

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**BRASAGEM SEM FLUXO ENTRE AÇO CARBONO E COBRE  
COM METAIS DE ADIÇÃO CONVENCIONAIS À BASE DE Ag  
E COM REVESTIMENTO METÁLICO DE Sn**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA MECÂNICA**

**PAULO CESAR OKIMOTO**

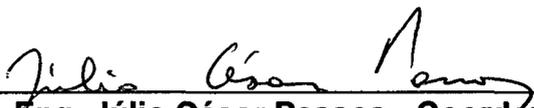
**FLORIANÓPOLIS - SC, AGOSTO DE 1999**

BRASAGEM SEM FLUXO ENTRE AÇO CARBONO E COBRE  
COM METAIS DE ADIÇÃO CONVENCIONAIS À BASE DE Ag  
E COM REVESTIMENTO METÁLICO DE Sn

**PAULO CESAR OKIMOTO**

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA  
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eng. Júlio César Passos - Coordenador do Curso

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. - Ing. Augusto J. A. Buschinelli - Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Ph.D Ivan Guerra Machado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Engo. Ari Sauer Guimarães

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. - Ing. Paulo Antonio Pereira Wendhausen

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Engo. Pedro Amadeo Nanetti Bernardini

## AGRADECIMENTOS

A minha esposa Maria Lúcia pelo apoio, paciência e compreensão, pela companhia inseparável, no Brasil, na Alemanha, nestes tantos anos de estudos.

Ao meu orientador, Augusto Buschinelli, pela orientação, apoio e acompanhamento do trabalho em todas as suas etapas. Pelo aprendizado técnico e pessoal, pela paciência e compreensão dos problemas particulares, por ter proporcionado muito mais que conhecimentos científicos, pela amizade e admiração que remanescem desta etapa vencida.

À UFSC, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica pelo doutorado ofertado.

Ao FZ Jülich - Alemanha, pelo apoio técnico, fundamental para a realização do presente trabalho. Aos amigos e funcionários do FJ, Klaus, Ruth, Stollenwerk, Claudia. Ao amigo Koppitz, pela companhia diária no trabalho e no almoço. Ao amigo Sigismund, para quem fica um especial abraço pelo apoio técnico e pessoal na Alemanha. Ao Dr. Lison, pela simplicidade e disposição na troca de idéias.

À Bundeswehr Universität Hamburg pelo apoio técnico, igualmente fundamental para a realização deste trabalho. Ao Dr. Kreye pela orientação e apoio pessoal em Hamburg, aos seus colaboradores pelos ensaios realizados.

Ao Labsolda, ao Prof. Jair, aos funcionários Valério, Denise, Larry, etc e os bolsistas Rui e Alexandre pelo apoio e colaboração no árduo trabalho executado.

Aos colegas da Pós-graduação pela troca de idéias e convívio pessoal.

À Capes pelo apoio financeiro na bolsa modalidade PICD concedida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro na bolsa tipo sanduíche e no seguro saúde concedidos, e a Sra. Linda Rosa pelo apoio remoto aos bolsistas mundo afora.

Ao DAAD, pela concessão do curso de alemão no Goethe Institut.

Ao LAC, pela execução de análises química e de MEV.

À UFPR, pela liberação das atividades docentes.

À Embraco, pelo fornecimento de material de consumo e aos Engenheiros Eliezer Moura Belo e Antônio Alves pelo suporte técnico.

A todos que viabilizaram a conclusão deste trabalho, meu muito obrigado.

Acima de tudo, a Deus pela proteção nesta caminhada da vida.

Dedico o presente trabalho ao meu filho **Pedro**, nascido durante o doutorado, alegria da minha vida.

A minha esposa **Maria Lúcia**, minha amada companheira.

Aos meus pais, **Otilia e Shuji Okimoto**, que não puderam estudar, espero que sintam-se orgulhosos pelo segundo doutor da família.

**SUMÁRIO**

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTAS DE TABELAS	xiv
SIMBOLOGIA	xvi
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
<b>1. INTRODUÇÃO e OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
1.1 - A preservação ambiental como agente de transformação industrial	1
1.2 - A origem do presente trabalho	6
1.3 - Objetivos a serem atingidos	7
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>8</b>
2.1 - Definições e classificação em brasagem	8
2.2 - Fundamentos da Brasagem	10
2.2.1 - Molhabilidade	10
2.2.2 - Capilaridade e folga na brasagem	13
2.3 - Agentes fluxantes e sua atuação na brasagem	20
2.3.1 - Características superficiais dos materiais metálicos	20
2.3.2 - Brasagem com fluxo	21
2.3.3 - Brasagem sem fluxo	24
2.3.3.1 - Brasagem sob atmosfera protetora - gás ativo	24
2.3.3.2 - Brasagem sob atmosfera protetora - gás inerte	31
2.3.3.3 - Brasagem sob vácuo	32
2.3.3.4 - Brasagem sob atmosfera combinada	37
2.3.3.5 - Brasagem com metal de adição autofluxante	37
2.3.4 - Atmosferas de brasagem aplicáveis ao par aço carbono - cobre	38
2.4 - Metais de adição	40
2.4.1 - Metais de adição aplicáveis ao par aço carbono - cobre	40
2.5 - Os estudos realizados na brasagem entre aço carbono e cobre	56
2.6 - Brasagem utilizando revestimentos metálicos	61
<b>3. MATERIAIS e MÉTODOS</b>	<b>71</b>
3.1 - Brasagem com metais de adição convencionais	71

3.1.1 - Características dos materiais base	71
3.1.2 - O corpo de prova e o equipamento de brasagem utilizados	72
3.1.3 - Metais de adição selecionados	75
3.1.4 - Atmosferas de brasagem utilizadas	79
3.1.5 - Procedimento de brasagem	79
3.1.6 - Análises efetuadas	81
3.2 - Brasagem utilizando revestimentos metálicos	83
3.2.1 - Os materiais base e os corpos de prova utilizados	83
3.2.2 - Seleção do revestimento e temperatura de brasagem	84
3.2.3 - Procedimento de brasagem	85
3.2.4 - Análises efetuadas	86
<b>4. RESULTADOS e DISCUSSÃO</b>	<b>87</b>
4.1 - Brasagem utilizando metais de adição convencionais	87
4.1.1 - Características dos materiais base e dos metais de adição	87
4.1.2 - A influência do ciclo de aquecimento de brasagem	91
4.1.2.1 - A fusão do metal de adição e o molhamento dos materiais base	91
4.1.2.2 - A influência da atmosfera de brasagem na $T_{\text{fusão}}$ e os possíveis mecanismos de eliminação dos óxidos superficiais do aço carbono	98
4.1.2.3 - O enchimento da folga e as características das juntas brasadas	106
4.1.2.4 - A definição temperatura de brasagem recomendada	115
4.1.3 - Rechupes e falhas de enchimento observados na junta brasada	121
4.1.4 - Estudo de caso à luz dos resultados obtidos	129
4.1.5 - Comparação entre brasagem sem fluxo versus brasagem com fluxo	131
4.2 - Brasagem com revestimento de Sn	136
4.2.1 - A união por fase líquida transiente aplicado na brasagem aço carbono - cobre	136
4.2.2 - Propriedades mecânicas, microestrutura das juntas brasadas e perfil de concentração de Sn na interface aço carbono-cobre	138
4.2.2.1 - Amostras sem qualquer união ou de baixa resistência mecânica	138
4.2.2.2 - Amostras de boa qualidade brasadas com revestimento de 3 e 5 $\mu\text{m}$ de Sn	144
4.2.2.3 - Brasagem com revestimento de 10 $\mu\text{m}$ de Sn	150
4.2.3 - Análise dos resultados obtidos e confrontação com modelos existentes	160

<b>5. CONCLUSÕES</b>	164
5.1 - Brasagem com metais de adição convencionais	164
5.1.1 - Efeito da atmosfera de brasagem	164
5.1.2 - Efeito do sobreaquecimento	164
5.1.3 - Efeito da atmosfera de brasagem sobre as falhas de enchimento	165
5.2 - Brasagem utilizando revestimento de Sn	166
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	167

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> : O mecanismo de destruição da camada de ozônio	2
<b>Figura 2</b> : Potenciais de destruição da camada de ozônio e do efeito estufa dos gases CFC, HCFC e HFC	3
<b>Figura 3</b> : O protocolo de Montreal e as revisões de Londres e Copenhagen	4
<b>Figura 4</b> : Exemplos qualitativos de molhabilidade	10
<b>Figura 5</b> : Tensões superficiais atuantes no sistema metal de adição/metal base/atmosfera de brasagem	10
<b>Figura 6</b> : Esquema demonstrativo da capilaridade em função da molhabilidade	13
<b>Figura 7</b> : Menisco que se forma quando existe molhabilidade de um líquido sobre um substrato	14
<b>Figura 8</b> : A variação na folga e sua influência no enchimento da junta	15
<b>Figura 9</b> : Pressão capilar $P_k$ em função da folga	16
<b>Figura 10</b> : Variação da resistência a tração de juntas brasadas do aço 4340, na posição de topo em função da folga	16
<b>Figura 11</b> : Curvas de expansão térmica de diferentes materiais	18
<b>Figura 12</b> : Representação de uma junta com folga inicial $F_0$	18
<b>Figura 13</b> : Característica da superfície dos materiais metálicos	20
<b>Figura 14</b> : Alternativas para a brasagem sem fluxo	24
<b>Figura 15</b> : Diagrama de Ellingham-Richardson	27
<b>Figura 16</b> : Equilíbrio metal - óxido do metal sob uma atmosfera de hidrogênio em função do ponto de orvalho e da temperatura	29
<b>Figura 17</b> : Percentagens dos produtos resultantes da queima do metano em função da relação ar/metano	30
<b>Figura 18</b> : Estabilidade de alguns óxidos em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio	34
<b>Figura 19</b> : Representação esquemática do processo de molhamento do substrato pela penetração do metal de adição nas falhas da camada de óxidos superficiais e interposição entre o substrato e esta camada	35
<b>Figura 20</b> : Pressão de vapor de alguns materiais em função da temperatura	36

<b>Figura 21</b> : Famílias de metais de adição aplicáveis na brasagem de cobre e/ou aço carbono e suas respectivas temperaturas de brasagem	42
<b>Figura 22</b> : Emissão de fumos na brasagem de cobre utilizando metal de adição DIN LAg40Cd, com diferentes fluxos e aquecimento indutivo, em função da temperatura de brasagem	46
<b>Figura 23</b> : Diagrama de fase Ag-Cu	47
<b>Figura 24</b> : Diagrama de fases ternário Ag-Cu-Zn. (a)Projeção da superfície liquidus; b) Isoterma a 600°C	48
<b>Figura 25</b> : Diagrama de fases Fe-P	49
<b>Figura 26</b> : Filme fragilizante observado na interface metal de adição contendo P - aço carbono	50
<b>Figura 27</b> : Diagrama pseudo-binário Ag-Cu, com percentual de Sn constante de 10% em peso	52
<b>Figura 28</b> : Diagrama de fases Cu-P	53
<b>Figura 29</b> : Diagrama de fases Cu-Sn	54
<b>Figura 30</b> : Desenho da junta brasada utilizada e detalhe da região de erosão	56
<b>Figura 31</b> : Diagrama de fases Ag-Cu mostrando a erosão provocada pelo superaquecimento da liga eutética sobre o cobre	58
<b>Figura 32</b> : Valores de Ks (1) previsto, e (2) medido para o sistema Ag-Cu	58
<b>Figura 33</b> : Falhas observadas nas juntas brasadas Cu-aço carbono, em função da $T_{brasagem}$ e da distância percorrida pelo metal de adição	59
<b>Figura 34</b> : Percentual de Falhas em função do tempo de brasagem para a liga eutética DIN LAg72 e para a liga DIN Lag50	60
<b>Figura 35</b> : Comparativo da brasagem entre alumina e a liga Kovar utilizando revestimentos metálicos e metais ativos	61
<b>Figura 36</b> : Diagrama de fases Ag-Cu	64
<b>Figura 37</b> : A união por fase líquida transiente aplicada aos sistemas eutéticos comuns	64
<b>Figura 38</b> : Corpo de prova utilizado na brasagem com metais de adição convencionais	72

<b>Figura 39</b> : Representação esquemática do equipamento de brasagem por indução utilizado nas brasagens realizadas com metais de adição convencionais	73
<b>Figura 40</b> : Fotografia de parte do equipamento utilizado na brasagem com metais de adição convencionais	74
<b>Figura 41</b> : Detalhe do tubo de quartzo, mostrando as bobinas de indução e o corpo de prova em seu interior	75
<b>Figura 42</b> : Preço dos metais de adição utilizados	78
<b>Figura 43</b> : Ciclo térmico esquemático aplicado na brasagem com metais de adição convencionais	80
<b>Figura 44</b> : Representação esquemática dos corpos de prova utilizados no estudo da brasagem Cu-aço carbono utilizando revestimento metálico de Sn	83
<b>Figura 45</b> : Ciclos térmicos utilizados na brasagem com revestimentos de Sn	85
<b>Figura 46</b> : Curva de dilatação térmica linear dos materiais base utilizados	88
<b>Figura 47</b> : Análise térmica diferencial (DTA) do metal de adição LAg40Sn indicando a $T_{liquidus}$ e $T_{solidus}$ e a perda de massa durante o ciclo de aquecimento do ensaio	90
<b>Figura 48</b> : Variações observadas após a fusão completa do metal de adição, para diferentes condições de brasagem	94
<b>Figura 49</b> : Juntas cobre - aço carbono brasadas em combinações que resultaram em variação tipo A, após a fusão do metal de adição	96
<b>Figura 50</b> : Junta cobre-aço carbono brasada na combinação LAg72-MV, após a fusão do metal de adição. $T_{fusão} = 800^{\circ}C$	97
<b>Figura 51</b> : Evolução macroestrutural da junta cobre-aço carbono brasada na combinação LAg72-N, desde a fusão do metal de adição e com sobreaquecimentos de 30 e 70°C	107
<b>Figura 52</b> : Erosão acentuada na região do chanfro na combinação BAg18-MV, brasada a 870°C	109
<b>Figura 53</b> : Amostra brasada na combinação LAg40Sn-Ar/H, a 850°C, mostrando a ruptura no meio do metal de adição	110
<b>Figura 54</b> : Variação da folga em função da temperatura do corpo de prova	112

- Figura 55** : Junta brasada na combinação LAg40Sn-N a 810°C observada via MEV, mostrando a presença de uma fase escura junto aos materiais base e uma fase clara central 113
- Figura 56** : Junta brasada na combinação LAg40Sn-N a 860°C, mostrando uma ruptura localizada exatamente na região central do metal de adição 113
- Figura 57** : Junta brasada na combinação LAg72-MV a 870°C, mostrando a ruptura através do eutético Ag-Cu, contornado a fase rica em cobre solidificada primariamente 114
- Figura 58** : Topografia interna de ruptura observada em junta brasada utilizando LAg40Sn a 950°C 114
- Figura 59** : Brasagem na combinação LAg40Sn-Ar/H utilizando a posição invertida tubo de cobre/anel de aço, realizada a 850°C 119
- Figura 60** : Rechupes localizados na região do chanfro - BAg 18 - AV,  $T_{brasagem} = 850^{\circ}\text{C}$  121
- Figura 61** : Superfície interna do rechupe observado na figura 60. Junta brasada na combinação BAg18-AV a 850°C 122
- Figura 62** : Falha de enchimento na junta brasada 123
- Figura 63a** : Aspecto da superfície da junta brasada na condição LAg72-AV.  $T_{brasagem} = 820^{\circ}\text{C}$  124
- Figura 63b** : Metalografia da junta brasada na condição LAg72-AV 124
- Figura 64** : Aspecto da superfície da junta brasada na condição LAg40Sn-Ar/H. Nível de falhas de enchimento desta amostra : 4,7% 126
- Figura 65** : Aspecto da superfície da junta brasada na condição LAg40Sn-N. (a) Nível de falhas de 9,5% distribuídos; (b) Nível de falhas de 30,1%, com grande parte concentrada 126
- Figura 66** : Componente automotivo brasado a 950°C, tendo-se utilizado o metal de adição LAg40Sn 129
- Figura 67** : Metalografia da união cobre-aço carbono do componente automotivo mostrado na figura 66, brasado com LAg40Sn sob temperatura excessiva 130
- Figura 68** : Características das falhas de enchimento de juntas aço carbono - cobre, brasadas com e sem fluxo 132

<b>Figura 69</b> : Junta aço carbono - cobre brasada com fluxo mostrando a presença de grande quantidade de vazios no metal de adição	133
<b>Figura 70</b> : Análise via MEV dos vazios observados em juntas aço carbono - cobre, brasadas com fluxo	134
<b>Figura 71</b> : Idealização da união por fase líquida transiente aplicada na brasagem entre aço carbono e cobre, mostrando a variação de concentração de Sn na região de interface	137
<b>Figura 72</b> : Metalografia da junta cobre - aço carbono brasada utilizando revestimento de Sn de 3 $\mu$ m de Sn, a 900°C/5minutos	139
<b>Figura 73</b> : Metalografia (a) e microscopia eletrônica de varredura (b, c) da amostra C, brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 850°C/5min	140
<b>Figura 74</b> : Variação do perfil de concentração de Sn da amostra C na região da interface aço carbono-cobre brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 850°C/5min	141
<b>Figura 75</b> : Metalografia (a) e microscopia eletrônica de varredura (b, c) da amostra E, brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 1000°C/5min	143
<b>Figura 76</b> : Variação do perfil de concentração de Sn da amostra E na região da interface cobre-aço carbono brasado com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 1000°C/5min	144
<b>Figura 77</b> : Metalografia da amostra F e a variação do perfil de concentração na região de interface, brasada com revestimento de Sn de 3 $\mu$ m a 950°C/5min	145
<b>Figura 78</b> : MEV da amostra G e a variação do perfil de concentração na região de interface, brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 900°C/5min	146
<b>Figura 79</b> : Metalografia (a) e microscopia eletrônica de varredura (b) da amostra H, brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 950°C/5min	148
<b>Figura 80</b> : Variação do perfil de concentração de Sn da amostra H na região da interface aço carbono-cobre, brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 950°C/5min	149
<b>Figura 81</b> : Presença de pequenos pontos escuros contendo grande quantidade de Fe na interface da amostra H, brasada com 5 $\mu$ m a 950°C/5min	150

- Figura 82** : Metalografia (a) e MEV (b) da amostra I, brasada com revestimento de  $10\mu\text{m}$  de Sn a  $850^\circ\text{C}/5$  minutos 151
- Figura 83** : Metalografia (a) e MEV (b) da amostra K, brasada com revestimento de  $10\mu\text{m}$  de Sn a  $950^\circ\text{C}/5$  minutos 152
- Figura 84** : Metalografia da amostra M, brasada com revestimento de  $10\mu\text{m}$  de Sn a  $1000^\circ\text{C}/5$  minutos 153
- Figura 85** : Difratoograma de raios-X da amostra K, brasada com revestimento de  $10\mu\text{m}$  de Sn a  $950^\circ\text{C}/5$  min, identificando a presença de cobre puro e da fase  $\beta$  155
- Figura 86** : Difratoograma de raios-X da amostra K, brasada com revestimento de  $10\mu\text{m}$  de Sn a  $950^\circ\text{C}/5$  minutos, identificando a presença da fase  $\alpha$  e da fase  $\delta$  156
- Figura 87** : Variação do perfil de concentração de Sn da amostra K na região da interface aço carbono-cobre brasada com revestimento de Sn de  $10\mu\text{m}$  a  $950^\circ\text{C}/5\text{min}$  157
- Figura 88** : Microestrutura e variação do perfil de concentração de Sn da amostra L na região da interface aço carbono-cobre brasada com revestimento de Sn de  $10\mu\text{m}$   $950^\circ\text{C}/20\text{min}$  159

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Resíduos de fabricação em compressores herméticos e suas possíveis fontes de origem	6
Tabela 2 : Folgas recomendadas na temperatura de brasagem para distintos grupos de metais de adição e agente fluxante	17
Tabela 3 : Diferentes tipos de fluxos e suas aplicações segundo a AWS	23
Tabela 4 : Principais atmosferas protetoras ativas utilizadas em brasagem	28
Tabela 5 : Correspondência entre ponto de orvalho e umidade contida numa atmosfera de brasagem	28
Tabela 6 : Impurezas em gases inertes	31
Tabela 7 : Impurezas em função do vácuo obtido	33
Tabela 8 : Requisitos das atmosferas de brasagem necessários para o par aço carbono - cobre a 700 e 800°C	38
Tabela 9 : Composição química e intervalo de solidificação dos metais de adição utilizados segundo AWS e DIN	76
Tabela 10 : Atmosferas de brasagem utilizadas com metais de adição convencionais	79
Tabela 11 : Composição química e intervalo de solidificação medidos dos metais de adição utilizados	89
Tabela 12 : $T_{\text{fusão}}$ observada durante a brasagem e grau de sobreaquecimento obtido	91
Tabela 13 : Variações observadas após a fusão do metal de adição nas diversas combinações <i>metal de adição/atmosfera de brasagem</i>	95
Tabela 14 - Características das atmosferas de brasagem utilizadas	98
Tabela 15 : Temperaturas de brasagem para cada combinação <i>metal de adição / atmosfera de brasagem</i> e informações relativas à esta condição	115
Tabela 16 : $T_{\text{brasagem}}$ sob atmosfera de H <sub>2</sub> 99,999% puro	116
Tabela 17 : Nível de falhas de enchimento na brasagens sob diferentes condições	121

<b>Tabela 18</b> : Nível de falhas de enchimento em juntas aço carbono - cobre, brasadas com e sem fluxo	131
<b>Tabela 19</b> : Resistência à tração das juntas brasadas com revestimento de Sn, em função da espessura de Sn e do ciclo térmico de brasagem utilizado	138
<b>Tabela 20</b> : Espessura teórica da fase líquida transiente (preto) e da zona de difusão (vermelho) em $\mu\text{m}$ para as diversas condições de brasagem	160

## SIMBOLOGIA

$\alpha$	ângulo de contato
$\alpha_e$	coeficiente de dilatação térmica médio do anel externo
$\alpha_i$	coeficiente de dilatação térmica médio do anel interno
$A_s$	área erodida do tubo de cobre
$A_l$	área ocupada pelo metal de adição na região do chanfro
$a_{Me}$	atividade do metal Me na liga metálica
$a_{Me_nO_m}$	atividade do óxido $Me_nO_m$
AV	atmosfera de alto vácuo
AWS	American Welding Society
Ar-H	atmosfera composta de 96% de argônio e 4% de hidrogênio
b	folga entre os substratos
$C^\alpha$	concentração de B na fase $\alpha$
$C^L$	concentração de B na fase líquida a partir da interface
$C^{L-\alpha}$	concentração da fase líquida na região líquido- $\alpha$
$C_{GW}$	percentual de cobre no cobre puro
$C_L$	percentual de cobre presente na liga eutética
$C_{LG}$	percentual de cobre presente após atingir a linha liquidus na $T_{brasagem}$
$C^{SnL}$	concentração de Sn na fase líquida
$C^{Sn\alpha}$	concentração de Sn na fase $\alpha$
D	diâmetro nominal
$D_S^\alpha$	coeficiente de difusão de B na fase sólida $\alpha$
$D_E$	coeficiente de difusão efetivo
$D_0$	Fator de frequência
$D_L$	coeficiente de difusão na fase líquida formada
$D_S$	coeficiente de difusão no estado sólido
DTA	análise térmica diferencial
$\Delta G$	variação de energia livre
$\Delta G^0$	variação de energia livre padrão
$\Delta H^0$	variação de entalpia padrão da reação
$\Delta S^0$	variação de entropia padrão da reação
$F_f$	folga na temperatura de brasagem
$F_0$	folga inicial
g	aceleração da gravidade
$\gamma_{GL}$	tensão superficial do metal de adição líquido sob atmosfera de brasagem
$\gamma_{GM}$	tensão superficial do metal base sólido sob atmosfera de brasagem

$\gamma_{LM}$	tensão superficial na interface metal base-metal de adição
$h$	altura do menisco
$K$	constante de equilíbrio da reação
$K_s$	diluição do cobre no metal de solda
MV	atmosfera de médio vácuo
MEV	microscopia eletrônica de varredura
N	atmosfera de nitrogênio
NF	nível de falhas de enchimento
$P_h$	pressão hidrostática
$P_{H_2O}$	pressão parcial de vapor d'água
$P_{H_2}$	pressão parcial de hidrogênio molecular
$P_{CO_2}$	pressão parcial de dióxido de carbono
$P_{CO}$	pressão parcial de monóxido de carbono
$P_k$	pressão capilar
$\rho_L$	densidade do líquido
$\rho_A$	densidade do material A
$\rho_B$	densidade do material B
$Q$	quociente de atividade
$Q$	energia de ativação
R	constante geral dos gases perfeitos
$r_1$	raio de curvatura do menisco
$r_2$	raio de curvatura do líquido no nível de referência
$\sigma_t$	resistência à tração
T	temperatura absoluta em K
$T_{solidus}$	temperatura solidus
$T_{liquidus}$	temperatura liquidus
$T_{brasagem}$	temperatura de brasagem
$T_{fusão}$	temperatura de fusão do metal de adição
$t$	tempo decorrido
$t_3$	tempo total de solidificação
TLP	transient liquid phase
$W_{max}$	espessura máxima da fase líquida formada
$W_0$	espessura inicial do interlayer
W	índice de molhabilidade segundo Feduska
$y$	deslocamento da interface sólido-líquido

## RESUMO

Estudou-se a brasagem sem fluxo entre aço carbono e cobre buscando avaliar a influência dos materiais base, dos metais de adição, das atmosferas de brasagem e ciclo térmico na qualidade final da junta obtida.

As brasagens foram realizadas utilizando metais de adição convencionais contendo Ag-Cu, Ag-Cu-Sn e Ag-Cu-Zn-Sn na forma de arame, ou através de revestimentos de Sn, pela técnica conhecida como união por fase líquida transiente. Alto vácuo, médio vácuo, nitrogênio e mistura argônio - hidrogênio serviram como atmosferas de brasagem.

A qualidade da junta brasada com metais de adição convencionais pode ser avaliada pela presença de defeitos, tais como pequenos rechupes, falhas de enchimento e até mesmo a presença de trincas. A ocorrência destes defeitos depende da combinação metal de adição/atmosfera de brasagem e da temperatura de brasagem utilizadas. O alto vácuo mostrou-se como a melhor atmosfera de brasagem, proporcionando juntas sem falhas de enchimento. A correta temperatura de brasagem é fundamental para evitar o aparecimento de trincas.

Comparando-se a brasagem com metais de adição convencionais sem fluxo e com fluxo mineral, verificou-se que a primeira proporciona juntas de melhor qualidade, com menor nível de falhas de enchimento e isento de defeitos inerentes à brasagem com fluxo.

A união por fase líquida transiente com revestimento de Sn, como técnica alternativa à brasagem com metais de adição convencionais contendo Ag mostrou-se tecnicamente viável, tendo-se constatado que a resistência mecânica da junta brasada depende da espessura da camada de Sn e do ciclo térmico utilizado.

A microestrutura, a presença de fases frágeis, falhas na interface aço carbono-cobre e a interação entre a fase líquida formada e o aço carbono são os fatores que acarretam a variação da resistência mecânica medida.

## ABSTRACT

Brazing between carbon steel and copper was investigated to verify the influence in the joint quality of base materials, brazing filler metals, brazing atmospheres and thermal cycle.

Two different techniques were used. Conventional brazing filler metals, containing Ag-Cu, Ag-Cu-Sn and Ag-Cu-Zn-Sn in wire form, and TLP bonding with a Sn layer. High vacuum, medium vacuum, nitrogen and argon-hydrogen mixture were used as brazing atmospheres.

The joint quality obtained with conventional brazing filler metals depends on the presence of defects, such as shrinkage pores, filling failures (incomplete filling) and cracks. The presence of these defects depends on the brazing temperature and on the combination of filler metals and brazing atmospheres. High vacuum promote joints without filling failures (incomplete filling) and was considered the best brazing atmosphere. The correct brazing temperature is critical to avoid the appearance of cracks in the filler metal.

A comparative study showed that joining under brazing atmospheres has advantages upon the use of mineral fluxes. Joints obtained using brazing atmospheres present less defects, such as low level of filling failures (incomplete filling), and pores caused by the presence of mineral flux can be avoided.

TLP bonding using a Sn layer was considered satisfactory as an alternative to the conventional brazing filler metals containing Ag. The mechanical properties obtained are strongly dependent on the thermal brazing cycle and the thickness of the Sn layer. The microstructure, the presence of brittle compounds, failures at the interface and low interaction between the liquid phase and the carbon steel are factors that cause a variation of these mechanical properties.

## **1. INTRODUÇÃO / OBJETIVOS**

---

### **1.1 - A preservação ambiental como agente de transformação industrial**

O desenvolvimento científico e tecnológico ocorrido neste século permitiu a melhoria da qualidade de vida em vários aspectos. Saúde, energia, educação, produção e conservação de alimentos, produtos a preços acessíveis são alguns exemplos que servem para ratificar a importância do investimento em pesquisas, fundamentais para a continuidade da vida em nosso planeta.

Nos últimos anos a preocupação com a preservação ambiental acentuou-se bastante, devido ao incremento no nível da poluição. Entre os vários estudos sobre o meio ambiente, tornou-se mundialmente conhecido o chamado „buraco de ozônio“. A importância de tal descoberta foi reconhecida pela comunidade científica, a ponto dos descobridores terem sido laureados com o Prêmio Nobel de 1996.

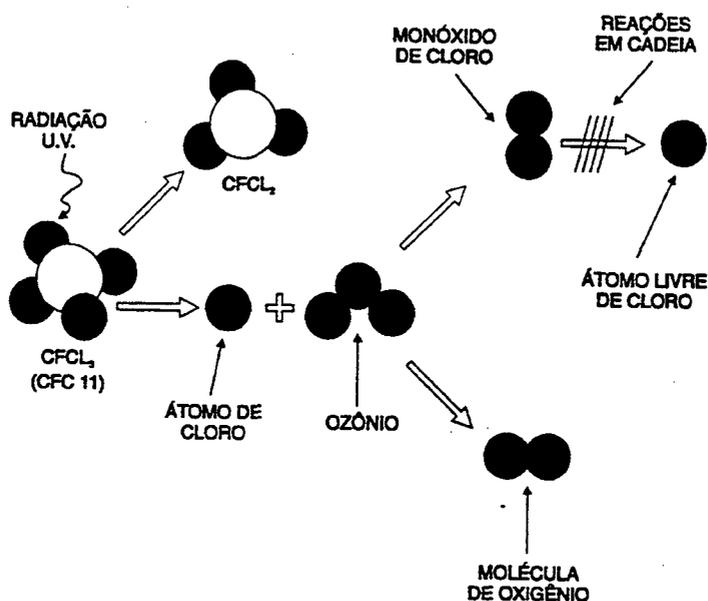
Moléculas de ozônio ( $O_3$ ) são encontradas na atmosfera terrestre, formando na estratosfera um manto que cobre todo o planeta. Sua importância prende-se ao fato do ozônio funcionar como um filtro, reduzindo a incidência dos raios ultra-violeta provenientes do sol. Sem esta filtragem, são esperadas consequências negativas tais como aumento da incidência de doenças como câncer de pele, catarata, além de redução significativa das colheitas e da vida marinha, principalmente algas, o que quebraria a cadeia alimentar de muitas espécies marinhas.

O chamado buraco de ozônio refere-se a uma região da estratosfera terrestre onde ocorre uma baixa concentração de ozônio. Ele foi observada pela primeira vez em outubro de 1989 sobre o Antártida, ocasião em que a concentração de ozônio diminuiu cerca de 95% em relação ao medido no mês de agosto do mesmo ano. Sua extensão varia conforme a época do ano, tendo atingido durante a primavera uma extensão aproximada ao do território dos Estados Unidos [1]. Seu crescimento é atribuído a uma série de gases que promovem a decomposição das moléculas de ozônio. Entre estes gases, destacam-se aqueles denominados genericamente de CFC.

Os gases CFC são moléculas compostas de átomos de Cloro, Flúor e Carbono, caracterizando-se por serem altamente estáveis quimicamente, não inflamáveis e atóxicos. Devido a este conjunto de características, estes gases são ideais para aplicações como solventes, isolantes térmicos, fluidos refrigerantes, etc.

Caso ocorra substituição parcial de átomos de cloro por hidrogênio, o gás passa a ser denominado de HCFC. Sendo esta substituição total, o gás é denominado de HFC.

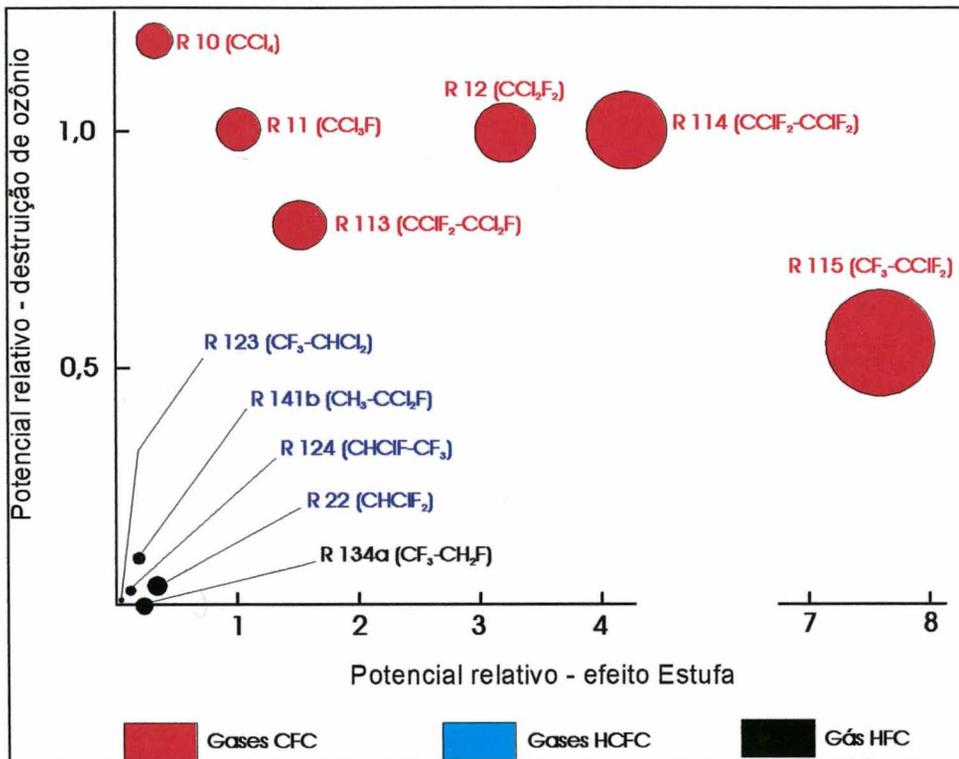
A elevada estabilidade química dos gases CFC fazem com que estes permaneçam por muitos anos na atmosfera, antes de se decomporem. Isto permite que estes gases atinjam a estratosfera, quando então passam a decompor as moléculas de ozônio, conforme o mecanismo mostrado na figura 1[2].



**Figura 1** : O mecanismo de destruição da camada de ozônio [2].

Além de destruir a camada de ozônio, os gases CFC contribuem para o chamado efeito estufa. Tal efeito refere-se ao aquecimento gradativo de nosso planeta devido à presença de gases como o CFC,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etc, na atmosfera terrestre, que retêm o calor emitido pelo sol sob a forma de radiação infravermelha. São previstas consequências desastrosas decorrentes deste aquecimento, como alastramento de regiões áridas e a elevação do nível dos mares devido ao degelo das calotas polares.

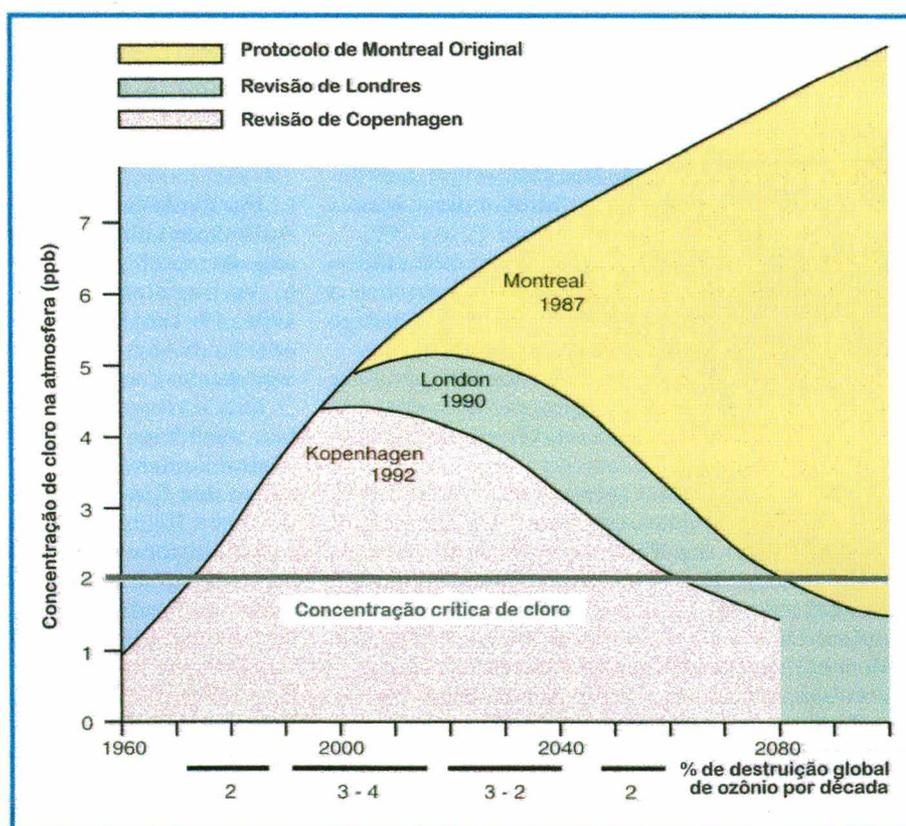
Uma forma generalizada do efeito negativo dos gases CFC, HCFC e HFC pode ser visto na figura 2, onde são indicados seus potenciais relativos sobre a destruição da camada de ozônio e sobre o efeito estufa. Toma-se como referência o gás R 11, atribuindo-se a este o valor 1. A variação dos potenciais dependem da composição química do gás e de sua estabilidade, que influencia no tempo necessário para a sua decomposição na atmosfera.



**Figura 2 :** Potenciais relativos de destruição da camada de ozônio e do efeito estufa dos gases CFC, HCFC e HFC [1].

Evidencia-se o efeito altamente negativo dos gases CFC, tanto em relação a destruição da camada de ozônio quanto ao efeito estufa. Entre os diversos gases CFC destaca-se o R 12 como um „vilão“, por apresentar altos potenciais para ambos os casos e agravado pelo sua extensiva aplicação na indústria de refrigeração. Os gases HCFC são bem menos prejudiciais, uma vez que a presença do hidrogênio facilita a sua decomposição. Há, entretanto, a presença de átomos de cloro, que fazem destes gases potencialmente danosos à camada de ozônio. Já os gases HFC são totalmente livres de átomos de cloro, sendo portanto inofensivos à camada de ozônio, além de baixo potencial sobre o efeito estufa.

O crescimento do buraco de ozônio levou à necessidade de substituir gradualmente os gases CFC em suas diversas aplicações. Sendo imperativo a participação mundial, esta substituição só foi possível através de uma conferência realizada em Montreal, em 1987 [3]. Firmou-se o chamado Protocolo de Montreal, segundo o qual diversos países comprometeram-se a diminuir gradualmente o uso e fabricação dos gases CFC. A pressão contínua das entidades ecológicas e da opinião pública mundial levou a sucessivas revisões, buscando antecipar o prazo para a substituição completa dos CFC, conforme mostrado na figura 3 [4]. As revisões de Londres e Copenhague restringiram significativamente o tempo para esta substituição. Entretanto o nível crítico de Cl na atmosfera só será recuperado em algumas décadas, uma vez que os gases atualmente presentes na atmosfera necessitam de longos períodos até sua total decomposição.



**Figura 3 :** O protocolo de Montreal e as revisões de Londres e Copenhague [4].

A restrição na utilização dos gases CFC obrigou os usuários a encontrar substitutos adequados para seus produtos. Na indústria de compressores herméticos para refrigeração, houve a necessidade de substituir o fluido refrigerante CFC R 12, largamente utilizado neste tipo de equipamento. Conforme mostrado na figura 2, o gás R 12 é um dos mais prejudiciais tanto para a camada de ozônio como para o efeito estufa.

A substituição do R 12, além de ser uma questão ecológica, é também uma questão de mercado. Em verdade, muitos países passaram a proibir o uso e a importação de equipamentos que utilizassem este gás, o que obrigou os fabricantes de compressores a substituí-lo. Entre os substitutos com baixo potencial de destruição da camada de ozônio e do efeito estufa encontram-se os gases HCFC e HFC. Os gases HCFC, apesar de seus baixos potenciais, apresentam ainda a presença de átomos de cloro, o que tornou esta opção pouco interessante.

O gás HFC R143a foi uma das opções nesta substituição, cujas características atendem aos requisitos necessários para um gás refrigerante. Existem, entretanto, diferenças físico-químicas que exigiram alterações no projeto dos compressores. Uma destas alterações foi a troca do óleo lubrificante utilizado, pois ao contrário do CFC R 12, o HFC R 134a é um gás polar, sendo portanto imiscível com os óleos lubrificantes mineral naftênico e alquil-benzênico tradicionalmente utilizados.

O óleo lubrificante adequado para atuar com o HFC R 134a é do tipo polioléster, obtido a partir de um álcool e ácidos orgânicos. Em compressores herméticos, o óleo lubrificante mantém contato com praticamente todos os componentes do equipamento. Estes componentes apresentam resíduos de fabricação, que podem ser incompatíveis quimicamente com o óleo lubrificante ou possuir baixa solubilidade neste. Na tabela 1 são mostrados os principais resíduos e suas possíveis origens.

A baixa solubilidade dos resíduos no óleo lubrificante pode acarretar problemas no funcionamento do compressor hermético, devido a possibilidade de sua precipitação nas partes frias do circuito de refrigeração. Num sistema de refrigeração doméstico, as partes frias compõem-se do tubo capilar e do evaporador. O tubo capilar é um tubo cujo diâmetro tem aproximadamente 0,6mm,

**Tabela 1 : Resíduos de fabricação em compressores herméticos e suas possíveis fontes de origem [2].**

<b>Resíduo</b>	<b>Fontes de origem</b>
Parafina	Óleos protetivos; fluidos de corte, usinagem e retífica; lubrificantes em geral
Cera	Aditivo em óleos protetivos e lubrificantes em geral
Silicone	Desmoldantes; fluidos de corte, usinagem e retífica; lubrificantes em geral
Alcalinos	Desengraxantes; produtos de limpeza; fluxo de solda (brasagem); protetivos alcalinos
Clorados (cloretos e íons cloro)	Solventes clorados "utilizados" em processos de limpeza e desengraxe tais como : tricloroetileno, percloroetano, metilclorofórmio (tricloroetano), CFC R 11, CFC R 113, etc; ácido clorídrico

com comprimento variando de 0,3 a 4 metros. Neste pequeno diâmetro, mesmo pequenas quantidades de resíduos precipitados podem levar ao seu entupimento, inviabilizando o funcionamento do sistema de refrigeração.

A incompatibilidade química com o óleo lubrificante ocorre com os resíduos provenientes de solventes clorados, utilizados em processos de limpeza e desengraxe. A presença destes pode levar a degradação do óleo lubrificante, prejudicando diretamente as partes que necessitam de lubrificação.

Vimos, portanto, que a preocupação com a preservação ambiental tem causado importantes mudanças no meio industrial, visando garantir o equilíbrio do ecossistema. As consequências destas mudanças exigem adaptações dos projetos dos produtos, bem como dos processos de fabricação envolvidos. Neste contexto apresenta-se a origem do presente trabalho.

## **1.2 - A origem do presente trabalho**

Entre os diversos componentes mecânicos utilizados na montagem de um compressor hermético encontram-se peças brasadas. Dentre estas, destacam-se peças resultantes da brasagem entre cobre comercial e aço baixo carbono, geralmente de formato tubular.

Conforme mostrado na tabela 1, os fluxos utilizados na brasagem geram resíduos alcalinos, indesejáveis devido à baixa solubilidade no óleo lubrificante do

tipo polioléster. Este problema poderia ser minimizado desde que a brasagem fosse realizada sem fluxo, eliminando totalmente estes resíduos.

A brasagem sem fluxo entre cobre comercial e aço baixo carbono é um problema que tecnicamente apresenta muitas soluções, seja em relação aos processos de brasagem, seja em relação aos metais de adição aplicáveis ou ainda o agente fluxante a ser utilizado. Não existem, entretanto, dados suficientes que permitam racionalizar esta união levando em conta aspectos técnicos e econômicos envolvidos. Isto só seria possível através de um amplo estudo envolvendo esta união por brasagem, considerando as variáveis que efetivamente poderiam influir na qualidade final da junta brasada.

Nossa proposta de trabalho vem de encontro a esta falta de informações, buscando subsídios que permitam obter juntas brasadas entre cobre comercial e aço carbono de boa qualidade, em função das variáveis de processo envolvidas.

### **1.3 - Objetivos a serem atingidos**

Estudar a brasagem sem fluxo entre cobre e aço carbono buscando avaliar a influência dos materiais base, metais de adição, atmosfera e ciclo térmico de brasagem na qualidade da junta obtida. Busca-se, desta forma, procedimentos de brasagem que resultem em juntas com baixa probabilidade de vazamentos.

Estudar métodos alternativos de brasagem entre cobre e aço carbono, preferencialmente com metais de adição isentos de Ag, que onera significativamente o custo final da brasagem.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 - Brasagem : definições e classificações

A brasagem como técnica de união entre materiais é muito antiga, com registros de peças brasadas em ouro e prata do século IV A.C. A gama de aplicações da brasagem atualmente é muito vasta, incluindo desde peças extremamente simples, até complexos componentes eletroeletrônicos, aeronáuticos, nucleares e aeroespaciais [5].

Para a correta compreensão da nomenclatura utilizada, recorreremos à norma DIN 8505 [6], procurando definir os termos aqui aplicados.

- **Brasagem** é um processo térmico para enchimento de juntas e revestimento de materiais, onde ocorre uma fase fluida, obtida pela fusão de um metal de adição (brasagem por fusão) ou por difusão na superfície de união (brasagem por difusão). A temperatura de início de fusão ( $T_{\text{solidus}}$ ) dos materiais de base não é atingida.
- **Metal de adição** são ligas ou metais nobres apropriados para a brasagem utilizados na forma de arames, varetas, pastas, pós, chapas, fitas e pré-formados.
- **Intervalo de fusão de um metal de adição** é o intervalo de temperatura entre o início da fusão ( $T_{\text{solidus}}$ ) até tornar-se completamente fluido ( $T_{\text{liquidus}}$ ).
- **Temperatura de trabalho** é a temperatura mínima da superfície no local da união, na qual o metal de adição consegue molhar os materiais de base na brasagem por fusão e, na brasagem por difusão, ocorre a formação de uma fase líquida. A temperatura de trabalho é maior que a  $T_{\text{solidus}}$  do metal de adição, podendo ser menor, igual ou maior que a  $T_{\text{liquidus}}$  do mesmo.
- **Temperatura de brasagem** é a temperatura no local da união durante a brasagem. A temperatura de brasagem é sempre maior que a temperatura de trabalho.
- **Fluxos** são materiais não metálicos, cuja função é decompor os óxidos da superfície de brasagem e evitar sua reconstituição. Caracterizam-se por apresentarem uma faixa de temperatura de atuação, delimitada por uma temperatura mínima de início e uma temperatura máxima de fim de atuação eficaz do fluxo.

- **Atmosferas de brasagem** são atmosferas que evitam a oxidação dos materiais de base e do metal de adição durante a brasagem, podendo ainda reduzir os óxidos superficiais. São atmosferas de brasagem: Atmosferas redutoras, atmosferas inertes e vácuo.

Genericamente classifica-se a brasagem segundo a  $T_{\text{liquidus}}$  do metal de adição utilizado, havendo a seguinte distinção [7] :

- Brasagem fraca : quando o metal de adição tem  $T_{\text{liquidus}}$  abaixo de  $450^{\circ}\text{C}$ , sendo a maioria das ligas a base de Sn e Pb. Normalmente utiliza-se fluxo;
- Brasagem forte : quando o metal de adição tem  $T_{\text{liquidus}}$  acima de  $450^{\circ}\text{C}$ , sendo a maioria das ligas a base de Cu e/ou Ag. São normalmente realizadas com fluxo;
- Brasagem a alta temperatura : quando o metal de adição possui  $T_{\text{liquidus}}$  acima de  $900^{\circ}\text{C}$ , realizada entretanto sob vácuo ou atmosferas de brasagem. As ligas são a base de Ni, Au-Ni e Cu. Para alguns materiais especiais são ainda aplicadas ligas a base de Ti, Nb, Zr e Co.

Existem diversas formas de aquecimento aplicáveis na brasagem, gerando a seguinte classificação [7] :

- 1) Brasagem por chama : obtido através da queima de gases como acetileno, propano, butano, gás natural, hidrogênio com oxigênio ou ar;
- 2) Brasagem por indução e por resistência elétrica;
- 3) Brasagem em forno a gás ou elétrico;
- 4) Brasagem em banho de sais contendo metal de adição;
- 5) Brasagem por feixe de elétrons, Laser e energia luminosa (lâmpadas de quartzo);
- 6) Brasagem por ferros de solda (aplicável somente para a brasagem fraca).

## 2.2 - Fundamentos da brasagem

### 2.2.1 - Molhabilidade

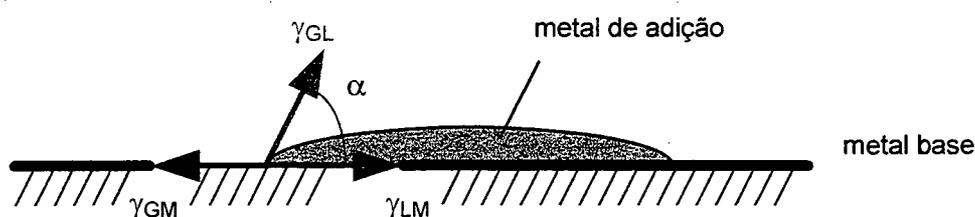
A união por brasagem pressupõe a formação de uma fase líquida que molhe as superfícies a serem unidas, a qual solidificada, atua como elo de ligação. A molhabilidade é portanto condição fundamental para que a brasagem se processe.

Entende-se por molhabilidade a capacidade de um determinado líquido espalhar-se sobre um substrato sólido. Um exemplo meramente qualitativo deste conceito pode ser visto na figura 4, na qual temos 3 diferentes situações onde a molhabilidade varia significativamente.



**Figura 4 :** Exemplos qualitativos de molhabilidade

Analisando-se um metal de adição líquido sobre um metal base sólido em meio a uma atmosfera de brasagem, pode-se representar as tensões superficiais atuantes nas interfaces, conforme mostrado na figura 5.



**Figura 5 :** Tensões superficiais atuantes no sistema metal de adição/metal base/atmosfera de brasagem

sendo :

$\gamma_{GL}$  : tensão superficial do metal de adição líquido sob atmosfera de brasagem

$\gamma_{GM}$  : tensão superficial do metal base sólido sob atmosfera de brasagem

$\gamma_{LM}$  : tensão superficial na interface metal base-metal de adição

$\alpha$  : ângulo formado pela tangente ao metal de adição no ponto de contato deste com o metal base, denominado de ângulo de contato

O equilíbrio das tensões superficiais na direção horizontal levam à seguinte igualdade :

$$\gamma_{GM} = \gamma_{LM} + \gamma_{GL} \cdot \cos \alpha \quad \dots\dots\dots [1]$$

$$\text{donde : } \cos \alpha = (\gamma_{GM} - \gamma_{LM}) / \gamma_{GL} \quad \dots\dots\dots [2]$$

Quanto maior o espalhamento observado, menor será o ângulo de contato  $\alpha$  e maior a molhabilidade do metal de adição sobre o metal base. A molhabilidade depende, portanto, das tensões superficiais atuantes no sistema, sendo tanto maior quanto maior  $\gamma_{GM}$  e quanto menores forem  $\gamma_{GL}$  e  $\gamma_{LM}$ .

A tensão superficial  $\gamma_{GM}$  varia para os diferentes materiais, sendo fortemente reduzida pela presença de impurezas e óxidos superficiais, o que afeta significativamente a molhabilidade [7].

A tensão superficial  $\gamma_{GL}$  depende principalmente da composição química do metal de adição e da atmosfera de brasagem. Para metais puros, ela varia inversamente com o aumento da temperatura. Para ligas metálicas, além da temperatura, a tensão superficial dependerá da atividade exercida pelos componentes da liga [8].

A tensão superficial  $\gamma_{LM}$  depende da afinidade entre o metal base e o metal de adição. Por afinidade entenda-se a formação de solução sólida ou fases intermetálicas entre estes, que resultam em diminuição da  $\gamma_{LM}$ .

A molhabilidade de um metal de adição sobre um material base pode ser medida por diversos métodos, sendo os mais usuais a medição do ângulo de contato  $\alpha$  e o teste do espalhamento. O método do ângulo de contato  $\alpha$  é o mais comum, sendo a molhabilidade tanto maior quanto menor este ângulo. A medida pode ser realizada a quente, pelo método da gota líquida, mensurando a variação de  $\alpha$  em função da temperatura e da atmosfera de brasagem. Pode-se, ainda, medir este ângulo na temperatura ambiente, em amostras metalográficas.

O método do espalhamento considera a área ocupada pelo metal de adição após o molhamento do material base, medindo-se a área projetada obtida. Neste caso faz-se necessário padronizar a quantidade de metal de adição a ser utilizada, para que se possa efetuar comparações.

Um método proposto por Feduska [9] mescla o teste de espalhamento e o da medição do ângulo de contato, buscando definir um índice de molhabilidade. Este teste é semelhante ao teste do espalhamento, medindo-se além da área coberta pelo metal de adição, o ângulo de contato  $\alpha$ . O índice de molhabilidade  $W$  é definido através da seguinte expressão :

$$W = A \cdot \cos\alpha \dots\dots\dots [3]$$

Sendo:

$A$  : área coberta projetada do material de adição sobre o metal base

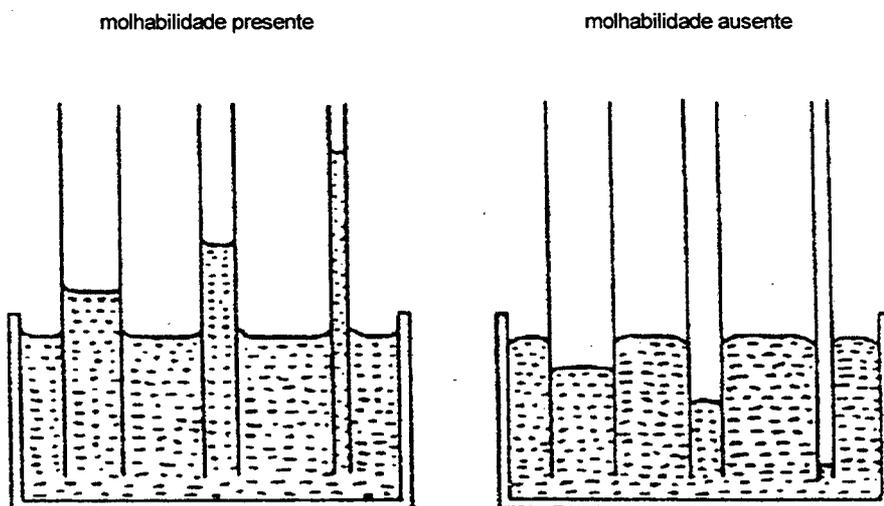
$\alpha$  : ângulo de contato

A vantagem do índice  $W$  é o caráter quantitativo da molhabilidade. Segundo Feduska índices acima de 0,05 fornecem boas condições para a brasagem, sendo que acima de 0,10 as condições de brasagem são excelentes.

Existem diversos outros métodos para quantificar a molhabilidade, sendo entretanto pouco utilizados. Como fonte de referência, pode-se mencionar o trabalho de Brandi [10], onde estão descritos vários métodos para estudo de molhabilidade. Em outro trabalho ilustrativo, Datta et al [11] mostram o estudo de molhabilidade por métodos tais como teste do gotejamento, teste do ângulo diedral de contorno de grão, teste de espalhamento e teste da aspiração, aplicados a metais de adição obtidos por solidificação rápida.

### 2.2.2 - Capilaridade e folga na brasagem

A molhabilidade de um líquido sobre um substrato sólido leva ao chamado efeito capilar ou capilaridade, conforme mostrado na figura 6 [12]. Havendo molhabilidade, o líquido sobe acima do seu próprio nível, sendo este efeito tanto mais acentuado quanto menor a folga entre as partes do substrato sólido. Em contrapartida, não havendo molhabilidade o líquido fica abaixo de seu próprio nível, tanto mais baixo quanto maior a folga entre as partes do substrato.



**Figura 6** : Esquema demonstrativo da capilaridade em função da molhabilidade [12].

Considerando o caso em que exista molhabilidade, forma-se um menisco conforme mostrado na figura 7, onde :

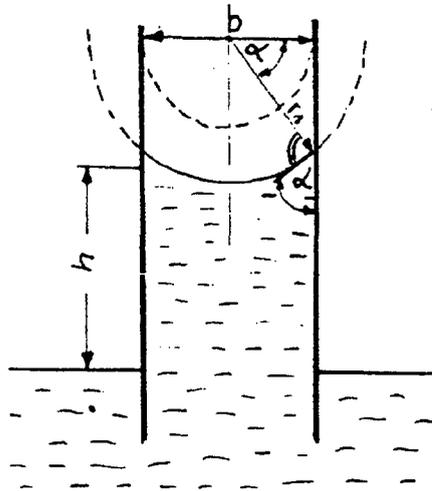
$b$  : folga entre os substratos

$h$  : altura do menisco formado

$\alpha$  : ângulo de contato

$r_1$  : raio de curvatura do menisco

$r_2$  : raio de curvatura do líquido no nível de referência



**Figura 7 :** Menisco que se forma quando existe molhabilidade de um líquido sobre um substrato [7].

A pressão exercida para formar o menisco  $P_k$  - denominada pressão capilar, pode ser calculada através da equação de Laplace por :

$$P_k = \gamma_{GL} (1/r_1 - 1/r_2) \dots\dots\dots [4]$$

Sendo :  $r_2 = \text{infinito}$

$$r_1 = (b/2) \cdot \cos\alpha$$

$$\text{Resultando : } P_k = (2 \cdot \gamma_{GL} \cdot \cos\alpha) / b \dots\dots\dots [5]$$

A pressão hidrostática -  $P_h$  - resultante da altura  $h$  do menisco, pode ser calculada pela seguinte expressão :

$$P_h = \rho_L \cdot g \cdot h \dots\dots\dots [6]$$

Sendo :

$\rho_L$  : densidade do líquido

$h$  : altura do menisco

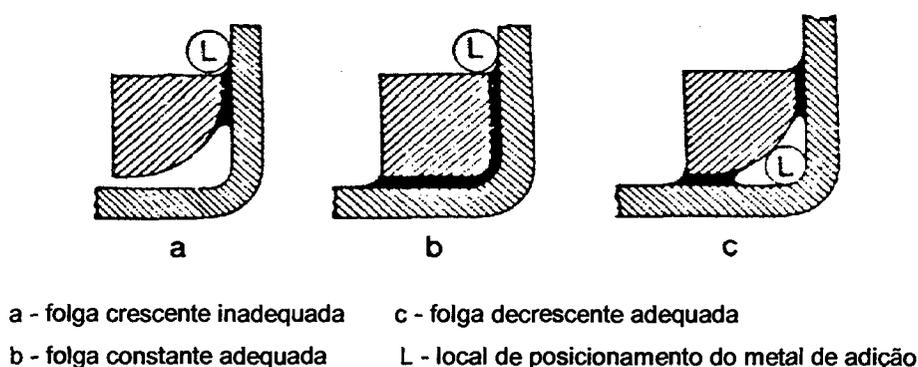
$g$  : aceleração da gravidade = 9,81 m/s<sup>2</sup>

Igualando-se as equações [5] e [6], e isolando  $h$  tem-se :

$$h = (2 \cdot \gamma_{GL} \cdot \cos\alpha) / b \cdot g \cdot \sigma_L \dots\dots\dots [7]$$

A altura do menisco será, portanto, tanto maior quanto menores forem o ângulo de contato  $\alpha$  (maior molhabilidade), a folga  $b$  e a densidade  $\sigma_L$ .

