

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DE INTERFACES PARA APLICAÇÕES EM ULTRA-
ALTO VÁCUO ATRAVÉS DE BRASAGEM DISSIMILAR ENTRE NITRETO DE
BORO HEXAGONAL (h-BN), A LIGA DE ADIÇÃO Ag-Cu-Ti E O Mo
METÁLICO**

Marcio José Cuccolo Rosales

São Carlos-SP
2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DE INTERFACES PARA APLICAÇÕES EM ULTRA-
ALTO VÁCUO ATRAVÉS DE BRASAGEM DISSIMILAR ENTRE NITRETO DE
BORO HEXAGONAL (h-BN), A LIGA DE ADIÇÃO Ag-Cu-Ti E O Mo
METÁLICO**

Marcio José Cuccolo Rosales

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Coorientador: Dr. Osmar Roberto Bagnato

São Carlos-SP
2020

DEDICATÓRIA

Para Antônio e Helena.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais com ênfase em materiais metálicos pela Universidade Federal de São Carlos (2007).

Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais com ênfase em desenvolvimento tecnológico da Universidade Federal de São Carlos (2009).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Marcio José Cuccolo Rosales, realizada em 14/08/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente (UFSCar)

Prof. Dr. José Vitorio Emiliano (NUS)

Prof. Dr. Ronaldo Pinheiro da Rocha Paranhos (UENF)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

À minha família, que é meu porto seguro e me apoiou ao longo de todos os projetos e desafios que assumi durante esta jornada. Em especial, à minha mãe, *in memoriam*, que continua me ensinando a lutar por aquilo que é mais sagrado.

A Deus, por acreditar que podemos alcançar a versão da nossa mais alta possibilidade futura.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, por todo o conhecimento e experiência, apoio e disponibilidade com que pude sempre contar ao longo da realização da presente tese.

Agradeço aos membros das bancas de qualificação e defesa, Professores Osmar Roberto Bagnato, Pedro Augusto de Paula Nascente, José Eduardo Spinelli, Nelson Guedes de Alcântara, Piter Gargarella, José Vitório Emiliano e Ronaldo Pinheiro da Rocha Paranhos pela disposição e enriquecimento da tese. Especialmente ao meu coorientador Prof. Osmar Roberto Bagnato agradeço por ceder os laboratórios do LNLS para condução do trabalho.

Ao Prof. Vicente Afonso Ventrella do Depto de Eng. Mecânica da Unesp Ilha Solteira, pela confiança e disponibilizar o equipamento para análise das amostras (FIB).

À UFSCar, DEMa e, especialmente ao PPG-CEM, pelo suporte para a realização deste doutorado. E, à FAPESP, PIPE Fase 1 No. 2013/50271-0 e PIPE Fase 2 No. 2016/50228-0 que me incentivou e acreditou no meu desenvolvimento com suporte financeiro para o trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos meus amigos, pela amizade, paciência e companhia.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a brasagem a vácuo na formação da interface dos sistemas h-BN/Mo para construção do BPM (*Beam Position Monitor*) do feixe de radiação síncrotron. O h-BN possui baixa molhabilidade superficial e difícil soldabilidade. Os materiais utilizados para compor a junta metal-cerâmica foram Fe-Ni-Co, devido ao baixo coeficiente de expansão térmico, molibdênio metálico (Mo) e o h-BN, em razão de suas excelentes propriedades dielétricas. A formação da interface de brasagem depende da molhabilidade superficial do h-BN pela liga de brasagem Ag-Cu-4,5-Ti. A brasagem foi realizada em 865 °C, atmosfera de alto vácuo (10^{-5} mbar), com tempo de patamar de 5 min. Foi realizada simulação computacional por elementos finitos para avaliar tensões térmicas na junta brasada. A caracterização microestrutural das interfaces de brasagem foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Feixe de Íons Localizados (FIB). Os ensaios de estanqueidade do BPM brasado foram conduzidos para determinar sua a estanqueidade das peças e sua aplicação em ultra-alto vácuo. Os resultados de simulação apontaram a existência de pontos críticos na junta brasada em função da geometria do BPM, com a formação de tensões residuais de compressão, originadas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais. A caracterização microestrutural demonstrou a formação de uma junta contínua e sem defeitos, com formação de novas fases e compostos complexos. A liga de brasagem promoveu a reação entre o metal ativo e o h-BN, formando novas fases na interface, além de estruturas eutetóides no interior da liga remanescente. Verificou-se a formação de compostos TiN e TiB₂ em camada adjacente ao h-BN. As propriedades do componente brasado indicaram estanqueidade de 3×10^{-10} mbar para operar em ultra-alto vácuo e fratura frágil no material cerâmico, o que evidencia que a resistência mecânica da junta brasada foi superior ao material base.

Palavras-chave: Brasagem; Molhabilidade Superficial; Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN)

ABSTRACT

INTERFACE CHARACTERIZATION FOR ULTRA-HIGH VACUUM APPLICATION USING DISSIMILAR BRAZING BETWEEN HEXAGONAL BORON NITRIDE (h-BN), Ag-Cu-Ti FILLER AND METALLIC Mo

This work aimed to evaluate the vacuum brazing of h-BN/Mo systems for fabrication of the BPM (Beam Position Monitor) in synchrotron radiation beam. The h-BN has low surface wettability and is difficult to weld. The materials used to compose the metal-ceramic joint were Fe-Ni-Co, due to its low coefficient of thermal expansion, metallic molybdenum (Mo) and h-BN, due to its excellent dielectric properties. The formation of the brazing interface depends on the surface wettability of h-BN by the Ag-Cu-4,5-Ti brazing alloy. Brazing was performed at 865 °C, high vacuum atmosphere (10^{-5} mbar), with a holding time of 5 min. Computational finite element simulation was performed to evaluate thermal stresses in the brazed joint. The microstructural characterization of the brazing interfaces was performed using scanning electron microscopy (SEM) and Localized Ion Beam (FIB). The tightness tests of the brazed BPM were carried out to determine the tightness of the pieces and their application in ultra-high vacuum. The simulation results showed the existence of critical points in the brazed joint due to the BPM geometry, with the formation of residual compressive stresses, originated by the difference between the thermal expansion coefficients of the materials. The microstructural characterization demonstrated the formation of a continuous joint without defects, with formation of new phases and complex compounds. The brazing alloy promoted the reaction between the active metal and the h-BN, forming new phases at the interface, in addition to eutectoid structures inside the remaining alloy. The formation of TiN and TiB₂ compounds in a layer adjacent to h-BN was verified. The properties of the brazed component indicated tightness of 3×10^{-10} mbar to operate in ultra-high vacuum and brittle fracture in the ceramic material, which shows that the mechanical resistance of the brazed joint was superior to that of the base material.

Keywords: Brazing; Surface wettability; Hexagonal boron nitride (h-BN)

PUBLICAÇÕES

- ROSALES, M.J.C. *et al.* Characterization of nanostructured phases at interface of brazing Mo/h-BN using FIB and TEM analysis. In: 7TH INTERNACIONAL LATIN AMERICAN NANOSTRUCTURED AND METAESTABLE MATERIAIS (NANOMAT). Proceedings of NANOMAT 2017 (7th Internacional Latin American Nanostructured and Metaestable Materiais), Brotas (SP). 2017.
- ROSALES, M.J.C. *et al.* Estudo de molhabilidade superficial do nitreto de boro hexagonal (h-bn) na brasagem à vácuo, p. 704-711. In: 72nd ABM Annual Congress, São Paulo, 2017. ISSN: 2594-5327, DOI 10.5151/1516-392X-30295
- ROSALES, M.J.C. *et al.* Processo de Brasagem de Par Metal-Cerâmico em alto vácuo utilizando Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN) para formar junta dissimilar. Depositante: Marcio José Cuccolo Rosales. BR nº 10 2021 023903-4. Depósito: 26 de novembro de 2021.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Brasagem: aspectos teóricos.....	6
2.2 Variáveis do processo de brasagem à vácuo	7
2.3 Ligação metal-cerâmico por brasagem ativa	13
2.4 Seleção de ligas de adição para brasagem ativa.....	18
2.5 Tensões residuais na interface brasada	20
2.6 Reações do sistema Ti-B-N	22
2.7 Reações entre Fe-Ni-Co, Mo e ligas de brasagem	25
2.8 Avaliação do quadro de tensões em juntas brasadas por simulação computacional	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Materiais utilizados.....	30
3.2 Simulação computacional.....	30
3.3 Teste de Molhabilidade Superficial	33
3.4 Brasagem em alto vácuo e seleção de parâmetros do processo.....	38
3.5 Considerações de projeto e construção do forno de brasagem	42
3.6 Caracterização dos materiais e da interface brasada	46
3.6.1 Caracterização por microscopia ótica (MO)	46

3.6.2	Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
3.6.3	Caracterização microestrutural por feixe de íons localizado (FIB)	447
3.6.4	Ensaio de estanqueidade para ultra-alto vácuo	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Simulação computacional do componente brasado.....	51
4.2	Molhabilidade superficial.....	52
4.3	Brasagem do protótipo BPM	68
4.4	Caracterização microestrutural da interface brasada.....	72
4.5	Qualificação do protótipo brasado.....	79
5	CONCLUSÕES	81
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	83
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 – Tabela mostrando as propriedades dos materiais metálicos e dos tipos de h-BN estudadas, incluindo módulo de elasticidade (GPa), tensão de escoamento (MPa) e coeficiente de expansão térmica ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$). Fonte: Matweb [106-108].	32
Tabela 3.2 – Tabela com os números de massa correspondentes a diferentes produtos gasosos na análise de gases residuais, indicando número de massa, prováveis moléculas e os principais fragmentos encontrados.....	37
Tabela 3.3 – Tabela contendo a seleção das variáveis do processo de brasagem, com número de ensaios realizados e seus respectivos tempo de patamar (em minutos) e temperatura máxima de patamar (em $^{\circ}\text{C}$)	39
Tabela 4.1 – Quadro-resumo dos testes de molhabilidade realizados à temperatura $T = 865\text{ }^{\circ}\text{C}$ para patamar de 5 minutos, indicando as imagens de cada teste realizado, a cinética de molhabilidade e as fotos após o teste	59
Tabela 4.2 – Tabela de comparação de medições de rugosidade dos substratos de h-BN em duas condições de tratamento 1) com corte seco utilizando disco diamantado e 2) posterior tratamento térmico em vácuo, com valores em R_a , R_z e R_m / R_t	67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Esquema ilustrativo do BPM, indicando em vermelho as regiões de de brasagem dissimilar entre o h-BN e as ligas metálicas (em verde a liga Fe-Ni-Co e em amarelo o Mo metálico) [5-9].	2
Figura 2.1 – Variação na folga (gap) entre as partes a serem brasadas e sua influência no enchimento da junta, indicando a) folga inadequada que leva a formação de defeitos, b) folga constante adequada com preenchimento total do metal de adição em todos os espaços da junta, c) folga decrescente adequada e L) local de posicionamento do metal de adição [5].....	8
Figura 2.2 – Foto de ensaio de molhabilidade por gota séssil, indicando o ângulo de contato ou molhabilidade, onde θ_y representa o ângulo de contato resultante entre o substrato sólido e o líquido, σ_{lv} é a tensão superficial líquido-vapor, σ_{sv} é a tensão superficial sólido-vapor e σ_{sl} é a tensão superficial sólido-líquido [6,7]	9
Figura 2.3 – Esquema ilustrativo que representa o balanço termodinâmico e as tensões envolvidas na molhabilidade do metal líquido sobre o substrato sólido cerâmico, onde θ é definido como ângulo de molhamento e h é altura da gota líquida a partir do substrato, sendo a) condição de não molhamento ($\theta > 90^\circ$) e b) condição de molhamento ($\theta < 90^\circ$) [8]	10
Figura 2.4 – Gráfico que estabelece a relação entre ângulo θ (no eixo y) em função da porcentagem do elemento Ti na fase líquida - % at. (no eixo x), evidenciando a correlação entre adição do elemento ativo no metal de adição e a redução do ângulo de contato entre o líquido e o substrato sólido, o que favorece a molhabilidade superficial para os substratos cerâmicos SiC a 1000°C, Al ₂ O ₃ a 1100°C e Si ₃ N ₄ a 1100°C [14].	14
Figura 2.5 – Gráfico que estabelece a relação entre o ângulo θ (no eixo y) com metal líquido (da liga Cu-Ga) contendo Ti, Zr em % at. (no eixo x) sobre zircônia sólida à 1150 °C: θ em função da concentração dos elementos ativos Ti e Zr presentes na composição da liga favorecendo a molhabilidade superficial [25]	15

Figura 2.6 – Figura que mostra o modelo de adsorção e formação de “clusters” metal-O ₂ na interface metal-cerâmico, a partir da redução do óxido que constitui o substrato (adaptado de [58]).	18
Figura 2.7 – Gráfico que mostra a relação entre o ângulo de contato (no eixo y) em função do tempo de processo em minutos (no eixo x), evidenciando o comportamento da molhabilidade superficial de ligas de adição conteúdo Ti e Zr sobre substrato sólido de AlN [28].	20
Figura 2.8 – Diagrama das seções isotérmicas calculadas em diferentes temperaturas dos elementos B, N e Ti em função da fração molar de N para: (a) 1000 °C, (b) 1400 °C e (c) 1623 °C (adaptado de [75]).	23
Figura 2.9 – Esquema ilustrativo que mostra a distorção e a formação de possíveis tensões residuais de uma junta brasada (linha central mais escura): a) junta a ser brasada em temperatura ambiente antes do processo e b) junta brasada (após resfriamento) em temperatura ambiente, as setas indicam pontos de tensões devido a diferença do coeficiente de expansão térmica dos materiais envolvidos no processo.	26
Figura 3.1 – Fluxograma das atividades realizadas durante a pesquisa	29
Figura 3.2 – Parte do desenho técnico indicando as principais dimensões do BPM, sendo (A) corte da secção transversal do esquema de montagem do BPM antes da brasagem, indicando os materiais da junta brasada (em amarelo liga Fe-Ni-Co, em azul Mo metálico e em cinza claro o próprio h-BN) e (B) malha para simulação computacional	31
Figura 3.3 – Fotos dos materiais utilizados para realização dos testes de molhabilidade superficial: (A) fio de liga Cusil, (B) folha de liga Ticusil, (C) substrato de material cerâmico h-BN cortado em 9x9x9mm e (D) material cerâmico (h-BN) no estado como recebido pelo fabricante (ESK)	33
Figura 3.4 – Gráfico que mostra a relação entre temperatura (no eixo y) e tempo em minutos (no eixo x), evidenciando o perfil das temperaturas na realização dos testes de molhabilidade: em verde para mesa, em vermelho para o capilar e em roxo perto da amostra	36
Figura 3.5 – Forno de brasagem construído e seus subsistemas: a) vista geral do equipamento mostrando a câmara em aço inoxidável, (b) interior da câmara	

indicando a mesa de trabalho e as resistências de aquecimento, (c) sistemas de controle e fonte de potência e (d) bombas de vácuo mecânica e difusora.....	40
Figura 3.6 – Foto indicando os componentes do sensor BPM, sendo a) h-BN posicionado dentro <i>housing</i> em Fe-Ni-Co e detalhe do pino usinado em Mo metálico, b) vista frontal do componente BPM montado, c) detalhe do h-BN e do metal de adição cortado e d) montagem e posicionamento do metal de adição no substrato cerâmico h-BN, antes do processo de brasagem.....	41
Figura 3.7 – a) Vista do projeto mecânico e b) foto do equipamento completo instalado, incluindo a câmara de alto vácuo, sistema de controle e resfriamento da câmara de aço inoxidável, bombas de vácuo e fontes de potência usadas para aquecimento.....	42
Figura 3.8 – a) foto do trocador de calor instalado para refrigerar a carcaça do forno, conforme especificação técnica do projeto e b) requisitos operacionais do equipamento, evidenciando capacidade nominal de troca térmica, condensação e temperatura de trabalho.	43
Figura 3.9 – Foto que detalha o interior do forno de brasagem com indicação dos termopares para aquisição de dados de temperatura, mesa de trabalho, onde é posicionado BPM para brasagem e o conjunto de resistências e <i>shields</i> de proteção de calor, ambos confeccionados em molibdênio metálico.....	45
Figura 3.10 – Esquema ilustrativo de montagem do dispositivo para teste das propriedades mecânicas do BPM brasado, sendo indicado aplicação da força durante o ensaio em (a) no sentido axial ao pino e em (b) no sentido perpendicular ao pino.....	49
Figura 4.1 – Corte da secção transversal do BPM brasado para ensaio de simulação computacional por FEM, mostrando (a) tensão máxima principal 1 [Pa] e (b) amplitude das deformações [mm].....	51
Figura 4.2 – Imagens do teste CH-2 em 1 (esquerda – Cusil/h-BN, direita – Cusil/Al ₂ O ₃): (A) antes do teste (RT), (B) começo do teste em T = 865 °C para tempo t = 0 s, (C) t = 60 s; (D) t = 120 s, (E) t = 180 s, (F) t = 240 s, (G) fim do teste para tempo t = 300 s (5 minutos) e (H) após solidificação.....	54
Figura 4.3 – Imagens do teste CP-1 gota séssil (Cusil/h-BN): (A) início da queda do capilar, (B) desconectando a gota séssil, (C) imediatamente após a gota do	

- capilar, (D) gota à temperatura $T = 865 \text{ }^\circ\text{C}$ para tempo $t = 0 \text{ s}$ (início do teste), (E) $t = 1 \text{ s}$, (F) $t = 150 \text{ s}$, (G) $t = 300 \text{ s}$ (fim do teste) e (H) após solidificação. .. 55
- Figura 4.4 – Imagens para o teste CH-2 em 1 (esquerda – Ticusil/h-BN; direita – Ticusil/ Al_2O_3): (A) antes do teste (RT), (B) início do teste à temperatura $T = 865 \text{ }^\circ\text{C}$ para tempo $t = 0 \text{ s}$, (C) $t = 60 \text{ s}$, (D) $t = 120 \text{ s}$, (E) $t = 180 \text{ s}$, (F) $t = 240 \text{ s}$, (G) fim do teste para tempo $t = 300 \text{ s}$ (5 minutos) e (H) após solidificação. 56
- Figura 4.5 – Imagens do teste CH-1 gota sésil (esquerda – Ticusil/h-BN, direita – Ticusil/ Al_2O_3): (A) Antes do teste (RT), (B) início do teste à temperatura $T = 865 \text{ }^\circ\text{C}$ para tempo $t = 0 \text{ s}$, (C) $t = 60 \text{ s}$, (D) $t = 120 \text{ s}$, (E) $t = 180 \text{ s}$, (F) $t = 240 \text{ s}$, (G) fim do teste para tempo $t = 300 \text{ s}$ (5 minutos) e (H) após solidificação. 57
- Figura 4.6 – Imagens do teste de brasagem BN/Ticusil/BN, $865 \text{ }^\circ\text{C}$; 5 minutos: (a) antes do teste (RT), (b) início do teste em $T = 865 \text{ }^\circ\text{C}$ para o tempo $t = 0 \text{ s}$, (c) $t = 60 \text{ s}$, (d) $t = 120 \text{ s}$, (e) $t = 180 \text{ s}$, (f) $t = 240 \text{ s}$, (g) fim do teste – $t = 300 \text{ s}$ (5 minutos) e (h) após solidificação. 58
- Figura 4.7 – Gráfico da cinética de molhabilidade mostrando a relação do ângulo de contato Θ (no eixo y) em função do tempo em segundos (no eixo x) do teste CH-2 em 1 com ângulo de contato calculado pelo ASTRA para o sistema (a) Cusil/h-BN e (b) Cusil/ Al_2O_3 62
- Figura 4.8 – Gráfico da cinética de molhabilidade mostrando a relação do ângulo de contato Θ (no eixo y) em função do tempo (no eixo x) do teste CP-1 gota sésil para o sistema Cusil/BN. 63
- Figura 4.9 – Gráfico da cinética de molhabilidade mostrando a relação do ângulo de contato Θ (no eixo y) em função do tempo em segundos (no eixo x) do teste CH-2 em 1 com ângulo de contato calculado pelo ASTRA para o sistema: (a) Ticusil/h-BN e (b) Ticusil/ Al_2O_3 63
- Figura 4.10 – Gráfico da cinética de molhabilidade mostrando a relação do angulo de contato Θ (no eixo y) em função do tempo em segundos (no eixo x) do teste CH-1 gota sésil com ângulo de contato calculado pelo ASTRA para o sistema Ticusil/h-BN. 64
- Figura 4.11 – Análise de gás residual durante o teste CH-2 em 1 (Ticusil/BN e Ticusil/ Al_2O_3): (a) espectro registrado imediatamente antes do aquecimento, (b)

- em $T = 865\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o tempo $t = 0\text{ s}$ (início do teste), (c) em $T = 865\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o tempo $t = 300\text{ s}$ (fim do teste) e (d) após o resfriamento..... 65
- Figura 4.12 – Análise de gás residual durante o teste CH-1 gota sêssil (Ticusil/BN): (a) espectro registrado imediatamente antes do aquecimento, (b) em $T = 865\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o tempo $t = 0\text{ s}$ (início do teste), (c) em $T = 865\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o tempo $t = 300\text{ s}$ (fim do teste) e (d) após o resfriamento para RT..... 66
- Figura 4.13 – Gráfico da cinética de molhabilidade do teste CH-1 de gota sêssil com ângulo de contato calculado pelo ASTRA para liga Ticusil utilizando substrato de h-BN (substrato polido e tratado termicamente a vácuo)..... 68
- Figura 4.14 – Gráfico do processo de brasagem que mostra a temperatura do BPM em graus Celsius (no eixo y em vermelho) e pressão em mbar (no eixo y em azul) *versus* tempo (no eixo x) medido em horas..... 70
- Figura 4.15 – a) Esquema de montagem dispositivo projetado para realizar a brasagem do BPM, com detalhe para 1) base sem rosca (aço inox), 2) BPM (montado), 3) pino cerâmica e 4) peso de brasagem e b) foto do dispositivo construído..... 71
- Figura 4.16 – a) Foto do BPM brasado (vista de topo), indicando detalhe do corte A-A em b) com macrografia da secção transversal do componente brasado e os respectivos materiais utilizados: liga Fe-Ni-Co, Mo metálico e o próprio h-BN, em c) microestrutura com aumento com as setas em amarelo indicando molhamento e preenchimento completo das regiões da junta brasada 72
- Figura 4.17 – a) microestrutura por MEV da interface da liga Ag-Cu-4,5Ti com os substratos h-BN e Mo, as setas indicam regiões de formação de novas fases, com posterior imagem gerada a partir do mapa de EDS dos elementos b) Mo, c) Ag, d) Cu, e) B, f) N, g) Ti e h) O, evidenciando interfaces de reação do Ti com os materiais de base. 74
- Figura 4.18 – Fotomicrografia da interface de brasagem entre o h-BN e o metal de adição por MEV realizada a partir da técnica FIB, mostrando a camada de reação a partir da formação de compostos com liga de adição Ag-Cu-4,5Ti... 75
- Figura 4.19 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da interface de brasagem e b) mapa EDS da interface com destaque para os elementos c)

Cu, d) Ti, e) Ag, f) N e g) B, indicando a possível formação de intermetálicos do tipo Ti_x-Cu_y na camada de reação..... 77

Figura 4.20 – Análise de microscopia eletrônica de transmissão acoplada com ASTAR. (a) Campo virtual brilhante (VBF) imagem da interface (linha branca), (b) padrão SAD para Ni-cfc e Ni_3Al , (c) mapa de orientação IPF-Z e (d) mapa das fases dos elementos Ag, Cu, Ti_3Cu e h-BN..... 78

Figura 4.21 – a) Macrografia da seção transversal da junta brasada, indicando detalhe em b) e c) das medidas da geometria da junta brasada para os sistemas de brasagem na interface Mo/h-BN e liga Fe-Ni-Co/h-BN, com especial atenção para o preenchimento dos gaps com metal de adição..... 79

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α	alfa
β	beta
Δ	delta
θ	teta
ρ	rô
Ω	ômega
μm	micrômetro
Ag	prata
72Ag-28Cu	liga eutética prata-cobre
Al	alumínio
Al₂O₃	óxido de alumínio
AlN	nitreto de alumínio
at.	atômico
Au	ouro
B	boro
BN	nitreto de boro
BPM	<i>Beam Position Monitor</i> (monitor do posicionamento do feixe de elétrons)
BSE	<i>Backscattered electrons</i> (elétrons retroespalhados)
C	Celsius
c-BN	nitreto cúbico de boro
CH	<i>contact heat</i> (aquecimento com contato)
CLP	controlador lógico programável
Co	cobalto
CP	purificação capilar
Cr	cromo
Cu	cobre
DIG	Grupo de Diagnóstico
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (calorimetria exploratória diferencial)

EBSD	<i>Electron backscattered diffraction</i> (difração de retrodispersão de elétrons)
EDS	Energy dispersive spectroscopy (espectroscopia de energia dispersiva)
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
Fe	ferro
FEG	<i>Field emission gun</i> (feixe por emissão de campo)
FEM	<i>Finite element method</i> (método dos elementos finitos)
FIB	<i>Focused ion beam</i> (feixe de íons localizado)
fps	frames por segundo
FRI	Foundry Research Institute
FSW	<i>Friction Stir Welding</i> (soldagem por fricção linear)
Ga	gálio
GPa	gigapascal
h-BN	nitreto de boro hexagonal
In	índio
kcal/h	quilocaloria por hora
kV	quilovolt
kW	quilowatt
L	líquido
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
m	metro
m²	metro quadrado
mbar	millibar
Me	metal
MeO	óxido metálico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
min	minuto
mm	milímetro
MO	microscopia ótica
Mo	molibdênio
MPa	megapascal

N	Newton
N	nitrogênio
Nb	nióbio
Ni	níquel
NUS	<i>National University of Singapore</i>
Ø	diâmetro
O	oxigênio atômico
O₂	oxigênio molecular
PIPE	Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas
S	enxofre
SE	<i>Secondary electrons</i> (elétrons secundários)
Si₃N₄	nitreto de silício
SiC	carbeto de silício
SiO₂	óxido de silício (quartzo)
Sn	estanho
Ta	tântalo
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> (microscopia eletrônica de transmissão)
Ti	titânio
Ti₃B₄	tetraboreto de titânio
Ti	titânio atômico
TiB	boreto de titânio
TiB₂	diboreto de titânio
TiH₂	hidreto de titânio
TiN	nitreto de titânio
TiO	óxido de titânio
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
V	vanádio
VBF	<i>Virtual Bright Field</i> (campo claro virtual)
Zr	zircônio

1 INTRODUÇÃO

A principal motivação da presente pesquisa é o estudo e a fabricação de componentes especiais por processo de brasagem ativa em atmosfera de alto vácuo, utilizando as ligas metálicas de Fe-Ni-Co e Mo metálico na formação de juntas do par metal-cerâmico com h-BN, os quais não poderiam ser soldados por processos convencionais. Trata-se de um trabalho de desenvolvimento tecnológico que possibilita a construção de componentes de engenharia para o projeto Sirius. A liga Fe-Ni-Co apresenta baixo coeficiente de expansão térmica, o que é essencial na formação do par metal-cerâmico brasado. Além da diferença entre o coeficiente de expansão térmica dos materiais, a molhabilidade superficial do h-BN é importante requisito para a construção de juntas dissimilares brasadas para alto desempenho.

A construção do Sirius está associada à aplicação de novos materiais e processos de fabricação, uma vez que o projeto conceitual da máquina atinge o estado da arte em diversas áreas do conhecimento. Nesse sentido, o desenvolvimento do sensor BPM, que monitora a órbita de feixe dos elétrons ao longo do perímetro do anel, está diretamente relacionado à formação da interface de brasagem entre o h-BN e demais ligas metálicas, com estanqueidade para operar em atmosfera de ultra-alto vácuo. O projeto da fonte de luz síncrotron de quarta geração foi um grande desafio científico e tecnológico vencido. Cada um dos subsistemas do projeto não encontra similar e, em alguns casos, somente conceitos teóricos [1-3].

O BPM estudado é formado pela carcaça (*housing*) em liga de Fe-Ni-Co, pelo pino constituído por Mo metálico, entre os quais soldados ao h-BN, cuja função é isolar eletricamente o pino e dissipar o calor. O pino funciona como uma antena para captar sinais da posição do feixe de elétrons. O comportamento e as características da aplicação do sensor, assim como os materiais, foram estudados e definidos por meio de simulações computacionais realizadas pelo Grupo de Diagnóstico (DIG) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [4] em conjunto com o Grupo de Materiais. Na Figura 1.1, observa-se o esquema ilustrativo do BPM, e as setas indicam a região de brasagem [5-9].

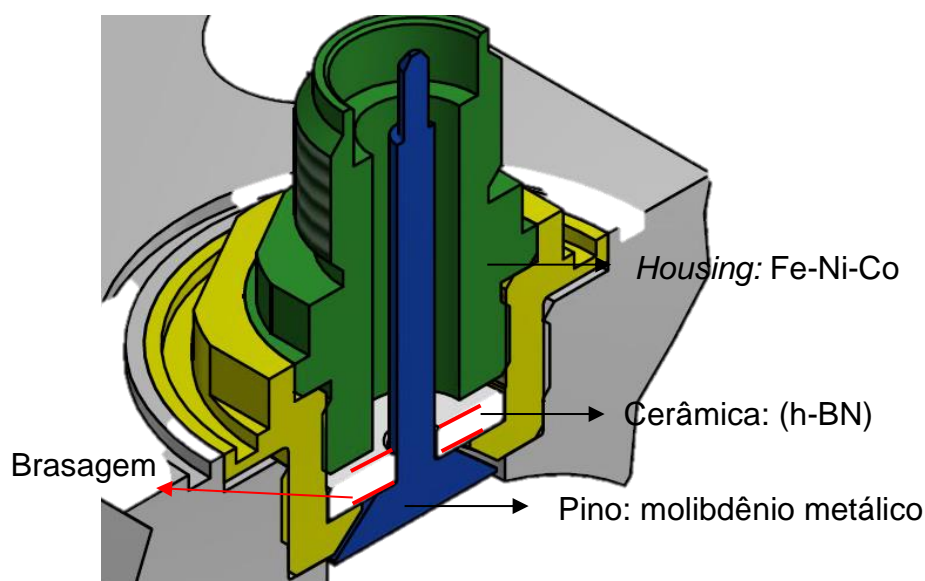


Figura 1.1 – Esquema ilustrativo do BPM, indicando em vermelho as regiões de brasagem dissimilar entre o h-BN e as ligas metálicas (em verde a liga Fe-Ni-Co e em amarelo o Mo metálico) [5-9].

O h-BN é referenciado na literatura como “grafite branco” por conta da sua capacidade de lubrificação, dado sua estrutura hexagonal. Embora suas propriedades atendam às necessidades do projeto, não foram encontrados precedentes na literatura acerca do processo de brasagem ativa desse material com ligas metálicas, o que caracteriza o grau de ineditismo da pesquisa e o desafio vencido pelo presente trabalho. O material tem baixo coeficiente de atrito e não apresenta molhabilidade adequada com a maior parte dos metais fundidos, quando em contato com sua superfície durante a brasagem [10,11]. Além disso, as propriedades do h-BN dependem das condições de processamento durante seu processamento de conformação.

Nesse cenário, o principal desafio desta pesquisa é avaliar o uso do processo de brasagem ativa em atmosfera de alto vácuo, para garantir a molhabilidade superficial do h-BN, na formação da interface de ligação metalúrgica com as ligas metálicas selecionadas para o projeto. O mecanismo de formação da junta é complexo do ponto de vista de novas fases e intermetálicos, pois envolve materiais com diferentes composições químicas e

propriedades físicas bem distintas. O coeficiente de expansão térmica e a molhabilidade da superfície são propriedades importantes que determinam a qualidade da junta [12-15], bem como a seleção adequada dos parâmetros de processo e da composição química do metal de adição.

