIDAMBARAM, P.R., EDWARDS, G.R., OLSON, D.L. – A Thermodynamic Criterion to Predict Wettability at Metal-Alumina Interfaces. Metallurgical Transactions B, 23B, 1992

COUBIERE, M. – In Interfaces in New Materials. Elsevier Science Publishers Ltd, U.K. 1991.

DEV, S.C., MOHANTY, O. N. – Rapidly Solidified Low-Silver Brazing Filler Alloy Foils. Journal of Materials Science, 29 (1994).

DORN, L., KISING, M., MAUS, O. – Vacuum Brazing of Ceramics and Ceramics with Metals, Joining/Welding 2000 – International Institute of Welding, 1991.

DÖRRE, E., HÜBNER, H. – Alumina – Processing, Properties and Applications. Springer-Verlag, 1984.

DUHAJ, P., SEBO, P., SVEC, P., JANICKOVIC, D. – Development and Characterization of Ag-Cu-Ti Braze Prepared With Planar Flow Casting. Elsevier, 1999.

ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK, vol. 4 – Ceramics and Glasses – ASM International Handbook Committee, 1991.

FELL, P. – Active Metal Braze Alloys for Joining Metal to Ceramics, jan/1997. Disponível em: <<http://www.vbcgroup.com/vbc/proj1.htm>>. Acesso em 10/02/2002.

FERRANTE, M. – Estudo das Reações do Carbetto de Silício com Níquel e Ligas Níquel-Cromo, no Contexto da Junção Metal-Cerâmica, Revista Soldagem & Materiais, 4(3), 1992.

FERRANTE, M. – Seleção de Materiais – Ed. UFSCar, 1996

FLÓRIO FILHO, A.: Brasagem de Conjuntos Anéis Sincronizadores-Engrenagens. Dissertação de Mestrado, UFSCar, 1996.

GRANGE, P., DELMON, B. – Interfaces in New Materials. Elsevier Applied Science, 1991

GÜNTHERODT, H.J. – Introduction to Rapidly Solidified Materials. Rapidly Quenched Metal. Ed. by S. Steeb & H. Warlimont. Elsevier Science Publishers, 1985.

HAO, H., WANG, Y., JIN, Z., WANG, X. – Interfacial Morphologies Between Alumina and Silver-Copper-Titanium Alloy.

HARNER, L.L. – Selecting Controlled Expansion Alloys. Advanced Materials & Processes, out/1994.

JANICKOVIC, D., SEBO, P., DUHAJ, P., SVEC, P. - The Rapidly Quenched Ag-Cu-Ti Ribbons for Active Joining of Ceramics. Materials Science and Engineering A 304-306, 2001.

KAY, W.D. – Ten Reasons to Choose Brazing. Welding Journal, Miami, 79(9), 2000.

KIMINAMI, C.S. – Materiais e Processos Avançados – Metais Solidificados Rapidamente. Instituto Latino Americano de Tecnologia, 1991.

KLOMP, J.T. – In “Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials” ed. por DUFOUR, L.C. et al. - Kluwer Academic Publishers, 1989, p 375-392.

LANCASTER, J.F. – Metallurgy of Welding, 3^a ed. , 1980.

LJUNGBERG, L.Y. – Brazing of Ceramics to Metals. British Ceramic Transactions, vol. 100, nº 5, 2001.

LOMBELLO NETO, A. – Microestrutura e Resistência Mecânica de Junções de Nitreto de Silício/Ag-Cu-Ti Obtidas Através de Brasagem. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1994.

LUGSCHEIDER, E., BORETIUS, M., TILLMANN, W. – Joining of Ceramics, Elsevier Applied Science, 1991.

LYNCH, C.T. – Practical Handbook of Materials Science. CRC Press, 1989.

