

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Aplicação de ligas de brasagem produzidas por pulverização catódica para ligação de Ti6Al4V

Clarissa Hadad de Melo

Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Tese submetida à Universidade do Porto
para candidatura à obtenção do grau de
Doutora no Programa de Materiais e Processamento Avançados.

Tese realizada sob a supervisão da
Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões,
do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Professor Doutor Aníbal José Reis Guedes,
do Departamento de Engenharia Mecânica
da Universidade do Minho.

Bolsa de Doutoramento do FSE ref. NORTE-08-5369-FSE- 000051 cofinanciada por:

CLARISSA HADAD DE MELO

**Aplicação de ligas de brasagem produzidas por
pulverização catódica para ligação de Ti6Al4V**

Tese submetida à Universidade do Porto para candidatura à obtenção do grau de Doutora no Programa de Materiais e Processamento Avançados.

Realizada sob a supervisão da **Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões**, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, e do **Professor Doutor Aníbal José Reis Guedes** do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.

Porto 2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer pela oportunidade que me foi dada para realização do doutoramento nesta instituição e a todas as pessoas e instituições que, direta ou indiretamente, colaboraram para realização deste trabalho.

Agradeço, em especial, à Prof. Dra. Sónia Luísa dos Santos Simões, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (DEMM/FEUP), pelo acompanhamento e orientação neste trabalho. Sua dedicação, acompanhamento e sugestões sempre foram muito pertinentes para a realização desta pesquisa, além da contribuição para minha formação académica.

Gostaria de citar agradecimento a colaboração prestada na elaboração deste trabalho:

- ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (DEMM/FEUP), por toda disponibilidade de infraestrutura e recursos oferecidos;
- a meu coorientador, Prof. Dr. Aníbal José Reis Guedes, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, pelo auxílio na produção dos compósitos e pelas sugestões e motivações, essenciais para a realização deste trabalho;
- Ao Mestre Rui Rocha, do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), pela realização da caracterização química e microestrutural por microscopia eletrônica e de varrimento;
- Ao Prof. Dr. Carlos Tavares, do Departamento de Física da Universidade do Minho, responsável pelo desenvolvimento das ligas de brasagem e ao Dr. Fatih Toptan, pelo fornecimento dos compósitos;
- Ao Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020) e à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento atribuído ao Projeto UID/EMS/00285/2013.

Por fim, agradeço especialmente a minha família, pelo apoio incondicional, a meus queridos amigos, que estiveram sempre presentes com muita cumplicidade, compartilhando, de maneira incansável, os bons e maus momentos.

“Quantas coisas perdemos por medo de perder.”

Paulo Coelho

RESUMO

O estudo concentrou-se na avaliação do potencial da liga de brasagem produzida por pulverização catódica para ligação de Ti6Al4V com um compósito Ti-B₄C e a superliga de níquel Hastelloy C-276. As ligações processadas com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu foram comparadas com as ligações processadas com as ligas comerciais Ag-Cu, TiCuNi e TiNi67, devido à limitação das ligas comerciais necessitarem de temperatura de processamento acima de 1000 °C e suportar temperaturas de serviço superiores a 350/400 °C pela segregação de (Ag) na interface das ligações. O objetivo do presente estudo foi evitar a formação de (Ag) na interface e permitir o processamento por brasagem a temperaturas abaixo de, cerca de 1000 °C. O processamento das ligações foi realizado em forno à vácuo com tempo de estágio de 30 minutos. Foi avaliada a influência das condições de processamento nas características químicas e microestruturais das interfaces e a influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas finais das interfaces. Os resultados mostraram que a liga Ti/Ag-Cu permitiu ligações a temperaturas mais baixas, cerca de 970 °C, em comparação com as ligas comerciais TiNi67 e TiCuNi. A formação das camadas de Ti-Cu na liga Ti/Ag-Cu evitou a segregação de (Ag), e o uso de um compósito Ti-B₄C mostrou potencial inovador pois os mapas de dureza das ligações obtidos com o compósito apresentam valores de dureza homogêneos e observa-se que as partículas de reforço B₄C estavam dispersas em uma matriz Ti(α) enriquecida com Ag e Cu o que não provocou grande alteração nos materiais de base nem na interface. Para o sistema Ti6Al4V/Ti-B₄C o mapa de dureza da ligação processada com a liga Ti/Ag-Cu apresenta uma região menos dura, apesar de fina, é contínua e composta por (Ag) apresenta valor de dureza médio de 287 HV0,01 próximo ao compósito Ti-B₄C que se mistura com as fases ricas em Ti-Cu. O maior valor de resistência ao corte para as ligações efetuadas foi de (256 MPa). Verifica-se que há uma superfície mista com fratura intergranular e clivagem e a fratura ocorreu junto ao compósito, essencialmente na transição da interface junto ao compósito e a liga Ti6Al4V. Já a ligação produzida para o sistema Ti6Al4V/Hastelloy apresentou maior valor de resistência ao corte (274 MPa) para temperatura de processamento de 970 °C. A fratura também não se propagou uniformemente, propagou-se entre liga Hastelloy e a interface. A superliga a base de níquel Hastelloy exibe fratura intergranular e a liga Ti6Al4V exibe fratura por clivagem.

ABSTRACT

The study focused on evaluating the potential of a brazing alloy produced by magnetron sputtering for joining Ti6Al4V with a Ti-B₄C composite and the nickel-based superalloy Hastelloy C-276. Joints produced with the Ti/Ag-Cu brazing alloy were compared with commercial alloys, Ag-Cu, TiCuNi, and TiNi67, due to the limitation of commercial alloys requiring processing temperatures above 1000 °C and resisting service temperatures exceeding 350/400 °C due to the segregation of (Ag) at the interface of the joints. The aim of this study was to avoid the formation of (Ag) at the interface and enable brazing at temperatures below around 1000 °C. The joints were processed in a vacuum furnace with a dwell time of 30 minutes. The influence of processing conditions on the chemical and microstructural characteristics of the interfaces and the influence of processing conditions on the final mechanical properties of the interfaces were evaluated. The results showed that the Ti/Ag-Cu alloy allowed for connections at lower temperatures, around 970 °C, compared to the commercial alloys TiNi67 and TiCuNi. The formation of Ti-Cu layers in the Ti/Ag-Cu alloy prevented the segregation of (Ag), and the use of a Ti-B₄C composite showed innovative potential because hardness maps of the connections obtained with the composite exhibited homogeneous hardness values. It was observed that the B₄C reinforcement particles were dispersed in a Ti(α)-enriched matrix with Ag and Cu, which did not cause significant changes in the base materials or the interface. For the Ti6Al4V/Ti-B₄C system, the hardness map of the connection processed with the Ti/Ag-Cu alloy showed a softer, albeit thin, continuous region composed of (Ag) with an average hardness value of 287 HV0.01, close to the Ti-B₄C composite, which blended with Ti-Cu-rich phases. The highest shear strength value for the connections made was (256 MPa). It was observed that there was a mixed surface with intergranular and cleavage fractures, and the fracture occurred near the composite, mainly at the interface transition between the composite and the Ti6Al4V. In contrast, the connection produced for the Ti6Al4V/Hastelloy system exhibited a higher shear strength value (274 MPa) at a processing temperature of 970 °C. The fracture also did not propagate uniformly; it propagated between the Hastelloy C-276 and the interface. The nickel-based Hastelloy superalloy showed an intergranular fracture, while the Ti6Al4V alloy exhibited cleavage fracture.

ABREVIATURAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CCC – cúbica de corpo centrado

CFC – cúbica de face centrada

CMEMS – Centro de Sistemas Microeletromecânicos

CMM – Compósito de matriz metálica

CMP – Compósito de matriz polimérica

CMT – Compósito de matriz de titânio

cp – comercialmente puro

DRX – Difração de raios X

DSC – *Differential scanning calorimetry* / Calorimetria diferencial de varrimento

EBSD – Electron backscattered diffraction / Difração de elétrons retrodifundidos

EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy / Espectroscopia de raios x por dispersão de energia

FFT – *Fast Fourier Transform* / Transformada de Fourier

FIB – *Focused Ion Beam* / Feixe focalizado de iões

HC – Hexagonal compacta

HRTEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* / Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varrimento

MO – Microscopia ótica

OIM – *Orientation imaging microscopy* / Mapa de figura inversa de polos

PVA – Acetato polivinílico

PVD – *Physical vapour deposition* / Deposição física em fase de vapor

SAED – *Selected Area Electron Diffraction* / Difração de elétrons

STEM – *Scanning Transmission Electron Microscopy* / Microscopia eletrônica de varrimento à transmissão

TABELAS

Tabela 1 – Dados relativos às propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro (cp) e das ligas de titânio. Adaptado de [1,2].	26
Tabela 2- Classificação das superligas à base de níquel, ferro e cobalto. Adaptado de [42].	32
Tabela 3 – Resumo dos estudos da literatura apresentados com as condições de processamento para ligas de brasagem à base de prata.	56
Tabela 4 – Resumo dos estudos da literatura apresentados com as condições de processamento e as propriedades mecânicas obtidas para ligas de brasagem à base de titânio.	56
Tabela 5 – Composição química e temperaturas de <i>liquidus</i> e de <i>solidus</i> das ligas de brasagem comerciais.	61
Tabela 6 – Representação dos diferentes sistemas utilizados, respectivas ligas de brasagem e temperaturas de processamento.	65
Tabela 7 – Composição química (% atômica) obtida por EDS dos materiais utilizados: Ti6Al4V; Hastelloy C-276; e Ti-B ₄ C.	75
Tabela 8 – Composição química (% atômica) obtida por EDS das ligas de brasagem comerciais utilizadas (TiNi67, TiCuNi e Ag-Cu), e temperaturas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> .	81
Tabela 9 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C) e possíveis fases formadas na interface resultante do processamento da ligação com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C (zonas indicadas nas figuras 52-b e 52-c).	88
Tabela 10 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (TiNi67 à 1030 °C).	98
Tabela 11 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (TiCuNi a 1010 °C).	108
Tabela 12 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ag-Cu a 830 °C) Z1-Z8.	120
Tabela 13 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ag-Cu a 830 °C) Z9-Z13.	120
Tabela 14 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).	129

Tabela 15 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).....	140
Tabela 16 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C). Possíveis fases formadas na superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C (zonas indicadas nas figuras 106-c), a 106-f).....	143
Tabela 17 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ag-Cu a 830 °C).	148
Tabela 18 – Fases formadas nas interfaces Ti6Al4V/Ag-Cu em diferentes estudos da literatura.	155
Tabela 19 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 900 °C).....	160
Tabela 20 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 900 °C).....	161
Tabela 21 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).....	165
Tabela 22 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).....	166
Tabela 23 – Resumo dos estudos da literatura apresentados com as condições de processamento e as propriedades mecânicas obtidas para a liga de brasagem Ti/Ag-Cu.....	176
Tabela 24 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).....	183

FIGURAS

Figura 1 – Relação da resistência mecânica específica em função da temperatura para diferentes materiais. Adaptado de [2, 20].....	25
Figura 2 – Evolução do Módulo de Young específico em função da temperatura para diferentes materiais estruturais. Adaptado de [2,20,29].....	28
Figura 3 – Relação entre propriedades específicas (Y_S/ρ , σ_D/ρ e $3E/\rho$) para materiais estruturais. Y_S/ρ tensão de cedência específica (colunas pontilhadas), resistência à fadiga específica σ_D/ρ (colunas listradas) e módulo de Young específico $3E/\rho$ (colunas cinzentas), para diferentes materiais estruturais [2]	28
Figura 4 – Comparação entre a resistência mecânica específica e módulo de Young específico, para diferentes materiais. Adaptado de [37]	30
Figura 5 – Comparação da tensão limite de proporcionalidade específica em função da temperatura, para diferentes materiais CMTs. Compósito de matriz de titânio (CMT). Adaptado de [2]	30
Figura 6 – Representação esquemática da evolução da microestrutura de reação entre partículas de reforço e a matriz de titânio. Adaptado de [39].....	31
Figura 7 – Valores da tensão de rotura referente aos diferentes mecanismos de endurecimento em superligas forjadas. Adaptado de [40].....	33
Figura 8 – Distribuição, em peso, de materiais utilizados em componentes nas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Adaptado de [41]	34
Figura 9 – Representação esquemática dos componentes de turbinas de motores a jato que utilizam superligas à base de níquel e ligas à base de titânio. Adaptado de [41]	34
Figura 10 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV) das ligações por infravermelho de Ti6Al4V/78Ag-22Cu. Processadas a: figura 10-a, 800 °C por dez minutos; figura 10-b, 850 °C por vinte minutos. Adaptado de [53].	42
Figura 11 – Imagens de MEV da ligação por infravermelho de Ti6Al4V/78Ag-22Cu /Ti6Al4V processada a 800 °C, durante 3 minutos. Imagem 11-a, secção transversal da interface fraturada; 11-b superfície de fratura. Adaptado de [54].	42
Figura 12 – Imagens de MEV da ligação por infravermelho de Ti6Al4V/78Ag-22Cu /Ti6Al4V processada a 850 °C, durante 20 minutos. Imagem 12-a, secção transversal da interface fraturada; 12-b, superfície de fratura. Adaptado de [54]	43
Figura 13 – Resultados de ensaio de corte para as ligações produzidas mediante a liga de brasagem 78Ag-22Cu em função das variáveis de processamento temperatura/tempo de estágio. Adaptado de [54].	43
Figura 14 – Imagens de MEV das ligações por infravermelho de Ti6Al4V/78Ag-22Cu /ZrO ₂	44

Figura 15 – Resultados de ensaio de corte para as ligações de Ti6Al4V/78Ag-22Cu /ZrO ₂ . Processadas a: 830 °C; 850 °C; 870 °C; 890 °C; e 910 °C. Adaptado de [55].	45
Figura 16 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional processadas à temperatura de 1000 °C, durante 30 minutos. Imagem 16-a, TiAl/TiNi67/Ti6Al4V; figura 16-b, TiAl/TiCuNi/Ti6Al4V, onde são identificadas as diferentes camadas de reação presentes nas ligações. Adaptado de [56]	46
Figura 17 – Imagens de MEV 17-a e 17-b para ligação processada à 950 °C, durante 5 minutos com a liga de brasagem Ti-15Cu-25Ni. Imagens 17-c e 17-d para a ligação processada a 970 °C, durante 5 minutos; 17-e e 17-f para a ligação processada a 970 °C, durante 10 e 15 minutos. Adaptado de [7]	47
Figura 18 – Imagens resultantes do ensaio de corte para a ligação processada a 970 °C, durante 5 minutos. Imagem 18-a: seção transversal da interface; 18-b: superfície de fratura, com a liga de brasagem Ti-15-Cu-25Ni; 18-c: seção transversal da interface; 18-d superfície de fratura do ensaio de corte para a ligação processada a 970 °C, durante 20 minutos com a liga de brasagem Ti-15Cu-15Ni. Adaptado de [7].	48
Figura 19 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional Ti6Al4V/ Ti-15Cu-25Ni /TiAl processadas. Imagem 19-a e 19-b: temperatura de 930 °C, durante 3 minutos; 19-c e 19-d: temperatura de 970 °C, durante 10 minutos. Adaptado de [48].	49
Figura 20 – Imagens de MEV das ligações por brasagem Ti-B ₄ C/Ti-15Cu-15Ni /Ti-B ₄ C processada a 1000 °C, durante 30 minutos. Imagem 20-a, interface; 20-b ampliação da interface; 20-c, constituintes associado ao compósito Ti-B ₄ C. Adaptado de [60]	50
Figura 21 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional (Ti6Al4V). Imagem 21-a, Ti6Al4V/TiCuNi/Ti6Al4V processada à temperatura de 1000 °C, durante 30 minutos; 21-b, Ti6Al4V/TiNi67/Ti6Al4V processada à temperatura de 1080 °C, durante 30 minutos. Adaptado de [57].	51
Figura 22 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional Ti6Al4V/Ti/Ag-Cu/Ti6Al4V. Processadas durante 30 minutos, à temperatura de: imagem 22-a, 900 °C; 22-b 950 °C. Adaptado de [57].	52
Figura 23 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional TiAl/Ti/Ag-Cu/TiAl. Processadas a: imagem 23-a, 950 °C e 23-b, ampliação da interface da zona marcada a branco em 23-a; 23-c, 980 °C e 23-d, ampliação da interface da zona marcada a branco em 23-c, durante 30 minutos. Adaptado de [58].	53
Figura 24 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional Ti6Al4V/Ti/Ag-Cu/TiAl. Processada a 980 °C, durante 30 minutos: imagem 24-a, interface; 24-b, ampliação da interface com constituintes junto à liga Ti6Al4V. Adaptado de [66].	54
Figura 25 – Imagem de MEV das ligações por brasagem convencional γ-TiAl/Ti/Ag-Cu/Hastelloy. Processada a 980 °C, durante 30 minutos. Adaptado de [61].	55
Figura 26 – Fluxograma das etapas experimentais realizadas	59
Figura 27 – Materiais de base e suas dimensões. Figura 27-a, liga Ti6Al4V; 27-b, superliga à base de níquel Hastelloy – C276; 27-c, compósito Ti-B ₄ C.	61

Figura 28 – Configurações: 28-a, materiais de base e ligas de brasagem para as ligações; 28-b, suporte utilizado para os sistemas de materiais no processamento.....	63
Figura 29 – Imagem do forno	64
Figura 30 – Imagens dos ensaios de corte; 30-a, montagem do equipamento para teste. Figura 30-b, suporte para as amostras; 30-c, amostra fraturada.....	68
Figura 31 – Imagens da liga Ti6Al4V obtidas pelas seguintes técnicas. Figura 31-a, MO; 31-b, MEV; fases Ti(α) e Ti(β).....	71
FIGURA 32 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atômica [50].	72
FIGURA 33 – Imagens da liga Hastelloy. Técnicas: 33-a, MO com regiões de maclas marcadas a amarelo; 33-b, MEV.....	72
FIGURA 34 – Imagens do compósito Ti-B ₄ C, designado por C1. Técnicas: 34-a, MO; 34-b, ampliação da região marcada a amarelo em 34-a, 34-c, MEV; 34-d, ampliação da região marcada a amarelo em 34-c.....	73
Figura 35 – Espetro EDS do compósito Ti-B ₄ C, designado por C1. Zonas: 35-a, reforço (Z1); 35-b, matriz (Z2); 35-c, zona de reação ao reforço (Z3) observadas na ampliação da região marcada a amarelo na figura 35-c.	74
FIGURA 36 – Imagem obtida por MEV da liga de brasagem TiNi67.....	76
Figura 37 – Curvas de DSC obtida para a liga TiNi67 com taxa de aquecimento de 5°C/min.	76
Figura 38 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ni[65]	77
Figura 39 – Imagem obtida por MEV da liga de brasagem TiCuNi	78
Figura 40 – Curvas de DSC obtida para a liga TiCuNi com taxa de aquecimento de 5°C/min.	78
Figura 41 – Seções verticais extraídas do diagrama de equilíbrio TiCuNi [65]	79
Figura 42. Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Cu-Ni-Ti a 870 °C, em % atômica[65].	79
Figura 43 – Imagem obtida por MEV da liga de brasagem Ag-Cu	80
Figura 44 – Curvas de DSC obtida para a liga Ag-Cu com taxa de aquecimento de 5°C/min.	80
Figura 45 – Diagrama de equilíbrio Cu-Ag [65]	81
Figura 46 – Imagens obtidas por MEV da liga de brasagem Ti/Ag-Cu designada por L1	82
Figura 47 – Curvas de DSC obtida para a liga Ti/Ag-Cu com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Figura 47-a, curva obtida na gama de temperaturas 0 °C-1100 °C; 47-b, região ampliada a amarelo da figura 47-a, com picos exotérmicos; 56-c, região ampliada a amarelo da figura 47-a com picos endotérmicos.	84

