

## PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE JUNTAS CERÂMICA-METAL OBTIDAS PELO PROCESSO $TiH_2$

*A.C.Bastos Jr.\*\* , J.R.Martinelli\* , P.R.Pascholati\*\* , J.Takahashi\*\* e A.Wulfhorst\**

\*INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
C.P.11049 - PINHEIROS - 05422-970 - S.PAULO - SP

\*\*INSTITUTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CIDADE UNIVERSITÁRIA ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA  
S.PAULO - SP

Junções do tipo cerâmica-metal foram realizadas em amostras de alumina-Kovar utilizando-se o processo do hidreto de titânio. As superfícies das partes cerâmicas a serem brasadas foram previamente recobertas com uma suspensão de pós de  $TiH_2$  em nitrocelulose. Uma lâmina da liga Cusil (28Cu - Ag) foi inserida entre as partes a serem brasadas e o conjunto foi colocado em vácuo à 780°C. Análises microestruturais utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura mostraram que além das fases características da solução sólida Ag/Cu, uma fase rica em Fe e Ti foi observada, o que indica a migração destes elementos para o interior da liga. Valores de resistência à tração variaram de 53 a 94 MPa. Todas as amostras apresentaram estanqueidade à vácuo.

### MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION OF CERAMIC - METAL JOINTS MADE BY THE $TiH_2$ PROCESS

Alumina - metal joints were made by previously painting the ceramic surfaces with  $TiH_2$ , adding a filler metal alloy followed by vacuum brazing. The microstructure of those joints were analyzed by electron microscopy techniques indicating the presence of a Cu-rich phase, Ag-rich phase and Ti/Fe-rich phase. Mechanical properties were determined by tensile tests as a function of ceramic surfaces finishing. Vacuum leaking tests showed that the interfaces constitute a good vacuum seal.

#### 1. INTRODUÇÃO

A união de materiais com propriedades físico-químicas substancialmente distintas tem sido amplamente investigada utilizando-se diferentes métodos. Estes estudos são impulsionados principalmente pela necessidade tecnológica de se desenvolver dispositivos com desempenho otimizado. Além disso, formas complexas podem ser obtidas se a resistência mecânica das juntas for suficientemente elevada, proporcionando um método econômico de fabricação de materiais cerâmicos. Uma grande variedade de materiais tem sido estudada incluindo juntas metal-cerâmica, cerâmica-cerâmica, cerâmica-compósito e metal-compósito, sem levar em conta materiais poliméricos unidos a cerâmicas ou metais.

Desta forma, motores diesel constituídos basicamente por partes metálicas, poderiam ter sua eficiência aumentada se fosse possível trabalhar a temperaturas mais elevadas. Componentes cerâmicos podem substituir partes metálicas, mas não por completo, sendo necessária sua união com componentes metálicos para o funcionamento dos sistemas.

A união entre metais e cerâmicas é dificultada pelas diferenças em propriedades, e pelo comportamento termo-mecânico distinto destes materiais. Consideram-se aspectos fundamentais as diferenças dos coeficientes de dilatação térmica, pontos de fusão, inércia química e comportamento mecânico. Para superar estas dificuldades, muitas vezes são utilizados materiais intermediários (metais de adição) que acomodam tensões térmicas e mecânicas, induzem reações químicas e melhoram a molhabilidade dos metais na fase líquida em relação às superfícies cerâmicas.

Os métodos mais convencionais para unir peças metálicas à cerâmicas são [1]: junção mecânica, junção por difusão (ou união no estado sólido usando prensagem a quente), fusão e

brasagem. Os processos de brasagem, talvez os mais utilizados comercialmente, podem ser precedidos de uma metalização da superfície cerâmica (processo Mo-Mn) [2] seguido de brasagem utilizando-se um metal de adição na interface cerâmica-metal, ou ainda brasagem direta utilizando ligas metálicas intermediárias contendo elementos ativos (Ti, Zr, Nb) [3].

Outro processo comum é o de ativação com  $TiH_2$ , no qual o hidreto é aplicado como pó antes da brasagem à vácuo e dissociado entre 350 - 550 °C, formando um filme de Ti com características adequadas à molhabilidade de ligas metálicas no estado líquido. Em algumas experiências, o hidreto é utilizado no preenchimento do espaço capilar da interface cerâmica-metal ao invés de somente recobrir a superfície cerâmica e portanto sua dissociação produz uma estrutura de partículas de titânio dispersas entre o metal e a cerâmica, com baixo ângulo de molhabilidade, que dissolvem-se num líquido para formar uma brasagem de metal ativo *in situ* [4].