A equação 7 mostra que a folga  $b$  é um parâmetro de significativa influência no efeito capilar. Da mesma forma na brasagem, a folga utilizada influencia decisivamente no resultado final. Folgas excessivamente elevadas resultam em baixa pressão capilar, o que leva à formação de falhas de enchimento nas juntas brasadas. A figura 8 demonstra as consequências da variação da folga ao longo de uma junta brasada, onde a queda da pressão capilar leva ao não preenchimento da mesma.



**Figura 8 :** A variação na folga e sua influência no enchimento da junta.

A utilização de folgas muito pequenas, entretanto, resultam igualmente na presença de falhas de enchimento, apesar da elevada pressão capilar. Neste caso, as pequenas folgas dificultam a atuação dos agentes fluxantes, que necessitam de um espaço mínimo para a efetiva desoxidação. Há, portanto, um intervalo de folga recomendado para a brasagem.

Utilizando a equação 5, e considerando o produto  $\gamma_{GL} \cdot \cos\alpha \approx 0,5 \text{ N/m}$  para um metal de adição a base de prata, verifica-se que a pressão capilar  $P_k$  varia conforme a folga segundo a curva mostrada na figura 9 [7]. Dados práticos indicam que faz-se necessário uma  $P_k$  de, no mínimo, 50 mbar para que o enchimento ocorra satisfatoriamente, o que corresponde a uma folga de 0,2mm. Acima deste valor existe uma faixa recomendada de folga para a brasagem, que tem como mínimo o valor de 0,05mm, folga esta considerada necessária para a atuação satisfatória dos agentes fluxantes.

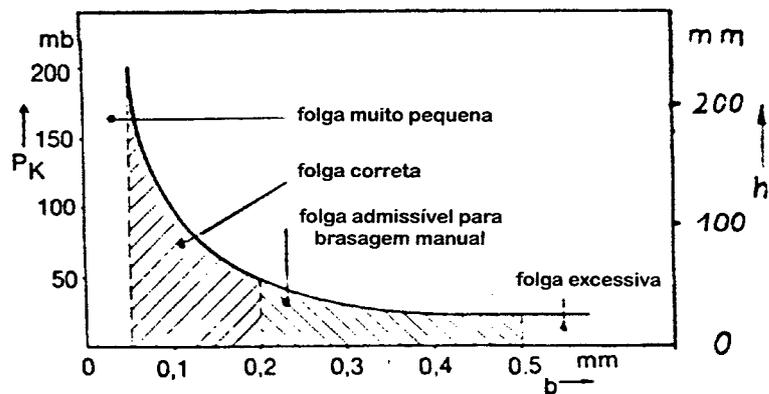


Figura 9 : Pressão capilar  $P_k$  em função da folga [7].

Um exemplo da influência da folga na brasagem pode ser visto na figura 10, onde é mostrada a resistência a tração de juntas brasadas do aço 4340 na posição de topo, utilizando-se prata como metal de adição, em função da folga utilizada. Nota-se que juntas defeituosas aparecem predominantemente abaixo de  $10^{-4}$  pol e acima de  $10^{-3}$  pol, ficando dentro desta faixa boa parte das juntas sem defeito e com elevada resistência mecânica [13].

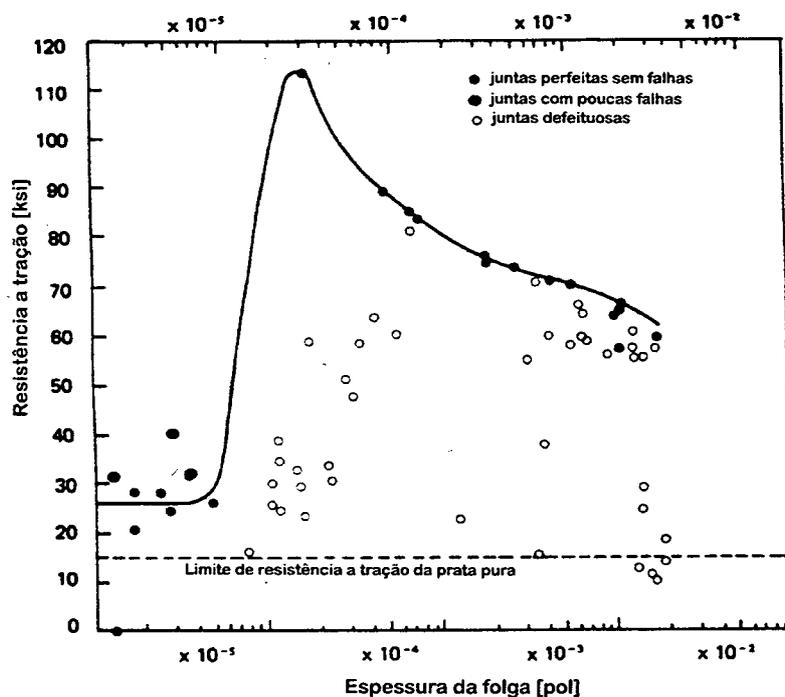


Figura 10 : Variação da resistência a tração de juntas brasadas do aço 4340, na posição de topo em função da folga.

Na prática, existem folgas recomendadas para cada condição de brasagem, conforme mostrado na tabela 2, que levam em conta o tipo de metal de adição e o uso de fluxo ou atmosferas de brasagem [13].

**Tabela 2:** Folgas recomendadas na temperatura de brasagem para distintos grupos de metais de adição e agente fluxante.

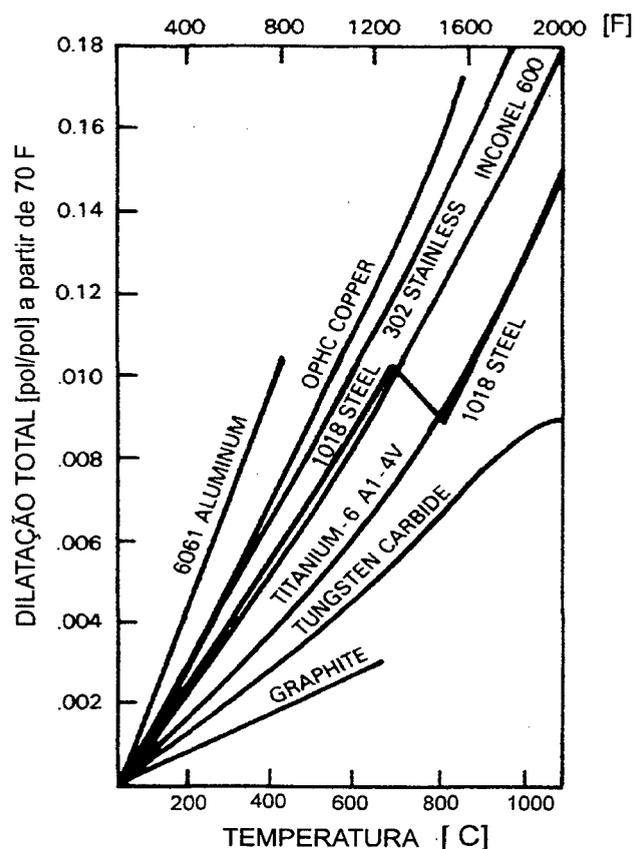
Metal de adição segundo AWS *	Folga em mm	Recomendação
Grupo BAISI	0,15 - 0,25	p/ juntas sobrepostas de comprimento menor que 6,35mm
	0,25 - 0,61	p/ juntas sobrepostas de comprimento maior que 6,35mm
Grupo BCuP	0,03 - 0,12	
Grupo BAg	0,05 - 0,12	p/ brasagem com fluxo
	0,03 - 0,05	p/ brasagem com atmosfera protetora
Grupo BAu	0,05 - 0,12	p/ brasagem com fluxo
	0,00 - 0,05	p/ brasagem com atmosfera protetora
Grupo BCu	0,00 - 0,05	p/ brasagem com atmosfera protetora
Grupo BCuZn	0,05 - 0,12	p/ brasagem com fluxo
Grupo BMg	0,10 - 0,25	p/ brasagem com fluxo
Grupo BNi	0,05 - 0,12	p/ brasagem com fluxo ou atmosfera protetora
	0,00 - 0,05	p/ brasagem com atmosferas protetoras ultra-puras

\* AWS - American Welding Society

\*\* Para peças cilíndricas, folgas válidas no raio

Na brasagem de materiais base dissimilares deve-se levar em conta a diferente dilatação térmica dos mesmos. Tal diferença acarreta dois problemas básicos : 1) variação na folga, que pode diminuir ou aumentar dependendo da posição relativa de montagem dos materiais base; 2) aparecimento de tensões durante o ciclo de resfriamento pós-brasagem, devido à contração diferenciada dos materiais base.

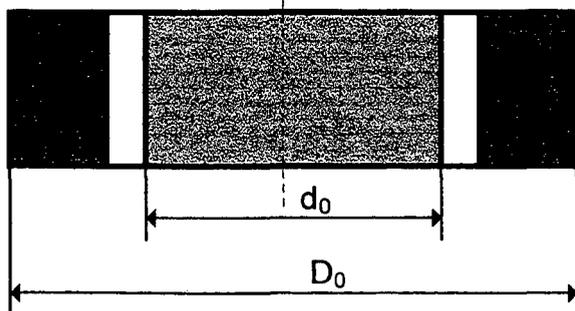
A curvas de dilatação térmica de alguns materiais podem ser visualizadas na figura 11. De uma maneira geral, os materiais representados possuem um comportamento próximo de linear, tais como o Cu, Al e aço inoxidável. Comportamento irregular apresenta o aço 1018, que mostra uma discontinuidade devido a transformação alotrópica  $\alpha \rightarrow \gamma$ , a cerca de 700°C.



**Figura 11** : Curvas de expansão térmica de diferentes materiais.

A variação da folga na brasagem de materiais dissimilares pode ser determinada conhecendo-se a variação dimensional das partes a serem brasadas, em função da dilatação térmica na temperatura de brasagem.

Na brasagem de componentes tubulares de materiais dissimilares, conforme mostrado na figura 12, que possuem um coeficiente de dilatação térmica relativamente constante, Lison [14] indica que a folga na temperatura de brasagem pode ser calculada a partir da expressão 8.



**Figura 12** : Representação de uma junta com folga inicial  $F_0$ .

$$F_0 = (D_0 - d_0)/2$$

$$F_f = F_0 + D \cdot (T_{\text{brasagem}} - T_{\text{ambiente}}) \cdot (\alpha_e - \alpha_i) / 2 \dots\dots\dots [8]$$

Sendo :

$F_f$  : folga na temperatura de brasagem

$F_0$  : folga inicial

$D$  : diâmetro nominal, obtido através da aproximação  $D \approx D_0 \approx d_0$

$\alpha_e$  : coeficiente de dilatação térmica médio do anel externo (figura 12)

$\alpha_i$  : coeficiente de dilatação térmica médio do anel interno (figura 12)

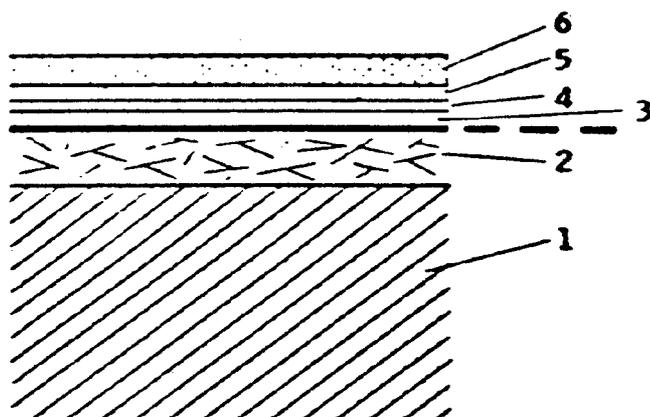
Além da expressão 8, pode-se determinar a variação da folga através de ábacos que levam em conta as dimensões dos materiais base, seus coeficientes de dilatação térmica e a variação de temperatura desde a  $T_{\text{ambiente}}$  até a  $T_{\text{brasagem}}$  [14]. Infelizmente na brasagem entre o cobre e o aço carbono não é adequado aplicar os ábacos mencionados ou mesmo a expressão apresentada por Lison, uma vez que o aço carbono apresenta uma curva de dilatação térmica irregular, não sendo possível adotar um coeficiente de dilatação médio. Neste caso, deve-se proceder o cálculo da folga baseado nas curvas experimentais obtidas por dilatometria, considerando a temperatura de brasagem e as dimensões do corpo de prova.

## 2.3 - Agentes fluxantes e sua atuação na brasagem

### 2.3.1 - Características superficiais dos materiais metálicos

O molhamento de um material base por um metal de adição depende das condições superficiais do material base. A superfície deve estar isenta de sujeira, graxa ou óleo, pois estes formam resíduos durante o aquecimento na brasagem, que reduzem a molhabilidade. Uma limpeza, seguida de um banho de desengraxe em solventes industriais deve, portanto, anteceder a operação de brasagem.

A superfície de um material metálico após a limpeza supra-citada caracteriza-se por apresentar uma série de diferentes camadas, quando exposta ao ar, conforme representação da figura 13. Estas camadas são muito pequenas, da ordem de nm, sendo invisíveis ao olho nú.



1 - metal ; 2 - zona encruada; 3 - camada de óxidos; 4 - camada de gases absorvidos;  
5 - camada de umidade adsorvida; 6 - camada de moléculas polarizadas.

**Figura 13** : Característica da superfície dos materiais metálicos [7].

As camadas 4, 5 e 6 são compostas por moléculas de gases e umidade presos à superfície do metal por ligações de baixa intensidade, que se desprendem facilmente por aquecimento, não representando portanto qualquer impedimento à brasagem. O problema para a brasagem ocorre devido a presença da camada 3, que são óxidos dos elementos que compõem o metal base. Estes óxidos não são molhados pelo metal de adição fundido, devendo portanto ser removidos para que a brasagem possa ser efetuada. As camadas 1 e 2 representam o metal propriamente dito, compostos pelos diferentes átomos e os defeitos cristalinos, tais como discordâncias, que aparecem em maior densidade na região encruada.

A remoção dos óxidos superficiais do metal base é, portanto, essencial para que a brasagem se processe. Considerando ainda que o ciclo de aquecimento da brasagem pode acentuar a oxidação superficial dos materiais base e do metal de adição quando este é realizado com a presença de oxigênio ou vapor de água, faz-se necessário prover meios para evitar que tal fato ocorra.

Os agentes fluxantes atuam visando viabilizar o molhamento dos materiais base a serem unidos pelo metal de adição. Isto é conseguido através da proteção contra a oxidação superficial dos materiais base durante o ciclo de aquecimento de brasagem, além da remoção dos óxidos presentes na superfície.

Existem diferentes tipos de agentes fluxantes, que podem ser sólidos, líquidos, pastosos ou gasosos. Quando são sólidos, líquidos ou pastosos recebem o nome de fluxo, e a brasagem é denominada de brasagem com fluxo, o que gera um resíduo. Este resíduo geralmente é indesejável, devendo ser eliminado por uma limpeza pós-brasagem. Quando são gasosos, denominam-se atmosferas de brasagem, sendo a brasagem classificada como brasagem sem fluxo. Neste caso não há resíduos, obtendo-se peças brasadas limpas, prontas para serem utilizadas.

### **2.3.2 - Brasagem com fluxo**

Fluxos são substâncias de origem mineral, compostos de fluoretos, boretos, fluoboretos, borax, agentes molhantes e água, geralmente na forma de pastas, pós ou líquidos que são aplicados diretamente sobre as superfícies a serem brasadas para fornecer as condições de molhabilidade necessárias ao processo de união [15].

Devem apresentar as seguintes características :

1. não atacar ou reagir com o material base;
2. desoxidar a superfície do material base antes do início da fusão do metal de adição (pelo menos 50°C abaixo da temperatura de trabalho), mantendo-a desoxidada até o final da brasagem;
3. apresentar boa molhabilidade e fluidez sobre o material base, espalhando-se adequadamente sobre as superfícies a serem brasadas;
4. ser facilmente removível após a brasagem.

A atuação do fluxo sobre os óxidos superficiais pode ser exemplificada através da mistura de cloreto de zinco com água. Esta mistura funciona como fluxo na brasagem de cobre, atuando através de uma sequência de reações :



O aquecimento promovido na brasagem acarreta a formação de óxido de zinco e ácido clorídrico. O ácido formado reage com o óxido de cobre presente na superfície, promovendo sua redução através da reação :



O resíduo formado é solúvel em água, o que facilita sua remoção por meio de uma posterior lavagem.

A eliminação dos óxidos superficiais dependerá, portanto, de uma reação entre os óxidos e uma (ou mais) substância química ativa, com formação um resíduo. Uma vez que os distintos materiais metálicos possuem óxidos superficiais diferentes (no cobre tem-se o CuO e CuO<sub>2</sub>, no aço carbono os óxidos de ferro e no aço inoxidável os óxidos de cromo e de ferro), faz-se necessário utilizar fluxos que sejam capazes de atuar sobre os distintos óxidos superficiais. Assim, na seleção de um fluxo, devem ser considerados os materiais base e o metal de adição utilizado.

Os fluxos caracterizam-se ainda por apresentar uma faixa de temperatura de atuação, onde sua aplicação é efetiva como agente fluxante. A faixa inicia-se a uma determinada temperatura na qual o fluxo passa a eliminar os óxidos superficiais, sendo portanto inócuo abaixo desta temperatura. Acima da faixa temperatura de atuação pode ocorrer a decomposição do fluxo, ficando reduzida igualmente sua eficácia. Deve-se, portanto, selecionar adequadamente o fluxo a ser utilizado levando em conta não somente os materiais base a serem unidos, mas também averiguar a compatibilidade da faixa de atuação do fluxo com as características do metal de adição.

Existem diversos fluxos, cujas características e aplicações são mostradas na tabela 3, segundo a classificação da AWS (American Welding Society). Para cada tipo de fluxo estão indicados os possíveis materiais base a serem brasados, os materiais de adição aplicáveis, a faixa de temperatura de atuação. A forma pode variar de pó, pasta ou líquido, que podem ser aplicados diretamente sobre a junta a ser brasada, ou ainda incorporado ao gás combustível na brasagem por chama.

**Tabela 3 : Diferentes tipos de fluxos e suas aplicações segundo a AWS [15].**

Classif. AWS	Forma	Conteúdo principal	Faixa de temp. de atuação [°C]	Metal de adição aplicáveis	Materiais base aplicáveis	Característica
FB1-A	Pó	fluoretos e cloretos	560-615	BAISi	ligas de alumínio	Brasagem em forno ou em chama
FB3-A	Pasta	boretos e cloretos	565-870	BAG e BCuP	ligas ferrosas e não ferrosas, exceto contendo Al e Mg. Aplicável para metais duros.	
FB3-C	Pasta	boretos, cloretos e fluoretos	565-925	BAG e BCuP	ligas ferrosas e não ferrosas, exceto contendo Al e Mg. Aplicável para metais duros.	semelhante ao FB3-A, com maior faixa de temperatura de atuação
FB3-K	líquido	boretos	760-1205	BAG, BCuP e RBCuZn	ligas ferrosas e não ferrosas, exceto contendo Al e Mg. Aplicável para metais duros.	utilizado exclusiv. na brasagem por chama, como gasflux

Existem vantagens e desvantagens quando a brasagem é realizada com ou sem fluxo. A utilização de fluxo resulta necessariamente num resíduo, geralmente indesejável por causar corrosão, dar um aspecto ruim ao componente brasado, além de outros possíveis problemas como a insolubilidade no óleo lubrificante do compressor hermético. Normalmente, quando for possível, procede-se a lavagem para eliminar estes resíduos. Tal operação pode ser dispensada na brasagem sem fluxo.

No tocante à qualidade da junta brasada, foi evidenciado por Okimoto et al[16] que a brasagem sem fluxo acarreta menos defeitos. Comparando a brasagem com e sem fluxo entre cobre e aço carbono, verificou-se que a utilização do fluxo resultou em juntas contendo falhas de grande extensão, que somadas ocupavam de 20 a 30% da área brasada. Na brasagem sem fluxo as falhas permaneceram abaixo de 10%, sendo de baixa extensão.

Um grande diferencial entre a brasagem com e sem fluxo está no investimento necessário em equipamentos. A brasagem com fluxo pode ser realizada com uma simples chama oxi-acetilênica e o fluxo, de custo extremamente baixo. Na brasagem sem fluxo são necessários fornos que trabalhem com atmosferas de brasagem, de custo muito elevado. Apesar de caros, tais fornos apresentam alta produtividade, principalmente os do tipo esteira, que trabalhem continuamente abertos.

### 2.3.3 - Brasagem sem fluxo

A brasagem sem fluxo pode ser realizada de diferentes formas, que podem ser sumarizadas na figura 14. As particularidades de cada alternativa serão analisadas na sequência do texto.

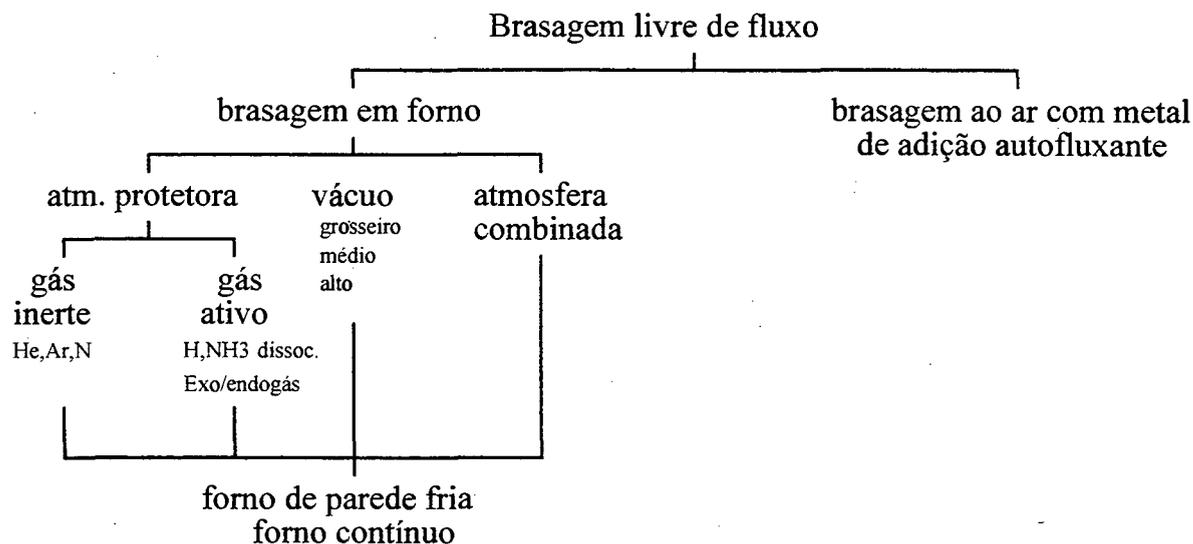


Figura 14 : Alternativas para a brasagem sem fluxo [17].

#### 2.3.3.1 - Brasagem sob atmosfera protetora - gás ativo

Atmosferas protetoras ativas são gases produzidos industrialmente, obtidos por combustão de hidrocarbonetos, dissociação de amônia, gases puros ou misturados que contenham necessariamente  $H_2$  ou  $CO$ , moléculas que promovem a redução dos óxidos metálicos superficiais dos materiais base [18,19], através de reações expressas genericamente por :



Sendo :

Me : metal base

$Me_n O_m$  : óxido genérico do metal base

As reações expressas nas equações 11 e 12 ocorrem com variação da energia livre [20], que pode ser calculada pela seguinte expressão :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln Q \dots\dots\dots [13]$$

Sendo :

$\Delta G$  : variação de energia livre

$\Delta G^0$  : variação de energia livre padrão

R : constante geral dos gases perfeitos

T : temperatura absoluta em K

Q : quociente de atividade

Na condição de equilíbrio, a variação de energia livre será nula e o quociente de atividade será numericamente igual à constante de equilíbrio da reação K, de forma que a equação 13 leva a seguinte igualdade :

$$\Delta G^0 = - R.T.\ln K \dots\dots\dots [14]$$

sendo :

K : constante de equilíbrio da reação

Para metais puros, a constante K pode ser calculada através das seguintes expressões :

$$K = [p_{H_2O}/p_{H_2}]^m \text{ para atmosfera contendo } H_2 \dots\dots\dots [15]$$

$$K = [p_{CO_2}/p_{CO}]^m \text{ para atmosfera contendo } CO \dots\dots\dots [16]$$

Sendo :

$p_{H_2O}$  : pressão parcial de vapor d'água

$p_{H_2}$  : pressão parcial de hidrogênio molecular

$p_{CO_2}$  : pressão parcial de dióxido de carbono

$p_{CO}$  : pressão parcial de monóxido de carbono

Para ligas metálicas, deve-se considerar a atividade de cada metal que compõe a liga e de seu óxido presente na superfície. Neste caso, K passa a ser calculada através das seguintes expressões :

$$K = (a_{Me})^n (p_{H_2O})^m / a_{MenOm} (p_{H_2})^m \dots\dots\dots [17]$$

$$K = (a_{Me})^n (p_{CO_2})^m / a_{MenOm} (p_{CO})^m \dots\dots\dots [18]$$

Sendo :

$a_{Me}$  : atividade do metal Me na liga metálica

$a_{MenOm}$  : atividade do óxido  $Me_nO_m$

Uma vez que K é uma constante, que é determinada pelas condições de brasagem utilizadas, a variação de energia livre padrão  $\Delta G^0$  da reação dependerá

exclusivamente da temperatura. Tal dependência pode ser expressa através da variação da entalpia e entropia associada à reação, e expressa por :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \dots\dots\dots [19]$$

Sendo :

$\Delta H^0$  : variação de entalpia padrão da reação

$\Delta S^0$  : variação de entropia padrão da reação

Existem dados levantados por inúmeros trabalhos, que relacionam as variações de entalpia e entropia associados a diferentes reações. Servem como fonte de consulta Gaskell [20], Rao [21] e Kubachewski [22].

Ellingham montou um interessante diagrama, buscando mostrar graficamente a variação de energia livre padrão em função da temperatura, para diversos metais puros. Conhecendo-se para cada temperatura o valor de  $\Delta G^0$ , pode-se calcular as pressões parciais de equilíbrio  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  e  $p_{CO_2}/p_{CO}$ , utilizando as expressões 14, 15 e 16. Richardson introduziu escalas auxiliares para a determinação destas pressões parciais no diagrama de Ellingham, eliminando a necessidade de cálculos. O diagrama completo pode ser visto na figura 15.

O conhecimento das pressões parciais de equilíbrio para a reação de oxidação/redução de um metal permite selecionar atmosferas protetoras adequadas para brasagem, em função do material a ser brasado e da temperatura de brasagem. Conhecendo-se as pressões parciais de equilíbrio, temos :

- $[ p_{H_2}/p_{H_2O} , p_{CO}/p_{CO_2} ]$  da atmosfera  $> [ p_{H_2}/p_{H_2O} , p_{CO}/p_{CO_2} ]$  calculado  $\rightarrow$  redução
- $[ p_{H_2}/p_{H_2O} , p_{CO}/p_{CO_2} ]$  do atmosfera  $< [ p_{H_2}/p_{H_2O} , p_{CO}/p_{CO_2} ]$  calculado  $\rightarrow$  oxidação

Existem diversas atmosferas protetoras ativas de brasagem utilizadas industrialmente, sendo as mais comuns mostradas na tabela 4. O ponto de orvalho indicado para cada tipo de atmosfera serve como uma referência de sua capacidade de redução dos óxidos superficiais, pois mostra a quantidade de umidade nela contida. Quanto menor a umidade, menor será o ponto de orvalho, favorecendo a redução, uma vez que a relação  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  será maior. Na tabela 5 é mostrada a correspondência entre o ponto de orvalho de um gás e a quantidade de umidade nele contida.

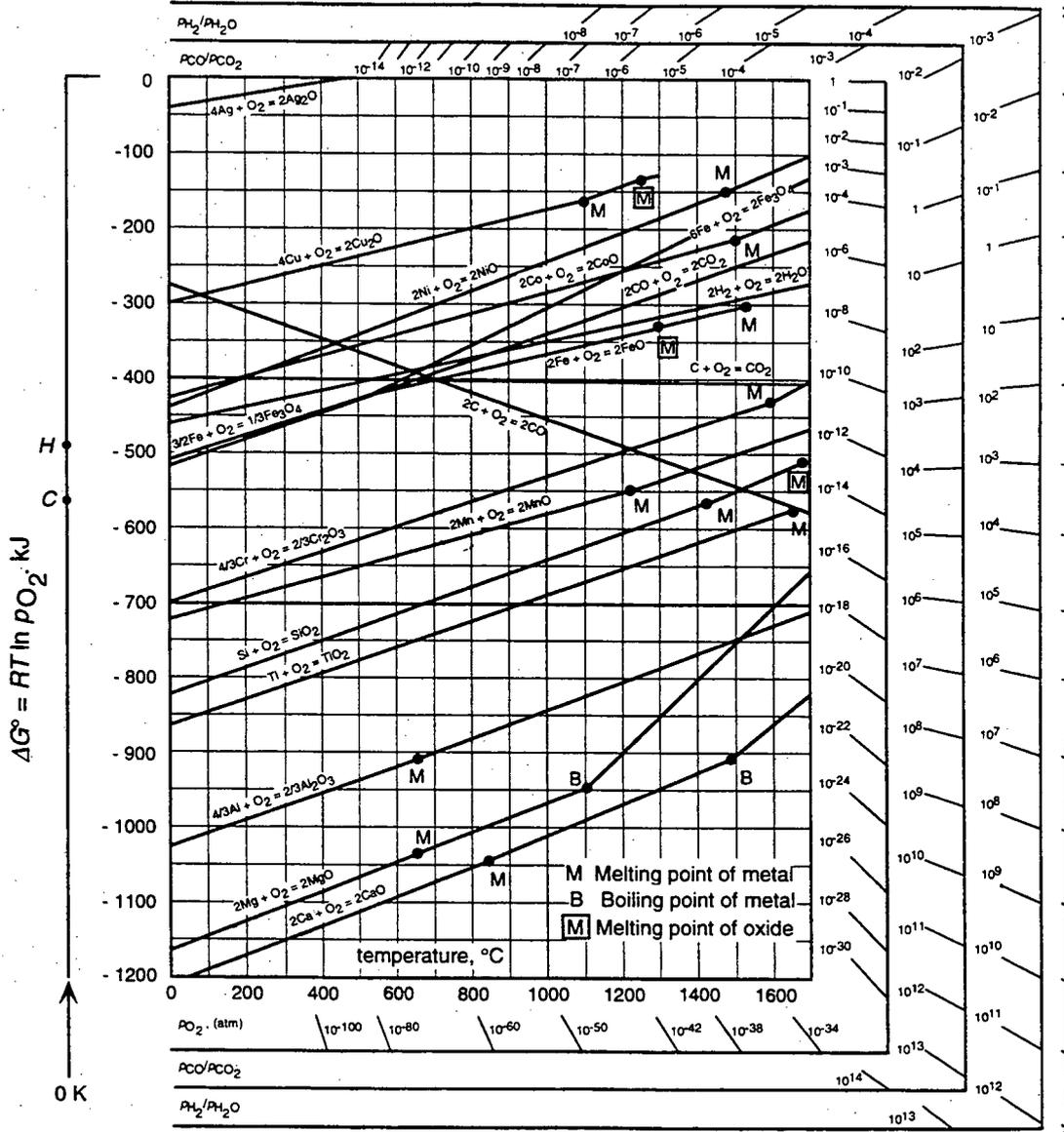


Figura 15 : Diagrama de Ellingham-Richardson [20].

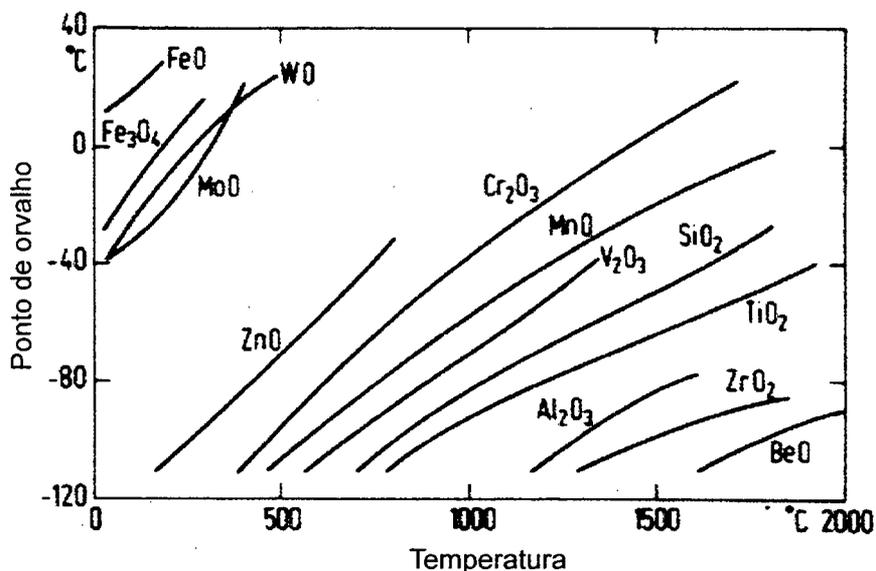
**Tabela 4 : Principais atmosferas protetoras ativas utilizadas em brasagem [15].**

Atmosf AWS	Origem	Composição da atmosfera [%]				Ponto Orvalho	Material base	Metal de Adição	Observação
		H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>				
1	Queima de gases	1-5	87	1-5	11-12	Temper. ambiente	cobre e latão	B <sub>Ag</sub> , B <sub>CuP</sub> , R <sub>B</sub> CuZn	atmosfera exotérmica
2	Queima de gases	14-15	70-71	9-10	5-6	Temper. ambiente	cobre, latão, aço médio C, monel e liga baixo Ni	B <sub>Cu</sub> , B <sub>Ag</sub> , R <sub>B</sub> CuZn, B <sub>CuP</sub>	atmosfera endotérmica descarbonetante
3	Queima de gases	15-16	73-75	10-11		-40°C	idem 2 e aços alto C	idem 2	atmosfera endotérmica
4	Queima de gases	38-40	41-45	17-19		-40°C	idem 3	idem 2	atmosfera carbonetante
5	Amônia dissociad	75	25	-	-	-54°C	idem 3 e ligas contendo Cr	idem 2 e B <sub>Ni</sub>	
6A	Mistura purificada de H <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	1-30	70-99	-	-	-68°C	idem 3	idem 5	

**Tabela 5 : Correspondência entre ponto de orvalho e umidade contida numa atmosfera de brasagem [15].**

Ponto de orvalho [°C]	umidade contida [% em volume]	umidade contida [ppm]
18	0,150	1500
-34	0,0329	329
-51	0,0055	55
-62	0,0014	14
-73	0,0002	2

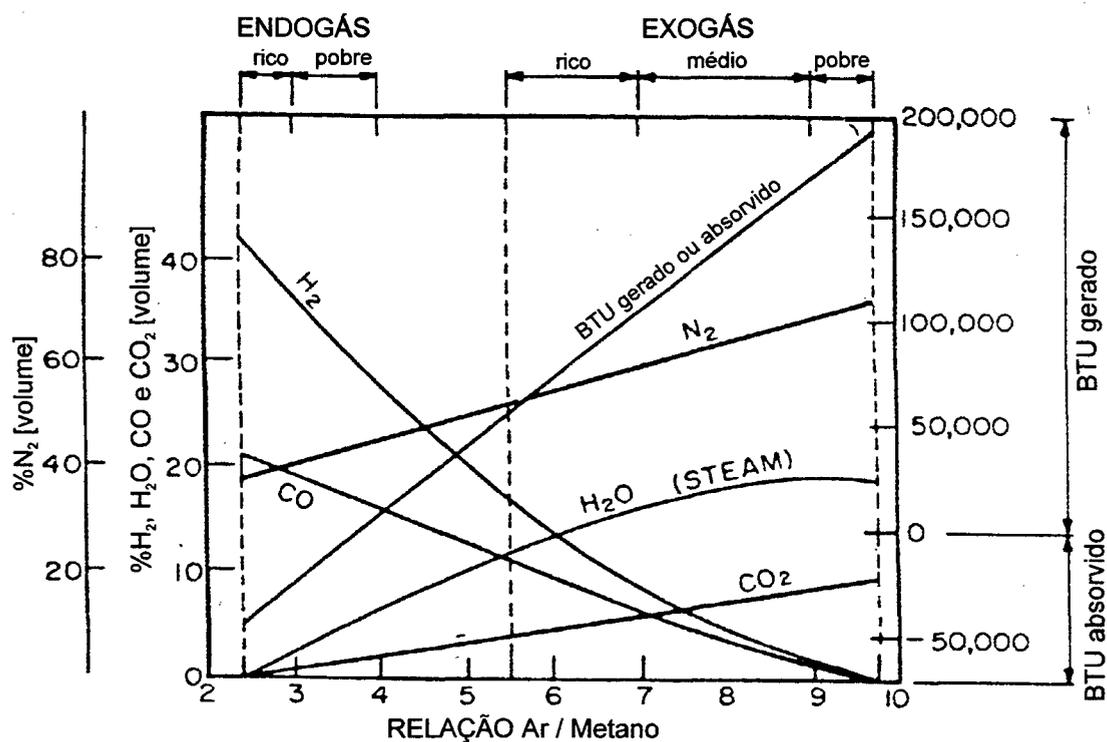
Considerando uma atmosfera de hidrogênio puro, o ponto de orvalho necessário para reduzir diferentes óxidos pode ser vista na figura 16, em função da temperatura de brasagem. Observa-se que os diferentes óxidos requerem atmosfera de hidrogênio contendo umidade significativamente diferente. Alguns óxidos, como Fe e Mo são reduzidos com atmosferas de hidrogênio de ponto de orvalho de temperatura ambiente, na faixa de 500°C, o que pode ser obtido facilmente. Em contrapartida, o óxido de Ti requer um ponto de orvalho de -90°C na temperatura de 1000°C. Neste caso, tal ponto de orvalho é tecnicamente difícil de ser obtido, tornando-se economicamente inviável. Caso extremo seria o óxido de alumínio, que requer uma atmosfera com ponto de orvalho de aproximadamente -110°C na temperatura de 1100°C. Neste caso é impossível realizar a redução via hidrogênio, pois o Al já teria fundido.



**Figura 16 :** Equilíbrio metal - óxido do metal sob uma atmosfera de hidrogênio em função do ponto de orvalho e da temperatura [7].

Atmosferas denominadas exogás e endogás são obtidas mediante a combustão de uma mistura de ar e gases hidrocarbonetos tais como propano, butano ou gases naturais. Tal denominação vem do fato da queima ocorrer de forma exotérmica ou endotérmica, dependendo da relação volumétrica (ar / gás combustível) utilizada. Na figura 17 é mostrado o resultado da combustão do metano com diferentes relações (ar/metano). Observa-se que são formados vários gases, tais como  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e vapor d'água. Relações (ar/metano) menores que 5,5 acarretam uma combustão endotérmica, sendo a atmosfera resultante denominada de endogás. Quando esta relação fica entre 5,5 e 10, a combustão é exotérmica, e a atmosfera resultante é denominada de exogás.

As atmosferas endotérmicas e exotérmicas são as de menor custo, pois são produzidas em grandes quantidades e utilizadas em fornos contínuos na brasagem de Cu e ligas, Ni e aços baixa liga. Pode-se através da secagem, reduzir a quantidade de umidade presente nestes gases, o que possibilita sua aplicação em brasagens que necessitem atmosferas mais ativas. As atmosferas endotérmicas apresentam como desvantagens o perigo de explosão em contato com o ar, além da tendência a formação de fuligem dentro do forno, quando a temperatura é inferior a  $1000^\circ C$ .



**Figura 17 :** Percentagens dos produtos resultantes da queima do metano em função da relação ar/metano [23].

Uma atmosfera composta de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> pode ser obtida através da dissociação da amônia, em equipamentos apropriados para tal fim, em temperaturas acima de 750°C, onde se processa a seguinte reação :



Obtem-se uma atmosfera contendo de 75%N<sub>2</sub> e 25% H<sub>2</sub>, com baixa quantidade de umidade. Trata-se, portanto, de uma atmosfera de brasagem de boa qualidade, aplicável a uma grande variedade de materiais. Na brasagem de aços carbono, não acarreta alteração no teor do C superficial, como ocorre nas atmosferas endotérmicas ou exotérmicas. Apresenta, entretanto algumas desvantagens : 1) o custo é maior quando comparado às atmosferas resultantes da queima de gases naturais; 2) são inflamáveis ao ar numa grande faixa de temperatura, devendo-se queimar o excesso para evitar acidentes; 3) pode ocorrer a presença de pequenas quantidades de amônia não dissociada, o que pode causar nitretação dos materiais base; 4) não recomendada para materiais que sofrem fragilização pelo H<sub>2</sub> [24].

Atmosferas de hidrogênio puro ou misturados com nitrogênio tem sido extensamente utilizadas em várias aplicações, principalmente quando purificados e possuem ponto de orvalho da ordem de  $-60$  a  $-70^{\circ}\text{C}$ . Possuem o inconveniente de serem inflamáveis em praticamente qualquer concentração, devendo-se portanto efetuar a queima após seu uso. Apresentam a vantagem de serem aplicáveis em uma larga faixa de temperatura, permitindo a brasagem de cobre e suas ligas, aços em geral, inclusive inoxidáveis.

### 2.3.3.2 - Brasagem sob atmosfera protetora - gás inerte

Atmosferas protetoras inertes são gases que não reduzem os óxidos superficiais dos materiais base ou do metal de adição, sendo por isto denominados de inertes. São considerados gases inertes apropriados para brasagem Ar, He e N, desde que contenham baixa quantidade de impurezas. Na tabela 6 são mostradas algumas atmosferas inertes, sendo indicadas a quantidade de impurezas presentes em cada caso.

**Tabela 6 : Impurezas em gases inertes [18].**

Gás inerte	Impurezas em vpm*		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Hélio	<10	≈ 25	<10
Hélio alta pureza	<1	<2	2
Argônio puro	<5	≈ 20	<10
Argônio alta pureza	<1	<1	<2

\* vpm : volume por milhão

Tomando-se uma atmosfera inerte contendo 5 vpm de oxigênio e 10 vpm de H<sub>2</sub>O, na pressão atmosférica, a pressão parcial exercida por estes componentes será dada por :

$$P_{\text{O}_2} = 1000\text{mbar} \times 5 \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000\text{mbar} \times 10 \cdot 10^{-6} = 10^{-3}\text{mbar}$$

Estas pressões parciais acarretam um processo de oxidação superficial muito lento, de forma que a brasagem em atmosfera inerte é possível, desde que os materiais a serem brasados sejam previamente desoxidados através de meios

mecânicos ou químicos. Além disso, existem outros mecanismos de desoxidação superficial a serem comentados, que viabilizam a ocorrência de molhabilidade.

Níveis semelhantes de pressão parcial de oxigênio e vapor d'água podem ser facilmente obtidos através do vácuo, o que torna o uso do método de brasagem com atmosfera inerte pouco atrativo. Entretanto, é aplicado quando os metais de adição utilizados possuem alta pressão de vapor, a fim de minimizar sua evaporação sob vácuo.

### 2.3.3.3 - Brasagem sob vácuo

A brasagem sob vácuo é utilizada para ligas contendo óxidos de difícil redução como superligas, aços inoxidáveis, titânio e ligas contendo alumínio, uma vez que as atmosferas protetoras ativas ou inertes não atendem os requisitos necessários para tal fim.

A redução dos óxidos superficiais poderia ocorrer através da seguinte reação genérica [17,18,19] :



A variação de energia livre decorrente da reação 21 pode ser expressa da mesma forma pela equação 14. A constante de equilíbrio da reação, para metais puros, pode ser calculada por :

$$K = [\text{p}_{\text{O}_2}]^{m/2} \dots\dots\dots [22]$$

Ou seja, a reação de redução dependerá da pressão parcial do oxigênio, para uma dada temperatura. Assim, quando :

- $\text{p}_{\text{O}_2}$  do vácuo atingido <  $\text{p}_{\text{O}_2}$  calculado → redução
- $\text{p}_{\text{O}_2}$  do vácuo atingido >  $\text{p}_{\text{O}_2}$  calculado → oxidação

A brasagem sob vácuo pode ser classificada em alto vácuo, médio vácuo e vácuo grosseiro. O alto vácuo situa-se na faixa entre  $10^{-3}$  até  $10^{-6}$  mbar, o médio vácuo entre 1 até  $10^{-3}$  mbar e vácuo grosseiro até 1mbar. A tabela 7 mostra a variação do nível de impurezas no ar a medida que baixamos a pressão de um sistema fechado. É indicado também o volume de impurezas por milhão de volumes (vpm) no vácuo [18].

Conforme indicado na tabela 7, vácuo da ordem de  $10^{-4}$  Torr possui um nível de impurezas de oxigênio das ordem de 0,026 vpm. Este nível de impurezas é muito

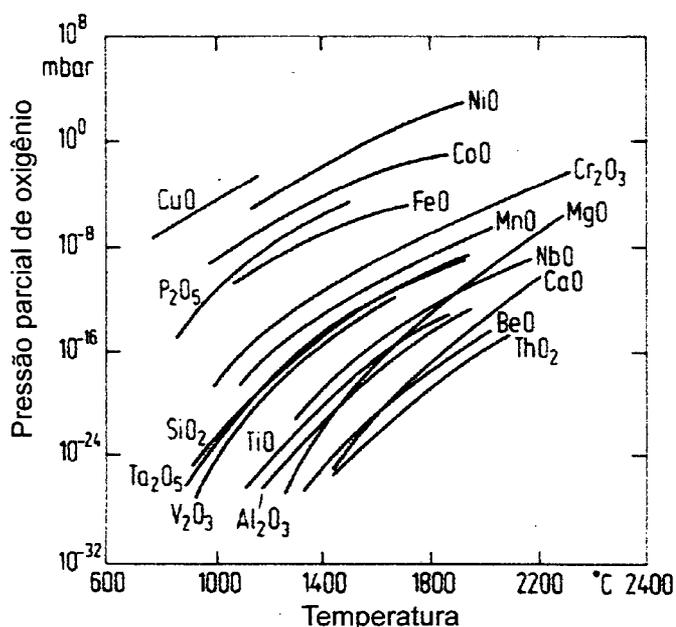
inferior em relação a qualquer atmosfera neutra de alta pureza, o que torna o vácuo uma atmosfera muito interessante para a brasagem.

**Tabela 7** : Impurezas em função do vácuo obtido [18]

pressão em Torr *	Impurezas em				
	% em volume			vpm	
	total	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
760	100	20,1	79	201.10 <sup>3</sup>	790.10 <sup>3</sup>
1	0,13	0,0264	0,104	264	1040
10 <sup>-1</sup>	0,013	0,003	0,01	26,4	104
10 <sup>-2</sup>	0,0013	0,0003	0,001	2,6	10,4
10 <sup>-3</sup>	0,00013	0,00003	0,0001	0,26	1,04
10 <sup>-4</sup>	0,000013	0,000003	0,00001	0,026	0,1

\* 1 Torr = 1 mm Hg = 1/760 atm    1 vpm : um volume por milhão    1 vpm = 1/1.000.000 = 0,0001%

A figura 18 mostra a estabilidade dos óxidos de alguns metais, em função da temperatura e a pressão parcial do oxigênio. Para conseguir reduzi-los, faz-se necessário obter pressões parciais de oxigênio menores que o indicado no equilíbrio. Assim, por exemplo, a redução do óxido de Cr exigiria pressão parcial de O<sub>2</sub> da ordem de 10<sup>-20</sup> mbar, na faixa de 1000°C. Este nível de pressão parcial é muito difícil de ser conseguido, sendo inviável na prática. O exemplo supra-citado serve para a maioria dos óxidos metálicos, que exigem pressões parciais de O<sub>2</sub> impraticáveis para a sua redução, conforme previsto na expressão 21.



**Figura 18** : Estabilidade de alguns óxidos em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio [7].

Desta forma, teoricamente seria impossível realizar a brasagem de aços inoxidáveis sob vácuo, uma vez que existe a presença de óxido de Cr na superfície deste material. Evidentemente na prática, a brasagem de aços inoxidáveis sob vácuo é uma operação corriqueira, contrariando a previsão de que mesmo um alto vácuo implicaria na oxidação do cromo presente na superfície do aço em questão.

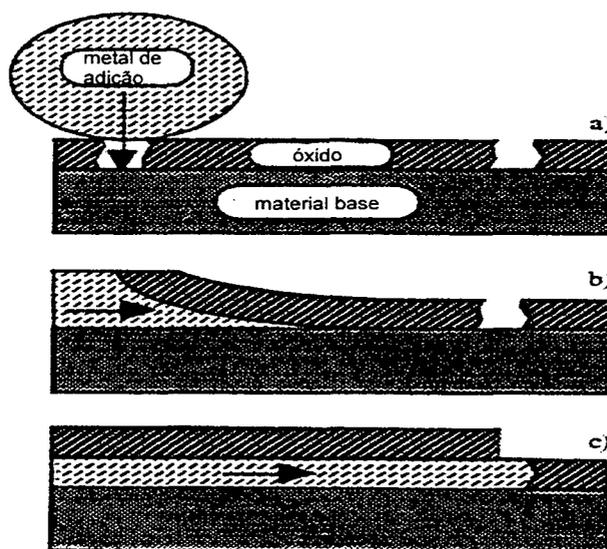
As explicações para tal fato devem-se a vários fatores, tais como [7, 18]:

1. a oxidação de ligas metálicas desvia-se do comportamento observado nos óxidos puros;
2. sob vácuo, a oxidação ocorre muito lentamente, não influenciando na molhabilidade. A solubilidade de oxigênio no metal de base altera a formação dos óxidos;
3. a camada de óxidos não é uniforme, havendo interrupções que permitem a aderência pelo metal de adição;
4. existem outros mecanismos de desoxidação atuantes, dependendo do material a ser brasado.

Alguns estudos tem confirmado os fatores acima mencionados. Cohen et al [25] estudaram a molhabilidade sob vácuo de aços inoxidáveis pelo metal de adição 82%Au-18%Ni. Neste interessante estudo, concluíram que o molhamento do metal

de adição sobre o aço inoxidável ocorria sem que os óxidos superficiais fossem reduzidos, mas sim deslocados da interface pelo próprio metal de adição. Num primeiro estágio, ocorria a penetração do metal de adição por falhas nos óxidos superficiais, seguido de um espalhamento por baixo destes óxidos.

Resultados semelhantes aos de Cohen et al foram constatados por Gale e Wallach [26], na brasagem de ligas de Ni sob vácuo, com metais de adição contendo Ni, P, Cr, Si e B. Observaram que a molhabilidade ocorre em etapas, onde inicialmente o metal de adição penetra através de discontinuidades dos óxidos superficiais do material base, seguido de uma interposição entre o substrato e a camada de óxidos, conforme mostrado na figura 19. A camada de óxidos fica, portanto, contida dentro do metal de adição, sendo que o molhamento ocorre sem a redução dos óxidos superficiais.



**Figura 19** : Representação esquemática do processo de molhamento do substrato pela penetração do metal de adição nas falhas da camada de óxidos superficiais e interposição entre o substrato e esta camada [26].

Um mecanismo alternativo que permite reduzir óxidos superficiais contido nos aços é atribuído a atuação do C contido no próprio aço. A redução ocorreria de forma genérica [17, 18, 19] , segundo a seguinte reação:



A reação de redução conforme prevista pela expressão 23 foi confirmada no caso dos aços inoxidáveis, através do trabalho de Lugescheider e Zhuang [27].

Segundo estes pesquisadores, os óxidos superficiais de Cr e Fe de um aço inoxidável são reduzidos pela atuação do carbono, a partir de 950°C, na brasagem sob vácuo. Tal resultado coincide com dados práticos, onde a brasagem de aços inoxidáveis sob vácuo entre  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mbar pode ser realizada a cerca de 1000°C.

Cuidados especiais devem ser tomados com a possibilidade de evaporação dos elementos que compõem o metal base e o metal de adição. Sob vácuo, elementos de alta pressão de vapor podem evaporar com o aquecimento, alterando a composição química do metal de adição. Na figura 20 são mostradas uma série de curvas, relativas a evaporação de vários metais, de acordo com a temperatura e a pressão. Elementos como Cd, Zn, Mg e Li são facilmente evaporados, devendo-se portanto evitar ligas contendo estes elementos na brasagem sob vácuo [15, 18].

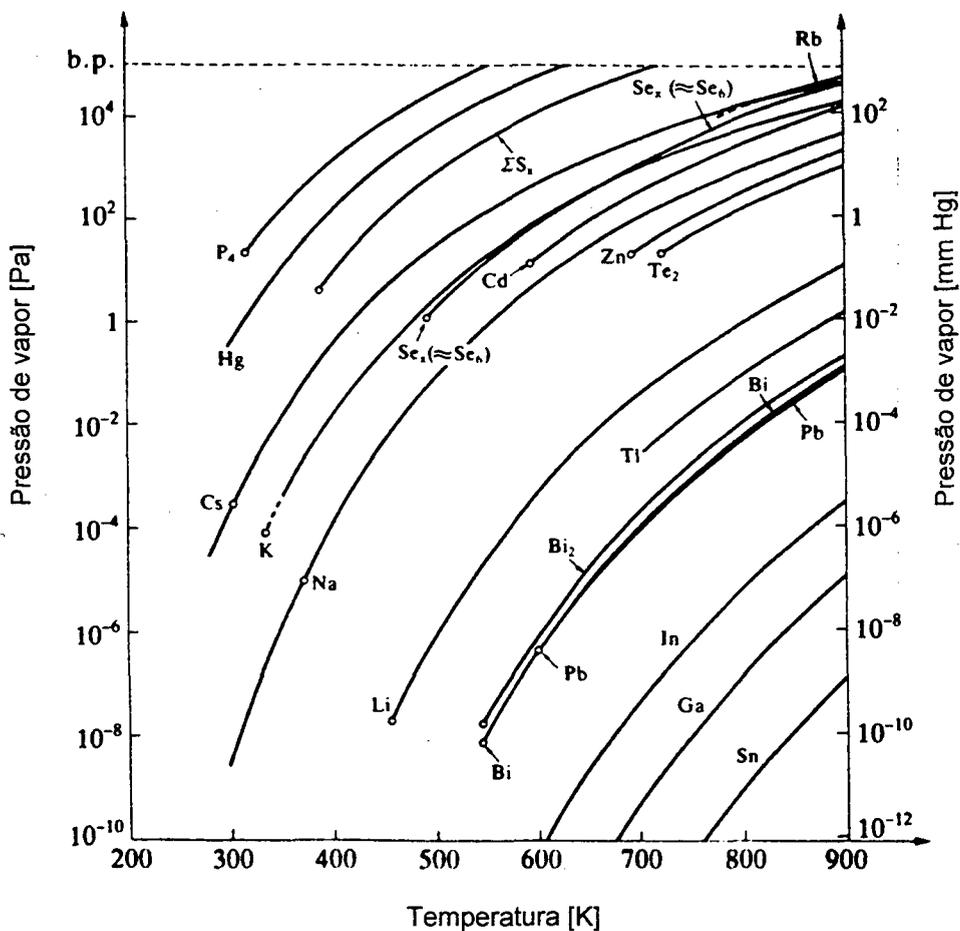


Figura 20 : Pressão de vapor de alguns materiais em função da temperatura [28].

### 2.3.3.4 - Atmosfera combinada

Para brasagens em que a pressão parcial de oxigênio requerida seja muito baixa, ou que não existam mecanismos alternativos que acarretem a molhabilidade, pode-se recorrer ao uso de atmosferas combinadas [18]. Tais atmosferas são obtidas mediante o recurso de aquecer, sob vácuo, metais de alta pressão de vapor, de forma a obter vapores metálicos que sejam capazes de reduzir os óxidos superficiais segundo a reação :



Sendo :

$\text{Me}_A\text{O}$  : óxido do material A a ser reduzido

$\text{Me}_B$  : metal B evaporado

$\text{Me}_A$  : material A desoxidado

$\text{Me}_B\text{O}$ : óxido do material B que se formou através da redução de A

Um exemplo clássico de atmosfera combinada é a brasagem de ligas de alumínio, sendo a redução dos óxidos superficiais realizada pelo vapor de Mg [29], através da seguinte reação :



O óxido de Mg formado fica em suspensão, sendo retirado pela bomba de vácuo. Esta técnica é amplamente utilizada na brasagem de trocadores de calor fabricados de alumínio, utilizados por exemplo em sistemas de ar condicionado de automóveis.

### 2.3.3.5 - Metal de adição autofluxante

Metais de adição autofluxantes são ligas metálicas capazes de molhar um material base sem que seja necessário utilizar fluxo ou atmosfera protetora. A ação fluxante é realizada por elementos contidos no próprio metal de adição, sendo um dos exemplos mais conhecidos o emprego de ligas contendo Cu-P, na brasagem de cobre e algumas de suas ligas.

O fósforo contido nas ligas Cu-P oxida durante o aquecimento na brasagem, formando um pentóxido, que reage com o óxido de Cu, segundo a reação :



amplamente utilizado na indústria de refrigeração, na brasagem ao ar de tubos de cobre, através de aquecimento por chama oxi-acetilênica [30].

O problema dos metais de adição autofluxantes é que os mesmos servem apenas para combinações específicas, como a acima mencionada. Para brasagem de aços carbono e inoxidável, metais de adição contendo Cu-Zn-B-Li seriam, segundo Bredzs [31], uma alternativa. Entretanto, não existem ligas comercialmente disponíveis com estas características.

#### 2.3.4. Atmosferas de Brasagem aplicáveis ao par aço carbono - cobre

Analisando o diagrama de Ellingham-Richardson mostrado na figura 14, pode-se obter as relações  $(p_{H_2} / p_{H_2O})$ ,  $(p_{CO} / p_{CO_2})$  e a pressão parcial  $p_{O_2}$  mínimas necessárias para que a redução dos óxidos presentes na superfície do aço carbono e do cobre ocorra conforme as expressões 11, 12 e 21. Considerando que os óxidos superficiais a serem reduzidos são óxido de ferro e óxido de cobre, e tomando como temperatura de brasagem a faixa de 700 a 800°C, são mostrados na tabela 8 os requisitos necessários para a atmosfera de brasagem.

**Tabela 8** : Requisitos das atmosferas de brasagem necessários para o par aço carbono - cobre a 700 e 800°C.

Requisito mínimo	Óxido de ferro - FeO		Óxido de cobre - Cu <sub>2</sub> O	
	700°C	800°C	700°C	800°C
$p_{H_2} / p_{H_2O}$	1 - 10	1 - 10	$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-3} - 10^{-4}$
$p_{CO} / p_{CO_2}$	1 - 10	1 - 10	$10^{-5}$	$10^{-4} - 10^{-5}$
$p_{O_2}$ [atm]	$10^{-21}$	$10^{-19}$	$10^{-11}$	$10^{-10}$

Os requisitos mínimos em termos de  $(p_{H_2}/p_{H_2O})$  e  $(p_{CO}/p_{CO_2})$  são facilmente atendidos por praticamente todas as atmosferas anteriormente descritas. Isto é suportado pelos dados apresentados nas tabelas 4 e 5, onde verifica-se que as relações  $(p_{H_2}/p_{H_2O})$  e  $(p_{CO}/p_{CO_2})$  para qualquer tipo de atmosfera é muito superior ao mínimo requerido.

Segundo Stratton [32], a brasagem entre cobre e aço carbono pode ser feita com misturas de gases contendo nitrogênio-4%hidrogênio ou gás natural. Estas misturas são inflamáveis a temperatura ambiente, devendo-se tomar os devidos cuidados para evitar possíveis acidentes. Isto pode ser contornado, utilizando-se misturas não inflamáveis, que contêm menor quantidade de hidrogênio ou gás natural.