Figura 48 – Curvas de DSC obtida para a liga Ti/Ag-Cu com taxa de arrefecimento de 5 °C/min. Figura 48-a, curva obtida na gama de temperaturas 0 °C-1100 °C; 48-b, região ampliada a amarelo da figura 48-a com pico exotérmico.	85
Figura 49 – Imagem de MEV no modo de eletrões retrodifundidos liga de brasagem Ti/Ag-Cu submetida a análise de DSC até 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min; 49-b região ampliada a amarelo da imagem 49-a. Adaptado de [66]	85
Figura 50 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atómica[66], onde estão identificadas as zonas 6 a 11.	86
FIGURA 51 – Imagens de MO da interface resultante do processamento do sistema Ti6Al4V/Ti6Al4V com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 51-a, imagem da interface; 51-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 51-a.....	87
FIGURA 52 – Imagens de MEV no modo de eletrões retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 52-a, interface; 52-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 52-a, e regiões designadas por I e II; 52-c, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 52-b, e constituintes da região I; 52-d, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 52-b, constituintes da região II.....	88
Figura 53 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atómica[65], onde está identificada a zona 1 (Z1), analisada por EDS.....	90
FIGURA 54 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Al-Ti a 800 °C, em % atómica[65], onde está identificada a zona 4 (Z4), analisada por EDS.....	91
FIGURA 55 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atómica[65], onde estão identificadas as zonas 2, 3 e 5 (Z2, Z3 e Z5), analisadas por EDS.	91
Figura 56 – Imagens de MEV no modo de eletrões retrodifundidos, e mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 56-a, interface; 56-b. titânio; 56-c, alumínio; 56-d, prata; 56-e, cobre.....	93
FIGURA 57 – 57-a, imagem de MEV no modo de eletrões retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 57-b, polo inverso da interface obtida por EBSD da zona marcada a amarelo em 57-a.	94
FIGURA 58 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C e mapa de dureza.....	95
Figura 59 – Imagens de MO da interface resultante do processamento do sistema Ti6Al4V/Ti-B ₄ C com a liga de brasagem TiNi67 a 1030 °C. Imagem 59-a, interface; 59-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 59-a e poros indicadas pela seta amarela.	96
Figura 60 – Imagens de MEV no modo de eletrões retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga TiNi67 a 1030 °C. Imagem 60-a, interface; 60-b, ampliação da interface; 60-c, ampliação junto ao compósito Ti-B ₄ C e constituintes na interface; 60-d, constituintes associados ao compósito Ti-B ₄ C.....	97

Figura 61 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Ni-Ti a 750 °C, em % atômica [50], onde estão identificadas as zonas 1 e 3, analisadas por EDS	99
Figura 62 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al[65], onde estão identificadas as zonas 2 e 4, analisada por EDS	100
Figura 63 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ni, onde está identificada a zona 5, analisada por EDS.	100
Figura 64 – Espetro EDS representativos da zona Z6	101
Figura 65 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga TiNi67a 1030 °C. Imagem 65-a, interface; 65-b, titânio; 65-c, alumínio e 65-d, níquel	102
Figura 66 – Indexação dos padrões de Kikuchi obtidos por EBSD nas áreas assinaladas na figura 60. Zonas: 66-a, e 66-b, Z1; 66-c, Z2, 67-d, Z3; 66-e, Z4, e 66-f, Z5	103
Figura 67 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga TiNi67 a 1030 °C e mapa de dureza.....	105
Figura 68 – Imagens de MO da interface resultante do processamento com a liga de brasagem TiCuNi a 1010 °C. Imagem 68-a, interface, 68-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 68-a.	106
Figura 69 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga TiCuNi a 1010 °C. Imagem 69-a, interface; 69-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 69-a; 69-c, ampliação junto ao compósito Ti-B ₄ C e regiões designadas por I e II; 69-d, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 69-c, e constituintes da região II; 69-e, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 69-d, constituintes da região I, 69-f, interface em menor ampliação.	107
Figura 70 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al[69], onde está identificada a zona 1, analisada por EDS.....	109
Figura 71 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Cu-Ni-Ti a 870 °C, em % atômica[65], onde estão identificadas as zonas 2, 3 e 4, analisadas por EDS.....	110
Figura 72 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Ti a 500 °C, em % atômica[65], onde está identificada a zona 3, analisada por EDS	110
Figura 73 – Espetro EDS representativos da zona Z5.....	111
Figura 74 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga TiCuNi a 1010 °C. Imagem 74-a, interface; 74-b, titânio; 74-c, alumínio; 74-d, cobre; 74-e, níquel	113
Figura 75 – Indexação dos padrões de Kikuchi obtidos por EBSD nas áreas assinaladas na figura 69.....	114
Figura 76 – Imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga TiCuNi a 1010 °C e mapa de dureza.....	115

Figura 77 – Comparação entre as imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com as ligas TiNi67 e TiCuNi e mapas de dureza.	117
Figura 78 – Imagens de MO da interface resultante do processamento com a liga de brasagem Ag-Cu a 830 °C. Imagem 78-a, interface, 78-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 78-a.....	118
Figura 79- Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 79-a, interface; 79-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 79-a e regiões designadas por I e II; 79-c, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 79-b e constituintes da região I; 79-d, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 79-b, constituintes da região II.....	119
Figura 80 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atômica[65], onde estão identificadas a zona 1 e 3, analisadas por EDS	121
Figura 81 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al[65], onde está identificada a zona 2, analisada por EDS.....	122
Figura 82 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Ti a 500 °C, em % atômica[65], onde estão identificadas as zonas 3, 5 e 8, analisadas por EDS.....	122
Figura 83 – Diagrama de equilíbrio Ti-Cu[65], onde está identificada as zonas 4, 6, 9, 11 e 12, analisada por EDS	123
Figura 84 – Diagrama de equilíbrio Ag-Cu[69], onde estão identificadas as zonas 7 e 10, analisadas por EDS	124
Figura 85 – Espetro EDS representativos da zona Z13.....	125
Figura 86 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C e mapa de dureza.....	126
Figura 87 – Imagem de lupa da superfície de fratura para os materiais de base com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 87-a, superfície da liga Ti6Al4V; 87-b, superfície do compósito Ti-B ₄ C.	127
Figura 88 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da secção transversal da interface de fratura com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 88-a, interface; 88-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 88-a e a região Z1.....	127
Figura 89 – Diagrama de equilíbrio Ti-Cu[69], onde está identificada a zona 1 (Z1), analisadas por EDS	128
Figura 90 – Imagens de MO da interface resultante do processamento do sistema Ti6Al4V/Ti-B ₄ C com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 90-a interface, 90-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 90-a.	129
Figura 91 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 91-a, interface; 91-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 91-a e regiões designadas por I e II; 91-c,	

ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 91-b, e constituintes da região I; 91-d, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 91-b, constituintes da região II.....	131
Figura 92 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Al-Ti a 800 °C[65], em % atômica, onde estão identificadas as zonas 1 e 3 (Z1 e Z3), analisadas por EDS.....	132
Figura 93 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[65], onde estão identificadas as zonas 2, 5 e 6 (Z2, Z5, Z6) analisadas por EDS	132
Figura 94 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ag[65], onde está identificada a zona 4 (Z4), analisada por EDS	133
Figura 95 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 95-a, interface; 95-b, titânio; 95-c, alumínio; 95-d, prata; 95-e, cobre.	134
Figura 96 –imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C, 96-a, e em 96-b figura de polo inverso da interface obtida por EBSD da zona marcada a amarelo em 96-a.	137
Figura 97 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C e mapa de dureza com distribuição de valores de dureza ao longo da interface.	138
Figura 98 – Imagem de lupa da superfície de fratura para os materiais de base com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C para amostra 1. Imagem 98-a, superfície da liga Ti6Al4V; 98-b, superfície do compósito Ti-B ₄ C.....	139
Figura 99 – Imagem de lupa da superfície de fratura para os materiais de base com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C para amostra 2. Imagem 99-a, superfície da liga Ti6Al4V; 99-b, superfície do compósito Ti-B ₄ C.....	139
Figura 100 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C para amostra 1. Imagem 100-a, interface junto a liga Ti6Al4V e regiões Z1 e Z2; 100-b, interface junto ao compósito Ti-B ₄ C e regiões Z3 e Z4.	140
Figura 101. Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica [68], onde estão identificadas as zonas 1, 2, 3 e 4 (Z1, Z2, Z3 e Z4) analisadas por EDS.	141
Figura 102. Diagrama de equilíbrio Ti-Ag [69], onde está identificada a zona 4 (Z4), analisada por EDS	142
Figura 103. Diagrama de equilíbrio Ti-Ag[69], onde estão identificadas as zonas 1, 2, 7 e 8 (Z1 Z2, Z7 e Z8), analisada por EDS	144
Figura 104. Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[68], onde está identificada a zona 5 (Z5) analisadas por EDS.....	144
Figura 105 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 105-a, interface; 105-b e c, superfícies da liga	

Ti6Al4V; 105-d e e, superfícies do compósito Ti-B ₄ C.....	145
Figura 106 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 106-a, superfície da liga Ti6Al4V; 106-b, região I da superfície da liga Ti6Al4V marcada a amarelo em 106-a; 106-c, região II da superfície da liga Ti6Al4V marcada a amarelo em 106-a; 106-d, região III da superfície da liga Ti6Al4V marcada a amarelo em 106-a; 106-e e f, superfície do compósito Ti-B ₄ C.	146
Figura 107 – Espectros EDS representativos das zonas Z3, Z4 e Z6	147
Figura 108 – Imagens de MO da interface resultante do processamento do sistema Ti6Al4V/ superliga à base de níquel Hastelloy com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 108-a, interface; 108-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 108-a.	148
Figura 109 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 109-a, interface; 109-b, ampliação da interface; 109-c, ampliação junto a liga Ti6Al4V e constituintes, em 109-d, ampliação junto a superliga a base de níquel Hastelloy C-276 e constituintes.....	149
Figura 110 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atômica[65], onde está identificadas as zonas 1 e 2, analisada por EDS.....	151
Figura 111 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Ti a 500 °C, em % atômica[65], onde está identificadas as zonas 1 e 2, analisada por EDS	151
Figura 112- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[68], onde está identificadas as zonas 1 e 2, analisada por EDS	152
Figura 113 – Diagrama de equilíbrio Ti-Cu[69], onde está identificadas as zonas 1 e 2, analisadas por EDS.....	152
Figura 114 – Diagrama de equilíbrio Cu-Ag[69], onde estão identificadas as zonas 5 e 6, analisadas por EDS	153
Figura 115 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ni a 800 °C, em % atômica[70], onde está identificadas as zonas 1 e 2, analisada por EDS	154
FIGURA 116 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C e mapa de dureza, e valores da distribuição de durezas ao longo da interface.	156
Figura 117 – Imagens obtidas pela lupa das superfícies de fratura resultantes do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C para amostra 1. Imagem 117-a, superfície da liga Ti6Al4V; 117-b, superfície da superliga de níquel Hastelloy.	157
Figura 118 – Imagens obtidas pela lupa das superfícies de fratura resultantes do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C para amostra 2. Imagem 118-a, superfície da liga Ti6Al4V; 118-b, superfície da superliga de níquel Hastelloy.	157
Figura 119 – Imagens de MO da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C. Imagem 119-a, interface; 119-b, ampliação da interface.	158

Figura 120 – Imagens de MO da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 120-a, interface; 120-b ampliação da interface	159
Figura 121 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C. Imagem 121-a, imagem interface; 121-b, ampliação da interface; 121-c, ampliação junto a liga Ti6Al4V e constituintes, em 121-d, ampliação junto a superliga a base de níquel Hastelloy C-276 e constituintes.	160
Figura 122- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Ti a 500 °C, em % atômica[68], onde está identificada a zona 2, analisada por EDS	162
Figura 123- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[68], onde está identificada as zonas 3,4, 5, 6 e 7 analisadas por EDS.....	162
Figura 124 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 124-a, interface; 124-b, ampliação da interface; 124-c, ampliação junto a liga Ti6Al4V e constituintes, em 124-d, ampliação junto a superliga a base de níquel Hastelloy C-276 e constituintes.	165
Figura 125- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atômica[65], onde está identificada a zona 1, analisada por EDS	167
Figura 126- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Al-Ti a 800 °C, em % atômica[69], onde está identificada a zona 2, analisada por EDS	168
Figura 127- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[65], onde está identificada as zonas, 5 e 6 analisadas por EDS	169
Figura 128 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Ni-Ti a 750 °C, em % atômica[50], onde estão identificadas as zonas 2 e 4, analisadas por EDS	169
Figura 129. Diagrama de equilíbrio Ti-Ag[69], onde estão identificadas as zonas 3 e 6 (Z3 e Z6), analisada por EDS.....	170
Figura 130 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ni[69], onde está identificada a zona 7, analisada por EDS.....	171
Figura 131 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C. Imagem 131-a, interface; 131-b, titânio; 131-c, alumínio; 131-d, prata; 131-e, cobre; 131-f, níquel	173
Figura 132 – Mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C. Imagem 132-a, ferro; 132-b, molibdênio; 132-c, tungstênio.	174
Figura 133 – Imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 133-a, interface; 133-b, titânio; 133-c, alumínio; 133-d, prata; 133-e, cobre; 133-f, níquel; 133-g, cromo.	175
Figura 134 – Imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C.	

Imagem 134-a, ferro; 134-b, molibdénio; 134-c, tungsténio.....	176
FIGURA 135 – IMAGEM DE MO DA INTERFACE RESULTANTE DO PROCESSAMENTO COM A LIGA Ti/Ag-Cu A 900 °C	179
FIGURA.136 –Imagem de MO interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C	179
Figura 137 – Imagens obtidas por MO da secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu. Imagem 137-a, ligação processada a 900 °C; 137-b, ligação processada a 970 °C	181
Figura 138 – Imagens de MEV no modo de eletrões retrodifundidos da secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 138-a, interface de fratura junto a liga Ti6Al4V; 138-b, interface de fratura junto a liga Hastelloy.....	181
Figura 139 – Imagens de MEV no modo de eletrões retrodifundidos das superfícies de fratura ao longo das diferentes camadas da interface resultantes do processamento por brasagem a 970°C durante 30 minutos. Imagem 139-a, superfície da liga Ti6Al4V; 139-b, Zonas Z1 e Z2 da superfície da liga Ti6Al4V; 139-c, Zonas Z3, Z4 e Z5 da superfície Ti6Al4V, 139-d, superfície da liga Hastelloy e 139-e, Zonas Z6 e Z7 da superfície Hastelloy.....	182
Figura 140 – Imagens de MEV no modo de eletrões retrodifundidos das superfícies de fratura ao longo das diferentes camadas da interface resultantes do processamento por brasagem a 970°C durante 30 minutos. Imagem 140-a, superfície da liga Ti6Al4V; 140-b, Zonas da superfície da liga Ti6Al4V com modo de fratura por clivagem; 140-c, superfície da liga Hastelloy; 140-d, Zonas da superfície da liga Hastelloy com modo de fratura intergranular.	184
Figura 141 – Imagem da secção transversal do local de fratura para as interfaces resultantes do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 e 970 °C.....	185

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Abreviaturas	viii
Tabelas	ix
Figuras	xi
Índice	xxi
1 Motivação	22
2 Revisão bibliográfica	25
2.1 Materiais resistentes a alta temperatura	25
2.1.1 Ligas de titânio	25
2.1.2 Superligas à base de níquel	31
2.2 Técnicas de ligação	34
2.2.1 Brasagem convencional	35
2.2.2 Brasagem por difusão	38
2.3 Ligas de brasagem	39
2.3.1 Brasagem com ligas à base de prata e titânio	39
3 procedimento experimental	58
3.1 Materiais	60
3.1.1 Materiais de base	60
3.1.2 Ligas de brasagem	61
3.2 Técnicas experimentais	62
3.2.1 Processamento das ligações	62
3.2.2 Caracterização química e microestrutural das interfaces	65
3.2.3 Caracterização mecânica das interfaces	67
4 Resultados e discussão	69
4.1 Materiais de base e ligas de brasagem	69
4.1.1 Materiais de base	69
4.1.2 Ligas de brasagem comerciais	75
4.1.3 Liga de brasagem produzida por pulverização catódica Ti/Ag-Cu	81
4.1.4 Ligações por brasagem	86
4.1.5 Sistema Ti6Al4V/Ti6Al4V	87
4.1.6 Sistema Ti6Al4V/Ti-B ₄ C	96
4.1.7 Sistema Ti6Al4V/ Hastelloy C-276	147
5 Conclusões	186
5.1 Conclusões gerais	192
6 Trabalhos futuros	194
7 Referências	196

1 MOTIVAÇÃO

A implementação de novos materiais nas indústrias automóvel e aeronáutica requer o avanço das técnicas de processamento para garantir os requisitos de serviço, tais como, redução de peso em componentes estruturais, elevada resistência específica, resistência à corrosão, resistência a altas temperaturas, quando sujeitos a ambientes hostis, e redução de custos cada vez mais exigente.

As ligas de titânio destacam-se nas indústrias aeronáutica, aeroespacial, automóvel e biomédica, porque apresentam propriedades, como baixa densidade, elevada resistência mecânica específica e excelente resistência à corrosão, sendo, por isso, materiais com elevada competitividade no mercado, quando comparados aos materiais estruturais tradicionalmente utilizados. A seleção e o controlo de técnicas de ligação adequadas é uma das etapas essenciais para que a indústria considere as ligas de titânio capazes de atender às suas exigências, nomeadamente, a redução de peso em componentes estruturais, elevada resistência específica, resistência à corrosão, e às altas temperaturas, quando sujeitos a ambientes agressivos [1-6].

Importa sublinhar que a demanda da indústria para integrar componentes resistentes a altas temperaturas em estruturas complexas tem impulsionado a ligação de diferentes materiais (e.g. ligas à base de titânio (Ti6Al4V, γ -TiAl), materiais compósitos de matriz de titânio, aços de elevada resistência, ligas de nióbio, e superligas à base de níquel). Para estes materiais a brasagem, ligação por difusão no estado sólido, brasagem por difusão, são os métodos de união mais utilizados no processamento de ligações que envolvam a ligação entre ligas de titânio e diferentes materiais [1, 7-10].

A dificuldade em evitar a indução de tensões residuais durante os processos de soldagem das ligas de titânio e, em especial, na ligação dissimilar delas, indicam a necessidade do desenvolvimento de outras tecnologias, especialmente de processos como a brasagem e a ligação por difusão no estado sólido [11-14]. A brasagem destaca-se por não necessitar da aplicação de elevadas pressões, por permitir o processamento a temperaturas relativamente baixas e tempos curtos, além de induzir baixas tensões residuais [11, 14-16]. O controlo das variáveis de processamento e a escolha

da liga de brasagem mais adequada é essencial para obter uma interface isenta de defeitos e uma ligação mecanicamente resistente [7,17-19].

Em ligações dissimilares de ligas de titânio, às ligas de brasagem comercialmente disponíveis, consistem no eutético Ag-Cu, permitem o processamento de ligações a temperaturas na ordem de 800 °C. No entanto, apresentam a desvantagem de impossibilitar o funcionamento das juntas a temperaturas de serviço superiores a 350 °C /400 °C. Essa limitação prende-se com a intensa segregação de prata para a zona central da interface que origina extensas zonas constituídas por (Ag). Por outro lado, as ligas de brasagem utilizadas para aplicações a alta temperatura, como as ligas à base de titânio, requerem, frequentemente, que as ligações sejam processadas a temperaturas superiores a 1000 °C, que alteram as propriedades mecânicas dos materiais.

No presente trabalho, utilizou-se uma liga de brasagem produzida por pulverização catódica consistindo numa folha de Ti revestida por finas camadas de prata e cobre, com o objetivo de realizar o processamento de ligações dissimilares a temperaturas mais baixas que as ligas comerciais à base de titânio (menores que 1000 °C), mantendo as temperaturas de serviço elevadas próximas das temperaturas de serviço dos materiais de base. Isso pode ser atingido devido a espessura das camadas de prata e de cobre depositadas numa folha de Ti que permite evitar ou diminuir a formação de (Ag) na interface.