As juntas cerâmica/metal tem sido investigadas em nosso laboratório com o intuito final de se fabricar componentes do acelerador Microtron em construção no IFUSP, em particular, o canhão eletrônico onde as áreas de brasagem são extensas. Não obstante, os conhecimentos adquiridos poderão ser aproveitados em diversas áreas de aplicação. Em testes preliminares foram efetuadas experiências de brasagem cerâmica-metal utilizando-se ligas de Ag-Cu-Ti, por exemplo a liga Cusil ABA<sup>1</sup>, de grande aplicação comercial. No caso específico de nossa aplicação, observou-se escorrimto desta liga na maioria das peças brasadas, atingindo regiões indesejáveis. Além disso, observou-se ausência de estanqueidade sob vácuo e limites inferiores de resistência à ruptura nos ensaios de tração, caso este também observado utilizando-se a liga TiCusil. Este resultado fez com que o processo de brasagem utilizando o  $TiH_2$  fosse adotado, visto que experiências anteriores apresentaram resultados promissores [4]. Além disso, há o inconveniente de importação destas ligas ativas, ao passo que a pasta de  $TiH_2$  pode ser facilmente obtida.

Neste trabalho são descritos procedimentos de brasagem de peças de alumina com ligas Kovar<sup>2</sup> utilizando-se o processo de  $TiH_2$ . Resultados de estanqueidade à vácuo, testes de tração e análises microestruturais da interface cerâmica-metal são apresentados.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de alumina<sup>3</sup> (96%) foram brasadas em chapas de Kovar (29Ni - 17Co - Fe) através do processo de  $TiH_2$ , utilizando a liga comercial Cusil (28Cu - Ag) como material de adição. Inicialmente a superfície cerâmica é recoberta com uma camada de hidreto de titânio, realizando-se a seguir a montagem do componente cerâmico com a placa metálica, intercalando-se o metal de adição. O conjunto é então submetido a um tratamento térmico à vácuo de  $10^{-6}$  torr para execução da brasagem. Os tempos de brasagem variaram de 28 a 50 min., mantendo-se a temperatura em 780°C.

Para as análises microestruturais, as amostras foram seccionadas (V. Fig 1) utilizando-se um disco com baixa concentração de diamante e em baixa velocidade, sendo então embutidas em resina. A seguir, as amostras foram polidas utilizando-se seqüencialmente lixas d'água 180, 280, 320, 400, 600 e pastas de diamante com granulometria 15, 6, 3 e 1  $\mu m$ . As superfícies das amostras foram sistematicamente observadas com auxílio de microscópio ótico com aumento de 100 vezes para se determinar a seqüência de polimento.

As características microestruturais foram observadas utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises por energia dispersiva (EDS). Em algumas regiões das amostras foram efetuados mapeamentos dos elementos químicos presentes através da análise por energia dispersiva de Raios-X emitidos por cada elemento de interesse (dot-mapping) e verificando-se a distribuição qualitativa e quantitativa aproximada.

Corpos de prova para ensaio de tração constituídos de duas interfaces cerâmica-metal foram confeccionados pelo mesmo processo de brasagem descrito acima. Os corpos de prova foram brasados numa mesma queima e portanto sob condições idênticas de tempo (19 min) e temperatura

<sup>1</sup> Cusil ABA é marca registrada da Wesgon, GTE Corp.

<sup>2</sup> Kovar é marca registrada da Westinghouse Corp. para a liga FeNiCo.

<sup>3</sup> Fornecidas pela NGK do Brasil.

(780 °C). A variável que diferenciou os corpos foi o acabamento superficial da peça cerâmica. Em alguns corpos de prova a superfície não foi modificada, permanecendo a mesma após a sinterização. Noutros, a superfície foi polida seqüencialmente com pastas de diamante com granulometria de 15, 9, 6, 3 e 1 µm.