O requisito mínimo em termos de  $p_{O_2}$  não é atendido na brasagem sob vácuo, entretanto outros mecanismos de redução dos óxidos superficiais são esperados. Caso estes mecanismos realmente atuem, o uso de atmosferas neutras também seria viável na brasagem considerada. Segundo Lison [18] a brasagem de cobre e aço carbono baixa liga pode ser realizada sob vácuo da ordem de 0-30mbar, enquanto que para aços inoxidáveis requer-se vácuo da ordem de  $10^{-4}$ mbar.

## **2.4 - Metais de adição**

Os metais de adição, como já definidos anteriormente, são metais puros ou ligas metálicas apropriadas para a brasagem, que devem apresentar as seguintes características [33]:

- 1) apresentar molhabilidade adequada sobre os materiais base;
- 2) adequada temperatura de fusão (ou intervalo de solidificação) em relação aos materiais base e fluidez, que permita que o metal fundido penetre adequadamente nas juntas por efeito capilar;
- 3) apresentar as características necessárias da junta brasada no tocante às propriedades mecânicas, resistência a corrosão, condutividade elétrica, etc;
- 4) não reagir extensivamente com os materiais base, formando fases frágeis ou promovendo a erosão acentuada;
- 5) não apresentar elevada tendência à liquação (fusão parcial)

Entende-se por liquação a fusão parcial de um metal de adição durante o ciclo de aquecimento da brasagem, decorrente da variação de composição química em diferentes pontos do metal de adição em questão, o que dificulta a sua fusão completa. A liquação ocorre quando a diferença entre  $T_{liquidus}$  e  $T_{solidus}$  é acentuada, e a taxa de aquecimento na brasagem é baixa, acarretando falhas na junta brasada.

A correta seleção do metal de adição a ser aplicado numa brasagem depende dos requisitos acima mencionados, além de outros aspectos relevantes, tais como a adequação ao processo de brasagem, custo do metal de adição, características de toxidez, etc. A seguir é feita uma análise das alternativas para a brasagem entre o cobre e o aço carbono, levando em conta os aspectos acima mencionados.

### **2.4.1 - Metais de adição aplicáveis ao par aço carbono-cobre**

A seleção de um metal de adição para uma determinada brasagem parte fundamentalmente dos materiais base a serem unidos. Seguindo a definição de brasagem, deve-se evitar que o metal de adição apresente uma temperatura de fusão acima da  $T_{solidus}$  dos materiais base. Assim sendo, a temperatura de referência no caso do par em questão é 1083°C, a temperatura de fusão do cobre puro.

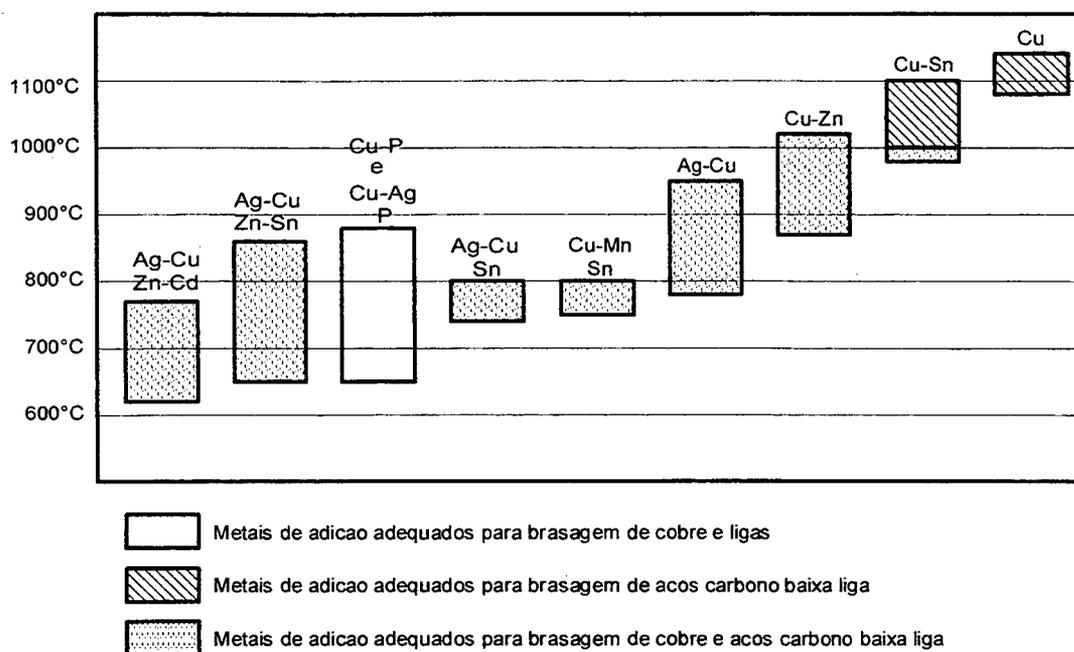
Pode-se classificar os metais de adição segundo os elementos químicos que o compõem. De uma maneira geral, os metais de adição podem ser separados em diferentes famílias, que caracterizam-se por apresentar os mesmos elementos. As principais famílias de metais de adição que normalmente são utilizadas na brasagem de aços carbono e/ou cobre e suas ligas são :

- a) ligas contendo prata-cobre-zinco-cádmio : Ag-Cu-Zn-Cd
- b) ligas contendo prata-cobre-zinco-estanho : Ag-Cu-Zn-Sn
- c) ligas contendo prata-cobre : Ag-Cu
- d) ligas contendo prata-cobre -estanho : Ag-Cu-Sn
- e) ligas contendo cobre-estanho : Cu-Sn (bronzes)
- f) ligas contendo cobre-zinco : Cu-Zn (latões)
- g) ligas contendo cobre-fósforo-prata : Cu-P-Ag
- h) cobre puro : Cu
- i) ligas contendo cobre-mangânes-estanho : Cu-Mn-Sn

Estas diferentes famílias de metais de adição distinguem-se entre si por algumas características específicas, sendo a principal a faixa de temperatura de brasagem. Na figura 21 estão indicadas as temperaturas de brasagem para as diferentes famílias de metais de adição acima mencionadas, mostrando sua aplicabilidade aos aços, ao cobre e suas ligas e ao par aço carbono-cobre [34].

A figura 21 representa um resumo interessante das alternativas, devendo-se entretanto levar em conta as restrições cabíveis em cada caso, possibilitando assim a adequada seleção. Considerando as ligas da família Ag-Cu-Zn-Cd, estas são as que apresentam as menores temperaturas de brasagem, sendo portanto interessantes do ponto de vista econômico. A restrição ao uso destas ligas está na presença do Cd, cujo efeito sobre a saúde humana vem sendo questionada há muito tempo.

As primeiras evidências do efeito negativo do Cd foram constatadas a partir de uma doença que ficou conhecida como "Itai-Itai", que em japonês significa dói-dói. Esta doença foi constatada em cerca de 200 pessoas, moradores de alguns povoados no Japão, nas décadas de 50 e 60. A principal característica desta doença era a perda de minerais dos ossos dos doentes, que tornavam-se quebradiços. Ao longo do tempo, ocorriam fraturas múltiplas, causando dores terríveis, além de impossibilitar a mobilidade do doente [35].



**Figura 21** : Famílias de metais de adição aplicáveis na brasagem de cobre e/ou aço carbono e suas respectivas temperaturas de brasagem [34].

Evidências mostram que a causa desta doença teve origem durante a II Guerra mundial. Os povoados onde foram constatados vários casos ficavam a margem do Rio Jintsu, próximo a minas de extração dos metais Cd, Zn e Pb. Na época da guerra, os japoneses necessitavam grandes quantidades destes metais, tendo realizado sua exploração de forma inadequada, poluindo severamente o Rio Jintsu com resíduos dos minérios processados. As águas do referido rio eram utilizadas pela população local para consumo, sendo também utilizadas para irrigação dos arrozais. Verificou-se que o arroz produzido absorvia grandes quantidades dos metais mencionados, que passaram a ser incorporados pela população ao longo de muitos anos, através do consumo do arroz e da água do Rio Jintsu.

Estudos realizados com os doentes em óbito indicaram presença acentuada de Cd, Zn e Pb tanto nos ossos como nos tecidos em geral. Testes em animais confirmaram que o consumo de Cd acarretava a perda de cálcio de forma contínua, até ocasionar os problemas mencionados.

Schroeder [36] avaliou a possível correlação existente entre a quantidade de Cd e Zn presente nos rins e a ocorrência de hipertensão arterial. Verificou que, na

média, pessoas que tiveram como causa mortis a hipertensão arterial possuíam maior quantidade de Cd retido no rins. Além disso, existem dados clínicos indicando que pacientes hipertensos eliminam, através da urina, quantidade de Cd muito superior ao normal.

Caroll [37] aproveitou a linha de Schroeder e avaliou a relação entre a quantidade de Cd presente na atmosfera de várias cidades nos Estados Unidos e a mortalidade devido a problemas cardiovasculares. Encontrou uma correlação de 0,76 entre a quantidade de Cd na atmosfera e as mortes causadas por problemas cardiovasculares. Concluiu haver influência do Cd na hipertensão arterial, tendo recomendado novos estudos.

O fato do cádmio acumular-se nos rins poderia, segundo Kolonel [38], favorecer a ocorrência de câncer renal. Em seus estudos, verificou que pessoas que tinham contato com Cd no trabalho (soldadores, operários de fábrica de ligas metálicas, etc) e fumavam (o fumo contém Cd) apresentam incidência de câncer renal cerca de 4 vezes maior do que pessoas não expostas a tais contatos.

Um interessante estudo foi publicado por Kido e vários colaboradores japoneses [39], que estudaram habitantes que viveram em regiões cujos arrozais possuíam contaminação por Cd. Através da análise da presença de microglobulina  $\beta$ -2, glucose e nível de aminoácidos na urina, investigaram a irreversibilidade da disfunção renal observada quando a exposição ao Cd foi interrompida após um período de 5 anos. Verificaram que mesmo sem a exposição ao Cd, a disfunção renal permanecia, evidenciando que a contaminação não foi revertida após o período considerado. Ressaltou, entretanto, que existem controvérsias quando a contaminação em ambiente de trabalho, havendo resultados que indicam ser tal contaminação reversível e também irreversível.

Em continuidade ao trabalho desenvolvida por Kido, Nogawa et al [40] procuraram avaliar qual o limite de Cd retido no organismo que ocasionaria problemas de saúde. Trabalharam com os mesmos habitantes da referência 39, contaminados por consumo de arroz contendo Cd e outros não expostos a esta contaminação. Concluíram que a retenção de até 2000mg de Cd não provoca danos à saúde humana, principalmente relacionados à disfunção renal.

Kazantzis [41] estudou a mortalidade entre trabalhadores expostos ao Cd, seja através de partículas contendo Cd ou fumos de óxido de Cd, gerados quando o

mesmo é aquecido ao ar. Entre os vários resultados, conclui que a exposição ao Cd acarreta uma mortalidade mais acentuada por bronquite, além de risco em provocar câncer do pulmão. Não observou, entretanto, evidências que relacionassem o Cd como causador de hipertensão, câncer na próstata, disfunção renal ou problemas cerebrovasculares, doenças frequentemente mencionadas como potenciais para trabalhadores expostos ao Cd.

A mortalidade de trabalhadores expostos ao Cd foi também pesquisado por Thun et al [42], mais especificamente num grupo de trabalhadores de uma firma que utilizava óxido de Cd na forma de pós nos seus produtos. Observaram que ocorria uma incidência elevada de mortalidade devido ao câncer no pulmão, quando os trabalhadores foram expostos por vários anos ao Cd. Da mesma forma que Kazantzis, não foi constatado elevada mortalidade devido ao câncer na próstata.

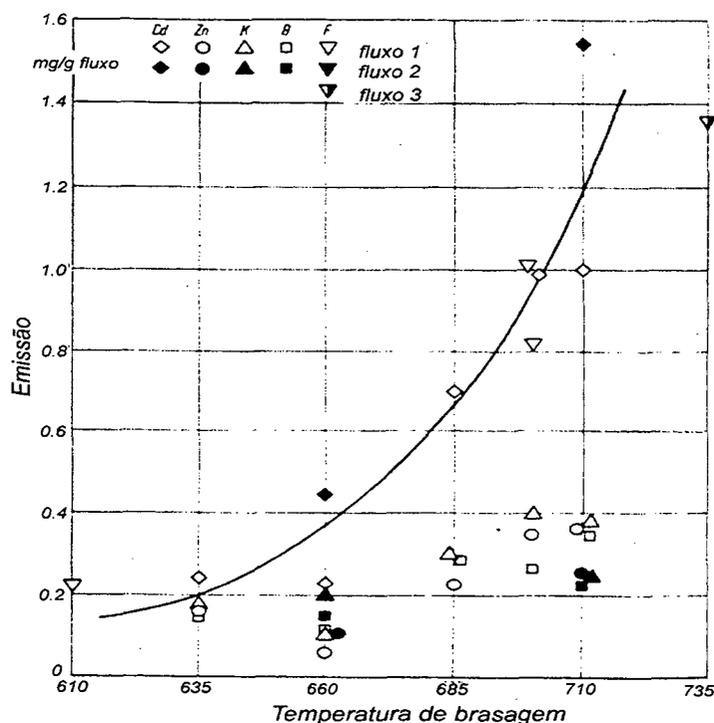
Um relato feito por Anthony et al [43] descreveu o caso de um soldador, que teve uma breve exposição aos fumos gerados na brasagem com ligas contendo Cd e Zn. O referido soldador trabalhava na soldagem de peças de latão de camas, tendo trabalhado cerca de dois dias, quando então passou a apresentar tosse, dores no peito e calafrios. No quarto dia foi internado na emergência, tendo-se constatado que o paciente teve um edema pulmonar e uma redução da capacidade pulmonar. Análise da urina indicaram elevada presença de Zn e Cd, que diminuíram com o passar o tempo. Após uma semana o edema tinha desaparecido, tendo-se restaurado boa parte da capacidade pulmonar. Foram, entretanto, constatados sequelas que persistiram até 2 anos após ocorrido o fato mencionado.

O problema com as ligas contendo Cd e Zn decorre da formação de vapores destes elementos durante o ciclo de aquecimento na brasagem. Tais elementos possuem elevada pressão de vapor em relação aos demais componentes, sendo que após a fusão do metal de adição, passam a volatilizar exponeamente na pressão atmosférica. Do ponto de vista de segurança do trabalho, sabendo-se que os vapores metálicos são inevitáveis, foram definidos índices máximos toleráveis de concentração de Cd no ambiente de trabalho. Até 1978, os alemães haviam definido com limite máximo (MAK - Maximale Arbeitsplatz Konzentration) o valor de 0,1 mg de Cd/m<sup>3</sup> de ar. Este valor foi, desde então, reduzido pela metade em consequência do efeito reconhecidamente danoso do Cd sobre a saúde humana.

A concentração de Cd num ambiente de trabalho de brasagem foi estimada por Mahler e Zimmermann [44], nos casos de aquecimento por chama e indutivo. Segundo estes pesquisadores, tal concentração depende dos seguintes fatores : a) composição química do metal de adição, principalmente da quantidade de Cd presente; b) temperatura de brasagem; c) tempo em que o metal de adição permanece fundido; d) consumo do metal de adição; e) tamanho e lay-out do local de trabalho; f) renovação do ar no local de trabalho. Com medidas realizadas e valores tomados de bibliografia, faz-se uma estimativa de nível de concentração provável num hipotético posto de brasagem. Ao analisar a estimativa realizada, verifica-se que, no local de trabalho, a concentração de Cd pode estar acima da recomendada, dependendo evidentemente dos fatores acima mencionados.

Realizando um trabalho quantitativo, Lugescheider e Dietrich [45] fizeram uma avaliação da emissão de metais durante a brasagem de peças de cobre por indução, realizados com metais adição contendo ou não Cd e com utilização de fluxo mineral. O material emitido da junta brasada continha metais e componentes do fluxo, que foram coletados por filtros adequados, e posteriormente analisados por diferentes técnicas. As partículas emitidas tinham tamanhos variando entre 1 a 20 $\mu$ m, com elevada concentração de partículas na casa de 5 $\mu$ m, tendo-se verificado que os principais elementos emitidos foram Cd e Zn do metal de adição e F, B e K do fluxo mineral. As quantidades de cada elemento emitido dependeram do tipo de metal de adição e foram fortemente afetadas pela temperatura de brasagem. Para o metal de adição DIN LAg40Cd (40%Ag-19%Cu-20%Cd-21%Zn) as quantidades emitidas em função da temperatura de brasagem podem ser vistas na figura 22.

Observa-se claramente que o Cd é o elemento que mais é emitido, sendo que a quantidade emitida aumenta significativamente com o aumento da temperatura de brasagem. O tempo de brasagem afetou a quantidade emitida, sendo que acima de 10 segundos não foram constatadas grandes acréscimos. Verificou-se ainda que a quantidade de fluxo utilizado influenciou nos resultados. Surpreendentemente quanto menor a quantidade de fluxo utilizado, menor a emissão verificada, derrubando assim a idéia que grande quantidade de fluxo minimizaria a formação de fumos. Os fluxos fornecidos por diferentes fabricantes também alteraram a emissão de fumos, de forma que houve uma variação de até 200% na quantidade emitida de um fluxo para outro.

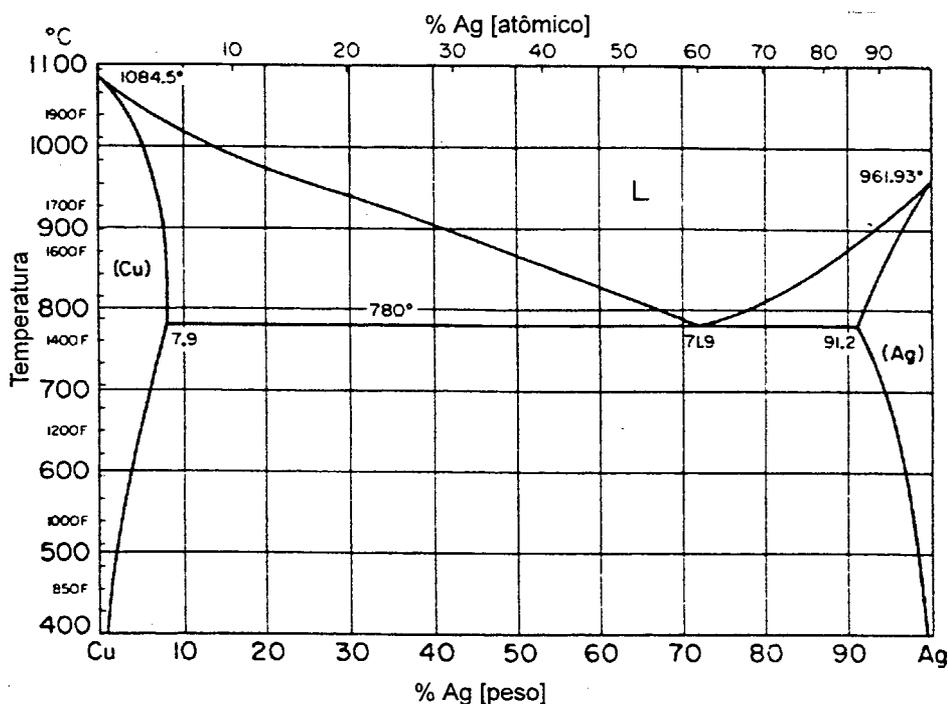


**Figura 22** : Emissão de fumos na brasagem de cobre utilizando metal de adição DIN LAg40Cd, com diferentes fluxos e aquecimento indutivo, em função da temperatura de brasagem [45].

Outros resultados interessantes indicaram que elementos como Cu, Ag e Sn são emitidos em níveis muito baixos, favorecendo ligas contendo estes elementos. Fica claro, entretanto, que as ligas contendo Cd são potencialmente perigosas, uma vez que o nível de emissão verificado pode variar significativamente com o aumento da temperatura de brasagem. Assim, na prática, não seria recomendado o uso contínuo destas ligas na brasagem manual em linhas de produção, onde o soldador trabalha várias horas muito próximo ao local de geração dos fumos mencionados.

Existem diversas alternativas para a substituição de metais de adição contendo Cd. Uma primeira possibilidade são as ligas binárias do sistema Ag-Cu, cujo diagrama de fases é mostrado na figura 23. Neste sistema tem-se a presença de uma liga eutética de composição 72%Ag-28%Cu, com temperatura de fusão de 780°C. Não existe a presença de fases intermetálicas, o que em tese, favoreceria o uso de ligas com composições diferentes da eutética. Ocorre, entretanto, que tais ligas apresentam uma  $T_{\text{liquidus}}$  maior, o que exige um aumento da temperatura de

brasagem. Isto pode ser desinteressante, uma vez que existem ligas que contêm outros elementos e menores teores de Ag (comparando com a liga eutética) e que apresentam menores temperaturas de fusão.

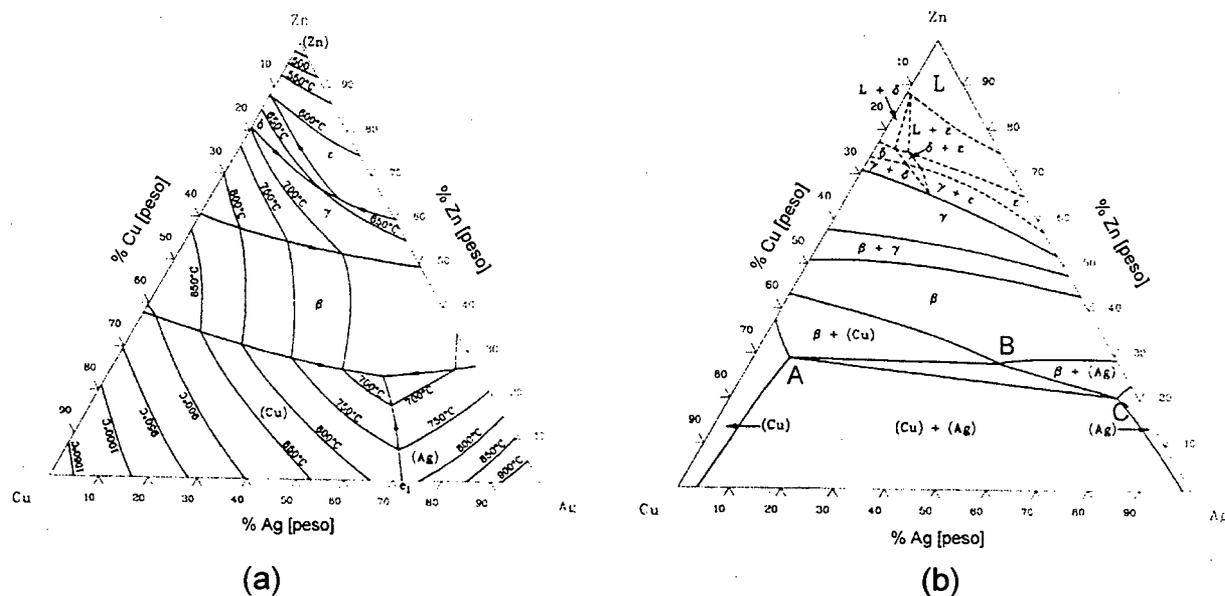


**Figura 23:** Diagrama de fase Ag-Cu [46]

As ligas Ag-Cu apresentam, entretanto a grande vantagem de não apresentar elementos que se volatilizem facilmente, o que possibilita sua utilização até mesmo em alto vácuo. A grande desvantagem é o elevado custo, decorrente da grande quantidade de Ag contida nestas ligas.

Opções às ligas contendo Cd tem sido, até hoje, alvo de vários trabalhos. Timmins [47] indicou algumas alternativas, que baseiam-se no sistema ternário Ag-Cu-Zn, cujo diagrama de fases é mostrado na figura 24, indicando a superfície liquidus e um corte isotérmico a 600°C [48]. Existe a presença de um eutético, de composição 56%Ag-20%Cu-24%Zn, com temperatura de fusão de 677°C. A 600°C grande parte das ligas já está no estado sólido, sendo portanto adequadas para a brasagem de vários materiais. Os metais de adição comerciais desta família de ligas possuem composições ao redor da liga eutética, normalmente com teores menores de Ag e maiores de cobre, estando contidos dentro do triângulo ABC indicado na figura 24b. Dentro deste triângulo é evitada a formação de fases frágeis, que

dificultam a conformabilidade e fragilizam as ligas. As temperaturas de brasagem são superiores às ligas contendo Cd, em no mínimo cerca de 90°C, entretanto as propriedades mecânicas são praticamente as mesmas [47, 49].



**Figura 24 :** Diagrama de fases ternário Ag-Cu-Zn.  
(a) Projeção da superfície liquidus; b) Isotherma a 600°C [48].

A adição de Sn ao sistema ternário Ag-Cu-Zn gera novas ligas, que possuem a característica de serem mais resistentes à corrosão. Várias destas ligas podem ser utilizadas na substituição às ligas contendo Cd. As propriedades mecânicas são ligeiramente melhores, entretanto requerem temperaturas de brasagem cerca de, no mínimo, 50°C maior. Quando comparadas às ligas ternárias Ag-Cu-Zn, apresentam menores temperaturas de brasagem, além de melhor fluidez, decorrente da adição de até 5% de estanho em peso. Adições de outros elementos como Ni e Mn favoreceriam a capacidade de preencher folgas maiores, além de melhorar a molhabilidade [47].

Com resultados semelhantes ao de Timmins, Rupert [49] indica como principais substitutos às ligas contendo Cd, metais de adição das famílias Ag-Cu-Zn e Ag-Cu-Zn-Sn. Aponta como diferença básica entre estas ligas, o fato da família

Ag-Cu-Zn-Sn requerer menor temperatura de brasagem, sendo entretanto mais frágeis, principalmente à quente.

Alguns estudos buscaram obter metais de adição que substituíssem totalmente as ligas contendo não somente o Cd, mas também a Ag, devido ao elevado custo deste nobre metal. Mottram et al [50] pesquisaram ligas contendo Cu, P e Sn para a brasagem entre cobre e aço baixo carbono e entre cobre e aço inoxidável. As ligas testadas apresentavam 87,3%Cu-7,1%P-5,6%Sn e 86,7%Cu-6,3%P-7,0%Sn, sendo entretanto fabricadas na forma de pastas, uma vez que não são conformáveis mecanicamente. Tais pastas contêm ainda fluxo e ligantes, que deixam resíduos após a brasagem. Os resultados obtidos mostram que a aplicabilidade destas ligas não é satisfatória para a união aço carbono-cobre, devido a formação de fase frágeis na forma de filmes contínuos na interface metal de adição-aço carbono, de composição  $Fe_2P$ . Tal fase é um composto intermetálico  $\epsilon$ , cuja ocorrência é prevista pelo diagrama de fases Fe-P mostrado na figura 25.

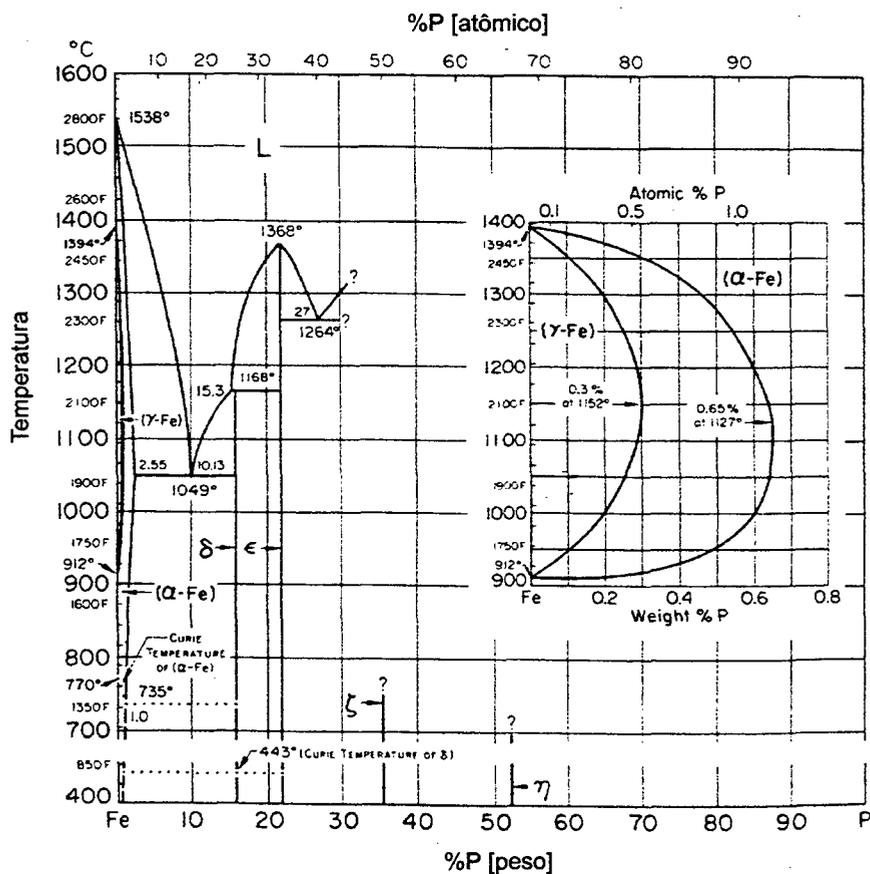
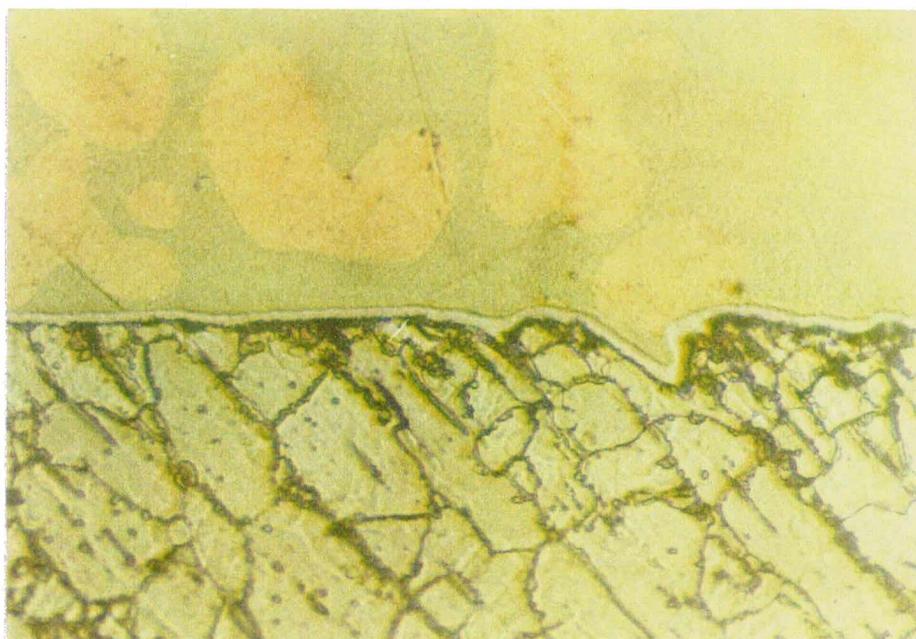


Figura 25 : Diagrama de fases Fe-P [46]

A fragilização observada por Mottram et al foi também constatada por Okimoto et al [16], na brasagem entre aço carbono e cobre e entre aço carbono revestido com  $3\mu\text{m}$  de cobre e cobre, tendo-se utilizado um metal de adição contendo 80%Cu-15%Ag-5%P. A formação do filme fragilizante foi constatada em ambos os casos, com espessuras que variavam entre 1,5 a  $2,5\mu\text{m}$ . Na figura 26 é mostrada uma metalografia da junta brasada entre cobre e aço carbono, onde é observado o filme formado na interface metal de adição/aço carbono. A fragilização da junta brasada foi confirmada por testes de dobramento, que indicavam fratura frágil na interface metal de adição/aço carbono.



**Figura 26 :** Filme fragilizante observado na interface metal de adição contendo P - aço carbono [51].

Chatterjee e Mingxi [51] investigaram ligas baseadas no sistema Cu-Sn, com adições de P, Mn, Ni e Bi, buscando desenvolver novos metais de adição aplicáveis na brasagem de cobre e aço carbono. Os resultados indicaram que as ligas Cu-Sn-P e Cu-Sn-P-Ni servem para a brasagem de cobre, sendo inadequadas para o aço carbono, devido a fragilização da junta brasada. As ligas contendo Cu/15-40%Sn/5-15%Mn mostraram-se satisfatórias para a brasagem de cobre e aço carbono, com temperatura de brasagem na faixa de  $750-850^{\circ}\text{C}$ , podendo substituir as ligas Ag-Cu-Zn-Cd, com a vantagem de serem mais baratas e não tóxicas. Possuem, entretanto,

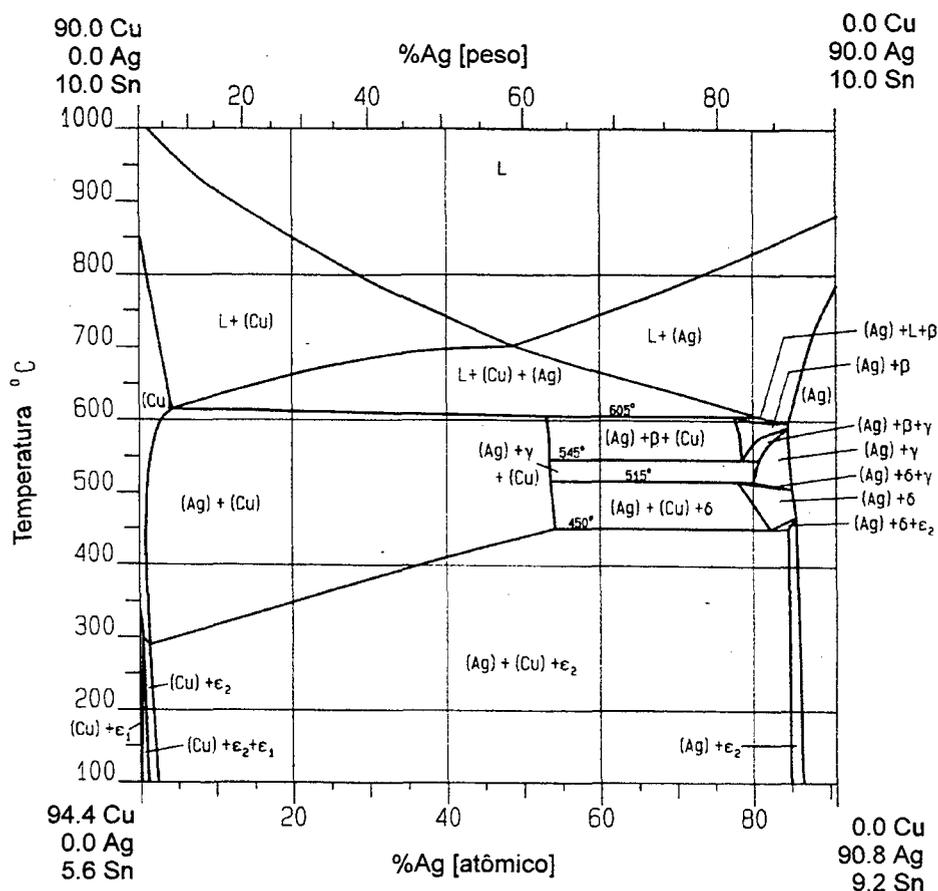
duas desvantagens. A primeira refere-se à maior temperatura de brasagem requerida. A segunda é o fato destas ligas serem fabricadas na forma de pastas, devido a impossibilidade de sua conformação mecânica. Tais pastas normalmente contêm fluxo e ligantes, não sendo portanto adequados para a brasagem sem fluxo. Além disso, estas ligas foram desenvolvidas experimentalmente em escala de laboratório, não sendo comercialmente disponíveis.

Refinando o trabalho anterior, Chatterjee et al [52] aprofundaram os estudos nas ligas Cu-Mn-Sn, procurando estabelecer as ligas mais apropriadas para a união entre cobre e aço carbono. Trabalhando com pastas contendo fluxo, concluíram que ligas contendo Cu/3-15%Mn/15-20%Sn são adequadas para tal brasagem, na faixa de 750-800°C, quando é minimizada a formação de compostos intermetálicos na interface metal de adição / material base.

Em estudos recentes, Weise [53] desenvolveu novas ligas, baseadas no sistema Ag-Cu-Ga, na tentativa de obter ligas com temperaturas de brasagem próximas do metal de adição DIN LAg40Cd ( $T_{\text{liquidus}}$  de 630°C). Com adições de Zn ao sistema ternário mencionado, obteve ligas contendo de 56 a 62%Ag, com características semelhantes à liga DIN LAg40Cd, tanto quanto a temperatura de brasagem e propriedades mecânicas. Esta alternativa parece, entretanto, pouco interessante, uma vez que a quantidade de Ag necessária é bastante elevada.

Dentro das ligas da família Ag-Cu-Sn, existe uma liga de composição 60%Ag-30%Cu-10%Sn que é relativamente utilizada, podendo-se aplicá-la na brasagem entre cobre e aço carbono. Sendo isenta de elementos de alta pressão de vapor, é possível aplicá-la tanto em atmosferas de brasagem e sob vácuo. A figura 27 mostra o diagrama pseudo-binário Ag-Cu, onde o percentual de Sn permanece constante e igual a 10% em peso [54]. Observa-se que a liga mencionada possui uma  $T_{\text{liquidus}}$  próxima de 718°C, sendo a  $T_{\text{solidus}}$  próxima de 605°C.

A liga 60%Ag-30%Cu-10%Sn foi aplicada por Müller [55], na brasagem entre cobre e aço carbono, realizada sob atmosfera de hidrogênio puro. Verificou que tal liga poderia substituir a liga eutética DIN LAg72 (72%Ag-28%Cu,  $T_{\text{fusão}}$  de 780°C), apresentando como vantagens o menor preço e uma temperatura de brasagem cerca de 80°C inferior. Comparativamente às ligas das famílias Ag-Cu-Zn e Ag-Cu-Zn-Cd, constatou que tal liga apresenta tensão de cisalhamento inferior a estas.



**Figura 27** : Diagrama pseudo-binário Ag-Cu, com percentual de Sn constante de 10% em peso [54].

Os metais de adição contendo Cu-P-Ag são muito utilizadas na brasagem de cobre e algumas de suas ligas, uma vez que são autofluxantes para estes materiais, dispensando portanto o uso de fluxo [17, 30]. Estes metais de adição baseiam-se no sistema binário Cu-P, cujo diagrama de fases pode ser visto na figura 28. A adição de fósforo ao cobre acarreta a formação de ligas com  $T_{\text{liquidus}}$  muito inferior à temperatura de fusão do cobre puro, e fluidez sensivelmente maior.

Na composição 91,7%Cu-8,3%P, observa-se a presença de um eutético, com temperatura de fusão de 714°C. Este eutético é composto de uma fase intermetálica  $\text{Cu}_3\text{P}$  e uma fase  $\alpha$ , sendo caracterizado pela sua baixa ductilidade, o que dificulta sua conformação tanto a quente como a frio. Ligas com até 7,25%P são mais facilmente conformáveis, além de apresentarem ductilidade sensivelmente maior. A adição de Ag ao sistema Cu-P ajuda a reduzir ainda mais a  $T_{\text{liquidus}}$  destas ligas, acarretando entretanto um ligeiro aumento da fragilidade [56, 57].

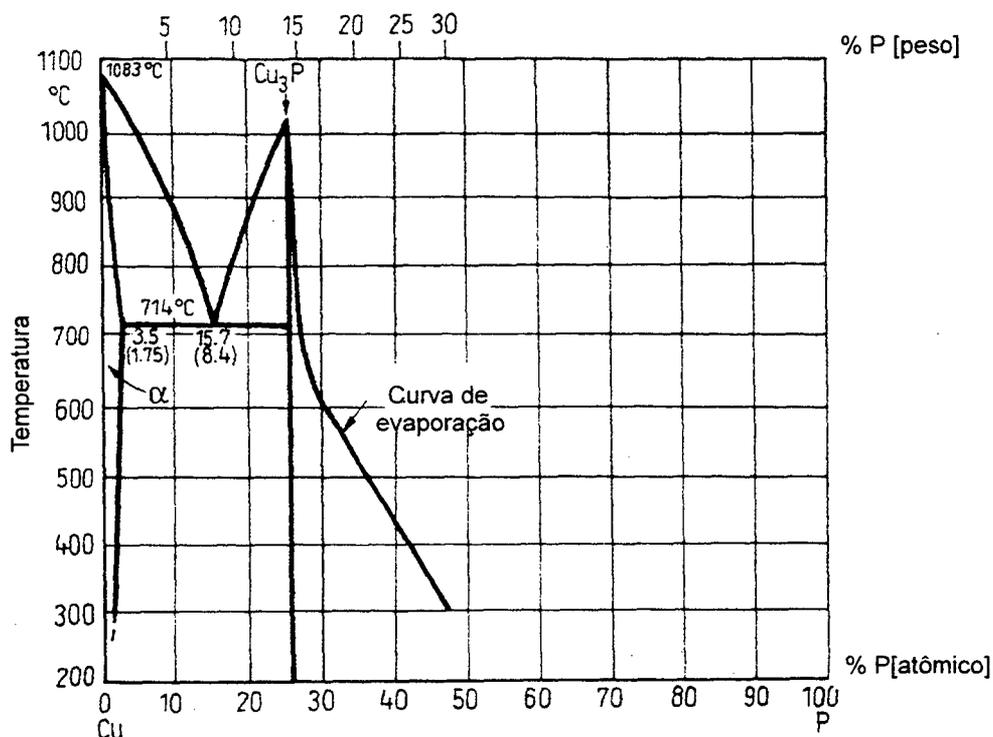


Figura 28 : Diagrama de fase Cu-P [58].

Infelizmente as ligas contendo P não são indicadas para a brasagem de ligas ferrosas ou ligas contendo elevado teor de Ni. Tal recomendação deve-se ao fato do P reagir com o Fe e o Ni, formando compostos de alta dureza, acarretando a fragilidade das juntas brasadas [16, 50, 56].

As ligas contendo Cu e Zn caracterizam-se por requerer temperaturas de brasagem muito acima das ligas contendo Ag, geralmente acima de 900°C. Sabe-se que o Zn tende a volatilizar devido a sua elevada pressão de vapor. A utilização destas ligas é recomendada na brasagem com fluxo, onde este atua como uma barreira a formação de vapores. Caso a brasagem seja efetuada por chama, recomenda-se que a mesma seja ligeiramente oxidante, o que reduz significativamente a formação de vapores. Entretanto, na brasagem sem fluxo sob atmosfera protetoras, ocorre um desprendimento muito acentuado de Zn, o que é um procedimento não recomendado. Não são aplicáveis, portanto, na brasagem sob vácuo. Poderiam ser aplicadas sob atmosfera de brasagem, sabendo-se de antemão que o desprendimento de Zn ocorrerá, devendo-se prever as eventuais consequências.



A liga 94%Cu-6%Sn é amplamente utilizada na brasagem de aços carbono, com temperatura de brasagem na faixa de 1060-1080°C, sob atmosfera protetora. Tais temperaturas de brasagem são muito elevadas para a brasagem do cobre, não sendo entretanto proibitivas. As alternativas para a brasagem aço carbono-cobre passariam por ligas Cu-Sn contendo maiores quantidades de Sn, a partir de 8%Sn, quando poderia-se brasar em temperaturas próximas a 1000°C. Um inconveniente destas ligas seria o fato de apresentarem um intervalo de solidificação elevado, de cerca de 200°C, o que poderia acarretar a liquação e tendência à formação de trincas durante o resfriamento pós-brasagem.

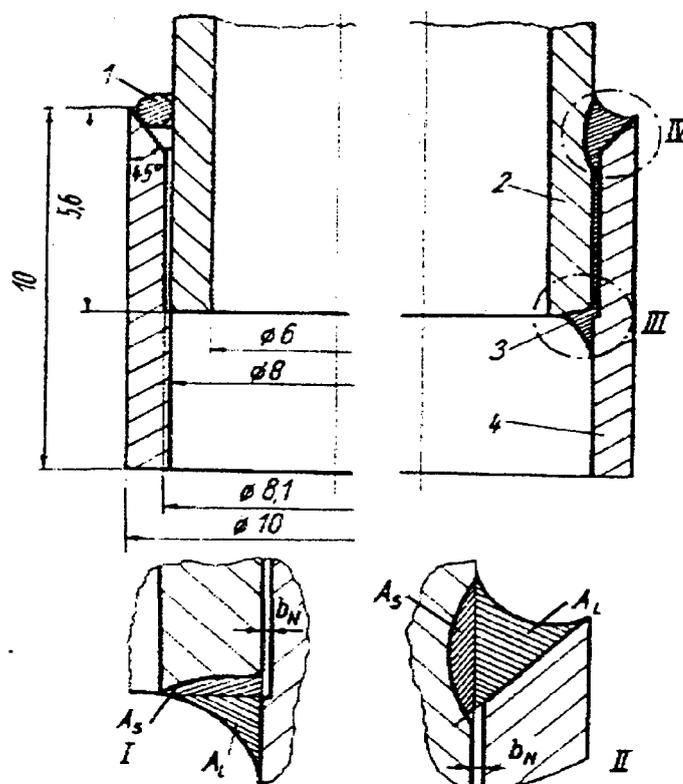
Um estudo voltado para a brasagem de aço carbono utilizando ligas Cu-Sn foi efetuado por Demmler e Witke [59]. Foram estudadas ligas contendo de 3 a 20%Sn, restante cobre, na brasagem do aço DIN St37 sob atmosfera protetora contendo N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Medindo as propriedades mecânicas por meio de ensaios de tração, constataram que quanto maior o percentual de Sn presente na liga, menor era sua resistência mecânica e maior a fragilidade. Estes resultados seriam decorrência do presença da fase  $\delta$ , que foi observada em ligas a partir de 6% de Sn, acentuando-se na medida em que aumenta o teor de Sn. Observaram que a liga contendo 6%Sn apresentou as melhores propriedades mecânicas, além de menor quantidade de falhas na junta brasada. Ligas contendo 12 e 20%Sn mostraram-se frágeis, rompendo sem qualquer deformação plástica, apresentando ainda baixa resistência mecânica. A folga utilizada também influenciou nas propriedades obtidas, tendo-se concluído como folga mais favorável 0,05mm.

As elevadas temperaturas de brasagem, além dos possíveis riscos considerados não indicam que as ligas Cu-Sn sejam recomendadas para a união entre aço carbono e cobre, apesar de constituírem uma alternativa. Baseado em tais considerações, as ligas Cu-Sn não foram selecionadas para serem utilizadas no presente trabalho.

## 2.5 - Os estudos realizados na brasagem entre aço carbono e cobre

Os trabalhos envolvendo a união aço carbono - cobre até aqui comentados buscaram desenvolver ligas alternativas, que substituíssem o papel exercido pelo Cd e pela Ag, pelas razões já expostas. Estudos mais específicos foram realizados buscando desenvolver tecnologia para a produção de componentes utilizados na indústria de refrigeração. Neste segmento industrial, a configuração mais utilizada envolve, geralmente, componentes de formato tubular, onde um tubo de cobre é brasado a um suporte de aço carbono.

Wittke e Bleul [60] estudaram a união por brasagem entre componentes tubulares de aço carbono e cobre, conforme desenho mostrado na figura 30. A brasagem foi efetuada sob atmosfera de hidrogênio puro seco, com o metal de adição DIN LAg72 (liga eutética 72%Ag-28%Cu), nas temperaturas de 807, 858 e 908°C, com tempos variados. As principais características pesquisadas foram a erosão provocada pelo metal de adição sobre o cobre e a presença de falhas nas juntas brasadas.



1. Metal de adição; 2. Tubo de cobre; 3. Chanfro inferior; 4. Tubo de aço carbono

**Figura 30** : Desenho da junta brasada utilizada e detalhe da região de erosão [60].

A erosão provocada pelo metal de adição foi avaliada através da diluição do cobre no metal de solda  $K_s$ , que pode ser calculada pela seguinte expressão :

$$K_s = A_s / (A_s + A_i) \dots\dots\dots [27]$$

Sendo :

$A_s$  : área erodida do tubo de cobre

$A_i$  : área ocupada pelo metal de adição na região do chanfro

Os valores de  $A_s$  e  $A_i$  foram determinados através de medições de área em macrografias, com auxílio de planímetros. Obteve-se desta forma o valor de  $K_s$ .

A diluição do cobre no metal de adição é esperada, sendo que a quantidade de cobre a entrar em solução pode ser prevista pelo uso do diagrama de equilíbrio Ag-Cu. Uma vez que a liga eutética se encontra superaquecida em relação a sua temperatura de fusão, existe a tendência do cobre entrar em solução, buscando atingir a linha liquidus na temperatura de brasagem, conforme mostrado na figura 31. O valor teórico de  $K_s$  pode portanto ser calculado para cada temperatura, através da seguinte expressão :

$$K_s = (C_{LG} - C_L) / (C_{GW} - C_L) \dots\dots\dots [28]$$

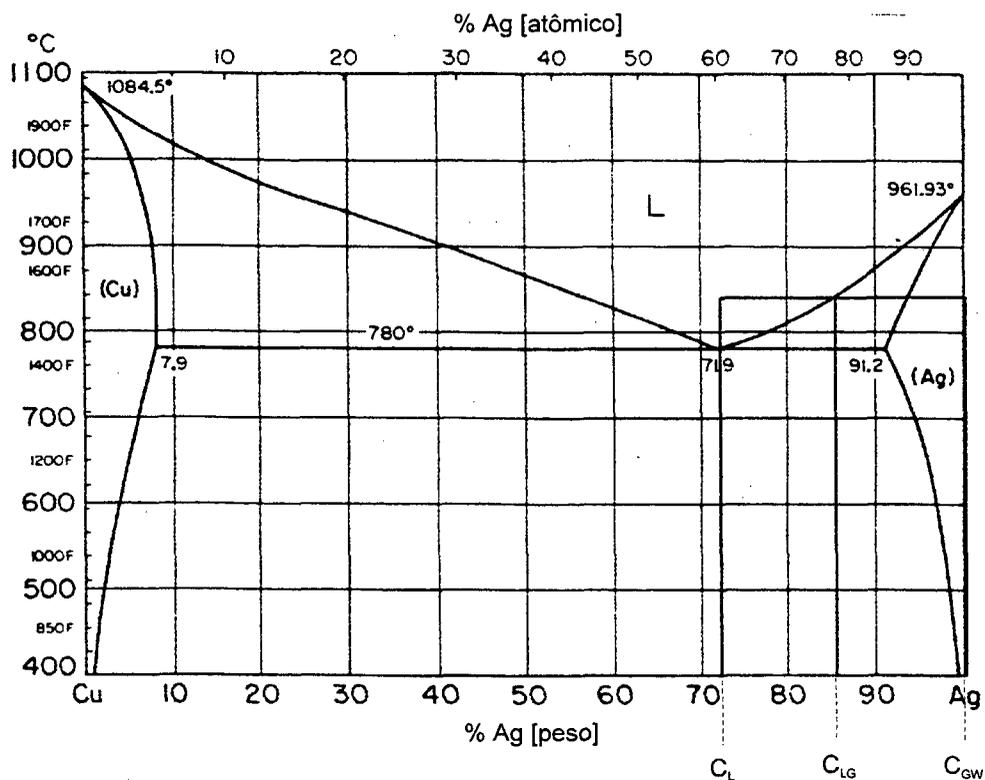
Sendo :

$C_L$  : percentual de cobre presente na liga eutética

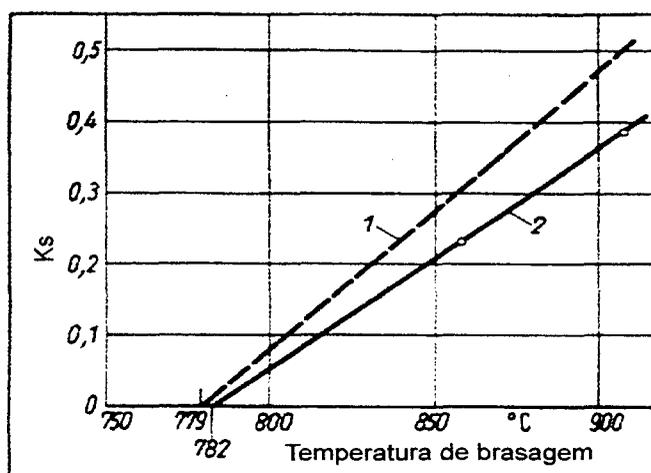
$C_{LG}$  : percentual de cobre presente após atingir a linha liquidus na  $T_{brasagem}$

$C_{GW}$  : percentual de cobre no cobre puro, evidentemente 100%

Quanto maior a temperatura de brasagem, maior será  $K_s$ , uma vez que a solubilização do cobre prevista aumenta. Comparando-se os valores de  $K_s$  medido e teórico, observou-se que a erosão resultante foi menor que a esperada, conforme mostrado na figura 32. Os tempos de brasagem utilizados, entre 0,5 a 30 minutos, pouco afetaram o valor de  $K_s$  medido. Observou-se ainda que quanto menor a folga, maior o valor de  $K_s$  medido.

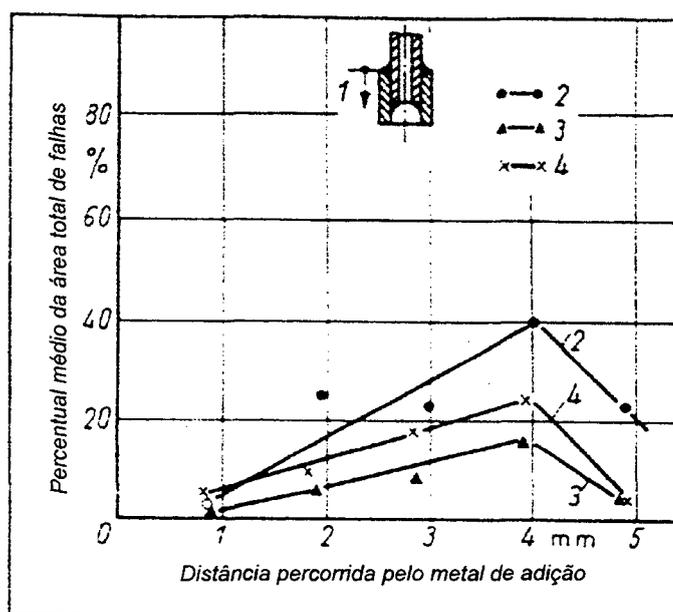


**Figura 31 :** Diagrama de fases Ag-Cu mostrando a erosão provocada pelo superaquecimento da liga eutética sobre o cobre.



**Figura 32 :** Valores de  $K_s$  (1) previsto, e (2) medido para o sistema Ag-Cu [60].

A incidência de falhas nas juntas brasadas mostrou dependência da  $T_{\text{brasagem}}$ , conforme indicado na figura 33. Os melhores resultados ocorreram na brasagem a 858°C, tendo-se constatado que as falhas ocorrem com maior frequência na parte final do caminho percorrido pelo metal de adição.

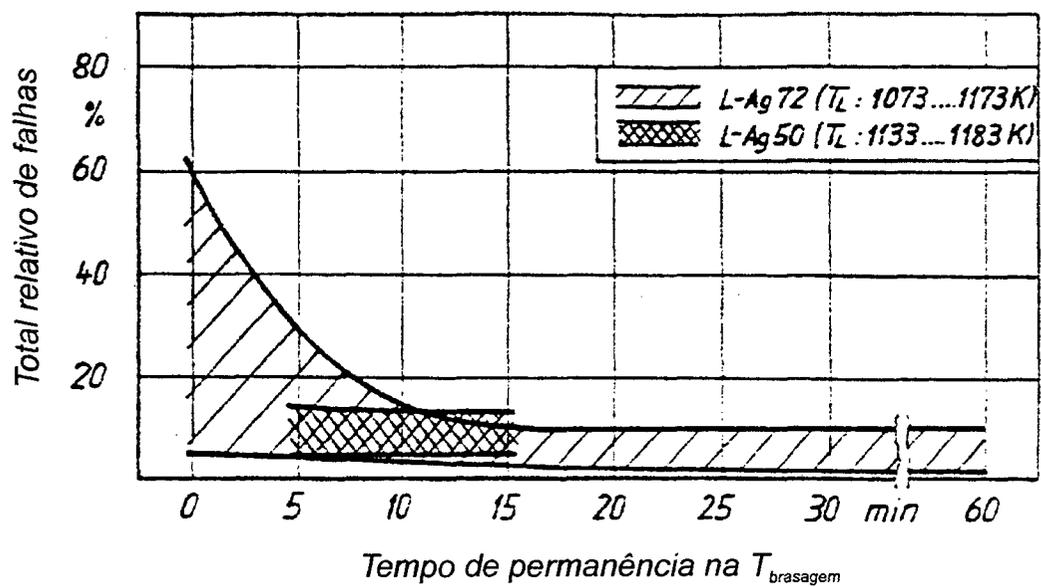


- 1) Direção de enchimento do metal de adição
- 2) Temperatura de brasagem =  $808 \pm 7^\circ\text{C}$
- 3) Temperatura de brasagem =  $858 \pm 3^\circ\text{C}$
- 4) Temperatura de brasagem =  $908 \pm 4^\circ\text{C}$

**Figura 33** : Falhas observadas nas juntas brasadas aço carbono - cobre, em função da  $T_{\text{brasagem}}$  e da distância percorrida pelo metal de adição [60].

Buscando alternativas para a liga eutética, Bleul [61] e Wittke e Bleul [62] estudaram a aplicação das ligas DIN LAg50 (50%Ag-50%Cu), DIN LAg60Sn10 (60%Ag-30%Cu-10%Sn) e DIN LAg10Sn15 (10%Ag-75%Cu-15%Sn) na brasagem entre cobre e aço carbono. Observaram que a erosão do cobre por estes metais de adição também ocorre, em grau igual ou ligeiramente menor, sendo diretamente proporcional à temperatura de brasagem. Constataram o mesmo resultado quanto ao tempo de brasagem, que não afetou o valor de  $K_s$  medido.

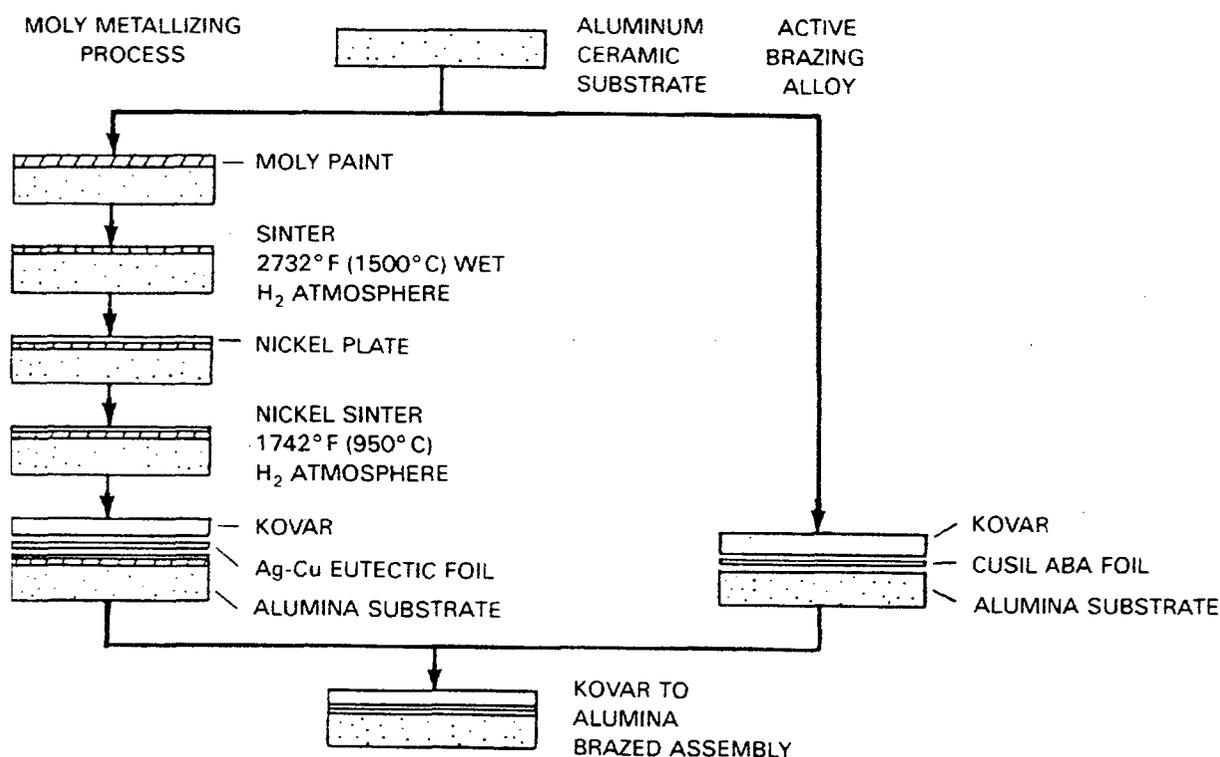
A liga DIN LAg10Sn15 apresentou propriedades mecânicas consideradas insatisfatórias, o que não recomendaria a utilização desta liga para a brasagem executada. As demais ligas foram consideradas satisfatórias. Em relação às falhas na junta brasada, compararam o comportamento da liga eutética e da liga DIN LAg50. A figura 34 mostra o nível de falhas levantados para estes metais de adição, em função do tempo de brasagem. Constataram que o tempo de brasagem afeta o nível de falhas para a liga eutética, quando este é menor que 10 minutos, enquanto que a liga DIN LAg50 não mostrou tal dependência. Em ambos os casos o nível de falhas manteve-se sempre abaixo de 20%.