A ligação por brasagem ativa de materiais dissimilares torna-se ainda mais complexa diante do quadro de tensões térmicas residuais, ditado pelas diferenças de dilatação dos materiais em alta temperatura, e da inexistência de dados publicados e diretamente relacionados com o sistema escolhido e particularmente sobre propriedades da junta em termos de estanqueidade para operar em ultra-alto vácuo.

Essa combinação de desafios abre oportunidade para estudar o comportamento do sistema brasado e das reações interfaciais, tornando o tema relevante para o desenvolvimento da presente pesquisa.

O objetivo principal da pesquisa é estudar as variáveis do processo de brasagem em atmosfera de alto vácuo e sua influência para soldar o sensor que monitora a órbita dos elétrons (BPM) do Sirius, garantindo a união metalúrgica dos sistemas que envolvem Mo/h-BN e Fe-Ni-Co/h-BN com uso da liga de adição Ag-Cu com teor de Ti, como elemento de ativação. Os objetivos específicos são:

- a) Projetar e construir o forno de brasagem para realização do projeto de pesquisa;
- b) Simular as tensões residuais pós-brasagem para validação da junta brasada e construção do sensor BPM;
- c) Determinar o ângulo de molhabilidade do metal de adição em contato com h-BN para seleção dos parâmetros de processo e, posterior, formação das juntas dissimilares com h-BN.
- d) Caracterizar as microestruturas e fases resultantes das reações nas interfaces geradas durante o processo de brasagem e avaliar sua influência sobre as propriedades da junta brasada;
- e) Avaliar a estanqueidade da junta brasada para operar em ambiente de ultra-alto vácuo em função dos parâmetros selecionados no componente BPM.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A brasagem é o processo de soldagem no qual o metal de adição é responsável por estabelecer reações interfaciais a fim de garantir a compatibilidade química com os materiais base. O processo é amplamente utilizado na união de materiais dissimilares, nos quais processos convencionais de soldagem não são efetivos.

A habilidade de molhar a superfície [16,17], utilizando uma liga de adição com elemento ativador, garante que as reações ocorram na interface durante o processo de brasagem em alto vácuo [18]. Ainda, a composição química da liga de adição minimiza o efeito de separação da junta no estado líquido, de forma a se tornar compatível com os materiais do substrato [19]. No entanto, a seleção adequada de parâmetros de processo para garantir a brasagem do substrato cerâmico com as ligas metálicas, como a liga Fe-Ni-Co e Mo metálico, que compõem o BPM, precisa ser investigada de modo a promover a formação de uma junta brasada de qualidade.

Os sensores de posição do Sirius, bem como os demais componentes, devem trabalhar em pressões negativas na ordem de 10^{-10} mbar, dadas as características construtivas da máquina de luz síncrotron. Além disso, o componente garante com precisão a posição do feixe de elétrons que gera a luz síncrotron, que, depois de devido tratamento nos monocromadores, é utilizada pelos pesquisadores. Dadas as condições extremas de operação (variação de temperatura e atmosfera de ultra-alto vácuo), os materiais que compõem o sensor BPM devem apresentar propriedades como elevada condutividade térmica, coeficiente de expansão térmico compatível para minimizar as tensões termomecânicas e propriedades mecânicas que satisfazem as suas condições de operação, como rigidez e estanqueidade sob vácuo.

Adicionalmente, os problemas de desempenho dos componentes de engenharia são diretamente relacionados com sua habilidade de manter as propriedades-chave nas condições de operação para as quais foram projetados. Resultados computacionais encorajadores [5], realizados pelo LNLS, foram obtidos com o uso do h-BN, molibdênio metálico e liga Fe-Ni-Co na formação da

junta metal-cerâmico adequado que atende às características de operação do BPM.

Em processos convencionais de soldagem, as tensões geradas durante o resfriamento e a oxidação em função do contato com a atmosfera em altas temperaturas impedem reações na interface dos materiais e conseqüentemente a formação da junta metalurgicamente estável. Tais tensões são devidas à diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais. Quando o nível de tensão ultrapassa o limite de escoamento do material, ocorrem deformações plásticas. Porém, se o nível de tensões ultrapassa o limite de resistência do material, este é levado à fratura. Desse modo, os processos convencionais não são recomendados para a união de juntas dissimilares. O uso do processo de brasagem realizado em atmosfera de alto vácuo, que garante o controle adequado do aquecimento e resfriamento em uma atmosfera inerte e isenta de oxigênio, favorece a formação da ligação metal-cerâmico [20-22].

Trabalhos recentes [23,24] sugerem o uso de ligas especiais de adição no processo de brasagem de materiais dissimilares como par metal-cerâmico. O presente trabalho de pesquisa estuda o uso de ligas comercialmente disponíveis para garantir a formação da interface de ligação de ligas metálicas com o h-BN, que apresenta baixa molhabilidade superficial. É importante destacar que foram identificados trabalhos de brasagem de nitreto de boro (BN) com ligas metálicas, porém, de estrutura cristalina cúbica [25-28].

2.1 Brasagem: aspectos teóricos

Brasagem é o processo de união de materiais que promove a coalescência das interfaces com o uso de ligas como metal de adição, em temperaturas que variam acima de 450 °C e abaixo da temperatura de fusão dos materiais base [29-35]. A formação da junta ocorre quando o metal de adição molha as superfícies dos materiais, que são mantidas próximas umas das outras, pela ação da capilaridade, reagindo com os materiais base e formando compostos estáveis durante o resfriamento [36,37]. O processo promove a

formação da junta brasada com alta resistência mecânica, além de compatível com a aplicação em ultra-alto vácuo, característica essencial para utilização no anel de luz síncrotron. A brasagem, ainda, apresenta vantagens sobre outros processos de soldagem convencionais [23, 31-34], tais como:

- Em condições adequadas, o metal de adição no estado líquido preenche as cavidades geométricas da junta e molha as superfícies de contato dos materiais, o que favorece a formação de reações químicas de forte interação metalúrgica;
- O raio formado pelo filete de brasagem entre as superfícies é adequado, pois elimina a formação de pontos concentradores de tensão;
- O processo é recomendado para união de partes inacessíveis, bem como para peças com geometrias complexas;
- A brasagem é particularmente indicada nos processos de união entre materiais dissimilares, que possuem diferentes propriedades físicas, como temperatura de fusão, e coeficientes de expansão e condutividade térmicas;
- Como a temperatura de trabalho é inferior à temperatura de fusão dos materiais base, há menor aporte de energia, o que induz baixas deformações e tensões residuais mínimas nas zonas térmicas da soldagem [38,39].

2.2 Variáveis do processo de brasagem a vácuo

A capilaridade é a força do líquido em contato com um sólido, distribuída sobre as superfícies e que preenche os espaços da junta a ser soldada. Folgas (*gaps*) excessivamente elevadas resultam em baixa pressão capilar, o que leva à formação de falhas de enchimento nas juntas brasadas [40]. Na Figura 2.1, são evidentes as consequências da variação da folga ao longo da junta brasada, na qual a queda da pressão capilar leva ao não preenchimento adequado da liga de adição durante o processo de brasagem.

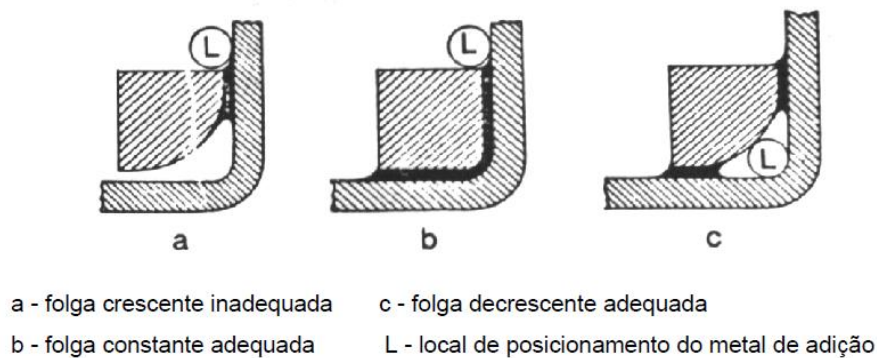


Figura 2.1 – Variação na folga (gap) entre as partes a serem brasadas e sua influência no enchimento da junta, indicando a) folga inadequada que leva a formação de defeitos, b) folga constante adequada com preenchimento total do metal de adição em todos os espaços da junta, c) folga decrescente adequada e L) local de posicionamento do metal de adição [5].

Em condições adequadas de brasagem, o metal de adição deve apresentar boa molhabilidade sobre os materiais base, de modo a formar baixo ângulo de contato e promover o total enchimento da folga. Em alguns casos, no entanto, a molhabilidade pode ocorrer somente sobre um dos substratos, o que caracteriza a não penetração total do metal de adição na folga, evidenciando uma região de falha em função do efeito capilar incompleto e prejudicando, assim, a formação da junta brasada.

Quando a liga de adição funde e entra em contato com a superfície sólida do material, ocorre o surgimento de dois tipos de forças que atuam em sentidos contrários: a força de adesão e a força de coesão. A força de adesão está relacionada com a afinidade química do metal de solda quando em contato com os materiais base, atuando no sentido de o líquido molhar o sólido, sendo expressa pelo trabalho de adesão que é a tendência para aumentar a área comum e, portanto, garantir espalhamento no substrato. Já a força de coesão está relacionada com o próprio líquido e atua no sentido oposto. Se a força de adesão é superior à de coesão, o líquido interage favoravelmente com o sólido,

o que promove o molhamento da superfície, garantindo a formação da interface de brasagem de forma adequada.

A molhabilidade de um sólido por um líquido é outra variável que está relacionada com a interação superficial entre os materiais, dependendo da magnitude das energias interfaciais [36]. Tal fenômeno pode ser avaliado pelo ângulo de contato ou de molhamento, que é função da energia livre nas interfaces em condições de equilíbrio termodinâmico. Dado que as tensões superficiais envolvidas não são facilmente mensuráveis, a molhabilidade em sistemas não reativos pode ser medida pelo ângulo de contato com a metodologia de gota séssil ou de equilíbrio, como observado na Figura 2.2.

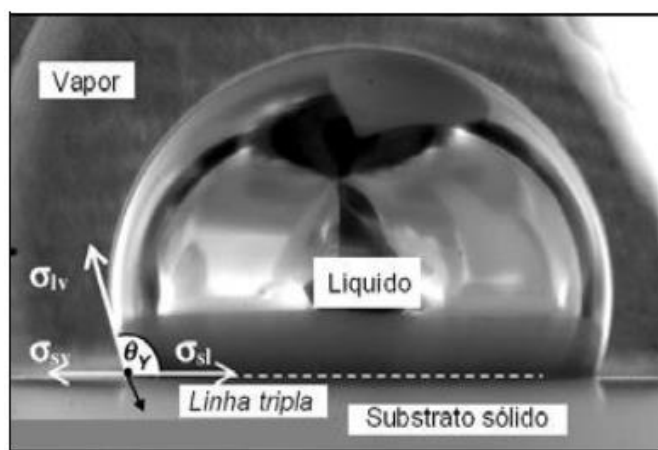


Figura 2.2 – Foto de ensaio de molhabilidade por gota séssil, indicando o ângulo de contato ou molhabilidade, onde θ_y representa o ângulo de contato resultante entre o substrato sólido e o líquido, σ_{lv} é a tensão superficial líquido-vapor, σ_{sv} é a tensão superficial sólido-vapor e σ_{sl} é a tensão superficial sólido-líquido [6,7].

É convencional distinguir dois diferentes regimes de molhabilidade superficial a partir do ângulo θ : 1) ocorre molhamento, para $\theta < 90^\circ$; e 2) não ocorre molhamento para $\theta > 90^\circ$. O balanço termodinâmico das tensões superficiais envolvidas está ilustrado na Figura 2.3, na qual se observa o ângulo de contato para as condições de molhamento e não molhamento [35-37].

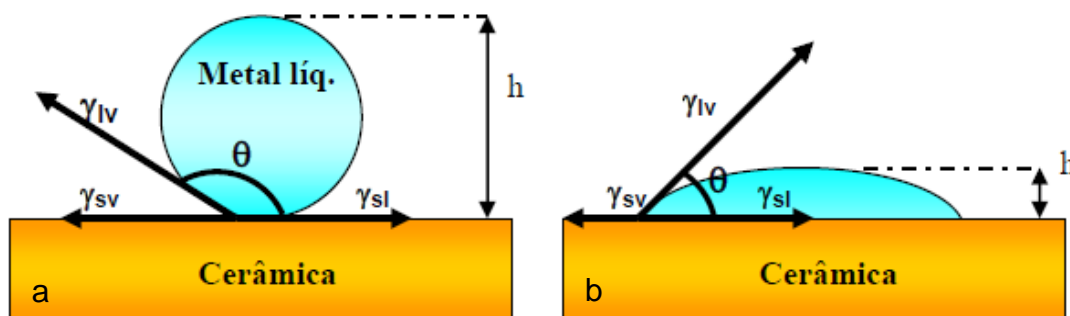


Figura 2.3 – Esquema ilustrativo que representa o balanço termodinâmico e as tensões envolvidas na molhabilidade do metal líquido sobre o substrato sólido cerâmico, onde θ é definido como ângulo de molhamento e h é altura da gota líquida a partir do substrato, sendo a) condição de não molhamento ($\theta > 90^\circ$) e b) condição de molhamento ($\theta < 90^\circ$) [8].

A molhabilidade passiva prevê a não interação química entre os materiais e ocorre de forma que tanto a natureza física como a temperatura de cada fase são constantes. Dessa forma, a formação da interface sólido-líquido se dá quando a variação da energia livre total do sistema é menor que zero. A força motriz para o avanço dessa interface varia em função da geometria e da altura da gota líquida sobre o sólido, que também é função do ângulo de contato (θ). Ainda assim, outros fatores contribuem para o espalhamento do líquido sobre o sólido, tais como: gravidade, rugosidade, limpeza superficial e heterogeneidade (natureza) química dos materiais [36-38].

Young-Dupret [32] descreveu as relações trigonométricas entre o ângulo de contato e as forças que atuam sobre uma gota de metal líquido em equilíbrio com uma superfície sólida. Essa relação entre as tensões superficiais do sólido, do líquido, da interface líquido sólido e do ângulo de contato foi posteriormente expressa em forma matemática, que descreve a tensão superficial resultante. Ainda, presume que a energia da superfície seja constante. Portanto, desvios podem ocorrer na região de transição próxima ao substrato. Efeitos como formação de intermetálicos e dissolução do substrato podem afetar o ângulo de contato (molhamento) do líquido no sólido.

No entanto, os sistemas em que há interação líquido-sólido, como o caso de ligas comerciais de brasagem, especialmente a do eutético Ag-Cu, promovem a formação de novos compostos, por fenômenos como os da difusão, precipitação e segregação de fases e constituintes, tornando bastante complexo o estudo físico e cinético da molhabilidade reativa. O comportamento dessa interação na molhabilidade depende da química final da interface, sendo que o molhamento está condicionado à alta concentração de elementos de ativação presentes no líquido, isto é, porcentagens de Ti de até 10% em composição. As reações interfaciais e a cinética de espalhamento devem considerar os fenômenos de nucleação e crescimento, de evaporação-condensação dos elementos reativos, das reações químicas na frente de formação e da coalescência de produtos de reação na interface sólido-líquido, como é discutido no item 2.3.

A difusão atômica ocorre na interface de formação da junta durante o processo de brasagem, uma vez que há a movimentação de átomos no interior do material, e é induzida pelo movimento de vibração com o aumento da temperatura, o que promove o transporte efetivo de massa [6].

Na brasagem ativa em alto vácuo, a difusão ocorre em duas fases: 1) ancoragem durante o aquecimento, de modo que os grãos do material se distanciam, devido ao aumento da vibração entre os átomos, e o metal de adição, então no estado líquido, penetra entre as vacâncias criadas. No resfriamento, os grãos voltam ao seu estado original, contraindo o metal de adição e gerando o aprisionamento do metal de adição entre os materiais base; 2) difusão atômica devido à diferença de concentração (força motriz) entre a composição química do metal de adição e dos materiais base, que ocorre tanto no estado líquido como no estado sólido [41,42].

As reações no estado sólido durante a brasagem são combinadas com o processo de difusão dos elementos químicos da liga de adição, no estado líquido, alterando as propriedades dos materiais na região de interface. Para que o processo ocorra, é essencial que tanto o metal de adição como os materiais base tenham afinidade química, de forma a garantir a solubilidade ou a precipitação dos elementos na rede cristalina. Dessa forma, a difusão decorre

da função de três variáveis: a) temperatura de brasagem, b) tempo no patamar de brasagem e c) a geometria da junta (*gap*) entre as superfícies dos materiais em alta temperatura.

Essas variáveis estão interrelacionadas por meio do mecanismo de difusão atômica. Para consolidar a formação da junta brasada, a temperatura e o tempo do processo de brasagem precisam ser aumentados, enquanto o espaçamento (*gap*) das superfícies dos materiais no patamar de temperatura precisa ser minimizado. A difusão depende do coeficiente de difusão, que indica a facilidade com que os átomos de um determinado elemento se movem na rede cristalina de outro [42-45]. Como a brasagem é realizada mediante o aquecimento de todo o conjunto, o coeficiente de difusão está fortemente relacionado com o patamar de temperatura de brasagem. Resultados experimentais [46] evidenciam que a variação do coeficiente de difusão é um processo termicamente ativado e, assim, depende da energia de ativação na fronteira onde ocorrem as reações.

Para que a junta seja estável do ponto de vista mecânico e de vedação para ultra-alto vácuo, as propriedades dos materiais envolvidos devem ser selecionadas de forma adequada. Os materiais base e as ligas de adição têm efeito decisivo na qualidade da junta brasada, pois garantem afinidade química superficial com o metal no estado fundido em elevada temperatura, de modo a favorecer a ocorrência de reações químicas na união metalúrgica da junta.

A formação da junta metal-cerâmico é complexa dada a nucleação de novas fases e intermetálicos, pois envolve materiais que possuem diferentes propriedades físicas e composições químicas [39,40]. A molhabilidade da superfície dos materiais – associada à capilaridade e a geometria da junta – são variáveis que determinam a qualidade da junta brasada [14,15,41], bem como a seleção adequada dos parâmetros de processo. Além disso, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais define o nível de tensões internas geradas devido à variação de temperatura do processo e, em certos casos, pode ocasionar trincas e falhas catastróficas.

2.3 Ligação metal-cerâmico por brasagem ativa

A brasagem com metal ativo é usada principalmente para unir cerâmicas que não são molhadas por processos de brasagem convencional. Na brasagem com metal ativo, um metal é adicionado à liga de brasagem para promover a reação com um substrato de cerâmica. A adição de elementos químicos de ativação a várias composições de ligas de brasagem resulta em maior reatividade e melhora consideravelmente no comportamento de molhamento do metal líquido quando em contato com a cerâmica. A cerâmica é molhada pela formação de um produto de reação interfacial intermetálico que pode então formar uma junta com a liga de brasagem.

As brasagens de metal ativo mais bem estabelecidas são baseadas na liga eutética 72Ag-28Cu, à qual 1 a 5% em peso de titânio é adicionado. Índio às vezes é adicionado para diminuir a temperatura eutética. Estes formam a base de uma gama de ligas de brasagens disponíveis comercialmente que garantem molhamento adequado da superfície cerâmica. A reatividade dessas ligas de brasagem requer que a operação de brasagem seja realizada em vácuo ou em uma atmosfera de gás inerte. As temperaturas de brasagem são tipicamente de 50 a 100 ° C acima do *liquidus* da liga de brasagem.

A seleção adequada das ligas de adição de brasagem é fundamental para garantir a qualidade da junta brasada e deve considerar os seguintes fatores, a fim de satisfazer os requisitos de projeto [41-51]:

- Composição química dos materiais base, mesmo quando há envolvimento de materiais dissimilares, como é o caso da junta metal-cerâmico;
- Propriedades dos metais de adição, quando no estado líquido – durante o processo de brasagem – e após solidificação e resfriamento;
- Geometria da junta e propriedades relacionadas com sua aplicação.

O espalhamento de um metal líquido sobre a superfície de materiais cerâmicos, sejam estes óxidos ou compostos covalentes, pode ser

significativamente afetado por meio da metalização prévia da superfície da cerâmica com elementos do grupo IVB da tabela periódica ou pela adição desses elementos a ligas de brasagem [16,17].

Na temperatura de fusão ou acima, sob atmosfera parcialmente redutora, neutra ou sob vácuo, o metal ativo dissolvido na liga difunde até a interface sólido-líquido e reage para formar uma série de óxidos e intermetálicos [18,19] consoante à natureza e à composição da cerâmica. Ti e Zr são os elementos de preferência para induzir reações na interface. Ti, contudo, é o elemento ativo mais utilizado em ligas de brasagem [52-56]. Sua presença no metal líquido favorece substancialmente molhamento e espalhamento, e conseqüentemente a redução de θ (Figuras 2.4 e 2.5).

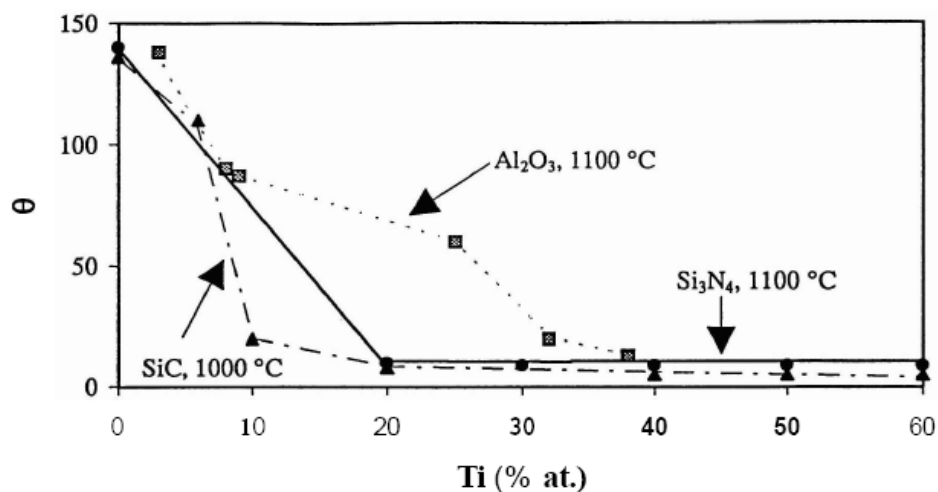


Figura 2.4 – Gráfico que estabelece a relação entre ângulo θ (no eixo y) em função da porcentagem do elemento Ti na fase líquida - % at. (no eixo x), evidenciando a correlação entre adição do elemento ativo no metal de adição e a redução do ângulo de contato entre o líquido e o substrato sólido, o que favorece a molhabilidade superficial para os substratos cerâmicos SiC a 1000°C, Al₂O₃ a 1100°C e Si₃N₄ a 1100°C [14].

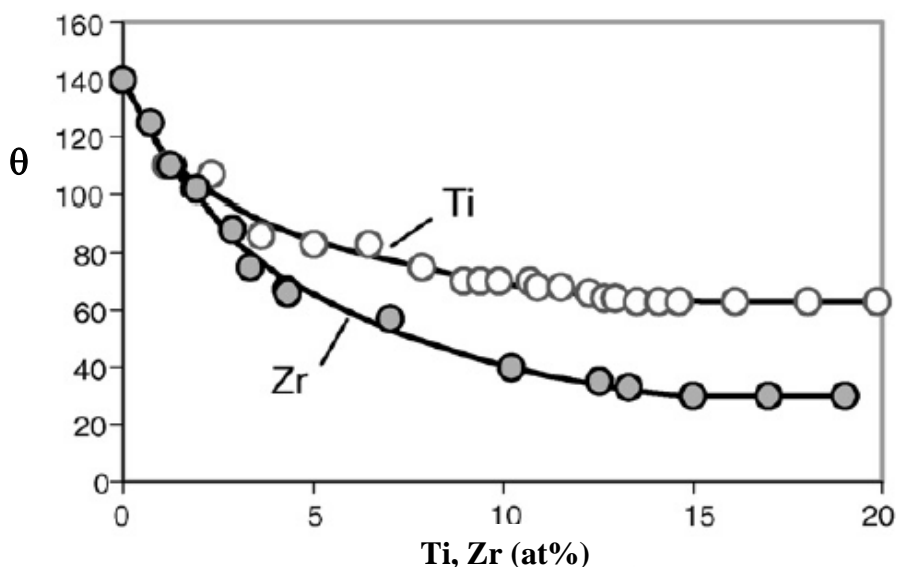


Figura 2.5 – Gráfico que estabelece a relação entre o ângulo θ (no eixo y) com metal líquido (da liga Cu-Ga) contendo Ti, Zr em % at. (no eixo x) sobre zircônia sólida à 1150 °C: θ em função da concentração dos elementos ativos Ti e Zr presentes na composição da liga favorecendo a molhabilidade superficial [25].

Em sistemas óxidos-metais líquidos aditivados com Ti, o metal ativo pode dissolver volume apreciável de oxigênio ou formar uma série de óxidos [5] cuja estequiometria e estabilidade são funções da temperatura e da atividade do titânio e do oxigênio, como indicam as reações 2.1 a 2.4 mais adiante [57].

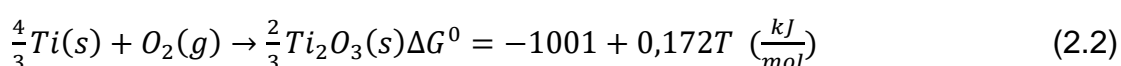
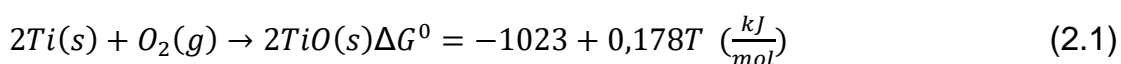
Nas reações entre Ti e óxidos, as características do produto de reação são relevantes para as propriedades finais do sistema, uma vez que somente TiO, devido a seu caráter metálico, é capaz de afetar positivamente o espalhamento do líquido sobre a superfície do sólido. De um modo geral, o decréscimo da razão O/Ti implica crescente molhabilidade [58].

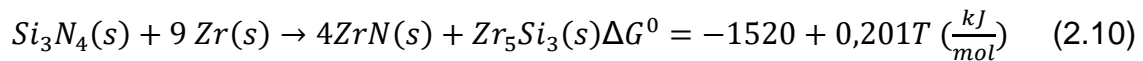
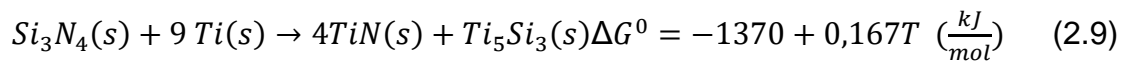
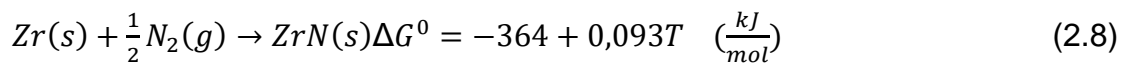
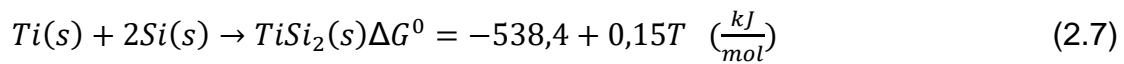
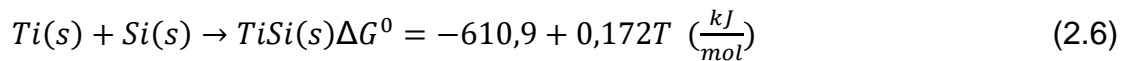
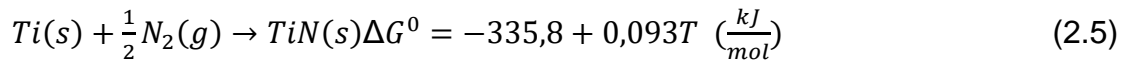
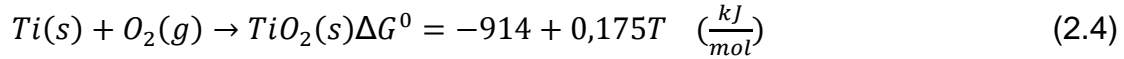
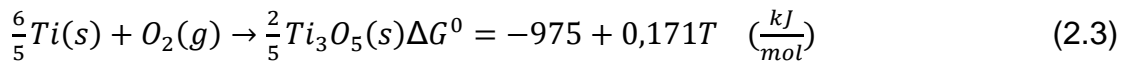
Em sistemas reativos que contêm Ti, embora a natureza do solvente não afete a atividade química do Ti (α_{Ti}), crítica para a formação de óxidos de titânio, a mesma pode afetar a concentração do elemento ativo necessária para a formação dos óxidos. Esse fenômeno é atribuído à variação dos coeficientes de atividade (razão $\alpha_{Ti}/\%$ at. Ti) com a natureza do solvente.

Nos sistemas Al_2O_3/Au , Al_2O_3/Cu e Al_2O_3/Ni com adições de Ti, a concentração mínima do elemento ativo calculada para a formação de TiO é 4% at., 1% at. (a 1127 °C) e aproximadamente 10% at. (a 1527 °C), respectivamente. Na prática, concentrações mais elevadas são necessárias para rápido espalhamento do líquido. Adições elevadas de Ti a ligas binárias, contudo, podem ser prejudiciais devido ao aumento da fragilidade e rigidez da liga e da excessiva reatividade com o sólido [12].

A adição de elementos ternários como Cu, In, Sn, Ag, Au e Al aumenta a atividade química do Ti e reduz a concentração necessária para o espalhamento do líquido [59-60]. Os efeitos são mais pronunciados para adições de In e Sn, provavelmente devido à habilidade desses materiais de baixar a energia superficial da liga. Quando Zr é utilizado como elemento ativo, muito provavelmente ocorrerão reações similares às equações 2.1 a 2.4 adiante, com variações esperadas apenas nas energias livres de Gibbs e, para tempos idênticos a uma determinada temperatura, na espessura da camada de reação.

Em reações entre materiais cerâmicos covalentes, como SiC e Si_3N_4 , e metais ou ligas que contêm Zr ou Ti, a afinidade desses elementos por C e N pode levar à formação de nitretos, carbetos e silicetos (equações 2.5 a 2.10 a seguir) [14]. Em qualquer sistema metal-cerâmico, a presença de oxigênio é de particular relevância, uma vez que o elemento pode ser ativo na formação das interfaces e influenciar as propriedades superficiais de metais líquidos mesmo sob baixas pressões parciais [60]. Naidich [58] analisou o efeito do oxigênio dissolvido no espalhamento de metais líquidos sobre superfícies de óxidos e verificou que o ângulo de contato θ diminui rapidamente com o aumento da pressão parcial do elemento na atmosfera de trabalho, ou seja, com o aumento do teor de oxigênio dissolvido na fase líquida. Resultados similares foram obtidos por Kritsalis *et al.* em sistemas $Al_2O_3/Cu-Cr$ [61] e liga de Al_2O_3/Ni [62].





A diminuição de θ em função da quantidade de oxigênio dissolvida no líquido é atribuída à formação de “clusters” metal-oxigênio [49] que adquirem caráter iônico-covalente devido à transferência de carga do metal para o oxigênio e interagem por meio de forças coulombianas de atração com os ânions oxigênio da superfície da cerâmica (Figura 2.6), aumentando a magnitude da adesão entre o metal e o óxido.

Os “clusters” metal-oxigênio também podem atuar na superfície do metal líquido, reduzindo a tensão superficial na interface líquido-vapor (γ_{LV}) e θ , contribuindo para melhor adesão na superfície da fase sólida por adsorção interfacial. A adsorção superficial, entretanto, é um fenômeno que geralmente deteriora a adesão e beneficia o molhamento somente se θ é menor que 90° .