No ensaio de tração foi utilizada uma máquina Instron modelo 1125, com velocidade selecionada em 0,2 mm/min, caracterizando o ensaio como absolutamente estático. No teste de estanqueidade sob vácuo foi utilizado um espectrômetro de hélio Veeco modelo M512 ajustado para sensibilidade de  $3 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/s, submetendo a parte interior do corpo de prova à vácuo de  $10^{-5}$  Torr e expondo a parte externa a um jato de hélio durante 1 min [5].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de estanqueidade apresentaram bons resultados, não havendo detecção de vazamentos nas condições da norma aplicada [5].

Nos ensaios de tração, observou-se que a ruptura ocorreu parcialmente na solda e em parte no material cerâmico. Corpos de prova com superfícies cerâmicas previamente polidas apresentaram resistência à tração de 53 a 59 MPa. Corpos de prova com superfícies cerâmicas sem polimento apresentaram resistência à tração de 73 a 94 MPa. Estes valores são superiores aos apresentados por juntas obtidas pelo processo Moly-Manganes (69 MPa) e o processo de brasagem com liga metálica com metal ativo (66 MPa) [3]. No estágio atual de nossas pesquisas estão sendo preparados vários corpos de prova para estabelecermos uma relação direta entre resistência a tração e acabamento superficial e a origem dos valores de resistência mecânica observados.

A Figura 2 apresenta a microestrutura de uma região da interface alumina (canto inferior direito) / liga Cusil / liga Kovar (canto superior esquerdo). A análise de Ti por EDS mostra que este elemento está distribuído através do metal de adição com maiores concentrações na faixa mais escura interna, que separa regiões com características microestruturais diferenciadas. Além disso, a concentração de Ti próxima à superfície cerâmica onde TiH<sub>2</sub> foi depositado originalmente é também elevada. O metal de adição possui regiões ricas em cobre (fase β) e em prata (fase α). Na região mais próxima à liga Kovar observa-se uma microestrutura típica da solução sólida eutética Ag e Cu, tendo como fase contínua tipo α e estrutura lamelar do tipo fase β. Na região mais próxima da alumina observa-se que esta estrutura lamelar é diferente, reduzindo-se também a distribuição da fase α. As diferenças microestruturais observadas na liga de adição podem ser atribuídas às diferentes taxas de resfriamento ocasionadas pelo posicionamento em relação ao componente metálico (liga Kovar) e ao cerâmico (alumina). A espessura do metal de adição é de 83 µm. A espessura da zona de ligação entre a cerâmica e o metal de adição é de 750 nm.

A Figura 3 apresenta a microestrutura da liga de adição próxima ao componente cerâmico e o mapeamento do elemento Ti. A região escura no canto inferior direito é alumina. Observa-se uma região com tonalidade cinza que separa a liga metálica do componente cerâmico. Esta região apresenta concentrações relativamente elevadas do elemento Ti, originado da pintura inicial de TiH<sub>2</sub>. Acredita-se que durante a brasagem tenha havido uma reação química da superfície da alumina com Ti. Além disso observa-se no interior da liga de adição novamente uma região mais escura, também apresentando concentrações relativamente elevadas de Ti.

A Figura 4 apresenta a microestrutura do metal de adição próximo à liga Kovar (canto inferior direito), e o mapeamento dos elementos Ti e Fe obtidos por energia dispersiva de Raios-X. Observa-se que na região mais escura no interior do metal de adição, a qual separa regiões com características microestruturais diferenciadas quanto à distribuição lamelar, a concentração do elemento ferro é relativamente superior comparada com as demais regiões do metal de adição. O mesmo pode-se afirmar para o elemento Ti. A Figura 5 apresenta o espectro de energia dispersiva de Raios-X focalizando-se o feixe eletrônico nesta região. Os elementos Ti e Fe são distintamente detectados como elementos majoritários. Observa-se ainda a presença dos elementos Co e Ni em baixas concentrações.

O elemento Fe originado da liga Kovar e Ti originado da tinta TiH<sub>2</sub> precipitam durante o resfriamento formando uma fase intermetálica no interior da liga Cusil. É provável que esta seja a

fase  $\xi$  de acordo com o diagrama de fase Fe-Ti, mas para confirmação deste resultado são necessárias medidas quantitativas.