O principal objetivo deste trabalho centrou-se na avaliação do potencial de utilização de ligas de brasagem produzidas por pulverização catódica por magnetron de prata e cobre sobre folha titânio no processamento de ligações dissimilares constituídas pelos seguintes sistemas: 1) liga Ti6Al4V e compósito de matriz de titânio (CMT) reforçado com partículas de B₄C; e 2) liga Ti6Al4V e superliga à base de níquel (Hastelloy C-276), em comparação com ligas comerciais à base de titânio e à base de prata.

Foram considerados os seguintes objetivos secundários:

- estudar a influência das condições de processamento nas características químicas e microestruturais das interfaces;
- investigar a influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas finais das interfaces.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa Doutoral em Materiais e Processamento Avançados (AdvaMTech), com suporte financeiro dos fundos do FSE, através do Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Social Europeu (FSE). Esta investigação foi patrocinada por: Fundos FEDER, através do programa COMPETE – Programa Operacional Fatores de Competitividade e por fundos nacionais através da FCT – Fundação para Ciência e Tecnologia, sob o projeto UID / EMS / 00285/2013.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentam-se os materiais utilizados neste estudo, de modo a contextualizar as suas principais características e aplicações relacionadas a altas temperaturas. Em seguida, são também apresentados os fundamentos das técnicas de ligação de brasagem convencional e brasagem por difusão, bem como estudos da literatura relacionados as técnicas de brasagem que envolvam as ligas a base de prata e titânio.

2.1 MATERIAIS RESISTENTES A ALTA TEMPERATURA

2.1.1 Ligas de titânio

As ligas de titânio são cruciais para aplicações estruturais quando comparadas a materiais convencionais, como ligas de magnésio e ligas de alumínio, e destacam-se em aplicações que exigem temperaturas de serviço até cerca de 500 K, pela excelente resistência mecânica específica, resistência à oxidação e excelente resistência à corrosão (figura 1). Porém, a temperaturas maiores que 500 K, apesar de a resistência específica das ligas de titânio constituir vantagem, a temperatura máxima de aplicação é limitada por seu comportamento de oxidação [1, 2, 20].

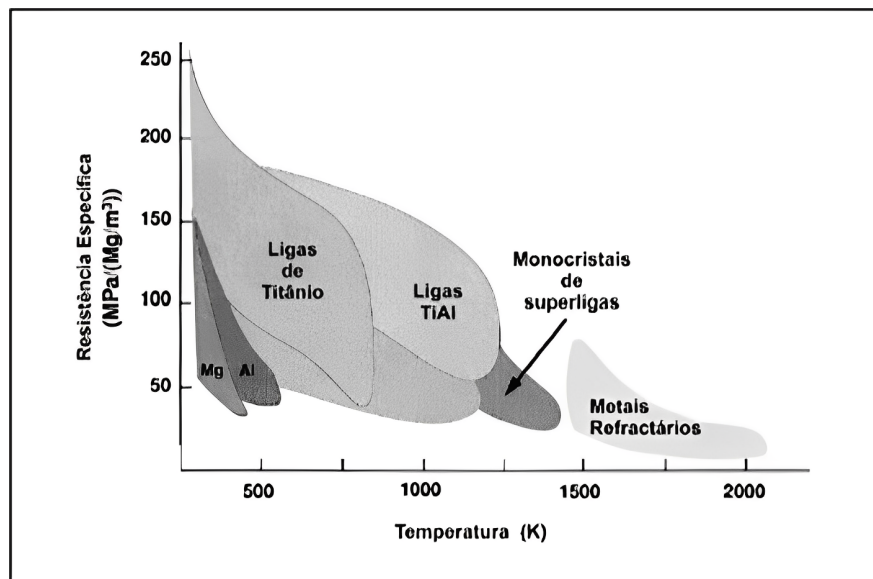


Figura 1 – Relação da resistência mecânica específica em função da temperatura para diferentes materiais. Adaptado de [2, 20].

As propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro (cp), como a tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% e a tensão de ruptura à tração podem ser maximizadas pela adição de elementos de liga. A partir de combinação de diferentes elementos de liga, é possível obter ligas de titânio com as propriedades mecânicas desejadas [1,2,20]. No entanto, apesar dessas propriedades atrativas, a sua aplicação é limitada devido à rigidez específica relativamente baixa, resistência ao desgaste e propriedades térmicas. Relativamente a este tema, melhorar as propriedades mecânicas em materiais à base de titânio, têm sido publicados estudos sistematizado cujo objetivo é desenvolver uma variedade de compósitos de matriz de titânio utilizando reforços de partículas cerâmicas [9,21-26].

2.1.1.1 Liga Ti6Al4V

O desenvolvimento da liga Ti6Al4V (Ti-64 ou TC4) no Instituto de Tecnologia de Illinois, nos Estados Unidos, no início da década de 1950, foi um marco na história para indústria. Essa liga destaca-se, dentre as ligas de titânio mais utilizadas na indústria, pela excelente combinação de propriedades mecânicas e químicas (tabela 1), além de representar mais de 60% de todas as ligas de titânio produzidas nos Estados Unidos e na União Europeia [1,2,27].

Tabela 1 – Dados relativos às propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro (cp) e das ligas de titânio. Adaptado de [1,2].

Composição química (% ponderal)	Dureza (HV)	E (GPa)	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	K (MPa m ^{1/2})
Ti	100	100-145	140	235	50	-
Ti-6Al-4V	300-400	110-140	800-1100	900-1200	13-16	33-110
Ti-6Al-6V-2Sn	300-400	110-117	950-1050	1000-1100	10-19	30-70
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	330-400	114	1000-1100	1100-1200	13-16	30-60
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	340	114	990	1010	13	70

*HV= dureza Vickers, E= módulo de Young, Rp0,2= tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2%, Rm= tensão de ruptura, A= alongamento, K= tenacidade à fratura

Esta liga é bifásica ($\alpha+\beta$) e devido às suas propriedades, como a baixa massa volúmica, 4,3 g.cm⁻³, excelente resistência à corrosão, elevada resistência mecânica específica e biocompatibilidade permite que ela seja utilizada em diferentes

aplicações [1,2,4-6]. Aplica-se na indústria biomédica em implantes dentários, próteses de joelhos ou da anca, tornando-a atraente devido a sua elevada biocompatibilidade e resistência à corrosão. A resistência à corrosão é fundamental nas indústrias petroquímica e naval para componentes estruturais e tubagens. As indústrias automóvel, ferroviária, aeronáutica, aeroespacial e construção naval, impulsionadas por maiores restrições financeiras e preocupações ambientais, buscam, cada vez mais, redução de peso de peças estruturais e componentes e melhoria da eficiência no serviço e desempenho de estruturas e motores ou sistemas de propulsão [1,2,27].

O alumínio e o vanádio são elementos estabilizadores da fase α e β , respectivamente. O controlo das frações volúmicas das fases α e β presentes à temperatura ambiente é um processo fundamental pelo qual é possível obter-se modificações significativas na microestrutura e nas propriedades mecânicas para o fabrico de diferentes componentes [1,2].

Entre os materiais à base de titânio, a liga Ti6Al4V foi a primeira considerada resistente a temperaturas relativamente elevadas, por apresentar temperatura máxima de serviço de aproximadamente 315 °C com elevada resistência mecânica específica [1,2]. Esse limite superior não é determinado pela resistência a altas temperaturas ou resistência à fluência, mas por sua resistência à oxidação, especialmente em comparação a superligas à base de níquel. Temperaturas superiores a 480 °C, a liga Ti6Al4V oxida e forma uma camada dura e quebradiça enriquecida com oxigénio, chamada “ α -case” [28]. Essa camada tem efeitos negativos como a redução drástica na ductilidade e resistência à fadiga [2].

O efeito da temperatura no módulo de Young específico de diferentes materiais está representado na figura 2. Mesmo que o desempenho da liga Ti6Al4V pareça inferior ao das ligas TiAl e NiAl, há aplicações que admitem baixas temperaturas de serviço. Para aplicações estruturais, como palhetas de turbinas de motores a jato, há regiões onde são admissíveis temperaturas de serviço de cerca de 315 °C, a liga Ti6Al4V consegue manter a sua resistência específica mais elevada e excelente resistência à fadiga [2,20,29].

Na figura 3, as propriedades específicas da liga Ti6Al4V são comparadas ao aço de alta resistência 34 CrMo 4, à liga de alumínio de alta resistência Al 7075 e à liga de magnésio de alta resistência AZ 80. As colunas pontilhadas representam a tensão

de cedência específica. As colunas listradas representam resistência à fadiga específica e as colunas cinzentas corresponde ao módulo de Young específico, respetivamente. Uma das grandes vantagens da liga Ti6Al4V em aplicações de componentes para indústria automóvel consiste no facto de apresentar valores de tensão limite de proporcionalidade específica e resistência à fadiga específica muito superiores à das ligas de alumínio (Al 7075), magnésio (Mg AZ 80) e do aço de alta resistência 34 CrMo 4, em especial a temperaturas muito acima da ambiente, principal fator que conduziu a sua crescente aplicação quando se considera o fabrico de materiais com requisitos de elevada resistência à fadiga específica [2].

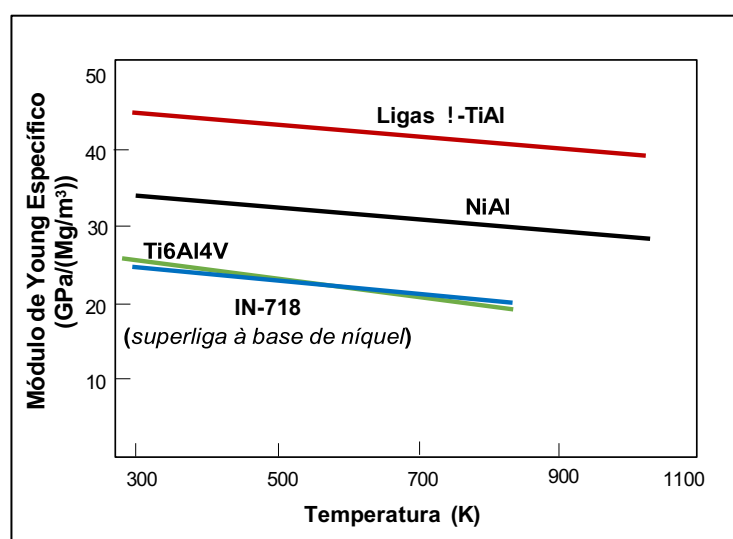


Figura 2 – Evolução do Módulo de Young específico em função da temperatura para diferentes materiais estruturais. Adaptado de [2,20,29].

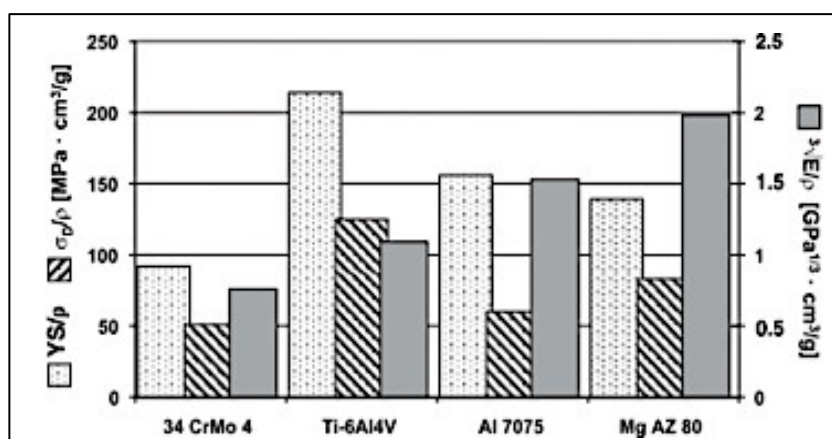


Figura 3 – Relação entre propriedades específicas (YS/ρ , σ_D/ρ e E/ρ) para materiais estruturais. YS/ρ tensão de cedência específica (colunas pontilhadas), resistência à fadiga específica σ_D/ρ (colunas listradas) e módulo de Young específico E/ρ (colunas cinzentas), para diferentes materiais estruturais [2].

2.1.1.2 Compósito de matriz de titânio reforçados por partículas de B_4C

Os compósitos de matriz de titânio (CMTs) fazem parte da grande variedade de compósitos de matriz metálica (CMMs) existentes, caracterizados por apresentarem melhor resistência ao desgaste, maior módulo de Young e maior estabilidade térmica que as ligas de titânio. Estas são as razões pelas quais estes materiais são bastante promissores para a produção de componentes em diferentes indústrias, nomeadamente, a aeronáutica, aeroespacial e biomédica [9,22,25,26,29,30].

Na literatura, são citados vários trabalhos de CMTs que utilizam como reforço partículas cerâmicas de elevada dureza e resistência ao desgaste [22,25,26]. Os reforços de partículas cerâmicas como Ti_5Si_3 , CrB, B_4C [30-33], SiC [34] e TiC [35] são responsáveis por melhorar as propriedades mecânicas desses materiais em diferentes aplicações [30-33].

O desenvolvimento de componentes aeronáuticos avançados, tais como discos de compressor e palhetas de ventilação são potenciais aplicações para a utilização em compósitos de matriz de titânio reforçados com partículas cerâmicas, em função da elevada resistência à fadiga e à fluência, da resistência ao desgaste, especialmente, resistência e rigidez específica em comparação às ligas de titânio, ligas de níquel, aços e ligas de alumínio [1,2,27,29,36].

Ao comparar o módulo de Young específico à resistência mecânica específica nas direções longitudinais e transversais, verifica-se que os CMTs se destacam por manter o compromisso de elevado módulo de Young e resistência mecânica específica nessas direções (figura 4). Apesar de os compósitos de matriz polimérica (CMPs) serem os principais concorrentes dos CMTs, por apresentarem melhores propriedades, os CMTs revelam-se, ainda, interessantes em aplicações que necessitam de elevada resistência ao desgaste [37].

A temperaturas até cerca de 650 °C, os CMTs destacam-se em relação às ligas de níquel e aos intermetálicos TiAl e Ti_3Al , pois oferecem excelente resistência mecânica específica (figura 5) [8, 9].

Apesar de haver poucos estudos sobre CMTs que utilizam o B_4C diretamente como reforço, existem inúmeros estudos sobre compósitos de matriz metálica de alumínio

e magnésio que utilizam o B_4C como reforço e demonstram excelentes resultados em relação ao aumento da resistência, ao desgaste e resistência à corrosão.

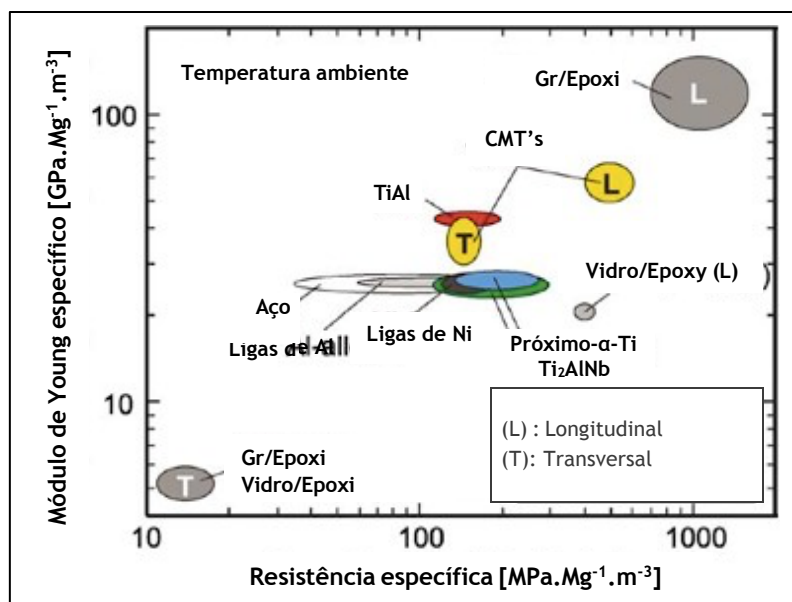


Figura 4 – Comparação entre a resistência mecânica específica e módulo de Young específico, para diferentes materiais. Adaptado de [37].

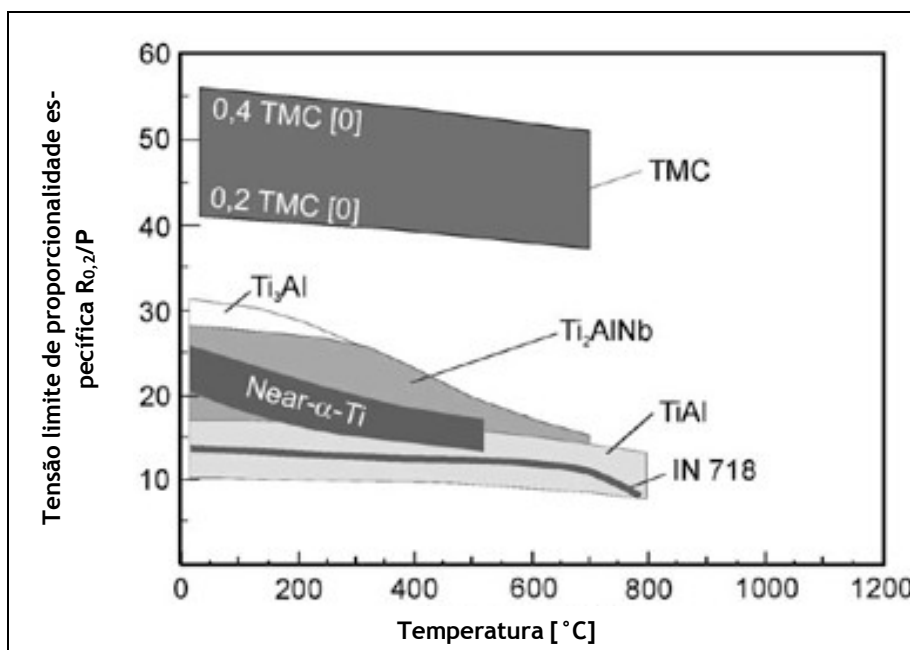


Figura 5 – Comparação da tensão limite de proporcionalidade específica em função da temperatura, para diferentes materiais CMTs. Compósito de matriz de titânio (CMT). Adaptado de [2].

Baradeswaran *et al.* [32] avaliaram a influência do teor de B_4C nas propriedades tribológicas de um compósito de matriz de alumínio e observaram que os compósitos

apresentavam resistência ao desgaste bastante superior em relação ao material base da matriz.

Em outro trabalho, Rajesh *et al.* [33] avaliaram o efeito da percentagem de B_4C na resistência ao desgaste de compósitos de matriz de alumínio produzidos por fundição e observaram que o aumento da percentagem de reforço provocava a aumento na resistência ao desgaste dos compósitos.

O grande objetivo da adição de B_4C à matriz de titânio é a criação *in situ* dos produtos de reação TiC e TiB ou TiB_2 que desempenham o papel de reforço no compósito. Vários investigadores [32,33,38,39] reportaram a evolução da microestrutura ao longo da reação entre a matriz de titânio e o B_4C , mostrando que os produtos da reação são TiC e TiB ou TiB_2 (figura 6).

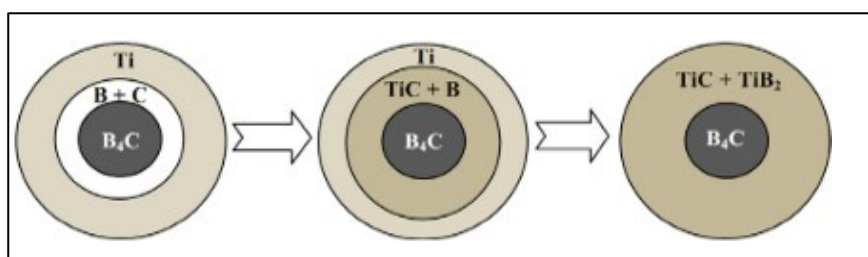


Figura 6 – Representação esquemática da evolução da microestrutura de reação entre partículas de reforço e a matriz de titânio. Adaptado de [39].

Os produtos de reação TiC e TiB funcionam como partículas de reforços de qualidade, devido à grande estabilidade termodinâmica, boa ligação interfacial e coeficiente de expansão térmica semelhante ao da matriz de titânio [32,33,38,39].