Kritsalis *et al.* [61] também demonstraram que os efeitos benéficos associados à presença de O_2 podem ser intensificados adicionando-se à matriz metálica Me o soluto S, capaz de desenvolver fortes interações soluto-soluto com

o oxigênio dissolvido em Me. O modelo da adsorção de “clusters” na interface do sólido também pode ser aplicado a interfaces formadas entre ligas metálicas e óxidos [61,62]: os “clusters” MeO formados pelo O₂ e pelo soluto metálico Me em uma matriz metálica líquida podem ser ativos na interface se a afinidade de Me por oxigênio é superior à afinidade da matriz pelo elemento não metálico. Nesse caso, parte do conteúdo de O₂ existente no líquido pode ser oriunda da redução do óxido que constitui o substrato.

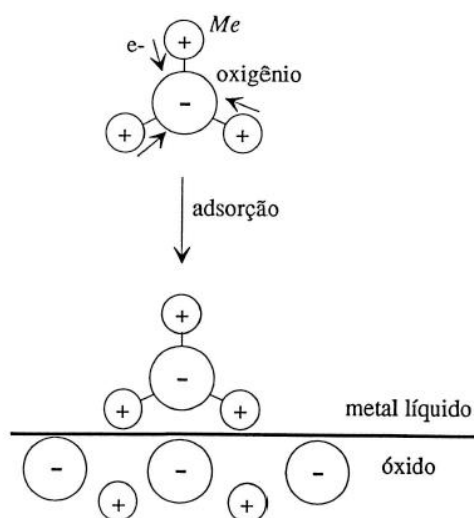


Figura 2.6 – Figura que mostra o modelo de adsorção e formação de “clusters” metal-O₂ na interface metal-cerâmico, a partir da redução do óxido que constitui o substrato (adaptado de [58]).

De modo geral, pode-se afirmar que quanto mais elevado o caráter metálico dos óxidos formados por reações na interface, melhor o molhamento e espalhamento do líquido sobre a nova superfície [58,63,64].

2.4 Seleção de ligas de adição para brasagem ativa

As ligas de adição para brasagem podem ser classificadas em função das temperaturas *liquidus* e *solidus*. Para algumas ligas, a temperatura de fusão é dada em um único ponto, ao invés de uma faixa de temperatura. Essas ligas são

conhecidas por apresentarem uma composição eutética no diagrama de equilíbrio. Usualmente, são utilizadas as ligas de composições eutéticas.

A composição química da liga de adição deve apresentar fluidez na temperatura de brasagem – acima da temperatura *solidus* – para garantir a ação de capilaridade. A estabilidade química do metal de adição é importante, pois evita a vaporização prematura de elementos com alta pressão de vapor. Além disso, deve ser compatível com os materiais base, isto é, deve possuir condições termodinâmicas que promovem as reações químicas na interface, que são responsáveis pelo baixo ângulo de molhamento (maior adesão), de modo a garantir a formação da interface de união entre os materiais.

A composição da liga de adição mais utilizada em processos de brasagem em alto vácuo é a eutética 72Ag-28Cu [26], pois, além das características citadas, a elevada temperatura de fusão permite a formação de reações estáveis na interface dos materiais, em especial de ligas metálicas, como a liga Fe-Ni-Co, que possui coeficiente de expansão térmico mais próximo de materiais cerâmicos. Essa composição caracteriza-se por ser uma reação eutética no diagrama de equilíbrio, com temperatura definida em um único ponto, a 780 °C.

O eutético é caracterizado pela ocorrência de uma reação invariante, na qual, durante o resfriamento, o líquido (L) se transforma em uma mistura de duas fases sólidas (α e β). Este tipo de sistema assume uma morfologia específica. Assim, podem ser formadas estruturas lamelares (placas), fibrosas (ricas em cobre), distribuídas na matriz da primeira fase (rica em Ag) e estruturas aleatórias, nas quais a segunda fase apresenta a forma de cristais aleatórios distribuídos na matriz da primeira fase [6].

Os elementos Ti e Zr são os mais amplamente utilizados para induzir reações de interface, embora outros como Ta, Nb, Al, Cr e V produzam efeitos semelhantes em ligas do sistema eutético binário Ag-Cu. O Ti é o elemento mais empregado, dado que a sua adição favorece substancialmente a molhabilidade e o espalhamento por redução do ângulo de contato e aumento das forças de adesão.

O efeito da variação da concentração dos elementos Ti e Zr no molhamento da liga eutética 72Ag-28Cu sobre nitreto de alumínio é

evidenciando na Figura 2.7, na qual nota-se que os elementos de liga reduzem o ângulo θ [8,27]. Outro fato importante a ser considerado é a atividade termodinâmica do Ti, que o torna rapidamente segregado para a interface, reagindo com os demais elementos e formando compostos estáveis.

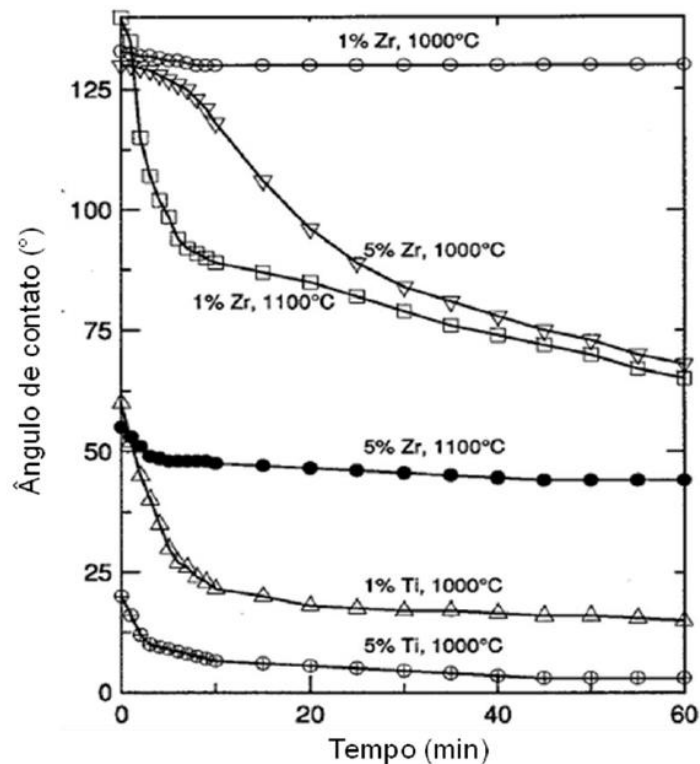


Figura 2.7 – Gráfico que mostra a relação entre o ângulo de contato (no eixo y) em função do tempo de processo em minutos (no eixo x), evidenciando o comportamento da molhabilidade superficial de ligas de adição contendo Ti e Zr sobre substrato sólido de AlN [28].

2.5 Tensões residuais na interface brasada

Um dos principais fatores a considerar na avaliação do potencial de um determinado sistema metal-cerâmico para aplicações tecnológicas é a possível presença de tensões residuais na interface ou nas suas proximidades, causadas pela disparidade entre os coeficientes de expansão térmica da cerâmica e do metal. Essas tensões residuais podem ser calculadas por métodos de elementos

finitos [65] ou podem ser estimadas por aproximação assumindo regime elástico [66]:

$$\sigma_m = -\sigma_c = \left(\frac{E_c E_m}{E_c + E_m} \right) (\alpha^c - \alpha^m) \Delta T \quad (2.11)$$

onde: E_m e E_c representam os módulos elásticos, α^m e α^c os coeficientes de expansão térmica do metal e da cerâmica, respectivamente, e ΔT , o intervalo de temperatura no qual não se verifica relaxação plástica de tensões.

A Equação 2.11 permite prever um aumento das tensões residuais com o aumento da temperatura de ligação. Como materiais cerâmicos geralmente apresentam coeficientes de expansão inferiores aos dos metálicos, durante o resfriamento, a cerâmica é submetida a tensões de compressão, e o metal, a tensões de tração, podendo ocorrer deformação plástica nas proximidades da interface. Dessa forma, as propriedades mecânicas de uma junta metal-cerâmica estão diretamente relacionadas com a magnitude da disparidade entre os coeficientes de expansão térmica das espécies, com a resistência decrescendo com o aumento da disparidade [67].

As tensões residuais impostas pela diferença de retração das espécies podem ser acomodadas com a inserção de camadas intermediárias dúcteis, como demonstrado por Suganuma [68-72]. Vários métodos de acomodação de tensões residuais através de camadas intermediárias têm sido propostos: inserção de camadas compostas por materiais dúcteis [65,67,71], camadas de compósitos [68] e camadas paralelas de vários materiais (metal dúctil/metal de baixa expansão/metal de alta expansão) [70].

A utilização de insertos para alívio de tensões residuais é uma técnica eficaz, embora de aplicação complexa devido à relação entre a resistência da junção e a espessura do inserto [65], bem como à possibilidade de ocorrência de reações químicas entre o inserto e os materiais base da ligação, com efeitos fragilizantes [73].

A estrutura superficial dos materiais a serem unidos, isto é, a rugosidade superficial, a presença de defeitos e as características da microestrutura adjacente à interface, principalmente nos materiais cerâmicos, também

influenciam as propriedades mecânicas da junção. Um aumento da rugosidade superficial da cerâmica implica aumento da área total de espaços vazios a serem eliminados durante a formação da interface, afetando negativamente a resistência mecânica da junção. Os efeitos do aumento da rugosidade superficial podem ser minimizados com aumento da pressão e temperatura de tratamento.

Camadas danificadas nas proximidades do plano de ligação também afetam as propriedades da junção, uma vez que são locais preferenciais de fratura se ainda estão presentes no material após tratamento térmico. Técnicas de preparo capazes de proporcionar elevado acabamento superficial e evitar danos nas adjacências da interface são, dessa forma, preferenciais.

2.6 Reações do sistema Ti-B-N

O estudo das possíveis reações entre Ti (o componente reativo da liga de brasagem utilizada neste trabalho), B e N durante o ciclo de brasagem, bem como a identificação e caracterização de fases eventualmente formadas na interface com o BN, são fundamentais para estimar o desempenho termomecânico das juntas brasadas em condições de serviço.

A partir dos diagramas de equilíbrio binários Ti-B/B-N/Ti-N, dados compilados de outras pesquisas e com o auxílio do *software* Thermo-Calc, Ma *et al.* [75] estimaram as variações de energia livre, energias de ativação e construíram seções isotérmicas do diagrama ternário Ti-B-N a 1000 °C, 1400 °C e 1623 °C (Figura 2.8) a partir dos resultados dos cálculos.

Os cálculos teóricos permitiram estimar a sequência de fases que podem ser formadas nas interfaces: Ti/ α -Ti /TiN/TiB/Ti₃B₄/TiB₂/h-BN. Os resultados experimentais de Faran *et al.* [76] comprovam a formação das fases estimativas por Ma *et al.* [75], com exceção de Ti₃B₄. Cabe ressaltar que os resultados obtidos por Faran *et al.* [76-78], base para os cálculos teóricos de Ma *et al.* [75], foram alcançados com o par BN-Ti em duas configurações distintas: h-BN maciço imerso em Ti em pó e BN em pó misturado a Ti em pó, ambos aquecidos

em ambiente de alto vácuo. Como indicam os diagramas ternários (Figura 2.8), abaixo de 1400 °C ocorrem reações no estado sólido.

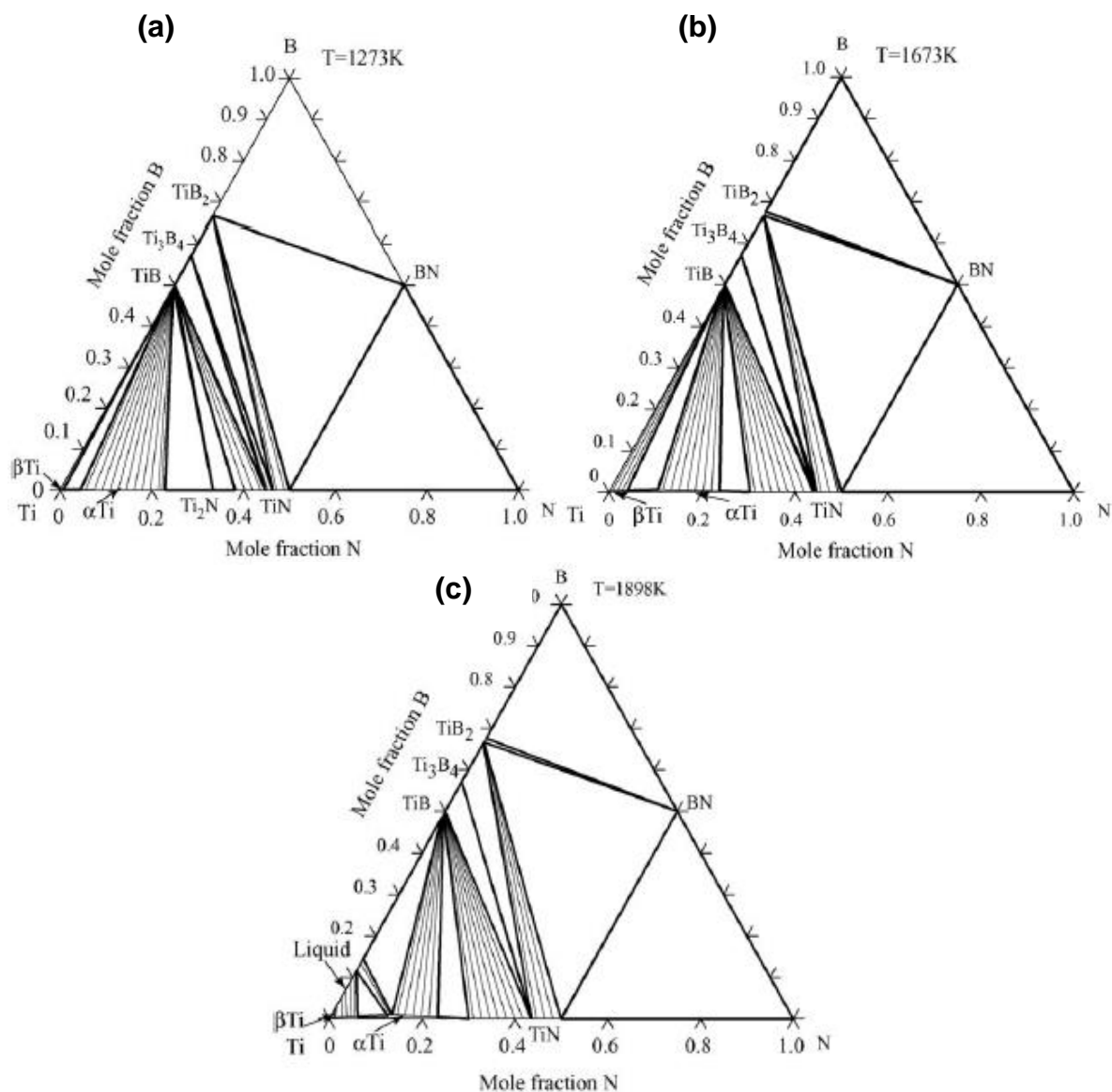


Figura 2.8 – Diagrama das seções isotérmicas calculadas em diferentes temperaturas dos elementos B, N e Ti em função da fração molar de N: (a) 1000 °C, (b) 1400 °C e (c) 1623 °C (adaptado de [75]).

Din *et al.* [79] investigaram as reações interfaciais no mesmo sistema, utilizando composição de pós de liga de brasagem (72-Ag-28Cu)95Ti e de c-BN. A composição foi depositada em substrato de aço de baixo carbono e tratada a 920 °C por cinco minutos em ambiente de alto vácuo, condições que permitiram

a fusão da liga de brasagem. Os pesquisadores constataram que, nas condições descritas, o Ti dissolvido na liga difundiu rapidamente até a interface com BN e reagiu com a cerâmica para formar TiN e TiB₂. Os pesquisadores postularam que, em elevadas temperaturas, TiN e TiB₂ são mais estáveis do que c-BN, e, por essa razão, quando é estabelecido contato entre a cerâmica e Ti, este reage espontaneamente com B e N para formar os compostos.

Análise térmica diferencial aplicada ao par c-BN/liga de brasagem gerou dados comprobatórios, uma vez que detectou fenômenos exotérmicos a 605 °C e 807 °C durante o aquecimento até 1000 °C, que foram relacionados à formação de TiN e TiB₂, respectivamente. Por fim, os pesquisadores teorizaram que a reação entre c-BN e a liga Ag-Cu-Ti durante a brasagem, $3\text{Ti}+2\text{BN}\rightarrow\text{TiB}_2+2\text{TiN}$, pode ocorrer em dois estágios: para $605\leq T < 807$ °C, átomos de B e N provenientes da decomposição da cerâmica reagem com Ti para formar TiN na superfície dos grãos de c-BN; no segundo estágio, a 807 °C, ocorre a formação de TiB₂ na superfície dos grãos.

As reações progridem até que o conteúdo de Ti no metal líquido atinge um mínimo, relacionado com o gradiente de potencial químico. Produtos de reações similares foram encontrados na interface c-BN/liga de brasagem em par c-BN-aço AISI 1045 brasado com liga Cu-Sn-Ti [79]

Pesquisas realizadas por Yang *et al.* [80-84] focadas na brasagem de BN (40SiO₂-60BN, pós prensados a quente)/Invar e BN-BN, utilizando ligas Ag-Cu-Ti (com e sem camadas intermediárias de Cu e Ag-Cu), liga Ag-Cu e Ti evaporado e depositado na superfície da cerâmica ou modificada com adições de TiB₂ e BN, revelaram que, independentemente do tipo de combinação Ag-Cu/Ti utilizada e tempo e temperatura de brasagem considerados, TiN e TiB₂ são produtos de reação encontrados em todas as interfaces BN/liga de brasagem remanescente após tratamento térmico. Os resultados indicaram a existência de forte relação entre as propriedades mecânicas da ligação BN-Invar e temperatura/tempo de brasagem, fenômeno relacionado às fases intermetálicas formadas no interior do metal de adição a partir dos elementos químicos liberados pela decomposição do Invar [85-86].

2.7 Reações entre Fe-Ni-Co, Mo e ligas de brasagem

Entre os pares metais-cerâmicos conhecidos, Al_2O_3 e Fe-Ni-Co (Kovar), certamente é um dos mais conhecidos e estudados, como comprova o histórico das pesquisas com esses materiais [87-94]. Um grande esforço foi dedicado à caracterização das fases formadas na interface com a cerâmica e no interior da liga de brasagem remanescente. Porém, pouca atenção foi dada aos fenômenos que ocorrem na interface com Kovar. Consequentemente, poucos dados sobre reações e formação de fases nessa região estão disponíveis. Yu *et al.* [89] pesquisaram a formação de trincas em junta alumina-Fe-Ni-Co ligada por brasagem e identificaram compostos Fe_xTi_y , produtos da reação entre o Fe da liga Fe-Ni-Co e o Ti da liga Ti-Cu-Ni, na interface Fe-Ni-Co/liga de brasagem remanescente.

A formação de trincas nas proximidades da superfície do metal foi atribuída à presença desses compostos intermetálicos. Posteriormente, Wang *et al.* [90] utilizaram liga Ag-Cu-Ti com 1,8% de Ti para ligar alumina e Fe-Ni-Co por brasagem e verificaram a formação de TiFe_2 e TiNi_3 na interface Fe-Ni-Co/liga de brasagem. Foi constatada a penetração da liga de brasagem no contorno de grão da liga Fe-Ni-Co, fenômeno atribuído à presença de In na liga de brasagem [91-99]. Uma vez que Ti é completamente miscível em Mo, não se espera a formação de produtos de reação entre os metais na interface liga de brasagem/Mo [100].

2.8 Avaliação do quadro de tensões em juntas brasadas por simulação computacional

O estudo térmico das tensões residuais geradas na região da junta brasada após tratamento térmico é fundamental para o desenvolvimento de produtos de alta confiabilidade. As altas temperaturas do processo e a diferença no coeficiente de expansão térmica dos materiais, especialmente de juntas dissimilares, podem resultar em tensões térmicas elevadas na junta [101]. Essas

tensões, quando associadas a esforços mecânicos durante a operação do componente brasado, podem causar falhas e trincas nas regiões adjacentes à interface de brasagem.

O estudo do mecanismo de desenvolvimento das tensões residuais parte de um estado livre de tensões, a partir do qual as tensões começam a surgir à medida que o metal de adição solidificado sofre os efeitos dos diferentes coeficientes de expansão térmica. Além de uma distorção global no composto, efeitos de distorção local nas superfícies laterais também podem ser detectados [102]. Conseqüentemente, uma distribuição complexa de tensões residuais é gerada, como pode ser visto na Figura 2.9, em que é mostrada uma junta brasada com dois materiais de base de coeficientes de expansão térmica distintos, sendo o maior coeficiente do material de base superior.

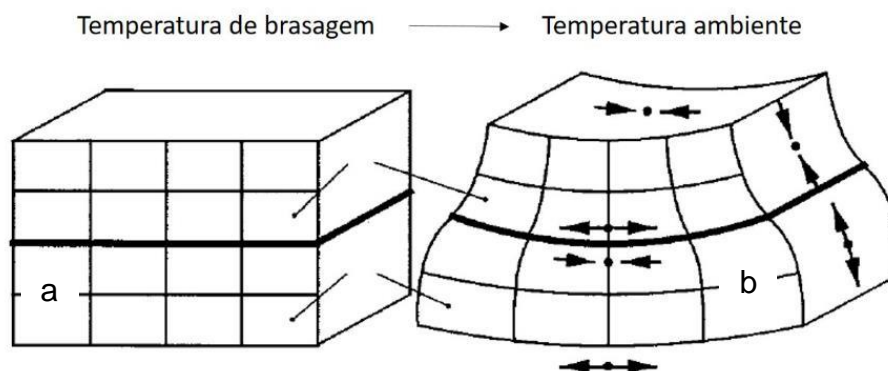


Figura 2.9 – Esquema ilustrativo que mostra a distorção e a formação de possíveis tensões residuais de uma junta brasada (linha central mais escura): a) junta a ser brasada em temperatura ambiente antes do processo e b) junta brasada (após resfriamento) em temperatura ambiente, as setas indicam pontos de tensões devido a diferença do coeficiente de expansão térmica dos materiais envolvidos no processo.

Métodos computacionais têm sido empregados para determinar o estado de tensões residuais após o resfriamento da junta brasada, em especial o método dos elementos finitos (FEM). Para que o estado de tensões residuais seja conhecido, a simulação computacional deve ser desenvolvida de acordo

com as especificações da brasagem, aplicando um modelo que tenha considerações razoáveis e que, no final, possa ter seus resultados comparados com os de outras técnicas e apresente concordância com os fenômenos físicos que ocorrem de fato.

Na modelagem da simulação utilizada para o cálculo das tensões residuais durante o processo de brasagem a vácuo, primeiramente, o calor gerado durante o processo é considerado como exclusivamente devido à radiação do forno, e a distribuição térmica dos componentes é calculada aplicando-se as equações de transferência de calor [103-105]. Nessa análise, alguns parâmetros são simplificados, como: a) capilaridade do metal de adição não é considerada; b) dissolução e fusão de elementos do metal de adição nos materiais de base não são incluídas, pois ambas possuem pouca influência nas tensões residuais; c) não é considerado o fenômeno de fluência durante o processo; e d) o fluxo líquido do metal de base na temperatura de brasagem não é simulado. Além disso, pode haver condições de contorno, como, por exemplo, a aplicação de uma carga externa nos componentes para o cálculo.

Cabe ressaltar que tensões suficientemente altas são produzidas na cerâmica ao longo do processo, como consequência das próprias condições operacionais, podendo ocasionar falha por ruptura na junta brasada. Portanto, é de vital importância minimizar as tensões residuais, apesar das diferenças de propriedades físicas dos materiais envolvidos no processo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades desenvolvidas no projeto referem-se ao levantamento bibliográfico, estudo teórico (estado da arte) e experimental da brasagem ativa utilizando os materiais selecionados para formar o par metal-cerâmico do sistema h-BN/Mo e h-BN/Fe-Ni-Co, que compõem o BPM. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma de atividades realizadas durante o projeto.

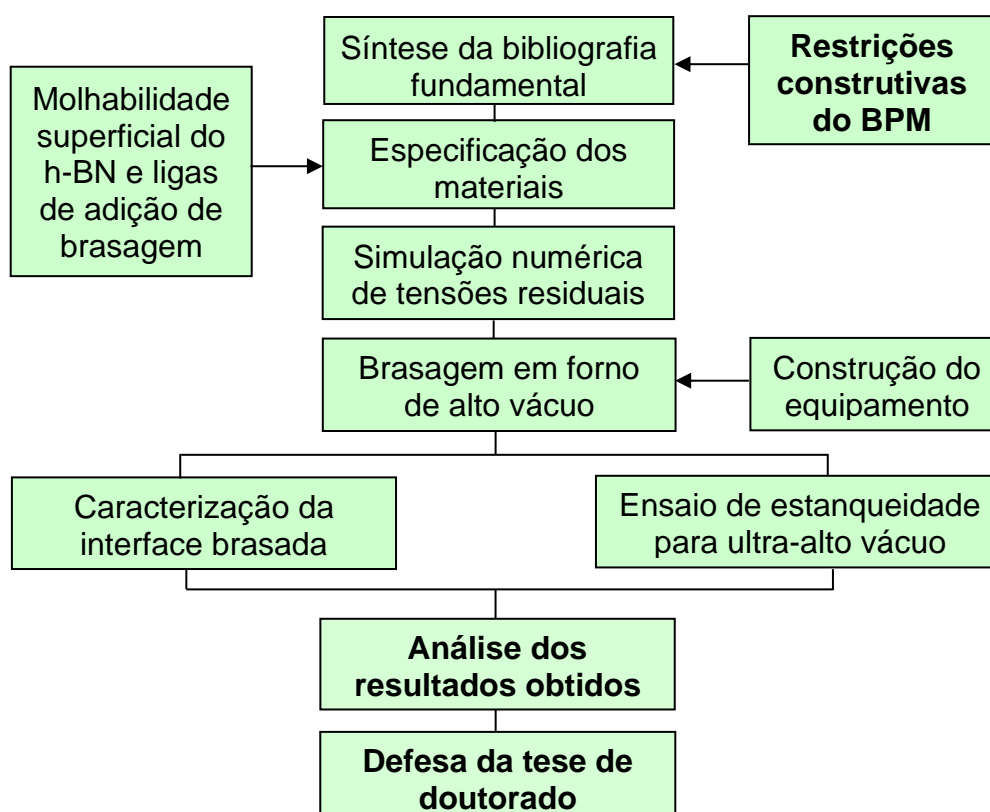


Figura 3.1 – Fluxograma das atividades realizadas durante a pesquisa.

O planejamento experimental envolveu duas etapas de execução. A primeira etapa constituiu o estudo da viabilidade técnico-científica, que caracteriza o grau de ineditismo da pesquisa, relacionado à brasagem do h-BN com ligas metálicas. Além de excelente isolante elétrico, o h-BN também apresenta condutividade térmica adequada, o que o torna elegível para essa aplicação no Sirius. Embora suas propriedades atendam às necessidades de

operação do BPM, a formação da junta depende da capacidade do material de molhar a superfície quando em contato com metal de adição no estado líquido e suportar as tensões térmicas residuais geradas devido ao gradiente de temperatura durante o processo. Na mesma etapa, as atividades compreenderam tanto a prototipagem em escala virtual utilizando método de elementos finitos para determinar as tensões térmicas residuais produzidas no substrato cerâmico após a brasagem, como a realização de ensaios de molhabilidade superficial do h-BN com ligas de adição para avaliar sua compatibilidade e interação química com esses materiais.

Na segunda etapa da pesquisa, foram produzidas as juntas brasadas do BPM em forno com atmosfera de alto vácuo e alta temperatura, a partir da seleção da liga de adição e dos parâmetros de processo. Para isso, os componentes – *housing*, pino e material cerâmico – foram usinados, conforme indicado no estudo de viabilidade técnico-científico da pesquisa e com base nos resultados do projeto PIPE FAPESP n.º 2013/50271-0 [99-100].

3.1 Materiais utilizados

Para realização do trabalho foram utilizados materiais de base que compõem o BPM, sendo material h-BN Microsin (cerâmico), Molibdênio metálico (pino) e liga Fe-Ni-Co (*Housing*). Além disso, foram selecionadas duas ligas comercialmente disponíveis como liga de adição, a liga Cusil (78Ag-22Cu) e Ticusil (26,7Cu, 4,5Ti e Ag balanço), com elemento ativo Ti para realização das soldas por brasagem. Para os testes de molhabilidade em alto vácuo foram utilizados dois substratos cerâmicos Al₂O₃ e h-BN.

3.2 Simulação computacional

O fator crítico estudado na simulação computacional foi o quadro de tensões residuais gerado pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais durante o resfriamento pós-brasagem.

Os elementos finitos que formam a malha para simulação também podem ser observados pelos triângulos com contorno verde mostrados na ilustração (B) da Figura 3.2. Foram utilizados elementos triangulares quadráticos (tipo TRI6), que possuem nós no meio das arestas do triângulo, permitindo assim maior precisão do modelo, já que há possibilidade de deslocamento parabólico dos lados do elemento. Devido à simetria radial apresentada pela peça, foi lançado mão de um modelo axissimétrico, no qual o *software* utilizado para simulação (LISA, licença aberta) considera que há tal simetria radial ao redor do eixo-Y.

Tal qual o especificado anteriormente, o BPM é constituído por várias peças de diferentes materiais. A Tabela 3.1 apresenta as principais propriedades térmicas e mecânicas dos materiais utilizados nas análises de simulação computacional [106-108].

Tabela 3.1 – Tabela mostrando as propriedades dos materiais metálicos e dos tipos de h-BN estudadas, incluindo módulo de elasticidade (GPa), tensão de escoamento (MPa) e coeficiente de expansão térmica ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$). Fonte: Matweb [106-108].

Propriedade	Fe-Ni-Co	Mo	h-BN Mycrosin	h-BN Combat M	Al ₂ O ₃ 96%
Módulo de elasticidade (GPa)	138	275	88	94	303
Tensão de escoamento (MPa)	345	415	110	317	2068
Coeficiente de expansão térmica ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$)	11,26	6,50	4,00	1,50	8,20

Para o cálculo das tensões térmicas residuais na peça, foi considerado o sistema resfriando-se inercialmente desde uma temperatura de 960 °C até temperatura ambiente de 27 °C (ver Figura 3.4). Foi considerado que todas as superfícies soldadas estão perfeitamente unidas, e não são permitidos deslocamentos entre suas faces (deslizamento).

3.3 Teste de Molhabilidade Superficial

A Figura 3.3 mostra os materiais selecionados para os testes de molhabilidade a partir do uso das ligas de adição comerciais Cusil (em formato de fio, eutético 72Ag-28Cu) e Ticusil (folha fina, liga contendo Ag-Cu-4,5Ti) – liga ativa por conter 4,5% de Ti como elemento de ativação – e os substratos de material cerâmico h-BN e alumina (comparação), ambos com tamanho aproximado de 9x9x9 mm.