A Figura 6a mostra a microestrutura da interface cerâmica/metal após o ensaio de tração realizado numa amostra sem polimento prévio. No lado esquerdo da Figura observa-se a liga Kovar unida à liga Cusil. À direita observa-se parte remanescente do componente cerâmico que rompeu durante o ensaio. Nota-se que não houve alteração microestrutural da liga de adição e que a região rica em Ti-Fe não comprometeu na propagação catastrófica de trincas. Observa-se ainda uma região mais escura na interface cerâmica/liga de adição aparentando ser um deslocamento da região. O mapa de Raios-X característico do elemento Ti, mostra que há nesta região uma concentração deste elemento relativamente superior em comparação as demais regiões (V. Fig. 6b).

Na Figura 7 observa-se a interface cerâmica (à esquerda) / liga Cusil (à direita) na mesma amostra. Observa-se a irregularidade da interface, característica de superfícies não polidas. Uma região correspondente à pintura de Ti acompanha este contorno.

A Figura 8 mostra que na amostra com superfície cerâmica previamente polida, houve arrancamento da liga Cusil em algumas regiões, o que pode ter ocasionado um valor inferior de tensão de ruptura. Observa-se também que a região rica em Ti-Fe nada comprometeu neste caso.

#### **4. CONCLUSÕES**

Juntas cerâmica-metal do tipo alumina/liga Kovar foram confeccionadas utilizando o processo  $TiH_2$ . Análises microestruturais mostraram que além das fases características da solução sólida Ag/Cu da liga eutética utilizada como metal de adição, uma fase rica em Fe e Ti foi observada e que divide duas regiões com características microestruturais distintas em relação à distribuição da fase  $\beta$ . A fase com altas concentrações de Fe e Ti provavelmente é o resultado da precipitação de uma fase intermetálica e indica que houve difusão destes elementos durante o processo de brasagem.

A microestrutura da interface liga de adição/ cerâmica apresenta uma região característica com concentrações elevadas de Ti, indicando uma provável reação química deste elemento com a superfície cerâmica.

Os valores de resistência à tração obtidos neste trabalho são comparáveis aos obtidos com outros processos de brasagem de juntas cerâmica/metal. A presença da fase rica em Fe e Ti não compromete a integridade da interface durante os ensaios de tração.

#### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. M.G. Nicholas & D.A. Mortimer, *Materials Science and Technology* **1**, 657 (1985).
2. A.J.Chick & L.J.Speck, *U.S.Pat.* #2,708,787.
- 3.H. Mizuhara & K.Mally, *Welding J.* 27 (Oct. 1985).
4. L.A.B.Tessarotto & J.Takahashi, "Desenvolvimento da Solda Cerâmica Metal no IEAv", *Nota Técnica IEAv* 01/87 (Fev.1987).
5. Norma ASTM F19 - 64, Part. 43.

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos à FAPESP pela concessão de duas bolsas de iniciação científica, à COPESP que possibilitou o uso do MEV-EDS, ao Sr. Edval Gonçalves de Araujo que nos auxiliou na operação do MEV-EDS e ao CNPq pela concessão de uma bolsa pesquisa para o Dr. P.R.Pascholati.

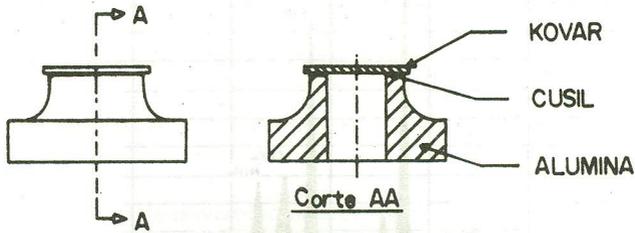


Figura 1. Representação esquemática do formato da amostra cerâmica/metal.

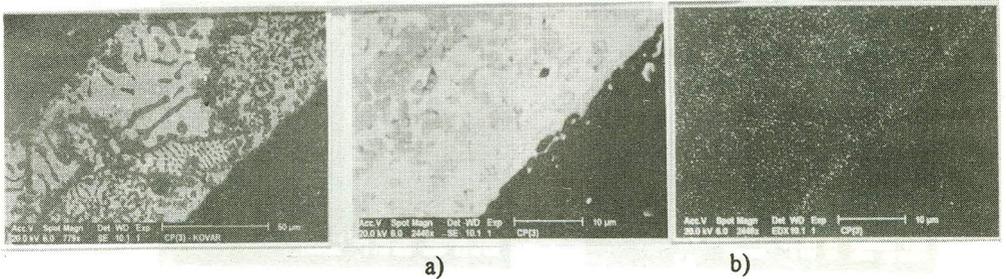


Figura 2. Micrografia da região da interface alumina/liga Cusil/liga Kovar observada por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 3. a) Micrografia da região da interface cerâmica/liga Cusil; b) Imagem de Raios-X do Ti obtido por EDS.