2.1.2 Superligas à base de níquel

As superligas à base de níquel são materiais de alto desempenho, isto é, desenvolvidos para aplicações em altas temperaturas, onde os elementos de liga contribuem para as propriedades destas ligas, sendo que a sua importância cresceu durante as últimas quatro décadas em função do grande número de aplicações na indústria automóvel, ferroviária, aeronáutica, aeroespacial, construção naval e petroquímica, que necessitam de materiais com elevada resistência à corrosão e oxidação a altas temperaturas, além de combinarem boa resistência à fadiga e à fluência, bem como a ductilidade [40-43].

As superligas à base de níquel, quando comparadas às demais superligas, são as mais utilizadas, em função das suas características, apesar do alto custo. A tabela 2 apresenta um esquema com a classificação das superligas à base de níquel, ferro e cobalto.

Tabela 2- Classificação das superligas à base de níquel, ferro e cobalto. Adaptado de [42].

Superligas a base de níquel	Superligas a base de ferro	Superligas a base de cobalto
Inconel (587, 597, 600, 601, 625, 706, 718, X-750)	Incoloy (800, 801, 802, 807, 825, 903, 907, 909)	Haynes 188
Nimonic (75, 80A, 90, 105, 115, 263, 942, PE.11, PE.16, PK.33)	A-286	L-605
René (41, 95)	Alloy 901	MAR-M918
Udimet (400, 500, 520, 630, 700, 710, 720)	Discaloy	MP35N
Promet 860	Haynes 556	MP159
Astroloy	V-57	Stellite 6B
M-252	-	Elgiloy
Hastelloy (C-22, G-30, S, X)	-	-
Waspaloy	-	-
Unitemp AF2-IDA6	-	-
Cabot 214	-	-
Haynes 230	-	-

Entre as superligas à base de níquel, ferro e cobalto, as superligas à base de níquel apresentam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) à temperatura ambiente, as superligas à base de ferro estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e as superligas à base de cobalto estrutura hexagonal compacta (HC). Além disso, as superligas à base de níquel, apresentam a matriz constituída por uma fase austenítica à temperatura ambiente. Portanto, as superligas à base de níquel apresentam muitas vantagens devido à estrutura CFC, como a existência de múltiplos sistemas de deslizamento, favorecendo a boa ductilidade e conformabilidade com mínima textura, apresentando grande capacidade de manter resistência à tração, à rotura e boas propriedades de fluência em temperaturas homólogas muito mais altas do que as ligas de matriz CCC, por vários fatores, incluindo o excelente módulo de elasticidade e a alta difusividade que os elementos secundários possuem neste tipo de matriz [40,41,43].

As superligas à base de níquel podem ser endurecidas por solução sólida, pela presença de carbonetos nas fronteiras de grão e por precipitação de fases intermetálicas. As superligas à base de níquel e à base de ferro, endurecidas por precipitação, destacam-se em relação às superligas à base de níquel e às superligas à base de ferro endurecidas por solução sólida, por serem mais resistentes mecanicamente até cerca de 1300 °F. O efeito da tensão de rotura de superligas forjadas sob diferentes condições de endurecimento em relação à temperatura está apresentado na figura 7 [40,41,43].

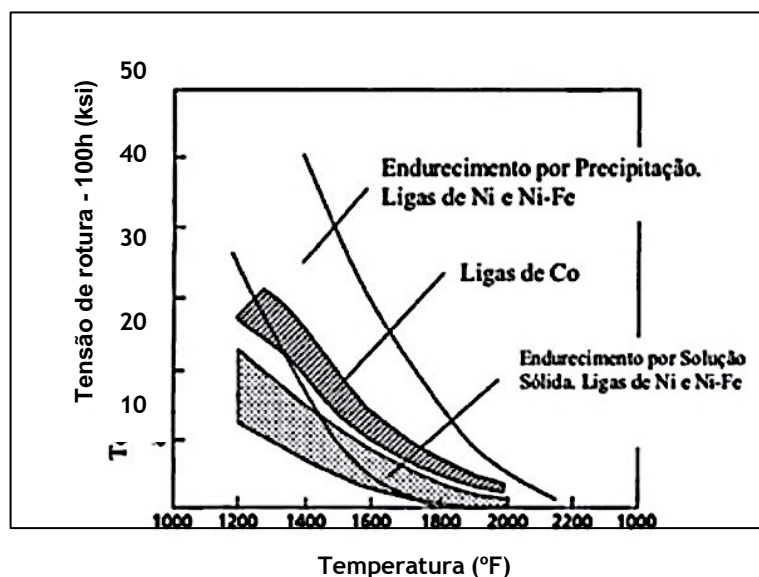


Figura 7 – Valores da tensão de rotura referente aos diferentes mecanismos de endurecimento em superligas forjadas. Adaptado de [40].

Cumprе sublinhar que nas indústrias aeronáutica e aeroespacial, a utilização das superligas à base de níquel em motores a jato representa cerca de 50% do peso total dos componentes utilizados em regiões que requerem altas temperaturas, entre os 900 °C e 1300 °C, em relação aos demais materiais utilizados (figura 8) [41].

Essas superligas à base de níquel apresentem elevada massa volúmica de cerca de 7,8 g.cm⁻³ a 8,9 g.cm⁻³, aproximadamente duas vezes maior que a massa volúmica do titânio puro (:4,5 g.cm⁻³) e três vezes maior que a massa volúmica do alumínio puro (:2,8 g.cm⁻³), e operam acima dos 550 °C. As ligas de titânio, que possuem uma menor massa volúmica (:4,0 g.cm⁻³ a 4,5 g.cm⁻³), são a segunda classe de materiais mais utilizados, uma vez que o principal objetivo é reduzir o peso do motor, mas o seu uso é restrito a componentes que requerem temperatura inferior a 550 °C. A figura 9

mostra a representação esquemática das superligas à base de níquel e ligas de titânio utilizadas em componentes de turbinas de motores a jato [40,41].

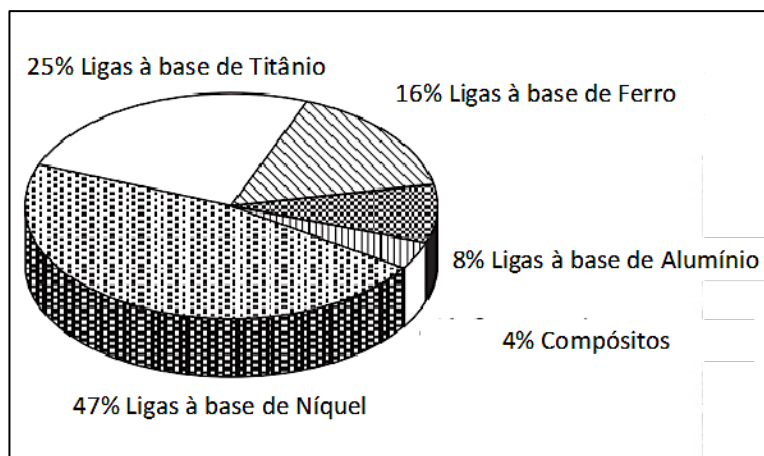


Figura 8 – Distribuição, em peso, de materiais utilizados em componentes nas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Adaptado de [41].

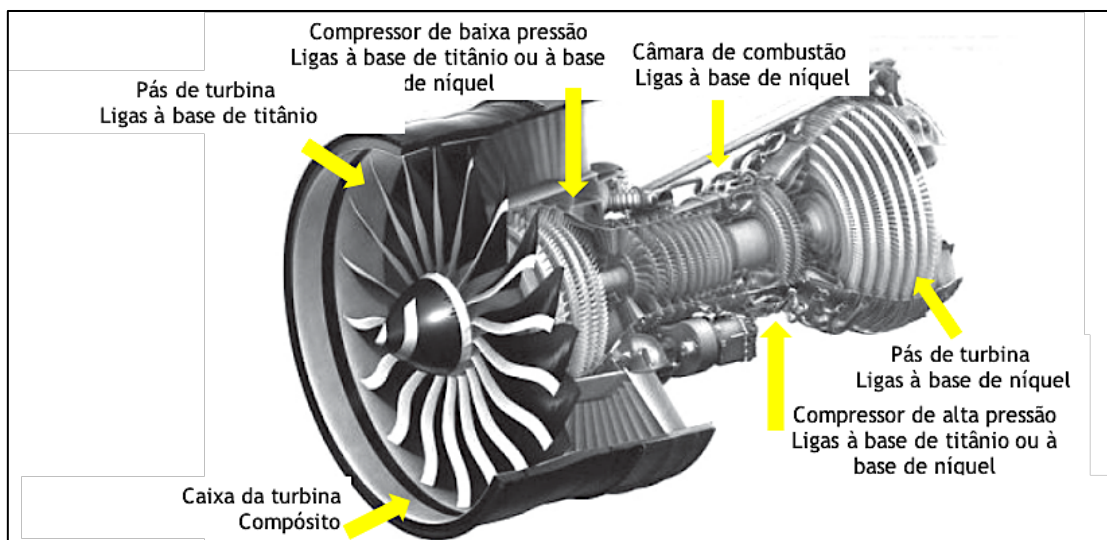


Figura 9 – Representação esquemática dos componentes de turbinas de motores a jato que utilizam superligas à base de níquel e ligas à base de titânio. Adaptado de [41].

2.2 TÉCNICAS DE LIGAÇÃO

Neste subcapítulo apresenta-se uma contextualização das técnicas de ligação de brasagem convencional e brasagem por difusão aplicadas as indústrias automóvel e aeronáutica.

A utilização prática de novos materiais nas indústrias automóvel e aeronáutica requer o avanço das técnicas de ligação para garantir o atendimento a requisitos de serviço, tais como: redução de peso em componentes estruturais; elevada resistência específica; maior resistência à corrosão, mais resistência a alta temperatura, quando sujeitos a ambientes hostis, e redução de custos cada vez mais exigentes. A dificuldade em evitar a formação de tensões residuais e a possibilidade de fissuração a frio durante a soldadura de diferentes materiais potenciam a utilização de outras técnicas de ligações, nomeadamente: ligação por difusão estado sólido; brasagem e brasagem por difusão, que são técnicas bem conhecidas por produzirem ligações de boa qualidade com elevada resistência mecânica [13,14,16].

2.2.1 Brasagem convencional

A brasagem é uma técnica de ligação de índole química, na qual a ligação é promovida pela reação de um líquido (resultante da fusão da liga de brasagem) com os materiais de base que se pretende ligar, sem que haja fusão deles. A fase líquida formada deve estar suficientemente fluida para que molhe os materiais de base e preencha todas as cavidades existentes na interface pelo processo de capilaridade [13,14,16].

Nessa técnica, o conjunto de materiais envolvidos é aquecido, usualmente em vácuo, com a aplicação de pressão de contacto e, com o aumento da temperatura, promove-se a interdifusão dos elementos que compõem a liga de brasagem e os materiais de base. Mesmo que não seja necessário que a liga de brasagem se encontre totalmente no estado líquido à temperatura de processamento, é obrigatória a formação de uma fase líquida na zona adjacente aos materiais de base. O líquido formado flui e preenche os espaços vazios na interface, resultantes da irregularidade das superfícies dos materiais, dissolvendo parte do material de base [11,12,16,44].

Os materiais utilizados em aplicações estruturais, na prática, apresentam composição química e microestrutura mais complexas, e a camada intermédia não é composta pelos mesmos elementos do material de base. A reação do líquido com o material, ou os materiais de base, não origina exclusivamente a formação de soluções sólidas, mas também de diversos compostos. As interfaces resultantes de ligações dissimilares não apresentam homogeneidade química ou microestrutural após o

processamento, e caracterizam-se, em regra, por serem constituídas por várias camadas de reação, com composição química, morfologia e espessura variável. A homogeneização entre o material de base e a interface só é obtida mediante a realização de tratamento térmico posterior, que poderá não ser economicamente viável [24,26,27,29].

Para garantir que juntas sãs sejam formadas, é necessário o controlo algumas variáveis de processo, tais como [11,13,14,16,45]:

- o tipo de liga selecionada;
- a temperatura de processamento;
- a pressão aplicada;
- as taxas de aquecimento e arrefecimento;
- a qualidade superficial das interfaces;
- o contacto com a superfície a unir.

Cumpre referir que alguns requisitos devem ser considerados [11,13,14,16,45], especificamente:

- a temperatura de brasagem deve ser, habitualmente, 20 °C a 30 °C superior à temperatura de *liquidus* da liga de brasagem, o que permitirá a total fluidez do líquido formado, fator determinante para que sejam obtidas ligações estanques;
- a pressão aplicada denominada «de contacto» deve ser na ordem das dezenas de Pa, o que favorecerá contacto íntimo entre os materiais envolvidos e, naturalmente, as reações que decorrem no processo (oxidação-redução, dissolução).

Note-se que essa técnica apresenta as seguintes vantagens [11,13,14,16,45]:

- possibilita a utilização de temperatura de brasagem relativamente baixa;
- permite a ligação de materiais de base dissimilares;
- induz baixas tensões térmicas e mecânicas.

Na brasagem, as interfaces são processadas a temperatura relativamente baixa, o que minimiza a alteração dos materiais de base. A zona de ligação resultante consiste de uma camada de dimensão reduzida, quando comparada, por exemplo, à zona de ligação observável em interface obtida por soldadura composta por zona afetada termicamente e por zona de fusão. Além disso, os tipos de fornos utilizados na brasagem permitem controlar mais o ciclo térmico da zona de ligação, permitindo também taxas

de aquecimento-arrefecimento elevadas sem alterar os materiais de base e obtendo interface mais homogênea.

Contudo, as desvantagens que estão associadas são [11,13,14,16,45]:

- a resistência mecânica da brasagem convencional é dependente da resistência mecânica da liga de brasagem e das fases formadas na interface após a solidificação, que podem apresentar propriedades distintas dos materiais de base;
- a temperatura de brasagem é limitada à temperatura de fusão da liga de brasagem (inferior à do material de base);
- o aparecimento de fases frágeis que resultam da reação do material base com a liga de brasagem.

Relativamente ao processamento de ligações por brasagem, este pode acontecer em diferentes fornos, em particular: fornos de resistência elétrica em atmosfera de gás inerte ou em vazio, fornos de indução de alta frequência e fornos de infravermelho.

Nos fornos de resistência elétrica, o método de aquecimento pode ocorrer em atmosfera de gás inerte ou em vazio. Todos os materiais envolvidos são submetidos ao ciclo térmico de brasagem, o que pode provocar alterações na microestrutura dos materiais de base. No entanto, este tipo de forno permite que o processo seja facilmente automatizável e adaptável a grandes séries, sendo uma alternativa económica e mais viável [45,46].

Nos fornos de indução de alta frequência e por infravermelhos, o método de aquecimento é localizado e caracteriza-se por confinar o calor à zona de ligação. Os fornos de indução de alta frequência permitem efetuar aquecimentos rápidos (a temperatura de processamento é atingida entre cerca de 10 a 60 segundos). Os componentes a ligar são colocados no interior ou perto de uma bobina por onde passa corrente alternada que induz o aquecimento da zona pretendida. Nos fornos por infravermelho, o calor é produzido por radiação, mediante a utilização de fontes (lâmpadas) que operam a frequências situadas abaixo da frequência da radiação vermelha do espectro de luz visível, o que permite restringir o aquecimento dos componentes à zona de ligação [46].

Assim, a escolha adequada dos métodos de aquecimento utilizados nessa técnica permite alcançar excelentes desempenho em ligações por brasagem em componentes ligados em serviço [7,8,12,17-19,47-50].

2.2.2 Brasagem por difusão

A brasagem por difusão, tal como a brasagem convencional, requer a intervenção de uma fase líquida no processamento das ligações. A brasagem por difusão apresenta-se como alternativa a ligação por difusão no estado sólido, quando se torna proibida a utilização de elevadas temperaturas e pressões de processamento, por provocarem a alteração do material de base, uma vez que a ligação por difusão no estado sólido é processo totalmente conduzido no estado sólido, e requer a aplicação de elevadas pressões (tipicamente entre 10 MPa e 100 MPa) [12,13,45].

A brasagem por difusão apresenta algumas vantagens em relação a brasagem convencional como, por exemplo, temperatura relativamente baixa e reduzida pressão de processamento. E em relação a ligação por difusão no estado sólido, posto que nesta técnica são produzidas interfaces com a estrutura e resistência do material de base) [45].

Na brasagem convencional, é necessário utilizar pressão, mesmo que de contacto, com o aumento da temperatura que promova a interdifusão dos elementos que compõem a liga de brasagem e os materiais de base. Ambas são de índole química e necessitam que parte da liga de brasagem se torne líquida. Já no caso na brasagem por difusão, não há necessidade de pressões elevadas, pois provocam degradação no material de base. Nesse caso, a temperatura induz a interdifusão no sistema, entre materiais de base e camada intermédia.

O mecanismo de brasagem por difusão consiste no aumento da temperatura que induz a interdifusão no sistema e a fase líquida poderá surgir por algumas razões, particularmente [13,45]:

- temperatura de fusão da camada intermédia excedida;
- interdifusão na camada intermédia (pode originar uma liga com ponto de fusão inferior à temperatura de brasagem);
- interdifusão entre materiais de base e camada intermédia.

Após a formação do líquido, considera-se que o processo de brasagem por difusão tem três etapas: dissolução, solidificação e homogeneização, sendo que a difusão está essencialmente controlada pelos seguintes fatores [13,45]:

- temperatura;
- tempo de estágio;
- solubilidade mútua dos materiais envolvidos;
- quantidade de elementos disponíveis para difundir.

Embora não seja necessário que a totalidade da interface, a camada intermédia, se encontre no estado líquido à temperatura de processamento, é obrigatória a formação da fase líquida na zona adjacente aos materiais de base. Essa camada intermédia pode ser assumida como parte da interface que vai estar no estado líquido. O líquido formado flui e preenche os espaços vazios na interface, resultantes da irregularidade das superfícies dos materiais, dissolvendo parte do material de base bem como contaminações superficiais. À temperatura de processamento, em condições ideais, a interdifusão entre os materiais de base e a camada intermédia origina a solidificação isotérmica do líquido e, posteriormente, a homogeneização total entre a interface e os materiais de base. A magnitude da difusão dependerá da temperatura e do tempo de estágio de brasagem, da quantidade de elementos da camada intermédia disponíveis para se difundirem e da solubilidade mútua entre os materiais de base e a camada intermédia. Assim, a seleção criteriosa das variáveis de processamento (temperatura de brasagem, tempo de estágio e tipo de camada intermédia) torna-se indispensável para que o processo seja bem sucedido [13,45].

2.3 LIGAS DE BRASAGEM

Como já foi dito, a técnica de brasagem possui versatilidade porque se pode aplicar a inúmeros sistemas compostos por diferentes materiais. Por esta razão, a junta produzida possui morfologia, estrutura, composição e espessura variável, de acordo com a seleção das ligas de brasagem que são essenciais para obter uma ligação com êxito. De seguida, são apresentados estudos da literatura que evidenciam a aplicação das ligas de brasagem a base de prata e titânio em ligações que envolvam a liga Ti6Al4V.

2.3.1 Brasagem com ligas à base de prata e titânio

Note-se que quando há necessidade de ligar materiais dissimilares, a brasagem apresenta-se como processo altamente eficiente, porque é possível obter interfaces

com a estrutura e a resistência do material de base, à temperatura e pressão relativamente baixas, além de baixas tensões residuais de origem térmica de acordo com a liga de brasagem selecionada [11,14-16].

Importa ressaltar que o titânio e as suas ligas são predominantemente unidos com ligas de brasagem à base de prata (Ag-Al, Ag-Cu, Ag-Cu-Ti) [14,16,18], de titânio (TiCuNi) [13], alumínio (Al-Si, Al-Mn) [18], paládio (Pd-Au-Cu, Pd-Cu-Ni) [14], e titânio e zircônio (Ti-Zr-Cu -Ni, Ti-Zr-Cu-Ni-Be) [14,18]. A maioria das ligações com titânio e as suas ligas são realizadas com ligas de brasagem convencionais à base de prata e de titânio [13,14,16,18].