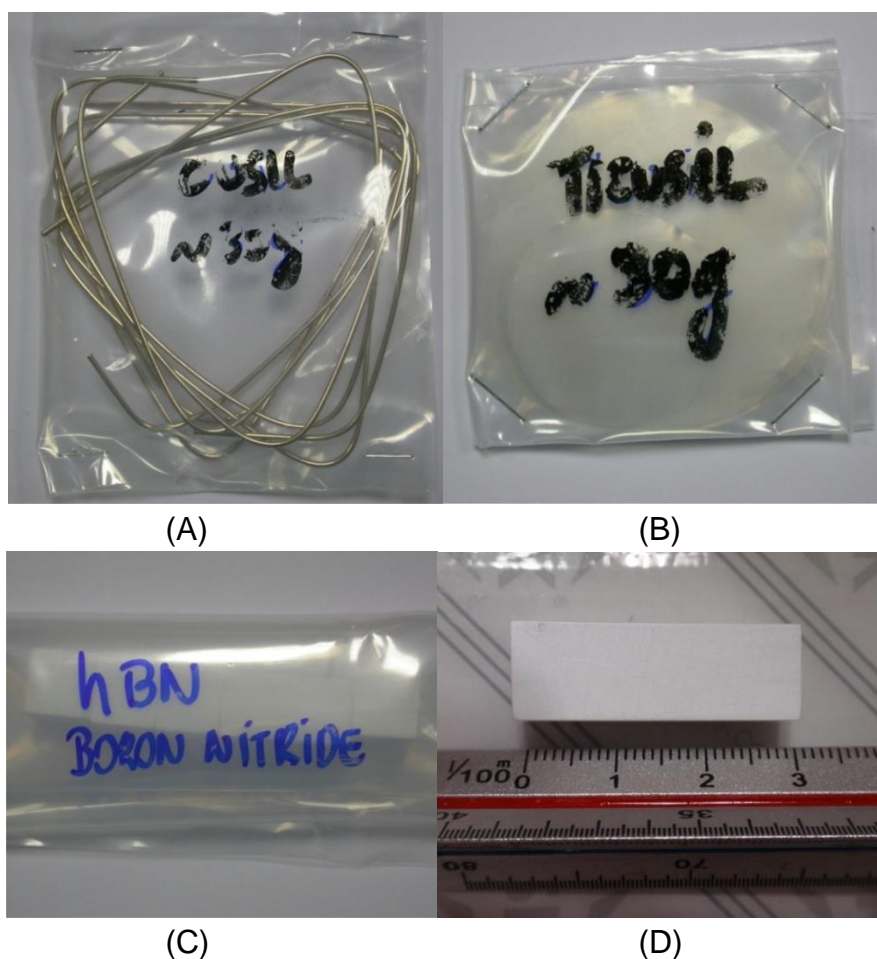


Figura 3.3 – Fotos dos materiais utilizados para realização dos testes de molhabilidade superficial: (A) fio de liga Cusil, (B) folha de liga Ticusil, (C) substrato de material cerâmico h-BN cortado em 9x9x9mm e (D) material cerâmico (h-BN) no estado como recebido pelo fabricante (ESK).

Foi considerado uso de liga com 4,5% de Ti e não outra com menor conteúdo de metal reativo uma vez que o teor de Ti presente na liga Ticusil é suficiente para atender aos requisitos de construção do BPM. O uso de ligas a base de Ag-Cu e com adição de Ti tem referência em estudos preliminares do LNLS e, e a partir do estudo levantado na literatura [5-8, 33].

Os substratos foram cortados em duas amostras com cerca de 4 mm de espessura. Em seguida, a superfície do substrato, após o corte, foi lixada com papel de SiC de granulometria 1200, a fim de garantir rugosidade superficial adequada da ordem de Ra igual 1,0 μm . Essa foi a superfície utilizada, sendo que as condições de teste foram selecionadas em função da temperatura de fusão do metal de adição, conforme indicado pelo fabricante, seguindo:

- Brasagem realizada em câmara de alto vácuo e aquisição de temperatura com termopares tipo-K;
- Taxa de aquecimento de 5 °C/minuto no intervalo de 25 °C a 700 °C e, posteriormente, de 3 °C/minuto no intervalo de 700 °C a 865 °C;
- Taxa de resfriamento de 3 °C/minuto no intervalo de 865 a 700 °C e, posteriormente, de 5 °C/minuto no intervalo de 700 °C a 25 °C (praticamente resfriamento inercial);
- Tempo de contato na temperatura do teste: 5 minutos a 865 °C (definido como “ponto de fusão do Ticusil”);
- Atmosfera: controlada em vácuo, $<10^{-4}$ mbar.

Os testes foram realizados no Centro de Estudos de Alta Temperatura do Foundry Research Institute (FRI). Os testes de molhabilidade da superfície do material cerâmico h-BN foram realizados em alta temperatura por método da gota séssil para determinar o ângulo de contato, em condições de vácuo de 10^{-4} mbar, utilizando procedimentos experimentais, na ordem em que são apresentados:

- a) Aquecimento com contato (CH) do par de materiais, utilizando amostra de metal de adição e o substrato cerâmico, a partir da temperatura ambiente até a temperatura do teste;
- b) Purificação Capilar (CP) com aquecimento sem contato entre os materiais (sendo o substrato colocado em suporte de alumina enquanto o metal de adição em um capilar de alumina localizado sob o substrato), combinado com a remoção mecânica *in situ* do filme de óxido, a partir de uma amostra de metal e deposição de gotículas livres de óxido no substrato, de modo que o metal líquido é transferido pelo capilar de cerâmica;
- c) “2 em 1” – dois substratos em um único teste, ou seja, dois substratos foram colocados simultaneamente em uma mesa experimental na câmara de vácuo, e assim dois pares foram examinados ao mesmo tempo sob as mesmas condições. Esse procedimento foi combinado com item 1;
- d) “2 sobre 1” – duas gotas sobre o mesmo substrato. Esse procedimento foi combinado com o procedimento descrito em “b” (purificação capilar).
- e) Teste para simular o comportamento do par Ticusil/BN durante a brasagem nas mesmas condições de teste que as dos testes de queda séssil (Figura 4.13). Nesse teste, o pedaço de folha de Ticusil do mesmo tamanho que o substrato BN foi colocado entre dois substratos BN, e o contato foi aquecido da mesma maneira que em CH;
- f) tratamento térmico do substrato BN polido no vácuo, seguindo um perfil de temperatura semelhante ao selecionado. O polimento do BN foi realizado sem o uso de materiais duros;
- g) Medições de rugosidade (Tabela 4.2) em substratos entregues após diferentes tratamentos realizados, ou seja:
 - Após corte a seco com disco de diamante usando a máquina de corte automática Buhler;
 - Após o polimento manual em almofadas têxteis usando álcool sem partículas de polimento;
 - Após corte, polimento e próximo tratamento térmico em vácuo a 900 °C, perfil de temperatura semelhante ao utilizado em testes de alta temperatura.

Imediatamente antes do início dos testes, as amostras foram limpas mecânica e ultrassonicamente em isopropanol (propan-2-ol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$). Nos testes de CH, o metal foi colocado sob o substrato, e o par de metal/substrato foi transferido da câmara de transferência para a câmara de alta temperatura do complexo experimental. Na câmara, o vácuo dinâmico é menor que 10^{-6} mbar e é produzido a partir do trabalho contínuo de bomba turbomolecular, mesmo que não haja testes em execução, e colocado no suporte de alumina, conforme indicado na tabela experimental. Em seguida, o aquecimento foi iniciado seguindo o perfil de temperatura definido, conforme indicado na Figura 3.4. Os dados de temperatura foram coletados por três termopares localizados: 1) na mesa experimental embaixo do substrato, 2) na superfície capilar e 3) ao lado do substrato (próximo ao metal de adição).

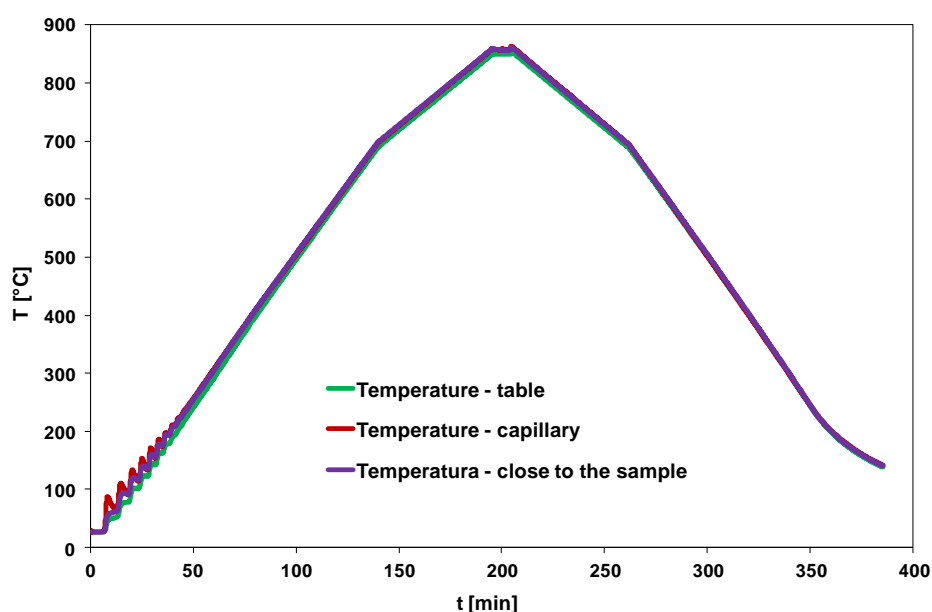


Figura 3.4 – Gráfico que mostra a relação entre temperatura (no eixo y) e tempo em minutos (no eixo x), evidenciando o perfil das temperaturas na realização dos testes de molhabilidade: em verde para mesa, em vermelho para o capilar e em roxo perto da amostra.

Nos testes de CP e de brasagem do conjunto BN/Ticusil/BN, a liga do metal de adição foi colocada em um capilar de alumina que foi introduzido na câmara de UHV. Em seguida, o substrato h-BN foi introduzido na câmara de

UHV e colocado em um suporte de alumina. Depois de obtido um nível de vácuo alto e estável (melhor que 10^{-6} mbar), o aquecimento começou seguindo o perfil de temperatura descrito.

As imagens de cada par ou montagem de metal/substrato foram gravadas usando câmera de alta resolução MC1310 com taxa de 10 a 100 fps, dependendo da fase do teste. Os cálculos foram realizados usando um *software* especial (ASTRA2, IENI-CNR). Após testes de alta temperatura, cada par solidificado foi fotografado, e as imagens correspondentes foram coletadas, juntamente com outros resultados experimentais obtidos durante o ensaio. Para alguns testes, um analisador de gás residual quadripolar foi usado para caracterizar os gases formados ou liberados dos materiais examinados durante o teste. A Tabela 3.2 aponta os dados dos números de massa correspondentes a diferentes produtos gasosos na análise de gases residuais, de modo que os produtos de gases analisados não interfeririam nos resultados obtidos durante os ensaios realizados.

Tabela 3.2 – Tabela com os números de massa correspondentes a diferentes produtos gasosos na análise de gases residuais, indicando número de massa, prováveis moléculas e os principais fragmentos encontrados.

Número de massa (m/e)	Fragmentos principais	Prováveis moléculas	Número de massa adicional (m/e)
1	H+	H ₂	2
	H+	H ₂ O	18, 17, 16
	H+	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27 etc.
2	H ₂ ⁺	H ₂	1
	He ⁺⁺	He	4
4	He ⁺	He	2
6	C ⁺⁺	CO	12, 28, 29
	C ⁺⁺	CO ₂	12, 28, 44
	C ⁺⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27 etc.
7	N ⁺⁺	N ₂	14, 28, 29
8	O ⁺⁺	O ₂	16, 32, 34
	O ⁺⁺	H ₂ O	16, 17, 18
12	C ⁺	CO	28, 29
	C ⁺	CO ₂	28, 29, 44
	C ⁺	C _x H _y	13, 14, 26, 27 etc.
13	CH ⁺	C _x H _y	12, 14, 26, 27 etc.
14	N ⁺	N ₂	28, 29
	N ⁺	NH ₃	15, 16, 17
	CH ₂ ⁺	C _x H _y	12, 13, 26, 27 etc.

	CO ⁺⁺	CO	28, 29
15	CH ₃ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27 etc.
	NH ⁺	NH ₃	14, 16, 17
16	O ⁺	O ₂	32, 34
	O ⁺	H ₂ O	17, 18
	CH ₄ ⁺	CH ₄	12, 13, 14, 15
	NH ₂ ⁺	NH ₃	14, 15, 17
17	OH ⁺	H ₂ O	16, 18
	NH ₃ ⁺	NH ₃	14, 15, 16
18	H ₂ O ⁺	H ₂ O	16, 17
19	F ⁺	F ₂	38
	F ⁺	HF	20
20	HF ⁺	HF	19
	20Ne ⁺	20Ne	22
	Ar ⁺⁺	Ar	40
22	CO ₂ ⁺⁺	CO ₂	6, 12, 28, 29, 44
	22Ne ⁺	22Ne	20
24	C ₂ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27
26	C ₂ H ₂ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 27
27	C ₂ H ₃ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26
28	N ₂ ⁺	N ₂	7, 14, 29
	C ₂ H ₄ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26
	CO ⁺	CO	6, 12, 29
	CO ⁺	CO ₂	6, 12, 29, 44
29	C ₂ H ₅ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28
	14N15N ⁺	N ₂	7, 14, 28
30	C ₂ H ₆ ⁺	C ₂ H ₆	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 29
	NO ⁺	NO	14, 16
31	C ₂ H ₂ OH ⁺	C ₂ H ₃ OH	26, 28, 29
32	O ₂ ⁺	O ₂	8, 16, 34

Por fim, foram conduzidos testes para verificar possíveis efeitos da rugosidade da superfície do substrato, bem como da gaseificação dos substratos h-BN durante testes de alta temperatura. Por esse motivo, a preparação da superfície do substrato h-BN foi realizada da seguinte forma: 1) corte a seco com roda de diamante (corte automático usando a máquina Buhler); 2) polimento em almofada têxtil macia usando álcool e sem nenhum lubrificante e material de polimento; 3) tratamento térmico em vácuo a 900 °C.

3.4 Brasagem em alto vácuo e seleção de parâmetros do processo

As variáveis do processo foram selecionadas de acordo com os dados da literatura e em experimentos realizados, especialmente considerando a

temperatura de fusão da liga do metal de adição (conforme mostra a Tabela 3.3), mantendo constante a taxa de aquecimento (aproximadamente 5 K/min) e o ambiente de alto vácuo com pressão de 5×10^{-5} mbar no interior da câmara de brasagem durante todo o processo até a temperatura ambiente.

A seleção dos parâmetros de processo de brasagem foi realizada variando a temperatura de patamar entre o mínimo de $T = 780$ °C e máximo de $T = 900$ °C, e de tempos entre 1 e 20 minutos, a fim de garantir a brasagem do do sensor BPM para aplicação em ultra-alto vácuo. Tempo e temperatura de brasagem foram escolhidos de acordo com resultados dos testes de molhamento e em função da seleção da liga de brasagem.

Como o processo é termicamente ativado, essas duas variáveis influenciam as reações de interface que ocorrem durante o processo. Foram realizados 10 ensaios de brasagem com liga Ag-Cu-Ti para brasar o sensor do BPM completo (vide Tabela 3.3). A aquisição dos dados de cada ensaio realizado foi conduzida via supervisor, com um *software* específico que foi desenvolvido para o equipamento, integrado a um controlador lógico programável (CLP), que monitorou e registrou as variáveis do processo – tempo e temperatura de patamar, taxa de aquecimento e nível de pressão.

Tabela 3.3 – Tabela contendo a seleção das variáveis do processo de brasagem, com número de ensaios realizados e seus respectivos tempo de patamar (em minutos) e temperatura máxima de patamar (em °C).

Ensaio	Tempo (minutos)	Temperatura de patamar (°C)
1	1'00"	900
2	20'00"	780
3	10'50"	900
4	15'25"	900
5	5'75"	780
6	1'00"	780
7	10'50"	780
8	20'00"	900
9	15'25"	780
10	5'75"	900

O sensor do BPM foi brasado no forno, construído com câmara de aço inoxidável 304L, integrada aos seus subsistemas – elétrico de aquecimento e

alto vácuo, com as bombas mecânica e difusora. O equipamento foi projetado a partir dos sistemas de bombeamento e cálculos para garantir a dissipação de calor com resistências elétricas em Mo metálico. A Figura 3.5 mostra o equipamento, com destaque para o sistema de resfriamento da carcaça em inox.



Figura 3.5 – Forno de brasagem construído e seus subsistemas: a) vista geral do equipamento mostrando a câmara em aço inoxidável, (b) interior da câmara indicando a mesa de trabalho e as resistências de aquecimento, (c) sistemas de controle e fonte de potência e (d) bombas de vácuo mecânica e difusora.

O forno foi construído considerando o processo de soldagem TIG da câmara para operar em ambiente com estanqueidade para alto vácuo, em pressões abaixo de 10^{-5} mbar, definida como pressão de operação do processo. É importante ressaltar que esse nível de pressão no interior da câmara de brasagem é condição necessária para promover a formação das interfaces de ligação dos materiais envolvidos durante o processamento de brasagem, garantindo a ausência de O_2 .

O projeto do componente brasado foi definido seguindo as exigências do sensor BPM do Sirius. A geometria da junta e os seus componentes são apresentados na Figura 3.6, incluídos os materiais base e o metal de adição montado sob o material cerâmico h-BN.

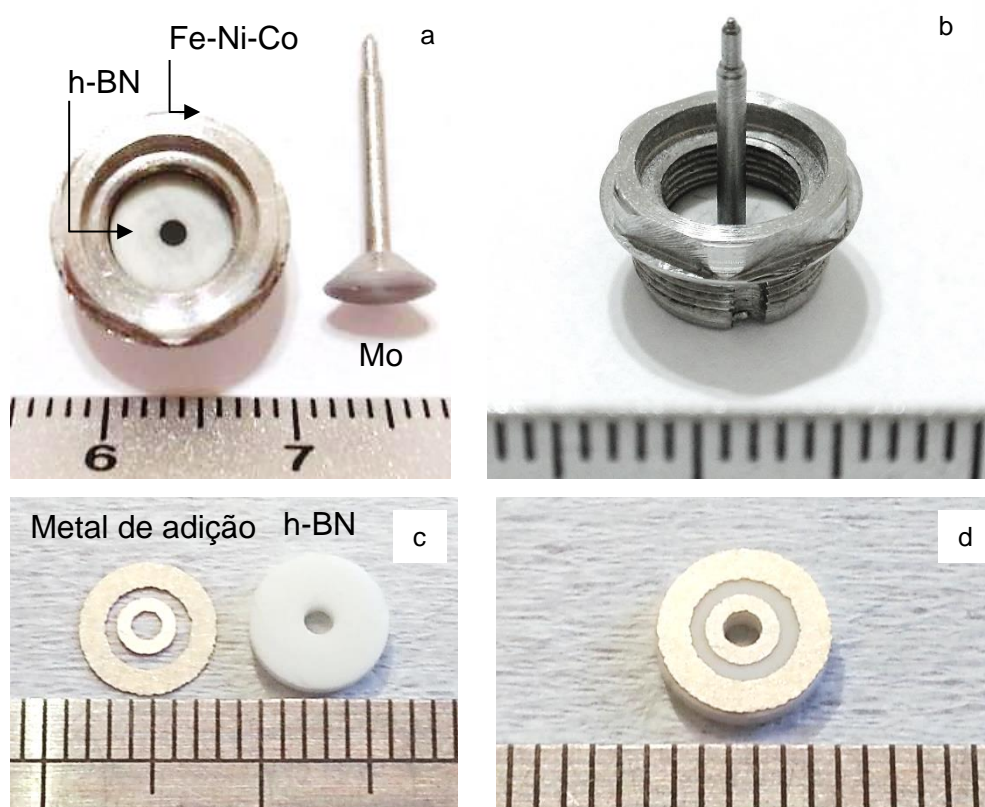


Figura 3.6 – Foto indicando os componentes do sensor BPM, sendo a) h-BN posicionado dentro do *housing* em Fe-Ni-Co e detalhe do pino usinado em Mo metálico, b) vista frontal do componente BPM montado, c) detalhe do h-BN e do metal de adição cortado e d) montagem e posicionamento do metal de adição no substrato cerâmico h-BN, antes do processo de brasagem.

Depois de usinadas, as peças foram preparadas com limpeza em ultrassom e lavadas com álcool isopropílico antes de serem montadas. Depois de montadas, foram posicionadas na mesa dentro do forno de brasagem. Foram projetados e construídos dispositivos de brasagem para fixar os componentes e garantir o posicionamento das peças para formação da junta brasada, seguindo as especificações e tolerâncias do projeto.

3.5 Considerações de projeto e construção do forno de brasagem

A Figura 3.7 mostra o projeto mecânico da câmara e a planta piloto construída em aço inoxidável, incluindo a mesa de trabalho. O projeto detalhado para construção do equipamento e seus subsistemas, além de sua operação para realização dos ensaios de brasagem, constituíram uma fase importante do projeto, que trouxe muito aprendizado no campo de definições do processo de brasagem em si.

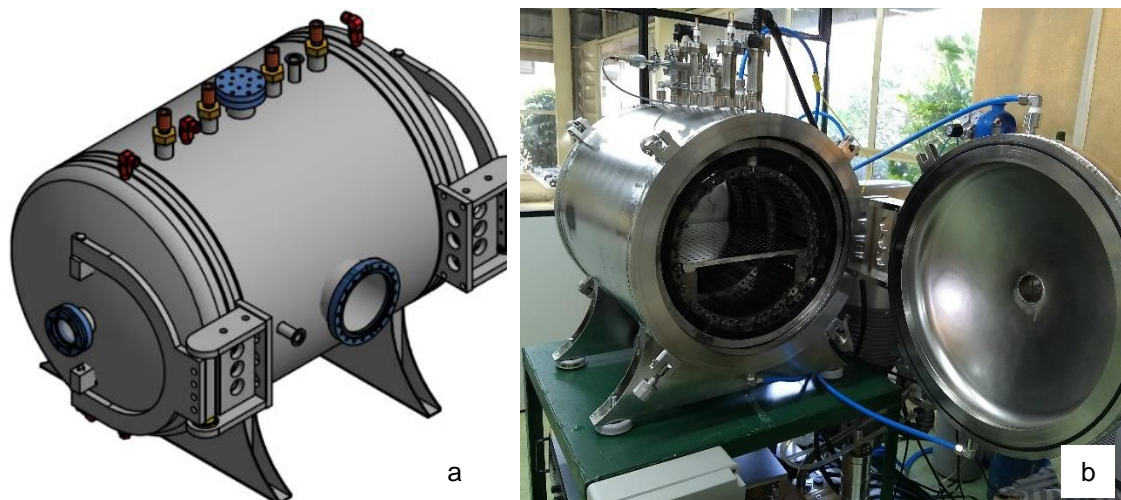


Figura 3.7 – a) Vista do projeto mecânico e b) foto do equipamento completo instalado, incluindo a câmara de alto vácuo, sistema de controle e resfriamento da câmara de aço inoxidável, bombas de vácuo e fontes de potência usadas para aquecimento.

A câmara de vácuo possui corpo em aço inoxidável austenítico 304, material com compatibilidade com atmosfera de alto vácuo, uma vez que possui baixa porosidade, baixa pressão de vapor e boa memória de vácuo – o sistema não aprisiona pequenas moléculas de gases e óleos do ambiente em suas paredes quando a câmara é aberta para a troca das peças a ser brasadas. Também, possui boa resistência mecânica na temperatura de trabalho, boa soldabilidade e usinabilidade.

A câmara possui camisa d'água de refrigeração na parte externa, conectada por mangueiras ao sistema fechado de circulação de água, que promove a troca de calor com a taxa de 9000 kcal/h, utilizando *chiller* Mecalor MSA Compact e garantindo, assim, segurança da operação na temperatura de trabalho. A Figura 3.8 mostra o equipamento instalado, com sistema de circulação de água fechado, que opera com água gelada na faixa de 15 °C (delta máximo registrado de 20 °C).



Figura 3.8 – a) foto do trocador de calor instalado para refrigerar a carcaça do forno, conforme especificação técnica do projeto e b) requisitos operacionais do equipamento, evidenciando capacidade nominal de troca térmica, condensação e temperatura de trabalho.

A câmara foi projetada com dimensão para produção do protótipo em escala real do BPM e com número flexível de peças por carga ensaiada, visando

à economia de espaço e energia. Nesse sentido, é possível variar a massa interna do sistema e a quantidade de peças por ensaio, para que diferentes condições de matéria-prima, montagens, procedimentos ou outras aplicações possam ser efetuadas em um mesmo parâmetro de ensaio determinado e/ou para que diferentes condições sejam aplicadas a um mesmo processo para fins comparativos.

No processo de brasagem ativa, deve-se evitar a presença de O₂ em excesso na atmosfera do forno e conseqüente a sua interação com o metal reativo antes que este possa difundir para a interface da junta metal-cerâmica. Isso afeta sua atividade química e altera as reações de interface. Se o potencial ou pressão parcial de O₂ na atmosfera de brasagem for elevado, ao invés de difundir na direção da superfície da cerâmica, o Ti difundirá para a interface metal-líquido/atmosfera do forno e absorverá tanto O₂ quanto possível.

Por isso, o processo ocorre em ambiente de alto vácuo. Essa condição de pressão foi atingida utilizando uma bomba de duplo estágio com palhetas rotativas selada, a óleo para baixo vácuo associada a uma bomba difusora para alto vácuo. Em função do custo de implantação, experiência e segurança, a câmara foi projetada para atingir o nível de vácuo máximo de pressão de até $1,0 \times 10^{-5}$ mbar, que é adequado para o processo de brasagem.

Para a aferição da pressão interna da câmara, dois medidores de pressão foram instalados: um *pirani*, cuja faixa de trabalho é até $1,0 \times 10^{-2}$ mbar, e um *penning*, que opera até $1,0 \times 10^{-10}$ mbar. As bombas eliminam a maior parte dos gases do interior do forno. Através das pressões indicadas nos medidores, o processo foi monitorado e integrado ao sistema controle instalado. A pressão interna é o gatilho para controlar a taxa de aquecimento e a temperatura de patamar de processo, de tal forma que o ensaio somente pode ser conduzido dentro da faixa de pressão de até 5×10^{-5} mbar.

A Figura 3.9 mostra o interior da câmara de vácuo, com detalhe para o conjunto de resistências e a mesa de trabalho, onde foram brasados protótipos. A fonte de potência foi recalculada para nova configuração do forno, e alterações foram inclusas a fim de atingir 20 kW. A carga resistiva foi construída com fios de Ø5,0mm de molibdênio, na qual a área superficial, em conjunto com os

escudos refletores do forno (*shields*), maximiza o aproveitamento do potencial energético do sistema [97].

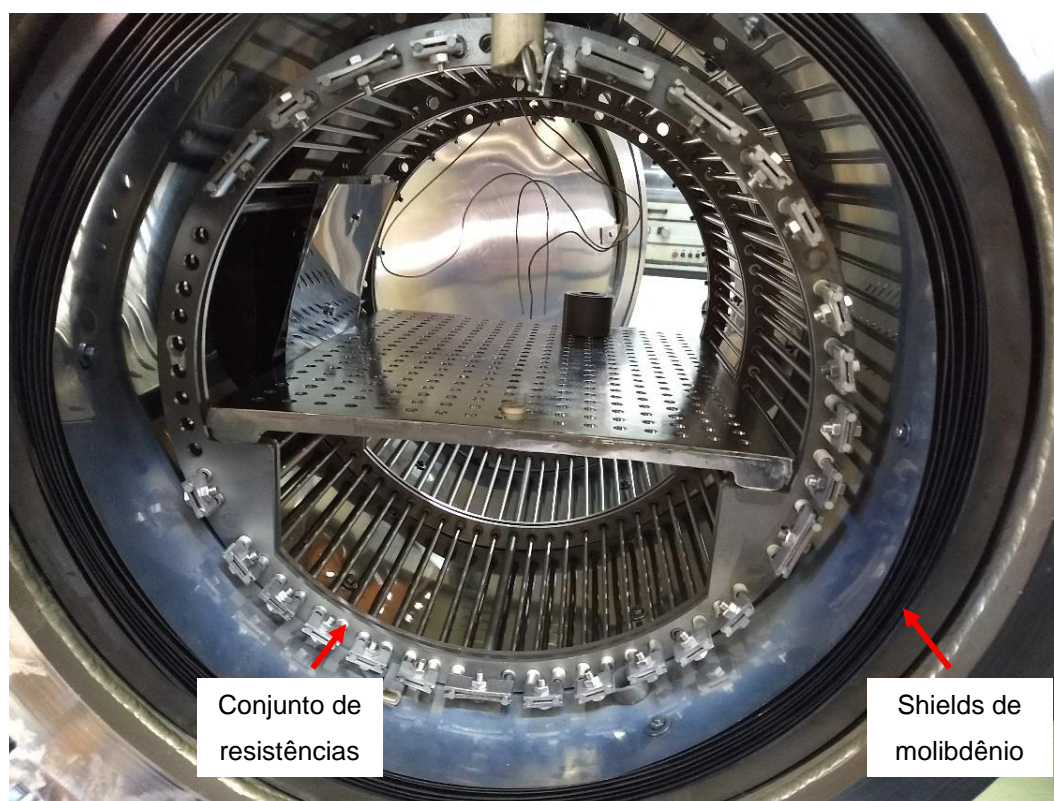


Figura 3.9 – Foto que detalha o interior do forno de brasagem com indicação dos termopares para aquisição de dados de temperatura, mesa de trabalho, onde é posicionado BPM para brasagem e o conjunto de resistências e *shields* de proteção de calor, ambos confeccionados em molibdênio metálico.

O conjunto de resistores foi isolado eletricamente por cerâmicas de alta alumina (Al_2O_3), que não prejudicou o nível de vácuo. Com características elétricas da fonte de potência e as propriedades do molibdênio metálico, seguindo a lei de Ohm, foi projetado o comprimento das resistências, conforme Equação 3.1, resultando em 10,45 m de fios de resistência – total de 20 seções de 0,5 m cada, conectados por *jumpers* de aço inox, como indicado na Figura 3.9. Com a alteração da potência entregue ao sistema, a nova configuração resultou em mudanças no sistema elétrico para adequar as condições de temperatura do patamar de processo.

$$l = \frac{U \times A}{i \times \rho} = \frac{60 \times \left\{ \pi \left[\frac{(5,0 \times 10^{-3})^2}{4} \right] \right\}}{320 \times (3,52 \times 10^{-7})} = 10,45 \text{ m}$$

(3.1)

em que: l = comprimento do fio [m]; U = tensão elétrica da fonte [V]; A = área da seção transversal do fio [m²]; i = intensidade de corrente elétrica da fonte [A]; ρ = resistividade elétrica do fio a 1100 °C* [$\Omega \cdot m$].

O material selecionado para a função de resistor elétrico foi o molibdênio metálico, pois sua pressão de vapor é compatível com o ambiente inerte e por ser um metal refratário. Além disso, sua resistividade elétrica possui baixa variação em função da temperatura e baixo custo, comparativamente a outros materiais.

3.6 Caracterização dos materiais e da interface brasada

Foram conduzidas análises para caracterizar os materiais base e a interface da junta dos sistemas h-BN/Mo e h-BN/Fe-Ni-Co brasadas, a fim de determinar a microestrutura, a formação de novas fases e compostos na região de interface a partir da temperatura que compreende o patamar do processo. A caracterização foi conduzida por meio de análise de imagens por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Foi utilizada ferramenta de análise elementar de elétrons secundários e retroespalhados via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na interface entre h-BN para construção de mapas da distribuição de elementos químicos para análise da variação de composição da interface brasada. Os equipamentos utilizados foram Jeol JSM 5900LV e técnica de feixe de íons localizado (FIB) em equipamento Zeiss Auriga Compact.

3.6.1 Caracterização por microscopia ótica (MO)

Para a análise por microscopia ótica, as amostras foram cortadas utilizando uma cortadeira tipo *cut off* da Buehler IsoMet 4000 Precision Cuttere

disco diamantado com fluido refrigerante. As amostras cortadas foram embutidas, lixadas em granulometrias decrescentes sucessivas e polidas com suspensão abrasiva adequada. As imagens da microestrutura da junta brasada foram obtidas através de microscópio ótico Olympus, modelo BX41M-LED, com sistema de aquisição e processamento de imagens Infinity Capture acoplado. As imagens foram tratadas no *software* de análise de imagem ImageJ, no qual foram adicionadas escalas e realizadas medidas referentes à geometria da junta, mantendo-se a resolução de captura.

3.6.2 Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas análises por MEV, foram obtidas imagens tanto através dos detectores de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE), com contraste químico, permitindo observar segregações de elementos entre as dendritas ou nas fases que podem estar presentes. Também foram avaliadas diferenças de composição das fases observadas e segregação de elementos presentes, utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS), na forma de análises pontuais e por mapeamento por EDS.