**Figura 34:** Percentual de Falhas em função do tempo de brasagem para a liga eutética DIN LAg72 e para a liga DIN LAg50 [62].

## 2.6 - Brasagem utilizando revestimentos metálicos

A aplicação de revestimentos ou lâminas metálicas na brasagem visa facilitar ou viabilizar a união entre os materiais, sendo portanto utilizado quando necessário. Um exemplo clássico é a brasagem de materiais que apresentam baixa molhabilidade por diferentes metais de adição, como os materiais cerâmicos. Para materiais cerâmicos como a alumina, existem duas técnicas para efetuar sua brasagem com a liga Kovar, conforme mostrado na figura 35. Em uma delas, faz-se necessário a aplicação de dois revestimentos, possibilitando assim a utilização de metais de adição convencionais na brasagem. Esta técnica tem sido, entretanto, substituída pela brasagem com os chamados metais de adição ativos, contendo necessariamente Ti, que reage com o óxido de alumínio e permite a ocorrência de molhabilidade.



**Figura 35 :** Comparativo da brasagem entre alumina e a liga Kovar utilizando revestimentos metálicos e metais ativos [63].

O exemplo supracitado é apenas um dentre centenas, pois os revestimentos são utilizados com distintas finalidades e os mecanismos que levam a união entre os materiais são também diferenciados. Em linhas gerais, os revestimentos metálicos

atuam de 3 formas distintas : 1) revestimento tipo barreira; 2) revestimento tipo reativo; 3) revestimento tipo dissolução-solidificação [64].

O revestimento tipo barreira forma sobre o substrato uma barreira física, que evita ou diminui o contato entre este e o metal de adição. Tal procedimento permite a brasagem nos seguintes casos : 1) brasagem de materiais que apresentam baixa molhabilidade por metais de adição convencionais, como por exemplo os materiais cerâmicos. Às vezes são utilizados mais que um revestimento, como no caso da brasagem da cerâmica alumina mostrada na figura 35; 2) quando o metal de adição fragiliza o metal base, como por exemplo a brasagem de ligas ferrosas com metais de adição contendo fósforo. O fósforo forma com o ferro fases do tipo  $Fe_2P$  e  $Fe_3P$ , que são extremamente frágeis [50, 51]. Neste caso um revestimento de Ni atuaria no sentido de diminuir a difusão do P, evitando assim a fragilização da liga ferrosa.

Os revestimentos reativos caracterizam-se por reagirem com o substrato, formando com este uma camada ou zona de reação, resultando na união. A resistência da junta brasada dependerá da natureza da zona de reação e de sua espessura. Um exemplo deste tipo de revestimento é a utilização de ligas contendo Ti para revestimento de materiais cerâmicos, muito semelhante ao caso da brasagem com metal ativo. O Ti reage com a alumina formando óxidos complexos e compostos intermetálicos com o Al, confirmando sua característica reativa [65].

Para o caso dos materiais cerâmicos, podem ainda ser utilizados dois revestimentos mistos, sendo o primeiro reativo e o segundo tipo barreira. Tal metodologia foi utilizada por Steffens et al [66] na brasagem entre as cerâmicas  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  e SiC com os aços X5NiCo29 18(1.3981) e X5NiCo18 9 (1.4301). O revestimento reativo era de Ti e o revestimento tipo barreira utilizado foi Ni, o que possibilitou a brasagem com a liga eutética LAg72.

A união entre materiais cerâmicos e metálicos muitas vezes é comprometida pela possibilidade de trincamento da cerâmica, ocasionado pelas tensões que surgem na interface no resfriamento pós-brasagem, decorrentes da diferença do coeficiente de dilatação térmica. A utilização de revestimentos intermediários podem ajudar a contornar tal problema, de modo a distribuir melhor as tensões mencionadas. Tal possibilidade foi explorada por Foley e Andrews [67] que demonstraram ser viável a brasagem de cerâmicas do tipo  $Si_3N_4$  e SiC com

diferentes metais (aços inoxidáveis, superligas, etc) através da utilização de revestimentos intermediários tais como Cu, Ni, Mo, Nb, Cu-Mo e Mo-Cu.

Os revestimentos do tipo dissolução-solidificação, contrariamente aos revestimentos tipo barreira, caracterizam-se por dissolver parte do substrato. São portanto considerados ativos, uma vez que compõem o próprio metal de adição, além de influenciar na sua espessura. Um exemplo tradicional da aplicação deste tipo de revestimento é a técnica de união conhecida como TLP (transient liquid phase) bonding ou *união por fase líquida transiente*. Esta técnica foi inicialmente desenvolvida para a união de componentes aeronáuticos, fabricados normalmente em superligas [68]. Atualmente diversos trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando esta técnica, sendo em sua maioria aplicados à ligas nas base de Ni [26, 69, 70].

Estudos tem sido realizados buscando modelar matematicamente as várias etapas da união por fase líquida transiente, a fim de estabelecer a cinética do processo. Infelizmente alguns destes trabalhos não foram publicados, tendo apenas sido mencionados por outros autores. Os trabalho de Lesoult [71] e Sekerka [72] foi aproveitado por Tuah-Poku et al [73] para investigar a *união por fase líquida transiente* aplicada ao sanduíche Ag-Cu-Ag. Segundo estes autores, que utilizaram uma lâmina de cobre de 80 $\mu$ m entre 2 peças de Ag, foram constatadas uma série de etapas bem características. Este estudo foi realizado na temperatura de 820°C, onde observou-se que a primeira etapa é a dissolução da lâmina de cobre pelo contato com a Ag. Este comportamento é facilmente compreendido através do diagrama de fases Ag-Cu mostrado na figura 36. O contato Cu-Ag a 820°C promove a formação de uma fase líquida abaixo da temperatura de fusão dos referidos materiais.

Na figura 37 é mostrado um esquema da *união por fase líquida transiente* aplicada a um sistema eutético tradicional, caso em que enquadra-se o sanduíche Ag-Cu-Ag, onde a primeira etapa encerra-se na figura 37b. Constatou-se experimentalmente que a dissolução da lâmina de cobre ocorre em questão de segundos, podendo ser considerada instantânea. O processo que estaria ocorrendo nesta etapa pode ser descrito pela lei de Fick, no caso unidirecional. Esta afirmação baseia-se no fato da espessura da fase líquida formada ser bastante pequena, podendo-se desta forma desprezar os efeitos da convecção.



A segunda etapa relatada foi a homogeneização da fase líquida formada, quando ocorrem simultaneamente a difusão no estado sólido e no estado líquido. Os átomos de cobre presentes na fase líquida formada difundem para a Ag, formando uma fase alfa cada vez mais rica em cobre, que se funde quando a sua concentração ultrapassa  $C^{L\alpha}$ , o que é controlado pela difusão no estado sólido. Ao mesmo tempo, a fase líquida formada buscará homogeneizar sua composição, o que é controlado pela difusão no estado líquido. Nesta etapa a fase líquida alcança a sua máxima espessura e uma composição homogênea  $C^{L\alpha}$ , conforme mostrado na figura 37c.

A terceira etapa descrita é a solidificação isotérmica, que ocorre quando átomos de cobre presentes na fase líquida de máxima espessura difundem para a Ag adjacente. O empobrecimento de cobre da fase líquida resulta na sua solidificação quando a mesma atingir a concentração  $C^{\alpha L}$ . Esta etapa é representada nas figuras 37d e 37e, sendo controlada unicamente pela difusão no estado sólido, razão pela qual demanda um tempo relativamente longo.

A quarta e última etapa descrita é a homogeneização da região de união, quando átomos de cobre difundem buscando equilibrar o gradiente de concentração resultante da etapa de solidificação isotérmica. Esta etapa será controlada pela difusão no estado sólido, o que requer um tempo relativamente longo. Na figura 37f é mostrado o final de tal etapa, onde o gradiente de concentração anteriormente existente é eliminado.

O modelo utilizado por Tuah-Poku et al [73] para avaliar o TLP bonding no sanduíche Ag-Cu-Ag foi desenvolvido originalmente por Lesoult [71] para sistemas eutéticos. O modelamento matemático foi subdividido nas etapas já descritas, expressas através das equações mostradas a seguir.

### **1a. Etapa : dissolução do interlayer**

A dissolução do interlayer obedece a segunda lei de Fick, expressa por :

$$\frac{\partial C^L}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C^L}{\partial y^2} \dots\dots\dots [29]$$

onde :

$C^L$  : concentração de B na fase líquida a partir da interface

$D_L$  : coeficiente de difusão na fase líquida formada [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$y$  : distância ao longo da região de ligação a partir da interface sólido-líquido [cm]

A equação [28] tem como solução geral :

$$C^L = E + F \cdot \text{erf} \left( y / \sqrt{4 \cdot D_L \cdot t} \right) \dots\dots\dots [30]$$

Sendo :

$E$  e  $F$  : constantes determinadas pelas condições de contorno

$t$  : tempo decorrido [s]

A equação [30] implica que o deslocamento da interface ocorre obedecendo a seguinte expressão :

$$y_1 = K_1 \sqrt{4 \cdot D_L \cdot t} \dots\dots\dots [31]$$

Sendo :

$K_1$  : constante que depende do sistema eutético considerado e da temperatura

Lesoult [72] determinou os valores de  $K_1$  numericamente, em função das relações  $(C^{\alpha L} - C^0)/(C^{\beta L} - C^{L\beta})$  e  $(C^{L\beta} - C^{\alpha L})/(C^{\beta L} - C^{L\beta})$ , tendo variado entre 0,13 a 1,08. As concentrações aqui mencionadas encontram-se indicadas na figura 37.

## **2a. Etapa : Homogeneização da fase líquida**

Esta etapa não foi modelada, devido a sua complexidade advinda da coexistência de processos de difusão no estado líquido e no sólido. Considerando que o processo seja controlado pela difusão, a lei de Fick seria aplicável utilizando-se um coeficiente de difusão efetivo -  $D_E$ , que situa-se entre  $D_S$  e  $D_S^\alpha$  (coeficiente de difusão na fase sólida  $\alpha$ ). Segundo Sekerka, uma aproximação razoável para  $D_E$  seria a média geométrica entre  $D_S$  e  $D_S^\alpha$ . No sistema Cu-Ag estudado, obteve-se um valor de  $D_E$  dado através da ponderação  $D_E = D_L^{0,7} \cdot D_S^{\alpha 0,3}$ .

Nesta etapa a zona líquida atinge seu máximo -  $W_{\max}$  - que pode ser calculado considerando o princípio de conservação de massa, através da seguinte expressão :

$$W_{\max} = W_0 \left[ 1 + \left( \frac{C^B - C^{L\alpha}}{C^{L\alpha}} \right) \frac{\rho_B}{\rho_A} \right] \dots\dots\dots [32]$$

Sendo :

$W_0$  : espessura inicial do interlayer

$\rho_A$   $\rho_B$  : densidades dos materiais A e B respectivamente

$C^B$ ,  $C^{L\alpha}$  : concentrações conforme definidas na figura 37

### **3a. Etapa : Solidificação isotérmica**

Esta etapa é controlada pela difusão no estado sólido, partindo-se novamente da segunda Lei de Fick :

$$\frac{\partial C^\alpha}{\partial t} = D_s^\alpha \cdot \frac{\partial^2 C^\alpha}{\partial y^2} \dots\dots\dots [33]$$

Sendo :

$C^\alpha$  : concentração de B na fase  $\alpha$

$D_s^\alpha$  : coeficiente de difusão de B na fase sólida  $\alpha$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$y$  : deslocamento da interface sólido-líquido [cm]

A solução geral da equação [33] é dada por :

$$C^\alpha = M + N \cdot \text{erf}(y / \sqrt{4 \cdot D_s \cdot t}) \dots\dots\dots [34]$$

Sendo :

M, N : constantes determinadas por condições específicas de contorno

A equação [34] implica que o deslocamento da interface de solidificação  $y_3$  ocorrerá obedecendo a seguinte equação :

$$y_3 = K_3 \sqrt{4 \cdot D_s \cdot t} \dots\dots\dots [35]$$

$K_3$  é uma constante, que pode ser obtida através da solução numérica da seguinte equação :

$$K_3 \cdot \exp(-K_3^2) (1 + \exp K_3) \sqrt{\pi} = \frac{C^{al} - C^0}{C^{L\alpha} - C^{al}} \dots\dots\dots [36]$$

Os valores de  $K_3$  foram obtidos por Lesoult [72], para diferentes relações  $(C^{al} - C^0) / (C^{L\alpha} - C^{al})$ , tendo variado de 0,01 até 1,10.

O tempo total necessário para a total solidificação pode ser estimado, segundo Sekerka [73] através da seguinte equação :

$$t_3 = \frac{\pi W_0^2}{16D_S^\alpha} \left( \frac{C^B}{C^{\alpha L}} \right)^2 \dots\dots\dots [37]$$

Na equação [37],  $C^B$  e  $W_0$  são constantes, de forma que pode-se reescrevê-la da seguinte forma :

$$t_3 = \frac{\gamma}{D_S^\alpha} \left( \frac{1}{C^{\alpha L}} \right)^2 \dots\dots\dots [38]$$

Sendo  $\gamma$  uma constante.

O coeficiente de difusão no estado sólido varia com a temperatura, expresso pela equação :

$$D_S^\alpha = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \dots\dots\dots [39]$$

Sendo :

$D_0$  : Fator de frequência

$Q$  : energia de ativação

$R$  : constante geral dos gases perfeitos

$T$  : temperatura absoluta [K]

Substituindo [39] em [38], e considerando  $D_0$  constante, apesar da variação da composição química, temos :

$$t_3 = \gamma' \left[ \frac{e^{\frac{Q}{RT}}}{(C^{\alpha L})^2} \right] \dots\dots\dots [40]$$

sendo  $\gamma'$  uma nova constante.

A equação [40] mostra que o tempo de solidificação dependerá da temperatura e da concentração  $C^{\alpha L}$ . Como existe uma dependência entre a concentração  $C^{\alpha L}$  e a temperatura, ditada pela linha solidus de cada diagrama de

equilíbrio, pode-se determinar sob quais condições o tempo de solidificação pode ser minimizado.

O modelo matemático apresentado foi testado na junta Ag-Cu-Ag, tendo-se obtido os seguintes resultados: 1) o tempo previsto para a dissolução do interlayer era de aproximadamente 3 segundos, sendo comprovado na prática pela dificuldade em visualizar tal etapa, devido a rapidez com que ocorre; 2) o modelo não foi desenvolvido para a etapa de homogeneização, tendo-se constatado que esta etapa durou cerca de 20 minutos, o que permitiu estimar um coeficiente de difusão efetivo  $D_E$ , cujo valor situa-se entre  $D_S$  e  $D_L$ ; 3) o modelo mostrou-se extremamente conservativo quanto ao tempo necessário para a solidificação isotérmica. Utilizando os dados de Lesoult, estimou-se um tempo de 1200 horas para a completa solidificação, sendo que extrapolações dos dados práticos indicam um tempo de aproximadamente 200 horas.

Um outro trabalho bastante interessante sobre o modelamento de processo de brasagem utilizando revestimentos e interlayers foi apresentado por Lui et al [64]. As linhas gerais deste modelamento aproximam-se do apresentado por Tuah-Poku, havendo entretanto uma diferença nos estágios iniciais do processo. Lui et al consideram que a dissolução do interlayer ocorre simultaneamente ao alargamento da zona líquida, seguida posteriormente da homogeneização desta última. A etapa de solidificação isotérmica desenvolvida coincide com o modelamento de Lesoult.

Apesar das diferenças entre os modelos matemáticos apresentados, os resultados finais quanto a averiguação com dados práticos pouco são afetados. Isto decorre do fato das etapas iniciais serem relativamente rápidas (segundos a minutos), comparadas à solidificação isotérmica (horas), onde existe concordância dos trabalhos mencionados.

Suslov [74] estudou a união entre cobre e o aço 12Kh18N10T através da utilização de um revestimento de Mn sobre o cobre. O manganês, ao ser aquecido para a temperatura de brasagem, dissolve parte do cobre, formando uma fase líquida cuja espessura depende da espessura inicial de Mn e da temperatura em questão. As condições ótimas para a brasagem cobre-aço estudadas foram assim descritas : 1) espessura do revestimento de Mn : 12-15 $\mu$ m; 2) temperatura de brasagem : 1010  $\pm$ 10°C; 3) tempo de permanência no patamar de brasagem : 10 minutos; 4) limite de resistência à tração da junta brasada : 200-225MPa. O trabalho

de Suslov tem um caráter essencialmente aplicado, estando entretanto embutidos os conceitos da *união por fase líquida transiente*.

Buscando brasar componentes aplicados em reatores de fusão nuclear de materiais contendo berílio, Sangha et al [75] utilizaram um revestimento de Sn sobre uma lâmina de cobre, que atuava como metal de adição. A escolha do Sn foi feita em substituição à Ag, que tende a transformar-se em Cd nas condições de operação do reator. Tal transformação poderia acarretar sérios danos, devido a tendência de evaporação do Cd.

A brasagem foi realizada com revestimento de Sn de 2 a 8 $\mu$ m e aplicação de carga compressiva de 0,03 a 4 MPa. A temperatura de brasagem variou de 585 a 760°C, com patamar de brasagem de 5 a 10 minutos. Maiores temperaturas de brasagem foram evitadas buscando minimizar a formação de compostos intermetálicos entre o cobre e o berílio.

Foram obtidas juntas brasadas com resistência ao cisalhamento variando de abaixo de 20MPa até 133MPa, dependendo da espessura do revestimento de Sn, da carga aplicada e do ciclo térmico de brasagem. Constatou-se que revestimentos de 8 $\mu$ m acarretaram a formação de um filme de Cu<sub>3</sub>Sn, o que fragilizou a união obtida.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

O presente trabalho foi desenvolvido em duas frentes distintas, tendo-se realizado a brasagem com metais de adição convencionais e com revestimentos metálicos.

A brasagem com metais de adição convencionais está dentro do contexto atual, onde uma caracterização devidamente planejada permite analisar a influência das variáveis de processo na qualidade da junta brasada obtida. Neste caso foram utilizados 3 metais de adição na forma de arame, além de 4 diferentes tipos de atmosferas de brasagem. As devidas combinações *metal de adição – atmosfera de brasagem* permitiram obter valiosas informações, que resultaram na determinação da correta temperatura de brasagem e dos tipos e níveis de defeitos observados nas juntas obtidas.

A brasagem realizada através do uso de revestimentos metálicos é uma alternativa à brasagem convencional, onde buscou-se substituir os metais de adição contendo Ag por revestimentos de baixo custo. Neste caso, a seleção recaiu num revestimento de Sn sobre o cobre, de fácil obtenção e extremamente barato. O Sn forma com o cobre uma fase líquida transiente durante o ciclo de brasagem, sendo que os parâmetros de processo analisados foram a temperatura de brasagem e a espessura do revestimento utilizado.

#### **3.1. Brasagem com metais de adição convencionais**

##### **3.1.1 – Características dos materiais base**

Os materiais base utilizados neste trabalho foram :

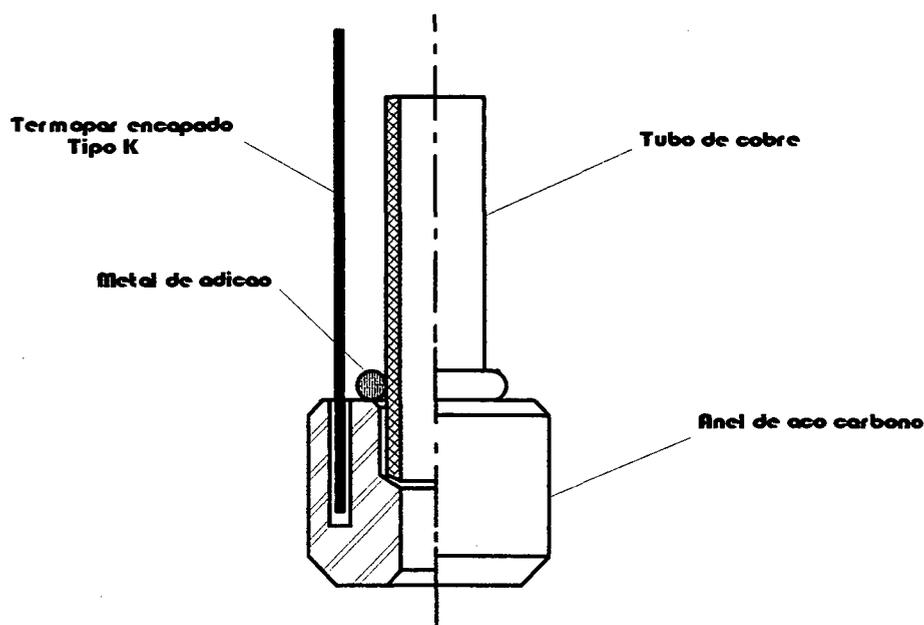
- 1) Cobre desoxidado ao fósforo, especificação UNC 12200 ou DIN 1751-SF-Cu 2.0090, devendo apresentar a seguinte composição química : 99,9% Cu min.; 0,015-0,040%P;
- 2) Aço baixo carbono de alta usinabilidade, devendo apresentar a seguinte composição química : 0,05-0,15%C; 0,27-0,63%Mn; 0,05%P max.; 0,06%S max.; 0,15 - 0,35%Pb.

Os materiais base tiveram suas curvas de dilatação térmica determinadas num dilatômetro marca Netzsch, a partir de um corpo de prova cilíndrico de 5mm de

diâmetro por 25mm de comprimento, da temperatura ambiente até 1000°C, com intervalos de leitura a cada 25°C. Esta informação foi utilizada para dimensionar os corpos de prova para a brasagem, a fim de obter-se uma folga adequada na  $T_{\text{brasagem}}$ .

### 3.1.2 – O corpo de prova e o equipamento de brasagem utilizados

O corpo de prova utilizado neste caso é mostrado na figura 38, sendo composto de 3 partes : 1) tubo de cobre desoxidado ao fósforo, especificação UNS 12200, de diâmetro externo médio 7,94mm, diâmetro interno médio de 6,5mm e comprimento de 25mm; 2) anel de aço carbono de alta usinabilidade de diâmetro interno médio de 8,05mm por 5mm de profundidade, chanfrado e diâmetro externo de 12mm; 3) metal de adição na forma de arame de 1mm de diâmetro, conformado mecanicamente na forma de um anel.



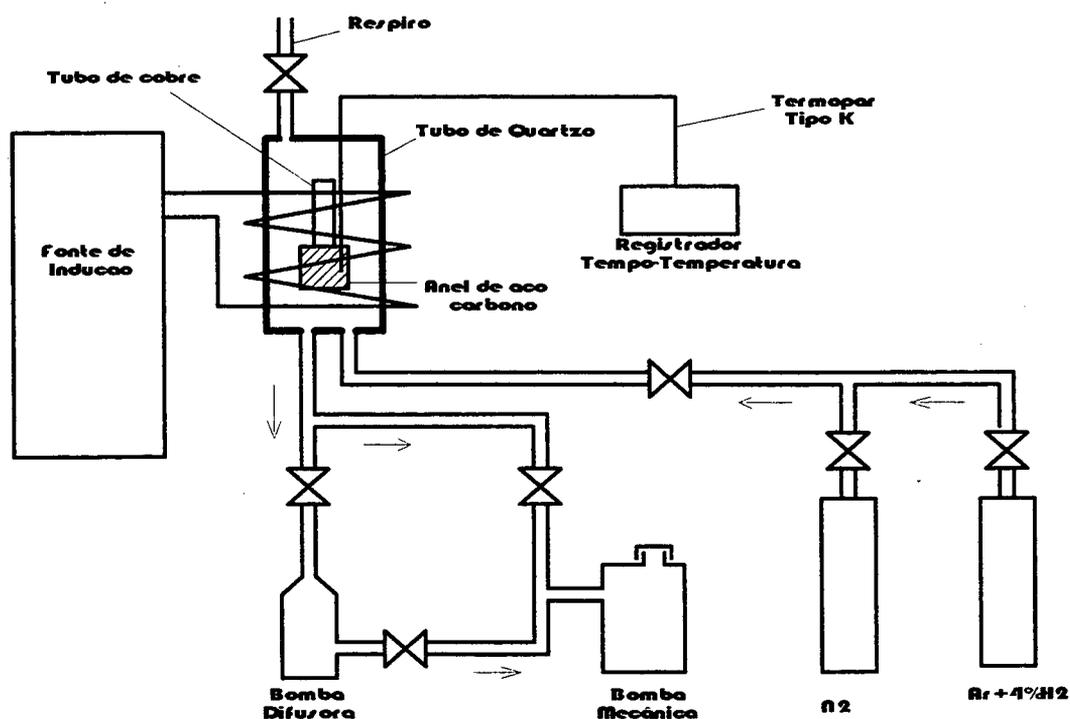
**Figura 38** : Corpo de prova utilizado na brasagem com metais de adição convencionais.

Para a realização das brasagens, optou-se por um equipamento versátil que permitisse visualizar as diversas etapas que ocorrem durante a evolução da brasagem, controlar o aquecimento e utilizar diferentes atmosferas de brasagem. O equipamento utilizado é mostrado esquematicamente na figura 39.

O aquecimento foi realizado por indução, em uma fonte de alta frequência de 450 kW, sendo que a potência transferida pelas bobinas de indução era controlada por um potenciômetro. Conseguia-se, desta forma, controlar a brasagem no tocante a velocidade de aquecimento do corpo de prova. Uma chave permitia ainda desligar a fonte a qualquer momento, o que foi utilizado para interromper o ciclo de brasagem no instante desejado.

O corpo de prova foi acondicionado dentro de um tubo de quartzo, em volta do qual foi posicionada a bobina de indução. Podia-se, desta forma, observar todo o ciclo de brasagem, desde o aquecimento até a fusão do metal de adição, assim como a ocorrência do molhamento e enchimento da folga.

O equipamento de brasagem permitia ainda trabalhar com alimentação de diferentes gases dentro do tubo de quartzo, que compunham a atmosfera de brasagem desejada. Além disso, um sistema de vácuo, composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora, possibilitava trabalhar-se sob vácuo entre  $10^{-2}$  e  $10^{-4}$  Torr.

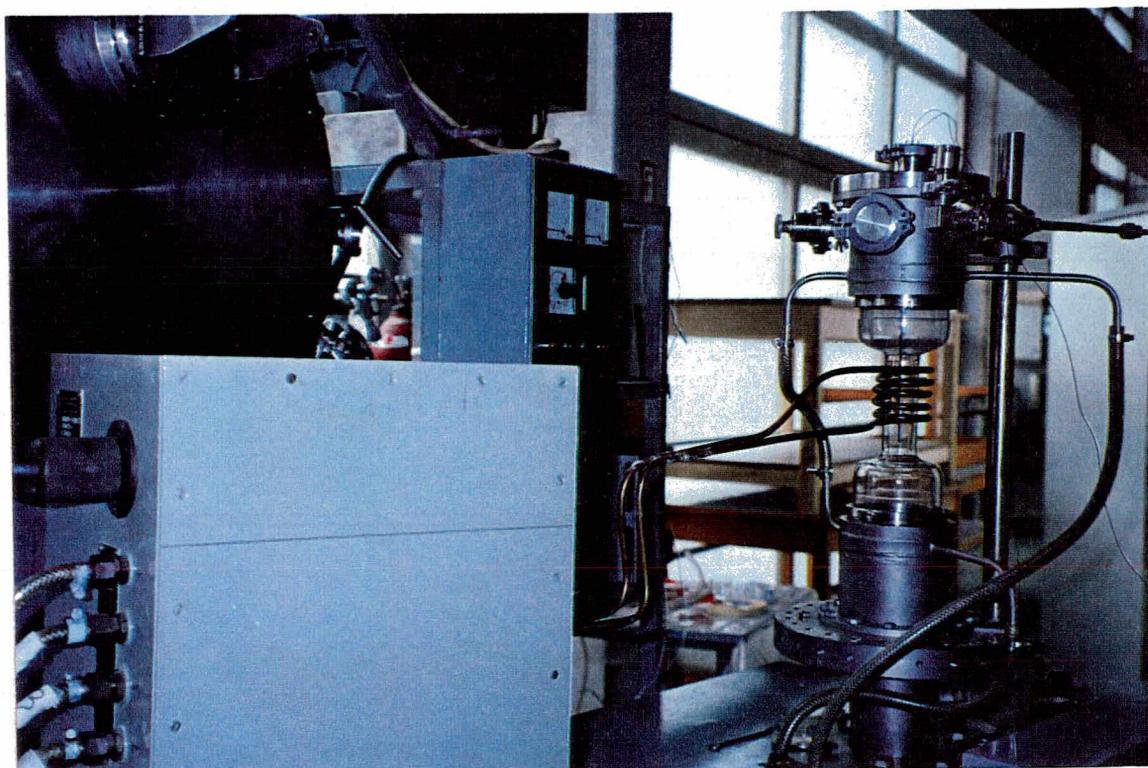


**Figura 39 :** Representação esquemática do equipamento de brasagem por indução utilizado nas brasagens realizadas com metais de adição convencionais.

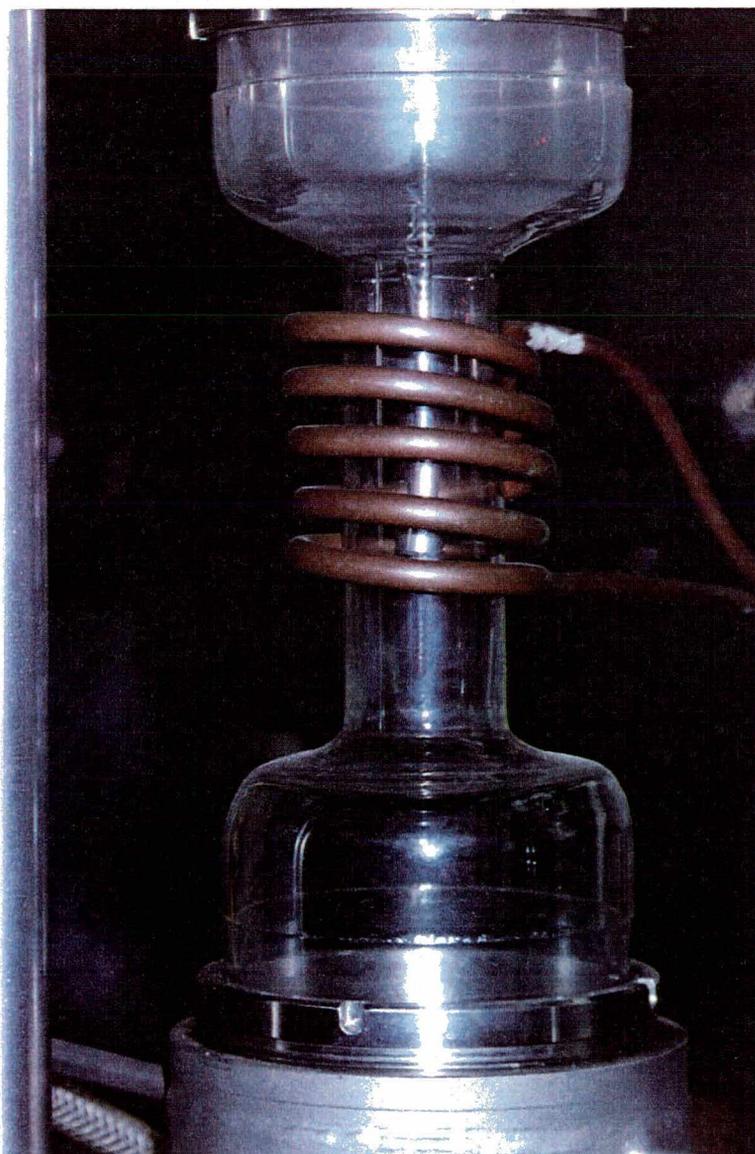
Para controlar a temperatura de brasagem, foi implantado no corpo de prova um termopar de 1mm de diâmetro, tipo K, encapsado com Inconel. Este termopar foi embutido num furo de 1,1mm de diâmetro e 7mm de profundidade feito no anel de aço, conforme mostrado na figura 38. Foram feitas tentativas de medir-se ainda a temperatura do tubo de cobre, que não apresentaram boa reprodutibilidade devido ao mal contato termopar / tubo de cobre. Para registrar o ciclo térmico, o termopar foi ligado a um registrador marca Rikadenki, modelo R-10, que permaneceu ligado durante toda a brasagem. A calibração do termopar foi feita a 0°C com gelo, a 780°C com a fusão da liga eutética Ag-Cu e a 1083°C com a fusão de cobre puro.

Um respiro localizado acima do tubo de quartzo foi utilizado para manter o fluxo de gás uniforme. A vazão de gás durante a brasagem foi mantida em torno de 6 l/min, controlado por um rotâmetro instalado entre os cilindro de gás e o tubo de quartzo.

A figura 40 mostra o equipamento utilizado, onde é possível identificar algumas partes que compõem o conjunto. No detalhe da figura 41 observa-se o tubo de quartzo com as bobinas de indução ao seu redor. O corpo de prova posicionado no interior deste tubo pode ser grosseiramente visualizado.



**Figura 40** : Fotografia de parte do equipamento utilizado na brasagem com metais de adição convencionais.



**Figura 41** : Detalhe do tubo de quartzo, mostrando as bobinas de indução e o corpo de prova em seu interior.

### 3.1.3 - Metais de adição selecionados

A seleção dos metais de adição utilizados levou em conta uma série de fatores, sejam eles de ordem técnica, econômica ou mesmo de segurança. As principais diretrizes adotadas foram :

- ligas isentas de Cd, elemento considerado altamente tóxico e causador de problemas renais [35-47]. Esta recomendação é reforçada pela elevada pressão de vapor do Cd, que desprende-se durante a brasagem, fato este confirmado pelo trabalho de Lugscheider [45];

- ligas isentas de elementos de fácil oxidação, tais como Mn, Ti, Al, que dificultam a utilização de atmosferas de brasagem de baixo custo;
- ligas de baixo teor de Ag, elemento que eleva significativamente o custo do metal de adição;
- ligas com  $T_{\text{liquidus}}$  abaixo ou próximas de  $750^{\circ}\text{C}$ , de preferência com pequena diferença  $T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}$ , a fim de evitar a ocorrência da liquação ou a presença de fase líquida a baixas temperaturas durante o resfriamento pós-brasagem.

Conforme comentado, os metais de adição que poderiam ser aplicados na brasagem aço carbono-cobre estão indicados na figura 21. Dentro destas possibilidades, e considerando as diretrizes adotadas, foram selecionados os metais de adição indicados na tabela 09.

**Tabela 09** : Composição química e intervalo de solidificação dos metais de adição utilizados segundo AWS e DIN.

Metal de adição		Composição química teórica [% em peso]					$T_{\text{solidus}}$ [°C]	$T_{\text{liquidus}}$ [°C]
AWS	DIN	Ag	Cu	Zn	Sn	Outros		
	LAg72	72	18	-	-	-	779	779
BAG18		60	30	-	10	-	602	718
	LAg40Sn	40	balanço	28	2	0,1-0,2Si	654	724

O metal de adição DIN LAg72 é frequentemente utilizado na brasagem de vários materiais ferrosos, por ser uma liga eutética com temperatura de brasagem adequada para estes materiais. A temperatura de fusão desta liga situa-se a  $779^{\circ}\text{C}$ , próxima de  $750^{\circ}\text{C}$ , que foi tomado como um valor de referência a fim de evitar tensões excessivas no ciclo de resfriamento pós-brasagem. Contendo apenas Ag e Cu, pode ser utilizado tanto sob atmosferas controladas, bem como sob vácuo. O principal inconveniente é o elevado percentual de Ag (72%), que encarece em muito este material.

Como alternativa mais econômica em relação ao metal de adição DIN LAg72, aparece a liga AWS BAg18, com teor de Ag 12% menor. A  $T_{\text{liquidus}}$  desta liga, devido a presença do Sn, é inferior a temperatura de fusão da liga eutética, entretanto a fusão ocorre em uma faixa de  $120^{\circ}\text{C}$ , o que pode acarretar problemas como a

liquação. Apesar desta desvantagem em relação ao eutético, pode igualmente ser utilizada sob atmosferas protetoras ou sob vácuo, uma vez que sua composição química possui elementos de baixa pressão de vapor.

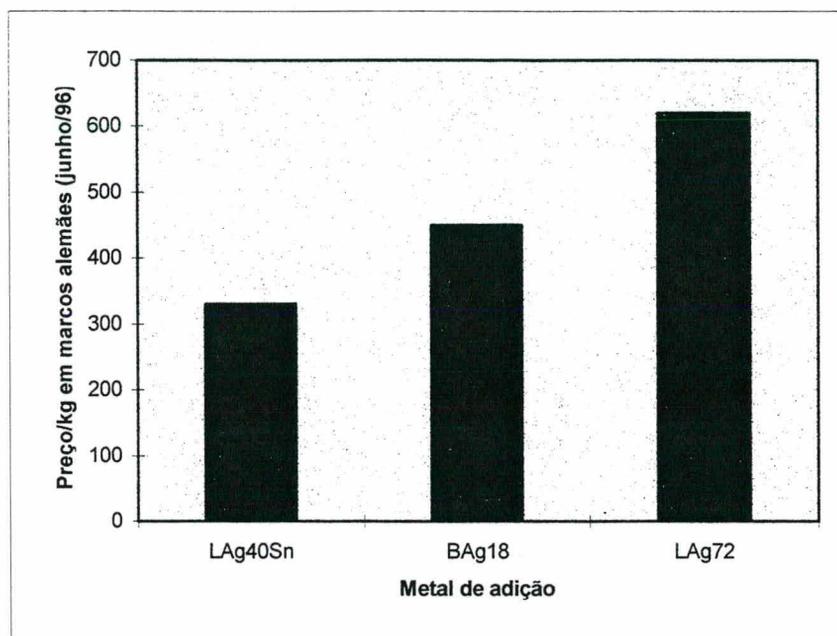
O metal de adição LAg40Sn foi selecionado por apresentar uma  $T_{\text{liquidus}}$  significativamente abaixo da liga eutética (727°C versus 789°C), aliando ainda um intervalo de solidificação relativamente estreito, de cerca de 67°C. A principal desvantagem desta liga prende-se ao fato da presença de Zn em sua composição química. O Zn é um elemento necessário para abaixar a temperatura de fusão da liga, resultando entretanto nos seguintes inconvenientes :

- por possuir alta pressão de vapor, é esperado um elevado desprendimento de Zn durante o ciclo de aquecimento. Esta expectativa baseia-se nos resultados indicados por Lugescheider [45], que mostraram que o desprendimento de Zn em metais de adição da série Ag-Cu-Zn-Cd é somente menor que o do Cd;
- o Zn é um elemento que se oxida facilmente em relação aos demais elementos presentes na liga. Sabe-se que o Zn requer uma atmosfera de brasagem com baixo ponto de orvalho, o que pode dificultar a utilização de atmosferas protetoras de baixo custo. Conforme mostrado na figura 16, o óxido de Zn requer uma atmosfera de hidrogênio de ponto de orvalho de -40°C a 800°C, para que a sua redução seja possível. Fica claro que, comparativamente aos metais de adição anteriores, a atmosfera de brasagem será muito mais crítica;
- o fato do Zn possuir elevada pressão de vapor torna proibitivo o uso desta liga na brasagem sob vácuo.

Apesar de tantas desvantagens, deve-se mencionar que a seleção da liga LAg40Sn deve-se a inexistência de outra liga contendo o mesmo percentual de Ag com tais características. As que mais se aproximam seriam as ligas da família Ag-Cu-Zn, conforme mostrado por Timmins [47] e Rupert [49], que entretanto requerem maior proporção de Zn para se obter a mesma faixa de fusão. Esta alternativa é pouco interessante, pois a proporção de Ag presente nestas ligas permanece no mesmo nível da liga LAg40Sn, não resultando em qualquer vantagem.

O preço do metal de adição deve ser levado em conta, pois o mesmo pode representar mais de 50% do custo da brasagem. Na figura 42 é mostrado o preço dos metais de adição utilizados no presente trabalho, cotados em marcos alemães.

Observa-se que o preço da liga LAg72 é quase o dobro da liga LAg40Sn, mostrando a relação direta entre preço e teor de Ag. Justifica-se, portanto, a utilização de ligas contendo Zn, apesar das desvantagens mencionadas.



**Figura 42** : Preço dos metais de adição utilizados.

Os diferentes metais de adição selecionados visaram ainda avaliar :

1. A possível influência da composição química do metal de adição, com seus diferentes elementos de liga presentes;
2. A possível influência das temperaturas solidus e liquidus.

Todos os metais de adição foram fornecidos na forma de arame de 1mm de diâmetro, que foram conformados na forma de anéis. Estes anéis foram posicionados na parte externa do tubo de cobre e sobre o anel de aço, de forma que foi possível visualizá-los durante o ciclo de brasagem. Para cada amostra utilizou-se apenas um anel.

Os metais de adição foram caracterizados quanto a sua composição química e quanto ao intervalo de solidificação. A composição química foi determinada através de um espectrofotômetro de absorção atômica, marca Perkin-Elmer. Para a determinação do intervalo de solidificação dos diversos metais de adição utilizou-se

um equipamento para ensaio de Análise Térmica Diferencial ou DTA, marca Netzsch, modelo STA 409. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min, sendo utilizado como gás de proteção o nitrogênio 4.6.

### 3.1.4 – Atmosferas de brasagem utilizadas

Foram utilizados 4 diferentes tipos de atmosferas de brasagem, discriminadas na tabela 10.

**Tabela 10** : Atmosferas de brasagem utilizadas com metais de adição convencionais.

Atmosfera de Brasagem	Abreviatura	Característica
Médio vácuo	MV	Vácuo obtido : $10^{-2}$ Torr
Alto vácuo	AV	Vácuo obtido : $10^{-4}$ Torr
Nitrogênio 2.8	N	Nitrogênio de baixa pureza – 99,8% N <sub>2</sub>
Argônio 4.6 – 4%hidrogênio	Ar-H	Mistura de argônio de pureza 99,996%, com 4% de hidrogênio

As atmosferas de vácuo foram obtidas pelo sistema de vácuo acoplado ao tubo de quartzo, conforme mostrado na figura 39. Para obtenção de médio vácuo – MV, utilizou-se somente a bomba mecânica. Para alcançar o alto vácuo – AV, utilizou-se o conjunto bomba mecânica (para fazer pré-vácuo), seguido do acionamento da bomba difusora. No caso das atmosferas de Ar-H e N, precedeu-se o pré-vácuo para facilitar a purga do tubo de quartzo.

Os diferentes tipos de atmosferas de brasagem distinguem-se entre si pelo caráter ativo ou inerte, assim como pelas diferentes pressões parciais de oxigênio e vapor d'água. Objetivou-se, desta forma, verificar se estas diferenças afetam o processo de brasagem.

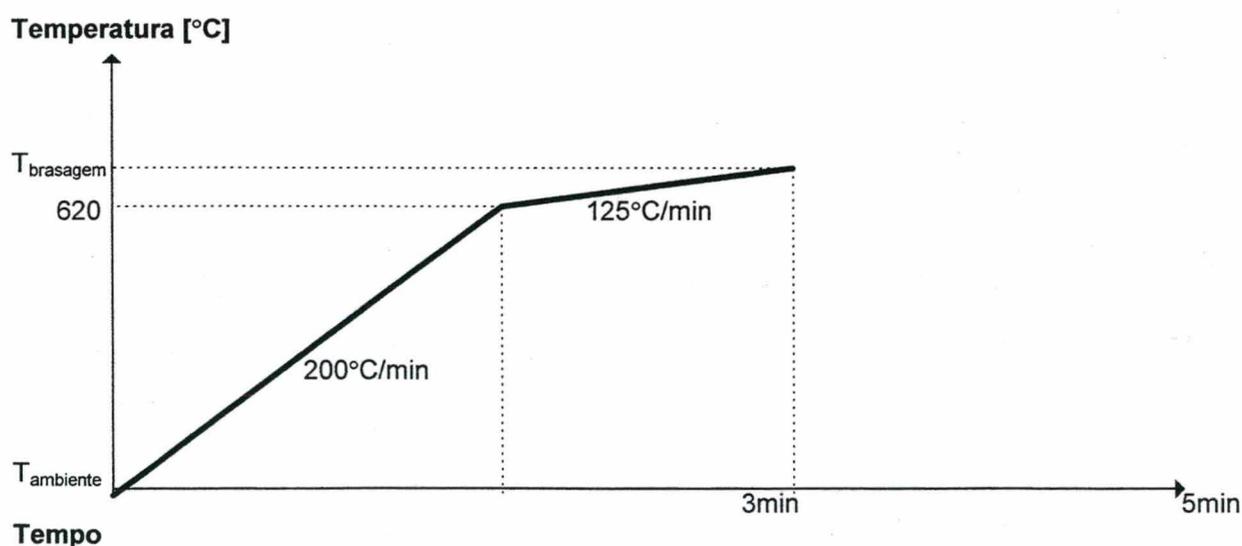
### 3.1.5 – Procedimento de brasagem

Todas as brasagens realizadas passaram pela seguinte sequência de operações, com variações dependendo do tipo de atmosfera de brasagem utilizada:

1. Limpeza do corpo de prova com acetona e montagem do conjunto com termopar;
2. Posicionamento do corpo de prova dentro do tubo de quartzo;

3. Pré-vácuo utilizando a bomba mecânica até atingir  $10^{-2}$  Torr;
4. No caso da brasagem sob MV, iniciar ciclo de aquecimento;
5. No caso da brasagem em AV, ligar bomba difusora até atingir  $10^{-4}$  Torr e iniciar ciclo de aquecimento;
6. No caso da brasagem em N e Ar-H, após operação 3, desligar a bomba mecânica, quebrar o vácuo com injeção do gás desejado, aguardar o enchimento do tubo de quartzo pelo gás e abrir o respiro. Iniciar ciclo de aquecimento;
7. Durante a brasagem, acompanhamento visual até o momento desejado para interromper a brasagem, desligando a fonte;
8. Aguardar o corpo de prova resfriar até a temperatura ambiente. No caso de brasagem sob vácuo, utilizou-se gás inerte para aumentar a velocidade de resfriamento (muito baixa sob vácuo).

As brasagens foram realizadas com um ciclo de aquecimento mostrado esquematicamente na figura 43. O tempo de pré-aquecimento foi de ceca de 3 minutos, até aproximadamente  $620^{\circ}\text{C}$ , seguido de redução da velocidade de aquecimento até completar o ciclo em até 5 minutos. Conseguiu-se, desta forma, visualizar as diversas etapas que precedem a ocorrência de molhabilidade e do efeito capilar, podendo-se interromper o processo a qualquer instante.



**Figura 43** : Ciclo térmico esquemático aplicado na brasagem com metais de adição convencionais.

Foram realizadas diversas brasagens para cada *combinação metal de adição / atmosfera de brasagem*. Buscou-se com isto definir a temperatura na qual o metal de adição funde-se totalmente e a temperatura de brasagem recomendada para cada combinação supra-citada.

### 3.1.6 – Análises efetuadas

Os corpos de prova brasados foram analisados com a finalidade de obter informações sobre as características microestruturais da junta obtida. Para tanto foram realizados ensaios metalográficos, microscopia eletrônica de varredura e ensaios para determinação do nível de falhas de enchimento.

Para a análise metalográfica, os corpos de prova foram cortados ao meio, embutidos em baquelite, sendo o lixamento e polimento efetuados com o auxílio de uma politriz semi-automática Marca Struers, modelo Abramin, na seguinte sequência :

1. Lixa 220 – 4 min – rotação de 300 rpm – carga de 200N
2. Lixa 320 – 2 min – rotação de 300 rpm – carga de 200N
3. Lixa 500 – 2 min – rotação de 300 rpm – carga de 200N
4. Lixa 1000 – 2 min – rotação de 300 rpm – carga de 200N
5. Polimento com suspensão de diamante de  $6\mu\text{m}$  – 5 min – 150 rpm – 200N
6. Polimento com suspensão de diamante de  $3\mu\text{m}$  – 5 min – 150 rpm – 200N
7. Polimento com suspensão de diamante de  $1\mu\text{m}$  – 5 min – 150 rpm – 200N
8. Polimento com OPS – 2 min – 150 rpm – 100N

Após a sequência de polimento, as amostras foram lavadas em banho de ultra-som com álcool, secas com ar quente e fotografadas em um banco metalográfico. Utilizou-se fotos de Polaroid com negativo, e em casos específicos, fotos coloridas.

As análises em microscopia eletrônica foram realizadas num Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Phillips, tendo-se utilizado os modelos XL-30 e XL-40. As amostras foram as mesmas que sofreram a preparação metalográfica.

Para analisar o nível de falhas de enchimento das juntas brasadas obtidas, foi

desenvolvida uma metodologia inédita e plenamente satisfatória para este fim. Pelo fato da junta brasada unir materiais diferentes, pode-se promover uma corrosão seletiva em apenas um dos materiais base, de forma a expor a junta brasada como um todo. A metodologia desenvolvida foi colocar o corpo de prova brasado dentro de uma solução contendo 50%HCl-50%H<sub>2</sub>O, promovendo assim a corrosão seletiva do anel de aço carbono. Tal solução não corroe o cobre nem o metal de adição, conseguindo-se assim expor as falhas de enchimento sobre o cobre de forma total.

O tubo de cobre com o metal de adição exposto foi cortado e planificado, de forma a obter uma pequena chapa. Esta chapa teve a região do metal de adição fotografada em uma lupa, e sobre a fotografia obtida foi feito um levantamento da área percentual não coberta pelo metal de adição, pelo método ponto por ponto. Isto foi feito utilizando-se uma malha retangular de 2200 pontos sobre toda a área brasada, calculando o nível de falhas através da seguinte expressão :

$$NF = \frac{\text{pontos localizados na região da falha}}{\text{número total de pontos sobre a junta brasada}} \times 100 \dots\dots\dots [41]$$

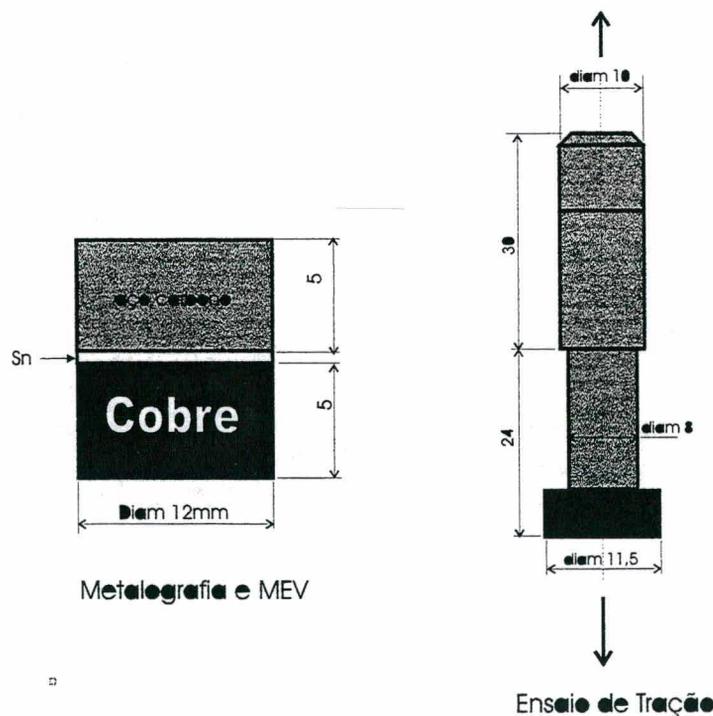
## 3.2 – Brasagem com revestimento de Sn

### 3.2.1 – Os materiais base e os corpos de prova utilizados

Os materiais base utilizados neste estudo foram os mesmos da brasagem com metais de adição convencionais, com diferença de que partiu-se de materiais maciços, e não mais de formato tubular. A caracterização dos materiais base (item 3.1.1) aplica-se, portanto, para ambos os casos.

Para a brasagem utilizando revestimentos metálicos, foram necessários dois tipos de corpos de prova, mostrados na figura 44. O primeiro tipo (figura 44a) constava de um cilindro de cobre de 12mm de diâmetro por 5mm de altura, revestido eletroliticamente de Sn, acima do qual foi posicionado um pequeno cilindro de aço carbono de 12mm de diâmetro por 5mm de altura. Este corpo de prova foi utilizado para a análise por microscopia ótica e eletrônica.

O corpo de prova mostrado na figura 44b foi utilizado para a realização de ensaios de tração, a fim de medir-se a resistência mecânica da junta brasada obtida. Para obter-se este corpo de prova, o procedimento foi igual ao do corpo de prova da figura 44a, com diferença de que o cilindro de aço tinha uma altura de 60mm. Após a brasagem, o corpo de prova foi torneado até as dimensões indicadas.



**Figura 44** : Representação esquemática dos corpos de prova utilizados no estudo da brasagem aço carbono-cobre utilizando revestimento metálico de Sn.

### 3.2.2 - Seleção do revestimento e temperatura de brasagem

Conforme comentado na revisão bibliográfica, Suslov [74] utilizou revestimentos de Mn na brasagem entre cobre e aço carbono, com espessuras na faixa de 12-15 $\mu$ m. O Mn foi revestido sobre o cobre, formando com este uma fase líquida. A temperatura de brasagem requerida era na faixa de 1010°C.

Trabalhando com revestimentos de Sn sobre cobre, Sangha et al [75] utilizaram revestimento de 2 a 8 $\mu$ m, brasando entre 585 a 760°C por 5 a 10 minutos. A presença de fases frágeis e a conseqüente baixa resistência mecânica resultante são indícios de que a seleção da temperatura de brasagem não teria sido a mais apropriada.

Neste trabalho optou-se também pelo uso do revestimento de Sn, devido à facilidade de obtenção e baixo custo, além da formação de uma fase líquida Cu-Sn numa larga faixa de temperatura abaixo de 1000°C. O revestimento de Sn foi aplicado eletroliticamente sobre o cobre, tendo-se utilizado 3 espessuras de revestimento : 3, 5 e 10  $\mu$ m. Objetivou-se, com isso, analisar a influência desta espessura no processo de brasagem desenvolvido.

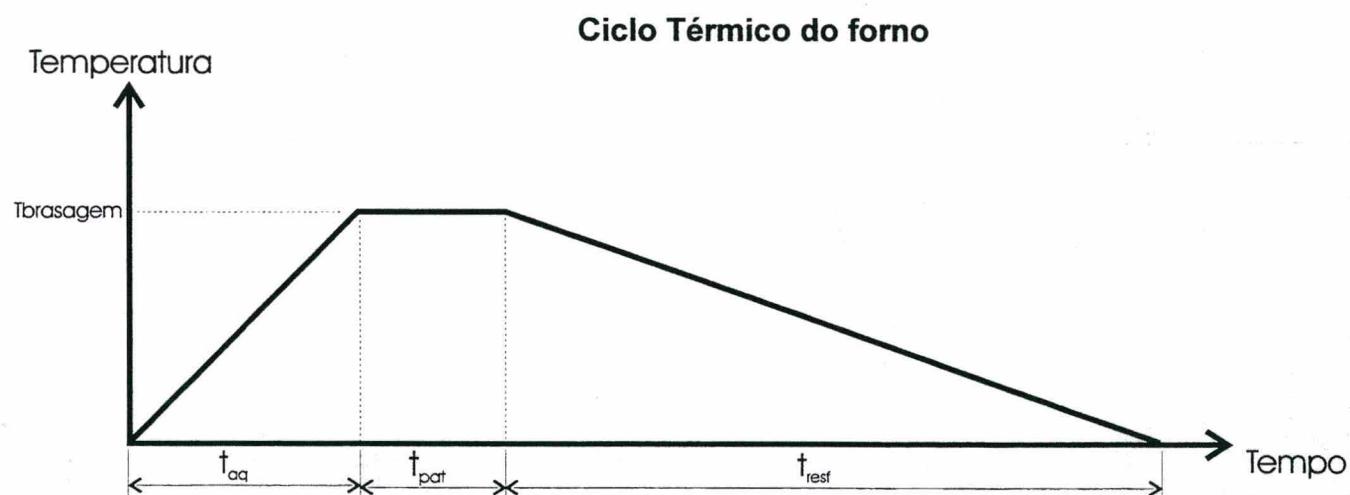
A seleção da temperatura de brasagem foi realizada levando em conta o diagrama de fases Cu-Sn, mostrado na figura 29 e as indicações de Demmler e Witke [60], dando conta de que ligas Cu-Sn contendo acima de 8% de Sn em peso resultam em juntas frágeis. Analisando o diagrama de fases Cu-Sn, verifica-se que temperaturas acima de 800°C podem levar à formação de uma fase  $\alpha$ , rica em cobre através de solidificação isotérmica sem que haja formação de fases frágeis intermediárias. Assim sendo, optou-se por trabalhar acima desta temperatura, selecionando-se as seguintes temperaturas : 850, 900, 950 e 1000°C.

A variação da espessura do revestimento de Sn e combinação com diferentes temperaturas de brasagem resultam na formação de uma fase líquida Cu-Sn de diferentes espessuras, conforme previsto pela expressão 32. A consequência deste fato é a variação do tempo necessário para que a solidificação isotérmica se processe, conforme previsto nos modelos de *união por fase líquida transiente* comentados. As características da junta brasada serão, portanto, afetadas pelo ciclo térmico de brasagem utilizado.

### 3.2.3 - Procedimento de brasagem

As brasagens foram efetuadas em um forno a vácuo, marca Nabertherm, tendo-se utilizado um vácuo na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mbar. Os corpos de prova previamente preparados foram lavados em acetona e colocados dentro do forno ainda frio. O forno foi então evacuado, e após atingido o nível de vácuo acima mencionado era acionado o sistema de aquecimento. A temperatura de brasagem foi controlada por um termopar tipo K, encapsado com inonel de 1,5 mm de diâmetro colocado dentro do forno, e posicionado acima dos corpos de prova. Para registrar a temperatura, foi utilizado um registrador marca Rikadenki, modelo R-10.

Os ciclos térmicos de brasagem utilizados estão representados esquematicamente na figura 45, sendo composto de um tempo de aquecimento -  $t_{aq}$ , até atingir-se a temperatura de brasagem -  $T_{brasagem}$ , onde permanece durante um certo tempo, constituindo a  $t_{pat}$ . O resfriamento foi feito ao forno, mantendo-se o vácuo ligado até cerca de  $600^{\circ}\text{C}$ , quando então era injetado nitrogênio para acelerar o resfriamento. O tempo necessário para este resfriamento foi denominado  $t_{resf}$ .



Ciclo térmico	$t_{aq}$ [minutos]	$t_{pat}$ [minutos]	$t_{resf}$ [horas]
850°C/5min	40	5	13
900°C/5min	48	5	14
950°C/5min	52	5	15
950°C/20min	52	20	16
1000°C/5min	60	5	16

**Figura 45** : Ciclos térmicos utilizados na brasagem com revestimentos de Sn.

### 3.2.4 - Análises efetuadas

As juntas brasadas obtidas foram caracterizadas microestruturalmente através de análises metalográficas, Microscopia Eletrônica de Varredura e Raios-X.