Nas ligações que envolvem Ti6Al4V e ligas de brasagem convencionais de Ag-Cu (72Ag-28Cu, % ponderal), há limitações em relação à temperatura de serviço (350 °C), em função da formação de (Ag) na zona central da interface e da formação de intermetálicos [18]. As ligações obtidas podem exibir boa ductilidade, apesar da formação de intermetálicos do sistema Ti-Ag-Cu [14,16,18].

O processamento com ligas de brasagem à base de titânio, ligados com cobre ou níquel, não apresenta essa limitação, mas, geralmente, requer temperaturas de brasagem superiores à temperatura de β *transus* (≈ 985 °C) de Ti6Al4V para produzir ligações. Nesse caso, a microestrutura da liga Ti6Al4V pode mudar de uma estrutura com morfologia fina, para uma estrutura com morfologia mais grosseira no decorrer do ciclo térmico de brasagem, e alterar as propriedades mecânicas da liga. Com a utilização das ligas Ag-Cu, ou com base em titânio, a ligação é promovida pela formação de intermetálicos à base de Ti-Cu ou Ti-Ni, que podem deteriorar as propriedades mecânicas das interfaces [14,17,50–52].

De seguida, apresentam-se alguns exemplos de estudos referentes ao processamento de ligações por brasagem convencional e brasagem por difusão, envolvendo a liga Ti6Al4V nos quais é possível perceber que as ligações que envolvem Ti6Al4V, com ligas de brasagem à base de titânio (TiNi67, TiCuNi), requerem temperaturas de brasagem superiores (entre 930 e 1200 °C) relativamente às ligas de brasagem à base de prata (entre 800 e 910 °C), para produzir ligações com qualidade. Os estudos serão divididos em duas partes: para ligas de brasagem à base de prata e ligas de brasagem à base de titânio. Para as ligações realizadas com cerâmicos, foram analisadas apenas as interfaces Ti6Al4V/liga de brasagem.

2.3.1.1 Brasagem com ligas à base de prata

Chan *et al.* [58] processaram ligações dissimilares para as ligas Ti6Al4V e a liga TZM (Mo-0.5Ti-0,08Zr-0,015C, % ponderal), mediante a utilização da liga de brasagem (72Ag-28Cu % ponderal) com espessura de 100 μm . As ligações foram efetuadas para as temperaturas de 800 °C e 850 °C, com tempo de estágio entre 10 e 30 minutos. As interfaces apresentaram três camadas distintas, identificadas por A, B e C. A camada A é a zona de difusão em Ti6Al4V e as camadas B, C, D e E representam a zona central da interface. Os autores também observaram que o aumento da temperatura e do tempo de estágio promoveu a dissolução do titânio do metal de base Ti6Al4V para a interface e formou preferencialmente intermetálicos do tipo Ti-Cu na interface com o líquido, identificados nas camadas A e B para a ligação processada a 800 °C (figura 10-a) e B e C para a ligação processada a 850 °C (figura 10-b), respectivamente. Além disso, houve o crescimento excessivo da camada de reação composta por intermetálicos Ti-Cu, de 2 μm (camada A) (figura 10-a para 10 μm (camada B) (figura 10-b), quando as ligações foram processadas a 800 °C e 850 °C, respectivamente. Ao aumentar a temperatura de brasagem e o tempo de estágio, o titânio reage preferencialmente com cobre na liga de brasagem para formar intermetálicos do tipo Ti-Cu e o teor de cobre na liga de brasagem é reduzido. Essa redução do cobre na interface resulta na formação de uma matriz rica em (Ag) (camada E). Além disso, o intermetálico do tipo Ti_3Cu_4 (camada B da figura 10-a não é mais observado e a camada de reação interfacial é composta principalmente por TiCu (camada C da figura 10-b).

Do mesmo modo, Du *et al.* [59] estudaram ligações similares para a liga Ti6Al4V processadas mediante a utilização da liga de brasagem (72Ag-28Cu % ponderal) com espessura de 50 μm . As ligações foram efetuadas entre os 800 °C e 900 °C, com tempos de estágio compreendidos entre três e vinte minutos, em fornos de resistência e por infravermelhos. Verificou-se a formação de camada de (Ag) na zona central da interface para as ligações.

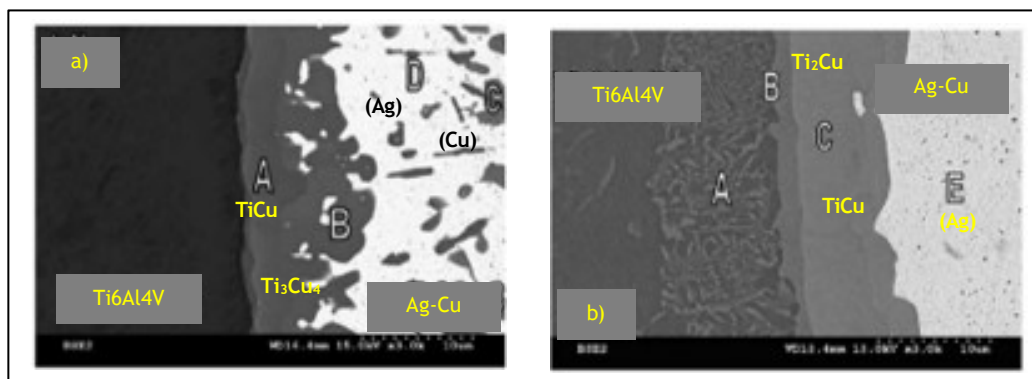


Figura 10 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV) das ligações por infravermelho de Ti6Al4V/78Ag-22Cu. Processadas a: figura 10-a, 800 °C por dez minutos; figura 10-b, 850 °C por vinte minutos. Adaptado de [53].

Os autores observaram que a temperatura de brasagem e o tempo de estágio afetaram a resistência ao corte das ligações, de acordo com as interfaces apresentadas (figura 11-a e figura 11- b). A amostra processada a 800 °C por três minutos, por infravermelhos, apresentou a fratura na zona central da interface, com a presença das fases (Ag) e (Cu) (figura 11-a), caracterizando-se por apresentar fratura dúctil (figura 11-b). Na amostra processada a 850 °C por 20 minutos, obtida por resistência, a fratura ocorre na camada de reação, ao longo do intermetálico Ti_2Cu (figura 12-a), caracterizando-se por apresentar fratura frágil (figura 12-b). O aumento do tempo de estágio promoveu a dissolução do titânio do material de base para a interface e formou preferencialmente compostos Ti-Cu na interface com o líquido e uma matriz rica em (Ag), o que também foi observado por estudos realizados por Chan *et al.* [58].

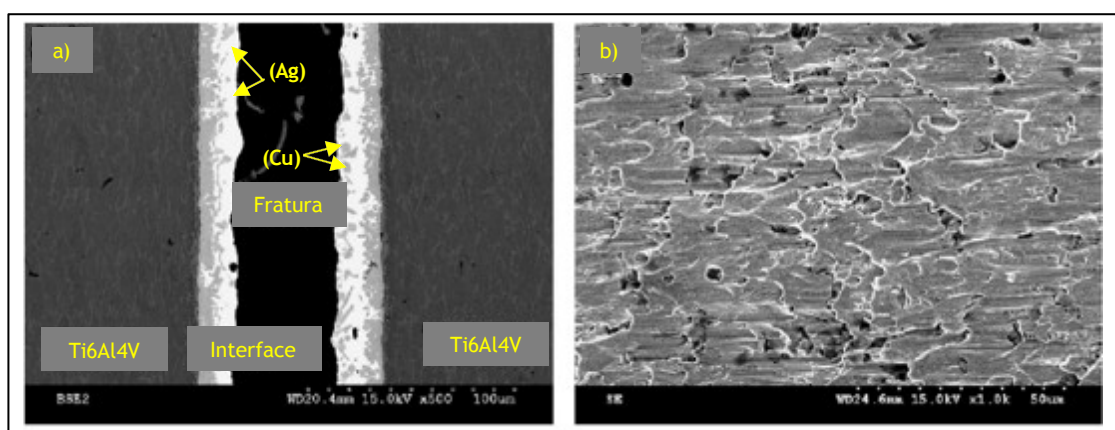


Figura 11 – Imagens de MEV da ligação por infravermelho de Ti6Al4V/78Ag-22Cu /Ti6Al4V processada a 800 °C, durante 3 minutos. Imagem 11-a, secção transversal da interface fraturada; 11-b superfície de fratura. Adaptado de [54].

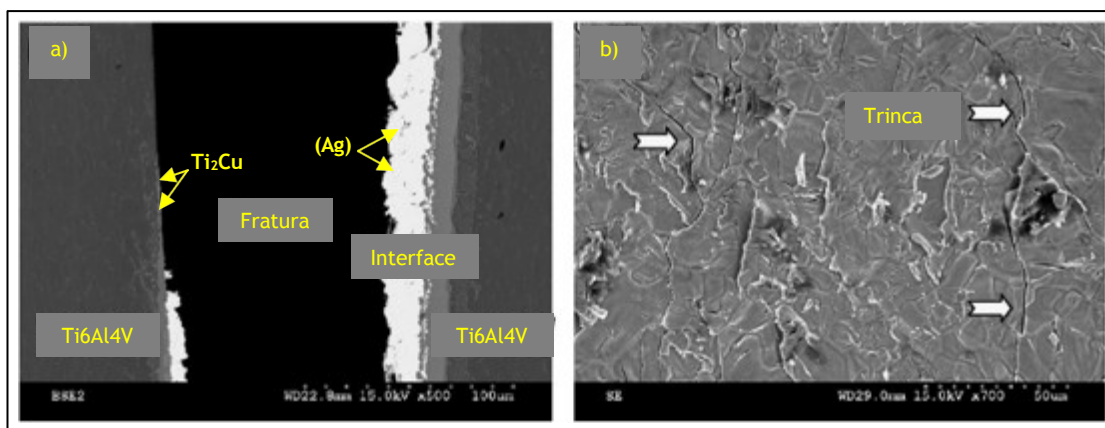


Figura 12 – Imagens de MEV da ligação por infravermelho de Ti6Al4V/78Ag-22Cu /Ti6Al4V processada a 850 °C, durante 20 minutos. Imagem 12-a, secção transversal da interface fraturada; 12-b, superfície de fratura. Adaptado de [54].

Em síntese, na figura 13 estão apresentados os resultados da resistência ao corte em função das variáveis de processamento, temperatura e tempo de estágio, obtidos por Du *et al.* [54]. Verificou-se que, com o aumento do tempo de estágio, houve redução da resistência ao corte. Isso acontece porque, com o aumento do tempo, ocorreu difusão e crescimento excessivo de uma camada de reação composta por intermetálicos Ti-Cu, o que foi desfavorável para a resistência das ligações ao corte. Com o aumento da temperatura, de 800 °C para 850 °C, mantendo-se o tempo de estágio de 20 minutos, observa-se redução de 15% no valor de resistência ao corte.

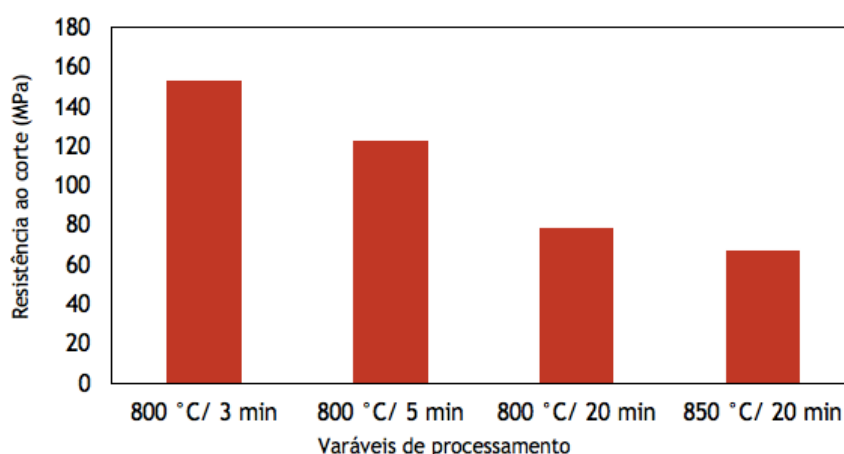


Figura 13 – Resultados de ensaio de corte para as ligações produzidas mediante a liga de brasagem 78Ag-22Cu em função das variáveis de processamento temperatura/tempo de estágio. Adaptado de [54].

Noutro estudo, Dai *et al.* [55] produziram ligações dissimilares para a liga Ti6Al4V com o cerâmico ZrO_2 ($3Y_2O_3$, %ponderal), processadas mediante a utilização da liga de brasagem (72Ag-28Cu % ponderal) com espessura de 100 μm (figura 14). As ligações foram efetuadas entre os 820 °C e 910 °C, com um tempo de estágio de 10 minutos. De acordo com a análise microestrutural, observa-se que a temperatura da brasagem exerce grande influência na microestrutura resultante das interfaces. As camadas de intermetálicos do tipo Ti-Cu, identificadas por A, B, C e D, adjacentes a liga Ti6Al4V, aumentaram gradualmente a sua espessura. A morfologia microestrutural da interface mudou à medida em que a temperatura da brasagem aumentou. Em ligações processadas com temperaturas mais baixas, cerca de 830 °C e 850 °C (figura 14-a e 14-b), as camadas B, C e D, compostas por intermetálicos Ti-Cu, eram finas e adjacentes a liga Ti6Al4V. Com o aumento da temperatura de brasagem, as camadas B, C e D de Ti-Cu cresceram ainda mais e dominaram a interface da ligação. A camada de (Ag) foi eliminada, como pode ser observado nas figuras 14-d e 14-e.

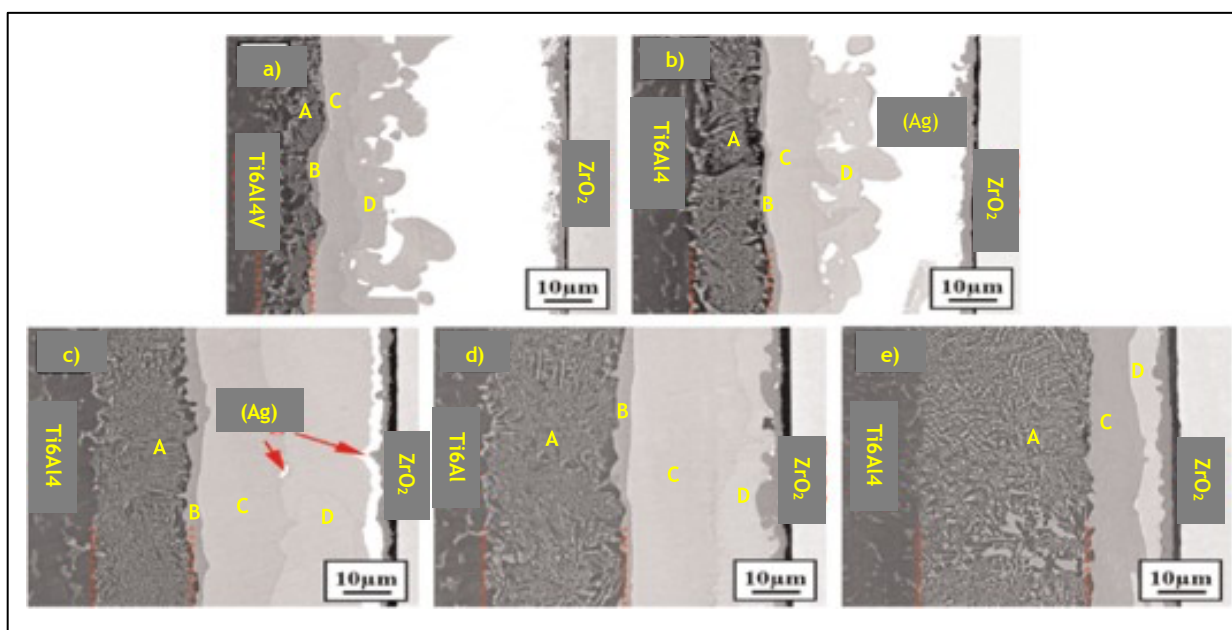


Figura 14 – Imagens de MEV das ligações por infravermelho de Ti6Al4V/78Ag-22Cu /ZrO₂. Temperaturas de processamento: 14-a, 830 °C; 14-b, 850 °C; 14-c, 870 °C; 14-d, 890 °C; 14-e, 910 °C. Adaptado de [55].

Note-se que na figura 15 observam-se os resultados de resistência ao corte em função da temperatura. Verificou-se que o aumento da temperatura de 830 °C a

870 °C origina aumento da resistência ao corte. No entanto, para temperaturas entre 890 °C e 910 °C houve redução na resistência ao corte. Essa redução deve-se à presença abundante de intermetálicos do tipo Ti-Cu na interface, que também impediu que a (Ag) se deformasse plasticamente, o que foi considerado prejudicial para minimizar as tensões residuais, resultando na diminuição da resistência ao corte das ligações, do mesmo modo como foi observado por Du *et al.* [54].

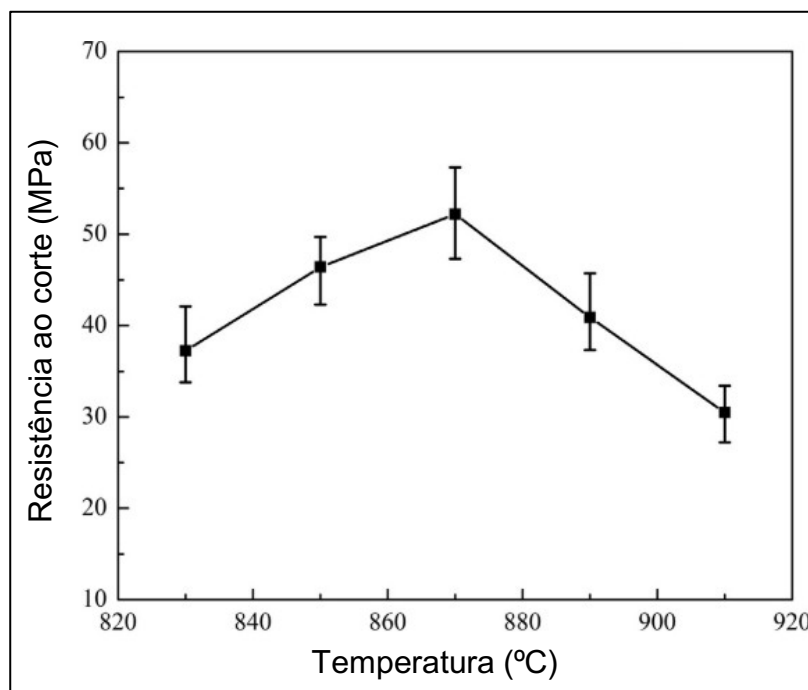


Figura 15 – Resultados de ensaio de corte para as ligações de Ti6Al4V/78Ag-22Cu/ZrO₂. Processadas a: 830 °C; 850 °C; 870 °C; 890 °C; e 910 °C. Adaptado de [55].

Por todas estas razões, é possível salientar que, nos estudos realizados pelos autores anteriormente indicados [53,55], envolvendo a liga de brasagem eutética Ag-Cu, observou-se que a microestrutura e as fases resultantes formadas na interface estão diretamente relacionadas à temperatura e ao tempo de estágio.

2.3.1.2 Brasagem com ligas à base de titânio

De seguida, são apresentados estudos da literatura que evidenciam a aplicação das ligas de brasagem à base titânio em ligações que envolvam a liga Ti6Al4V.