3.6.3 Caracterização microestrutural por feixe de íons localizado (FIB)

As fases formadas durante o processo foram avaliadas de forma mais profunda por técnica de feixe de íons localizado (FIB), em amostras da seção transversal da junta brasada, conciliando a preparação da “trincheira” por FIB com a realização de imagens através do MEV (microscópio Dual Beam). A preparação consistiu em amostras de TEM através de FIB, gerando lâminas de 10 x 20 μm de dimensões reduzidas e localizadas de acordo com a região de interesse, preparadas diretamente a partir de uma amostra global sem a necessidade de corte e polimento mecânico prévio. A microscopia eletrônica de transmissão permite observar com maior resolução a composição química por EDS e mapear a orientação das fases, através do equipamento ASTAR. O TEM

utilizado é um microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20 (TEM/STEM) a 200 kV com feixe por emissão de campo (FEG), acoplado à espectroscopia de energia dispersiva (EDS) EDAX. O método de preparação foi definido em função da própria natureza da junta brasada, uma vez que a combinação de materiais dissimilares dificulta técnicas convencionais de preparação de amostra para análise em microscopia, por se tratar de interface sensível a contaminação.

3.6.4 Ensaio de estanqueidade para ultra-alto vácuo

O ensaio de estanqueidade para ultra-alto vácuo do BPM brasado e de resistência mecânica da junta foram conduzidos, utilizando equipamento Leak Detector, modelo VS da Agilent e máquina de tração com uma célula de carga de 5000N para aplicação da força. As amostras foram posicionadas através de dispositivo de fixação no equipamento.

O critério de falha foi a detecção de vazamento em 5×10^{-10} mbar. Apesar de não haver norma definida para esse tipo de ensaio, que envolve teste de estanqueidade e resistência mecânica da junta brasada sob vácuo, foram usadas as boas práticas de ensaio definidas pelo próprio LNLS. Os sensores foram submetidos à aplicação de carga em dois sentidos: axial e perpendicular ao pino, sob condição de vácuo, com medição de vazamento através de fluxo de hélio sobre a região externa do sensor durante a aplicação de carga.

Durante os ensaios, os sensores estavam sob uma atmosfera de vácuo, conectados ao detector de vazamento Agilent VS Leak Detector, e submetidos à medição de vazamento através de um fluxo de hélio incidido sobre a região externa da peça por todo o período de aplicação de carga. O esquema de montagem pode ser conferido na Figura 3.10.



Figura 3.10 – Esquema geral de montagem do ensaio de estanqueidade em vácuo para determinar as propriedades mecânicas do BPM brasado, evidenciando a máquina universal de ensaios, o detector de vazamentos e cilindro de He utilizado no ensaio (Fonte: LNLS).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Simulação computacional do componente brasado

A simulação computacional do BPM teve como objetivo determinar as tensões térmicas residuais presentes na interface de brasagem, em especial do material cerâmico h-BN. O trabalho foi conduzido usando o método de elementos finitos, no qual as peças foram discretizadas numa malha definida. Os resultados mais relevantes em termos de tensão principal e amplitude de deformação podem ser vistos na Figura 4.1, para o par Kovar/h-BN (Mycrosint HD).

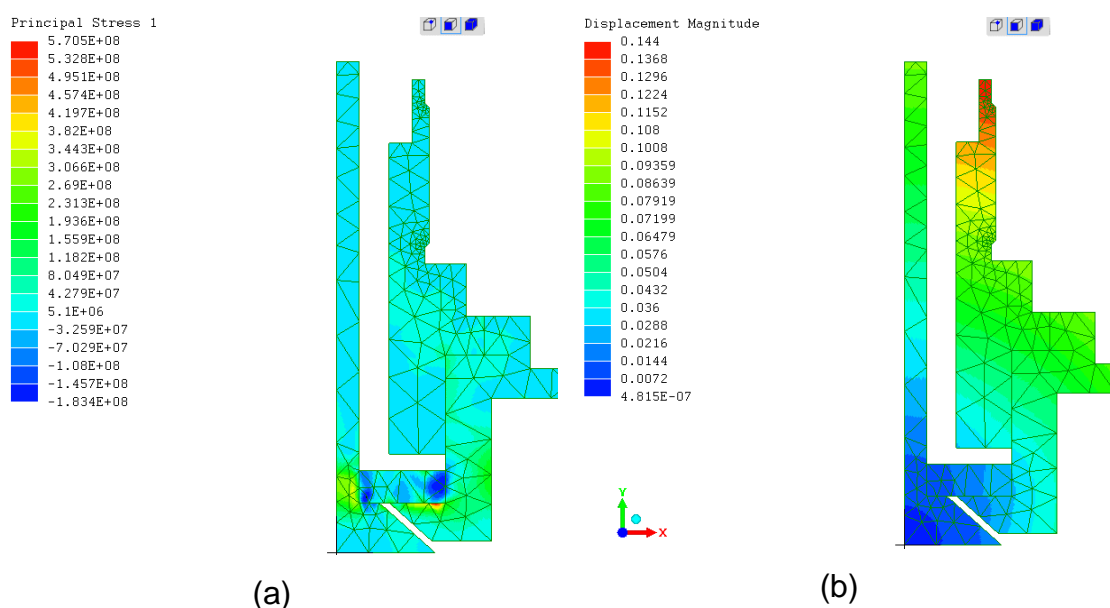


Figura 4.1 – Corte da seção transversal do BPM brasado para ensaio de simulação computacional por FEM, mostrando (a) tensão máxima principal 1 [Pa] e (b) amplitude das deformações [mm].

As condições de contorno e térmicas da simulação consideraram que a brasagem em si foi realizada de forma perfeita, isto é, as superfícies brasadas foram inteiramente soldadas, sem apresentar imperfeições, falhas ou qualquer possibilidade de descolamento. Vale ressaltar também que o trabalho não simulou reações de difusão no estado sólido que ocorrem na interface dos materiais e, tampouco, foi considerada a interação entre os materiais de base

com a liga do metal de adição Ticusil, em função da complexidade de formação de precipitados e novas fases.

Os resultados foram demonstrados através de uma figura da tensão máxima principal 1 e uma figura de amplitude de deformações. As tensões máximas principais são as tensões normais, sendo assim são vetoriais e possuem direção e sentido, sendo utilizadas para avaliar o critério de falha com relação aos materiais cerâmicos, uma vez que estes não possuem escoamento.

Observando os resultados obtidos, é possível verificar que o sistema – pino e *housing* metálicos – tende a comprimir a cerâmica a partir do resfriamento da temperatura de patamar de processo, uma vez que o coeficiente de expansão térmica dos metais é muito maior que o do h-BN. Dadas as tensões mais intensificadas, devido à menor expansão térmica e os valores de resistência do material cerâmico h-BN à compressão [108], existem alguns fatores considerados na simulação que podem amplificar as tensões reais do processo, tal como foi apresentado.

De acordo com as tensões mapeadas, há compressão no corpo cerâmico, o que poderia comprometer a resistência mecânica da junta brasada. Além disso, questões relacionadas à geometria do componente promovem a formação de pontos concentradores de tensão, que podem influenciar os resultados obtidos. Nesse caso, detalhes da geometria tanto da cerâmica como do pino poderiam ser revisados para minimizar as tensões geradas pelo processo.

O comportamento da liga de adição é um desses pontos, uma vez que o trabalho considerou perfeitamente rígida a região brasada. Sabe-se que, durante o processamento, o Ticusil, que é maleável, pode acomodar as tensões geradas na fase de resfriamento. Outro ponto importante refere-se à mudança de fase associada aos metais quando submetidos a altas temperaturas por longo tempo.

4.2 Molhabilidade superficial

As Figuras 4.2 a 4.6 evidenciam os resultados obtidos a partir dos testes de molhabilidade superficial em alta temperatura, sumarizados na Tabela 4.1. Os resultados obtidos apresentaram as imagens selecionadas dos pares

substrato/metálico, gravadas durante os testes conduzidos em alta temperatura e atmosfera controlada de alto vácuo. A observação em tempo real do comportamento de alta temperatura dos pares examinados e, após a solidificação do metal de adição utilizado, pode-se afirmar o seguinte:

- a) Claramente, as imagens mostram que a liga Cusil não molha os substratos de alumina e h-BN ($\theta \gg 90^\circ$);
- b) A liga Ticusil não é completamente fundida durante os testes de molhabilidade por gota séssil. Os dados da literatura mostram que a liga Ticusil possui $T_{solidus} = 1053 \text{ K}$ ($780 \text{ }^\circ\text{C}$) e $T_{liquidus} = 1173 \text{ K}$ ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) acima de $865 \text{ }^\circ\text{C}$, definida como sendo temperatura de teste;
- c) Como o Ticusil não foi completamente fundido, os ângulos de contato foram medidos manualmente. Os resultados mostram um bom molhamento (baixo ângulo de contato) pelo constituinte líquido de Ticusil, tanto dos substratos h-BN (em média 40°) como da alumina (em média 30°). Do ponto de vista prático, esse efeito – bom molhamento superficial no estado semilíquido – é benéfico, pois permite reduzir a temperatura de processamento do processo de brasagem;
- d) O teste que imita condições reais durante a brasagem (junta h-BN / h-BN) mostra boa concordância com os resultados dos testes de molhabilidade acima, ou seja, apesar do Ticusil não ser completamente fundido, o líquido já formado nessa temperatura exibe bom molhamento e propagação, enquanto sua quantidade é suficiente para preencher a lacuna entre dois substratos BN. A interface BN/Ticusil/BN é livre de descontinuidades, conforme ensaio CH1 da Tabela 4.1.

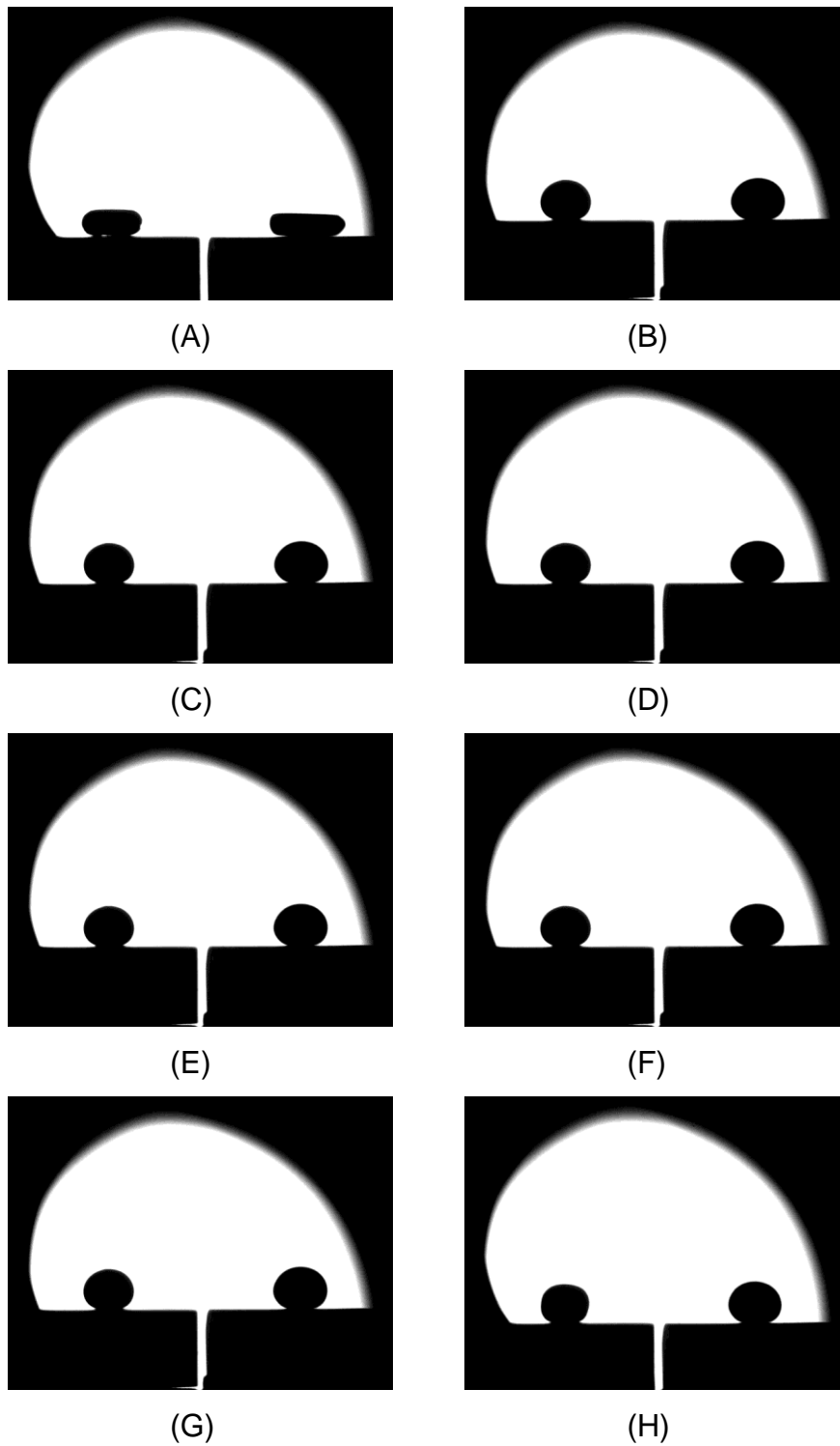


Figura 4.2 – Imagens do teste CH-2 em 1 (esquerda – Cusil/h-BN, direita – Cusil/ Al_2O_3): (A) antes do teste (RT), (B) começo do teste em $T = 865\text{ }^\circ\text{C}$ para tempo $t = 0\text{ s}$, (C) $t = 60\text{ s}$; (D) $t = 120\text{ s}$, (E) $t = 180\text{ s}$, (F) $t = 240\text{ s}$, (G) fim do teste para tempo $t = 300\text{ s}$ (5 minutos) e (H) após solidificação.

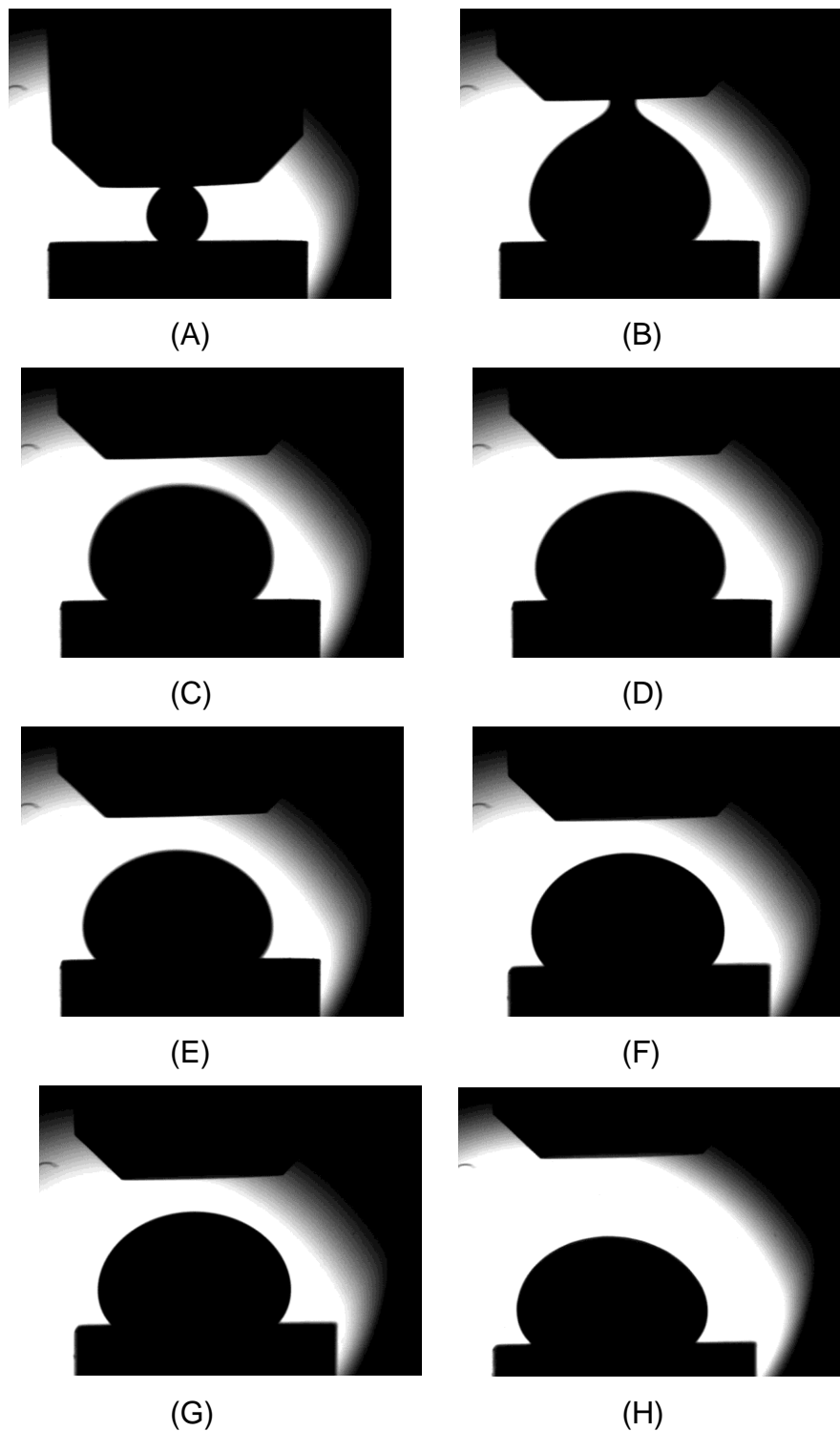


Figura 4.3 – Imagens do teste CP-1 gota séssil (Cusil/h-BN): (A) início da queda do capilar, (B) desconectando a gota séssil, (C) imediatamente após a gota do capilar, (D) gota à temperatura $T = 865 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para tempo $t = 0 \text{ s}$ (início do teste), (E) $t = 1 \text{ s}$, (F) $t = 150 \text{ s}$, (G) $t = 300 \text{ s}$ (fim do teste) e (H) após solidificação.

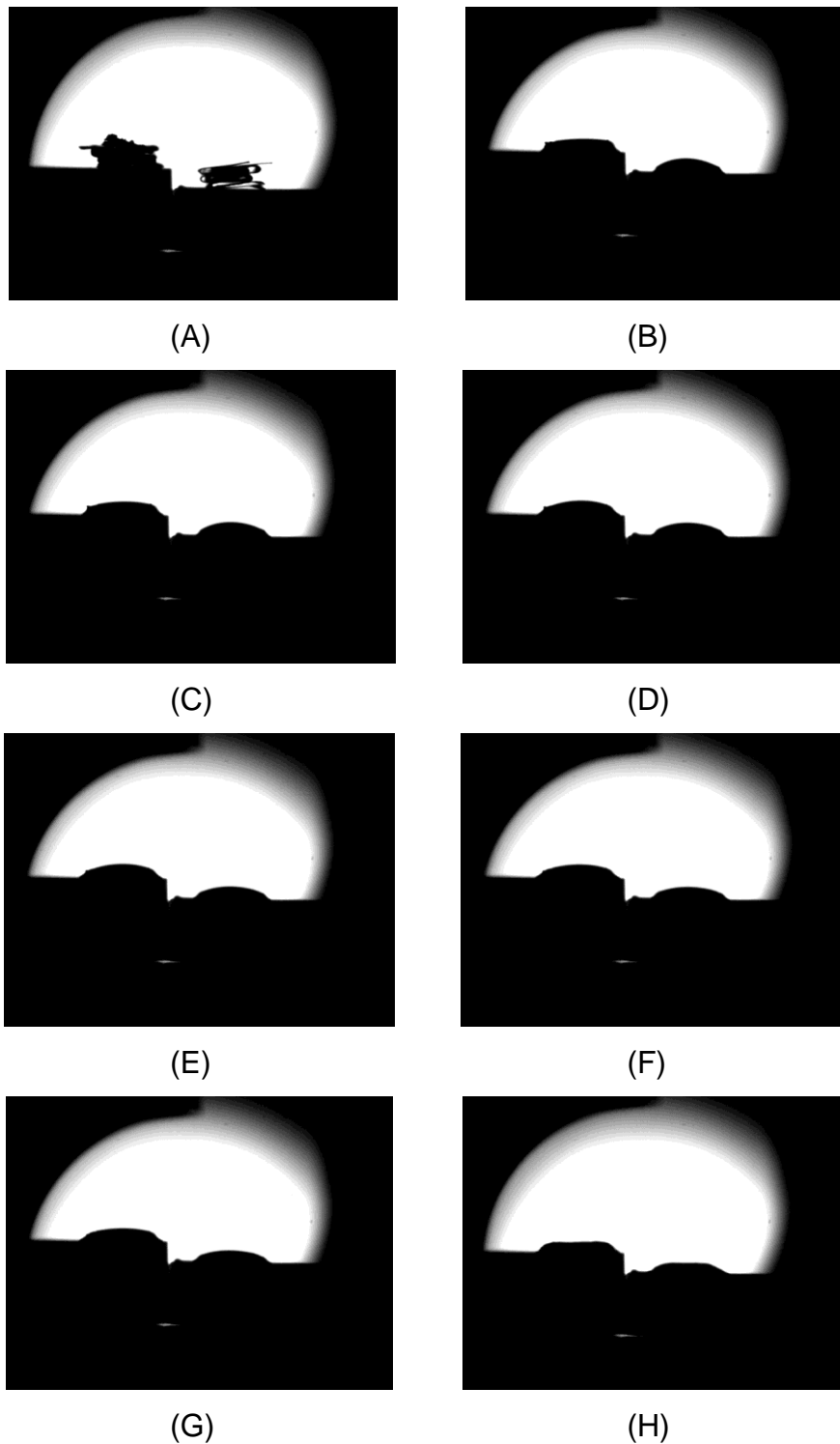


Figura 4.4 – Imagens para o teste n.º 2590-CH-2 em 1 (esquerda – Ticusil/h-BN; direita – Ticusil/ Al_2O_3): (A) antes do teste (RT), (B) início do teste à temperatura $T = 865\text{ °C}$ para tempo $t = 0\text{ s}$, (C) $t = 60\text{ s}$, (D) $t = 120\text{ s}$, (E) $t = 180\text{ s}$, (F) $t = 240\text{ s}$, (G) fim do teste para tempo $t = 300\text{ s}$ (5 minutos) e (H) após solidificação.

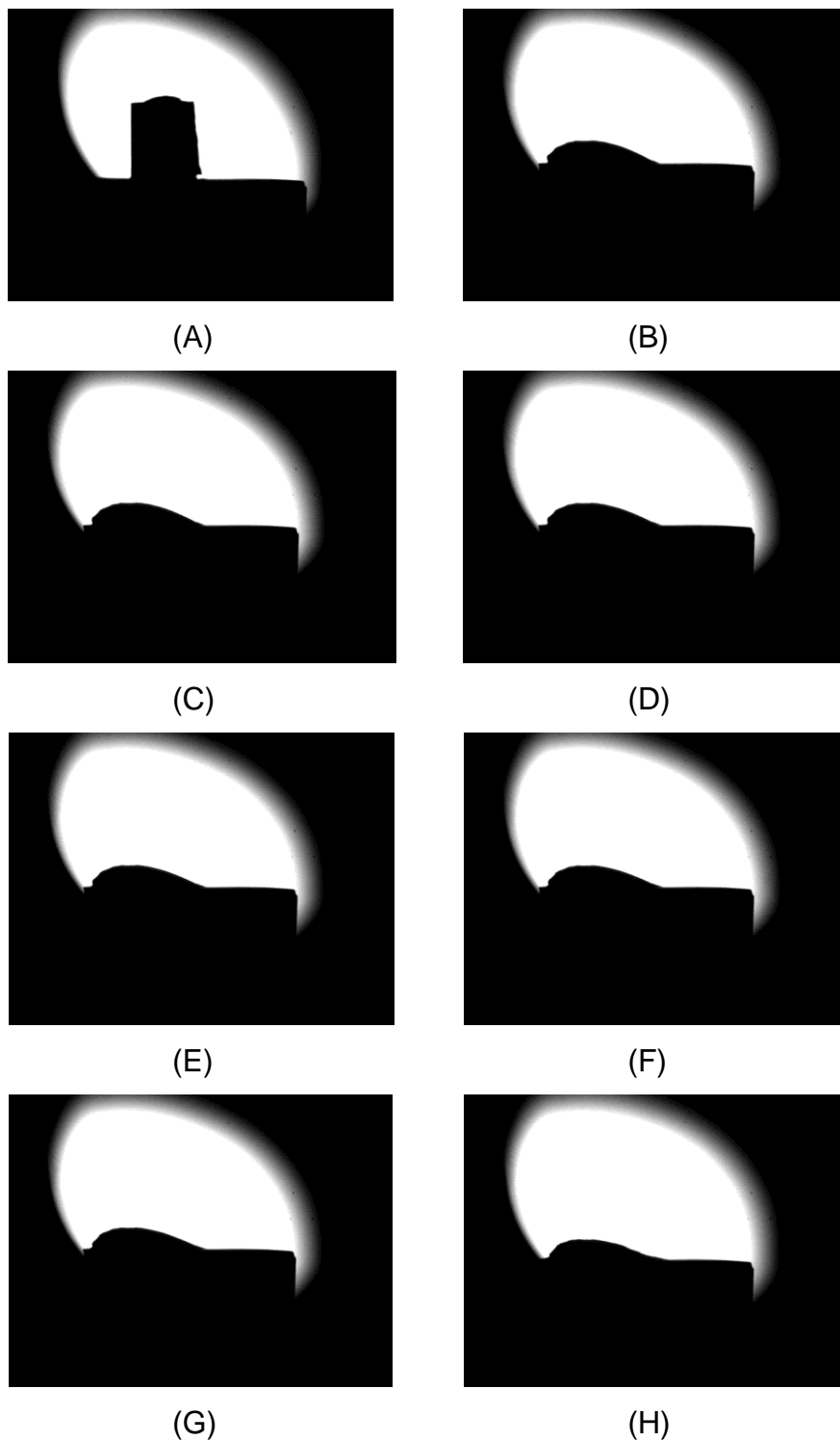


Figura 4.5 – Imagens do teste CH-1 gota séssil (esquerda – Ticusil/h-BN, direita – Ticusil/ Al_2O_3): (A) Antes do teste (RT), (B) início do teste à temperatura $T = 865\text{ °C}$ para tempo $t = 0\text{ s}$, (C) $t = 60\text{ s}$, (D) $t = 120\text{ s}$, (E) $t = 180\text{ s}$, (F) $t = 240\text{ s}$, (G) fim do teste para tempo $t = 300\text{ s}$ (5 minutos) e (H) após solidificação.

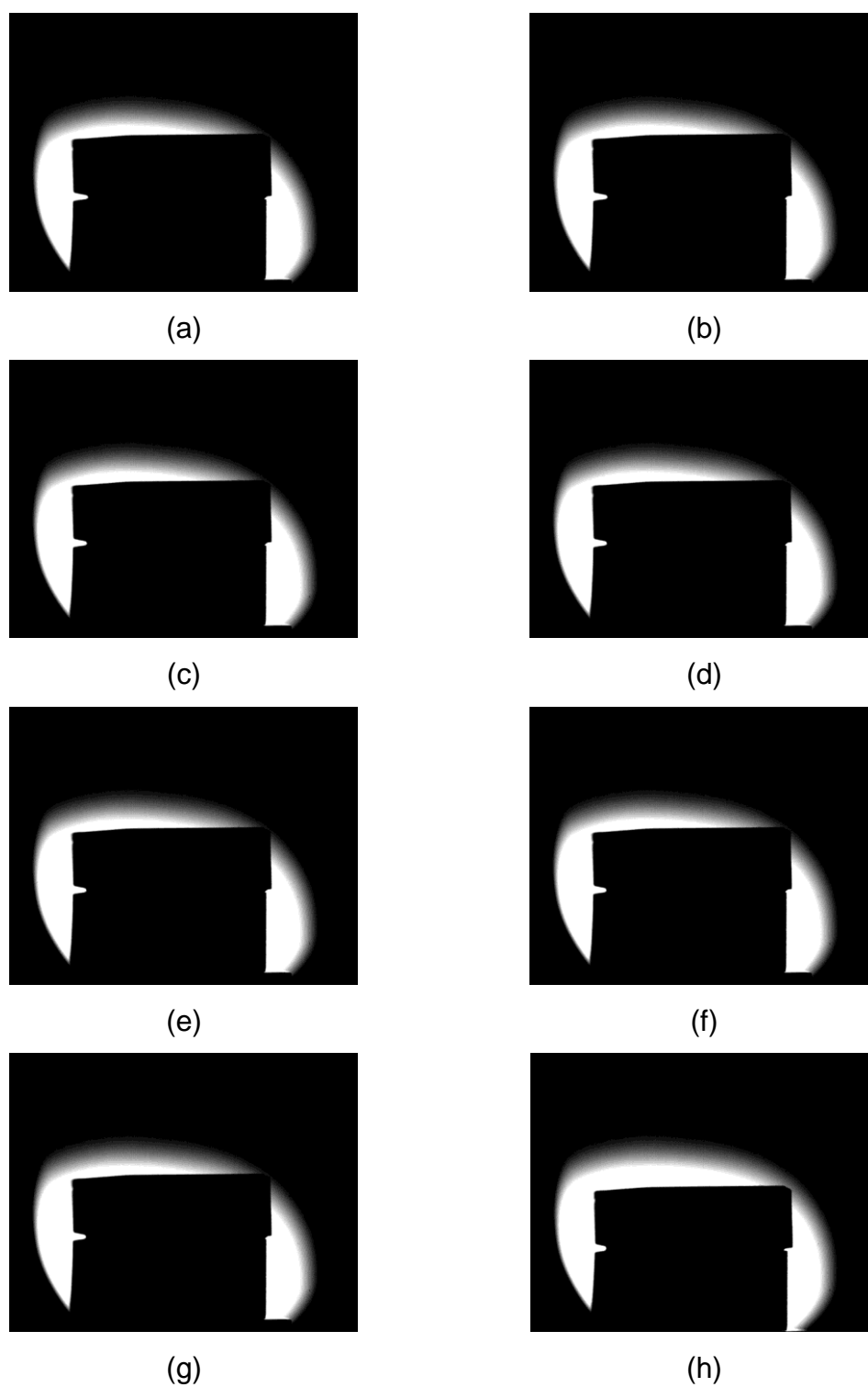
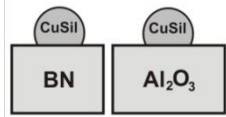


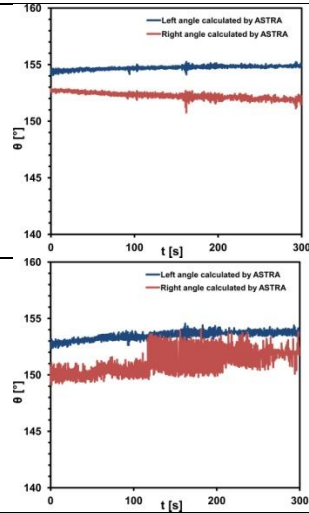

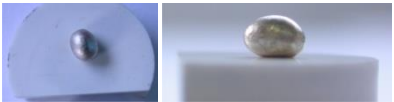
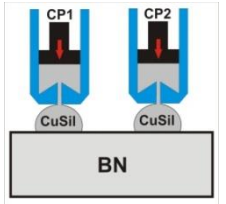
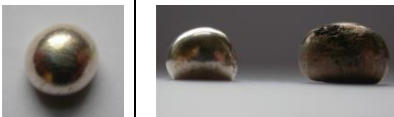

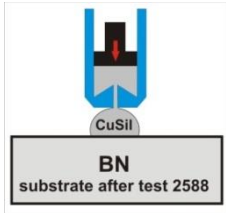
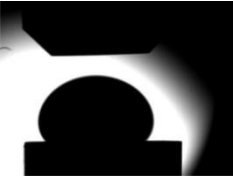
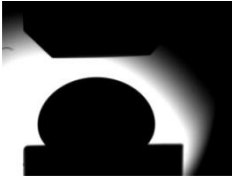
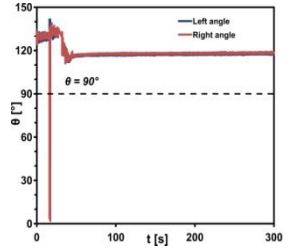
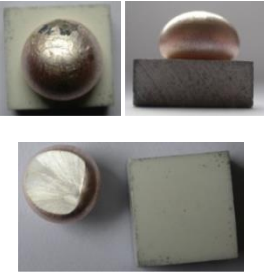
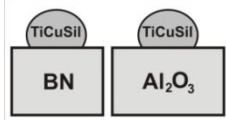


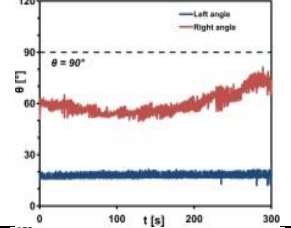



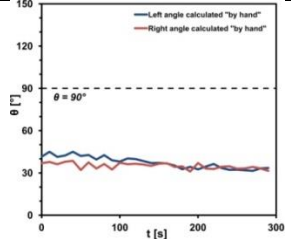

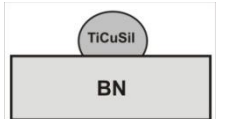


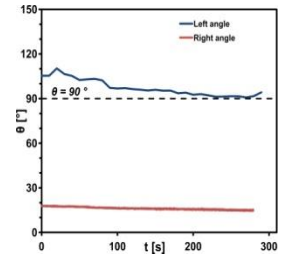
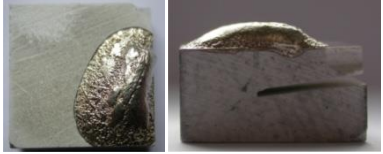
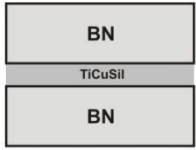
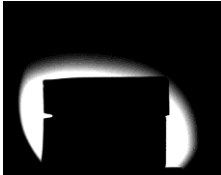
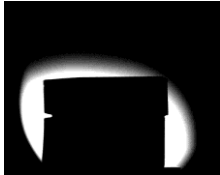

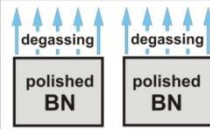
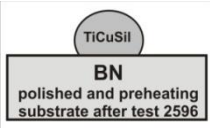


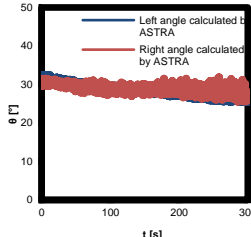
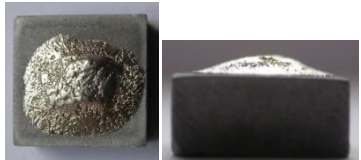


Figura 4.6 – Imagens do teste brasagem h-BN/Ticusil/h-BN, 865 °C ; 5 minutos: (a) antes do teste (RT), (b) início do teste em $T = 865\text{ °C}$ para o tempo $t = 0\text{ s}$, (c) $t = 60\text{ s}$, (d) $t = 120\text{ s}$, (e) $t = 180\text{ s}$, (f) $t = 240\text{ s}$, (g) fim do teste – $t = 300\text{ s}$ (5 minutos) e (h) após solidificação.