Para as análises metalográficas, os corpos de prova brasados conforme mostrado na figura 44a foram cortados ao meio, embutidos em baquelite e preparados da mesma forma que os corpos de prova brasados com metal de adição convencional. Após o polimento, as amostras foram lavadas em banho de ultra-som com álcool, secas em ar quente e fotografadas em um banco metalográfico, com fotos em Polaroid.

As mesmas amostras obtidas após preparação metalográfica foram utilizadas para a análise em MEV. Utilizaram-se Microscópios de Varredura marca Phillips, modelos XL-3- e XL-40 para obter os perfis de concentração na interface brasada e efetuar análises locais via EDX.

Para identificar as fases presentes na interface de brasagem foi utilizado um equipamento de Raios-X marca Phillips. Os corpos de prova brasados foram rompidos exatamente na interface de união, sendo que a parte do cobre recoberta com a fase líquida formada foi utilizada para a análise considerada.

A determinação das propriedades das juntas brasadas obtidas foi realizada por intermédio de ensaios de tração, com os corpos de prova mostrados na figura 44b. O equipamento utilizado foi um máquina universal de ensaio a uma velocidade do travessão de 1mm/min. Para cada condição de brasagem foram confeccionados 3 corpos de prova.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 4.1. Brasagem utilizando metais de adição convencionais

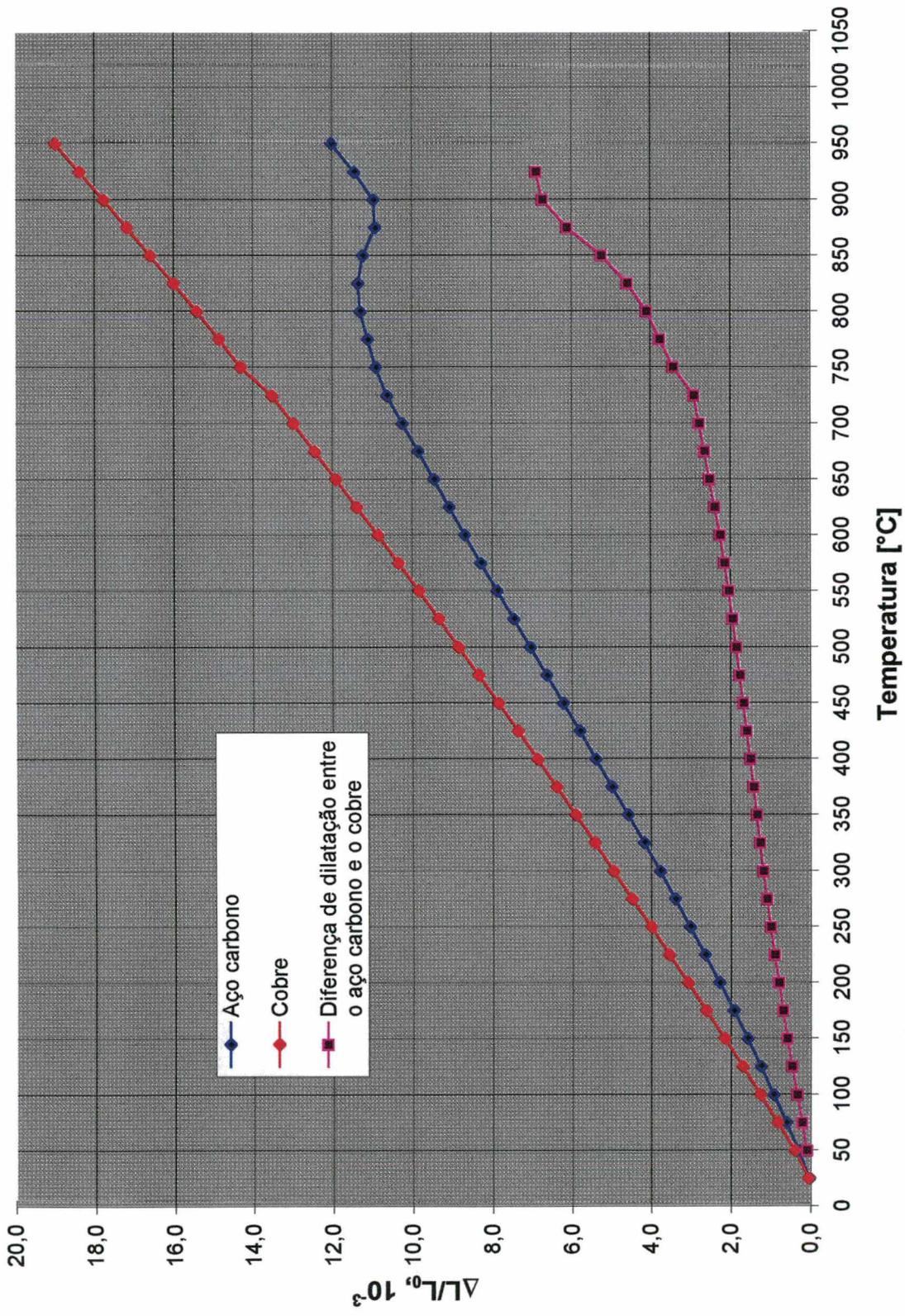
#### 4.1.1. Características dos materiais base e dos metais de adição

As curvas de dilatação térmica dos materiais base são mostradas na figura 46, sendo o aço carbono representado pela curva azul e o cobre pela curva vermelha. A curva roxa indica a diferença de dilatação entre estes materiais. O cobre apresenta um comportamento linear na faixa de temperatura medida, com um coeficiente de dilatação térmica de aproximadamente  $18,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . O aço carbono apresenta um desvio da linearidade a partir de  $730^\circ\text{C}$ , que se traduz numa queda na dilatação até cerca de  $900^\circ\text{C}$ . Este comportamento é atribuído a transformação alotrópica gama-alfa, que ocorre nos aços carbono. Em toda a faixa de temperatura medida, a curva de dilatação térmica do aço carbono mantém-se abaixo da curva do cobre. O aumento da diferença de dilatação térmica entre os dois materiais acima de  $750^\circ\text{C}$  ocorre numa faixa de temperatura normalmente utilizada na brasagem destes materiais. Os resultados obtidos aproximam-se dos mostrados na figura 11[14], sendo portanto considerados satisfatórios.

A maior dilatação do cobre implica que, na configuração anel de aço - tubo de cobre utilizada neste trabalho, ocorrerá diminuição da folga durante a brasagem. Considerando que a folga recomendada está na faixa de 0,03-0,05mm, as dimensões dos corpos de prova mencionados no item 3.1.2 foram definidos de forma a ter-se uma folga de 0,04 mm na temperatura de brasagem, estimada próxima de  $800^\circ\text{C}$ .

Além de influir no dimensionamento dos corpos de prova, a diferença de dilatação térmica dos materiais base afeta também a seleção dos metais de adição a serem utilizados. O fato da folga diminuir durante o ciclo térmico de brasagem implica que, durante o resfriamento, a mesma tenderá a aumentar, levando ao aparecimento de tensões na junta brasada. Estas tensões serão tanto maiores quanto maior a diferença de dilatação térmica dos materiais base. No caso dos materiais base envolvidos, esta diferença acentua-se a partir de  $750^\circ\text{C}$ , devendo-se portanto evitar metais de adição com  $T_{\text{liquidus}}$  muito acima desta temperatura.

## Dilatação térmica linear



**Figura 46** : Curva de dilatação térmica linear dos materiais base utilizados. A curva inferior em roxo indica a diferença de dilatação entre o cobre e o aço carbono.

Na tabela 11 estão indicados os resultados referentes a análise química e análise térmica diferencial dos metais de adição. Verifica-se que a composição química medida apresenta pequenas diferenças em relação à composição teórica indicada na tabela 09.

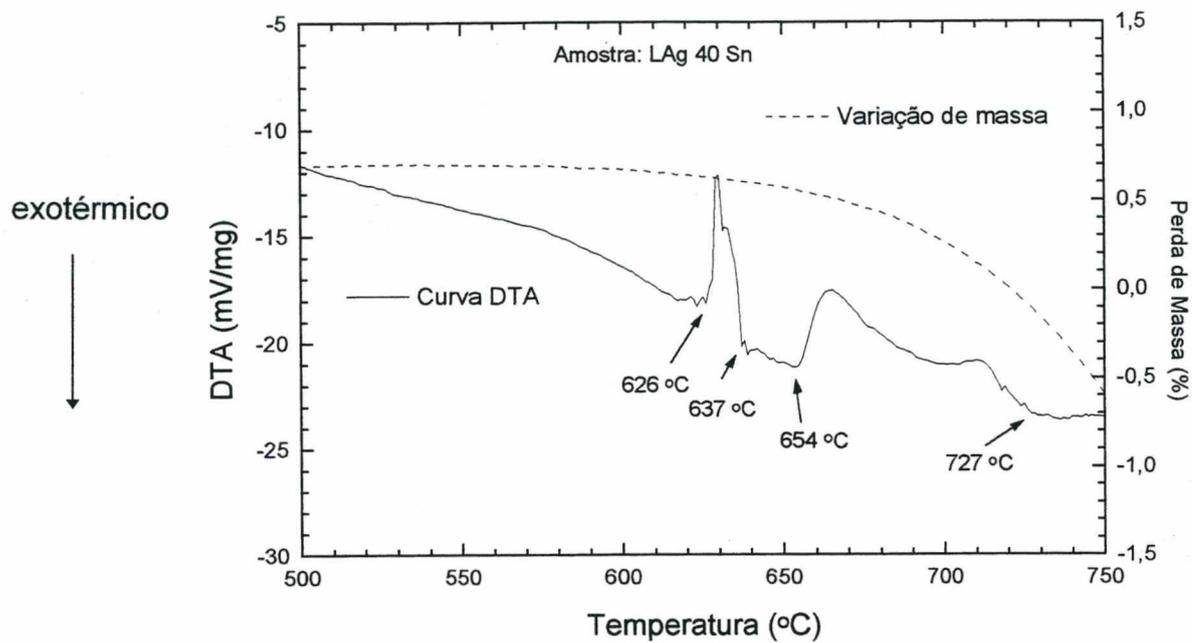
**Tabela 11** : Composição química e intervalo de solidificação medidos dos metais de adição utilizados.

Metal de adição	Composição química [% em peso]					T <sub>solidus</sub> [°C]	T <sub>liquidus</sub> [°C]
	Ag	Cu	Zn	Sn	Si		
DIN LAg72	69,5±0,5	29,2±1,0	<0,01	-	-	778	789
DIN LAg40Sn	39,5±0,8	30,4±0,8	27,3±0,7	2,1±0,1	<0,05	654	727
AWS BAg18	58,7±0,9	30,7±0,9	0,05	10,3±0,	-	597	722

A análise térmica diferencial dos metais de adição mostrou que o intervalo de solidificação medido difere ligeiramente do valor teórico, o que pode ser decorrência da própria diferença de composição química. Um exemplo da análise térmica diferencial pode ser visto na figura 47, onde é mostrada a curva obtida com a liga LAg40Sn. A fusão inicia-se a cerca de 654°C, e encerra-se a cerca de 727°C, valores que são praticamente iguais aos teóricos indicados na tabela 09 (654 e 724°C respectivamente). As demais temperaturas de 626 e 637°C indicam alguma transformação, sendo possivelmente a recristalização do metal de adição, uma vez que o processo de fabricação do mesmo envolve acentuada deformação plástica.

Uma significativa perda de massa do metal de adição acima de 650°C é perceptível, decorrente provavelmente do desprendimento de Zn, elemento de maior pressão de vapor. Os demais metais de adição não apresentaram tal comportamento, uma vez que não possuem Zn em sua composição.

Para fins de análise dentro da discussão serão considerados os valores medidos de T<sub>solidus</sub> e T<sub>liquidus</sub>, visto que são valores determinados experimentalmente.



**Figura 47** : Análise térmica diferencial (DTA) do metal de adição LAg40Sn indicando a  $T_{\text{liquidus}}$  e  $T_{\text{solidus}}$  e a perda de massa durante o ciclo de aquecimento do ensaio.

#### 4.1.2 - A influência do ciclo de aquecimento de brasagem

##### 4.1.2.1. A fusão do metal de adição e o molhamento dos materiais base

A utilização do equipamento de brasagem por indução com o tubo de quartzo permitiu observar a evolução da brasagem, através do que constatou-se a ocorrência de distintos eventos que antecedem o enchimento da junta por efeito capilar.

O primeiro evento observado foi a completa fusão do metal de adição, cuja temperatura foi avaliada com boa reprodutibilidade (realizados 3 ensaios, com diferenças observadas de no máximo 5°C).

Esta temperatura, a qual passamos a denominar de  $T_{\text{fusão}}$ , manteve-se sempre igual ou acima da  $T_{\text{liquidus}}$  medida, para todos os metais de adição testados. Considerando como grau de sobreaquecimento a diferença ( $T_{\text{fusão}} - T_{\text{liquidus}}$ ), observou-se que esta diferença varia dependendo da combinação *metal de adição/atmosfera de brasagem*. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 12, onde verifica-se que o grau de sobreaquecimento varia de 1 até 38°C.

**Tabela 12 :**  $T_{\text{fusão}}$  observada durante a brasagem e grau de sobreaquecimento obtido.

Metal de adição	Atmosfera de brasagem	$T_{\text{fusão}}$ observada [°C]	Grau de sobreaquec. [°C]
DIN LAg72	AV	790	01
	MV	800	11
	Ar/H	800	11
	N	810	21
AWS BAg18	AV	730	08
	MV	740	18
	Ar/H	740	18
	N	750	28
DIN LAg40Sn	Ar/H	750	23
	N	760	33

Para o metal de adição LAg72, os resultados mostram que o grau de sobreaquecimento é bastante pequeno, variando ligeiramente com a mudança da atmosfera de brasagem. Este resultado pode ser atribuído à composição química desta liga, que não possui elementos de fácil oxidação tais como Mg, Al ou Zn. As

atmosferas de brasagem utilizadas evitaram a oxidação acentuada do metal de adição durante a fase de aquecimento, o que levou a fusão próximo à  $T_{\text{liquidus}}$  prevista. As diferenças de  $T_{\text{fusão}}$  medidas são atribuídas ao potencial de oxidação das diferentes atmosferas de brasagem, afirmativa esta suportada pelos resultados indicados na tabela 13. Sob alto vácuo praticamente não foi observada diferença significativa entre  $T_{\text{fusão}}$  e  $T_{\text{liquidus}}$ , indicando ser esta uma atmosfera altamente favorável para este metal de adição. Já no caso do  $N_2$ , verifica-se uma diferença de  $21^\circ\text{C}$ , indicando haver influência pelo fato do gás ser baixa pureza.

No caso da liga BAg18, o grau de sobreaquecimento foi superior ao da liga eutética, tendo variado entre  $8$  e  $28^\circ\text{C}$ . Contudo, manteve-se a ordem em relação à atmosfera de brasagem, ratificando a influência da qualidade da atmosfera sobre a fusão do metal de adição. Considerando que a diferença entre esta liga e a eutética é a presença de Sn, poderia-se atribuir a este elemento o comportamento desigual verificado. Isto porque o Sn tende a oxidar durante o ciclo de aquecimento, dificultando a fusão.

A liga LAg40Sn apresentou grau de sobreaquecimento bastante elevado, da ordem de até  $33^\circ\text{C}$ , sensivelmente superior quando comparado à liga eutética. Este resultado poderia ser atribuído a presença do Zn nesta liga. O Zn é um elemento de difícil redução, que requer atmosferas de brasagem com baixa umidade e oxigênio. A oxidação durante o ciclo de aquecimento resulta na formação de uma camada de óxidos na superfície externa do metal de adição, dificultando a fusão completa. Tal camada foi visualizada durante a brasagem, uma vez que o metal de adição torna-se opaco devido à sua formação.

Outro fator que ainda poderia influir no aumento da temperatura de fusão da liga LAg40Sn seria a evaporação do Zn durante o ciclo de aquecimento da brasagem, alterando a composição química da liga e, conseqüentemente, suas características. A perda de massa deste metal de adição foi mostrada na figura 46, atribuída principalmente à evaporação do Zn, elemento de maior pressão de vapor desta liga.

A fusão completa do metal de adição não implica necessariamente na ocorrência de molhamento dos materiais base, do qual também depende o enchimento da folga. Observou-se que o cobre é sempre molhado após a fusão do

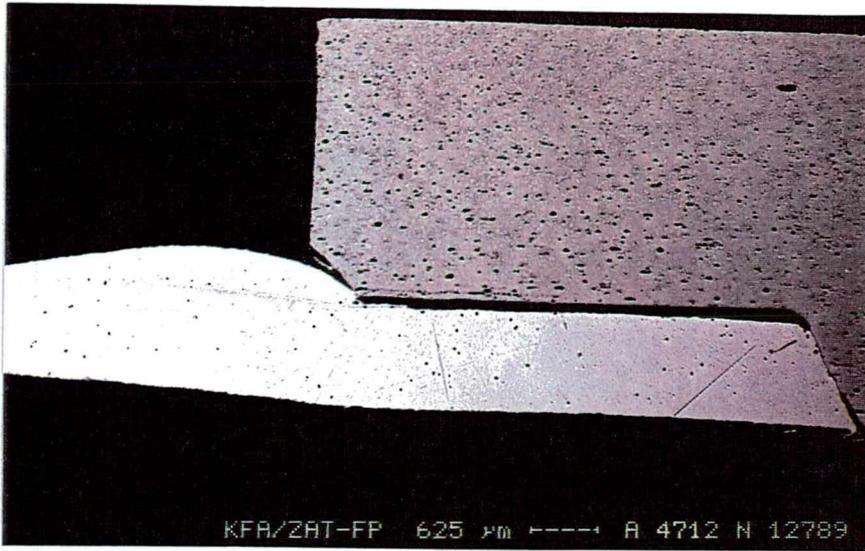
metal de adição, entretanto o aço carbono não, fato este que dependeu da combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem*.

Na figura 48 são mostradas juntas brasadas que apresentaram características diferentes em função dessa combinação. Em linhas gerais foram constatadas 3 variações, dependendo da combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem* :

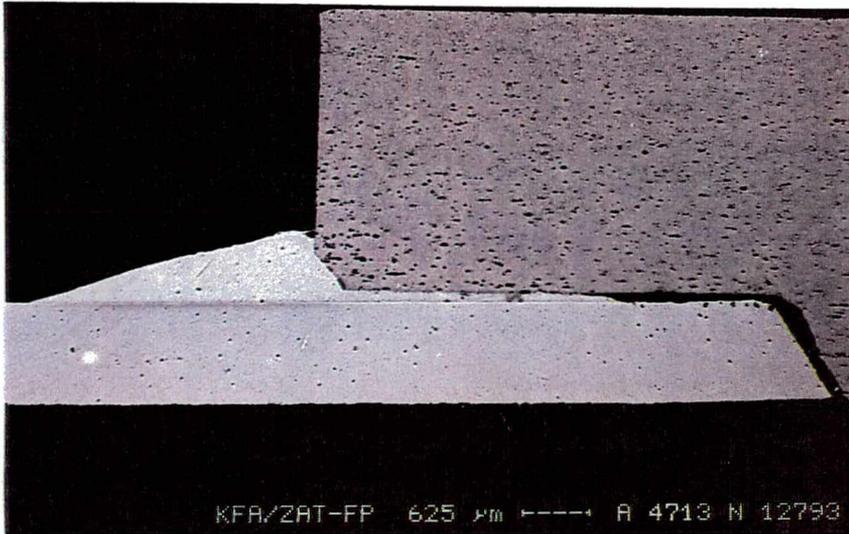
- A : ocorrência de molhabilidade sobre ambos os materiais base com enchimento parcial da folga;
- B : ocorrência de molhabilidade sobre o cobre, baixa molhabilidade sobre o aço carbono com enchimento parcial da folga;
- C : ocorrência de molhabilidade sobre o cobre, ausência de molhabilidade sobre o aço carbono, sem qualquer enchimento da folga.

O conjunto de fotos mostrado na figura 48 demonstra claramente que a atmosfera de brasagem afeta diretamente a condição de molhabilidade existente logo após a fusão do metal de adição. Sob alto vácuo, o metal de adição LAg72 foi capaz de molhar ambos os materiais base. Sob a atmosfera Ar/H, o molhamento do aço carbono foi ruim, e sob atmosfera de N<sub>2</sub> não ocorreu molhamento do aço carbono.

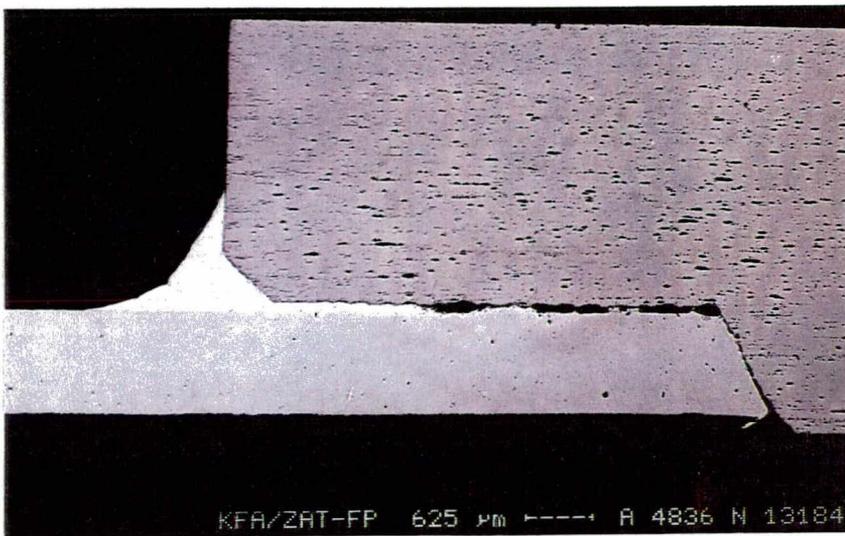
As variações para cada combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem* estão sumarizadas na tabela 13. São indicados ainda nesta tabela os ângulos de contato formado entre os materiais base e o metal de adição logo após a fusão do mesmo, medidos diretamente sobre as fotos obtidas. Verificou-se que em nenhum caso ocorreu o enchimento total da junta brasada logo após a fusão do metal de adição, apesar do ângulo de contato em alguns casos indicar boas condições de molhabilidade.



(c) DIN LAg72 - N  
 $T_{\text{fusão}} = 810^{\circ}\text{C}$



(b) DIN LAg72 - Ar/H  
 $T_{\text{fusão}} = 880^{\circ}\text{C}$



(a) DIN LAg72 - AV  
 $T_{\text{fusão}} = 790^{\circ}\text{C}$

**Figura 48 :** Variações observadas após a fusão completa do metal de adição, para diferentes condições de brasagem.

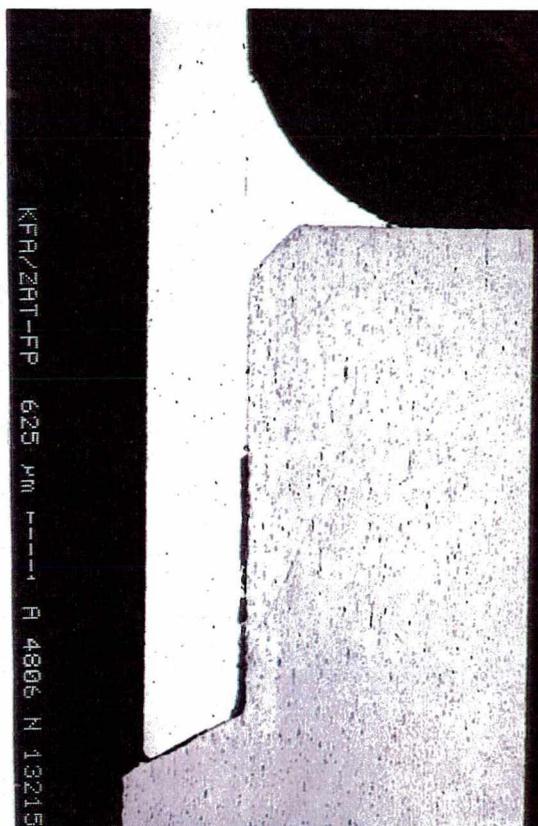
**Tabela 13** : Variações observadas após a fusão do metal de adição nas diversas combinações *metal de adição/atmosfera de brasagem*.

Metal de adição	Atmosfera de brasagem	Variação observada	Ângulo de contato $\alpha$	
			Cu/MAd.	Aço/MAd
DIN LAg72	AV	A	10	24
	MV	B	7	80
	Ar/H	B	16	90
	N	C	15	180
AWS BAg18	AV	A	11	46
	MV	B	13	80
	Ar/H	C	17	180
	N	C	17	180
DIN LAg40Sn	Ar/H	A	22	22
	N	A	21	24

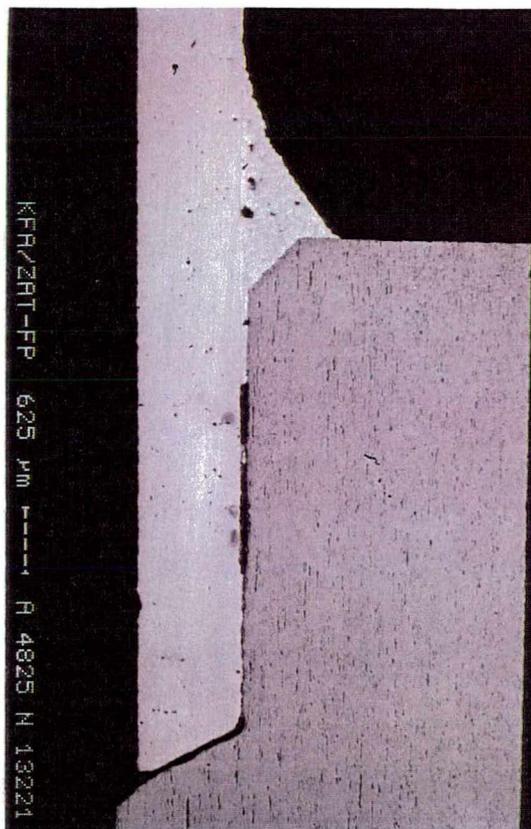
Variações do tipo A ocorreram nas combinações LAg72-AV, BAg18-AV, LAg40Sn-N e LAg40Sn-Ar/H, conforme mostrados na figura 49. Observa-se claramente que o enchimento da folga depende da ocorrência de molhabilidade sobre ambos os materiais base, mesmo que em grau diferenciado. Comparando as amostras brasadas sob alto vácuo, verifica-se que o metal de adição LAg72 apresenta molhabilidade sobre o aço carbono sensivelmente maior que a liga BAg18. Dois fatores poderiam explicar tal comportamento : 1) a liga BAg18 possui em sua composição química o Sn; 2) a maior  $T_{\text{fusão}}$  da liga LAg72 (790 versus 730°C). A influência destes fatores será discutida mais adiante.

As combinações LAg40Sn-N e LAg40Sn-Ar/H mostradas na figura 49 apresentam ângulos de contato aço carbono / metal de adição semelhantes, entretanto diferenciado grau de enchimento da folga. A combinação LAg40Sn-N apresenta, aparentemente, um enchimento total. Analisando-se, porém, as várias seções do corpo de prova, verificou-se pequenas regiões com falhas na parte inferior da folga. Já a combinação LAg40Sn-Ar/H possui claramente um enchimento parcial.

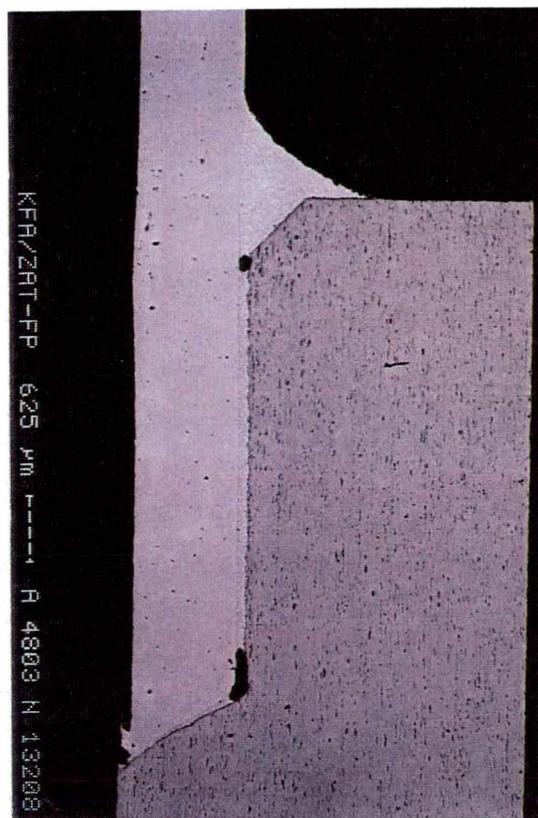
Variações do tipo B, representados pela figura 48b, apresentam ângulos de contato entre aço carbono / metal de adição na faixa de 80 a 90 graus. Tais ângulos de contato são considerados muito elevados, sendo que a partir de 90 graus classifica-se como ausência de molhabilidade. Apesar disto, o enchimento



(a) LAg72 - AV - 790°C



(b) BAg18 - AV - 730°C



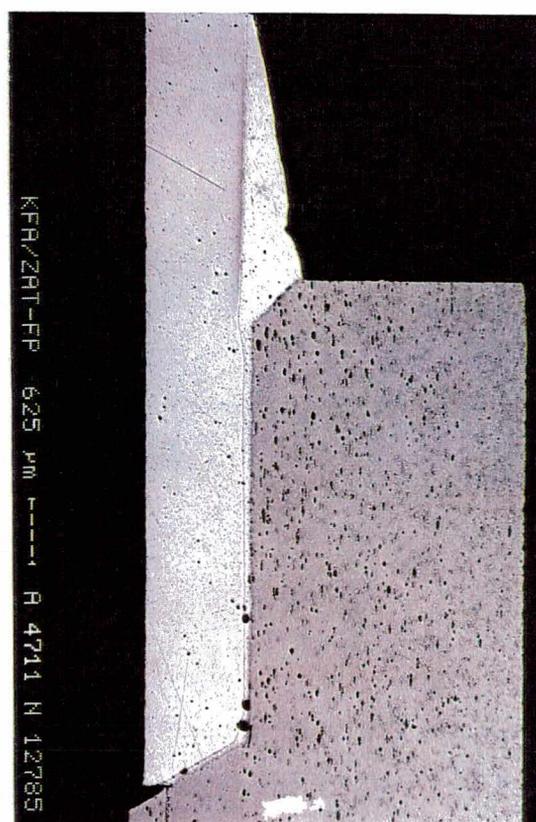
(c) LAg40Sn - N - 760°C



(d) LAg40Sn - Ar/H - 750°C

**Figura 49** : Juntas cobre - aço carbono brasadas em combinações que resultaram em variação tipo A, após a fusão do metal de adição.

ocorre parcialmente. Interessante observar o resultado obtido na combinação LAg72-MV, que apresentou enchimento quase total, conforme mostrado na figura 50. Comparando-a com a combinação LAg72-AV, verifica-se que o ângulo de contato entre metal de adição e o aço carbono é muito maior (80 versus 24 graus), entretanto o enchimento observado foi maior. Tal resultado parece contrariar o conceito básico de que o efeito capilar depende também diretamente da molhabilidade. Dois fatores podem ter contribuído para este resultado : 1) a maior  $T_{\text{fusão}}$  sob médio vácuo; 2) a melhor molhabilidade apresentada, sob médio vácuo, pelo metal de adição sobre o cobre.



**Figura 50 :** Junta cobre-aço carbono brasada na combinação LAg72-MV, após a fusão do metal de adição.  
 $T_{\text{fusão}} = 800^{\circ}\text{C}$

Variações do tipo C demonstram que a ausência de molhabilidade inviabiliza totalmente o enchimento da folga, mesmo que em apenas um dos materiais base. A marcante influência do tipo de atmosfera de brasagem fica evidenciada, afetando significativamente a condição de molhabilidade obtida na  $T_{\text{fusão}}$ .

#### 4.1.2.2 - A influência da atmosfera de brasagem na $T_{\text{fusão}}$ e os possíveis mecanismos de eliminação dos óxidos superficiais do aço carbono

A ocorrência da molhabilidade depende de vários fatores, sendo essencial a remoção da camada dos óxidos superficiais. Nas combinações que apresentaram variação do tipos A, os óxidos superficiais foram certamente removidos, possibilitando o metal de adição molhar tanto o cobre quanto o aço carbono. No caso da variação do tipo C, acredita-se que os óxidos superficiais ainda presentes na superfície do aço carbono sejam responsáveis pela falta de molhabilidade observada.

As atmosferas de brasagem diferenciam-se entre si pelas pressões parciais de oxigênio e vapor d'água, que favorecem a oxidação dos materiais envolvidos na brasagem, conforme previsto pelas equações 11 e 20. O nível de impurezas estimado das atmosferas de brasagem utilizadas neste trabalho podem ser vistas na tabela 14.

**Tabela 14** - Características das atmosferas de brasagem utilizadas [15, 18, 17].

Atmosfera de brasagem	Nível de Oxigênio presente [vpm]	Nível de vapor d'água presente [vpm]
Alto vácuo - $3 \cdot 10^{-4}$ Torr	0,078	0,0006
Médio vácuo - $10^{-2}$ Torr	2,6	0,02
Argônio-4% Hidrogênio 4.6 (max. 40vpm de impurezas)	< 5,0	<10 (pto. orv. $\approx -65^{\circ}\text{C}$ )
Nitrogênio 2.8 (max. 2000vpm de impurezas)	<300	< 500 (pto. orv. $\approx -20^{\circ}\text{C}$ )

Verifica-se que as atmosferas de brasagens utilizadas apresentam significativas diferenças na quantidade de impurezas, justificando em parte os resultados obtidos. Faz-se necessário, entretanto, uma análise dos diferentes casos para que se possa melhor entender os possíveis fenômenos envolvidos no processo de brasagem.

Considerando as brasagens realizadas sob alto vácuo, que resultaram em variações do tipo A, questiona-se como os óxidos superficiais foram eliminados, já que o vácuo não é uma atmosfera ativa. Com os dados obtidos, pode-se discutir algumas possibilidades sobre os possíveis mecanismos que acarretaram a remoção dos óxidos superficiais.

Dentre os vários mecanismos que acarretam a molhabilidade descritos no capítulo 2, algumas alternativas podem ser analisadas. A evaporação dos óxidos superficiais seria uma possibilidade. Entretanto, considerando os óxidos de ferro, tal evaporação foi constatada sob alto vácuo somente a partir de 1000°C [27]. Uma vez que as temperaturas de brasagem utilizadas estão bem abaixo deste valor, imputa-se como pouco provável este mecanismo de remoção.

A absorção dos óxidos superficiais do aço carbono, devido ao aumento da solubilidade do oxigênio pelo material base com a elevação da temperatura seria outra alternativa. Levando em conta que a solubilidade do oxigênio no ferro é muito baixa (0,007% a 950°C), acredita-se ser pouco provável que tal solubilização venha a ocorrer. Além disso, qualquer aço possui, no estado como recebido, uma certa quantidade de oxigênio. Isto dificultaria ainda mais a solubilização adicional, que teoricamente seria possível. Tais ponderações levam a crer que este mecanismo não estaria atuante.

Os óxidos presentes na superfície do aço carbono são, genericamente, do tipo  $Fe_nO_m$ . Tais óxidos poderiam ser reduzidos conforme previsto pela equação 20, em decorrência da baixa pressão parcial de oxigênio resultante do alto vácuo. Na combinação BAg18-AV, verificou-se que a 730°C foi observada molhabilidade sobre o aço carbono. Considerando que o aço carbono como composto de átomos de ferro, a  $p_{O_2}$  necessária para tal redução pode ser calculada termodinamicamente para esta temperatura, através das seguintes reações [21] e suas respectivas variações de energia livre padrão:



As pressões parciais de oxigênio calculadas através das reações acima para temperatura de 730°C recaem em valores da ordem de  $10^{-21}$  atm, que só pode ser obtido quando o vácuo é da ordem de  $10^{-17}$  mbar. Baseado nestas informações, conclui-se que dificilmente a redução tenha ocorrido pela decomposição dos óxidos, uma vez que o alto vácuo utilizado nas brasagens realizadas foi de  $10^{-4}$  mbar, muito aquém do valor teórico necessário.

Outra possibilidade seria a redução pelo carbono presente no aço carbono, segundo reações do tipo :



A variação de energia livre desta reação pode ser calculada através da seguinte expressão :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T. \ln [(a_{\text{Fe}})^n \cdot (a_{\text{CO}})^m / (a_{\text{Fe}_n\text{O}_m}) \cdot (a_{\text{C}})^m] \dots\dots\dots [46]$$

Sendo :

$\Delta G$  : variação de energia livre

$\Delta G^0$  : variação de energia livre padrão

$a_{\text{Fe}}$  : atividade do ferro

$a_{\text{CO}}$  : atividade do monóxido de carbono

$a_{\text{Fe}_n\text{O}_m}$  : atividade do óxido genérico

$a_{\text{C}}$  : atividade do carbono

Na condição de equilíbrio, a variação de energia livre é nula, de forma que a variação de energia livre padrão é igual a :

$$\Delta G^0 = - R.T. \ln [(a_{\text{Fe}})^n \cdot (a_{\text{CO}})^m / (a_{\text{Fe}_n\text{O}_m}) \cdot (a_{\text{C}})^m] \dots\dots\dots [47]$$

Considerando a atividade do ferro e do óxido genérico como unitária, visto que a atividade do C é supostamente muito baixa, a expressão 47 reduz-se em :

$$\Delta G^0 = - R.T. \ln [(a_{\text{CO}})^m / (a_{\text{C}})^m] \dots\dots\dots [48]$$

Assim, a variação de energia livre padrão dependerá das atividades do carbono e do monóxido de carbono. Esta última pode ser representada pela sua pressão parcial, resultando em :

$$\Delta G^0 = - R.T. \ln [(p_{\text{CO}} / a_{\text{C}})^m] \dots\dots\dots [49]$$

Considerando os diferentes óxidos de ferro, as reações de redução pelo carbono podem ser representadas pelas expressões 50 a 52. As variações de energia livre padrão indicadas para cada uma destas reações é obtida pela soma de reações independentes, que apresentam cada qual sua variação de energia livre.

- $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO} \quad \Delta G^0 = 151.125 - 151,105 T \dots\dots\dots [50]$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO} \quad \Delta G^0 = 476.392 - 510,659 T \dots\dots\dots [51]$
- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO} \quad \Delta G^0 = 651.612 - 653,434 T \dots\dots\dots [52]$

Selecionado o óxido de ferro FeO para uma análise, ao igualarmos a expressão 50 com a respectiva variação de energia livre padrão no equilíbrio, teremos :

$$\Delta G^0 = 151.125 - 151,105 T = - R.T. \ln [(p_{\text{CO}} / a_{\text{C}}) \dots\dots\dots [53]$$

Calculando esta variação para a temperatura de 730°C, onde experimentalmente foi constatado a molhabilidade do metal de adição BAg18 sobre o aço carbono, obtém-se a seguinte relação :

$$p_{\text{CO}} / a_{\text{C}} = 1,05 \dots\dots\dots [54]$$

A expressão 54 mostra que o equilíbrio depende de uma relação entre a pressão parcial do monóxido de carbono e da atividade exercida pelo C. Tomando como uma aproximação para  $a_{\text{C}}$  o valor igual à concentração média em peso do carbono no aço carbono, teremos  $a_{\text{C}} = 0,1\% = 0,001$ , donde :

$$p_{\text{CO}} = 0,000105 \text{ atm} \approx 0,1 \text{ mbar} \dots\dots\dots [55]$$

Numa atmosfera de alto vácuo, esta pressão parcial de CO pode ser facilmente obtida, o que aponta favoravelmente na direção de uma possível redução pela atuação do carbono do próprio aço carbono.

Outro ponto que favorece o suposto mecanismo de redução pelo carbono são os resultados apresentados no trabalho de Lugescheider e Zhuang [27], que concluíram que a redução do óxido de cromo  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  em aço inoxidáveis ocorre pela atuação do carbono nele contido, em temperaturas acima de 950°C. A maior temperatura necessária para a redução do óxido de cromo, em relação ao aço carbono, seria creditada ao fato do óxido de cromo ser muito mais estável que qualquer dos óxidos de ferro.

Dos resultados expressos na tabela 13, verificou-se que somente o alto vácuo mostrou ser capaz de levar ao molhamento do aço carbono após a fusão dos metais de adição LAg72 e BAg18. A simples mudança da atmosfera de brasagem para o

médio vácuo reduziu a molhabilidade resultante. Tal comportamento diferenciado é creditado à oxidação do aço carbono durante o ciclo de aquecimento, que ocorre em nível muito mais acentuado sob baixo vácuo do que sob alto vácuo. A presença de uma camada de óxidos maior dificulta a redução prevista, afetando assim a molhabilidade resultante.

O nível de oxidação do aço carbono durante o ciclo de aquecimento (denominada pré-oxidação) depende das pressões parciais das impurezas. Quanto maiores forem as pressões parciais de oxigênio e vapor d'água, maior será a tendência à pré-oxidação, dificultando assim a ocorrência de molhabilidade. Isto explicaria as variações observadas após a fusão do metal de adição. Sob alto vácuo, a pré-oxidação seria muito baixa, o que favoreceria a redução via carbono como previsto, ocasionando variação do tipo A. Sob médio vácuo a pré-oxidação é mais acentuada, a redução dos óxidos superficiais é dificultada, resultando numa menor molhabilidade. Sob nitrogênio, o nível de pré-oxidação é ainda mais acentuado, ocasionando a ausência de molhabilidade após a fusão do metal de adição devido à presença dos óxidos superficiais, ocasionando variação do tipo C.

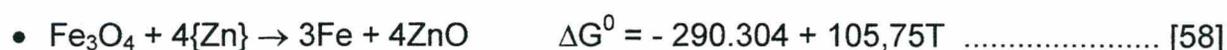
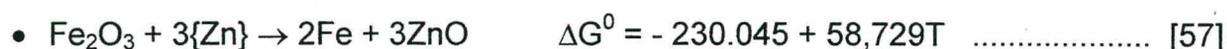
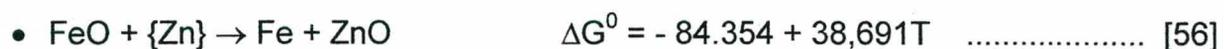
Analisando-se os dados indicados na tabela 13, relativos aos metais de adição LAg72 e BAg18, interessantes informações são extraídas com base na discussão precedente :

1. sob alto vácuo, a redução dos óxidos superficiais ocorreu abaixo de 730°C;
2. a atmosfera de nitrogênio utilizada não permitiu a redução dos óxidos superficiais até a temperatura de 810°C;
3. o médio vácuo permanece numa posição intermediária, onde aparentemente a redução ocorreu parcialmente até 800°C;
4. sob Ar/H, observou-se que a 740°C os óxidos superficiais permanecem. A 800° a redução parece ter-se iniciado, sendo entretanto parcial.

As informações acima contidas aparentemente não são aplicáveis ao metal de adição LAg40Sn. Tal afirmativa se baseia na impossibilidade em justificar as variações do tipo A, observados a 760°C, tanto para atmosfera de N<sub>2</sub> como para a mistura Ar/H.

A ocorrência de molhabilidade do metal de adição LAg40Sn sobre o aço carbono em temperaturas substancialmente menores aos demais metais de adição

faz supor que outros mecanismos de redução dos óxidos superficiais estejam agindo. Este metal de adição diferencia-se dos demais devido a presença do Zn em sua composição química. Um possível mecanismo de redução dos óxidos superficiais poderia estar associado à este elemento. De fato, termodinamicamente tal tendência existe, sendo expressa pelas reações abaixo indicadas :



Apesar de não ser totalmente correto considerar estas reduções como ocorrendo no estado padrão, uma vez que o Zn disponível não teria atividade unitária, admitir como possível tal mecanismo seria razoável. Isto porque aplicações industriais como o uso do Mg na brasagem de ligas de alumínio, funciona muito bem sob alto vácuo. Neste caso, a atividade do Mg é certamente muito menor que o valor unitário, entretanto a redução se processa facilmente.

Dentro da faixa de validade das reações 55 a 57, a variação de energia livre padrão será sempre negativa, de modo que a redução dos óxidos de ferro tenderia a ocorrer na faixa de temperatura utilizada nas brasagens. Além do aspecto termodinâmico favorável, o Zn seria disponibilizado pelo metal de adição fundido e, possivelmente, na forma de vapor. Na forma de vapor, o Zn passaria a atuar como uma atmosfera combinada, da mesma forma que o Mg é utilizado na brasagem a vácuo de alumínio [19].

Na combinação LAg40Sn-Ar/H, a redução dos óxidos superficiais do aço carbono poderia ainda ocorrer através do hidrogênio contido na atmosfera de brasagem [18, 19, 21], através das seguintes reações :



As relações  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  para que as reduções acima previstas ocorram a 760°C são da ordem de 0,6 a 2,4. Considerando-se que esta atmosfera de brasagem possui cerca de 4% em volume de hidrogênio e até 10vpm de vapor d'água, obtem-

se numa relação  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  da ordem de 4000. Há, portanto, plenas condições para que a redução pelo hidrogênio possa ocorrer.

Apesar da redução pelo hidrogênio estar prevista, não é certo que a mesma ocorra, mesmo porque outros resultados apontam noutra direção. Analisando-se as combinações LAg40Sn-Ar/H e LAg40Sn-N (figuras 49c e 49d), verifica-se que não existem diferenças significativas em relação à molhabilidade após a fusão do metal de adição, indicando que os óxidos superficiais foram removidos tanto para a atmosfera inerte como para a atmosfera ativa. Os ângulos de contato são praticamente iguais e, contrariando o se poderia esperar, o enchimento da folga se deu em grau maior sob a atmosfera inerte. Tal resultado permite supor que a atuação do hidrogênio na redução dos óxidos superficiais não foi tão efetiva quanto prevista, reforçando a idéia de que outros mecanismos agem na redução dos óxidos superficiais, independente da atuação dos gases de proteção.

Na análise da redução dos óxidos superficiais, deve-se incluir também os elementos contidos no metal de adição. Isto porque a presença de óxidos superficiais no metal de adição pode afetar ou até mesmo inviabilizar a molhabilidade. De todos os elementos que compõem os metais de adição utilizados, sabe-se que o Zn é aquele que se oxida mais facilmente. Uma análise deste elemento avaliaria a condição crítica, realizada com os resultados obtidos com o metal de adição LAg40Sn.

A oxidação superficial do metal de adição LAg40Sn foi visualmente constatada durante o ciclo de aquecimento da brasagem em ambas atmosferas testadas. O metal de adição, inicialmente brilhante, torna-se opaco ao longo do aquecimento devido à oxidação, mantendo-se neste estado até sua fusão. Uma vez que o Zn é o elemento mais susceptível à oxidação, os óxidos formados devem conter grandes quantidades deste elemento, sendo possivelmente do tipo ZnO.

Tal camada de óxidos, composta presumidamente por ZnO, poderia ser reduzida quando submetida a atmosfera Ar/H, devido a atuação do  $H_2$  [21], conforme previsto pela seguinte expressão :



Para que tal redução ocorra a 760°C, faz-se necessária uma relação mínima  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  igual a 424. Este valor é inferior ao apresentado pela atmosfera Ar/H

utilizada, sendo portanto viável a redução prevista. Aceitar que a mesma tenha ocorrido seria oportuno, entretanto outros resultados confundem e devem portanto ser considerados. Isto porque o comportamento observado para a atmosfera de  $N_2$  foi idêntico ao observado para a atmosfera de Ar/H, apesar de ser um gás inerte. Neste caso a redução do ZnO não pode ter ocorrido, devendo-se considerar outras possibilidades.

O trabalho realizado por Gale e Wallach [26] aponta para um resultado interessante, que pode ser associado ao comportamento observado. Segundo os autores, que estudaram a molhabilidade dos metais de adição BNi-1A, BNi-3 e BNi-7 sobre um substrato a base de níquel, a camada de óxidos formada sobre o metal de adição durante o pré-aquecimento não é um impedimento para que ocorra a molhabilidade. Isto porque tal camada persiste até a fusão do metal de adição, quando então se rompe, permitindo que o molhamento ocorra. Não há, portanto, eliminação da camada de óxidos, que passa a se concentrar sobre o metal de adição após sua fusão.

Admitir que a camada de óxidos resultante da pré-oxidação não teria sido eliminada até a fusão no caso do metal de adição LAg40Sn parece aceitável, em virtude do observado durante a brasagem. Conforme comentado, o metal de adição tornou-se opaco durante o aquecimento, o que foi creditado a formação dos óxidos previstos. Como este estado permaneceu até a fusão do metal de adição, é possível que a camada não tenha sido reduzida e um comportamento semelhante ao descrito por Gale e Wallach tenha acontecido.

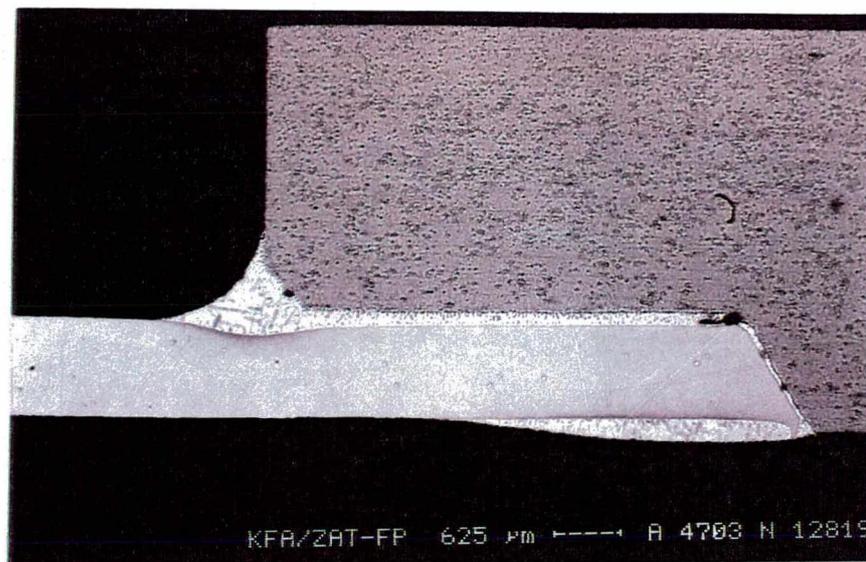
#### 4.1.2.3 - O enchimento da folga e as características das juntas brasadas.

A baixa molhabilidade ou mesmo molhabilidade inexistente do metal de adição sobre o aço carbono logo após a fusão foram mostradas na figura 48, tendo-se creditado tal comportamento à pré-oxidação que ocorre durante o ciclo de aquecimento da brasagem, a qual era afetada fortemente pela atmosfera de brasagem utilizada.

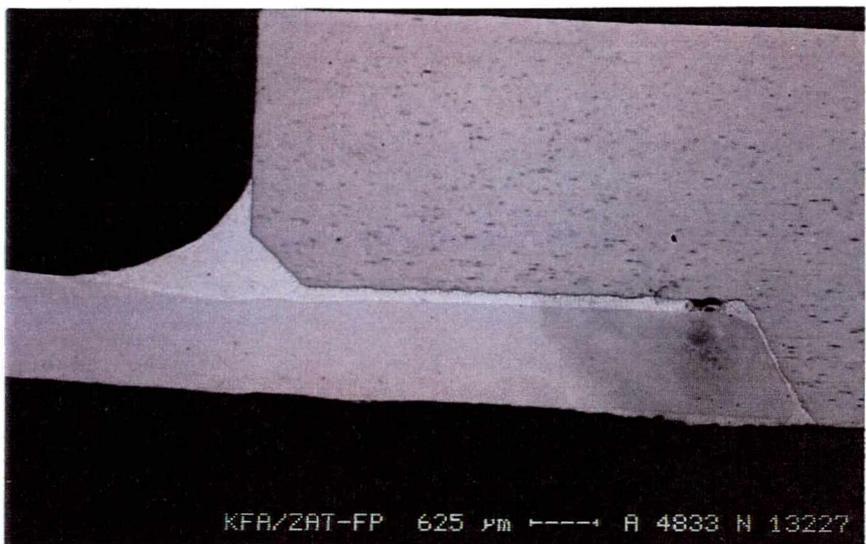
Tal pré-oxidação pode ser eliminada, teoricamente, através de 2 maneiras : 1) permanência durante um certo tempo na  $T_{\text{fusão}}$ , de modo que os mecanismos de redução previstos passem a atuar; 2) aumento da temperatura de brasagem, a fim de facilitar as reduções pelos mecanismos expostos. Das duas opções, a primeira é a menos interessante, uma vez que não há certeza de que a  $T_{\text{fusão}}$  seja suficiente para viabilizar a redução prevista. A segunda opção certamente facilitará as reduções, uma vez que os mecanismos previstos são direta e fortemente afetados pela temperatura.

Neste trabalho optou-se por analisar a evolução do processo de brasagem com a variação de temperatura. Conforme comentado no item 4.1.2.1, a maioria das combinações *metal de adição / atmosfera de brasagem* testadas apresentaram enchimento parcial após a fusão do metal de adição, mesmo aquelas que apresentaram variação do tipo A. Fez-se, portanto, necessário avaliar como o acréscimo de temperatura acima da  $T_{\text{fusão}}$  influi no enchimento da folga, com o objetivo de definir a correta temperatura de brasagem.

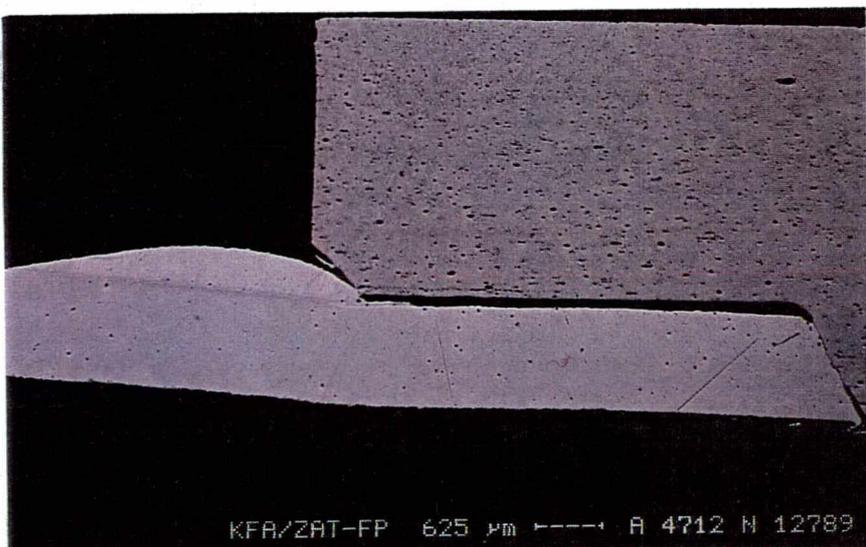
Todas as combinações *metal de adição / atmosfera de brasagem* foram submetidas a sobreaquecimentos acima da  $T_{\text{fusão}}$  que variaram de 20 a 120°C. Um interessante exemplo pode ser visto na figura 51, onde é mostrada a junta brasada na condição LAg72/N, em 3 temperaturas de brasagem. A primeira, logo após a fusão do metal de adição, e as demais com sobreaquecimentos de 30 e 70°C. Constata-se que a elevação de 30°C em relação a  $T_{\text{fusão}}$  foi suficiente para que a folga fosse preenchida, uma vez que passa a existir molhabilidade também sobre o aço carbono. Com 70°C acima da  $T_{\text{fusão}}$  surgem efeitos indesejáveis, como a dissolução do cobre pelo metal de adição, observado principalmente nas regiões de maior acúmulo de material.



sobreaquecimento de 80°C  
T = 880°C



sobreaquecimento de 40°C  
T = 840°C



após a fusão do metal de adição  
T = 810°C

**Figura 51** : Evolução macroestrutural da junta cobre-aço carbono brasada na combinação LAg72-N, desde a fusão do metal de adição e com sobreaquecimentos de 30 e 70°C.

Confirma-se que o enchimento da folga depende da ocorrência de molhabilidade sobre ambos os materiais base, sendo em última instância determinada pela molhabilidade sobre o aço carbono. A consequência de tal resultado é a necessidade de atingir-se uma temperatura mínima para que a brasagem possa ser realizada.

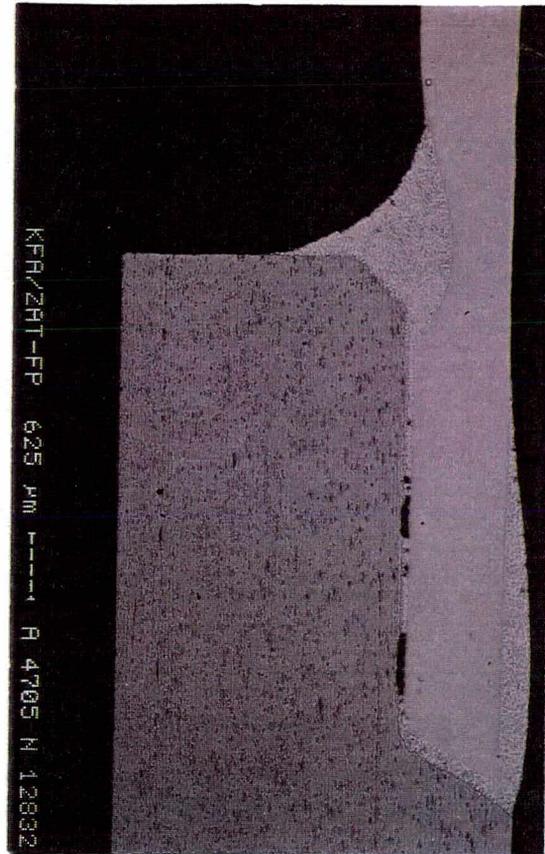
A evolução mostrada na figura 51 favorece a hipótese de que a total ausência de molhabilidade observada após a fusão do metal de adição seja decorrente da pré-oxidação. Uma vez que a camada de óxidos formada sob a atmosfera de  $N_2$  é presumidamente maior que sob AV, a redução da mesma será dificultada. O aumento da temperatura de brasagem afeta diretamente os mecanismos de redução, sendo que no exemplo em questão  $30^\circ C$  foram suficientes para viabilizar a redução dos óxidos superficiais do aço carbono. O mecanismo suposto para esta redução seria através do carbono contido no próprio aço carbono.

O exemplo da figura 51 é bastante ilustrativo para a definição da temperatura de brasagem -  $T_{brasagem}$  - adequada para cada combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem*. A simples fusão do metal de adição não garante a brasagem, entretanto o excesso de sobreaquecimento acarreta efeitos indesejáveis. Deve-se, portanto, encontrar o ponto de equilíbrio, correspondente a  $T_{brasagem}$ .

Um fator que influenciou significativamente na definição da  $T_{brasagem}$  foi a erosão ocasionada pelo metal de adição sobre o cobre. A erosão observada no exemplo da figura 51 para o metal de adição LAg72 (liga eutética) é inevitável, conforme comentado e ilustrado pela figura 31. Uma vez que a erosão será tanto maior quanto maior for o sobreaquecimento, deve-se procurar limitar a  $T_{brasagem}$  ao menor valor possível, a fim de minimizar este efeito danoso.