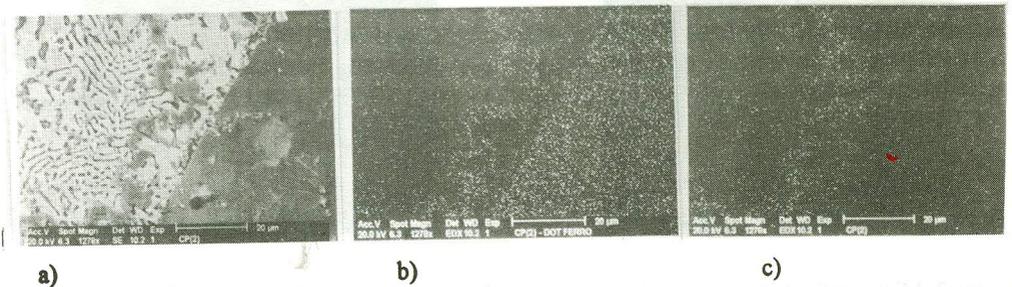


Figura 4. a) Micrografia da região da interface liga Kovar/liga Cusil; b) Imagem de Raios-X do Fe obtida por EDS; c) Imagem de Raios-X do Ti.

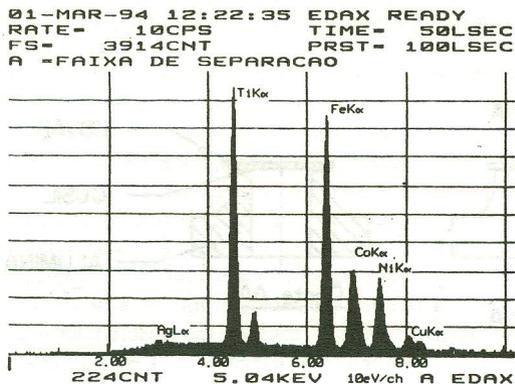
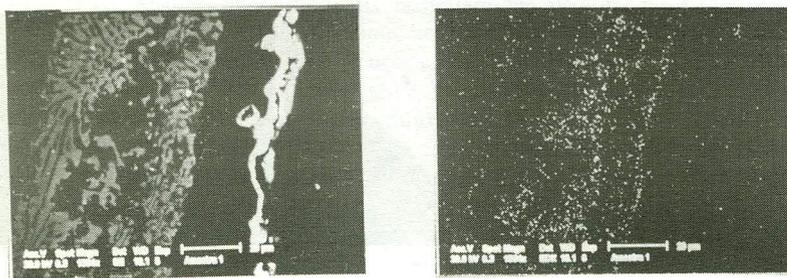


Figura 5. Espectro de energia dispersiva de Raios-X da região com concentrações elevadas de Ti e Fe.



a)

b)

Figura 6. a) Micrografia da região da interface liga Kovar/liga Cusil/alumina após ensaio de tração; b) Imagem de Raios-X do Ti nesta região.

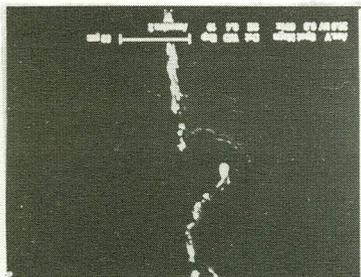


Figura 7. Micrografia da região da interface alumina/liga Cusil após ensaio de tração.

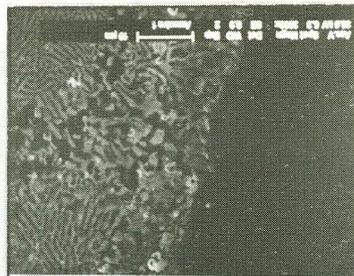


Figura 8. Micrografia da região liga Cusil/alumina mostrando arrancamento do metal de adição.