Ferreira [56] realizou um estudo que consistiu no processamento de ligações entre os materiais de base TiAl e Ti6Al4V, mediante a utilização de duas ligas de brasagem:

Ti-33Ni (% ponderal) e Ti-15Cu-15Ni (% ponderal). As ligações foram processadas em vácuo, com temperaturas de brasagem de 900 °C e 1000 °C, com tempo de estágio de 30 minutos. Os resultados mostraram que foi possível obter interfaces sãs para ambas as ligas de brasagem testadas a 1000 °C. As interfaces apresentaram três camadas distintas, identificadas por A, B e C (figura 16): a camada A é a zona de difusão em TiAl; a camada B representa a zona central da interface; e a camada C representa a zona de difusão em Ti6Al4V. A análise por EDS (Espectroscopia de raios x por dispersão de energia), e a análise conjunta da secção isotérmica do diagrama ternário Ti-Ni-Al, permitiram verificar que as camadas A, B e C são compostas por TiAl + Ti₃Al/ Ti₃Al + Ti₂Ni/ Ti₂Ni, respetivamente. Para a liga TiCuNi foram obtidas camadas compostas por Ti(Ni,Cu)Al+ Ti₃Al/ Ti₃Al + Ti₂(Ni,Cu) + α-Ti₃Al/ Ti₂(Ni,Cu) + α-Ti₃Al, respetivamente.

No que diz respeito aos resultados apresentados para os ensaios de corte, a ligação processada com TiNi67 apresentou resistência ao corte de 55 MPa, enquanto para a ligação processada com TiCuNi, a resistência ao corte obtida foi de cerca de, 221 MPa. É provável que a presença das fases Ti₂Ni e Ti₃Al afetem a resistência ao corte da ligação, uma vez que a fase Ti₂Ni apresenta dureza ligeiramente superior à fase Ti₂(Cu, Ni).

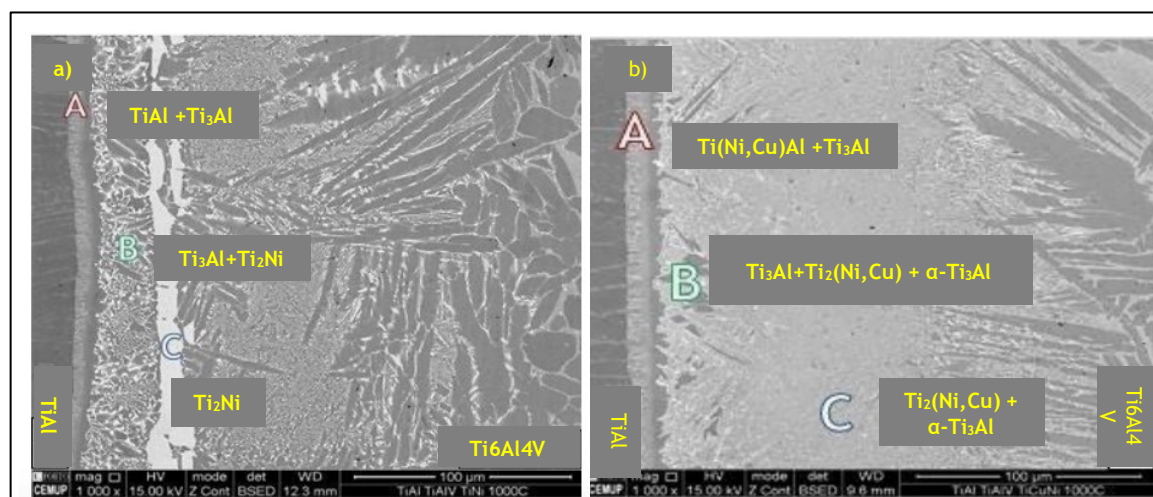


Figura 16 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional processadas à temperatura de 1000 °C, durante 30 minutos. Imagem 16-a, TiAl/TiNi67/Ti6Al4V; figura 16-b, TiAl/TiCuNi/Ti6Al4V, onde são identificadas as diferentes camadas de reação presentes nas ligações. Adaptado de [56].

Note-se que Shiue *et al.* [7] processaram ligações entre os materiais de base Ti6Al4V e TiAl com as mesma ligas de brasagem com temperaturas de 930 °C, 950 °C e 970 °C, repetivamente e tempos de estágio compreendidos entre 3 e 20 minutos. A interface apresentou cinco camadas distintas, identificadas por A, B, C, D e E (figuras 17-a a 17-f). A camada A é a zona de difusão Ti6Al4V, as camadas B e C zona central da interface e D e E a zona de difusão TiAl (figuras 17-c, 17-d e 17-e). Assim como observado por Ferreira [56], os autores verificaram que as ligações consistiam principalmente em fases ricas em Ti(α), Ti₂Ni e Ti₃Al (figuras 17-c, 17-d e 17-e). A quantidade de Ti₂Ni diminui (figura 17-f) com o aumento da temperatura ou do tempo de estágio, devido à difusão de níquel da liga de brasagem na liga Ti6Al4V durante a brasagem. Por outro lado, a espessura da fase Ti₃Al é insensível às condições de brasagem (figuras 17-e e 17-f). A fase Ti₃Al é formada, principalmente, durante o ciclo de arrefecimento devido às solubilidades limitadas de alumínio, cobre e níquel em Ti(α).

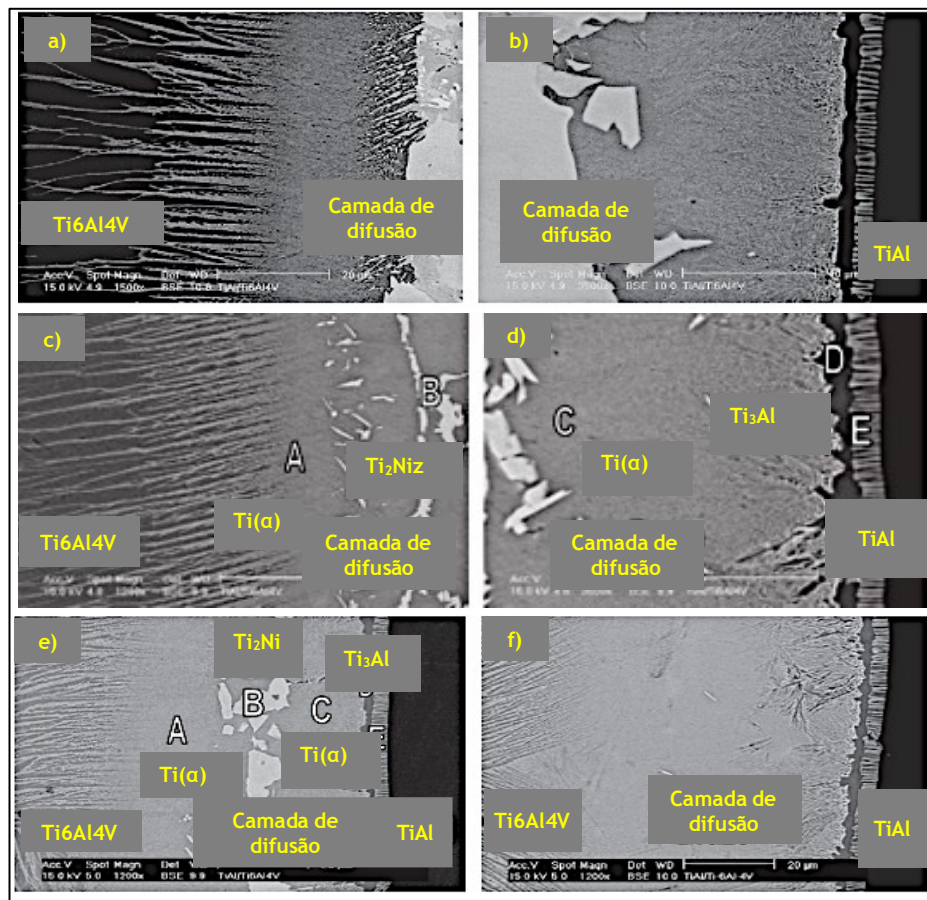


Figura 17 – Imagens de MEV 17-a e 17-b para ligação processada à 950 °C, durante 5 minutos com a liga de brasagem Ti-15Cu-25Ni. Imagens 17-c e 17-d para a ligação processada a 970 °C, durante 5 minutos; 17-e e 17-f para a ligação processada a 970 °C, durante 10 e 15 minutos. Adaptado de [7].

Neste caso, verificou-se que o valor mínimo para a resistência ao corte de 189 MPa foi obtido para a junta processada a 970 °C durante 5 minutos e com a liga de brasagem Ti-15Cu-25Ni. A imagem de MEV da interface mostra que a fratura ocorreu na zona central dela, com a presença da fase Ti_2Ni (figura 18-a), caracterizando-se por apresentar fratura frágil (figura 18-b). Já o valor máximo obtido de resistência foi de 280 MPa, para a junta processada a 970 °C, por 20 minutos com a liga de brasagem Ti-15Cu-15Ni. A imagem de MEV da interface mostra que a fratura ocorreu na camada adjacente ao material de base TiAl com a presença da fase Ti_3Al , pois a fase Ti_2Ni foi suprimida (figura 18-c), caracterizando-se por apresentar fratura do tipo clivagem (figura 18-d).

De acordo com os resultados dos ensaios de corte, a resistência da ligação ao corte pode ser aprimorada com uma temperatura de brasagem mais alta, um tempo de estágio mais longo e utilizando uma liga de brasagem com menor teor de níquel, como Ti-15Cu-15Ni, para evitar ou reduzir a formação da fase Ti_2Ni na interface. No entanto, o Ti_3Al limita a resistência ao corte, mesmo para a ligação sem a presença de Ti_2Ni .

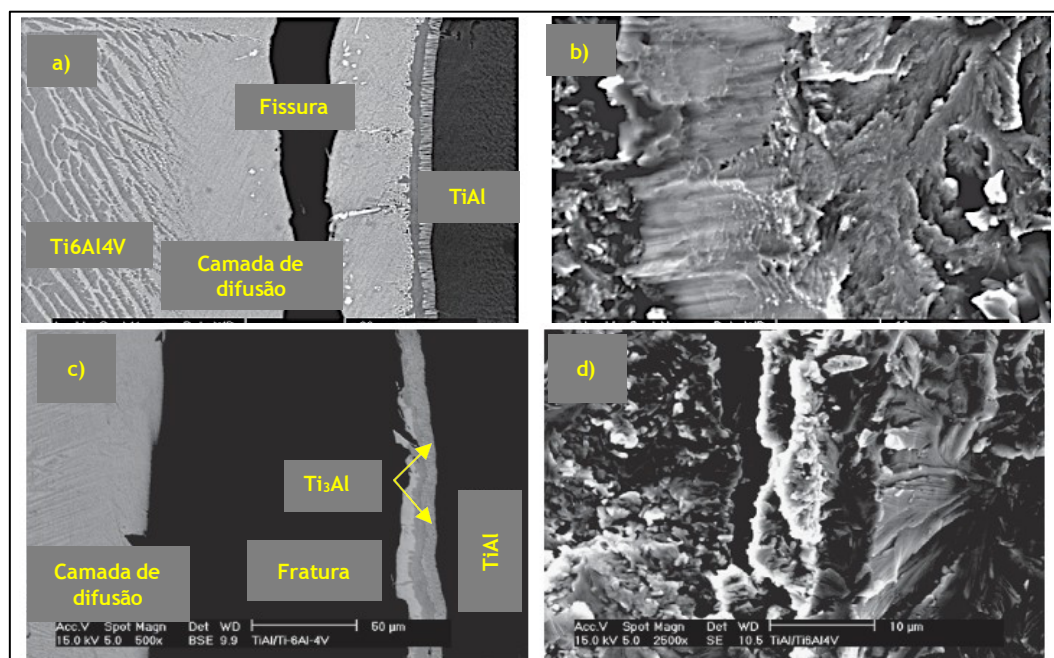


Figura 18 – Imagens resultantes do ensaio de corte para a ligação processada a 970 °C, durante 5 minutos. Imagem 18-a: seção transversal da interface; 18-b: superfície de fratura, com a liga de brasagem Ti-15Cu-25Ni; 18-c: seção transversal da interface; 18-d superfície de fratura do ensaio de corte para a ligação processada a 970 °C, durante 20 minutos com a liga de brasagem Ti-15Cu-15Ni. Adaptado de [7].

Mais tarde, Shiue *et al.* [48] publicaram estudo que envolveu a preparação de ligações entre os materiais de base Ti6Al4V e Ti₃Al mediante a utilização de duas ligas de brasagem: Ti-15Cu-25Ni (% ponderal) e Ti-15Cu-15Ni (% ponderal), com espessura de 50 µm. O processamento foi efetuado entre 930 °C e 970 °C, com tempos de estágio compreendidos entre três e quinze minutos, por infravermelhos.

Neste caso, a resistência ao corte mínima de 304 MPa foi obtida para a ligação processada a 930 °C, durante 3 minutos, com a liga Ti15Cu25Ni (figura 19-a). A resistência ao corte máxima de 373 MPa foi obtida para a amostra processada a 970 °C, durante 10 minutos, com a liga Ti15Cu25Ni. As ligações consistem maioritariamente em fases ricas em Ti(α) e Ti₂Ni, e não há fase interfacial entre a liga de brasagem, os materiais de base α₂-Ti₃Al e Ti6Al4V. A existência do composto intermetálico Ti₂Ni é prejudicial à resistência da ligação ao corte. Do mesmo modo, como apresentado no estudo de Shiue *et al.* [7], a quantidade de Ti₂Ni diminui com o aumento da temperatura ou do tempo de estágio, devido à difusão do níquel da liga de brasagem para o material de base Ti6Al4V, durante o aquecimento. A resistência ao corte da ligação livre de Ti₂Ni (figuras 19-c e 19-d) em bloco é comparável à da liga α₂-Ti₃Al e, portanto, é possível obter ligação com excelentes propriedades mecânicas.

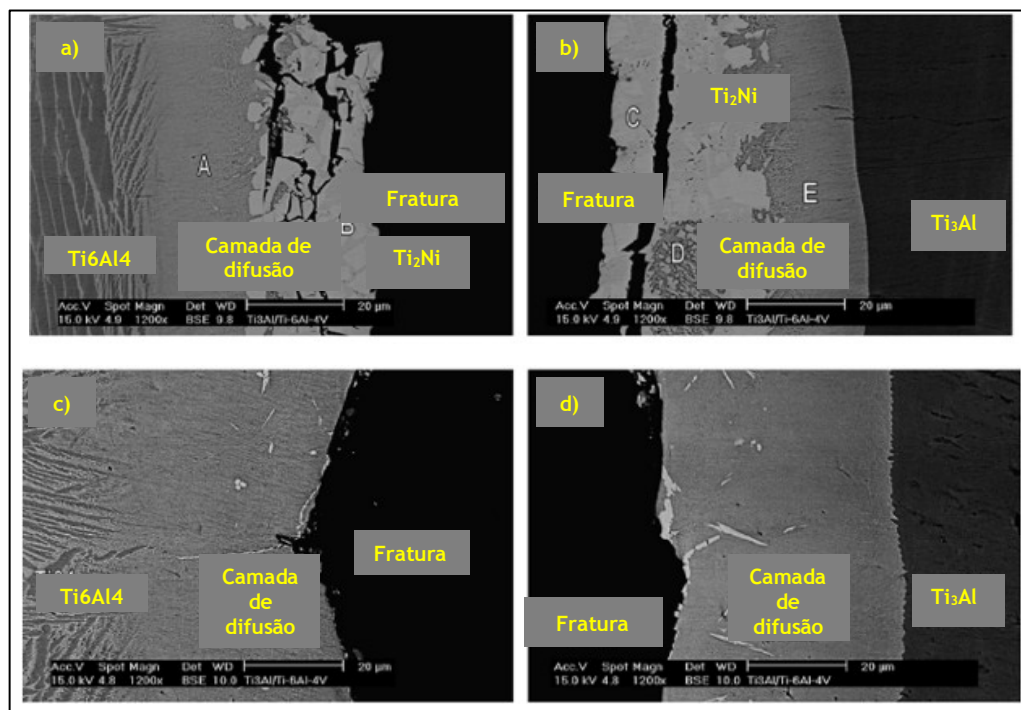


Figura 19 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional Ti6Al4V/ Ti-15Cu-25Ni /TiAl processadas. Imagem 19-a e 19-b: temperatura de 930 °C, durante 3 minutos; 19-c e 19-d: temperatura de 970 °C, durante 10 minutos. Adaptado de [48].

Noutro estudo, Sousa *et al.* [60] processaram ligação similar entre os compósitos Ti-B₄C, pelo processo de brasagem convencional, mediante a utilização da liga de brasagem Ti-15Cu-15Ni (% ponderal), com temperatura de brasagem de 1000 °C e tempo de estágio de 30 minutos. Os resultados apresentados pelos autores mostraram que essa ligação produziu uma interface de brasagem homogênea, aparentemente livre de poros ou fissuras. Para os materiais de base, não houve alterações na microestrutura ou na composição química do compósito. A interface apresentou duas camadas distintas, identificadas por A e B (figura 20-a): a camada A é a zona central da interface; a camada B (zona de difusão em Ti-B₄C) é caracterizada por apresentar microestrutura semelhante à do compósito, mas possui composição química global diferente que resultou da difusão dos elementos da liga de brasagem. É expectável que a dissolução do compósito Ti-B₄C para a interface e a difusão de cobre e níquel para o compósito tenham induzido a precipitação de fases ricas em titânio, principalmente Ti(β), mas também de Ti₂Cu, como é observado na zona central da interface. O constituinte lamelar observado na camada A (figura 20-c) resultou da transformação, durante o arrefecimento, de Ti(β) na mistura de Ti(α) e Ti₂(Cu,Ni). As partículas de reforço B₄C observadas na periferia da camada A indicam que essa zona específica da camada A, da mesma forma que a camada B, não foi dissolvida pela brasagem e manteve-se intacta (figura 20-b). Assim, não houve reação do reforço com a camada A e ela foi cercada por um constituinte lamelar, enquanto na camada B as partículas de reforço foram dispersas em uma matriz enriquecida com cobre e níquel.

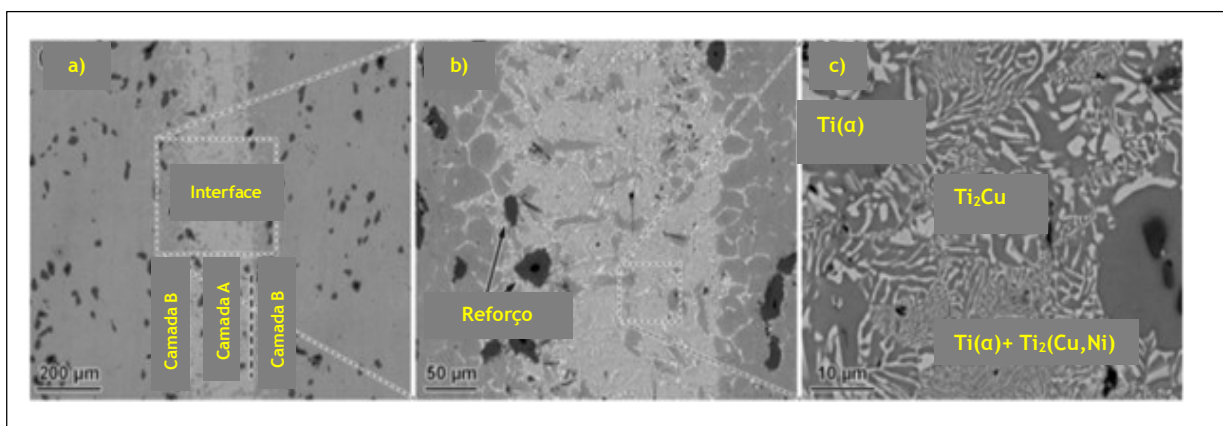


Figura 20 – Imagens de MEV das ligações por brasagem Ti-B₄C/Ti-15Cu-15Ni /Ti-B₄C processada a 1000 °C, durante 30 minutos. Imagem 20-a, interface; 20-b ampliação da interface; 20-c, constituintes associado ao compósito Ti-B₄C. Adaptado de [60].

Atente-se que serão apresentados estudos da literatura que avaliam o potencial de utilização da liga de brasagem Ti/Ag-Cu, produzida por pulverização catódica, no desenvolvimento de ligações que envolvem a liga Ti6Al4V, principal objetivo deste trabalho.