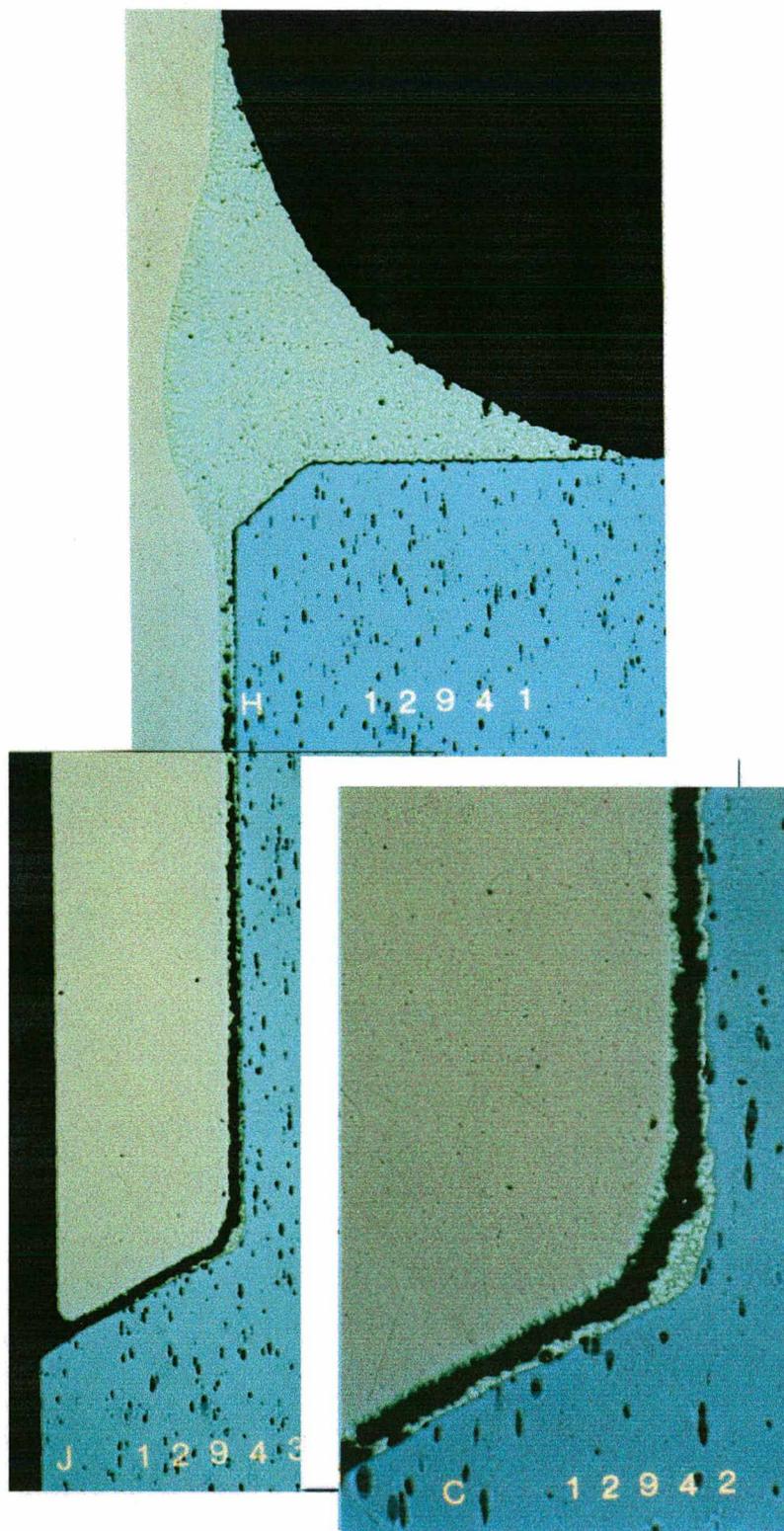
A importância do controle da erosão provocada pelo metal de adição no tubo de cobre pode ser melhor ilustrada através do exemplo da figura 52. Neste caso, trata-se de uma amostra brasada a  $870^\circ C$ , da combinação BAg18-MV. Observa-se que a erosão é bastante acentuada, atingindo cerca de metade da espessura da parede do tubo de cobre, na região de maior acúmulo de metal de adição. A erosão ocorre também na região da folga, entretanto é pouco perceptível, uma vez que a quantidade de metal de adição ali localizada é pequena.

**Figura 52 :** Erosão acentuada na região do chanfro na combinação BAg18-MV, brasada a 870°C.



Existem outros fatores, além da minimização da erosão, que afetam a definição da temperatura de brasagem. Um deles decorre da análise da amostra brasada a 850°C, da combinação LAg40Sn-Ar/H, mostrada na figura 53. Observa-se que o metal de adição molhou ambos os materiais base, apresentando uma ruptura central ao longo de quase toda a região da folga. As características da ruptura observada decorrem da associação de tensões atuantes e da presença de fases de baixa resistência ou fase líquida residual no resfriamento pós-brasagem.

As tensões mencionadas têm origem no fato dos materiais base possuírem diferentes coeficientes de dilatação térmica, conforme mostrado no item 4.1.1. Uma vez que o cobre dilata-se mais que o aço carbono, no aquecimento a folga diminuirá. Atingida a temperatura de brasagem, o metal de adição preenche a folga por efeito capilar. Durante o resfriamento pós-brasagem, os materiais base tendem a retornar às suas dimensões originais, implicando no aumento da folga, que encontra-se preenchida pelo metal de adição. Uma vez que o metal de adição não consegue absorver o aumento da folga, geram-se tensões trativas sobre este.

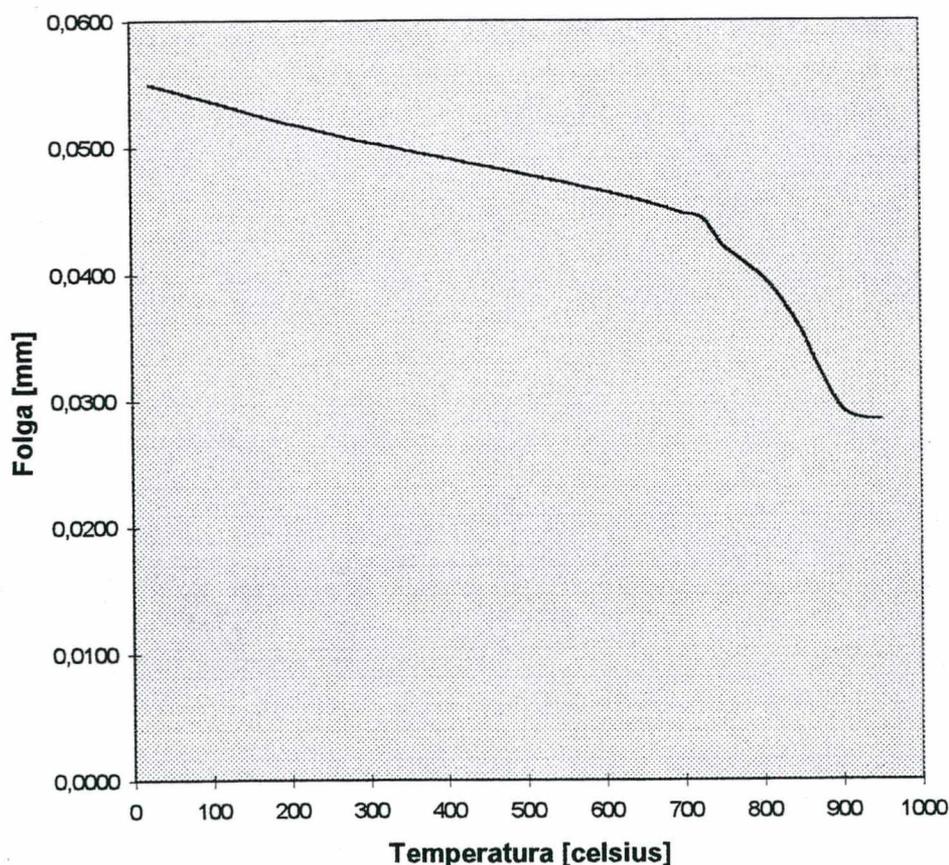


**Figura 53** : Amostra brasada na combinação LAg40Sn-Ar/H, a 850°C, mostrando a ruptura no meio do metal de adição.

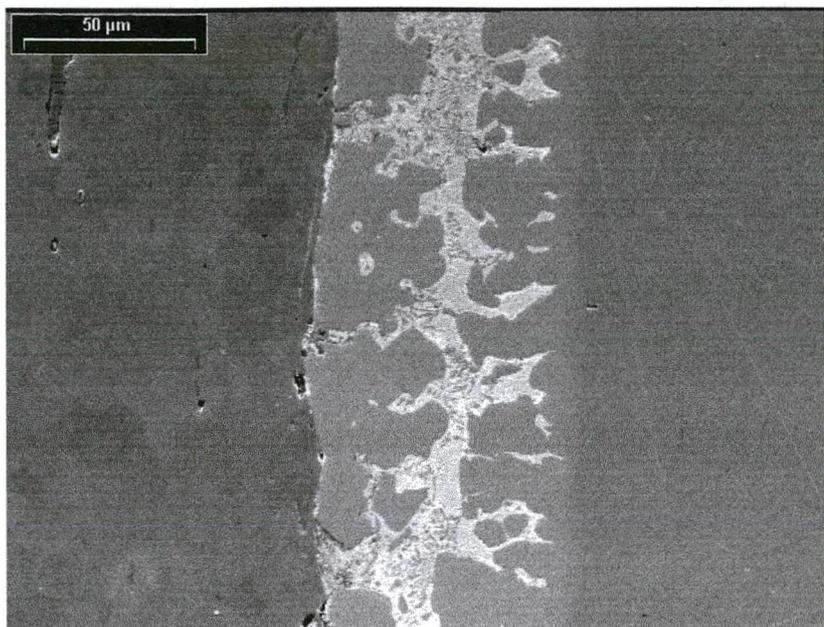
Analisando-se diversas amostras brasadas na combinação LAg40Sn-Ar/H em diferentes temperaturas, verificou-se que a ruptura começa a aparecer a cerca de 830°C. Tal resultado estaria associado aos seguintes fatores:

1. Conforme mostrado na figura 45, a diferença de dilatação térmica entre os materiais base envolvidos acentua-se a partir de 700°C. Utilizando esta figura e as dimensões do corpo de prova, pode-se obter a variação da folga ao longo do ciclo de brasagem, mostrada na figura 54. Observa-se que a folga variou de 0,01mm na faixa entre  $T_{\text{ambiente}}$  - 700°C, e de 0,015mm entre 700-900°C. Constata-se desta forma, que nas temperaturas de brasagem utilizadas ocorre uma variação da folga bastante acentuada, favorecendo o aparecimento de tensões ;
2. As fotografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura das amostras brasadas nas combinações LAg40Sn-N a 810 e 860°C podem ser vistas nas figuras 55 e 56. Na figura 55 é mostrada uma região sem ruptura da amostra brasada a 810°C, onde observa-se que o metal de adição apresenta uma microestrutura composta de uma fase escura localizada junto aos materiais base, e uma fase clara na região central. O fato da fase escura aparecer junto aos materiais base permite supor que a mesma solidifica-se primariamente, permanecendo na região central uma fase líquida, cuja solidificação se daria em temperatura mais baixa. Na figura 56 é mostrada a brasagem a 860°C, onde observa-se a ruptura do metal de adição, exatamente na região central. A fase escura, supostamente primária, aparentemente não foi rompida, pois seus contornos parecem preservados. Isto faz supor que a ruptura tenha ocorrida na fase líquida adjacente a fase escura primária;
3. Um argumento que se soma ao anterior pode ser visto na micrografia apresentada na figura 57, onde é mostrada a junta brasada na combinação LAg72-MV a 870°C. Observa-se que a ruptura ocorre no metal de adição, contornado a fase escura presente. Na condição de brasagem utilizada, a fase escura contém uma grande quantidade de cobre do tubo de cobre que entrou em solução no metal de adição, cercado pelo eutético Ag-Cu. A ruptura através de uma fase líquida passaria necessariamente pelo eutético, que pode ser observado na figura em questão;

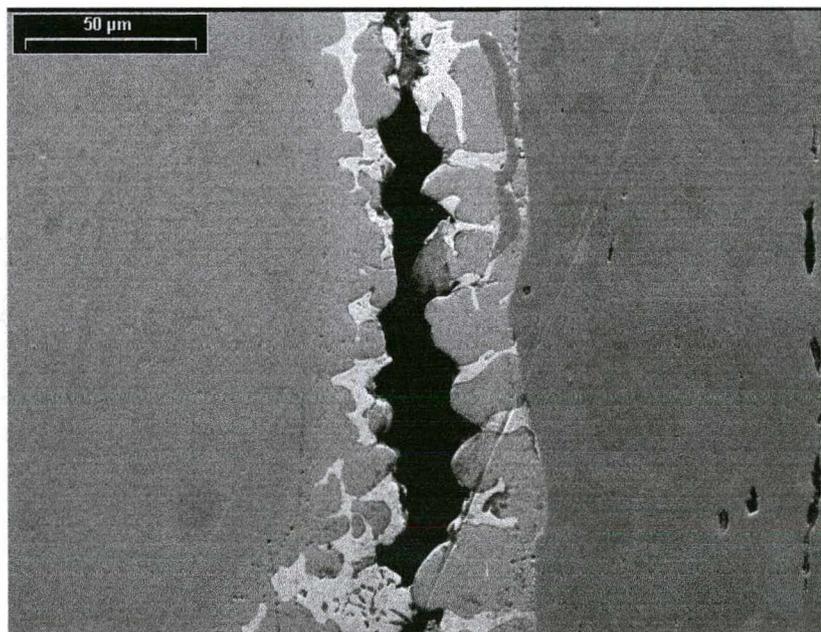
4. O fato de existir uma tensão atuante durante a solidificação do metal de adição e algumas características da ruptura fazem crer que o fenômeno observado seja uma trinca de solidificação. A primeira característica refere-se ao formato e localização da ruptura, que ocorre na região da folga, não sendo observada na região de maior acúmulo de metal de adição (chanfro). A forma da ruptura mostra uma certa concordância entre as partes separadas, como se estas estivessem juntas antes da ruptura. A segunda característica é a topografia interna da ruptura, que segundo Bailey [76], podem ser identificadas via microscopia eletrônica de varredura. A topografia de uma trinca de solidificação é irregular, mostrando um relevo de dendritas. Na figura 58 é mostrada a análise via MEV da ruptura de um corpo de prova brasado com o metal de adição LAg40Sn a 950°C. Pode-se observar uma topografia irregular e com formato de lóbulos, que seriam o contorno externo da estrutura dendrítica.



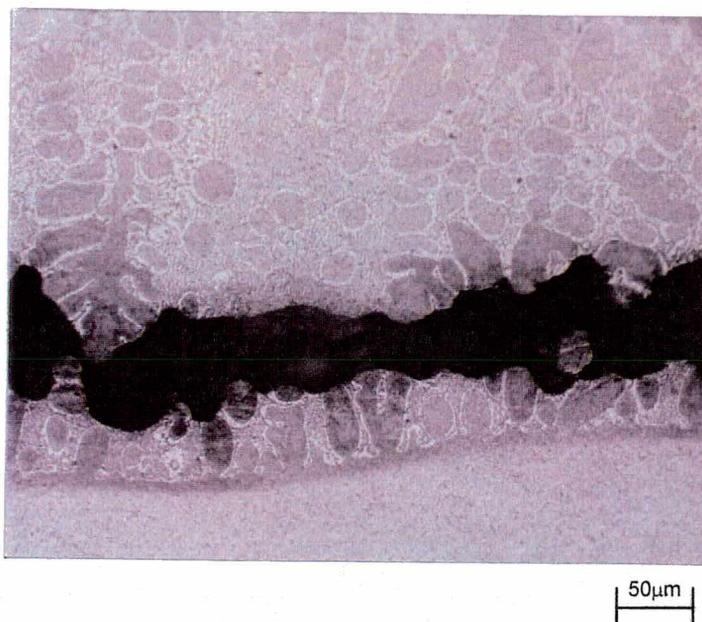
**Figura 54** : Variação da folga em função da temperatura do corpo de prova.



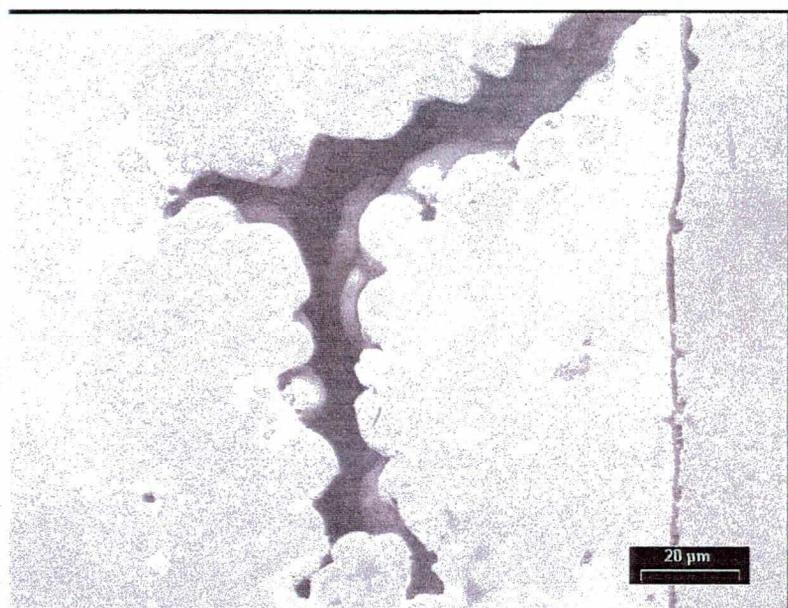
**Figura 55** : Junta brasada na combinação LAg40Sn-N a 810°C observada via MEV, mostrando a presença de uma fase escura junto aos materiais base e uma fase clara central.



**Figura 56** : Junta brasada na combinação LAg40Sn-N a 860°C, mostrando uma ruptura localizada exatamente na região central do metal de adição.



**Figura 57** : Junta brasada na combinação LAg72-MV a 870°C, mostrando a ruptura através do eutético Ag-Cu, contornado a fase rica em cobre solidificada primariamente.



**Figura 58** : Topografia interna de ruptura observada em junta brasada utilizando LAg40Sn a 950°C.

O aparecimento de trincas no metal de adição é extremamente preocupante, pois pode acarretar a falta de estanqueidade, uma vez que sua extensão é grande. Deve-se, portanto, considerar este fator como limitante da temperatura de brasagem.

#### 4.1.2.4 - A definição da temperatura de brasagem recomendada

A definição da  $T_{\text{brasagem}}$ , conforme discutido no item anterior, dependerá dos seguintes fatores :

1. Ocorrência de molhabilidade do metal de adição sobre ambos os materiais base;
2. Preenchimento total da folga por efeito capilar;
3. Controle do nível de erosão provocado pelo metal de adição;
4. Verificação quanto a presença de trincas na junta brasada.

A análise de amostras brasadas com diferente nível de sobreaquecimento, considerando os fatores supra-listados, permitiu estabelecer a  $T_{\text{brasagem}}$  recomendada para cada combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem*, mostradas na tabela 15. São ainda indicadas as diferenças ( $T_{\text{brasagem}} - T_{\text{fusão}}$ ) e ( $T_{\text{brasagem}} - T_{\text{solidus}}$ ) para cada caso, bem como a diluição do cobre na região do chanfro e os ângulos de contato entre o metal de adição e os materiais base na  $T_{\text{brasagem}}$ .

**Tabela 15 :** Temperatura de brasagem recomendada para cada combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem* e informações relativas à esta condição.

Metal de adição	Atm. de brasagem	$T_{\text{brasagem}}$ [°C]	$T_{\text{bras}} - T_{\text{fusão}}$ [°C]	$T_{\text{bras}} - T_{\text{sol}}$ [°C]	Diluição [%]	Ang. contato $\alpha$ Cu/MAd. Aço/MAd	
DIN LAg72	AV	820	30	42	10	10	8
	MV	840	40	62	18	7	50
	Ar/H	830	30	52	15	10	33
	N	840	50	62	18	12	26
AWS BAg18	AV	800	70	203	15	11	21
	MV	840	100	243	28	13	27
	Ar/H	840	100	243	28	13	28
	N	840	90	243	28	11	40
DIN LAg40Sn	Ar/H	780	30	126	10	17	18
	N	780	20	126	10	16	18

A erosão no tubo de cobre provocada pelo metal de adição é mensurada pela diluição (mesmo definição da soldagem convencional), que representa o percentual diluído de cobre no metal de solda, medido na região do chanfro. Tomou-se esta região por ser bem representativa e de fácil determinação do grau de diluição. A determinação da diluição foi feita através do relação entre a área erodida do tubo de cobre e a área total do metal de adição na região do chanfro.

O trabalho de Witke e Bleul [61] faz interessantes considerações sobre a diluição sofrida pelo cobre, quando brasado com as ligas BAg18 e LAg72. Segundo os autores, a diluição observada varia diretamente com a temperatura, fato este totalmente esperado, e confirmado pelos resultados mostrados na tabela 15. Verificou-se, entretanto, que a erosão constatada nas diversas amostras brasadas na temperatura recomendada não apresentaram níveis críticos, sendo portanto considerados satisfatórios em termos de processo.

Os ângulos de contato  $\alpha$  entre o metal de adição e os materiais base medidos na  $T_{\text{brasagem}}$  diminuíram em relação à  $T_{\text{fusão}}$ , fato este mais que esperado. No caso do tubo de cobre, verificou-se que este ângulo foi pouco reduzido, mostrando que o material já apresentava boas condições de molhabilidade na  $T_{\text{fusão}}$ . Em relação ao ângulo de contato  $\alpha_{\text{MA/aço}}$ , foram constatadas grandes variações. O alto vácuo propicia baixos ângulos de contato, confirmando assim sua alta qualidade como atmosfera de brasagem. O metal de adição LAg40Sn apresentou  $\alpha_{\text{MA/aço}}$  de 18 graus, valor este independente da atmosfera de brasagem, o que pode ser considerado mais um indício da atuação do Zn no processo de redução dos óxidos superficiais.

Um interessante resultado foi a variação do  $\alpha_{\text{MA/aço}}$  da combinação LAg72-N, conforme mostrado na figura 51. Após a fusão a molhabilidade era simplesmente nula, e com um sobreaquecimento de 30°C, o  $\alpha_{\text{MA/aço}}$  caiu para 26 graus, ocasionando um enchimento total da folga. Qualquer que seja o mecanismo de redução dos óxidos superficiais atuante, evidencia-se que pequenas variações de temperatura promovem a sua ativação de forma marcante.

A combinação LAg72-MV apresentou um  $\alpha_{\text{MA/aço}}$  relativamente alto (50 graus), com um enchimento da folga considerado ainda não ideal. A limitação neste caso, foi a opção por abaixar um pouco a  $T_{\text{brasagem}}$ , a fim de evitar a possibilidade de trincamento a quente. Infelizmente esta opção limita a molhabilidade resultante, apesar da mesma ter se mostrado suficiente para garantir, dentro do possível, o enchimento da folga.

O alto vácuo possibilitou a brasagem em temperaturas menores que as demais atmosferas de brasagem, no caso dos metais de adição LAg72 e BAg18. Isto seria atribuído às melhores condições de molhabilidade obtidas nesta

atmosfera, conforme constatado pelo ângulo de contato  $\alpha$ . Isto permite minimizar a erosão provocada pelo metal de adição, e reduzir o risco de trincamento, devido a menor  $T_{brasagem}$ .

Comparativamente à  $T_{fusão}$  indicada na tabela 12, a  $T_{brasagem}$  apresentou maior variação para o metal de adição BAg18, e menor para o LAg40Sn. Tal resultado favorece a hipótese de que a redução dos óxidos superficiais do aço carbono ocorreria pela atuação do C ou do Zn, em virtude dos seguintes fatos :

1. O metal de adição BAg18 tem  $T_{fusão}$  na faixa de 730-750°C, ou seja, cerca de 50°C abaixo do metal de adição LAg72. Apesar disto, a  $T_{brasagem}$  para ambos é praticamente igual. Isto poderia ser decorrente da redução pelo carbono prevista depender da pré-oxidação ocasionada pela atmosfera de brasagem, pouco interferindo qual o metal de adição (no caso dos metais de adição sem Zn);
2. a redução pelo Zn seria uma forma de justificar a  $T_{brasagem}$  mais baixa apresentada pelo metal de adição LAg40Sn, que não seria possível caso fosse considerada a dependência conforme prevista no item 1.

As amostras brasadas na  $T_{brasagem}$  recomendada não apresentaram trincas, entretanto estas foram constatadas em todas as amostras das diversas combinações *metal de adição / atmosfera de brasagem*, quando submetidas a maior grau de sobreaquecimento. Em linhas gerais, as trincas foram notadas a partir de aproximadamente 890°C na brasagem com o metal de adição LAg72, a partir de 860°C para o BAg18 e a partir de 830°C para o LAg40Sn. Este último foi o metal de adição que apresentou a maior tendência ao trincamento, sendo constatadas em todas as amostras acima de 850°C.

Ao comparar a  $T_{brasagem}$  com a temperatura onde começaram a surgir trincas, verifica-se que para os metais de adição LAg72 e LAg40Sn há uma diferença em torno de 50 a 70°C, o que confere relativa segurança ao processo de brasagem. Já no caso do metal de adição BAg18, esta diferença situa-se em torno de 20°C para as atmosferas N, Ar/H e MV. Neste caso o risco de trincamento é muito maior, o que leva a desaconselhar a brasagem nestas condições.

Deve-se, portanto, considerar que as atmosferas de brasagem utilizadas não foram apropriadas para os casos em que a  $T_{brasagem}$  é muito próxima da temperatura

de trincamento. Uma solução para contornar tal problema é mudar a atmosfera de brasagem, buscando reduzir a  $T_{brasagem}$ . Isto pode ser feito utilizando-se atmosferas altamente ativas, com baixo nível de impurezas. Neste sentido foi testada a atmosfera de hidrogênio 5.0, correspondente a 99,999% de  $H_2$ . Tal atmosfera poderia atuar mais eficazmente na redução dos óxidos superficiais, conforme indicado pela expressão 11, uma vez que possui uma relação  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  muito elevada, além de baixa quantidade de impurezas de oxigênio. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 16.

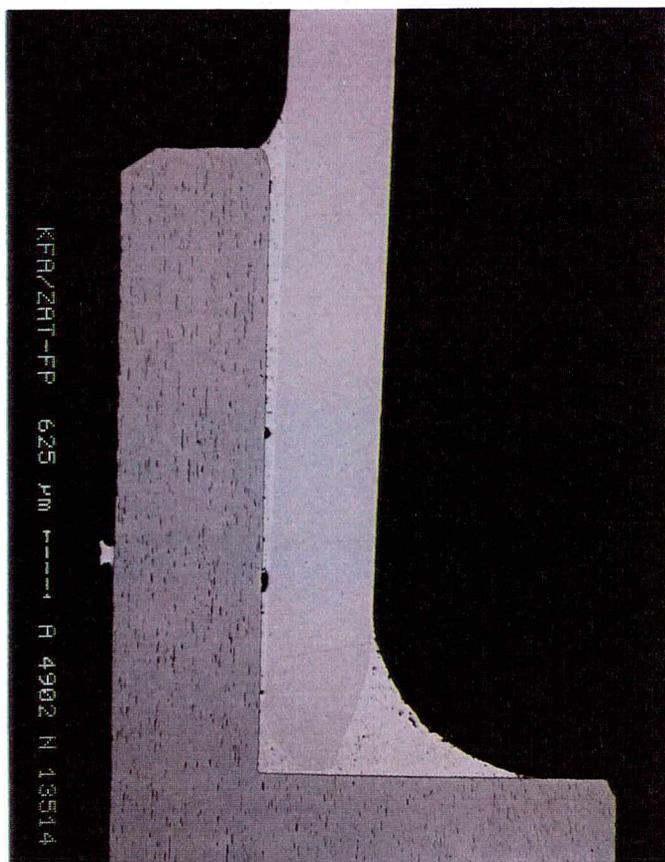
**Tabela 16 :**  $T_{brasagem}$  sob atmosfera de  $H_2$  99,999% puro.

<b>Metal de adição</b>	<b><math>T_{brasagem}</math> [°C]</b>
LAg72	790
BAG18	760
LAg40Sn	760

A diminuição da  $T_{brasagem}$  ocorreu para todos os metais de adição, em níveis diferenciados. Para o metal de adição LAg72 a  $T_{brasagem}$  foi reduzido de 30 a 50°C, comprovando o efeito ativo da atmosfera de  $H_2$  de alta pureza. No caso do metal de adição LAg40Sn, constatou-se uma redução de apenas 20°C na  $T_{brasagem}$ , valor este considerado pequeno quando compara-se a qualidade das diferentes atmosferas de brasagem utilizadas. Para o metal de adição BAG18 houve queda da  $T_{brasagem}$  que variou de 40 a 80°C, o que neste caso viabilizaria a brasagem em condições muito mais seguras que as atmosferas anteriores, a exceção do alto vácuo.

Discutiu-se que o trincamento observado deve-se à existência de tensões associada à presença de uma fase líquida durante o ciclo de resfriamento. A diferença do coeficiente de dilatação térmica entre os materiais base acarreta diminuição da folga no aquecimento e aumento no resfriamento, gerando as tensões mencionadas. Isto decorre em função do tipo de corpo de prova utilizado, onde o material que possui o maior coeficiente de dilatação térmica (no caso o cobre) é posicionado na parte interna. A inversão das posições dos materiais base, utilizando-se o tubo de cobre na parte externa ocasionaria também a inversão do comportamento da folga, que passa a aumentar no aquecimento e diminuir no resfriamento. A tensão atuante passaria de trativa para compressiva e a trinca não ocorreria. Tal premissa foi confirmada através da brasagem de vários componentes

especiais com a posição invertida, em temperaturas onde o trincamento seguramente ocorria no corpo de prova normal. Na figura 59 é mostrada a combinação LAg40Sn-Ar/H, brasada a 850°C na configuração invertida. Observa-se que existem pequenos poros e uma acentuada erosão do tubo de cobre na parte inferior, onde foi posicionado o metal de adição. Entretanto, não há qualquer sinal de trincamento. A título de comparação, a brasagem na configuração normal é mostrada na figura 53.



**Figura 59** : Brasagem na combinação LAg40Sn-Ar/H utilizando a posição invertida tubo de cobre/anel de aço, realizada a 850°C.

Um aspecto importante a ser considerado é a influência da diferença ( $T_{\text{brasagem}} - T_{\text{solidus}}$ ) na formação das trincas. Teoricamente quanto maior esta diferença, maior seria a deformação a ser acomodada com a presença de uma fase líquida, o que levaria a uma maior tendência ao trincamento. Constatou-se, entretanto, que na prática isto não ocorre. As seguintes considerações poderiam ajudar a compreender tal resultado:

1. O metal de adição BAg18 é o que possui a maior diferença  $T_{\text{brasagem}} - T_{\text{solidus}}$ . As trincas ocorreram em juntas brasadas acima de 860°C, ou seja, cerca de 263°C

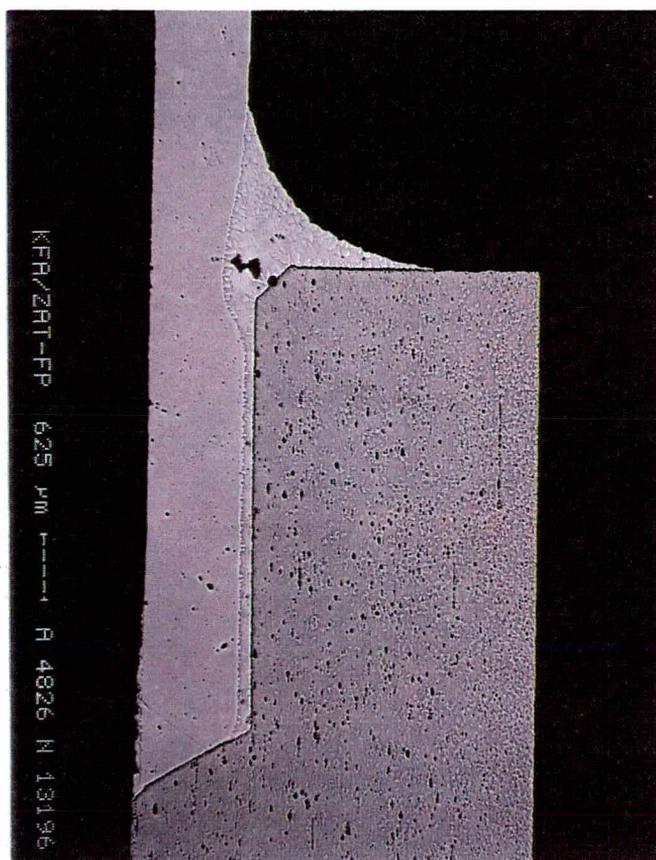
acima da  $T_{\text{solidus}}$ . Considerar, entretanto, a  $T_{\text{solidus}}$  de  $597^{\circ}\text{C}$  como um referencial não é um procedimento adequado, uma vez que o metal de adição tem sua composição química alterada pela diluição do cobre do material base. Conforme indicado na tabela 15, a diluição para este metal de adição atingiu até cerca de 28% na  $T_{\text{brasagem}}$ , o que modificaria a composição química original (60%Ag-30%Cu-10%Sn) para uma liga contendo aproximadamente 47%Ag-45%Cu-8%Sn. Esta nova liga deve apresentar uma  $T_{\text{solidus}}$  diferente do metal de adição original, o que altera a diferença  $T_{\text{brasagem}} - T_{\text{solidus}}$  a ser considerada;

2. O metal de adição LAg40Sn apresentou trincas a partir de  $830^{\circ}\text{C}$ , cerca de  $176^{\circ}\text{C}$  acima da  $T_{\text{solidus}}$  nominal. Esta liga apresenta uma diluição menor que o BAg18, de cerca de 10% na  $T_{\text{brasagem}}$ . Da mesma forma, a  $T_{\text{solidus}}$  deve variar devido ao acréscimo de cobre, o que dificulta a análise a ser feita;
3. Uma análise mais exata pode ser feita considerando o metal de adição LAg72. Uma vez que esta liga é um eutético binário Ag-Cu, a diluição do cobre não altera a  $T_{\text{solidus}}$ , que permanece constante. As trincas para este metal de adição foram constatadas a partir de  $890^{\circ}\text{C}$ , cerca de  $110^{\circ}\text{C}$  acima da  $T_{\text{solidus}}$ . Comparativamente aos demais metais de adição, a liga LAg72 seria a menos susceptível ao trincamento, quando considerada a temperatura de formação de trincas ( $890^{\circ}\text{C}$  para o LAg72,  $860^{\circ}\text{C}$  para o BAg18 e  $830^{\circ}\text{C}$  para o LAg40Sn);
4. O risco de formação de trincas na brasagem deveria ser analisado considerando a proximidade entre a temperatura na qual a trinca se forma e a  $T_{\text{brasagem}}$  requerida, conforme anteriormente discutido. Tomando tal critério como forma de análise, o risco de trincamento é crescente na seguinte sequência : BAg18-MV/N/Ar-H, LAg40Sn-N/Ar-H, LAg72-MV/N, BAg18-AV, LAg72-Ar-H; LAg72-AV;
5. Deveria-se ainda levar em conta a dilatação térmica do metal de adição durante o resfriamento. Dependendo deste comportamento, as tensões atuantes teriam comportamentos variados.

#### 4.1.3. Rechupes e falhas de enchimento observados na junta brasada

A definição da temperatura de brasagem recomendada discutida no item 4.1.2.2 levou em conta o enchimento da folga, a erosão provocada pelo MA no cobre e o aparecimento de trincas no metal de adição devido ao superaquecimento. Para uma adequada caracterização da junta brasada, fez-se um estudo do tipo e do nível de defeitos encontrados nas amostras brasadas na  $T_{\text{brasagem}}$  recomendada (tabela 15) das diversas combinações *metal de adição/atmosfera de brasagem*.

Inicialmente as falhas foram caracterizadas por metalografia e por microscopia eletrônica de varredura, tendo-se constatado a presença de 2 tipos de defeitos : 1) Rechupes; 2) Falhas de enchimento. Os *rechupes* foram observados em poucas amostras, ocorrendo principalmente nas amostras brasadas com a liga BAg18. Nestes casos, os rechupes aparecem basicamente na região do chanfro, local onde há o acúmulo de excesso do metal de adição, conforme mostrado na figura 60.

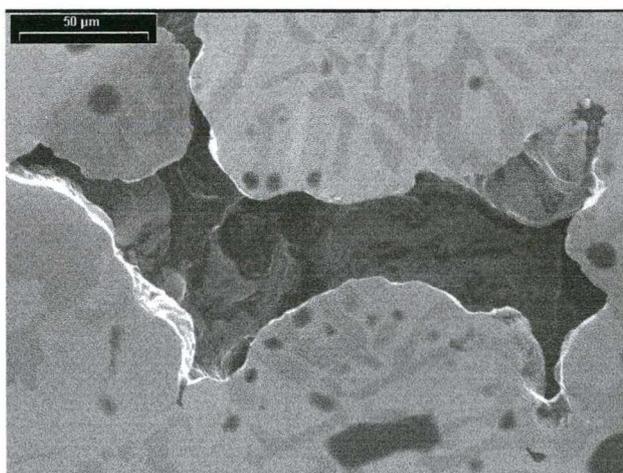


**Figura 60** : Rechupes localizados na região do chanfro - BAg 18 - AV,  
 $T_{\text{brasagem}} = 850^{\circ}\text{C}$ .

O aparecimento dos *rechupes* parece ter origem na contração do metal de adição durante a fase de resfriamento pós-brasagem, uma vez que :

1. localizam-se preferencialmente na região do chanfro, onde o acúmulo de material é maior, caracterizando um ponto quente;
2. a sua morfologia apresenta uma superfície interna irregular, conforme mostrada na figura 61.

**Figura 61** : Superfície interna do rechupe observado na figura 60. Junta brasada na combinação Bag18-AV a 850°C.

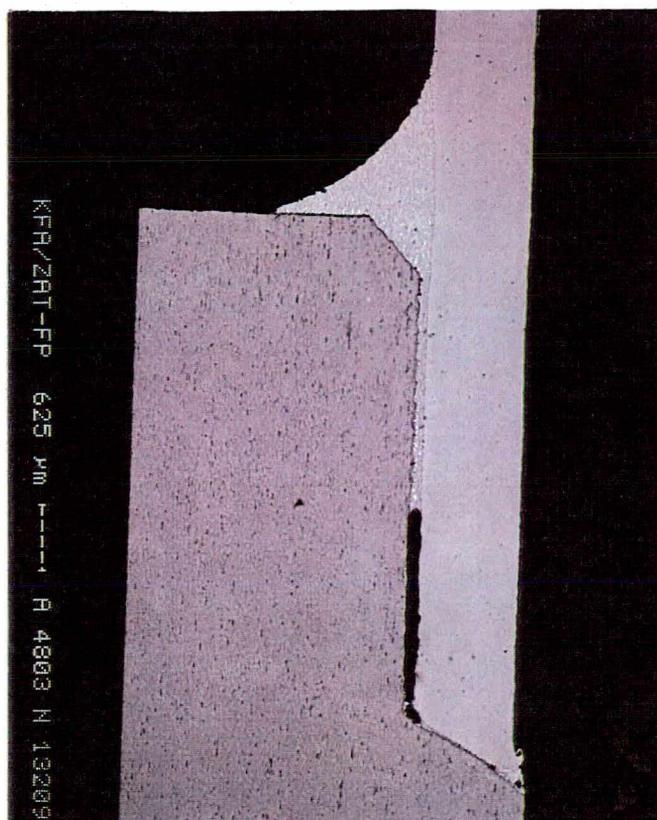


Uma análise global dos *rechupes* observados mostra que os mesmos aparecem em pequena quantidade e extensão. Assim sendo, este tipo de defeito não é considerado crítico dentro dos resultados obtidos, pois sua presença e localização não prejudica a junta brasada em termos de estanqueidade.

As *falhas de enchimento* são áreas da junta brasada em que o metal de adição não conseguiu penetrar, conforme mostrado na figura 62. Devido à elevada extensão deste tipo de falha, o que compromete seriamente a junta brasada, foi necessário quantificar seu nível e suas características para as diversas combinações de brasagem realizadas. Isto poderia ser feito através de cortes metalográficos, que entretanto resultam em grande imprecisão, devido a baixa probabilidade da seção analisada ser representativa de toda a extensão de falhas.

A metodologia utilizada para a análise das falhas de enchimento utilizando o ataque químico seletivo do aço carbono mostrou excelentes resultados, permitindo

**Figura 62 :** Falha de enchimento na junta brasada.

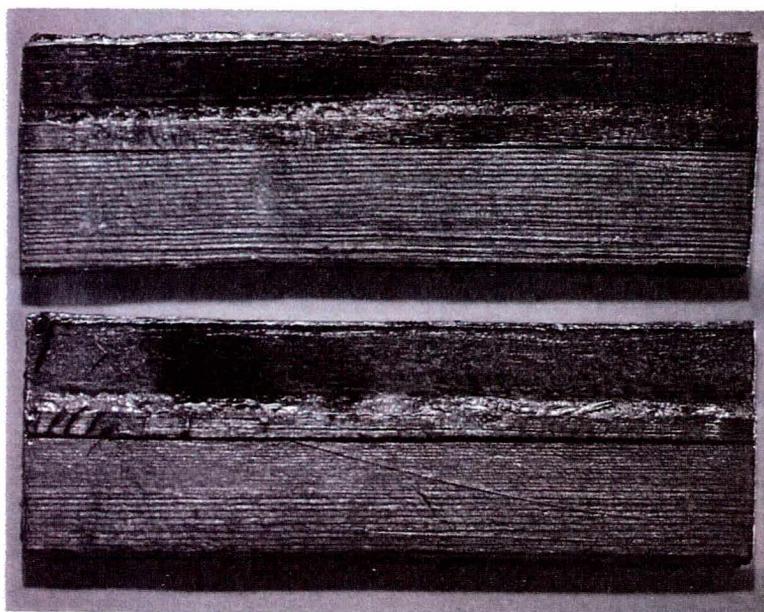


visualizar toda a junta brasada. Desta forma conseguiu-se levantar com exatidão o nível de falhas de enchimento, além de verificar o tamanho e distribuição das mesmas. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 17, indicando os diferentes níveis de falhas de enchimento para as diversas combinações *metal de adição / atmosfera de brasagem*. Verificou-se que as falhas de enchimento variaram em função das combinações supra-citadas, desde níveis 0% de falhas até casos de amostras isoladas, onde observou-se 30% de falhas.

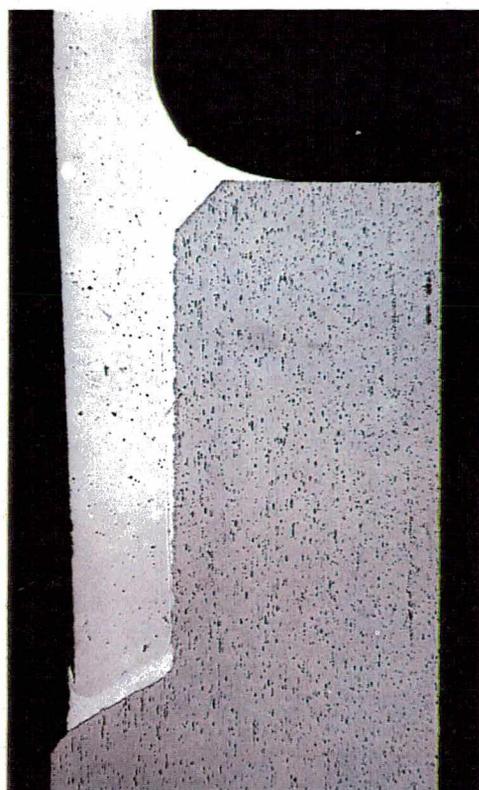
**Tabela 17 :** Nível de falhas de enchimento na brasagens sob diferentes condições.

Metal de adição	Atmosfera de brasagem	Temperatura de brasagem [°C]	Nível de falhas de enchimento [%}
DIN LAg72	AV	820	0,0
	MV	840	10
	N	840	não levantada
	Ar/H	830	4,0
AWS BAg18	AV	800	0,0
	N	830	não levantada
	Ar/H	850	3,6
DIN LAg40Sn	N	780	11,2
	Ar/H	780	4,5

Em duas condições de brasagem foram constatadas juntas sem qualquer falha de enchimento : LAg27-AV e BAg18-AV. Na figura 63a são mostradas juntas brasadas após a preparação mencionada na condição LAg72-AV, onde observa-se a ausência de qualquer irregularidade na superfície exposta do metal de adição. Este resultado ratificou as análises metalográficas realizadas em amostras brasadas nesta condição, que apresentaram-se totalmente isentas de falhas, conforme mostrado na figura 63b. Observa-se claramente que o metal de adição preencheu toda a folga, mesmo nas regiões onde a mesma é maior. Confirma-se, assim, ser o alto vácuo uma atmosfera altamente favorável para a brasagem em questão.



**Figura 63a** : Aspecto da superfície da junta brasada na condição LAg72-AV.  
 $T_{\text{brasagem}} = 820^{\circ}\text{C}$



**Figura 63b** : Metalografia da junta brasada na condição LAg72-AV

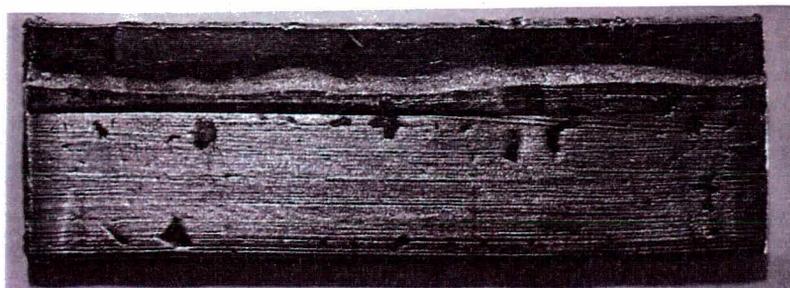
O excepcional resultado obtido sob alto vácuo (AV) não se repetiu para as demais condições que utilizaram o mesmo metal de adição. Conforme mostrado na tabela 17, na condição LAg72-MV obteve-se um nível de falhas da ordem de 10%, o que pode estar relacionado com a piora na molhabilidade do metal de adição sobre

o aço carbono, conforme indicado na tabela 15, uma vez que a molhabilidade sobre o cobre é ainda melhor sob médio vácuo do que sob alto vácuo. Para a combinação LAg72-Ar/H constatou-se falhas de enchimento da ordem de 4,0%, demonstrando claramente a influência da atmosfera de brasagem sobre a presença das falhas.

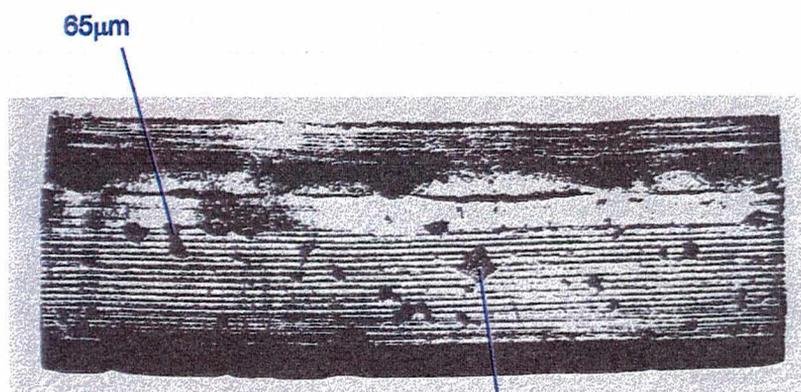
Poderia-se pensar que existiria uma correlação entre as condições de molhabilidade e o nível de falhas de enchimento. Tal possibilidade não é incorreta para as combinações que utilizaram os metais de adição LAg72 e BAg18, conforme a confrontação dos resultados da tabela 17 com as tabelas 13 e 15. Verifica-se que os menores ângulos de contato obtidos nas combinações LAg72-AV e BAg18-AV estão associadas a juntas sem falhas. A que a medida que estes ângulos aumentaram, as falhas passaram a ocorrer em maior intensidade. Esta possível correlação falha, entretanto, nas brasagens realizadas com a liga LAg40Sn. Neste caso a molhabilidade era boa tanto após a fusão como na  $T_{\text{brasagem}}$ , mas o nível de falhas de enchimento levantado mostrou-se maior que em outras combinações com pior molhabilidade.

A combinação LAg40Sn-Ar/H apresentou um nível de falhas da ordem 4,5%, representado tipicamente na figura 64. Este exemplo serve como uma referência aplicável às demais combinações que apresentaram falhas de enchimento. Observa-se que as falhas aparecem distribuídas, não havendo uma predominância marcante em relação a morfologia e a posição na junta brasada. Tais características são favoráveis a que as juntas brasadas apresentem estanqueidade, desde que mantidos os níveis de falhas levantados.

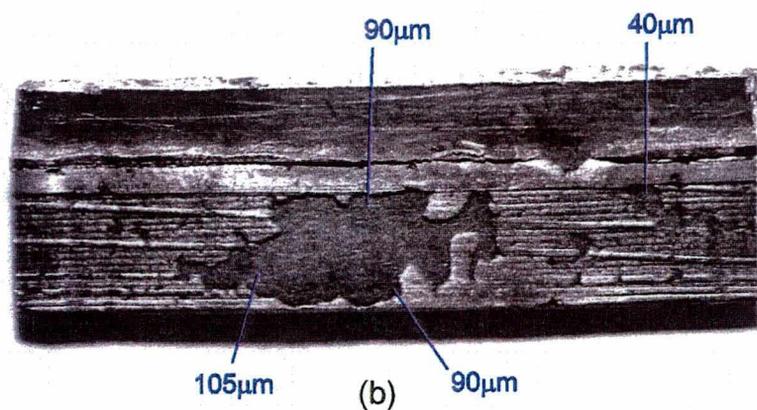
Um resultado mais preocupante foi observado na brasagem realizada na combinação LAg40Sn-N. O nível de falhas, neste caso, situou-se na média em 11,2%, representada tipicamente na figura 65a. Houve, entretanto, uma amostra com 30% de falhas, que apresentaram-se concentradas, alcançando uma grande extensão, conforme mostrado na figura 65b. Este tipo de falha já era esperado, uma vez que análises metalográficas realizadas indicavam sua presença, conforme mostrado na figura 62. O que não se sabia era sua real extensão.



**Figura 64** : Aspecto da superfície da junta brasada na condição LAg40Sn-Ar/H  
Nível de falhas de enchimento desta amostra : 4,7%



(a)



(b)

**Figura 65** : Aspecto da superfície da junta brasada na condição LAg40Sn-N. (a) Nível de falhas de 9,5% distribuídos; (b) Nível de falhas de 30,1%, com grande parte concentrada.

Falhas de grande extensão foram observadas associadas a regiões onde a folga era relativamente elevada. Isto foi constatado através de medições realizadas em microscópio ótico, utilizando-se o foco diferenciado entre o metal base e a superfície do metal de adição. Um exemplo destas medidas pode ser vista nas figuras 64a e 64b, onde são indicadas as profundidades de diversos pontos dentro das falhas de enchimento, tomados em referência ao nível do metal de adição. Verifica-se claramente que a grande falha de enchimento está associada a profundidades maiores, geralmente acima de  $90\mu\text{m}$ , enquanto as falhas menores possuem profundidade da ordem de 40 a  $65\mu\text{m}$ . Este comportamento foi observado em diversas amostras analisadas. O resultado mostrado na figura 65b é particularmente preocupante por associar uma falha com duas características : 1) elevada extensão; 2) geometria que atinge toda a junta brasada. A consequência deste tipo de falha é o comprometimento da junta brasada quanto à estanqueidade, levando em conta somente o enchimento da folga entre as partes a serem brasadas.

Ao comparar duas situações onde a molhabilidade sobre os materiais base é observada logo após a fusão do metal de adição, quais sejam, LAg72/AV e LAg40Sn/N, verificou-se que o nível de falhas de enchimento é bastante diferenciado. Sob alto vácuo o enchimento foi completo, mesmo na regiões onde a folga era maior, conforme ilustrado na figura 63b, resultando na total ausência de falhas. No caso da atmosfera de  $\text{N}_2$ , as grandes falhas apareceram associadas a elevadas folgas, o que permite supor que as falhas sejam resultantes de uma baixa pressão capilar do metal de adição.

A pressão capilar depende da folga e da tensão superficial  $\gamma_{\text{GL}}$ , conforme indicado pela equação 5. Uma vez que a folga não muda para todas as amostras, acredita-se que a tensão superficial  $\gamma_{\text{GL}}$  seja altamente afetada pela distintas atmosferas de brasagem, acarretando assim uma diferença na pressão capilar resultante. No exemplo supracitado, o vácuo mostrou-se capaz de promover o enchimento da folga como um todo, o que mostra uma elevada pressão capilar. Em contrapartida, a atmosfera de  $\text{N}_2$  resultou numa pressão capilar incapaz de preencher folgas maiores, acima de  $90\mu\text{m}$ .

Um outro ponto a ser avaliado seria a influência da presença de moléculas de gases na formação das falhas observadas. Ao compararmos as atmosferas de

brasagem utilizadas, além das características como ponto de orvalho e impurezas contidas, existe o fato do vácuo apresentar uma quantidade de moléculas de gases muito menor que as demais atmosferas. Admite-se que as falhas se formem, aprisionando uma certa quantidade de moléculas de gases, independente da atmosfera ser o vácuo ou o  $N_2$ . Por outro lado, é razoável imaginar que as falhas possam diminuir de tamanho, devido a ação da pressão capilar. Para as diferentes atmosferas, a pressão interna exercida pelas moléculas aprisionadas dentro da falha é diferente. Evidentemente sob alto vácuo a pressão interna será muito baixa, de modo que a resistência à diminuição da falha devido à pressão capilar também será pequena. No caso do  $N_2$ , a resistência à diminuição da falha será muito maior devido a sua pressão interna ser significativamente mais elevada.

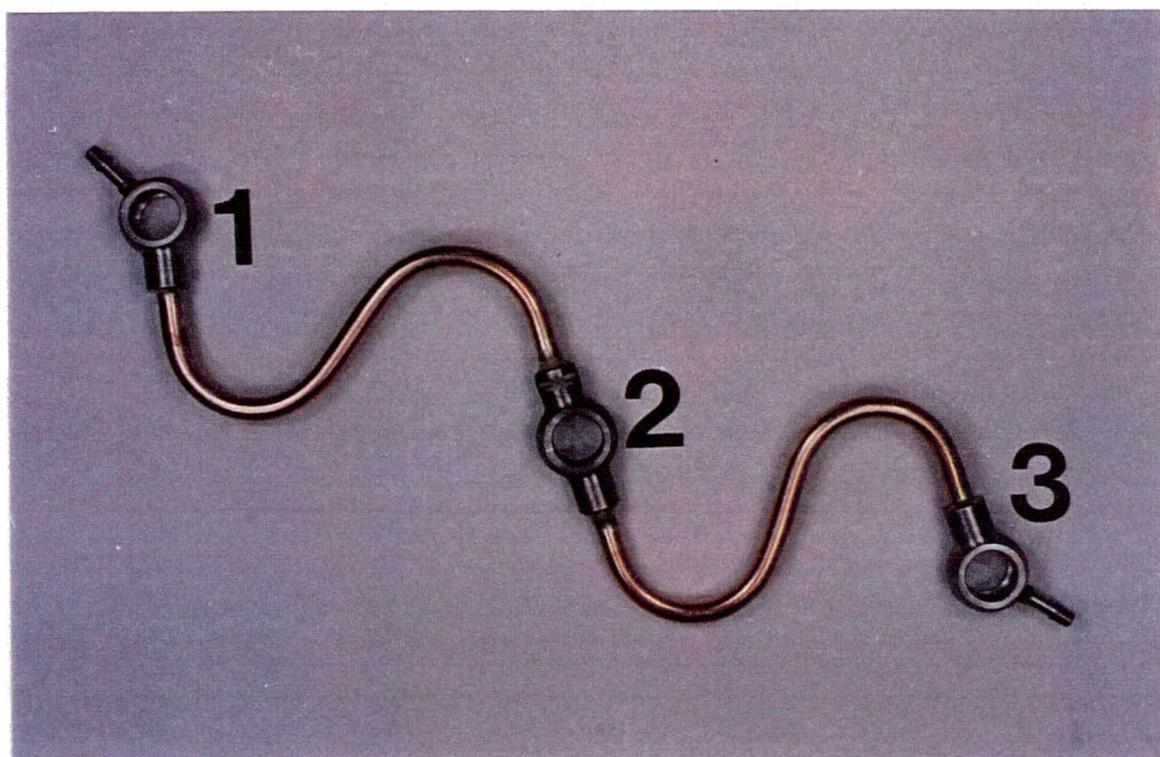
Segundo Dorn [7], a pressão capilar (manométrica) exercida por metais de adição contendo Ag situam-se na faixa de 50 a 150 mbar, dependendo da folga utilizada. Considerando que a pressão interna da falha formada sob alto vácuo seja em torno de  $10^{-5}$  mbar, verifica-se que a pressão capilar é milhares de vezes maior, sendo portanto aceitável que a falha diminua. Já no caso do  $N_2$ , pode-se considerar a pressão interna da falha como sendo igual à pressão atmosférica. Qualquer diminuição da falha acarretará um aumento da pressão interna, seguindo aproximadamente a lei dos gases perfeitos, atingindo rapidamente o valor da pressão capilar. Conclui-se, portanto, que sob a atmosfera de  $N_2$  as falhas tendem a diminuir muito pouco.

#### 4.1.4 - Estudo de caso à luz dos resultados obtidos

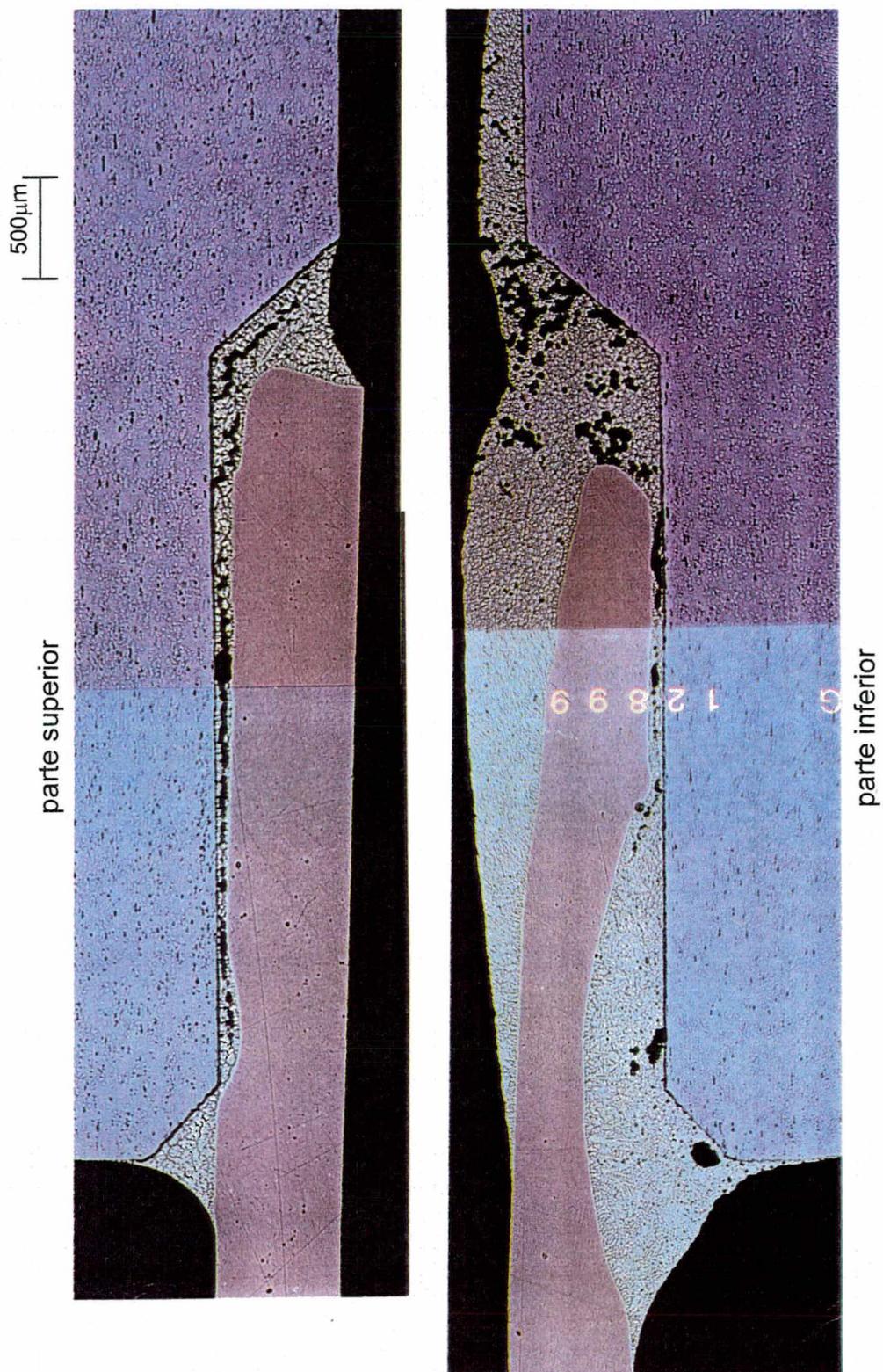
Os resultados indicaram que a  $T_{\text{brasagem}}$  é uma variável de suma importância na obtenção de juntas brasadas de boa qualidade. A título de ilustração, é comentada a análise de um componente automotivo de configuração semelhante ao utilizado neste trabalho, pertencente ao sistema de freio de veículo automotor, visto na figura 66.