Tabela 4.1 – Quadro-resumo dos testes de molhabilidade realizados à temperatura $T = 865\text{ }^{\circ}\text{C}$ para patamar de 5 minutos, indicando as imagens de cada teste realizado, a cinética de molhabilidade e as fotos após o teste.

Processo	Sistema		Imagens do teste à temperatura $T = 865\text{ }^{\circ}\text{C}$		Cinética de molhabilidade	Fotos das amostras após o teste	Comentários
			t = 0 min	t = 5 min			
CH 2 em 1 (dois substratos em um teste)		Cusil / h-BN					Sem molhamento e sem adesão
		Cusil / Al_2O_3					Sem molhamento e sem adesão
CP 2 sob 1 (duas gotas em um substrato)		CP1 – Cusil / h-BN	<p>Duas gotas foram produzidas nesse teste. Ambas as gotas caíram do substrato, provavelmente devido à falta de adesão do Cusil ao substrato de h-BN e liberação de gás do substrato. Sem dados sobre os ângulos de contato.</p>		Não medido		<p>Observou-se liberação de gás que poderia contribuir para o assentamento instável das gotas e seu movimento para baixo.</p>
CP2 – Cusil / h-BN							

<p>CP 1 gota séssil</p>		<p>Cusil / h-BN</p>					<p>Os gases foram removidos do substrato.</p>
<p>CH 2 em 1 (dois substratos em um teste)</p>		<p>Ticusil / h-BN</p>					<p>“Horizontal” amostra de TiCusil.</p>
		<p>Ticusil / Al₂O₃</p>					<p>“Horizontal” amostra de TiCusil. Os ângulos de contato esquerdo e direito foram medidos manualmente.</p>
<p>2591 – CH 1 gota séssil</p>		<p>Ticusil / h-BN</p>					<p>“vertical” amostra de TiCusil que foi movida para o final do substrato durante a fusão, não uniforme. O ângulo esquerdo foi calculado “manualmente”, e o ângulo direito foi calculado usando o software ASTRA</p>

CH		h-BN / Ticusil / h-BN			Não		
Tratamento térmico em vácuo (dois substratos)		h-BN	As superfícies do substrato após o corte e polimento ($R_a = 0,6 \mu\text{m}$). Os substratos polidos foram tratados termicamente no vácuo a 900°C por 2 minutos.		Não	Após tratamento térmico no vácuo, a rugosidade média da superfície polida foi $R_a = 1,17 \mu\text{m}$. O aumento da rugosidade da superfície após o tratamento térmico no vácuo é o efeito secundário de rugosidade que ocorre devido à abertura de cavidades e porosidades da superfície.	
CH 1		Ticusil / h-BN					Substrato do teste (tratado termicamente em vácuo a 900°C)

Os gráficos da cinética de molhabilidade são apresentados nas Figuras 4.7 a 4.10 para os substratos de alumina e h-BN, a partir do uso das ligas selecionadas de Cusil e Ticusil (conteúdo 4,5% de Ti como elemento ativo). Observa-se que o ângulo de contato está dentro de uma faixa mais estreita para o sistema Cusil/h-BN quando comparado com o substrato em alumina.

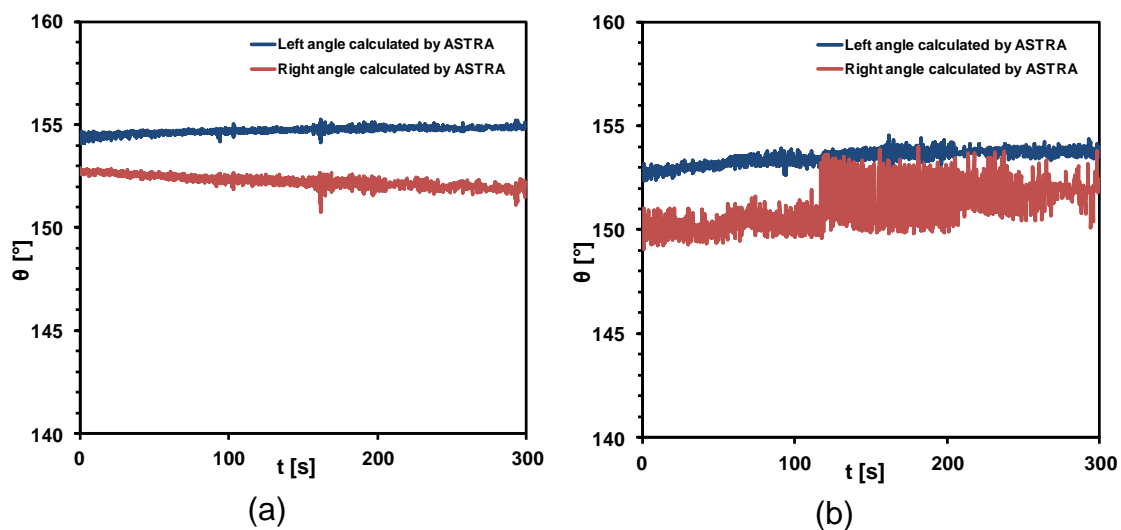


Figura 4.7 – Gráfico da cinética de molhabilidade mostrando a relação do ângulo de contato Θ (no eixo y) em função do tempo em segundos (no eixo x) do teste CH-2 em 1 com ângulo de contato calculado pelo ASTRA para o sistema (a) Cusil/h-BN e (b) Cusil/ Al_2O_3 .

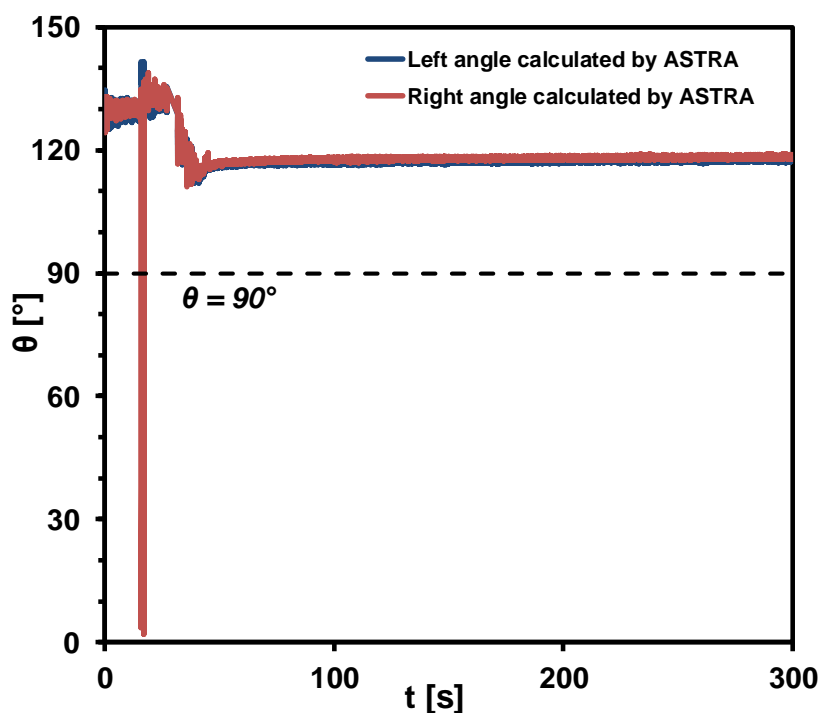


Figura 4.8 – Gráfico da cinética de molhabilidade mostrando a relação do ângulo de contato Θ (no eixo y) em função do tempo (no eixo x) do teste CP-1 gota sésil para o sistema Cusil/BN.

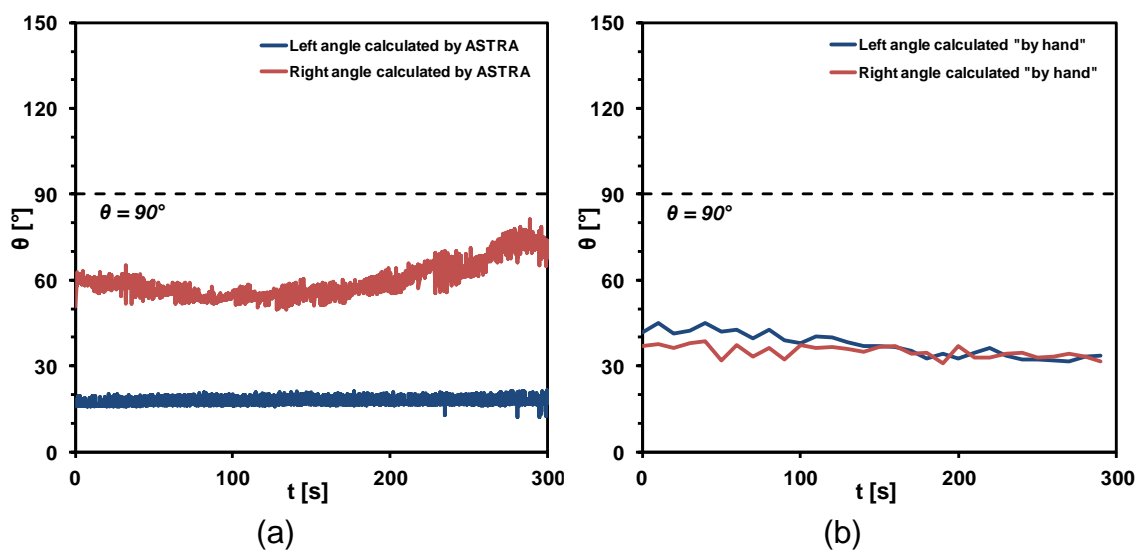


Figura 4.9 – Gráfico da cinética de molhabilidade mostrando a relação do ângulo de contato Θ (no eixo y) em função do tempo em segundos (no eixo x) do teste CH-2 em 1 com ângulo de contato calculado pelo ASTRA para o sistema: (a) Ticusil/h-BN e (b) Ticusil/ Al_2O_3

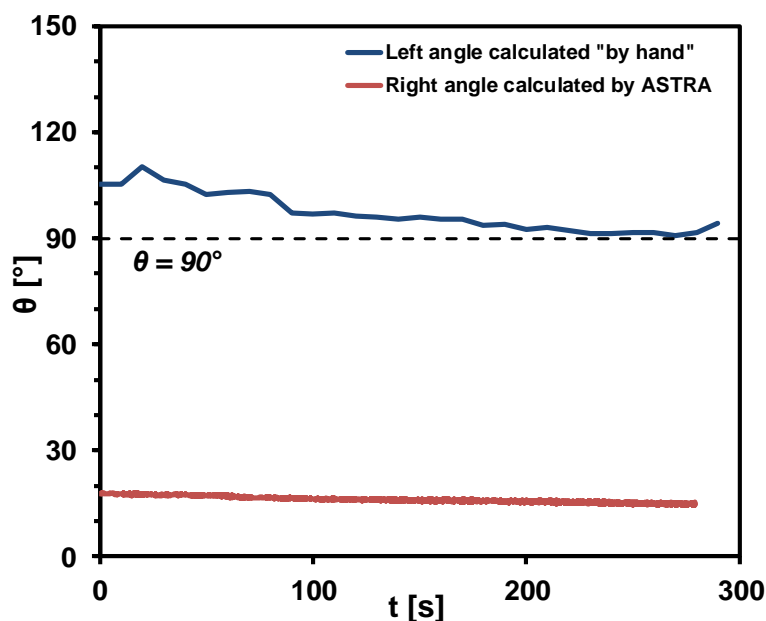


Figura 4.10 – Gráfico da cinética de molhabilidade mostrando a relação do ângulo de contato Θ (no eixo y) em função do tempo em segundos (no eixo x) do teste CH-1 gota séssil com ângulo de contato calculado pelo ASTRA para o sistema Ticusil/h-BN.

Os espectros registrados pelo analisador de gás residual quadripolar são apresentados nas Figuras 4.11 a 4.12. A alta liberação de gás ocorre naturalmente durante o processo de aquecimento dos substratos examinados, o que foi evidenciado pela análise de gás residual. Esse efeito pode estar relacionado com: 1) porosidade do substrato; 2) rugosidade do substrato (grande área de superfície); 3) capacidade do material do substrato absorver gases e umidade; 4) decomposição dos compostos para preparação dos substratos. A liberação de gases absorvidos, processo normal e esperado devido ao aumento da temperatura, pode causar o movimento da gota e até sua queda do substrato, razão pela qual não há cinética de molhabilidade observada durante o ensaio.

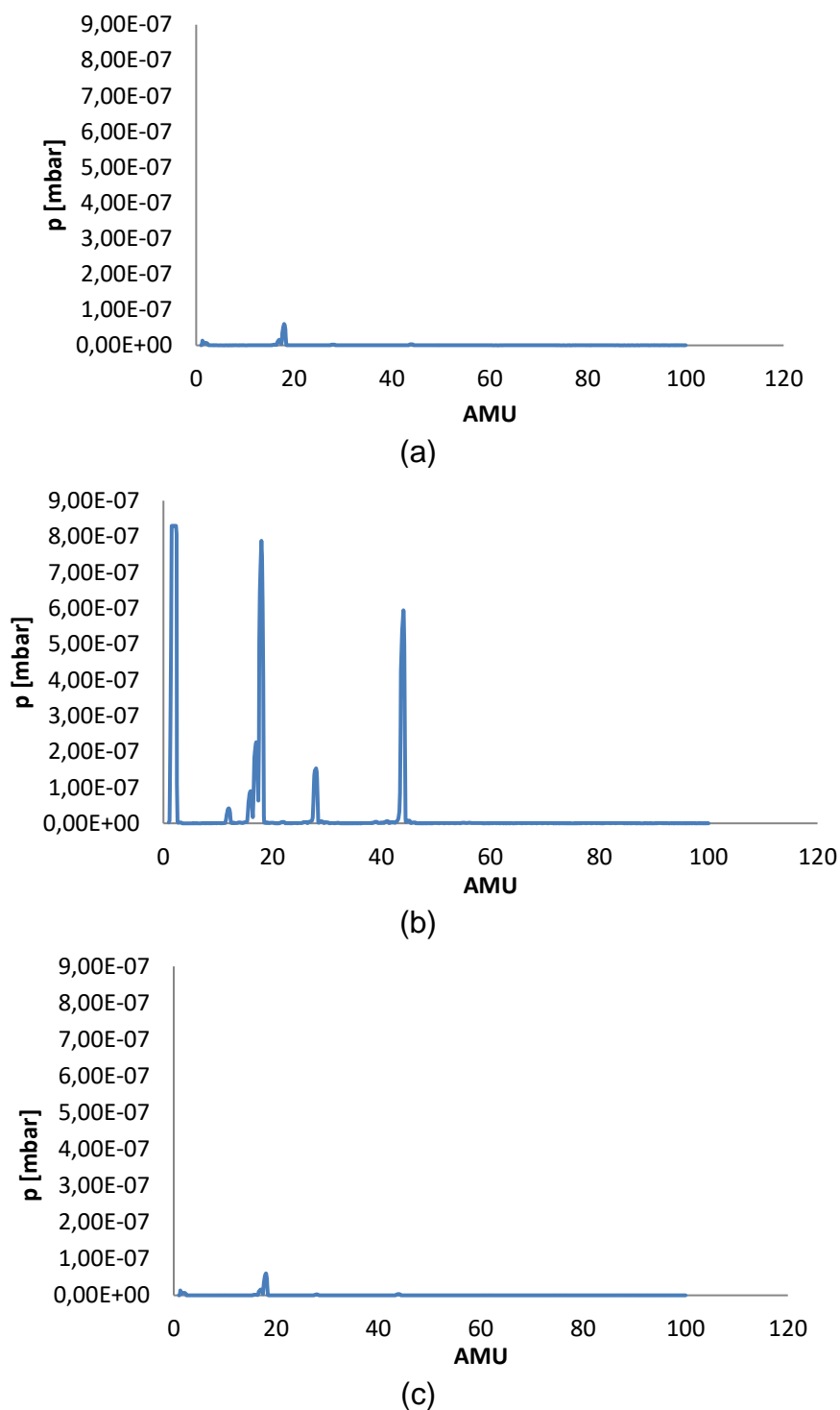


Figura 4.11 – Análise de gás residual durante ensaio CH-2 em 1 (Ticusil/BN e Ticusil/ Al_2O_3): (a) espectro registrado imediatamente antes do aquecimento, (b) em $T = 865^\circ C$ para o tempo $t = 300$ s (fim do teste) e (c) após o resfriamento.

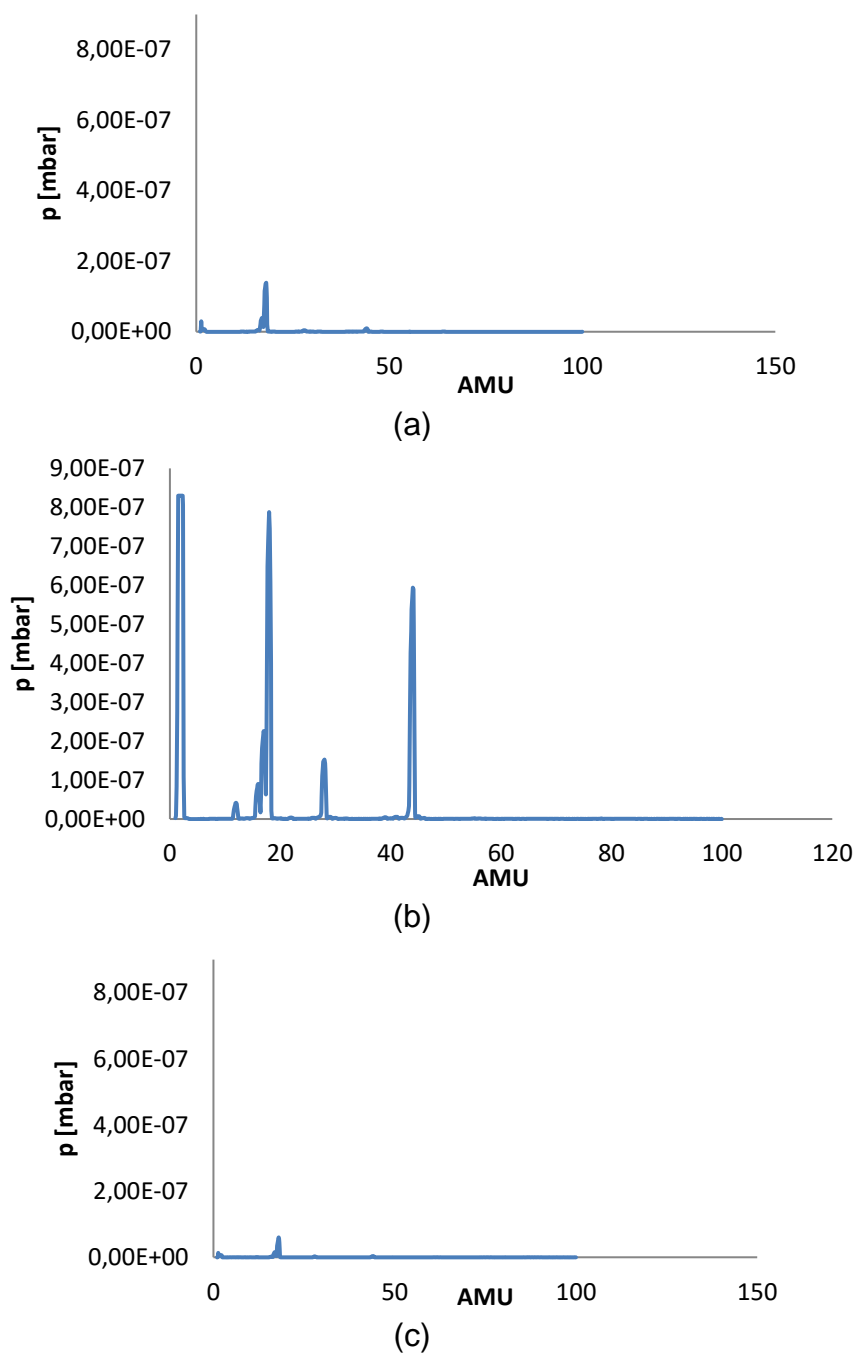


Figura 4.12 – Análise de gás residual durante o teste CH-1 gota sésil (Ticusil/BN): (a) espectro registrado imediatamente antes do aquecimento, (b) em $T = 865\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o tempo $t = 300\text{ s}$ (fim do teste) e (c) após o resfriamento para RT.

A caracterização da rugosidade da superfície (conforme mostrado na Tabela 4.2) evidenciou que os substratos, após o corte a seco com disco diamantado, apresentam rugosidade quase duas vezes menor do que a dos substratos submetidos a polimento e subsequente tratamento térmico a vácuo. Esse fenômeno está relacionado ao efeito denominado “desbaste secundário”, devido à abertura da porosidade e descontinuidades durante o aquecimento a alta temperatura no vácuo, conforme explicado em detalhes em [26].

O tratamento térmico aplicado no vácuo, por um lado, causa remoção benéfica dos gases e supressão efetiva da liberação de gás do substrato h-BN. Por outro lado, resulta em aumento da rugosidade da superfície do substrato devido à abertura da porosidade, que é bem diferenciada na superfície do h-BN, mesmo a olho nu (Tabela 4.2). No entanto, o tratamento aplicado ao substrato h-BN foi muito benéfico do ponto de vista das medidas do ângulo de contato, pois a liga compôs uma forma muito mais uniforme e simétrica da gota, apesar de não ter sido completamente fundida.

Tabela 4.2 – Tabela de comparação de medições de rugosidade dos substratos de h-BN em duas condições de tratamento 1) com corte seco utilizando disco diamantado e 2) posterior tratamento térmico em vácuo, com valores em Ra, Rz e Rm / Rt

Tratamento	Ra	Rz	Rm / Rt
1) Após corte a seco com disco de diamante	0.61±0.04	4.22±0.22	5.115±0.62
2) Após corte a seco com disco de diamante e tratamento térmico em vácuo	1.17±0.16	8.01±2.52	13.03±5.76

Entre todos os testes realizados com par de junta Ticusil/h-BN, os resultados das medições do ângulo de contato mostram pequenas diferenças

entre os valores dos ângulos de contato esquerdo e direito. O valor médio de do ângulo medido foi de $\theta_{\text{final}} = 26 \pm 1^\circ$. A cinética de molhabilidade mostrada na Figura 4.13 é típica para sistemas reativos. Para se entender o mecanismo de interação nos pares Ticusil/h-BN, deve-se realizar uma caracterização estrutural mais detalhada das interfaces, como será mostrado no próximo subcapítulo.

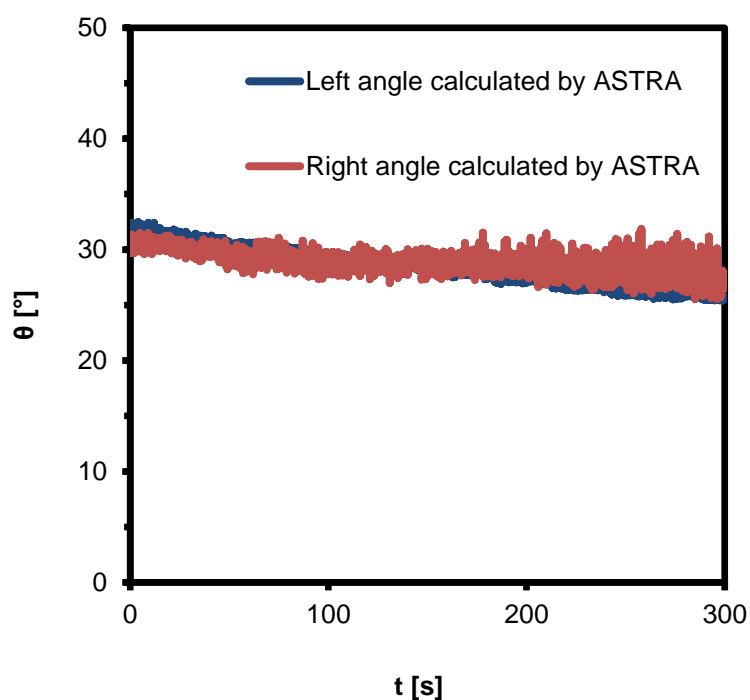


Figura 4.13 – Gráfico da cinética de molhabilidade do teste CH-1 de gota sésil com ângulo de contato calculado pelo ASTRA para liga Ticusil utilizando substrato de h-BN (substrato polido e tratado termicamente a vácuo).

4.3 Brasagem do protótipo BPM

A soldagem dos componentes foi realizada em elevada temperatura, na faixa que compreende de 780 a 900 °C, definida como janela de temperatura de processo adequada após realizados ensaios de molhabilidade da superfície do

metal líquido em contato com o substrato h-BN e em função da própria temperatura de fusão da liga de adição (Ticusil).

Os resultados obtidos mostraram que, a partir de 780 °C, mesmo não se atingindo a temperatura *liquidus* da liga eutética do metal de adição, ocorre interação com o substrato cerâmico [98-99], promovendo molhamento da superfície dos materiais. Os ensaios de DSC e molhabilidade superficial do Ticusil quando em contato com substrato de h-BN, em atmosfera de alto vácuo pelo método de gota séssil, indicaram que, a partir dessa temperatura, ocorre espalhamento do metal de adição, o que favorece ação de capilaridade para preenchimento de gaps da junta. Isso resultou na definição do tempo e temperatura de processo para produção do BPM brasado.

Quando analisado o critério de falha definido pelos requisitos de projeto do LNLS para ensaio de estanqueidade do BPM brasado, a condição de parâmetros adequada foi de $T = 865^{\circ}\text{C}$, com patamar de processo de 5 min. A influência do tempo de brasagem nas propriedades da junta e na espessura das camadas de reação, nesse caso, foram desconsideradas, visto que apenas essa condição de parâmetros foi adotada para o protótipo do BPM brasado. Vale ressaltar, como será discutido adiante, que as camadas de intermetálicos formados geralmente atuam como barreira de difusão e limitam o acesso do elemento ativo (Ti) na interface com o material cerâmico (h-BN). Isso não impede que camadas de intermetálicos cresçam no interior da liga de brasagem.

A Figura 4.14 mostra o ciclo completo, típico da operação de brasagem em batelada, realizada no projeto de construção do protótipo do BPM. A janela de parâmetros foi selecionada previamente e a partir do histórico de resultados do próprio LNLS [6-8], baseado tanto nas informações do próprio fabricante da liga de brasagem quanto no ensaio que definiu o ângulo de contato para caracterizar a molhabilidade superficial do metal líquido quando em contato com o substrato de h-BN em atmosfera de alto vácuo.

As principais variáveis consideradas foram taxa de aquecimento, temperatura e tempo de patamar, bem como pressão interna da câmara, que foi constante, da ordem de 10^{-5} mbar. A rampa de subida foi determinada em 5 °C/min, o patamar de temperatura foi de 850 °C por 5 minutos, e o resfriamento

foi inercial – média de 5 °C/min a partir de 700 °C. O tempo total de processo foi de aproximadamente oito horas de ciclo.

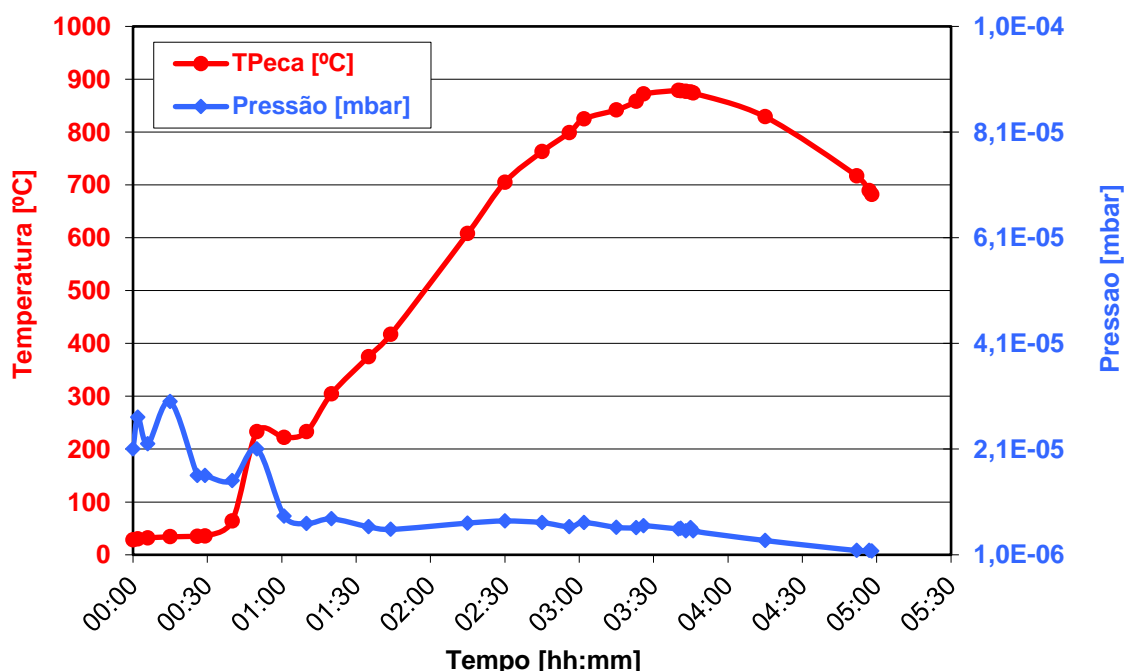


Figura 4.14 – Gráfico do processo de brasagem que mostra a temperatura do BPM em graus Celsius (no eixo y em vermelho) e pressão em mbar (no eixo y em azul) versus tempo (no eixo x) medido em horas.