No intuito de comparar a utilização de diferentes ligas de brasagem, Gomes [57] processou ligações similares da liga Ti6Al4V mediante a utilização de três ligas de brasagem convencionais: Cusil (72Ag-28Cu, % ponderal) a 820 °C, TiCuNi (Ti-15Cu-15Ni, % ponderal) e TiNi67 (Ti-33Ni, % ponderal) a 1000 °C e 1080 °C. Além das ligas de brasagem comerciais, utilizou também a liga Ti/Ag-Cu com temperaturas de 900 °C e 950 °C, com um tempo de estágio de 30 minutos. Nas ligações processadas com as ligas TiCuNi e TiNi67 observou-se alteração significativa da microestrutura dos materiais de base (figuras 21-a e 21-b), com a formação da estrutura de *Widmanstätten*. Nas ligações que envolveram a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C e 950 °C, não foram observadas alterações significativas na microestrutura ou composição química dos materiais de base (figuras 22-a) e 22-b). Para ambas as amostras, processadas a 900 °C e 950 °C, observou-se a formação de fases intermetálicas do tipo Ti-Ag na zona central da interface, o que permitiu processar ligações com supressão de (Ag) no centro da interface.

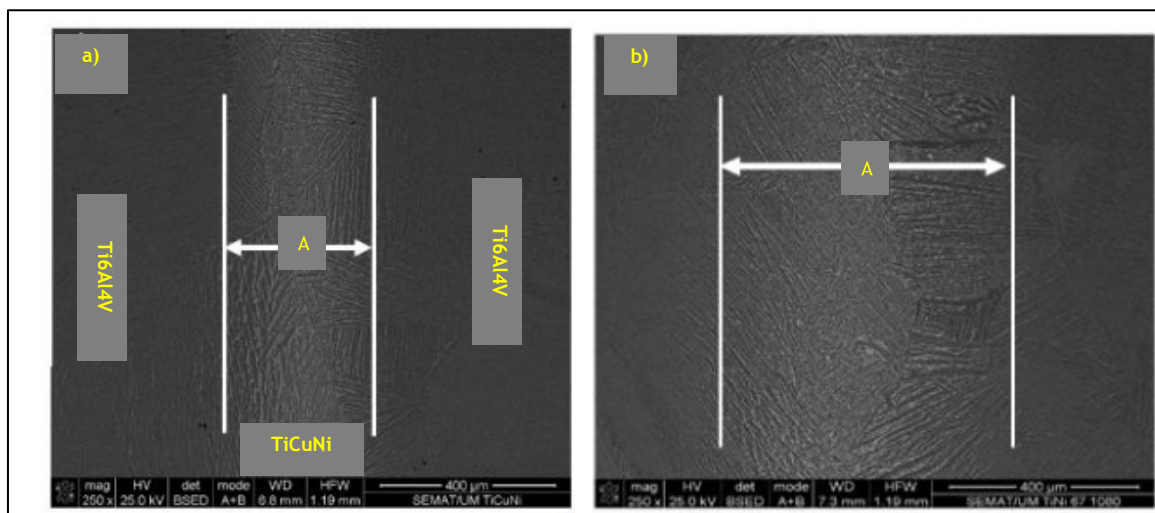


Figura 21 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional (Ti6Al4V). Imagem 21-a, Ti6Al4V/TiCuNi/Ti6Al4V processada à temperatura de 1000 °C, durante 30 minutos; 21-b, Ti6Al4V/TiNi67/Ti6Al4V processada à temperatura de 1080 °C, durante 30 minutos. Adaptado de [57].

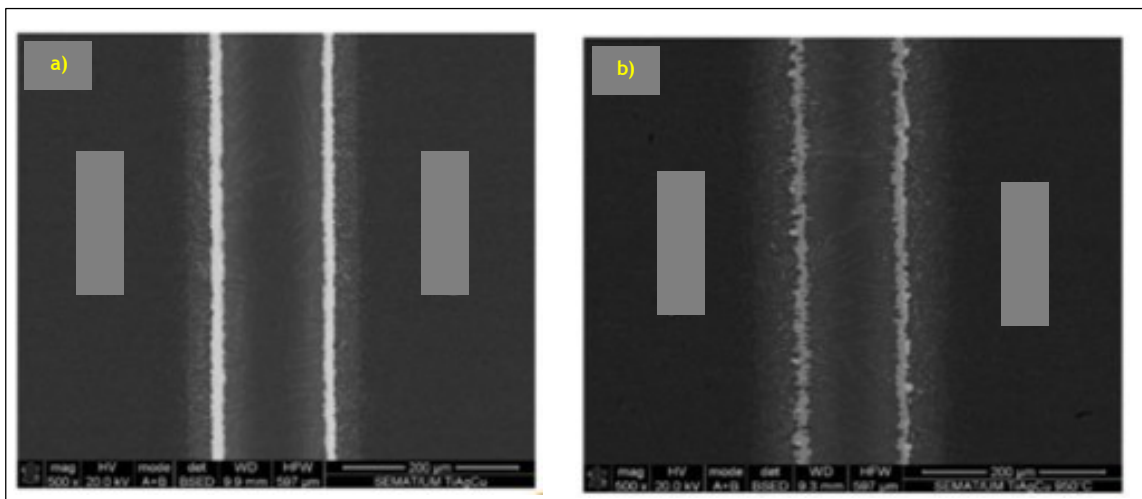


Figura 22 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional Ti6Al4V/Ti/Ag-Cu/Ti6Al4V. Processadas durante 30 minutos, à temperatura de: imagem 22-a, 900 °C; 22-b 950 °C. Adaptado de [57].

Adicionalmente, Simões *et al.* [58] também processaram ligações similares entre Ti-45Al-5Nb (% atômica), pelo processo de brasagem por difusão, mediante a utilização da liga de brasagem Ti/Ag-Cu. As ligações foram efetuadas para as temperaturas 900, 950 e 980 °C com tempo de estágio de 30 minutos, em vácuo (10^{-2} Pa). Esses resultados indicam que as interfaces processadas a 950 e 980 °C, do ponto de vista químico e microestrutural são muito semelhantes, mas a interface processada a 980 °C permitiu a eliminação dos poros como observado na camada B (figura 23-c) e d)). A microestrutura em multicamadas desenvolvida na interface consiste na camada C central composta por (Ti(α) e Ti₂(Ag, Cu)), delimitada pela fina camada B que consiste em (α_2 -Ti₃Al) e da camada de difusão A (γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al e uma quantidade mínima de (Ag)), adjacente à liga de TiAl.

Por conseguinte, este trabalho mostrou a possibilidade de evitar a formação extensiva de zonas macias de (Ag) ou partículas de Ti₂(Cu, Ni) frágeis e grosseiras, ao contrário do que foi relatado em ligações processadas com ligas à base de prata ou de titânio, respetivamente [7,55,59,60]. Portanto, observa-se que não há necessidade de tratamentos térmicos após o processamento por brasagem para estas ligações.

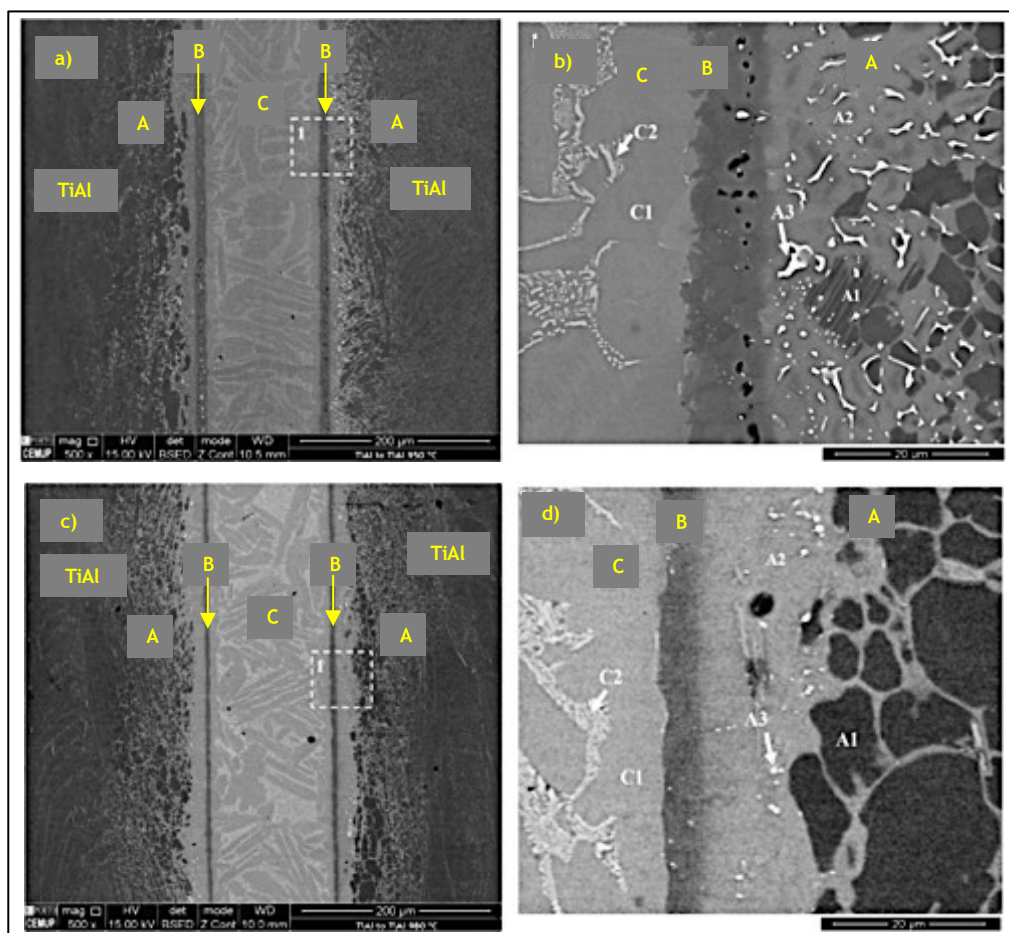


Figura 23 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional TiAl/Ti/Ag-Cu/TiAl. Processadas a: imagem 23-a, 950 °C e 23-b, ampliação da interface da zona marcada a branco em 23-a; 23-c, 980 °C e 23-d, ampliação da interface da zona marcada a branco em 23-c, durante 30 minutos. Adaptado de [58].

Soares [66] também processou ligações com a liga Ti/Ag-Cu, entre os materiais de base Ti6Al4V e Ti-50Al-45Cr-5Nb (% atômica), pelo processo de brasagem por difusão. As ligações foram efetuadas às temperaturas de 900, 950 e 980 °C com um tempo de estágio de 30 minutos. Para ambas as interfaces, apresentaram-se três camadas distintas e será apresentada a ligação processada à temperatura de 980 °C. Esta interface apresentou três camadas distintas, identificadas por A, B e C (figura 24): a camada A é a zona de difusão em TiAl; a camada B, a zona central da interface; e a camada C é a zona de difusão em Ti6Al4V. Verificou-se que o processamento à temperatura de 980 °C foi o mais bem-sucedido, uma vez que os materiais de base estavam totalmente ligados, não apresentando fissuras ou poros (figura 24 a) e b)). A microestrutura em multicamadas desenvolvida na interface consiste na: camada de

difusão A composta por (γ -TiAl) adjacente à liga de TiAl; camada B central composta por (TiAg + Ti₂(Ag, Cu) (1) + Ti(α) + Ti₂Ag (2)); e a camada C composta por (Ti(α)(3) e Ti(α) + Ti₃Al (4)). Não se verificaram teores de prata e de cobre na camada central da interface B. Pode-se ressaltar que há diferença de morfologia nesta camada, que não é homogênea ao longo de toda a interface (figura 24 a)). Esta mudança de morfologia deve-se ao teor de prata mais elevado, depositado num dos lados da liga de brasagem que, que excedeu o limite de solubilidade no titânio, precipitando sob a forma de (TiAg + Ti₂(Ag, Cu), adjacente a TiAl. Efetivamente, também se evitou a formação extensiva de zonas macias de (Ag) na zona central da interface, sem a necessidade de tratamentos térmicos após o processamento.

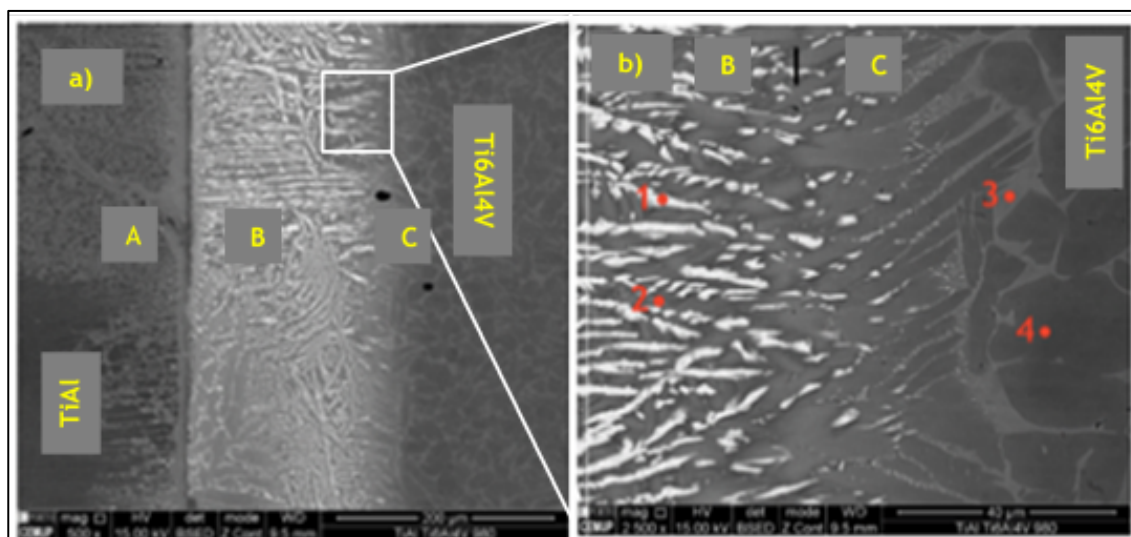


Figura 24 – Imagens de MEV das ligações por brasagem convencional Ti6Al4V/Ti/Ag-Cu/TiAl. Processada a 980 °C, durante 30 minutos: imagem 24-a, interface; 24-b, ampliação da interface com constituintes junto à liga Ti6Al4V. Adaptado de [66].

Observe-se que Simões *et al.* [61] processaram ligações entre os materiais de base γ -TiAl (Ti-45Al-5Nb % atômica) e Hastelloy (53Ni-18Cr-11Mo-6,6Fe-3,0Co-1,9TiW % atômica), pelo processo de brasagem convencional, com a liga Ti/Ag-Cu. As ligações foram efetuadas para as temperaturas de 900, 950 e 980 °C, com um tempo de estágio de 10 minutos. A interface apresentou seis camadas distintas, identificadas por A, B, C, D, E e F (figura 25): as camadas A, B e C (região 1) representam a zona de difusão em γ -TiAl; a camada D (região 2), a zona central da interface; e as camadas E e F (região 3), a zona de difusão em Hastelloy (figura 25). Os resultados mostraram que a ligação processada a 980 °C apresentou uma interface multicamada, que consiste principalmente em intermetálicos Ti-Al e Ti-Ni-Al próximos à liga γ -TiAl e

intermetálicos ricos em titânio, Ti-Ni e Cr-Mo e fases ricas em Ni-Mo na camada próxima a liga Hastelloy. Além disso, também não foi observada segregação da (Ag) ou das partículas intermetálicas grossas na zona central da interface. Portanto, a liga de brasagem desenvolvida também evita a necessidade de realizar tratamentos térmicos pós-brasagem, que visam eliminar a segregação extensa e prejudicial de fases macias ou de intermetálicos frágeis.

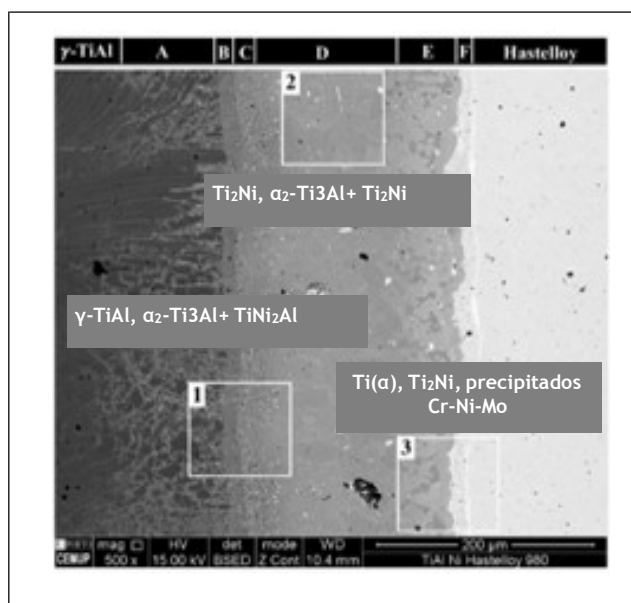


Figura 25 – Imagem de MEV das ligações por brasagem convencional γ -TiAl/Ti/Ag-Cu/Hastelloy. Processada a 980 °C, durante 30 minutos. Adaptado de [61].

Finalmente, resultados obtidos por Shi *et al.* [52], mostraram que o uso da liga de brasagem comercial Ag-21Cu-4,5Ti (% ponderal), com espessura de 100 μ m, para processar ligações da liga Ti6Al4V e o cerâmico ZrC-SiC, a temperaturas entre 790 e 870 °C com um tempo de estágio entre 1 e 15 minutos, origina ainda a formação de (Ag) adjacente à liga Ti6Al4V.

Deste modo, a liga de brasagem Ti/Ag-Cu, produzida por pulverização catódica, mostra ter excelente potencial de aplicação em ligações que envolvem Ti6Al4V porque permite tirar proveito das mesmas reações mencionadas na literatura, que promovem uma ligação bem-sucedida (brasagem com a liga comercial Ag-Cu), em temperaturas relativamente baixas, evitando a formação de extensa camada de (Ag) durante o processo, devido à maior camada central da folha de titânio e às finas camadas de prata e cobre.

Nas tabelas 3 e 4 encontra-se o resumo dos estudos da literatura apresentados com as condições de processamento obtidas para ligas de brasagem à base de prata e à base de titânio. Na tabela 4 observa-se ainda os valores de resistência ao corte para as ligas de brasagem à base de titânio.

Tabela 3 – Resumo dos estudos da literatura apresentados com as condições de processamento para ligas de brasagem à base de prata.

Materiais de base (% ponderal)	Liga de brasagem (% ponderal)	Variáveis de processamento	Referência
		Tbrasagem (°C) / testágio (min)	
Ti6Al4V/TZM (Mo-0,5Ti-0,08Zr-0,015C)	72Ag-28Cu	800/ 10	Chan <i>et al.</i> [53]
		800/ 30	
		850/ 10	
		850/ 30	
Ti6Al4V/Ti6Al4V	72Ag-28Cu	800/ 3	Du <i>et al.</i> [54]
		850/ 5	
		850/ 20	
Ti6Al4V/ZrO₂	72Ag-28Cu	820/ 10	Dai <i>et al.</i> [55]
		910/ 10	

Tabela 4 – Resumo dos estudos da literatura apresentados com as condições de processamento e as propriedades mecânicas obtidas para ligas de brasagem à base de titânio.