O componente em questão é composto de 3 peças de aço carbono, interligados por tubos de cobre conformados na forma de S. A configuração do componente é a mais tradicionalmente utilizada, com o tubo de cobre por dentro de um anel de aço carbono. De acordo com informações do fabricante, a brasagem foi realizada em um forno contínuo, sob atmosfera de amônia dissociada a  $950^{\circ}\text{C}$ , tendo-se utilizado o metal de adição LAg40Sn na forma de anéis posicionados na região do chanfro. O componente foi brasado na posição horizontal, o que ocasionou acúmulo de metal de adição fundido na parte inferior.

Fez-se um estudo metalográfico da junta brasada, cortando-se a amostra longitudinalmente, de forma a poder-se visualizar a parte superior e inferior do corpo de prova. O resultado pode ser visto na figura 67.



**Figura 66** : Componente automotivo brasado a  $950^{\circ}\text{C}$ , tendo-se utilizado o metal de adição LAg40Sn.



**Figura 67 :** Metalografia da união cobre-aço carbono do componente automotivo mostrado na figura 66, brasado com LAg40Sn sob temperatura excessiva.

Verifica-se claramente haver uma grande diferença entre as partes superior e inferior da junta brasada. Na parte inferior observa-se uma erosão acentuadíssima, decorrente do fato do metal de adição fundido acumular-se nesta região, desfigurando totalmente o perfil do tubo de cobre. Observa-se ainda presença de vazios localizados no metal de adição junto à parte final do tubo de cobre, ao longo da folga e junto ao chanfro externo do anel de aço.

Na parte superior, a erosão também ocorre, entretanto em grau muito menor ao observado na parte inferior. O que existe, entretanto, é a presença de uma grande trinca, que aparece no metal de adição ao longo de praticamente toda a folga. A extensão desta trinca é bastante preocupante, podendo comprometer a estanqueidade da junta brasada.

As características mostradas e comentadas da figura 61 eram esperadas, uma vez que a temperatura de brasagem utilizada estava muito acima da recomendada. Conforme estabelecido na tabela 15, recomendou-se limitar a temperatura de brasagem para a liga LAg40Sn em 780°C. Uma vez que o fabricante do componente efetuou a brasagem a 950°C, previa-se a ocorrência de elevada erosão e formação de trincas, o que simplesmente confirmou-se, conforme demonstrado.

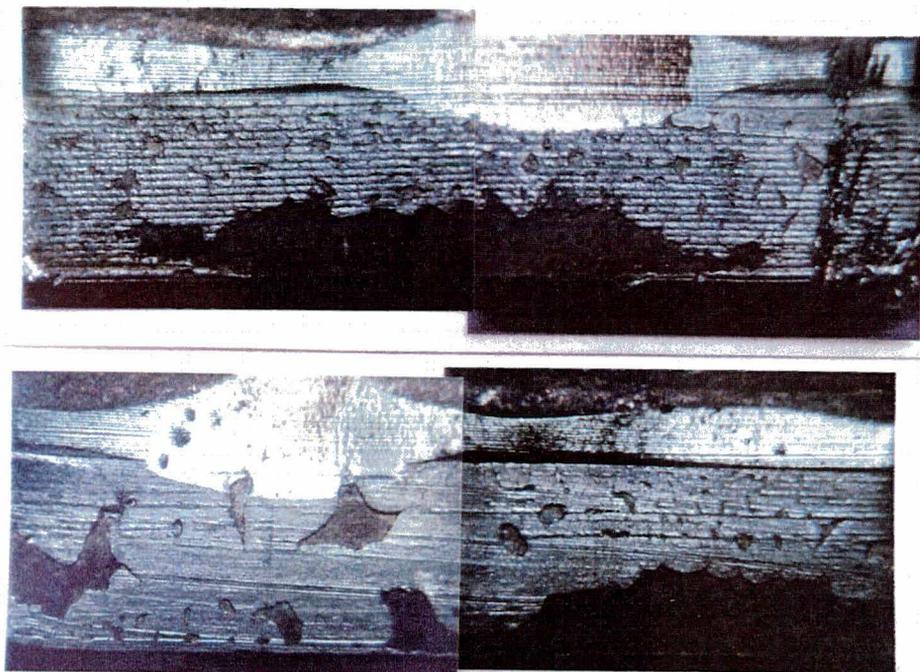
#### 4.1.5 - Comparação entre brasagem sem fluxo x brasagem com fluxo

Uma comparação entre a brasagem com e sem fluxo entre aço carbono e cobre foi feita por Okimoto et al [51]. Tendo utilizado metais de adição BAg2 (35%Ag; 26%Cu; 21%Zn; 18%Cd), brasados com fluxo sob aquecimento por chama e sob atmosfera de Ar-5%H<sub>2</sub>, com aquecimento indutivo, constataram que a brasagem sem fluxo resulta em juntas com menor nível de falhas de enchimento, conforme mostrado na tabela 18.

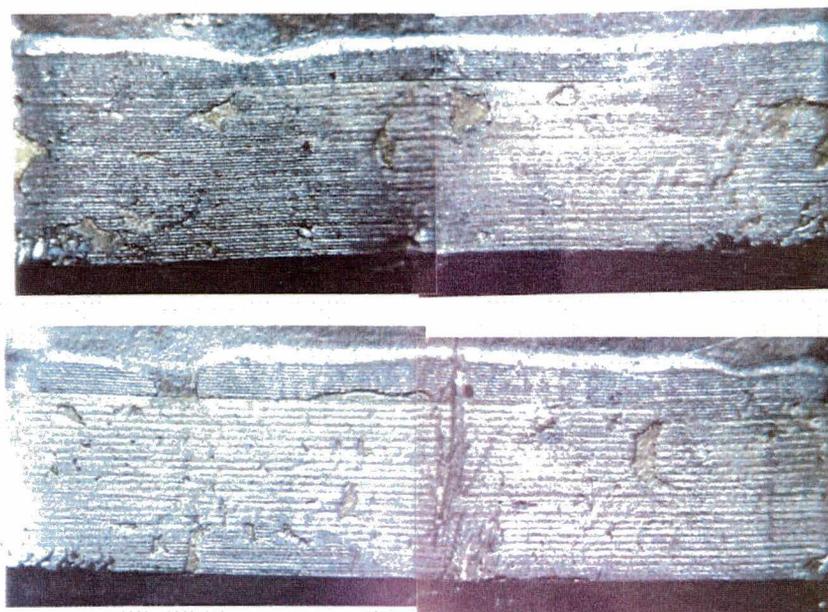
**Tabela 18** : Nível de falhas de enchimento em juntas aço carbono - cobre, brasadas com e sem fluxo [51].

Tipo de brasagem executada	NF [%]
Brasagem manual com fluxo e aquecimento com chama oxi-acetilênica	25
Brasagem sem fluxo, sob atmosfera protetora Ar-5%H <sub>2</sub> e aquecimento indutivo	7

A diferença do nível de falhas de enchimento mostrada na tabela 18 pode ser observada através da figura 68, onde estão mostradas as juntas brasadas nestas duas condições.



(a) brasagem com fluxo e aquecimento por chama



(b) brasagem sem fluxo e aquecimento indutivo

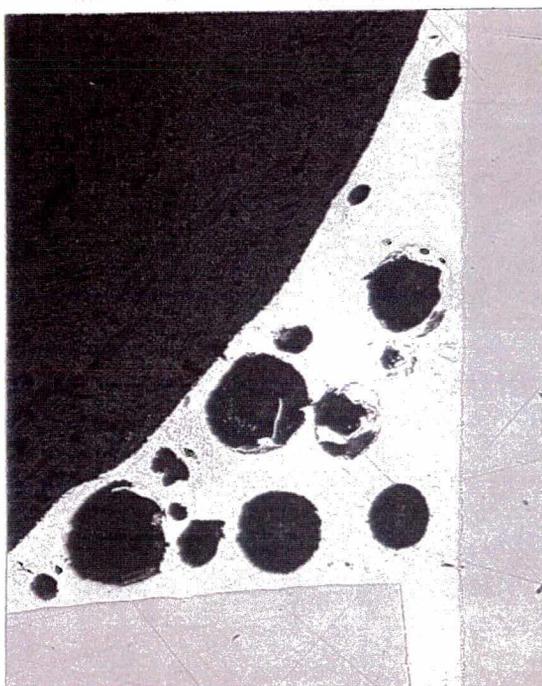
**Figura 68** : Características das falhas de enchimento de juntas aço carbono - cobre, brasadas com e sem fluxo [51].

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem ampliar o comparativo realizado, através da análise das tabelas 17 e 18. Os resultados apresentados na tabela 17 mostraram que a brasagem sem fluxo pode resultar em juntas com falhas de enchimento desde zero até, em média, 11,2%. Estes resultados são compatíveis com os mostrados na tabela 18, onde o percentual de falhas para amostras brasadas sem fluxo situou-se em torno de 7%. Apesar da diferença do metal de adição utilizado, o nível de falhas de enchimento é muito próximo.

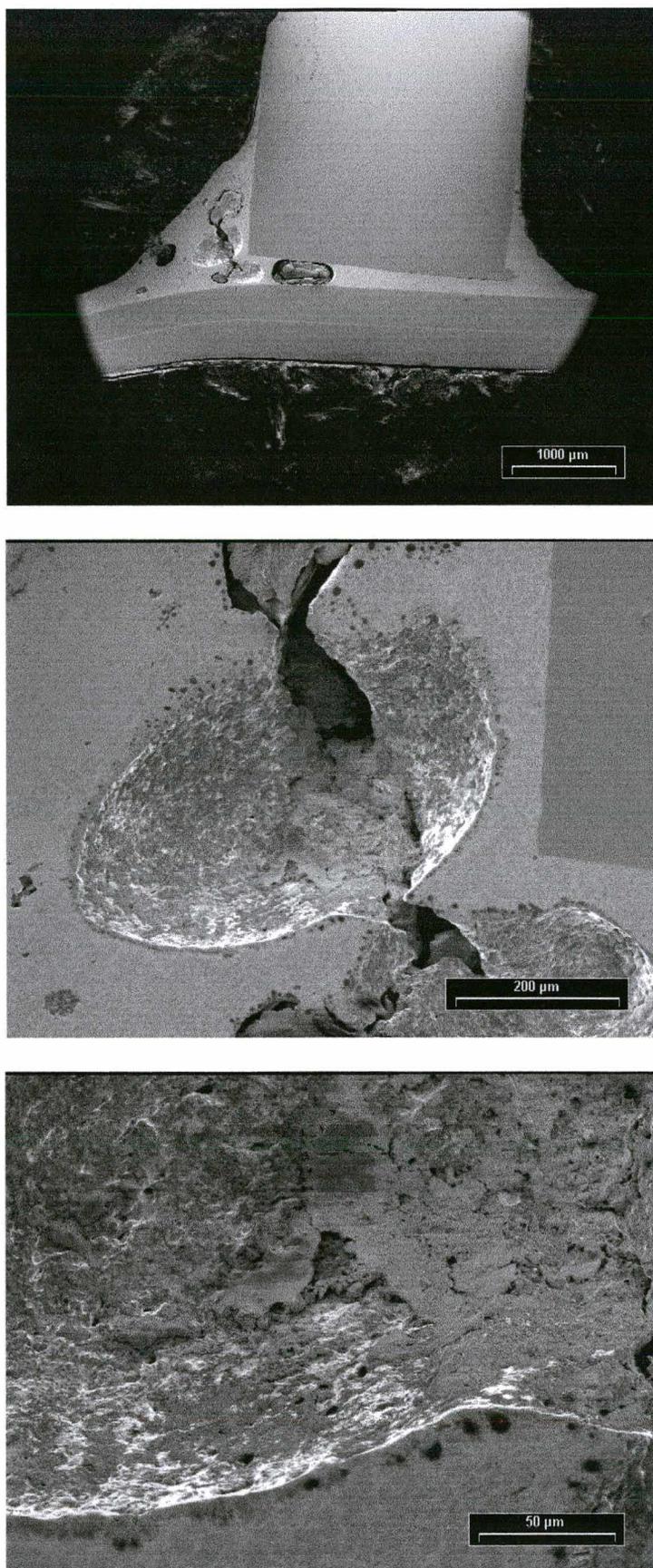
Assim, pode-se dizer que duas características diferenciam, basicamente, a brasagem com e sem fluxo no tocante às falhas de enchimento :

1. Na brasagem com fluxo, o nível de falhas de enchimento é maior, com falhas de grande extensão;
2. Na brasagem sem fluxo o nível de falhas de enchimento varia (desde zero), dependendo da atmosfera de brasagem utilizada.

Outra característica que diferenciou a brasagem com e sem fluxo pode ser vista na figura 69. Neste caso, é mostrado a metalografia de uma junta brasada com fluxo onde são observados vazios localizados na região de acúmulo do metal de adição. Os vazios são ocasionados, aparentemente, pela retenção de fluxo durante a brasagem. Tal possibilidade baseia-se na análise via MEV dos vazios em questão, conforme mostrado na figura 70. Pode-se observar a presença de um resíduo dentro dos vazios, que quando analisados via EDAX indicaram a presença de elementos que compõem o fluxo mineral.



**Figura 69** : Junta aço carbono - cobre brasada com fluxo mostrando a presença de grande quantidade de vazios no metal de adição.



**Figura 70** : Análise via MEV dos vazios observados em juntas aço carbono - cobre, brasadas com fluxo.

Os vazios mostrados nas figuras 69 e 70 não foram observados nas amostras brasadas sem fluxo, o que era esperado uma vez que o elemento causador deste tipo de vazio não se faz presente.

De forma geral, verificou-se que a brasagem com fluxo resulta em juntas brasadas com maior quantidade de defeitos, uma vez que apresenta um maior nível de falhas de enchimento, além da presença de vazios resultantes do aprisionamento de resíduos de fluxo mineral. Tal constatação possibilita considerar a brasagem sem fluxo como a melhor alternativa para a brasagem entre cobre e aço carbono, no tocante à obtenção de juntas de melhor qualidade, com menor probabilidade da ocorrência de falta de estanqueidade.

## 4.2 - Brasagem com revestimento de Sn

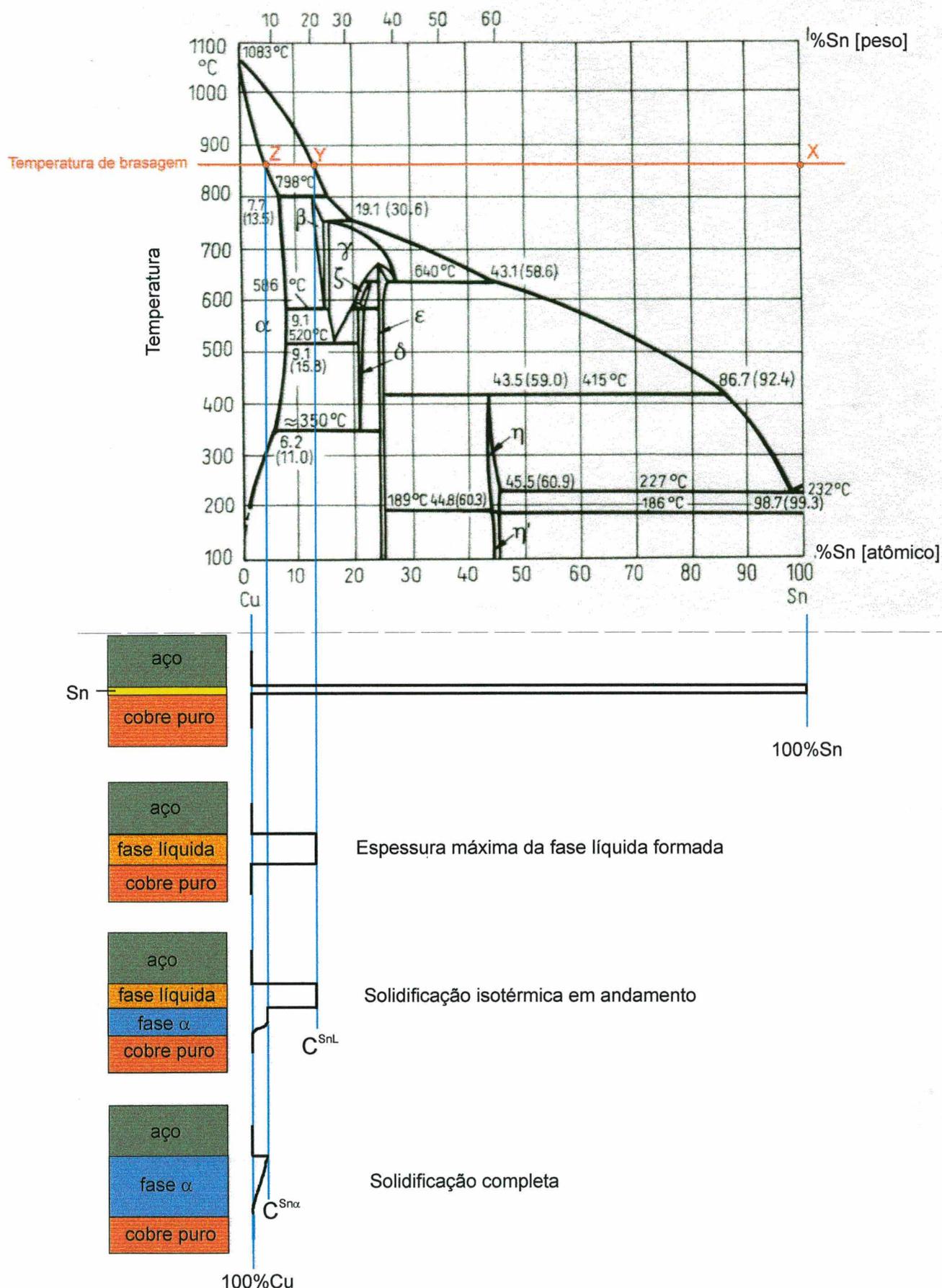
### 4.2.1 - A união por fase líquida aplicada na brasagem aço carbono-cobre

A utilização de revestimento de Sn sobre o cobre teve como objetivo obter uma fase líquida transiente resultante da interação entre estes elementos durante o ciclo de brasagem, que atuasse como metal de adição. Uma fase líquida entre cobre e estanho pode ser obtida numa ampla faixa de temperatura, dependendo da composição química considerada.

Idealizando a união por fase líquida transiente aplicada na brasagem aço carbono-cobre, é mostrado na figura 71 uma representação esquemática da variação de concentração de Sn na região onde o mesmo foi depositado eletroliticamente, a medida que ocorre a interação com o cobre. Considerando o ciclo de brasagem utilizado, o Sn funde-se a 232°C. Acima desta temperatura, ocorre a solubilização do cobre no Sn fundido, formando uma fase líquida em quantidade crescente até que seja atingido o ponto Y, quando tem-se a sua máxima espessura de composição  $C^{SnL}$ . A permanência nesta  $T_{brasagem}$  implica no início da solidificação isotérmica da fase líquida, acarretando a formação da fase  $\alpha$  de composição  $C^{Sn\alpha}$ . Caso o tempo de permanência na  $T_{brasagem}$  seja suficiente, a solidificação se completa quando a última porção líquida junto ao aço atingir o ponto Z. Durante e após a solidificação isotérmica ocorre difusão do Sn no cobre, acarretando um perfil de concentração de Sn decrescente até atingir o cobre puro.

A escolha das temperaturas de brasagem utilizadas visou trabalhar com a formação de uma fase líquida transiente acima de 850°C, que solidificada isotermicamente, resultasse na formação de uma fase  $\alpha$ , cujas propriedades mecânicas são favoráveis à aplicação considerada. Ligas Cu-Sn que contenham, além da fase  $\alpha$ , fase dura do tipo  $\delta$  comportam-se de maneira frágil, reduzindo a resistência mecânica final obtida [77]. Teoricamente a fase  $\delta$  apareceria a partir de 13,5%Sn, entretanto na prática, a mesma aparece em ligas Cu-Sn contendo 8%Sn, uma vez que as condições de equilíbrio necessárias para aplicar o diagrama de fases Cu-Sn não ocorrem nos processos de brasagem usuais.

A representação esquemática da figura 71 exclue a participação do Fe na formação da fase líquida. Tal consideração será justificada juntamente com a apresentação dos resultados.



**Figura 71** : Idealização da união por fase líquida transiente aplicada na brasagem entre aço carbono-cobre, mostrando a variação de concentração de Sn na região de interface.

#### 4.2.2 - Propriedades mecânicas, microestrutura das juntas brasadas e o perfil de concentração de Sn na interface aço carbono-cobre

As juntas brasadas com revestimento de Sn de diferentes espessuras e ciclos térmicos de brasagem apresentaram variação significativa na resistência à tração ( $\sigma_t$ ) medida. Foram constatadas desde juntas sem qualquer resistência mecânica, até mesmo juntas com  $\sigma_t$  acima de 200MPa, conforme demonstrado na tabela 19. As letras de A até M contidas na tabela 19 identificam a amostra a ser analisada.

**Tabela 19** : Resistência à tração das juntas brasadas com revestimento de Sn, em função da espessura de Sn e do ciclo térmico de brasagem utilizado.

Ciclo térmico de brasagem	Espessura do revestimento de Sn		
	3 $\mu$ m	5 $\mu$ m	10 $\mu$ m
850°C/5min	A	C	39 MPa (I)
900°C/5min	B	125MPa (G)	84MPa (J)
950°C/5min	116MPa (F)	210MPa (H)	99MPa (K)
950°C/20min	*	*	207MPa (L)
1000°C/5min	D	E	98MPa (M)

A : Junta sem qualquer união

B, C, D, E : Juntas com união de baixa intensidade

\* : Brasagem não executada

A grande variação de  $\sigma_t$  para as diversas combinações é atribuída à microestrutura e características específicas na região da interface de brasagem, conforme análise a seguir.

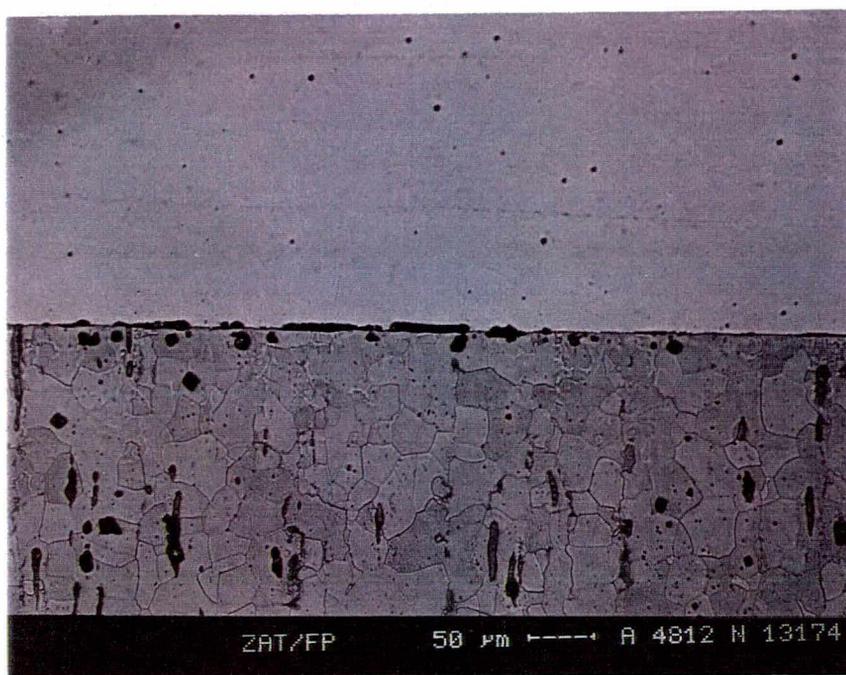
##### 4.2.2.1 - Amostras sem qualquer união ou de baixa resistência mecânica

A amostra A foi a única em que se constatou a total falta de união entre os materiais base. Possíveis origens para tal comportamento seriam a ausência de molhabilidade sobre o aço carbono da fase líquida formada, ou ainda uma quantidade insuficiente de fase líquida, que inviabilizasse o molhamento. A quantidade de fase líquida formada é diretamente proporcional à espessura do revestimento de Sn, podendo ser estimada pela expressão 32. Comparando as amostras A, C e I verifica-se que a medida que a espessura do revestimento aumenta, a união entre os materiais base passa a ocorrer de maneira mais

acentuada, sinalizando uma possível dependência entre a quantidade de fase líquida formada e a união resultante.

As amostras B, C, D e E apresentaram baixa resistência mecânica e caracterizaram-se pela separação entre o cobre e o aço carbono através de um esforço manual ou durante a preparação (usinagem) do corpo de prova para o ensaio de tração.

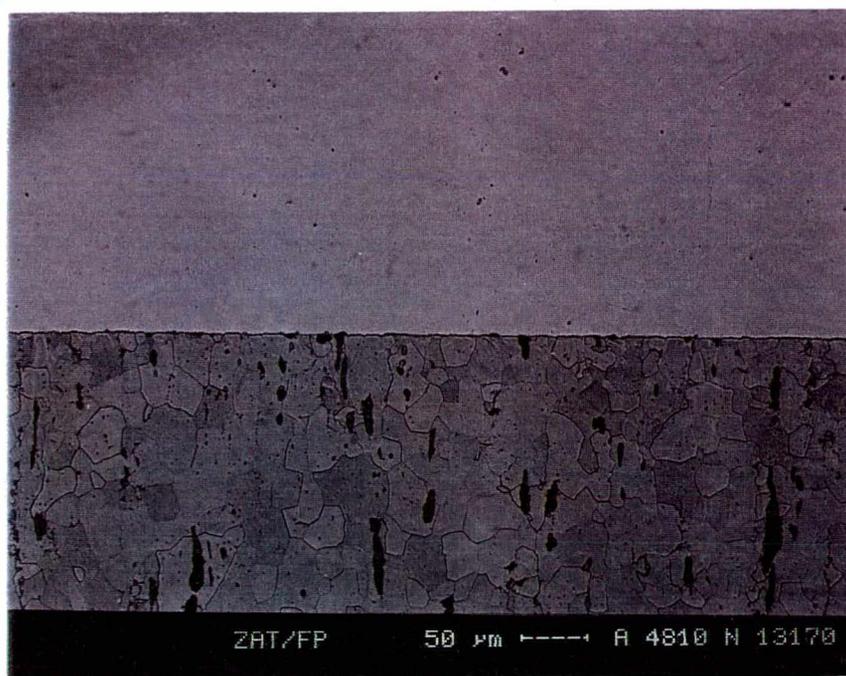
As amostras B e C mostraram comportamento mecânico e microestrutural semelhante, podendo-se analisá-las conjuntamente. Na figura 72 é mostrada a metalografia da amostra B, brasada a 900°C/5min e com 3µm de revestimento de Sn. Observa-se que existe uma grande quantidade de falhas na interface cobre - aço carbono, o que poderia explicar, em parte, a baixa resistência mecânica observada.



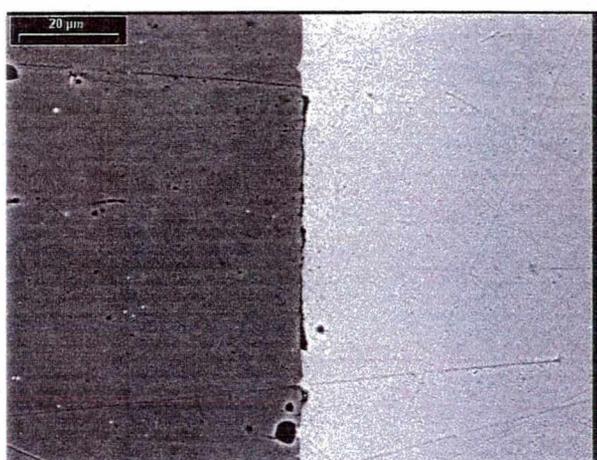
**Figura 72 :** Metalografia da junta cobre - aço carbono brasada utilizando revestimento de 3µm de Sn, a 900°C/5minutos.

Uma análise mais detalhada mostra, ainda, que interação entre a fase líquida formada e o aço carbono é baixa, o que implica em molhabilidade igualmente baixa. Na figura 73 é apresentada a metalografia e a análise via MEV da amostra C. A metalografia mostra, aparentemente, uma união sem falhas, entretanto através do MEV observa-se que as mesmas são significativas. A baixa interação é constatada

pela pequena penetração da fase líquida formada nos contornos de grão do aço carbono (figura 73c). A molhabilidade, que pode ser medida pelo ângulo diedral entre a fase líquida e o contorno de grão do material base [11], é baixa uma vez que a penetração é pequena. Conseqüência de tais características seria uma baixa resistência mecânica da junta brasada.



(a)



(b)

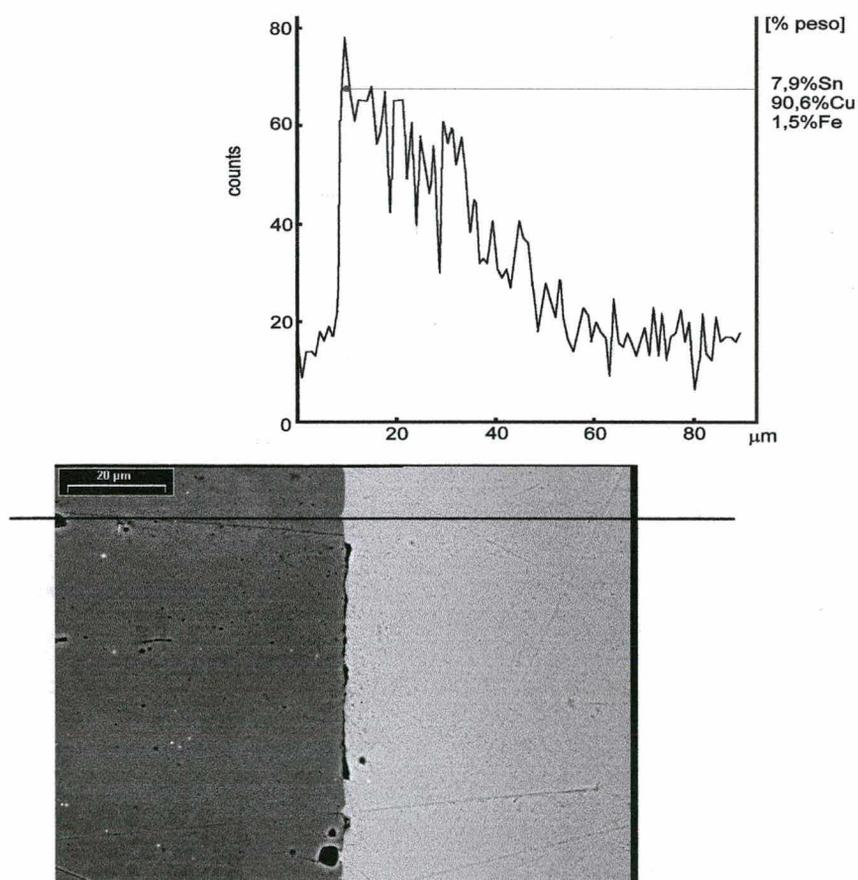


(c)

**Figura 73** : Metalografia (a) e microscopia eletrônica de varredura (b, c) da amostra C, brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 850°C/5min.

Na figura 74 é mostrado o perfil de concentração de Sn a partir da interface aço carbono - cobre da amostra C. Verifica-se, através dessa microanálise, que o Sn praticamente não é detectado no aço carbono, entretanto a partir da interface aparece na concentração máxima de 7,9%, decaindo gradativamente a medida que se afasta deste ponto. Conforme representação esquemática na figura 71, a concentração teórica máxima de Sn para a  $T_{\text{brasagem}}$  de 850°C seria cerca de 9,7%, relativo à concentração  $C^{\text{Sn}\alpha}$ . O valor encontrado de 7,9%Sn pode ser considerado normal, uma vez que a distribuição de soluto ocorre durante e após a solidificação da fase líquida transiente.

Definindo-se como *zona de difusão* a região a partir da interface aço carbono-cobre na qual o Sn é detectado, verifica-se que no caso da amostra C a mesma apresenta uma espessura de aproximadamente 60 $\mu\text{m}$ . Uma pequena quantidade de Fe foi detectada dentro da zona de difusão, próximo à interface, que decresce na direção do cobre puro.



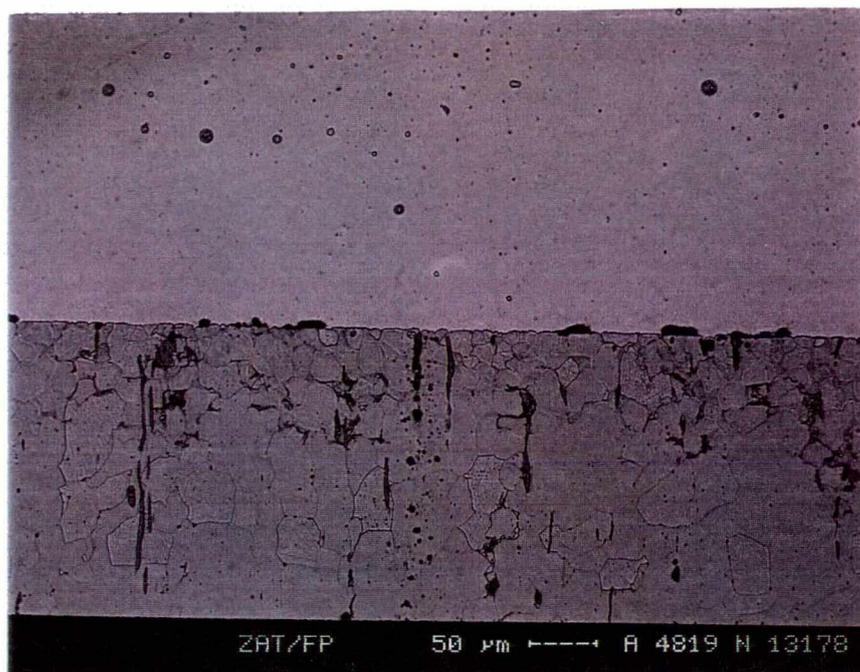
**Figura 74** : Variação do perfil de concentração de Sn da amostra C na região da interface aço carbono-cobre brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu\text{m}$  a 850°C/5min.

As amostras D e E também apresentaram baixa resistência mecânica, resultado considerado surpreendente quando constata-se que amostras brasadas em temperaturas inferiores resultaram em uniões de  $\sigma_t$  entre 100 a 200MPa. A figura 75 explica parcialmente esta surpresa. É mostrada a metalografia e análise via MEV da amostra E, onde observa-se a presença de falhas na interface no lado do cobre. A penetração da fase líquida no contorno de grão do aço carbono não é acentuada, indicando que a molhabilidade é baixa. A afirmativa quanto à baixa penetração no contorno de grão é feita comparando-se com outras amostras a serem discutidas.

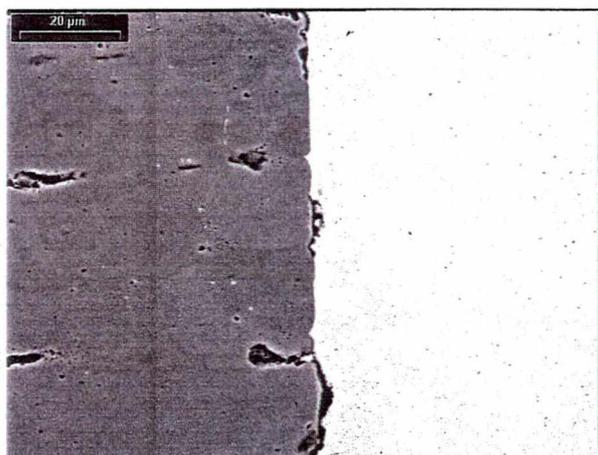
Na figura 76 é mostrado o perfil de concentração de Sn na região próxima da interface da amostra E. Novamente não foi constatada a presença de Sn no aço carbono, sendo que a partir da interface verifica-se sua concentração máxima de 2,8%, que decresce em direção ao cobre puro. Para a  $T_{brasagem}$  de 1000°C, a concentração teórica máxima de Sn seria cerca de 2,8%, valor este igual ao medido, o que demonstra coerência dos resultados.

Há uma diferença significativa do perfil de concentração de Sn da amostra E quando comparado com a amostra C, mostrado na figura 74. A zona de difusão é mais larga, com cerca de 120 $\mu$ m, além da concentração máxima de Sn ser significativamente menor. Tal resultado era esperado, uma vez que uma  $T_{brasagem}$  maior implica numa espessura da fase líquida transiente maior, além de acelerar a difusão, tendendo a alargar a zona de difusão.

O Fe aparece em quantidade significativa junto à interface (3,7% em peso), decrescendo na direção do cobre puro. Esta quantidade é bastante superior ao encontrado na amostra C (1,5%), indicando um possível aumento da solubilidade do Fe na fase líquida Cu-Sn formada.



(a)

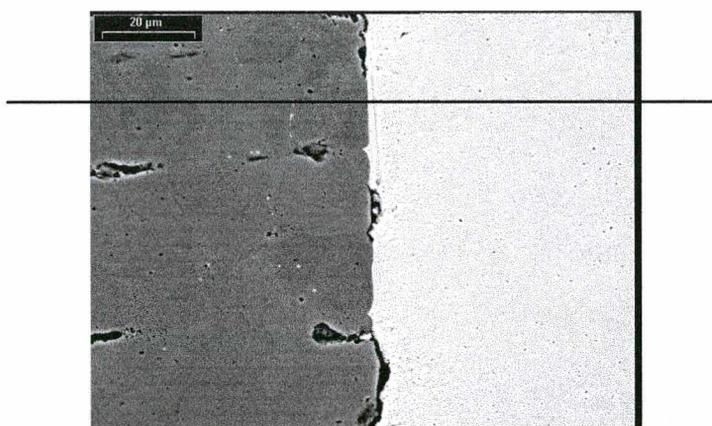
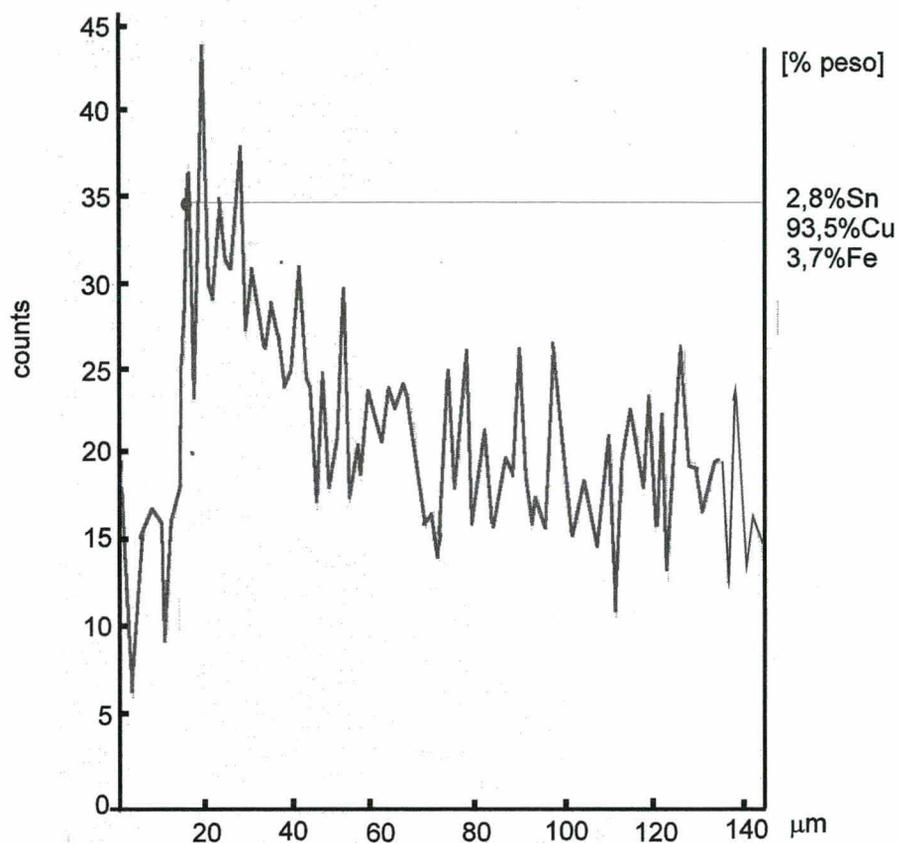


(b)



(c)

**Figura 75** : Metalografia (a) e microscopia eletrônica de varredura (b, c) da amostra E, brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 1000°C/5min.

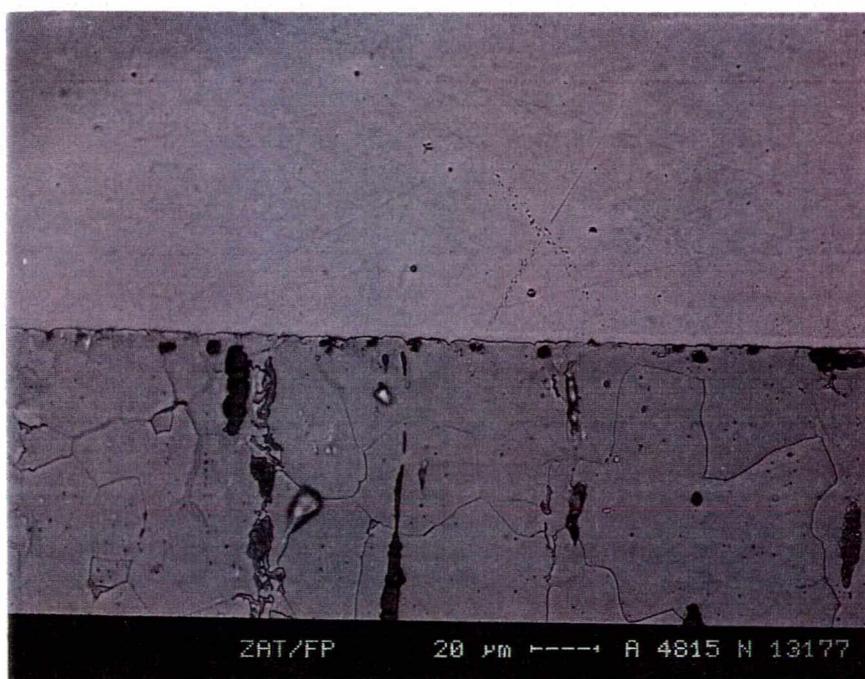
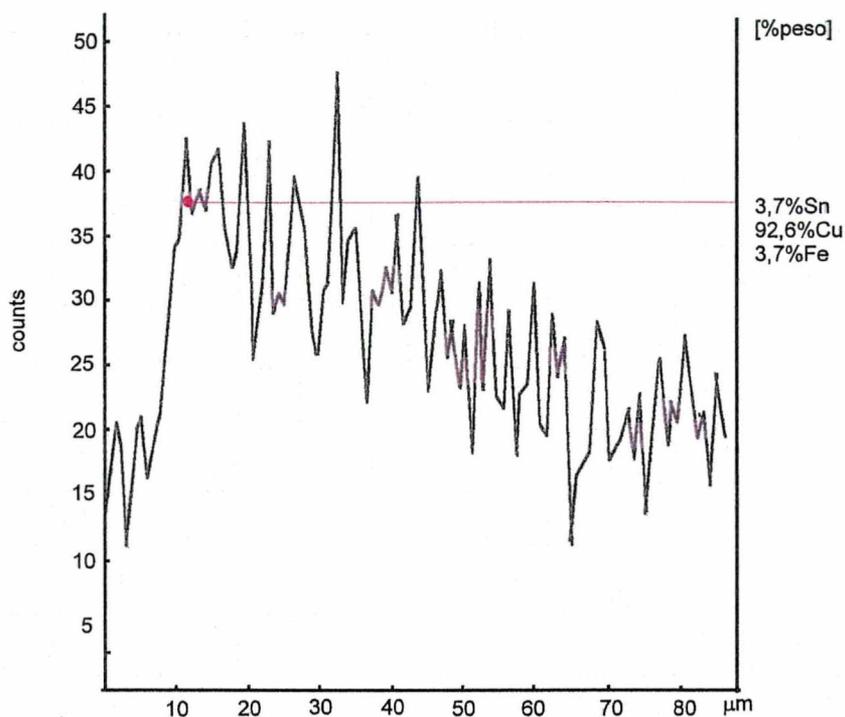


**Figura 76** : Variação do perfil de concentração de Sn da amostra E na região da interface aço carbono - cobre brasada com revestimento de Sn de 5 $\mu$ m a 1000°C/5min.

#### 4.2.2.2 - Amostras de boa qualidade brasadas com revestimento de 3 e 5 $\mu$ m de Sn.

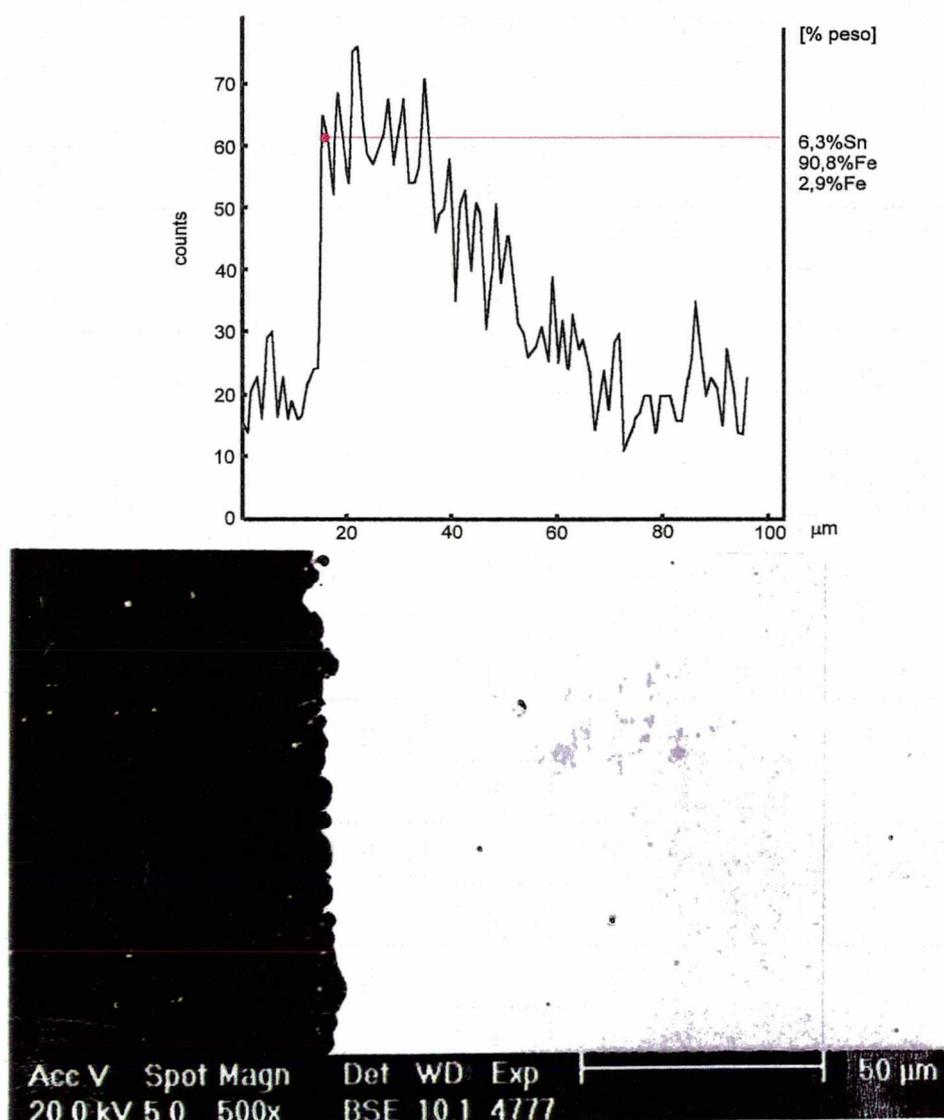
De todas as amostras brasadas com revestimento de Sn de 3 $\mu$ m, a única que resultou em uma união de resistência mecânica mensurável (116MPa) foi a amostra

F, brasada a 950°C/5 minutos. A análise metalográfica apontou para uma microestrutura com poucas falhas, sendo a penetração da fase líquida transiente no contorno de grão do aço carbono baixa, conforme mostrado na figura 77. O perfil de concentração de Sn mostra uma zona de difusão maior que 75µm, com um máximo de 3,7%Sn na interface, além da presença de 3,7%Fe.



**Figura 77** : Metalografia da amostra F e a variação do perfil de concentração de Sn na região de interface, brasada com revestimento de Sn de 3µm a 950°C/5min.

As amostras G e H, brasadas com  $5\mu\text{m}$  de revestimento de Sn, resultaram em uniões de considerável resistência mecânica. Na figura 78 é mostrada a interface e a variação do perfil de concentração de Sn da amostra G, brasada a  $900^\circ\text{C}/5\text{min}$ . Observa-se que a interface não apresenta falhas e a penetração da fase líquida transiente no contorno de grão do aço carbono é sensivelmente maior comparativamente às amostras C, E e F. O perfil de concentração de Sn apresenta uma zona de difusão de cerca de  $60\mu\text{m}$  e máxima concentração de cerca de 6,3%Sn a partir da interface, além de 2,9%Fe. A ausência de falhas na interface e a boa interação da fase líquida transiente com o aço carbono, supõe-se, ajudaram a resistência mecânica atingir 125MPa.



**Figura 78 :** MEV da amostra G e a variação do perfil de concentração de Sn na região de interface, brasada com revestimento de Sn de  $5\mu\text{m}$  a  $900^\circ\text{C}/5\text{min}$ .

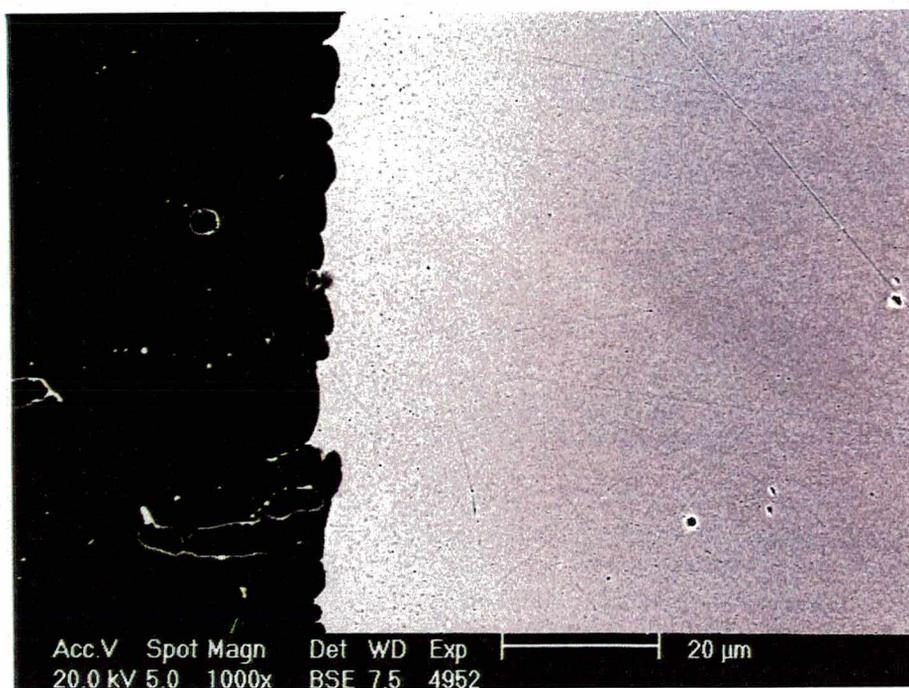
A amostra H apresentou a resistência mecânica mais elevada, da ordem de 210 MPa. Tal resultado estaria relacionado com as características microestruturais da junta brasada, mostrada na figura 79. Chamam atenção os seguintes aspectos : 1) não existem falhas na interface; 2) a interação da fase líquida transiente com o aço carbono é bastante acentuada, com boa penetração nos contornos de grão, o que ocasionou a erosão do aço carbono, resultando no perfil irregular da interface.

O perfil de concentração de Sn da amostra H pode ser visto na figura 80, onde constata-se um máximo de 6,2%Sn junto a interface, com decréscimo contínuo em direção ao cobre. O Fe foi detectado em solução na zona de difusão, em pequenas concentrações, e em maiores concentrações nos pequenos pontos escuros observados próximos à interface, mostrados na figura 81.

Os perfis de concentração de Sn mostrados nas figura 78 e 80 indicam que a fase presente na interface se compõe principalmente de Cu e Sn, com pequena quantidade de Fe. Supõe-se que tal fase seja a fase  $\alpha$ , conforme prevista na figura 71, em decorrência do processo de solidificação isotérmico da fase líquida transiente Cu-Sn formada. Infelizmente os diagramas ternários Cu-Fe-Sn consultados não permitem avaliar os resultados obtidos no tocante a identificação de possíveis fases.

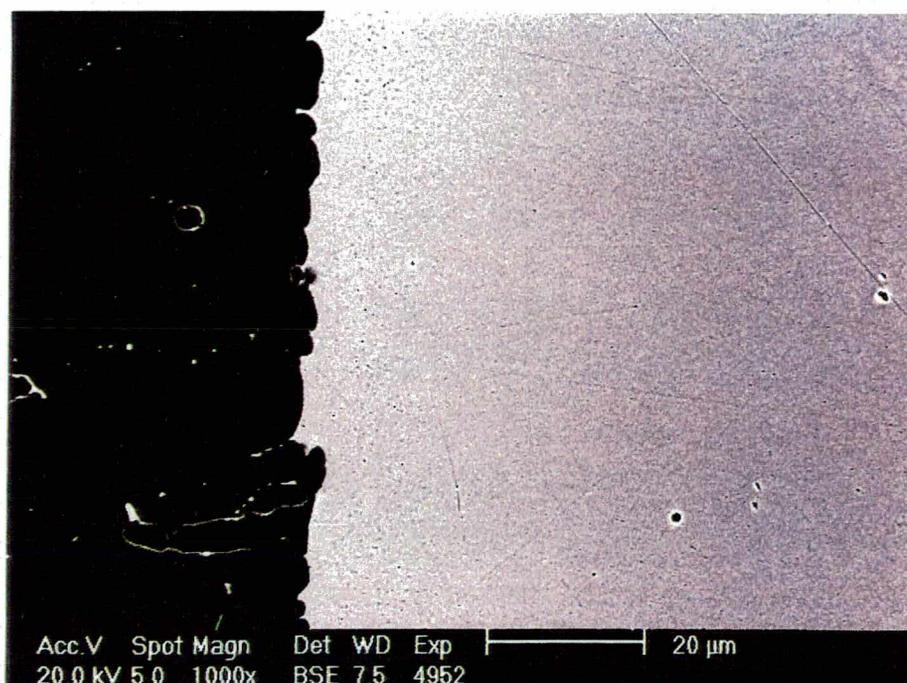
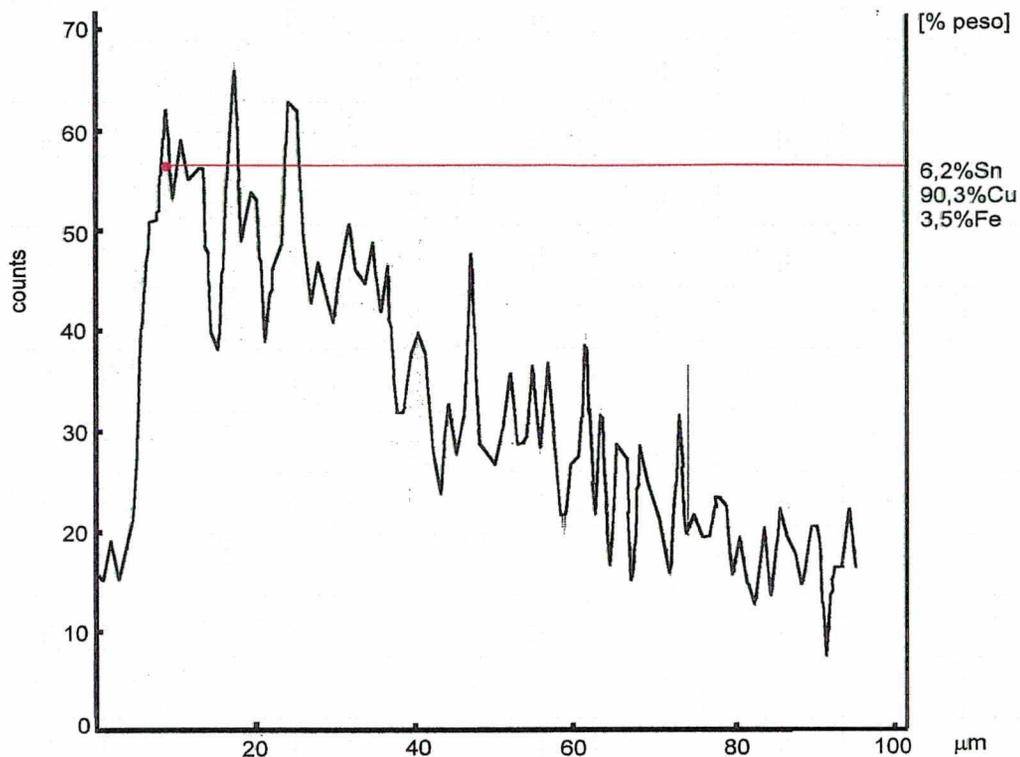


(a)

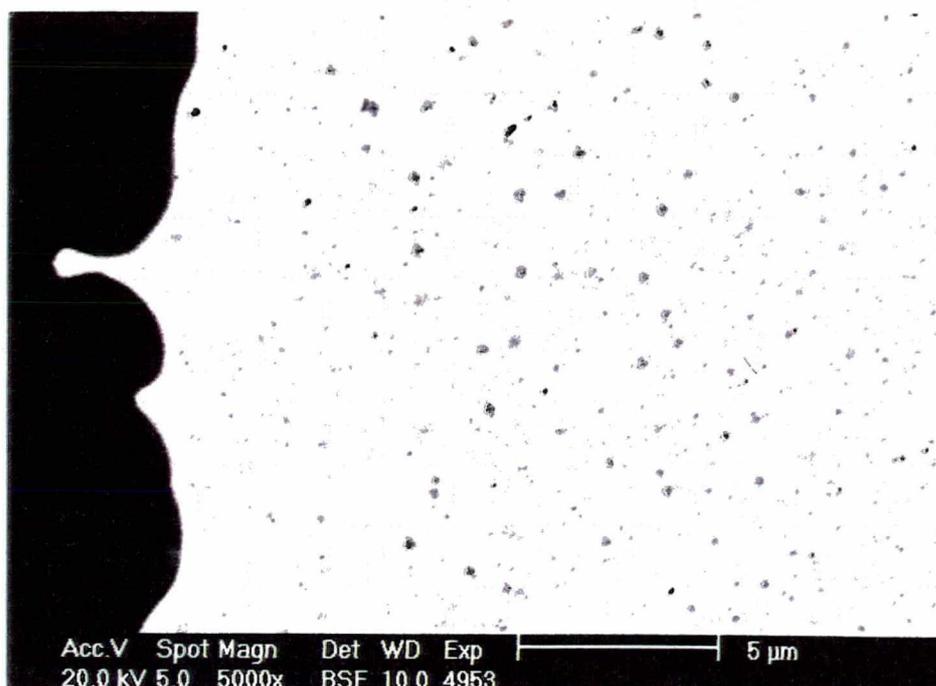


(b)

**Figura 79** : Metalografia (a) e microscopia eletrônica de varredura (b) da amostra H, brasada com revestimento de Sn de  $5\mu\text{m}$  a  $950^\circ\text{C}/5\text{min}$ .



**Figura 80** : Variação do perfil de concentração de Sn da amostra H na região da interface aço carbono-cobre, brasada com revestimento de Sn de 5 μm a 950°C/5min.