Dado o sistema descrito anteriormente, para a medição e o controle térmico do processo, termopares tipo K convencionais foram utilizados, devido ao baixo custo, à alta sensibilidade do componente e a sua ampla faixa de medição. Os resultados de temperatura coletados nos ensaios apontam que a distribuição de temperatura no interior da câmara não é homogênea tanto quanto esperado no projeto do equipamento. Isso se deve a diversos fatores, tais como transferência de calor das partes internas do forno com os escudos térmicos e especialmente com a parte interna da carcaça que está em contato com a camisa d'água, promovendo delta de temperatura de 20 °C – temperatura quente que sai do sistema menos temperatura fria que entra no *chiller* instalado.

Os ensaios de brasagem foram conduzidos com dispositivo construído para acomodar as partes e garantir o alinhamento do sensor durante o processo.

A Figura 4.15 mostra o conjunto projetado e usinado. O BPM foi brasado de acordo com procedimento elaborado especificamente para os materiais selecionados, seguindo as etapas de identificação, seleção, preparação da superfície, banho em ultrassom, decapagem e montagem no dispositivo.

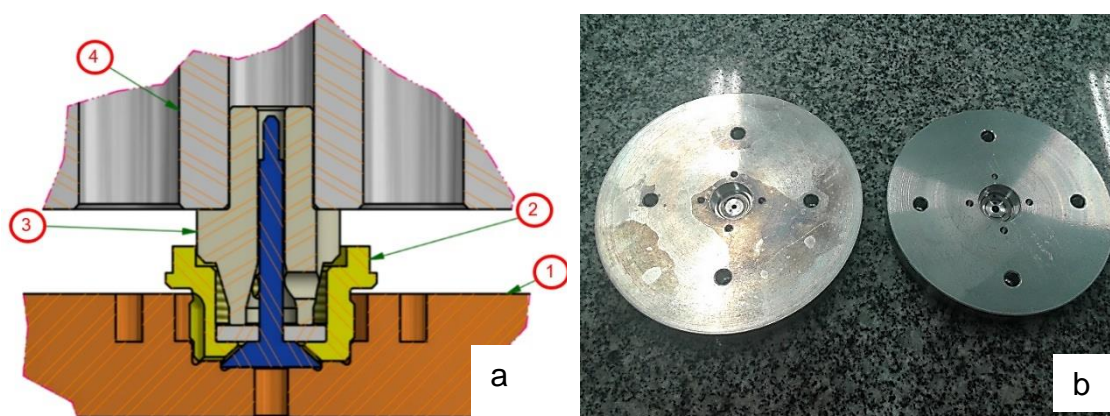


Figura 4.15 – a) Esquema de montagem dispositivo projetado para realizar a brasagem do BPM, com detalhe para 1) base sem rosca (aço inox), 2) BPM (montado), 3) pino cerâmica e 4) peso de brasagem e b) foto do dispositivo construído (Fonte: LNLS).

A Figura 4.16 mostra a macrografia do sensor brasado, com destaque para o preenchimento dos *gaps* da junta entre o h-BN/metal. A molhabilidade superficial e o espalhamento do metal de solda garantem a estanqueidade para operação do componente em ultra-alto vácuo. Apesar das trincas (defeitos de brasagem) observadas no material cerâmico, possivelmente geradas em decorrência das tensões térmicas induzidas no processo, a junta brasada é livre de defeitos.

A formação do par dissimilar brasada contento h-BN como material base indica que o fluxo de enchimento do metal de adição com elemento ativo Ti foi suficiente para garantir o preenchimento dos *gaps* da junta. A interação do líquido (liga de brasagem) com sólido (material base) ocorreu de forma satisfatória durante o processo de brasagem.

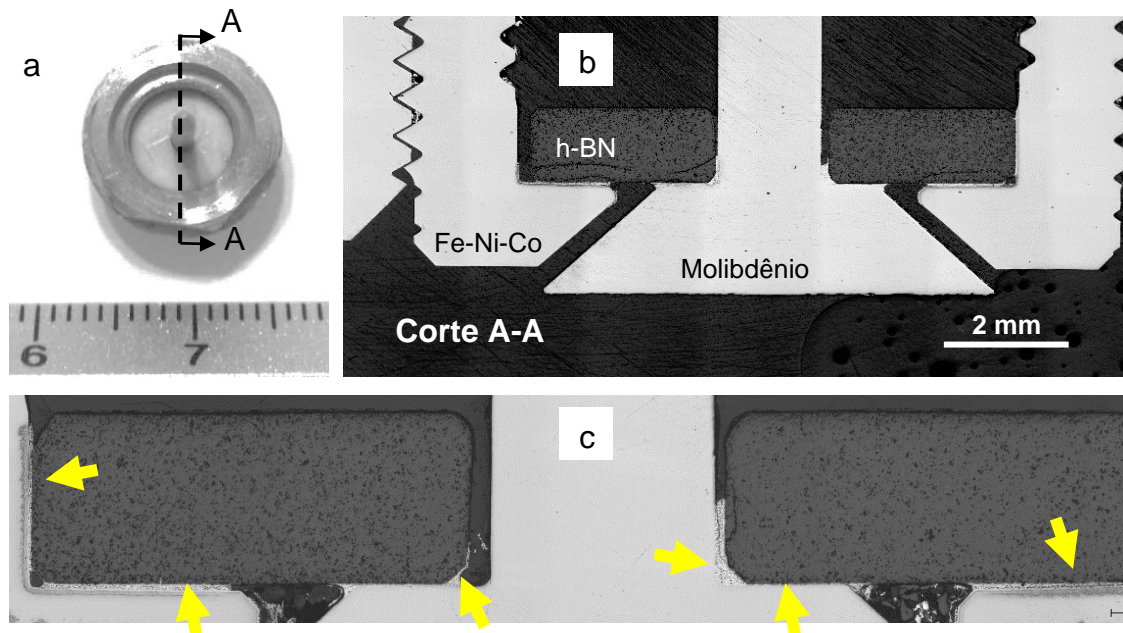


Figura 4.16 – a) Foto do BPM brasado (vista de topo), indicando detalhe do corte A-A em b) com macrografia da secção transversal do componente brasado e os respectivos materiais utilizados: liga Fe-Ni-Co, Mo metálico e o próprio h-BN, em c) microestrutura com aumento com as setas em amarelo indicando molhamento e preenchimento completo das regiões da junta brasada.

4.4 Caracterização microestrutural da interface brasada

A Figura 4.17 mostra o mapa realizado via EDS acoplado à microscopia eletrônica de varredura da junta Mo/h-BN. É possível identificar os principais elementos presentes na liga de adição, inclusive o Ti, que migra para região de interface com o h-BN, enquanto os demais elementos da composição permanecem difusos na composição eutética da liga. As setas indicam as regiões de interfaces de ligação da liga de adição com os materiais base da junta.

A habilidade de molhar a superfície do h-BN, utilizando uma liga de adição com 4,5% de Ti, se dá por reações termodinâmicas de difusão e pelo gradiente de potencial químico, visto que as reações de interface (tanto no lado do h-BN quanto no Mo metálico) ocorrem de forma praticamente simultânea à formação de uma camada de reação, teoricamente de TiB_2 , e logo em seguida, TiN – necessária para preencher os espaços da junta [78-80].

O mecanismo de brasagem do metal de adição Ag-Cu-Ti e h-BN pode ser atribuído ao efeito de migração preferencial do elemento ativo Ti para a superfície cerâmica (interface de reação), bem como o produto químico da reação entre Ti e h-BN em temperatura elevada, que ocorre por difusão (processo termicamente ativado). Quando o metal de adição se funde, os átomos de Ti migraram e se concentraram na interface cerâmica / liga líquida do substrato h-BN (formando uma camada rica em Ti adjacente a h-BN) devido à diferença em potencial químico, conforme sugerido na Ref. [78].

Uma camada de reação com TiN-TiB₂ é formada através de a reação entre Ti e h-BN [81-83]. Uma maneira de analisar o sistema é pela termodinâmica em que a reação química é energeticamente possível quando Gibbs para a reação é negativa. A literatura aponta que reações redox são possíveis de ocorrer durante a brasagem [84]. Assim, TiB₂ e TiN são mais fáceis, teoricamente, de formar do que outras fases. Ainda, a camada contendo TiN-TiB₂ atuou como barreira para evitar a continuidade da reação. O seu crescimento é inicialmente controlado pela taxa do produto químico da reação na interface e, posteriormente, a partir de uma espessura apreciável, passa a ser limitado pelo processo mais lento de difusão da reação da camada já formada.

Os resultados obtidos indicam que a liga de adição selecionada – Ticusil – é eficaz na ligação entre o h-BN e os demais materiais. Para avaliar a interação química na superfície foram utilizados mapas elementares da região da interface com o h-BN, obtidos com EDS. A Figura 4.21 demonstra a difusão do Ti para regiões próximas aos materiais de base, o que corrobora o resultado do mapa de EDS. Na temperatura de processo de 865°C e patamar de 5 min é possível observar a formação de camada rica em Ti acumulada na interface com h-BN.

Os mapas elementares não permitem estimar a composição das fases formadas, mas apontam onde os elementos estão concentrados, sem discriminar as camadas de reação eventualmente formadas. Para isso, é necessária análise quantitativa EDS ou EBSD, a partir do desenvolvimento de uma interface plana e com camadas preservadas, com resolução de, ao menos, 0,25 µm. Essa preparação de superfície somente pode ser obtida com uso de técnicas especiais, tal como lapidação de superfície, não prevista no projeto.

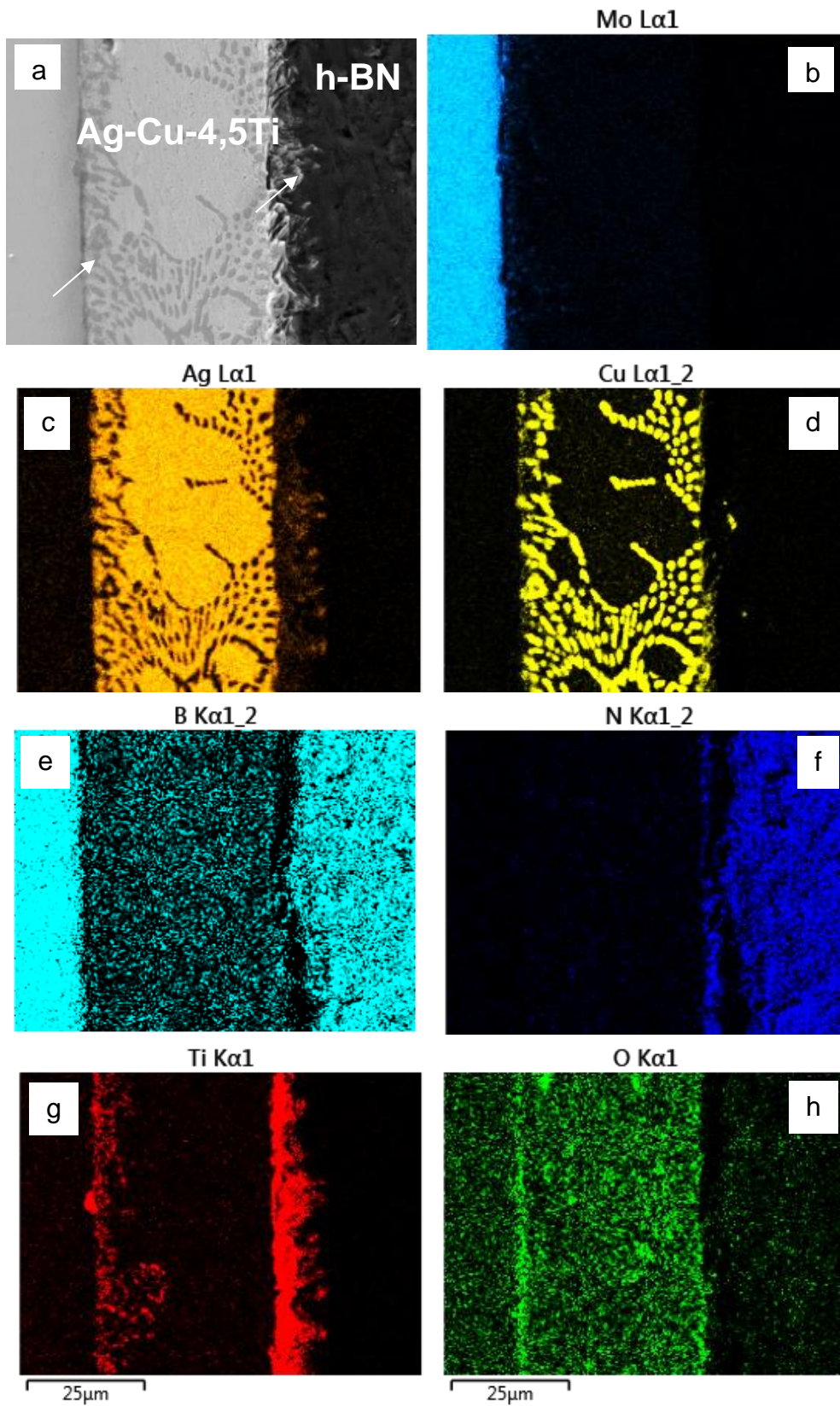


Figura 4.17 – a) microestrutura por MEV da interface da liga Ag-Cu-4,5Ti com os substratos h-BN e Mo, as setas indicam regiões de formação de

novas fases, com posterior imagem gerada a partir do mapa de EDS dos elementos b) Mo, c) Ag, d) Cu, e) B, f) N, g) Ti e h) O, evidenciando a formação de duas interfaces de reação do elemento Ti com ambos materiais de base.

A Figura 4.18 representa a seção transversal da interface Mo/h-BN, preparada por FIB, com destaque para a camada complexa formada na região da interface entre a liga de adição de Ag-Cu-4,5-Ti e a cerâmica h-BN. É possível observar a reação da liga de adição para formar uma estrutura predominante de solidificação eutética, na qual a fase mais escura é rica em Cu, enquanto a fase mais clara é rica em Ag.

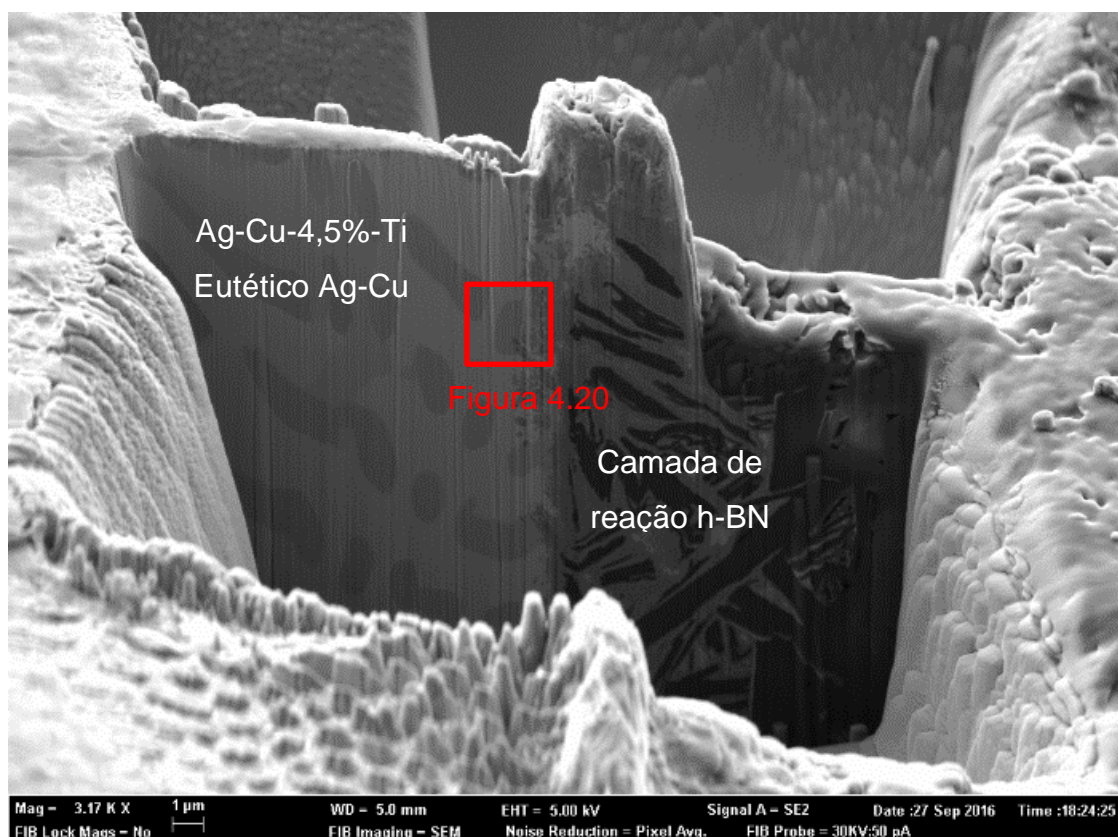


Figura 4.18 – Fotomicrografia da interface de brasagem entre o h-BN e o metal de adição por MEV realizada a partir da técnica FIB, mostrando a camada de reação a partir da formação de compostos com liga de adição Ag-Cu-4,5Ti.

Apesar da microestrutura não ser completamente eutética, podem ser vistas regiões onde somente dendritas de primeira fase são formadas. Isso pode ser explicado pela alteração do eutético que a adição de Ti provoca na composição química da ligas [74,76]. Diversos compostos complexos são formados durante a reação de solidificação da liga de brasagem, bem como em função da elevada temperatura e exposição em tempo prolongado, devido ao resfriamento lento (inercial). Mesmo no estado sólido, durante o resfriamento, as reações ainda ocorrem, dado que a difusão é um fenômeno termicamente ativado, em função de tempo e temperatura. De acordo com os parâmetros de processo de brasagem definidos experimentalmente, pode-se afirmar que as fases são formadas para o tempo e temperatura definidos na condição ótima de brasagem em temperatura de 850 °C com patamar de 5 min.

Do ponto de vista termodinâmico, a formação de novas fases, usando ligas que contêm Ti no sistema Ag-Cu para brasagem ativa, começa quando o transiente eutético na fase líquida se espalha pelo Ti sólido. Essa dissolução procede com a formação de intermetálicos por difusão no estado sólido de Ti. A cinética de enriquecimento de Ti na fase líquida é limitada pela dissolução desses intermetálicos e também pela própria formação da camada de interface entre a liga de adição e o substrato cerâmico [76]. No caso de brasagem heterogênea, esse mecanismo de formação deve levar em conta, além do elemento ativo da liga eutética, os demais elementos presentes nos materiais base, no caso, o h-BN e sua afinidade com o Ti. Vale ressaltar que as camadas de reação foram identificadas e caracterizadas apenas qualitativamente e as discussões são baseadas em evidências da própria literatura.

A Figura 4.19 mostra o mapa de elementos por FIB da interface da junta brasada Mo/h-BN. Os resultados apontam possível formação de camadas de TiB_2 e TiN na interface Ag-Cu-4,5-Ti/h-BN e de uma fase intermetálica nanométrica Ti_xCu_y (provável Ti_3Cu , vide Figura 4.20) na interface com o Mo, com o eutético Ag-Cu no centro da junta.

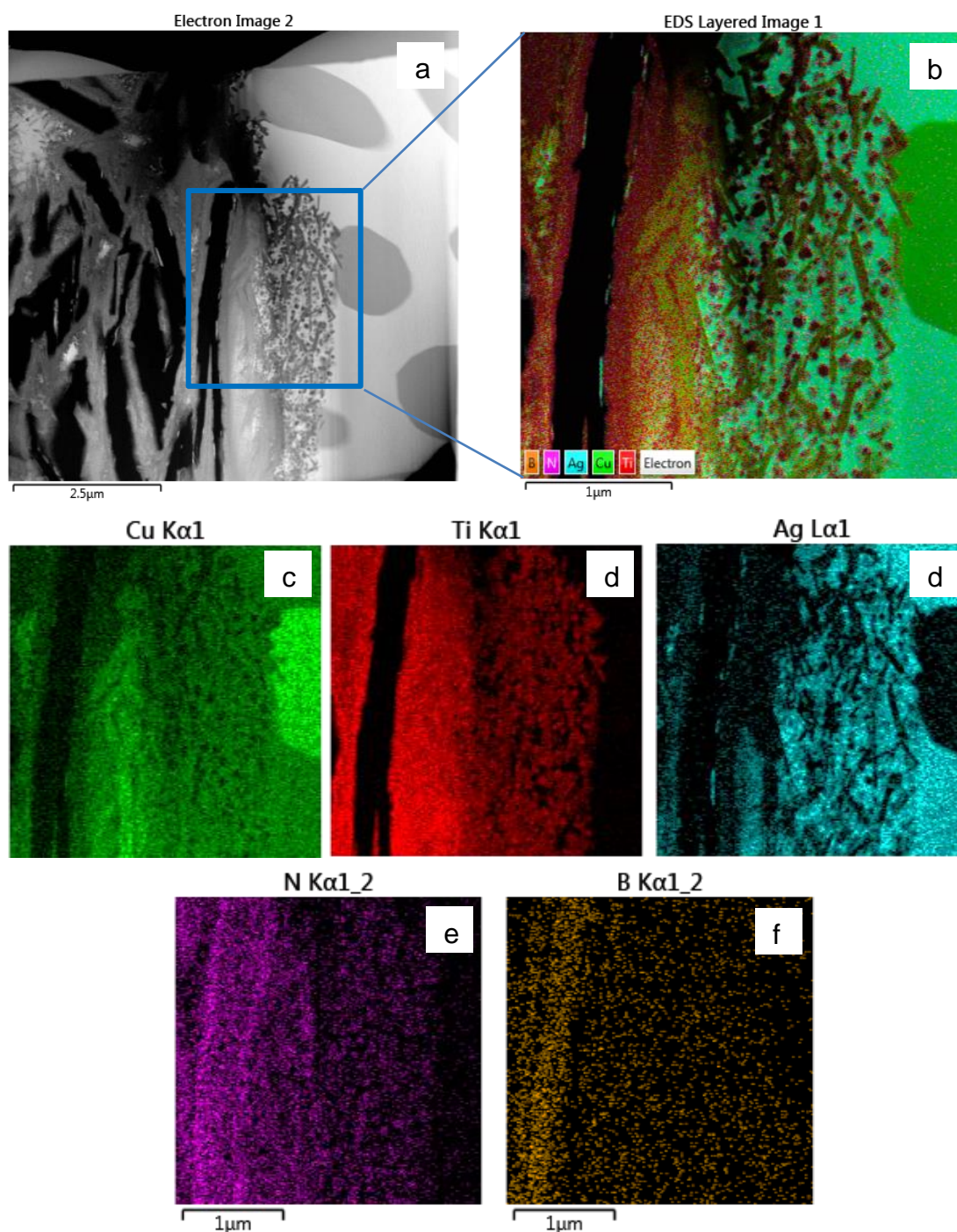


Figura 4.19 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da interface de brasagem e b) mapa EDS da interface com destaque para os elementos c) Cu, d) Ti, e) Ag, f) N e g) B, indicando a possível formação de intermetálicos do tipo Ti_x-Cu_y na camada de reação.

Além de compostos TiB_2 e TiN que se formam a partir da reação do elemento ativo Ti, presente na liga de brasagem, com o h-BN na interface de

ligação, também existem na junta compostos decorrentes da reação do Ti com os elementos do eutético da liga, formando possivelmente Ti_3Cu_4 e $TiCu_4$ [86]. A energia livre de Gibbs indica que essa reação poderia ocorrer espontaneamente.

A presença e a espessura das fases formadas são afetadas pelos parâmetros de brasagem. Por se tratar de um processo termicamente ativado, a difusão do Ti na camada reagida tende a aumentar exponencialmente com o aumento do tempo e temperatura de brasagem, limitada pela espessura da própria camada formada, como discutido anteriormente. As referências bibliográficas indicam que, quanto maior a camada de reação da interface, menor é a resistência da junta [94].

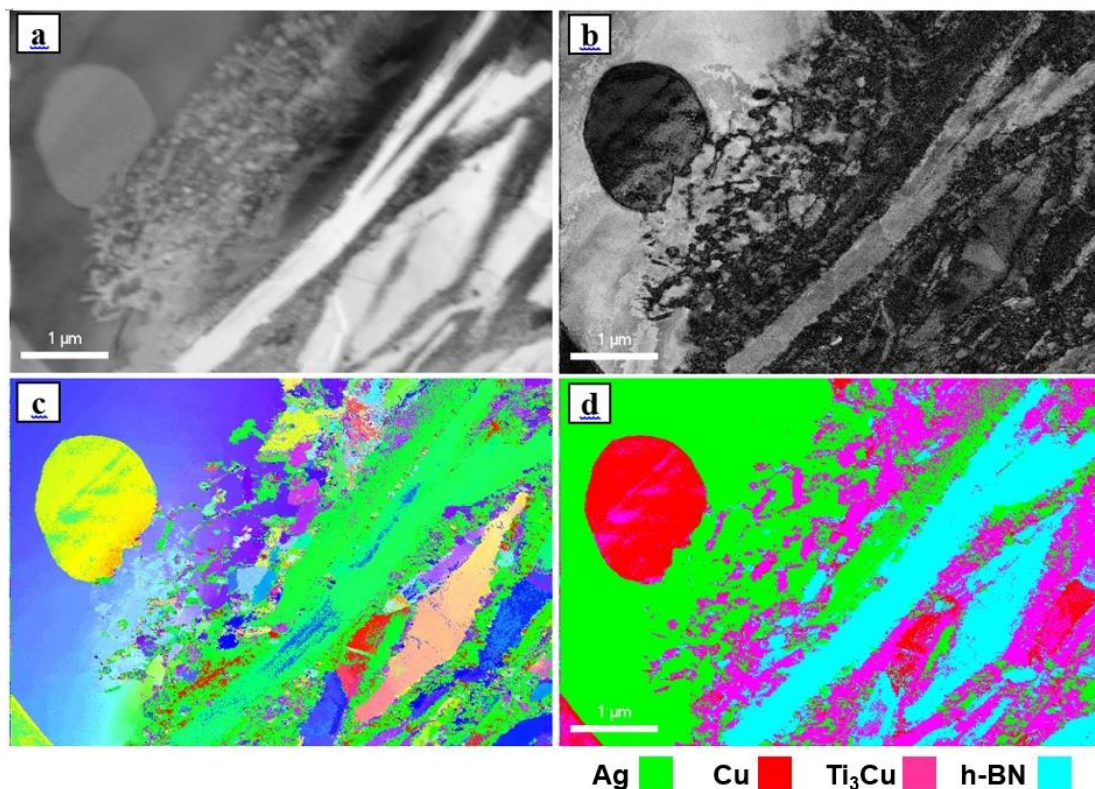


Figura 4.20 – Análise de microscopia eletrônica de transmissão acoplada com ASTAR. (a) Campo virtual brilhante (VBF) imagem da interface (linha branca), (b) padrão SAD para Ni-cfc e Ni_3Al , (c) mapa de orientação IPF-Z e (d) mapa das fases dos elementos Ag, Cu, Ti_3Cu e h-BN.

4.5 Qualificação do protótipo brasado

A qualificação do BPM brasado foi realizada com base nos resultados dimensionais da junta brasada, da estanqueidade para operar em ultra-alto vácuo e da resistência mecânica por tração e cisalhamento (sob vácuo). A tolerância dimensional foi definida em relação ao paralelismo e concentricidade do pino de molibdênio. As medições realizadas estão em conformidade com as características geométricas do BPM, como indica a Figura 4.21.

O teste de estanqueidade sob vácuo foi realizado conforme procedimento descrito no subcapítulo 3.4.4, que determina a capacidade de o BPM brasado operar em atmosfera de ultra-alto vácuo. Os resultados indicam que o sensor brasado atingiu estanqueidade da ordem de 3×10^{-10} mbar.

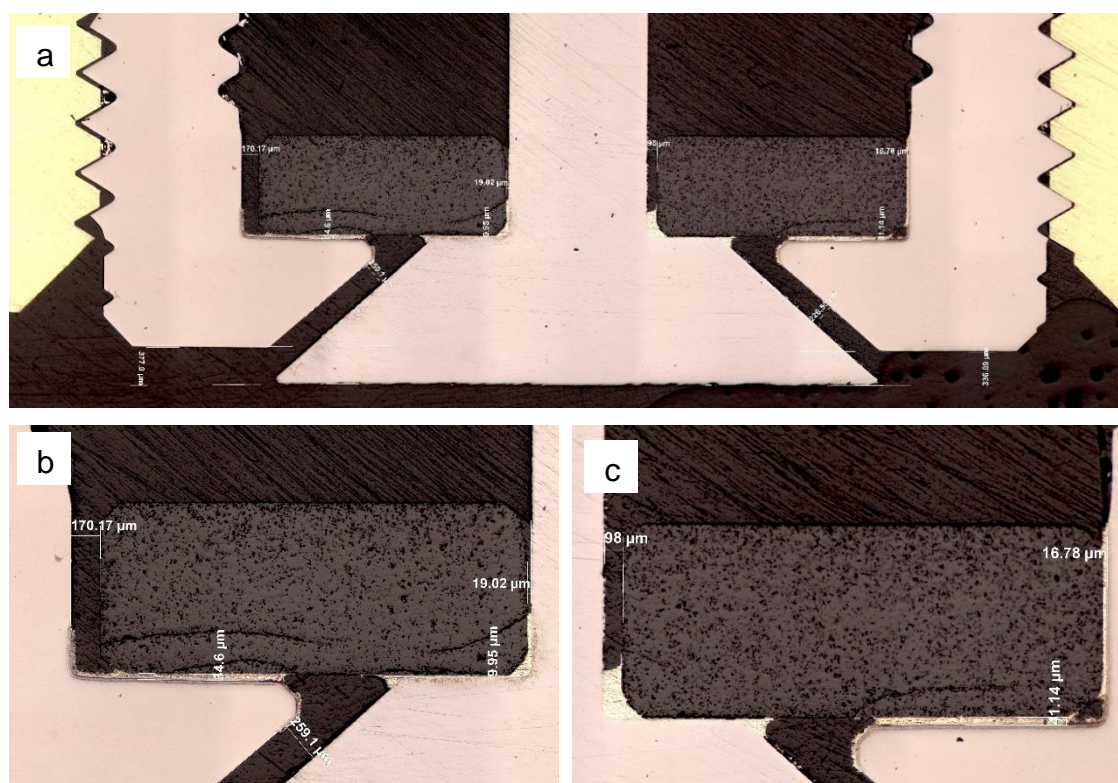


Figura 4.21 – a) Macrografia da seção transversal da junta brasada, indicando detalhe em b) e c) das medidas da geometria da junta brasada para os sistemas de brasagem na interface Mo/h-BN e liga Fe-Ni-Co/h-BN, com especial atenção para o preenchimento dos gaps com metal de adição.

Embora o critério de falha tenha sido o vazamento, as amostras brasadas apresentaram-se estanques até a quebra completa do sensor nessa faixa de pressão, tanto na condição de carga no sentido axial (tração) como no sentido perpendicular ao pino (cisalhamento) do BPM. A Tabela 4.3 apresenta os resultados sumarizados do ensaio de tração realizado no BPM brasado (ensaio adaptado acoplado a equipamento para detectar vazamento).