- MACHADO, I.G. – Soldagem e Técnicas Conexas: Processos, Porto Alegre/RS, 1996.
- MIZUHARA, H., MALLY, K. – Ceramic to Metal Joining with Active Brazing Filler Metal. *Welding Journal*, out/1985
- MIZUHARA, H., HUEBEL, E. – Joining Ceramic to Metal with Ductile Active Filler Metal. *Welding Journal*, out/1986.
- MOORHEAD, A. J., KEATING, H. – Direct Brazing of Ceramics for Advanced Heavy-Duty Diesels. *Welding Journal*, Miami, 65(10): p 17-32, 1986.
- MURR, L.E. – *Industrial Materials Science and Engineering*, Ed. Marcel-Dekker, Inc., 1984.
- MUSIKANT, S. – *What Every Engineer Should Know About Ceramics*, Marcel-Dekker, Inc, 1991.
- NASCIMENTO, R.M. – Uniões Al_2O_3/Al_2O_3 e $FeNiCo/Al_2O_3$ Produzidas por Brasagem com Metal Ativo. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1997.
- NASCIMENTO, R.M., MARTINELLI, A.E., KLEIN, A.N. – Caracterização de Ligas Sinterizadas de Baixo Coeficiente de Expansão Térmica, 1998.
- NASCIMENTO, R.M., MARTINELLI, A.E., BUSCHINELLI, A.J., KLEIN, A.N. – Brazing Al_2O_3 to Sintered Fe-Ni-Co Alloys. *Journal of Materials Science* (34), 1999.
- NICHOLAS, M.G., MORTIMER, D.A. – *Ceramic-Metal Joining for Structural Applications*. *Materials Science Technology*, vol. 1, set/1985.
- NICHOLAS, M.G.: in “*Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials*” ed. por DUFOUR, L.C. et al. - Kluwer Academic Publishers, 1989, p 393-417.
- NICHOLAS, M.G. – *Joining of Ceramics*. Chapman & Hall, 1990.
- NORMA AWS/ANSI A5.8-92.

OKAMOTO, T. – Interfacial Structure of Metal-Ceramics Joints. *ISIJ International*, 30 (12), 1990.

PAULASTO, M., KIVILAHTI, J. – Metallurgical Reactions Controlling the Brazing of Al_2O_3 with Ag-Cu-Ti Filler Alloys. *Journal of Materials Research*, vol 13 n°2, 1998.

PETZOW, G., EFFENBERG, G. – Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Data and Phase Diagrams. VHC, New York, 1988.

RABINKIN, A. – New Applications for Rapidly Solidified Brazing Foils, *Welding Journal*, 68 (10), Miami, out/1989.

RABINKIN, A., REINDIGER, F., MARTI, J. – Processing, Structure and Performance of RS “Classical” Silver-Base Brazing Alloys.

RABINKIN, A., LIEBERMANN, H. – Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures and Properties, and Applications. Ed. Marcel-Dekker, Inc. NY, 1993.

SCHWARTZ, M. – Brazing: For the Engineering Technologist, 1^a ed. Chapman & Hall, 1995.

SCOTT, M.H. – Brazing and Soldering Techniques, 1985.

SHEWARD, G. – High Temperature Brazing in Controlled Atmospheres, 1^a ed. Pergamon Press, 1985.

SZEWIECZEC, D., TYRLIK, J. – Designing the Brazed Joints properties with Applications of Amorphous Tapes as a Filler Metal. *Journal of Materials Processing Technology*, 53 (1995).

TRAVESSA, D.N. – Ligação por Difusão de Al_2O_3 ao Aço Inoxidável AISI 304. Tese de Doutorado, UFSCar 1998.

VILLARS, P., PRINCE, A., OKAMOTO, H. – Handbook of Ternary Alloy Phase Diagram, vol 3. ASM International, 1997.

WHITE, G.L., OAKLEY, P.J. – Industrial Ceramics – A Survey of Materials, Applications and Joining Processes, 1986.

YIN, T.P. – The Kinetics of Spreading, The Journal of Physical Chemistry, 73(7), 1969