**Figura 81** : Presença de pequenos pontos escuros contendo grande quantidade de Fe na interface da amostra H, brasada com 5 $\mu$ m a 950°C/5min.

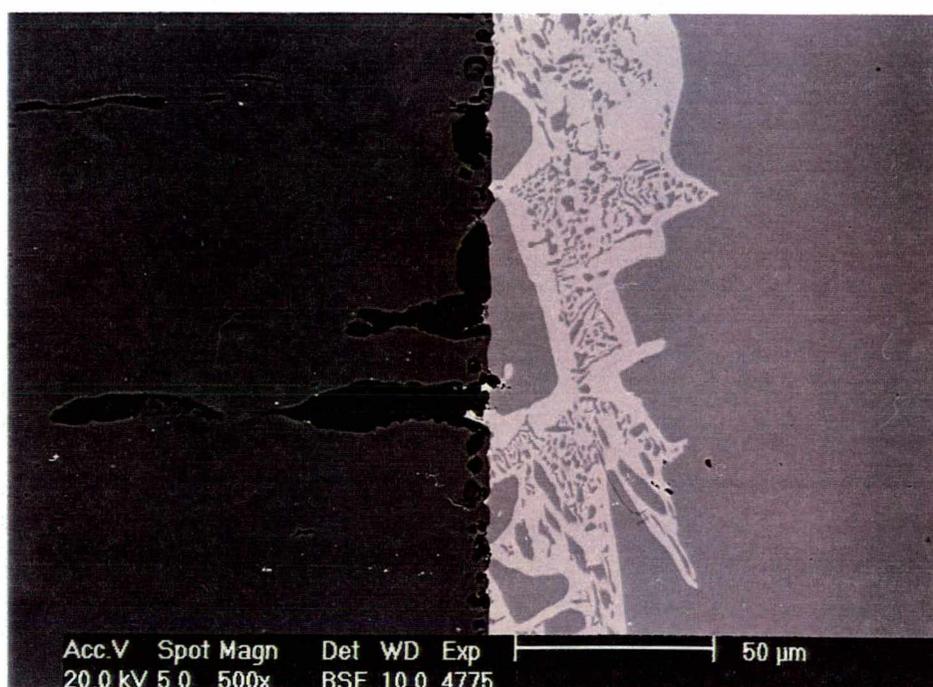
#### 4.2.2.3 - Brasagem com revestimento de 10 $\mu$ m de Sn

Todas as amostras brasadas com revestimento de 10 $\mu$ m de Sn resultaram em uniões mensuráveis, com resistência mecânica variando entre 39 a 207MPa. Tal resultado está relacionado com a microestrutura da região da interface. Na figura 82 observa-se a microestrutura da amostra I, brasada a 850°C/5min. Algumas falhas são observadas na interface, que aparecem como pontos escuros e localizados no lado do cobre (figura 82a). Na mesma região é notada a presença de uma nova fase, acinzentada, que mostra-se esbranquiçada quando observada no MEV (figura 82b).

No lado do aço carbono foram constatados a presença de uma grande quantidade de poros, cuja origem foi alvo de controvérsia durante o desenvolvimento do trabalho. O aparecimento de tais poros parece depender da preparação metalográfica utilizada, ocorrendo quando na última etapa de polimento se utilizou a produto OPS. Amostras preparadas somente com a utilização de suspensão de diamante praticamente não mostraram tal porosidade. Isto ficou comprovado na amostra K, a ser comentada adiante.



(a)



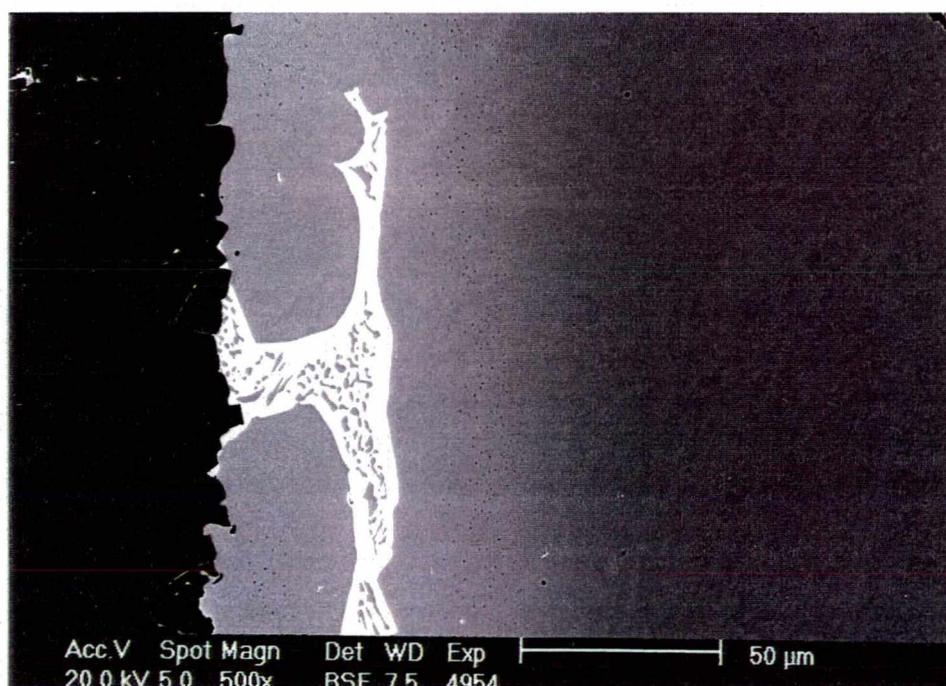
(b)

**Figura 82** : Metalografia (a) e MEV (b) da amostra I, brasada com revestimento de 10μm de Sn a 850°C/5 minutos.

A nova fase constatada na figura 82 foi observada também nas amostras J, K e M em quantidades decrescentes, quanto maior a temperatura de brasagem, conforme mostrado nas figuras 83 e 84.



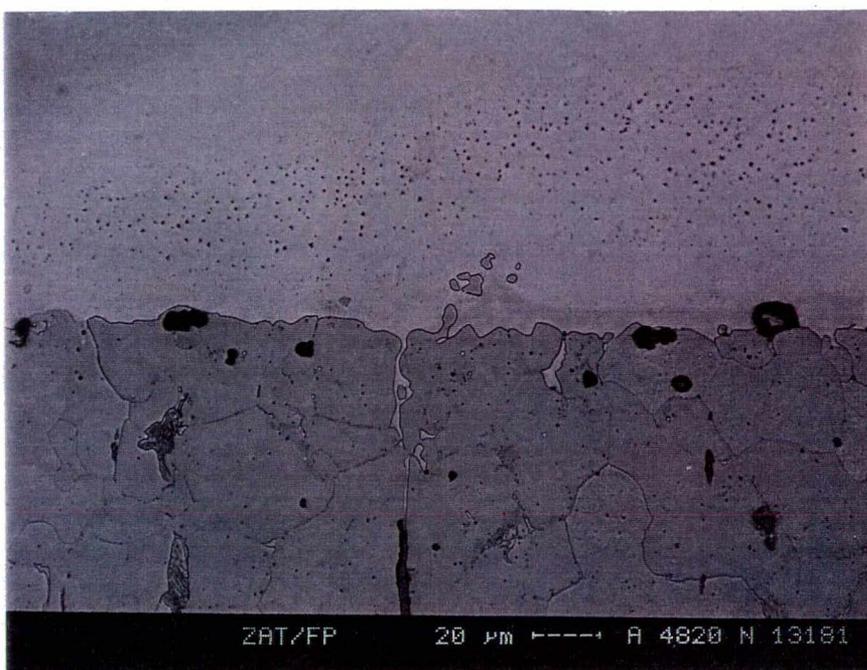
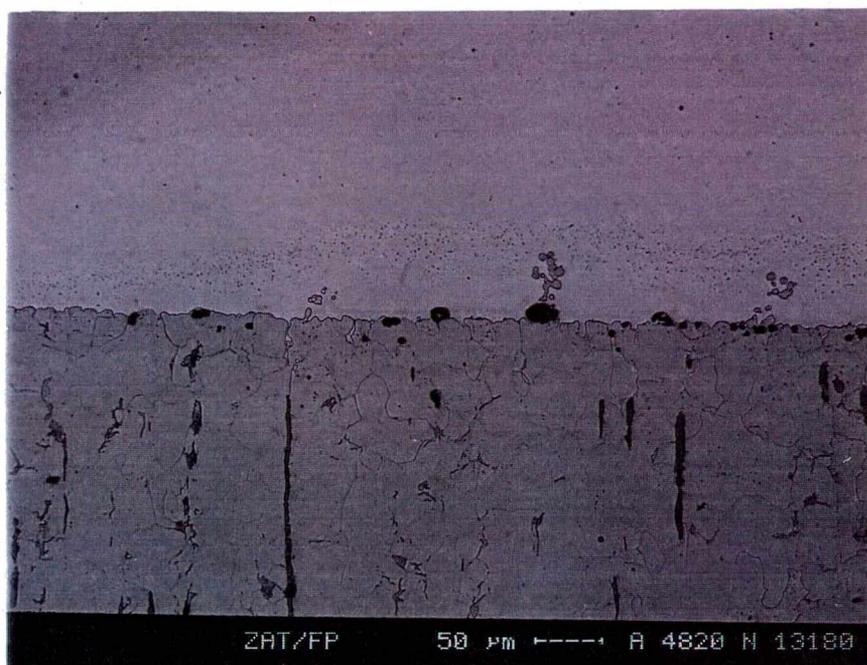
(a)



(b)

**Figura 83** : Metalografia (a) e MEV (b) da amostra K, brasada com revestimento de 10 μm de Sn a 950°C/5 minutos

A amostra M apresentou, além de uma pequena quantidade da fase acinzentada na interface, a presença de pontos escuros espalhados dentro do cobre, conforme mostrado na figura 84. O linescan indicou uma concentração elevada de Fe nestes pontos, não sendo possível medir-se a composição devido o reduzido tamanho dos mesmos.



**Figura 84 :** Metalografia da amostra M, brasada com revestimento de 10 $\mu$ m de Sn a 1000°C/5 minutos.

Analisando o diagrama de fases Cu-Sn mostrado na figura 71, e segundo Rollanson [77], a microestrutura na região da interface observada nas amostras I, K e M poderia ser composta das fases  $\alpha$  e  $\delta$ , resultante do resfriamento de uma fase líquida de composição compreendida entre 13,5 a 25,5%Sn.

A identificação das fases presentes na região da interface foi feita através de raios-X, na amostra K, após a ruptura do ensaio de tração, na superfície do lado do cobre. Os resultados dos difratogramas são mostrados nas figuras 85 e 86, que devidamente analisadas indicam a presença de 4 fases :

- cobre puro
- fase  $\beta$ , de composição  $\text{Cu}_{5,6}\text{Sn}$
- fase  $\alpha$ , contendo Cu e Sn
- fase  $\delta$ , englobando as composições  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ ,  $\text{Cu}_{327,92}\text{Sn}_{88,08}$ ,  $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$ ,  $\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$ .

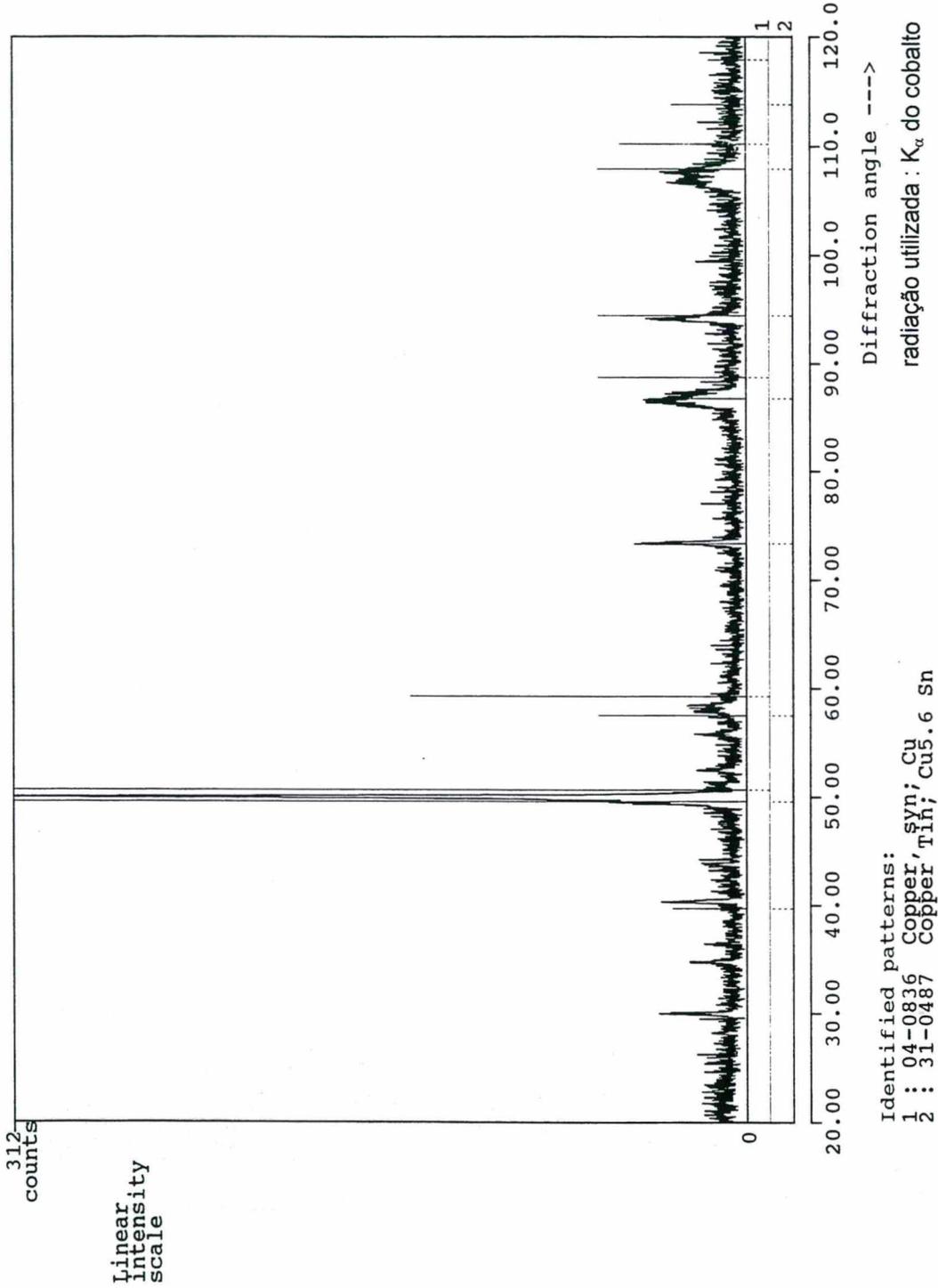
Os resultados obtidos foram considerados normais, exceto pela presença da fase  $\beta$ , que tenderia a transformar-se durante o resfriamento em fase  $\gamma$ , que posteriormente se transformaria em fase  $\delta$ .

A identificação visual destas fases é facilitada pela análise da figura 87, onde é mostrada a variação do perfil de concentração de Sn da amostra K. O perfil mostra um pico de Sn, que se localiza sobre a fase clara, enquanto a região cinza clara apresenta uma queda progressiva da concentração de Sn. Considerando tais características, estima-se que o cobre puro é a região cinza escura do lado direito, por não indicar a presença de Sn. A fase  $\alpha$  mostra-se cinza clara, aparecendo junto à interface da junta brasada e envolvendo a fase clara, que seria a fase  $\delta$ . A fase  $\beta$ , presumidamente presente, não é evidenciada. A zona de difusão estende-se por cerca de  $130\mu\text{m}$ , substancialmente maior que as amostras brasadas com 3 e  $5\mu\text{m}$ .

A presença da fase  $\delta$  implica na fragilidade da junta brasada, uma vez que a mesma apresenta elevada dureza e baixa ductilidade. Tal característica foi observada por Demmler e Witke [59], na brasagem de aços carbono utilizando ligas Cu-Sn. Assim, supõe-se ser a fase  $\delta$  uma das responsáveis pela baixa resistência mecânica apresentada pelas amostras I, J, K e M. Qualitativamente, verifica-se que quanto menor a quantidade de fase  $\delta$  (inversamente proporcional à temperatura de brasagem), maior a resistência mecânica obtida.

File name : NN1662D.MDI  
Sample : Lotung Cu auf Stahl mit Sn 950  
Date : Fri Mar 29 08:31:33 1996

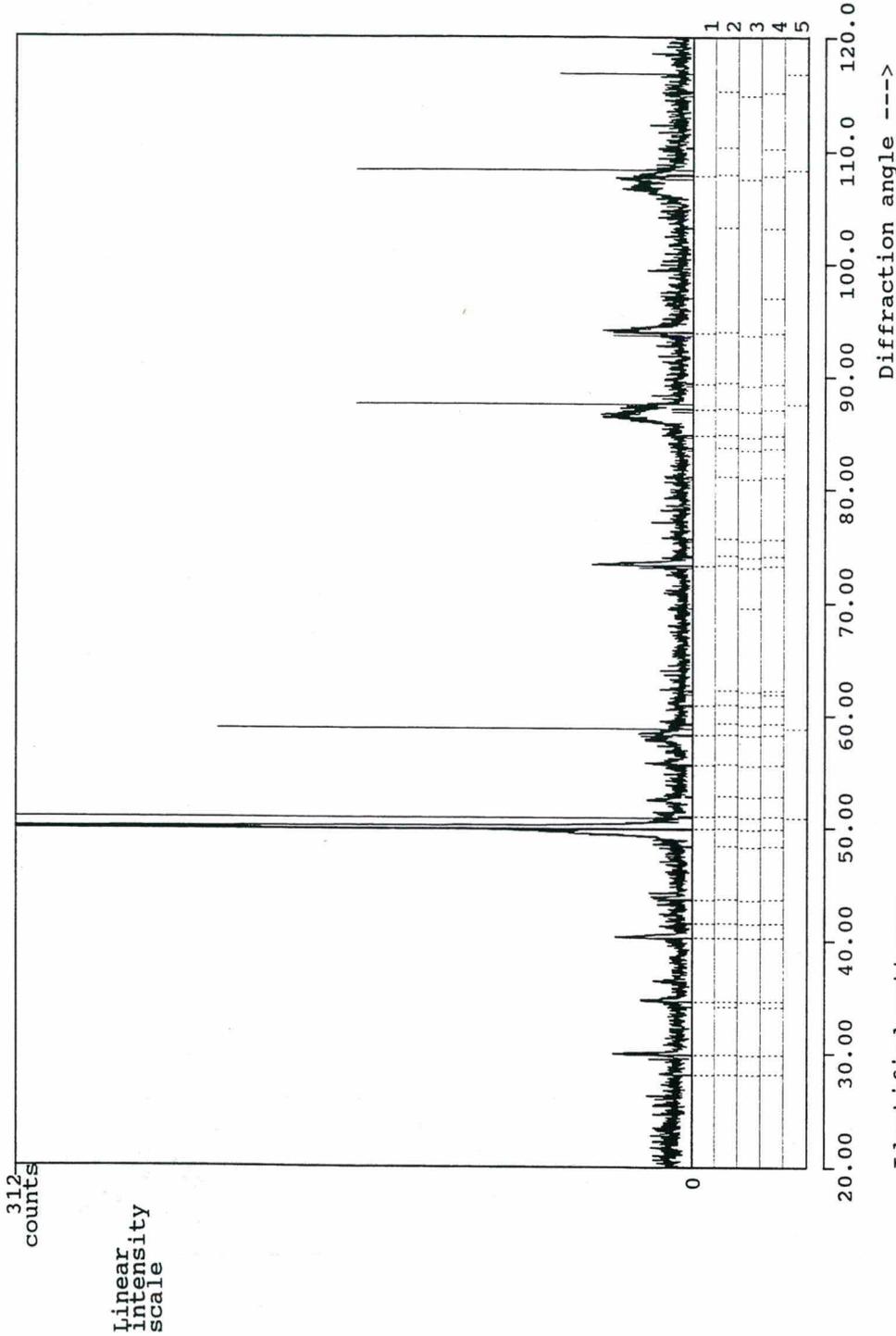
Wavelength  
alpha1 : 1.78892 Angstroem



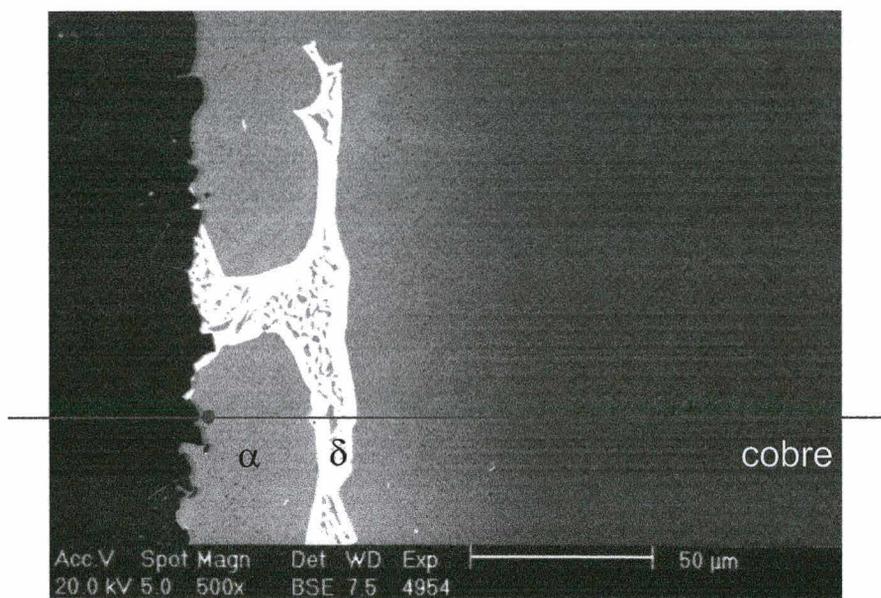
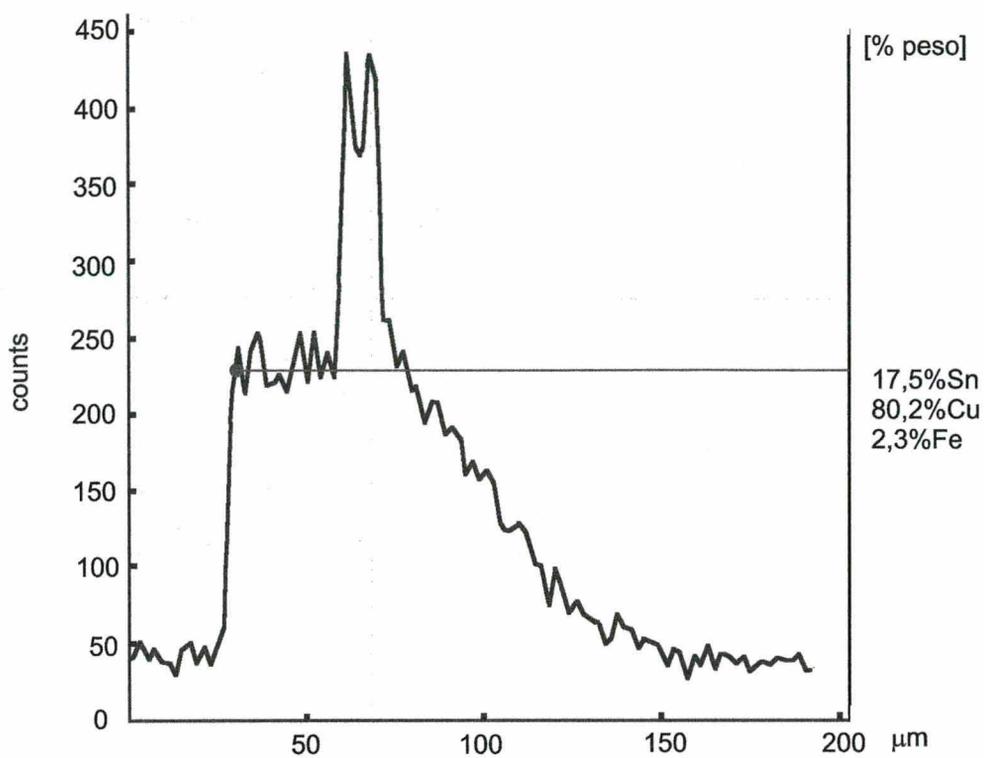
**Figura 85** : Difratoograma de raios-X da amostra K, brasada com revestimento de  $10\mu\text{m}$  de Sn a  $950^{\circ}\text{C}/5$  min, identificando a presença de cobre puro e da fase  $\beta$ .

File name : NN1662D.MDI  
 Sample : Lötung Cu auf Stahl mit Sn 950  
 Date : Fri Mar 29 08:29:28 1996

Wavelength  
 alpha1 : 1.78892 Angstrom



**Figura 86** : Difratoograma de raios-X da amostra K, brasada com revestimento de 10 $\mu$ m de Sn a 950°C/5 minutos, identificando a presença da fase  $\alpha$  e da fase  $\delta$ .



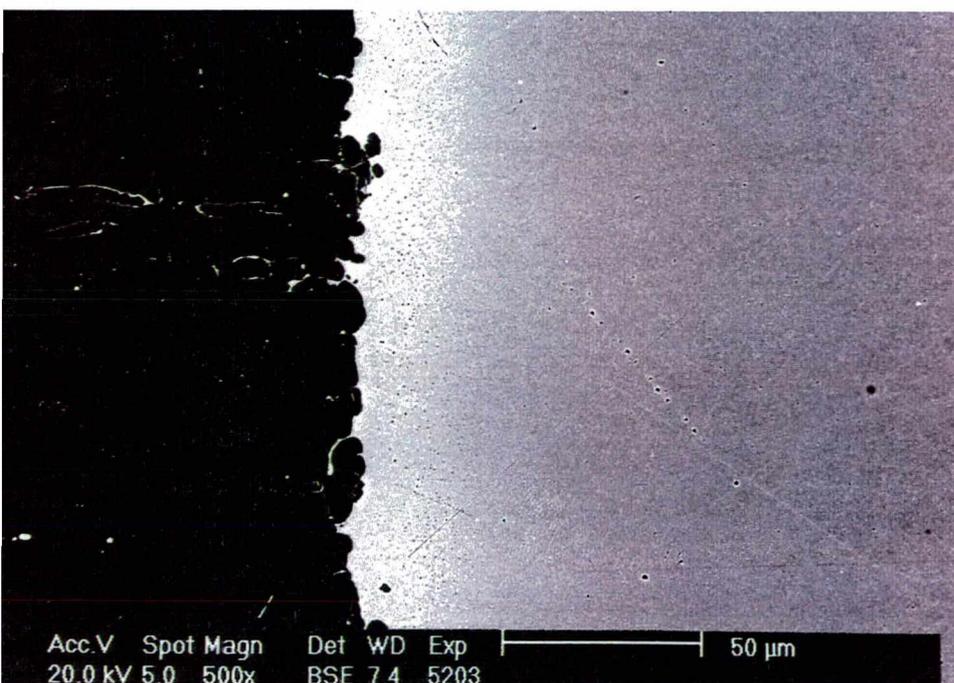
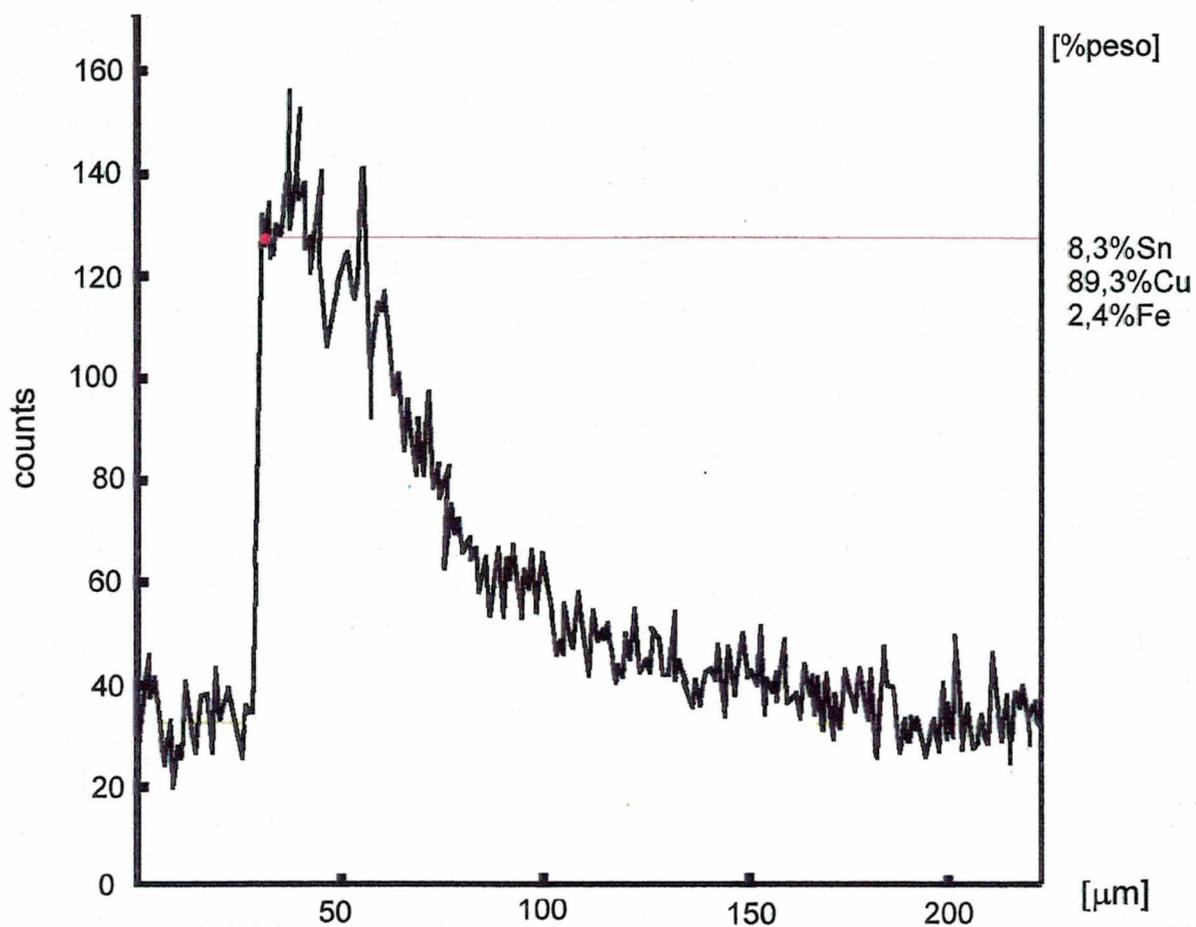
**Figura 87** : Variação do perfil de concentração de Sn da amostra K na região da interface aço carbono-cobre brasada com revestimento de Sn de 10μm a 950°C/5min.

A fragilidade das juntas brasadas atribuída à presença da fase  $\delta$  pode ser confirmada por duas considerações : 1) nas amostras F, G e H a fase  $\delta$  não foi constatada, resultando em resistência mecânica superior; 2) uma vez que a fase  $\delta$  decorre do resfriamento de uma fase líquida transiente, um maior tempo de patamar de brasagem tende a diminuir ou mesmo eliminar esta fase líquida, implicando na supressão da fase  $\delta$ . Isto foi confirmado através da brasagem nas mesmas condições da amostra K mostrada na figura 83, alterando-se apenas o tempo de patamar de brasagem de 5 para 20 minutos, resultando na amostra L. A microestrutura e o perfil de concentração de Sn desta amostra são mostrados na figura 88, onde está ausente a fase  $\delta$ .

A zona de difusão sofreu um alargamento em relação à amostra K, para cerca de  $160\mu\text{m}$ , o que era esperado devido ao maior tempo de brasagem utilizado. Foram ainda notados pequenos pontos escuros na região da interface do lado cobre, contendo grande quantidade de Fe, semelhantes aos revelados nas amostras H e M. Não foi possível identificar a natureza destes pontos escuros.

O desaparecimento da fase  $\delta$  implicou no aumento da resistência mecânica para 207MPa, consideravelmente maior que os 99 MPa da amostra K. Observa-se ainda que a iteração da fase líquida transiente formada com o aço carbono é bastante acentuada, havendo intensa penetração nos contornos de grão, além de uma erosão visível.

A supressão da fase  $\delta$  advém do processo de solidificação isotérmico, que ocorre entre os pontos Y e Z da figura 71. Considerando que a fase líquida transiente tenha se solidificado completamente, a fase  $\delta$  não se forma, uma vez que a fase  $\alpha$  é estável até a temperatura ambiente. Caso a solidificação tenha sido parcial, a fase líquida remanescente, que se localiza junto ao aço carbono, passa a sofrer as transformações previstas pelo diagrama de fases Cu-Sn, resultando no aparecimento da fase  $\delta$ .



**Figura 88** : Microestrutura e variação do perfil de concentração de Sn da amostra L na região da interface aço carbono-cobre, brasada com revestimento de Sn de 10 μm a 950°C/20min.

### 4.2.3 - Análise dos resultados obtidos e confrontação com modelos existentes

Uma primeira análise deve ser feita considerando os aspectos teóricos que envolvem a formação da fase líquida transiente e sua solidificação. A máxima espessura alcançada pela fase líquida transiente é calculável pela expressão 32. A tabela 20 mostra esta espessura para as diversas condições de brasagem utilizadas, bem como a espessura da zona de difusão medida para cada caso.

**Tabela 20** : Espessura teórica da fase líquida transiente (preto) e da zona de difusão (vermelho) em  $\mu\text{m}$  para as diversas condições de brasagem.

Ciclo térmico de brasagem	Espessura do revestimento de Sn		
	3 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
850°C/5min	(A) 11,5	(C) 9,5 - 55,0	(I) 39,0 - 110,0
900°C/5min	(B) 13,5	(G) 22,0 - 60,0	(J) 45,0
950°C/5min	(F) 16,5 - >75,0	(H) 27,5 - 80,0	(K) 55,0 - 130,0
950°C/20min			(L) 55,0 - 160,0
1000°C/5min	(D) 22,5	(E) 37,5 - >120,0	(M) 75,0 - 140,0

Comparando as duas espessuras, verifica-se que a zona de difusão é sempre maior, o que era totalmente previsível. Além disso, a zona de difusão depende diretamente da temperatura e tempo de patamar de brasagem e da espessura do revestimento de Sn, o que era esperado em função do processo depender de difusão no estado sólido.

Buscando subsídios para esclarecer a união de baixa intensidade das amostras A, B, C, D e E, poderia-se, em parte, atribuir tal resultado à espessura da fase líquida transiente formada. Considerando que ela seja muito pequena, é razoável imaginar que haverá dificuldade em molhar o material base, como por exemplo na caso das amostras A e B. Tal possibilidade, entretanto, não fecha para as demais amostras uma vez que existem casos onde a espessura da fase líquida é menor (amostras F, G e H) e a união ocorre.

Tal resultado impõe a necessidade de considerar que outros fatores, além dos já mencionados, estariam afetando a união. Um fator de possível influência é o perfil de concentração de Sn obtido para as diferentes amostras. Em verdade tal

perfil depende das condições de brasagem, que incluem a espessura do revestimento de Sn e o ciclo térmico de brasagem.

Ao idealizar a união por fase líquida transiente, como mostrado na figura 71, foi considerado que as diversas etapas ocorrem em sequência. Assim, formaria-se a fase líquida, seguida de sua homogeneização, após o que o processo de solidificação se iniciaria. Conforme mostrado por Tuah-Poku et al [73], para uma espessura de cerca de  $400\mu\text{m}$  de uma fase líquida Ag-Cu, o tempo necessário para a formação da fase líquida foi cerca de 3 segundos, sendo requerido cerca de 20 minutos para a sua homogeneização. Considerando que a espessura da fase líquida nas uniões de baixa resistência mecânica situa-se entre  $11,5$  e  $37,5\mu\text{m}$ , certamente o tempo requerido para sua formação e homogeneização é muito menor que 20 minutos.

Ainda segundo Tuah-Poku [73], o tempo teoricamente requerido para a solidificação isotérmica seria de cerca de 1200 horas. Medidas práticas, entretanto, apontaram para um tempo de cerca de 200 horas. Assim, o modelamento não fecha com dados reais obtidos. Lembrando ainda que o tempo teórico para esta solidificação pode ser determinado pela expressão 37, verifica-se que o mesmo varia com o quadrado da espessura do revestimento utilizado. Tais considerações levam a crer que no caso das amostras de A a E, a solidificação ocorra em tempos muito mais curtos.

Ao tentar estimar o tempo necessário para a solidificação isotérmica nas brasagens realizadas, há uma séria dificuldade quanto ao valor do coeficiente de difusão do Sn no cobre a ser utilizado. Não foram encontrados dados confiáveis na literatura para as temperaturas de brasagem empregadas. Considerando que o valor do coeficiente de difusão em questão varie entre  $10^{-8}$  e  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , dependendo da temperatura de brasagem, o tempo requerido varia de poucos minutos até algumas horas para as diversas condições de brasagem. Assim, qualquer estimativa é passível de um erro significativo, o que impede uma análise mais precisa.

As ponderações acima permitem agora supor que as várias etapas da união por fase líquida transiente ocorram de forma simultânea, não havendo como prever com exatidão os tempos requeridos em cada etapa. Tal possibilidade é reforçada pelo fato do ciclo térmico de brasagem utilizado apresentar tempos que variam de minutos a horas, dentro do qual certamente a homogeneização e parte da

solidificação terá ocorrido.

A ocorrência simultânea de etapas distintas da união por fase líquida transiente durante o ciclo térmico de brasagem implica que o perfil de concentração de Sn a partir da interface variará caso a caso. Assim sendo uma análise dos diversos perfis poderia ajudar a entender a influência do ciclo térmico na resistência mecânica resultante. Os diversos perfis de concentração obtidos mostram que :

1. Há uma clara influência do ciclo térmico de brasagem. Quanto maior a temperatura de brasagem, menor a concentração máxima de Sn na interface. Este resultado era esperado, uma vez que a concentração máxima de Sn depende da inclinação da linha liquidus mostrada na figura 71, que aponta para um decréscimo de Sn na fase  $\alpha$  quanto maior a temperatura;
2. A formação de fases frágeis do tipo  $\delta$  ocorre somente para revestimento de Sn de  $10\mu\text{m}$ . Tal comportamento é creditado à presença indesejável de uma fase líquida residual durante o ciclo de resfriamento pós-brasagem. Nestes casos, verificou-se que o aumento do patamar de brasagem pode eliminar a formação da fase  $\delta$ , demonstrando claramente que o ciclo térmico afeta diretamente a resistência mecânica final da junta brasada, que passa a apresentar um perfil de concentração de Sn contínuo e decrescente;
3. Uma possível correspondência direta entre perfil de concentração de Sn e a resistência mecânica das amostras com união de baixa resistência mecânica (amostras de A, B, C, D e E) não é evidente. Tal afirmação baseia-se no fato de diferentes perfis de concentração levarem ao mesmo comportamento, como os mostrados nas figuras 74 e 76. Há, entretanto, outras evidências que apontam para perfis semelhantes que resultaram em uniões de características mecânicas similares, fato este a ser comentado a seguir;
4. Quanto às juntas que apresentaram as maiores resistências mecânicas (amostras H e L), cujos perfis de concentração podem ser vistos nas figuras 80 e 88 respectivamente, observa-se que existem semelhanças. O máximo de Sn na interface fica na faixa de 6 a 8%, e a zona de difusão é maior que  $80\mu\text{m}$ . Nestas condições não foi constatada a presença da fase  $\delta$ , havendo ainda uma boa interação entre a fase líquida transiente e o aço carbono.

Diante das várias considerações aqui feitas, a tentativa de aplicar algum modelo

pré-existente na análise das possíveis etapas da união por fase líquida transiente realizada não teria muito sentido, devido a imprecisão em que se poderia incorrer. Neste ponto, deve-se ressaltar que os ensaios realizados permitiram avaliar e demonstrar a viabilidade da utilização do revestimento de Sn como meio de brasagem entre cobre e aço carbono, além das condições mais favoráveis para a sua realização.

## 5. CONCLUSÕES

---

### 5.1 - Brasagem com metais de adição convencionais

Ao compararmos a brasagem com e sem fluxo entre o cobre e aço carbono, evidencia-se que a segunda opção resulta numa junta brasada de qualidade superior. Na brasagem sem fluxo não ocorrem vazios resultantes do aprisionamento de fluxo, o nível de falhas de enchimento é menor e não existem resíduos de fluxo.

A brasagem sem fluxo pode ser realizada sob diversas condições, sendo o procedimento recomendado dependente das características dos materiais base e da combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem*.

#### 5.1.1 - Efeito da atmosfera de brasagem

A temperatura requerida para fundir completamente o metal de adição -  $T_{\text{fusão}}$  - é afetada pela atmosfera de brasagem. Quanto menores as pressões parciais de oxigênio e vapor d'água da atmosfera considerada, menor a  $T_{\text{fusão}}$ .

O enchimento da folga pelo metal de adição depende da ocorrência de molhabilidade do mesmo sobre ambos os materiais base. Dependendo da combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem*, o enchimento da folga ocorre logo após a completa fusão do metal de adição ou em temperaturas acima da  $T_{\text{fusão}}$ .

Existe uma  $T_{\text{brasagem}}$  recomendada para cada combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem*. Esta temperatura fica delimitada pela temperatura mínima necessária para garantir o enchimento pleno da folga, e pelo aquecimento excessivo, que ocasiona efeitos indesejáveis.

#### 5.1.2 - Efeito do sobreaquecimento

O aquecimento excessivo durante a brasagem provoca a erosão do tubo de cobre e o aparecimento de trincas de solidificação no metal de adição.

A erosão do tubo de cobre é diretamente proporcional a temperatura de brasagem, sendo consequência do aumento de solubilidade do cobre no metal de adição fundido.

As trincas de solidificação foram constatadas em amostras brasadas na faixa de 830 a 890°C, sendo resultantes da coexistência de fases líquidas e de tensões trativas durante o resfriamento pós-brasagem.

A proximidade entre a temperatura de aparecimento de trincas -  $T_{trincas}$  e a  $T_{brasagem}$  recomendada é um risco a ser considerado. Nas diversas combinações *metal de adição / atmosfera de brasagem* testadas, a diferença ( $T_{trincas} - T_{brasagem}$ ) variou de 20 a 70°C.

Adotando uma margem de 50°C como um fator de segurança, as brasagens utilizando os metais de adição LAg72 e LAg40Sn, nas diversas atmosferas testadas, podem ser consideradas aplicáveis. Nas combinações BAg18-MV, BAg18-Ar/H e BAg18-N esta diferença é de apenas 20°C, o que não recomendaria tais procedimentos. Nestes casos, o uso do alto vácuo ou hidrogênio puro diminui este risco, por possibilitar uma menor  $T_{brasagem}$ .

### 5.1.3 - As falhas de enchimento

As juntas brasadas apresentam defeitos denominados falhas de enchimento, que são superfícies da folga não preenchida pelo metal de adição. O nível das falhas de enchimento variou significativamente de acordo com a combinação *metal de adição / atmosfera de brasagem*.

Nas combinações LAg72-AV e BAg18-AV obtiveram-se juntas sem qualquer falha de enchimento, evidenciando a qualidade do alto vácuo como atmosfera de brasagem. Nas demais combinações, o nível de falhas de enchimento variou entre 3,6 a 11,2%.

Na combinação LAg40Sn-N foi constatada a presença de falhas de enchimento de grande extensão, atingindo até 30% da área brasada. Tal resultado impõe uma severa restrição ao uso de atmosferas neutras. Numa escala de alternativas de atmosferas de brasagem, em primeiro teríamos o alto vácuo, seguidos da mistura argônio-4%hidrogênio, médio vácuo e finalmente o nitrogênio.

O ângulo de contato e o molhamento apresentados pelo metal de adição não servem como referência de qualidade da junta brasada. A ocorrência de trincas, falhas de enchimento, e rechupes são defeitos internos, que não são detectados somente através da inspeção visual.

## 5.2 - Brasagem utilizando revestimento de Sn

A brasagem entre cobre e aço carbono com revestimento de Sn pode ser realizada pelo processo de união por fase líquida transiente (TLP bonding), conseguindo-se obter juntas com excelente resistência mecânica.

A qualidade da união depende de um controle da espessura do revestimento de Sn e do ciclo térmico de brasagem imposto. As maiores resistências mecânicas foram obtidas nas brasagens nas seguintes condições : 5 $\mu$ m de Sn brasada a 950°C/5min e 10 $\mu$ m brasada a 950°C/20min. Estas juntas caracterizaram-se por apresentar uma interface composta de fase  $\alpha$ , com acentuada interação da fase líquida transiente com o aço carbono.

A presença de fases do tipo  $\delta$  acarreta a fragilização da junta brasada. Possíveis causas que ocasionaram juntas de baixa resistência mecânica foram a pequena quantidade de fase líquida formada e sua baixa interação com o aço carbono.

## BIBLIOGRAFIA

1. BLIEFERT, Claus . **Umweltchemie**. 1.ed. Weinheim : VCH, 1994.
2. EMBRACO. Substituição dos CFCs e seu impacto junto a Embraco, fornecedores e clientes. Documento interno. Joinville : 1991.
3. PEIXOTO, Roberto A.; VODIANITSKAIA, Paulo; Otávio, M. SILVARES. A substituição dos CFCs e HCFCs e a indústria de refrigeração. **Revista Brasileira de Ciências Mecânicas**, Rio de Janeiro, v. XV, n.4, p.376-382, 1993.
4. WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT DER BUNDESREGIERUNG GLOBALE UMWELTVERÄNDERUNGEN. **Wege zur Lösung globaler Umweltprobleme**. Berlin : Springer, 1995.
5. PEASLEE, Robert. Brazing : Yesterday's art has become today's science. **Welding Journal**, Miami, v.71, n.10, p.25-31, 1992.
6. DEUTSCHES INSTITÜT für NORMUNG. **Löten metallischer Werkstoffe**. DIN 8505. Alemanha : 1969.
7. DORN, Lutz. Grundlagen der Löttechnik. In : \_\_\_\_\_. **Hartlöten - Grundlagen und Anwendungen**. Sindelfingen : Expert Verlag, 1985. pp 15-40.
8. IIDA, T.; GUTHRIE, R. **The physical properties of liquid metals**. Oxford : Clarendon Press, 1988.
9. FEDUSKA, W. High-temperature brazing alloy-based wetting reactions. **Welding Journal**, Miami, v.38, n.3, 1959.
10. BRANDI, Sérgio. **Molhamento e espalhamento de ligas Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-In-Ti e Ag-Cu-Nb sobre nitreto de silício**. São Paulo, 1995. Tese de livre docência - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP.
11. DATTA, A.; RABINKIN, A. ; BOSE, D. Rapidly solidified copper-phosphorus base brazing folis. **Welding Journal**, Miami, v.63, n.10, p.14-21, out/1984.
12. DORNER, Peter. Lötgerechte Konstruktiom und Erwärmung - Trägfähigkeit von Lötverbindungen. In : DORN, Lutz. **Hartlöten - Grundlagen und Anwendungen**. Sindelfingen : Expert Verlag, 1985. pp 41-58.
13. AMERICAN WELDING SOCIETY. Brazement design and drafting room practice. In : \_\_\_\_\_. **Brazing Handbook**. 4TH Edition. Miami : AWS, 1991. p.9-42.

14. LISON, R. Durch die Verbindungsgeometrie bedingte Grenzen der Lötbarkeit von metallischen Werkstoffkombination mit zylindrischen Lötspalt. **Metall**, v. 38, n.1, p.37-40, 1984.
15. AMERICAN WELDING SOCIETY. Fluxes and atmospheres. In : \_\_\_\_\_. **Brazing Handbook**. 4TH Edition. Miami : AWS, 1991. p.67-84.
16. OKIMOTO, P.C.; SOUZA, A.S.; PACHECO JR, R.; BUSCHINELLI, A.J.A. Análise comparativa da brasagem de cobre e aço carbono com e sem o uso de fluxo. In : \_\_\_\_\_. XXI Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem (1995 : Caxias do Sul). **Anais ...** São Paulo : ABS, vol 1, pp463-478.
17. LUGSCHEIDER, E.; PELSTER, H. Schutzgas und Vakuumlöten. In: DORN, Lutz. **Hartlöten - Grundlagen und Anwendungen**. Sindelfingen : Expert Verlag, pp. 83-126, 1985.
18. LISON, R. **Flussmittelfreies Ofenlöten** (Hochtemperaturlöten) Teil I. Documento interno. KFA Jülich.
19. LISON, R. Das flussmittelfreie Ofenlöten und seine theoretischen Grundlagen, **Metall**, v. 33, n. 8, p. 843-848, 1979.
20. GASKELL, D. R. **Introduction to Metallurgical Thermodynamics**. 2a. edição. Estados Unidos : Mcgraw-Hill, 1981.
21. RAO, Y.K. **Stoichiometry and Themodynamics of Metallurgical Processes**. New York : Cambridge University Press, 1985.
22. KUBACHEWSKI, O.; ALCOCK, C.B. **Metallurgical Thermochemistry**. 5a. edição. New York : Pergamos Press, 1979.
23. LENEL, Fritz - **Powder Metallurgy**. 1a. ed. New Jersey, Metal Powder Industries Federation, 1980.
24. AMERICAN SOCIETY OF METALS. Furnace atmospheres and carbon control. In \_\_\_\_\_. **Metals Handbook**. 8a edição, v. 2 Ohio : ASM, 1973, p.67-92.
25. COHEN, J.M.; CASTLE, J.E. e WALDRON, M.B. High-temperature observations of braze alloy spreading by oxide penetration. **Metal Science**, v.15, p.455-462, out/1981.
26. GALE, W. F. ; WALLACH, E. R. Benetzungseigenschaften beim Hochtemperaturlöten von Nickelbasislegierungen. **Schweissen und Schneiden**, v. 43, n.7, p.386- 389, 1991.

27. LUGSCHEIDER, E. ; ZHUANG, H. Mechanismen der Entfernung benetzungshemmender Oberflächenoxidschichten des Stahls X10CrNiNb189 beim Vakumlöten. **Schweissen und Schneiden**, v.34, n.10, p. 490- 495, 1982.
28. IIDA, T.; GUTHRIE, R.I.L. **The Physical Properties of liquid Metals**. New York : Oxford University Press, 1988.
29. LISON, R. **Wege zum Stoffschluss über Schweiss - und Lötprozesse**. Düsseldorf : DVS - Verlag, 1998.
30. AMERICAN WELDING SOCIETY. Copper and copper alloys. In \_\_\_\_\_. **Brazing Handbook**. 4a. edição. Miami : AWS, 1991, p.279-296.
31. BREDZS, N.; SCHWARTZBART, H. Recent development of self-fluxing air proof brazing alloys. *Welding Journal Research Supplement*, v.40, n.3, 1961, p.123s-129s.
32. STRATTON, P.F. Protective atmospheres for Brazing and Soldering. **Welding and Metal Fabrication**, p. 191- 194, maio/1995.
33. AMERICAN WELDING SOCIETY. Brazing filler metals. In : \_\_\_\_\_. **Brazing Handbook**. 4<sup>TH</sup> Edition. Miami : AWS, 1991. p.43-66.
34. OKIMOTO, Paulo C.; BUSCHINELLI, Augusto L. A. Um Estudo da Brasagem Livre de Fluxo entre Cobre e Aço Carbono. In \_\_\_\_\_. XXII Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem (1996 : Blumenau). **Anais ...** São Paulo : ABS, vol II, p.519-530.
35. KOBAYASHI, J. Relation Between the "Itai-Itai"Disease and the Pollution of River Water by Cadmium from a Mine. In : \_\_\_\_\_. 5th International Conference : Advances in Water Pollution Research (1970 : San Francisco and Hawaii). **Anais ...** Oxford : Pergamon Press, 1971, p. 125 a 125-7.
36. SCHROEDER, Henry A. Cadmium as a factor in Hypertension. **Journal of chronic diseases**, Oxford, v.18, p. 647-656, 1965.
37. CAROLL, Robert E. The Relationship of Cadmium in the Air to Cardiovascular Disease Death Rates. **Journal of the American Medical Association**, v. 198, n.3, p. 177- 179, out/1966.
38. KOLONEL, Laurence N. Association of Cadmium with Renal Cancer. **Cancer**, v.37, n.4, p. 1782-1787, abril/1976.

39. KIDO, T.; HONDA, R.; TSURITANI, I.; YAMAYA, H; ISHIZAKI, M; YAMADA, Y.; NOGAWA, K. Progress of Renal Dysfunction in Inhabitants Environmentally exposed to Cadmium. **Archives of Environmental Health**, v.43, n.3, p.213-217, may/june 1988.
40. NOGAWA, K.; HONDA, R.; KIDO, T.; TSURITANI, I.; YAMADA, Y.; ISHIZAKI, M. e YAMAYA, H. A Dose-Response Analysis of Cadmium in the General Environment with Special Reference to Total Cadmium Intake Limit. **Environmental Research**, v.48, p.7-16, 1989.
41. KAZANTZIS, G.; LAM, T.; SULLIVAN, K. Mortality of Cadmium-Exposed Workers. **Scandinavian Journal of Environmental Health**, v.14, p.220-223, 1988.
42. THUN, M.J.; SCHNORR, T. M.; SMITH, A.B.; HALPERIN, W.E.; LEMEN, R.A. Mortality Among a Cohort fo U.S. Cadmium Workers - an Update. **Journal of the National Cancer Institut**, v.74, n..2, p.325-333, fev/1985.
43. ANTHONY, J. S.; ZAMEL, N.; ABERMAN, A. Abnormalities in Pulmonary Functions after Brief Exposure to Toxic Metal Fumes. **Canadian Medical Association Journal**, v.119, p. 586-588, set/1978.
44. MAHLER, W.; ZIMMERMANN, K.F. Cadmium und Umweltschutz - Cadmium in Hartloten, Nutzen und Gefahr, Arbeitssicherheit beim Löten. **Schweissen und Schneiden**, v. 34, n.6, p.277-281, 1982.
45. LUGESCHIEDER, E.; DIETRICH, V. Arbeitsplatzbelastung beim Hartlöten. **Schweissen und Schneiden**, v.39, n.11, p.548-554, 1987.
46. AMERICAN SOCIETY OF METALS. **Metals handbook**. 8a. edição. Ohio : ASM, 1973, v.8 : Metallography, structures and phase diagrams.
47. TIMMINS, P.F. The Development of Nontoxic Ag-Bases Brazing Alloys, **Welding Journal**, Miami, v.73, n.9, p.31-33, set/1994.
48. AMERICAN SOCIETY OF METALS International. **ASM Handbook**. Ohio : ASM International, 1992, v. 3 : Alloy Phase Diagrams.
49. RUPERT, W. D.; Braze Life after Cadmium. **Welding Journal**, Miami, v. 74, n.11, p.59-61, nov/1995.
50. MOTTRAM, R.D.; WRONSKI, A.S.; CHILTON, A.C. Brazing Copper to Mild and Stainless Steels using Copper-Phosphorus-Tin Pastes - **Welding Journal**, Miami, v.65, n.4, p.43-46, abril/1986.

51. CHATTERJEE, S.K. E MINGXI, Z. Tin-Containing Brazing Alloys. **Welding Journal**, Miami, v.69, n.10, p. 37-42, out/1990.
52. CHATTERJEE, S.K.; MINGXI, Z. e CHILTON, A.C. A Study of some Cu-Mn-Sn Brazing Alloys. **Welding Journal**, Miami, v.70, n.5, p.118s-122s, maio/1991.
53. WEISE, W. Lotentwicklung. In : Hart und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen - DVS Berichte 166 (1995 - Aachen). **Anais ...** Düsseldorf : DVS, 1995. p.50-55.
54. PETZOW, G.; EFFENBERG, G. **Ternary Alloys**. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1988. v.2 : Ag-Cu-Pb to Ag-Zn-Zr.
55. MÜLLER, Wolfgang. Eigenschaften und Anwendung des Silberlotes LAg60Sn10. **Schweisstechnik**, Berlin, v.22, n.9, p.409-411, 1972.
56. RUPERT, W. Copper-Phosphorus Alloys offer Advantages in Brazing Copper. **Welding Journal**, Miami, v.75, n.5, p.43-45, maio/1996.
57. BALLENTINE, R. E. Silver's Role in Phosphorus-Copper Brazing Filler Metals. **Welding Journal**, Miami, v.73, n.10, p.41-42, out/1994.
58. MÜLLER, W. **Metallische Lotwerkstoffe**. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990.
59. DEMMLER, A. e WITKE, K. - Festigkeit von mit Kupferhartlotpasten gelöteten Stahlverbindungen . In : Hart und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen - DVS Berichte 166 (1995 - Aachen). **Anais...** Düsseldorf : DVS, 1995. p.152-155.
60. WITKE, K. e BLEUL, E. Anschmelzen von Kupfer beim Schmelzlöten mit dem Lot LAg72. **Schweisstechnik**, Berlin, v.32, n.12, p.560-563, 1982.
61. BLEUL, E. Hochtemperaturlöten von Kupfer-Stahl-Fügeverbindungen. **Schweisstechnik**, Berlin, v.34, n.6, p.284-287, 1984.
62. WITKE, K e Bleul, E. Ofenlöten von Kupfer-Stahl Verbindungen mit Silberloten an Kältemittelverdichtern. **Schweißen und Schneiden**, v.43, n.7, p.394-397, 1991.
63. AMERICAN WELDING SOCIETY. Ceramic brazing. In : \_\_\_\_\_. **Brazing Handbook**. 4<sup>TH</sup> Edition. Miami : AWS, 1991. p.411-422.
64. LIU, S.; OLSON, D.L.; MARTIN, G.P.; EDWARDS, G.R. Modeling of brazing processes that use coating and interlayers. **Welding Journal**, Miami, v.70, n.8, p.207s-215s, aug/1991.

65. HEIKINHEIMO et al. Morphology and growth of reaction layers in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti joints. In : Hart und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen - DVS Berichte 148 (1992 : Aachen). **Anais ...** Düsseldorf : DVS, 1992. p.87-93.
66. STEFFENS, H.D.; HARTUNG, F.; MÖHWALD, K.. Metallisieren und Löten von Ingenieurkeramik als Hybridtechnologie für neue Einsatzgebiete. In : (1995 : Aachen). Hart und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen - DVS Berichte 166 (1995 : Aachen). **Anais ...** Düsseldorf : DVS, 1995. p.233-238.
67. FOLEY, A.G.; ANDREWS, S. Joining ceramics to metals by brazing. In : Hart und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen - DVS Berichte 166 (1995 - Aachen). **Anais ...** Düsseldorf : DVS, 1995. p.258- 263.
68. DUVALL, D.S.; OWCZARSKI, W.A.; PAULONIS, D.F. **Welding Journal**, v.53, p.203-214, 1974.
69. NAKAGAWA, H.; LEE, C.H.; KOKAWA, H.; NORTH, T.H. Transient liquid phase high-temperature brazing of nickel. **Schweißen und Schneiden**, v. 43, n.7; p.E140-E141, 1991.
70. NAKAO, Y.; NISHIMOTO, K.; SHINOZAKI, K.; KANG, C.Y. Diffusionslöten von Nickelbasissuperlegierungen über temporäre diffusionsgesteuerte Flüssigphasen. **Schweißen und Schneiden**, v. 44, n.2; p.87-92, 1992.
71. LESOULT, G. **Pesquisa não publicada**. Center for joining os materials report, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, set/1976.
72. SEKERKA, R. F. **Pesquisa não publicada**. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, 1979.
73. TUAH-POKU, Isaac; DOLLAR, M.; MASSALSKI, T.B. A study of the transient liquid phase bonding applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint. **Metallurgical Transactions A**, v.19A, p.675-686, mar/1988.
74. SUSLOV, A.A. Advanced technology of brazing copper-steel and steel sections. **Welding International**, v.9, n.6, p.473-474, 1995.
75. SANGHA, S.P.S.; JACOBSON, D.M.; PEACOCK, T. Development of the cooper - tin diffusion - brazing process. **Welding Journal**, Miami, v.77, n.10, p.432s-438s, out/1998.
76. BAILEY, Norman. **Weldability of ferritic steels**. Cambridge : Abington Publishing, 1994.

77. ROLLANSON, E.C. **Metallurgy for Engineers**. 4a. edição. Norwich : Edward Arnold, 1977.