5 CONCLUSÕES

- A viabilidade da aplicação da brasagem em alto vácuo para unir o h-BN foi comprovada com o uso da liga comercialmente conhecida como Ticusil, (26,7%-Cu, 4,5%-Ti, Ag-balanço), que favorece a formação de uma interface contínua e livre de defeitos.

- Concluiu-se da simulação computacional que há formação de tensões residuais de compressão ao longo do perímetro do material cerâmico h-BN na região de interface brasada, em função da geometria do BPM e das condições de tratamento térmico do processo de brasagem.

- Há existência de pontos concentradores de tensão na junta brasada, originados pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais presentes na junta, porém, mas que não afetam a qualidade da junta.

- A liga de brasagem selecionada promove a reação entre o metal ativo e elementos presentes no h-BN, formando novas fases na interface com o material cerâmico, além de estruturas eutetóides no interior da liga remanescente.

- A análise das fases formadas na interface da liga Ticusil e nas adjacências comprovou a formação de fases previstas no diagrama Ti-B-N no lado da interface do h-BN, o que corrobora o que foi encontrado na literatura.

- A técnica de preparação de amostra avançada por FIB possibilitou caracterizar a interface da junta brasada, evidenciando a formação de compostos complexos e os produtos de reação na interface entre o metal de adição e os materiais base, em especial do h-BN, afetam diretamente as propriedades e a qualidade da junta brasada.

- As variáveis tempo e temperatura são determinantes para definir a espessura da camada de reação, sendo esta responsável pela ligação metalúrgica dos materiais da junta, com a formação de compostos intermetálicos frágeis no lado do h-BN, como indica a literatura.

- O crescimento dessa camada é inicialmente controlado pelo potencial químico disponível e, posteriormente, a própria interface formada passa a limitar, de forma mais lenta, o processo de difusão.

- O elemento Ti além de garantir molhabilidade adequado do h-BN, reduzindo ângulo de contato da liga no estado semifundida em contato com substrato cerâmico, difunde-se para formar uma camada de reação contendo TiN e TiB₂ na interface com o h-BN e compostos intermetálicos, preferencialmente do tipo Ti_xCu_y nas fronteiras com a própria liga do metal de adição.

- A temperatura de processo de brasagem selecionada com resultado satisfatório foi definida em 865 °C, sendo esta a temperatura mais adequada para produção do BPM brasado, mesmo abaixo da $T_{Liquidus}$ de 900°C da liga.

- Apesar da liga Ticusil não ter sido completamente fundida durante os testes de molhabilidade por gota séssil, concluiu-se que há bom molhamento superficial (baixo ângulo de contato) pelo constituinte líquido de Ticusil quando em contato com substrato de h-BN, registrando ângulo médio de 40°, o que permite a redução da temperatura do processo de brasagem.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

As camadas de reação e as fases formadas na interface foram caracterizadas parcialmente. Isso porque, além de camadas de reação da ordem de poucos micrômetros de espessura, a junta é formada por materiais com propriedades mecânicas distintas, o que dificulta a obtenção de amostras planas e isentas de riscos.

Ensaio de nanodureza também podem auxiliar na análise das fases formadas nas interfaces, de modo que deverão ser considerados em etapas futuras. A correlação microestrutural da formação de interface de brasagem com propriedades mecânicas é fundamental para o entendimento da operação do sensor em serviço, o que define sua vida útil em fadiga.

Estudos complementares poderão ser conduzidos utilizando técnicas avançadas de caracterização de materiais quantitativas de sincrotron na determinação adequada da estequiometria e quantidade de fases relativas das fases formadas a fim de determinar as tensões residuais na interface de ligação e as fases presentes decorrentes das reações químicas no processo de formação da junta brasada metalurgicamente estável. A análise de microdifração de raios-x na região da interface em amostras físicas pode validar o modelo de simulação construído e caracterizar a interface em termos de quantificação das fases e compostos formadas na camada de reação da interface brasada. A retroalimentação dos resultados de simulação com dados experimentais do componente em serviço – instalado no anel do Sirius – deve ser validada com o modelo computacional.

Entre as limitações do processo de brasagem (equipamento construído), podem-se citar o alto consumo energético, devido a longos tempos e altas temperaturas de processo, grande índice de refugo devido à falta de controle preciso das variáveis de processo – tempo, temperatura e taxas de aquecimento e resfriamento – e utilização de ligas de brasagem de alto valor agregado, que são importadas. Diante disso, novas oportunidades de desenvolvimento de ligas de brasagem utilizando grafeno e outros elementos aditivos podem ser investigadas a fim de suprir as lacunas do processamento para unir materiais

dissimilares, especialmente com objetivo de reduzir temperatura de processamento [115-120].

Por fim, trabalhos futuros podem ser conduzidos para escalar a tecnologia de brasagem em alto vácuo desenvolvida para construção do BPM para fabricação de novas partes e componentes de engenharia, levando o processo para um patamar industrial e, garantindo seu uso em outras aplicações. Dado o avanço da tecnologia em termos de novos materiais e requisitos de projeto de engenharia de alta complexidade, é cada vez mais evidente o uso de juntas dissimilares que combinam propriedades de dois ou mais materiais. Além de garantir a união de juntas com geometrias complexas, o processo de brasagem em alto vácuo viabiliza também a formação de produtos de engenharia com alto valor agregado, que processos convencionais não conseguem realizar. Sendo este um trabalho de desenvolvimento tecnológico, faz-se necessário avançar para além do patamar de ambiente relevante operacional construído.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARION, P., DABIN, Y., THEVENEAU, P., ZHANG, L. New high heat load beam line components for the ESRF, 2nd International Workshop on Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instrumentation (MEDSI02), Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois U.S.A., 2002.
- [2] SCAPIN, M., PERONI, L., DALLOCCHIO, A. Effects induced by LHC high energy beam in copper structures, p. 463–472, Journal of nuclear materials, volume 420, 2012.
- [3] ZHANG, L., BIASCI, J. C., PLAN, B. ESRF thermal absorbers: temperature, stress and material criteria, 2nd International Workshop on Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instrumentation (MEDSI02), Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois U.S.A., 2002.
- [4] DUARTE, H. O. C., SANFELICI, L., MARQUES, S. R. Design and impedance optimization of the Sirius BPM Button, Proceedings of IBIC2013, Oxford, UK, 2013.
- [5] BAGNATO, O. R., FRANCISCO, F. R., GABOS, C. B., PARDINE, C. Brasagem metal/metal e metal/cerâmica para fabricação dos guias de onda e monitores de potência do LINAC do anel no LNLS, Anais do XXVII Congresso de Aplicações de Vácuo na Ciência e na Indústria, Itatiba (SP), 2006.
- [6] BAGNATO, O. R., VALENTE, J. E., FRANCISCO, F. R. Efeito da temperatura de brasagem na difusão de Ag em Cu, Anais do XV CBECIMAT, Natal (RN), 2002.
- [7] BAGNATO, O. R., FRANCISCO, F. R., GOMILA, M. A. Microstructural aspects of Al₂O₃/FeNiCo fractured joints submitted to thermal cycling, IV Encontro da SBPMat – Brazilian MRS Meeting 2005, Recife (PE), Anais

- do IV Encontro da SBPMat – Brazilian MRS Meeting 2005, volume 1, 2005.
- [8] CAMPOS, R. A., CORAT, E. J., FRANCISO, F. R., BAGNATO, O. R. The diffusion profile at the brazed interface between active filler metal and CVD diamond plates, Proceedings of DSL2012 – Istanbul, Turkey, 2012.
- [9] WIELAGE, B., HOYER, I., HAUSNER, S. Induction brazing of alumina and zirconia with various metals, IBSC 2012: Proceedings from the 5th International Brazing and Soldering Conference, Las Vegas, Nevada, USA, 2012.
- [10] MatWeb – Material property data. Disponível em: <<http://www.matweb.com>>, acesso em: 18 dez. 2016.
- [11] STEINBORN, C., M. HERRMANN, KEITEL, U., SCHÖNECKER, A., J., RÄTHEL, RAFAJA, D., EICHLER, J. Correlation between microstructure and electrical resistivity of hexagonal boron nitride ceramics, p. 1225–1235, Journal of the European Ceramic Society, volume 33, 2013.
- [12] EICHLER, J., LESNIAK, C. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications, p. 1105–1109, Journal of the European Ceramic Society, volume 28, 2008.
- [13] Combat Boron Nitride Solids, Product Datasheet, Saint Gobain Ceramic Materials, SGBN-Combat Solids-DS1-0214-R03, 2011.
- [14] MA, X. D., WANG, X. Y., LI, J. W., WEI, S. Z. A research on interfacial reaction of brazing joint of alumina ceramics to metals, p. 2732–2734, Materials science forum, volumes 654–656, Trans Tech Publications Ltd., 2010.
- [15] SINGH, M., SHPARGEL, T. P., ASTHANA, R. Brazing of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel using Cu, Ag, and Ti-based brazes, p. 23–32, Journal of materials science, volume 43, 2008.

- [16] SANTELLA, M. L. A review of techniques for joining advanced ceramics, p. 947–954, *Ceramic bulletin*, volume 71, 1992.
- [17] SHUKLA, M., GHOSH, S., DANDAPAT, N., MANDAL, A. K., BALLA, V. K. Fabrication of reliable joints of alumina ceramics by microwave-assisted reactive brazing technique, p. 392–396, *Materials transactions*, volume 57, n.º 3, 2016.
- [18] ITO, M., TANIGUSHI, M. Metal/ceramic joining for automotive applications, p. 3–14, PETEVES, S. D. (editor). *Designing ceramics interfaces II. Understanding and tailoring interfaces for coating, composite and joining application*, Commission of the European Communities, 1991.
- [19] AKSELSEN, O. M. Advances in brazing of ceramics, p. 1989–2000, *Journal of materials science*, volume 27, 1992.
- [20] NICHOLAS, M. G., MORTIMER, D. A., JONES, L. M., CRISPIN, R. M. Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics, p. 2679–2689, *Journal of materials science*, volume 25, 1990.
- [21] NICHOLAS, M. G., VALENTINE, T. M., WAITE, M. J. The wetting of alumina by copper alloyed with titanium and other elements, p. 2197–2206, *Journal of materials science*, volume 15, 1980.
- [22] SECHI, Y., NAGATSUKA, K., NAKATA, K. Effect of composition of titanium in silver-copper-titanium braze alloy on dissimilar laser brazing of binder-less cubic boron nitride and tungsten carbide, p. 27–29, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volume 61, *International Symposium on Interfacial Joining and Surface Technology (IJST2013)*, Osaka, Japan, 2013.
- [23] NICHOLAS, M. G., CRISPIN, R. M. Brazing ceramics with alloys containing titanium, p. 1602–1612, *Ceramic engineering and science proceedings*, volume 10, 1989.

- [24] NAIDICH, JU. V., CHUVASHOV, JU. N. Wettability and contact interaction of gallium-containing melts with non-metallic solids, p. 2071–2080, *Journal of materials science*, volume 18, 1983.
- [25] NAIDICH, Y. V., ZHURAVLEV, V. S., GAB, I. I., KOSTYUK, B. D., KRASOVSKYY, V. P., ADAMOVSKYY, A. A., TARANETS, N. Yu. Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing, p. 717–728, *Journal of the European Ceramic Society*, volume 28, 2008.
- [26] JOHARI MIAB, R., HADIAN, A. M. Effect of brazing time on microstructure and mechanical properties of cubic boron nitride/steel joints, p. 8519–8524, *Ceramics international*, volume 40, 2014.
- [27] SECHI, Y., MATSUMOTO, T., NAKATA, K. Time dependence of contact angle between silver-copper-titanium alloys and boron nitride, p. 175–182, *Ceramics transactions*, volume 219, 2010.
- [28] FUJII, H., NAKAE, H., OKADA, K. Interfacial reaction wetting in the boron nitride/molten aluminum system, p. 2963–2971, *Acta metallurgica et materialia*, volume 41, 1993.
- [29] SINGH, M., MORSCHER, G. N., SHPARGEL, T. P., ASTHANA, R. Active metal brazing of titanium to high-conductivity carbon-based sandwich structures, p. 31–36, *Materials science and engineering: A*, volume 498, 2008.
- [30] SOBCZAK, N., SINGH, M., ASTHANA, R. High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – Some methodological issues, p. 241–253, *Current opinion in solid state and materials science*, volume 9, 2005.
- [31] NASCIMENTO, R., MARTINELLI, A., BUSCHINELLI, A. Review article: Recent advances in metal-ceramic brazing, p. 178–198, *Cerâmica*, volume 49, n.º 312, 2003.

- [32] WALKER, C. A., HODGES, V. C. Comparing metal-ceramic brazing methods, p. 43–50, *Welding journal*, volume 87, n.º 10, 2008.
- [33] BAGNATO, O. R. Estudo de juntas metal-cerâmica brasadas com metal ativo para aplicações em ultra-alto vácuo, dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 1992.
- [34] SCHWARTZ, M. M. Ceramic joining, Materials Park, ASM International, 1990.
- [35] SCHRADER, M. E. Young- Dupre Revisited p. 3585–3589, *Langmuir*, volume 11, 1995.
- [36] NAIDICH, Y. V., ZHRAVLEV, V. S., FRUMINA, N. I. Wetting of rare-earth element oxides by metallic melts, p. 1895–1901, *Journal of Materials Science*, volume 25, 1990.
- [37] BROCHU, M., PUGH, M. D., DREW, R. A. L. Joining silicon nitride ceramic using a composite powder as active brazing alloy, p. 34–42, *Materials science and engineering: A*, volume 374, 2004.
- [38] SOBCZAK, N., SOBCZAK, J. J., ASTHANA, R., PURGERT, R. The mystery of molten metal, p. 425–437, *China foundry*, volume 7. 2010.
- [39] PEREIRA, J. C. Estudo da molhabilidade de ligas de adição à base de prata para insertos cerâmicos para aplicação em brocas de perfuração de poços de petróleo, tese de Doutorado, PPGCEM-UFRN, 2012.
- [40] NASCIMENTO, R. M. Uniões Al_2O_3/Al_2O_3 e $Fe-Ni-Co/Al_2O_3$ produzidas por brasagem com metal ativo, dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, 1997.
- [41] SANTOS, R. G. Transformações de fases em materiais metálicos, p.149–191, Unicamp, 2005.
- [42] FEDOTOV, I. V., SUCHKOV, A. N., FEDOTOV, V. T., SEVRYUKOV, O. N. Brazing of hexagonal boron-nitride ceramics with VT1-0 titanium alloy

- using a rapidly quenched titanium-based brazing alloy, p. 222–226, *Welding international*, volume 29, n.º 3, 2015.
- [43] WITTEBROOD, A. J., WIJENBERG, J. H. O. Processo de manufatura de uma montagem de componentes metálicos dissimilares soldados por brasagem, INPI-PI0115164-9 A2, 2001.
- [44] ASM Engineered Materials Reference Book, ASM International Metals Park, Ohio, 1989.
- [45] HEY, A. W. Metalizing ceramic surfaces, p. 57–71, NICHOLAS, M. G. (editor). *Joining of ceramics*, Chapman and Hall, 1990.
- [46] LOEHMAN, R. E. Interfacial reactions in ceramic-metal system, p. 891–896, *American Ceramic Society bulletin*, volume 68, 1989.
- [47] NICHOLAS, M. G. Active metal brazing, p. 73–93, NICHOLAS, M. G. (editor). *Joining of ceramics*, Chapman and Hall, 1990.
- [48] LJUNGBERG, L., WARREN, R. Wetting of silicon nitride with metals and alloys, p. 1655–1666, *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, volume 10, 1989.
- [49] MIZUHARA, H., HUEBEL, E., OYAMA, T. High-reliability joining of ceramics to metal, p. 1591–1599, *Ceramic Bulletin*, volume 68, 1989.
- [50] WEISE, W. Brazing of ceramics, p. 221–240, PETEVES, S. D. (editor). *Designing ceramics interfaces II. Understanding and tailoring interfaces for coating, composite and joining application*, Commission of the European Communities, 1991.
- [51] OTSUKA, K., TAGAMI, M., SATOU, S., MUTOU, A. Effect of Ti content in active filler metal on the reaction products of Al₂O₃-Kovar joint, p. 61–66, *Journal of the Society of Materials Engineering for Resources of Japan*, volume, n.º 1, 1998.

- [52] KHALID, F. A., KLOTZ, U. E., ELSENER, H.-R., ZIGERLIG, B., GASSER, P. On the interfacial nanostructure of brazed diamond grits, p. 1139–1143, *Scripta materialia*, volume 50, 2004.
- [53] SINGH, M., SHPARGEL, T. P., MORSCHER, G. N., ASTHANA, R. Active metal brazing and characterization of brazed joints in titanium to carbon–carbon composites, p. 123–128, *Materials science and engineering: A*, volume 412, 2005.
- [54] DING, W. F., XU, J.-H., SHEN, M., FU Y.-C., XIAO, B. Behavior of titanium in the interfacial region between cubic BN and active brazing alloy, p. 432–436, *International journal of refractory metals and hard materials*, volume 24, 2006.
- [55] VOYTOVYCH, R., ROBAUT, F., EUSTATHOPOULOS, N. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system, p. 2205–2214, *Acta materialia*, volume 54, 2006.
- [56] WANG, Y., FENG, J. C., ZHANG, L. X., HE, P., ZHANG, J. H. Microstructure of alumina ceramic/Ag–Cu–Ti brazing alloy/Kovar alloy joint, p. 320–323, *Materials science and technology*, volume 23, n.º 3, 2007.
- [57] NICHOLAS, M. G., MORTIMER, D. A. Ceramic/metal joining for structural applications, p. 657–665, *Materials science and technology*, volume 1, 1985.
- [58] NAIDICH, JU. V. The wettability of solids by liquid metals, p. 353–484, *Progress in surface and membrane science*, volume 14, 1981.
- [59] XIANGDONG, M., XINYANG, W., LI, J., WEI, S. A research on interfacial reaction of brazing joint of alumina ceramics to metals, p. 2732–2734, *Materials science forum*, volumes 654-656, 2010.

- [60] EUSTATHOPOULOS, N., DREVET B. Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems, p. 1865–1881, *Journal de physique* 3, volume 4, n.º10, 1994.
- [61] KRITSALIS P., LI, J. G., COUDURIER, L., EUSTATHOPOULOS, N. Role of clusters on the wettability and work of adhesion of the Cu-Cr/Al₂O₃ system, p. 1332–1335, *Journal of materials science letters*, volume 9, 1990.
- [62] P. KRITSALIS, V. MERLIN, L. COUDURIER, N. EUSTATHOPOULOS. Effect of Cr on interfacial interaction and wetting mechanisms in Ni Alloy/Alumina systems, p. 1167–1175, *Acta metallurgica et materialia*, volume 40, 1992.
- [63] LI, J.-G. Wetting and interfacial bonding of metals with ionocovalent oxides, p. 3118–3126, *Journal of the American Ceramic Society*, volume 75, n.º11, 1992.
- [64] LI, J. G. Wetting, adhesion and electronic structure of metal/ceramic interfaces, p. 81–102, *Ceramic transactions*, volume 35, 1993.
- [65] SUGANUMA, K., OKAMOTO, T., KOIZLJMI, M., SHIMADA, M. Effect of interlayers in ceramic-metal joints with thermal expansion mismatches, p. C-256–C-257, *Journal of the American Ceramic Society*, volume 67, 1984.
- [66] AKSELSEN, O. M. Diffusion bonding of ceramics, p. 569–579, *Journal of materials science*, volume 27, 1992.
- [67] NICHOLAS, M. G., CRISPIN, R. M. Diffusion bonding stainless steel to alumina using aluminum interlayers, p. 3347–3360, *Journal of materials science*, volume 17, 1982.
- [68] SUGANUMA, K., OKAMOTO, T., SHIMADA, M. New method for solid-state bonding between ceramics and metals, C-117–C-118, *Journal of the American Ceramic Society*, volume 66, 2006.

- [69] ZHANG, L. X., SUN, Z., SHI J. M., TIAN, C. L., FENG, J. C. Controlling the intermetallics growth in the SiO₂-BN/Invar brazed joint by vertical few-layer graphene, *Ceramics International*, 2018.
- [70] SUGANUMA, K., OKAMOTO, T., KOIZUMI M., SHIMADA M. Method for preventing thermal expansion mismatch effect in ceramic-metal joining, p. 648–650, *Journal of materials science letters*, volume 4, 1985.
- [71] SUGANUMA, K., OKAMOTO, T., MIYAMOTO, Y., SHIMADA, M., KOIZUMI, M. Joining Si₃N₄ to type 405 steel with soft metal interlayers, p. 1156–1161, *Materials science and technology*, volume 2, 1986.
- [72] SUGANUMA, K., MIYAMOTO, Y., KOIZUMI, M. Joining of ceramics and metals, p. 47–73, *Annual review of materials science*, volume 18, 1988.
- [73] SUGANUMA, K., MIYAMOTO, Y., KOIZUMI, M., SHIMADA, M. Solid-state bonding of partially stabilized zirconia to steel with titanium interlayer, p. 1099–1100, *Journal of materials science letters*, volume 5, 1986.
- [74] DEZELLUS, O., ARROYAVE, R., FRIES, S. G. Thermodynamic modelling of the Ag-Cu-Ti ternary system, p. 286–297, *International journal of materials research*, volume 102, n.º 3, 2011.
- [75] MA, X., LI, C., ZHANG, W. Study on the phase diagram of the Ti–B–N system and the interfacial reaction of the Ti/BN joints, p. 394–402, *Materials science and engineering: A*, volume 392, 2005.
- [76] FARAN, E., GOTMAN I., GUTMANAS, E. Y. Experimental study of the reaction zone at boron nitride ceramic–Ti metal interface, p. 66–74, *Materials science and engineering: A*, volume 288, n.º 1, 2000.
- [77] FARAN, E., GOTMAN I., GUTMANAS, E. Y. Coating of BN via solid state reaction with Ti powder, p. 192–196, *Materials letters*, volume 43, 2000.
- [78] DING, W. F., XU, J. H., SHEN, M., SU, H. H., FU, Y. C., XIAO, B. Joining of CBN abrasive grains to medium carbon steel with AgCu/Ti powder

- mixture as active brazing alloy, p. 301–306, *Materials science and engineering: A*, volume 430, 2006.
- [79] DING, W.-F., XU, J.-H., CHEN, Z.-Z., MIAO, Q., YANG, C.-Y. Interface characteristics and fracture behavior of brazed polycrystalline CBN grains using Cu–Sn–Ti alloy, p. 629–634, *Materials science and engineering: A*, volume 559, 2013.
- [80] YANG, Z. W., ZHANG, L. X., XUE, Q., HE, P., FENG, J. C. Interfacial microstructure and mechanical property of SiO₂-BN ceramics and Invar joint brazed with Ag–Cu–Ti active filler metal, p. 309–313, *Materials science and engineering: A*, volume 534, 2012.
- [81] YANG, Z. W., ZHANG, L. X., TIAN, X. Y., XUE, Q., FENG, J. C. Correlation between microstructure and mechanical properties of active brazed Invar/SiO₂-BN joints, p. 722–727, *Materials science and engineering: A*, volume 556, 2012.
- [82] YANG, Z. W., ZHANG, L. X., REN, W., XUE Q., HE, P., FENG, J. C. Microstructure and mechanical properties of active brazed SiO₂-BN ceramic modified by electron-beam evaporated Ti, p. 817–823, *Materials science & engineering: A*, volume 560, 2013.
- [83] YANG, Z. W., ZHANG, L. X., CHENB, Y. C., QI, J. L., HE, P., FENG, J. C. Interlayer design to control interfacial microstructure and improve mechanical properties of active brazed Invar/SiO₂-BN joint, p. 199–205, *Materials science and engineering: A*, volume 575, 2013.
- [84] WANG, Y., YANG, Z. W., ZHANG, L. X., Wang, D. P., FENG, J. C. Microstructure and mechanical properties of SiO₂-BN ceramic and Invar alloy joints brazed with Ag–Cu–Ti + TiH₂ + BN composite filler, p. 66–74, *Journal of materiomics*, volume 2, 2016.
- [85] NAKAHASHI, M., SHIROKANE, M., TAKEDA, H. Characterization of nitride ceramic-metal joints brazed with Ti containing alloys, p. 1153–1160, *Journal of the Japan Institute of Metals*, volume 53, n.^o11, 1989.

- [86] EMILIANO, J. V., CORREIA, R. N., MORETTO, P., PETEVES, S. D. Zirconia-titanium joint Interfaces, p. 145–148, Materials science forum, volumes 207-209, 1996.
- [87] ZHANG, C., QIAO, G., JIN, Z. Active brazing of pure alumina to Kovar alloy based on the partial transient liquid phase (PTLP) technique with Ni–Ti interlayer, p. 2181–2186, Journal of the European Ceramic Society, volume 22, 2002.
- [88] QIAO, G. J., ZHANG, C. G., JIN, Z. H. Thermal cyclic test of alumina/kovar joint brazed by Ni–Ti active filler, p. 7–11, Ceramics international, volume 29, 2003.
- [89] YU, Z. S., YANG, P., LI, R. F., QI, K. Crack formation mechanisms in Al_2O_3 /Kovar brazed joint, p. 864–866, Materials science and technology, volume 22, 2006.
- [90] CORREIA, R. N., EMILIANO, J. V. Microstructure of difusional zircônia-titanium and zirconia-(Ti-6 wt% Al-4 wt% V) alloy joints, p. 215–221, Journal of Materials Science, volume 33, 1998.
- [91] GAVRISH, S. V., LOGUINOV, V. V., PUCHNINA, S. V. Technology for producing permanent joints between sapphire and metals, p. 78–80, Welding international, volume 29, 2015.
- [92] SCHILM, J., GOLDBERG, A., PARTSCH, U., DÜRFELD, W., ARNDT, D., PÖNICKE, A., MICHAELIS, A. Joining technologies for a temperature-stable integration of a LTCC-based pressure sensor, p. 73–83, Journal of sensors and sensor systems, volume 5, 2016.
- [93] XIN, C., LIU, W., LI, N., YAN, J., SHI, S. Metallization of Al_2O_3 ceramic by magnetron sputtering Ti/Mo bilayer thin films for robust brazing to Kovar alloy, p. 9599–9604, Ceramics international, volume 42, 2016.
- [94] XIN, C., YAN, J., LI, N., LIU, W., DU, J., CAO, Y., SHI, H. Microstructural evolution during the brazing of Al_2O_3 ceramic to kovar alloy by sputtering

- Ti/Mo films on the ceramic surface, p. 12586–12593, *Ceramics international*, volume 42, 2016.
- [95] SANTOS, V. Avaliação de juntas metal-cerâmica processadas por brasagem a vácuo para dispositivo aplicado em ambientes de ultra-alto vácuo, trabalho de conclusão de curso da UFSCar, São Carlos, 2017.
- [96] MARANHO, J. F. Caracterização microestrutural da brasagem a vácuo nas junções metal-cerâmica de h-BN com o Mo e a liga Kovar, trabalho de iniciação científica, relatório parcial, projeto FAPESP n.º 2017/10464-5, São Carlos, 2018.
- [97] MANOEL, F. Automação de processo de soldagem por brasagem em forno a vácuo, trabalho de conclusão de curso da UNISAL, Campinas, 2013.
- [98] ROSALES, M. J. C. Processo de brasagem a vácuo para soldagem de nitreto de boro hexagonal (h-BN), Projeto PIPE-FAPESP n.º 2013/50271-0, relatório científico final, Fase 1, Campinas, 2014.
- [99] ROSALES, M. J. C. Construção e qualificação de sensores desenvolvidos pelo processo de brasagem a vácuo utilizando nitreto de boro hexagonal (h-BN), Projeto PIPE-FAPESP n.º 2015/50110-2, relatório científico parcial, primeiro ano de pesquisa, Fase 2, Campinas, 2017.
- [100] EMILIANO, J. V. Ligações ZrO₂/Ti e ZrO₂/Ti-6Al-4V por difusão e brasagem. Tese de doutorado, Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 1995.
- [101] COOK, R. D., MALKUS, D. S., PLESHA, M. E., WITT, J. R. Concepts and applications of finite element analysis, New York: Wiley, 4th edition, 1989.
- [102] KWON, Y. W. The finite element method using MATLAB, 2nd edition. CRC Press, 2000.
- [103] SMITH, I. M., GRIFFITHS, D. V. Programming the finite element method. Chichester, John Wiley, 2004.

- [104] WENCHUN, J., JIANMING, G., SHANDONG, T., HU, C. Modeling of temperature field and residual stress of vacuum brazing for stainless steel plate-fin structure, p. 1105–1110, Journal of materials processing technology, volume 209, 2009.
- [105] CHEN, Y., XU, J. H., FU, Y. C., SU, H. H. Finite element analysis of residual stress in diamond/steel brazed joint, p. 195–200, Materials science forum, volumes 626-627, 2009.
- [106] MATWEB. Material property data, [S.I.], 2018. Disponível em:<<http://www.matweb.com/search/AdvancedSearch.aspx>>, acesso em: 3 jan. 2018.
- [107] SAINT GOBAIN. Combat datasheet, [S.I.], 2018. Disponível em:<www.bn.saint-gobain.com>, acesso em: 15 jan. 2018.
- [108] 3M Microsint datasheet technical ceramics, (ESK) Ceramics. Disponível em:<www.esk.com>, acesso em: 15 dez. 2017.
- [109] LIN, Q. WANG, L. SUI, R. SHARIF, M. H. Wetting of h-BN by molten Cu-8.8Zr-xTi ternary alloys at 1373 K, Artigo 109147, Vacuum, volume 173, 2020.
- [110] J. H. YANG, J. H. ZHANG, L. X. FENG, J. C. Wetting and reaction of BN-SiO₂ ceramic by molten Ti-40Ni-20Nb (at.%) filler alloy, Article 143912, Applied Surface Science, volume 499, 2020.
- [111] FAN, Y. FAN, J. WANG, C. Detailing interfacial reaction layer products between cubic boron nitride and Cu-Sn-Ti active filler metal, p. 35-39, Journal of Materials Science & Technology, volume 68, 2020.
- [112] YANG, Y. LIANG, Y. LI, B. Spreading behavior of AgCuTi/Cu at elevated temperatures: A molecular dynamics study, Artigo 114332, Journal of Molecular Liquids, volume 319, 2020.
- [113] WAY, M. WILLINGHAM, J. GOODALL, R. Brazing filler metals, p. 257-285, International Materials Reviews, volume 65, 2020.

- [114] YANG, J. LI, H. LEI, X. XU, H. HUANG, J. CHEN, S. ZHAO, Y. Reactive wetting behavior and mechanism of AlN ceramic by CuNi-Xwt%Ti active filler metal, p.4289-4299, Ceramics International, volume 46, 2020.
- [115] MISHRA, S. SHARMA, A. JUNG, D. H. JUNG, J. P. Recent Advances in Active Metal Brazing of Ceramics and Process, p.1-12, Metals and Materials International, 2019.
- [116] FEDOTOV, I. V. et al. Brazing of hexagonal boron-nitride ceramics with VT1-0 titanium alloy using a rapidly quenched titanium-based brazing alloy, p. 222-226, Welding International, v. 29, n. 3, 2015.
- [117] SECHI, Y. MATSUMOTO, T. NAKATA, K. Wetting properties between silver-copper-titanium braze alloy and hexagonal boron nitride. p. 205-209, Korean Welding and Joining Society Academic Conference, 2009.
- [118] YANG, Z. W. YANG, Y. H. WANG, D. P. Microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel and Al₂O₃ ceramic joints brazed with graphene reinforced Ag-Cu-Ti brazing alloy, Artigo 109604, Vacuum, volume 181, 2020.
- [119] XIAN, Y. ZHANG, X. HUANG, H. Enhancing interface bonding strength of Ti-ZrO₂ joints using graphene as brazing materials, Artigo 127360, Materials Letters, volume 264, 2020.
- [120] YEON, J. YAMAMOTO, M. NI, P. Nakamoto, M. Tanaka, T. Joining of Metal to Ceramic Plate Using Super-Spread Wetting, p. 1377, Metals, 2020.