Materiais de base (% ponderal)	Liga de brasagem (% ponderal)	Variáveis de processamento	Resistência ao corte (MPa)	Referência
		Tbrasagem (°C)/ testágio (min)		
Ti6Al4V/γ-TiAl	Ti-33Ni	1000/30	55	Ferreira [56]
	Ti-15Cu-15Ni	1000/30	221	
Ti6Al4V/Ti50-50Al	Ti-15Cu-25Ni	970/5	189	Shiue <i>et al.</i> [7]
	Ti-15Cu-15Ni	970/20	280	
Ti6Al4V/Ti₃Al	Ti-15Cu-25Ni	930/3	304	Shiue <i>et al.</i> [47]
	Ti-15Cu-15Ni	970/10	373	
Ti-B₄C/Ti-B₄C	Ti-15Cu-15Ni	1000/30	-	Sousa <i>et al.</i> [60]
Ti-47Al-2Cr-2Nb/Inconel 718	Ag-27,25Cu-12,5In-12,5Ti	730/10	-	Guedes <i>et al.</i> [71]
	Ag-28,1Cu-0,75Ni	810/10	-	
	Ti-33Ni	1200/10	-	
Ti6Al4V/Ti6Al4V	72Ag-28Cu	820/30	-	Gomes [57]
	Ti-15Cu-15Ni	1000/30	-	
	Ti33Ni	1080/30	-	
	Ti/Ag-Cu	900/30	-	
	Ti/Ag-Cu	950/30	-	
Ti-45Al-5Nb/γ-TiAl	Ti/Ag-Cu	900/30	-	Simões <i>et al.</i> [58]
		950/30	-	
		980/30	-	
γ-TiAl/Hastelloy	Ti/Ag-Cu	950/10	-	Simões [61]
		980/10		
Ti6Al4V/γ-TiAl	Ti/Ag-Cu	900/30	-	Soares <i>et al.</i> [66]
		950/30	-	
		980/30	-	
		980/10	-	

A partir dos estudos analisados, é possível concluir que as ligações que envolvem Ti6Al4V, com ligas de brasagem à base de titânio (TiNi67, TiCuNi), requerem temperaturas de brasagem superiores (entre 930 e 1200 °C) relativamente às ligas de brasagem à base de prata (entre 800 e 910 °C), para produzir ligações sãs. Utilizar temperaturas de processamento superiores à temperatura β transus (≈ 985 °C) de Ti6Al4V induz a formação da morfologia de *Widmanstätten*, que no decorrer do ciclo térmico de brasagem torna a dureza da liga Ti6Al4V mais elevada que a interface, degradando a propriedade mecânica da ligação.

Embora as ligas de brasagem à base de prata permitam o processamento de ligações a temperaturas na ordem de 800 °C, impossibilitam o funcionamento das juntas a temperaturas superiores a 350/400 °C, em função da formação de (Ag) na zona central da interface, o que limita as propriedades mecânicas.

Os estudos da literatura que envolvem as ligas de brasagem com base no sistema Ti-Ag-Cu [63,64,67,68] mostram que a composição eutética da liga de brasagem permitiu a formação da fase líquida em torno de 780 °C, que reagiu com os materiais base e a folha de titânio, formando camadas de intermetálicos do tipo Ti-Cu que foram responsáveis por promover a ligação. A formação das camadas de Ti-Cu permitiu que a (Ag) se difundisse e se dissolvesse completamente nos materiais de base e na folha de titânio, o que suprimiu a formação de (Ag).

Neste contexto, estudos realizados pelo grupo de investigação da Universidade do Minho e Universidade do Porto [56,57,58,61,66] mostraram que ligações sãs foram obtidas recorrendo à liga de brasagem produzida mediante pulverização catódica por magnetron Ti/Ag-Cu, além de suprimir a fase (Ag). Porém, ainda há poucos estudos que abordam as propriedades mecânicas das ligações. Por isso, o presente estudo teve por objetivo avaliar o potencial de utilização da liga de brasagem Ti/Ag-Cu produzida mediante pulverização catódica, no processamento de novas ligações dissimilares que envolvem a liga Ti6Al4V. Além disso, foi investigada a influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas finais das interfaces.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, estão apresentados os procedimentos experimentais realizados no presente trabalho, incluindo os materiais de base, e técnicas de caracterização dos materiais, ligações processadas e caracterização mecânica das ligações, que serão explicados ao pormenor.

Inicialmente, para melhor compreender o modo pelo qual se estabelecem as ligações, foi processada uma ligação similar Ti6Al4V/Ti6Al4V para avaliar o potencial de utilização de ligas de brasagem produzidas mediante pulverização catódica por magnetron de prata e cobre sobre folha titânio.

De seguida, foi avaliado o potencial de utilização de ligas de brasagem produzidas mediante pulverização catódica por magnetron de prata e cobre sobre folha titânio, no processamento de ligações dissimilares constituídas pelos seguintes sistemas: 1) liga Ti6Al4V e CMT reforçado com partículas de B₄C; e 2) liga Ti6Al4V e superliga à base de níquel Hastelloy C-276. Nesta etapa, o potencial da liga de brasagem desenvolvida foi comparado ao das ligas de brasagem comerciais, uma à base de prata (Cusil) outras duas à base de titânio (TiNi67 e TiCuNi), e avaliado pela caracterização química e microestrutural das ligações. As caracterizações químicas e microestrutural dos materiais de base, bem como das ligações, foram efetuadas por Microscopia ótica (MO) (DM4000; Leica Microsystems, Wetzlar, Germany), Microscopia eletrónica de varrimento/ Espectroscopia de raios x por dispersão de energia (MEV/EDS) (FEI Quanta 400FEG/EDAX Genesis X4M) e Difração de elétrons retrodifundidos (Detector TSL-EDAX EBSD) (Ametek Inc., DevonBerwyn, PA, EUA).

Posteriormente, foram realizados ensaios de dureza Vickers e ensaios de resistência ao corte para avaliar as propriedades mecânicas finais das interfaces.

Na figura 26, encontra-se representado o fluxograma que mostra as etapas realizadas no presente trabalho.

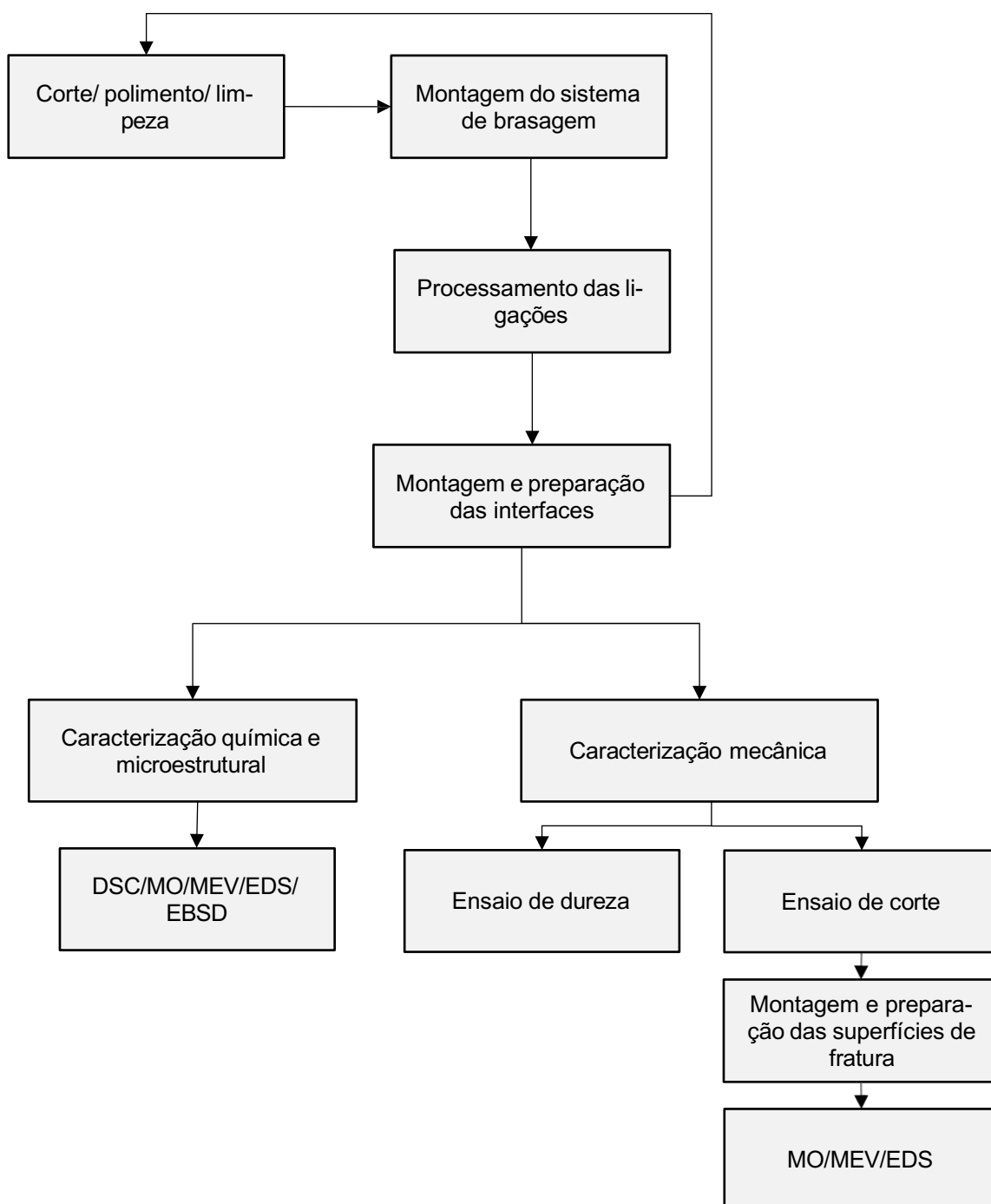


Figura 26 – Fluxograma das etapas experimentais realizadas.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Materiais de base

Neste estudo foram utilizados os seguintes materiais base para processar as ligações dissimilares: a liga Ti6Al4V (ASTM grade-5), a superliga à base de níquel Hastelloy – C276 (UNS N10276) e o compósito Ti-B₄C.

A liga Ti6Al4V (ASTM grade-5) e a superliga à base de níquel Hastelloy – C276 (UNS N10276) foram adquiridas da Goodfellow em hastes com diâmetros de 7 e 25 mm, respetivamente. As amostras foram cortadas nas dimensões representadas nas figura 27-a) e figura 27-b).

O compósito Ti-B₄C, feito de uma matriz de titânio, reforçado com partículas de B₄C (3% em volume) foi produzido no CMEMS – Centro de Sistemas Microeletromecânicos, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.

Inicialmente, os pós de titânio puro e B₄C foram misturados com um ligante de PVA (que consiste numa solução 2,5% em peso de PVA e 25 mL de água destilada). Foi utilizado um moinho de bolas planetário com esferas de alumina em argon. Esta mistura foi preparada durante quatro horas com uma velocidade de rotação de 130 rpm. Na etapa de prensagem recorreu-se a uma prensa uniaxial com aplicação de uma pressão de 350 MPa) durante dois minutos. De seguida, realizou-se a remoção do PVA num forno circular em argon. A velocidade de aquecimento foi 5 °C /min seguido de um estágio a 450 °C durante três horas. Na última etapa de sinterização, as amostras foram sujeitas a um ciclo térmico com velocidade de aquecimento de 5 °C /min com um estágio a 1100 °C por três horas num forno tubular em alto vácuo (10⁻⁵ mbar). As amostras foram produzidas em formato cilíndrico com dimensões de 12 mm de diâmetro e 3 mm de altura (figura 27-c).

As dimensões dos materiais de base estão representadas na figura 27.

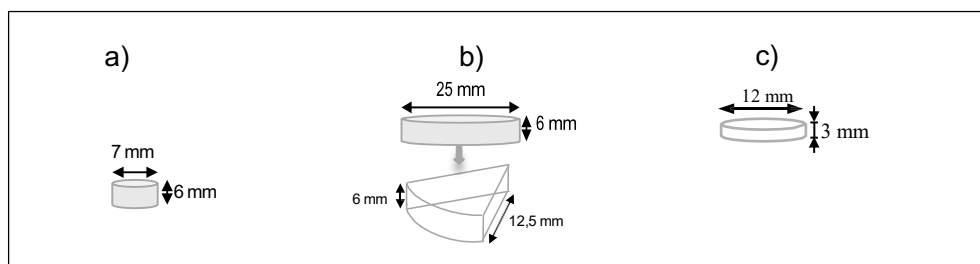


Figura 27 – Materiais de base e suas dimensões. Figura 27-a, liga Ti6Al4V; 27-b, superliga à base de níquel Hastelloy – C276; 27-c, compósito Ti-B₄C.

Para as análises, as amostras foram sujeitas a diferentes etapas de preparação metalográfica. A primeira etapa consistiu no polimento mecânico, que foi realizado com lixas de carboneto de silício de granulometria de 100 a 1000 *mesh*. Numa etapa posterior, as amostras foram polidas com pasta de diamante de 6 e 1 μm seguido de suspensão de sílica coloidal de 0,25 μm e ataque metalográfico para as ligas Ti6Al4V e superliga de níquel Hastelloy – C276. Para o ataque metalográfico da liga Ti6Al4V foi utilizado o reagente Kroll (2% HF, 6% HNO₃ e 92% de H₂O, em % volúmica). Para a superliga de níquel Hastelloy C-276 foi realizado um ataque eletrolítico com ácido oxálico a 6% durante trinta segundos, com uma corrente de 6 V. As técnicas de MEV em conjunto com EDS foram responsáveis por avaliar a microestrutura, a composição química dos materiais de base, bem como a natureza, distribuição e morfologia das fases presentes.

3.1.2 Ligas de brasagem

As diferentes ligas de brasagem comerciais utilizadas foram as seguintes: Ag-Cu (72Ag-28Cu, % ponderal), TiNi67 (67Ti-33Ni, % ponderal) e TiCuNi (70Ti-15Cu-15Ni, % ponderal). Também foi utilizada a liga de brasagem Ti/Ag-Cu produzida através da deposição de finas camadas de prata e cobre sobre uma folha de titânio.

Na tabela 5, apresentam-se as composições químicas das ligas de brasagem comerciais utilizadas e as suas respectivas temperaturas de *solidus* e *liquidus*.

Tabela 5 – Composição química e temperaturas de *liquidus* e de *solidus* das ligas de brasagem comerciais.

Designação	Composição química (% ponderal)	Temperatura (°C)	
		<i>liquidus</i>	<i>Solidus</i>
TiCuNi	70Ti-15Cu-15Ni	960	910
TiNi67	67Ti-33Ni	980	942
Ag-Cu	72Ag-28Cu	780	780

As caracterizações químicas e microestrutural das ligas de brasagem foram efetuadas por MO (DM4000; Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) e MEV/EDS (FEI Quanta 400FEG/EDAX Genesis X4M), e permitiram avaliar a composição química das ligas de brasagem, a microestrutura, a distribuição e a morfologia das fases presentes.

Importa referir que as diferentes ligas de brasagem utilizadas também foram avaliadas a partir de ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), com o objetivo de estudar apenas o comportamento da liga em função da temperatura.

Nos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento utilizou-se um equipamento que funciona desde a temperatura ambiente até aos 1600 °C (DSC (Setaram – labsys TG DTA/DSC)). Foram utilizados dois cadinhos de alumina, funcionando, um deles, como amostra de referência. As amostras, com uma massa de cerca de 2 mg, foram aquecidas até aos 1100 °C, com uma taxa de aquecimento/ arrefecimento de 5 °C/min, em árgon.

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Processamento das ligações

A primeira etapa de processamento das ligações consistiu na preparação e limpeza das superfícies dos materiais de base e das ligas de brasagem. A preparação metalográfica dos materiais de base foi realizada por polimento mecânico com lixas de carboneto de silício com granulometrias de 100 a 1000 *mesh*. De seguida, as amostras foram lavadas com água e sabão, limpas por ultrassons em acetona por cinco minutos e secas ao ar, para garantir a remoção de qualquer sujidade ou gordura nas superfícies. Foram então preparados os sistemas para processamento das ligações, que consistiram em conjuntos dos materiais de base 1 (Ti6Al4V) e 2 (Ti-B₄C ou superliga de níquel Hastelloy C-276), entre as quais se inseriu a liga de brasagem. Nesses conjuntos foram aplicadas pressões de contacto, com o intuito de promover o contacto entre as superfícies, durante o ciclo térmico.

Na figura 28 apresenta-se a configuração do sistema para o processamento das ligações.

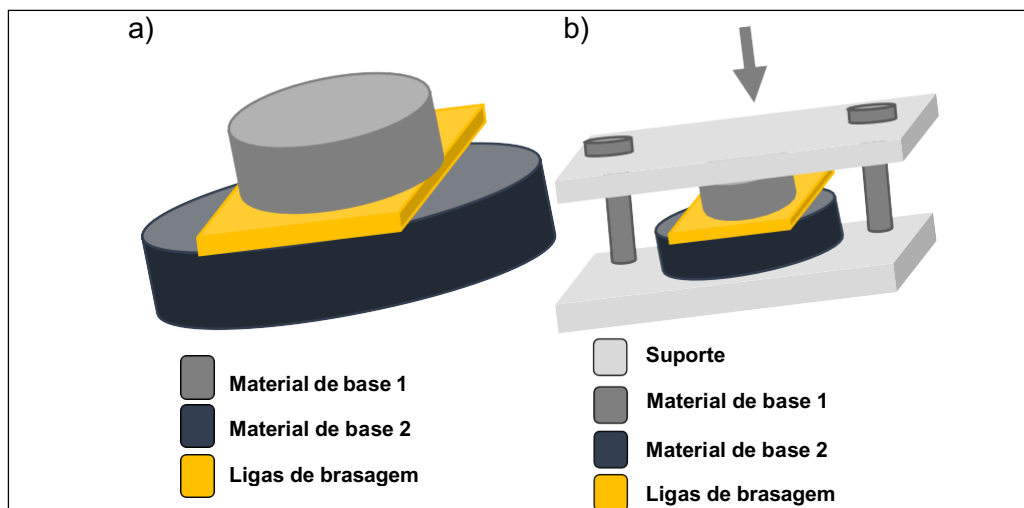


Figura 28 – Configurações: 28-a, materiais de base e ligas de brasagem para as ligações; 28-b, suporte utilizado para os sistemas de materiais no processamento.

As ligações por brasagem foram efetuadas com recurso a um sistema composto por um forno horizontal de câmara tubular (figura 29), cujo aquecimento é suportado por resistências elétricas. O processamento foi realizado em vácuo (superior a 10^{-5} mbar), suportado por uma bomba de vácuo rotativa e outra bomba turbo-molecular. A faixa de temperatura de estágio (T_{BRASAGEM}) selecionada foi alterada adequadamente em função da liga de brasagem utilizada em cada ensaio, para um tempo de estágio trinta minutos. A velocidade de aquecimento foi fixada em $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. No entanto, o arrefecimento foi realizado a velocidade inferior, devido à inércia térmica do forno.



Figura 29 – Imagem do forno.

A microestrutura e a composição química das interfaces, bem como a natureza, distribuição e morfologia dos produtos da reação são função, principalmente, da temperatura de brasagem e da composição química das ligas de brasagem. Essas características são, por sua vez, os principais fatores de controle relativos ao comportamento mecânico das interfaces. Diferentes condições de processamento indicadas na tabela 5, foram testadas para avaliar a influência das variáveis sobre as características e propriedades mecânicas das interfaces resultantes.

Tendo em conta os estudos da literatura [7,47,48,57,58,59,61,62,63,64,67,68], bem como os resultados da DSC, as ligações foram processadas com temperatura superior à temperatura de *liquidus* ($T_{\text{brasagem}} = T_{\text{liquidus}} + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$). A metodologia adotada foi análoga para o processamento de ambos os sistemas de materiais.

Na primeira etapa desta investigação foi preparada uma ligação similar para o sistema Ti6Al4V/Ti6Al4V utilizando a liga de brasagem Ti/Ag-Cu, com objetivo de compreender o mecanismo pelo qual é estabelecida a ligação, bem como as características químicas e macroestruturais da interface.

Na segunda etapa, foram processadas: as ligações para os sistemas Ti6Al4V/Ti-B₄C e Ti6Al4V/Hastelloy C-276, para a realização de estudo comparativo recorrendo às ligas brasagem comerciais, uma à base de Ag (72Ag-28Cu, % ponderal) e outras

duas à base de Ti (70Ti-15Cu-15Ni e 67Ti-33Ni, % ponderal); e as ligações mediante a liga de brasagem Ti/Ag-Cu, para os respectivos sistemas de materiais. Na tabela 6 encontram-se representados os diferentes sistemas utilizados, as respectivas ligas de brasagem e as temperaturas de processamento. Para o sistema Ti6Al4V/Hastelloy C-276 não foram realizadas ligações com as ligas à base de Ti (TiNi67 e TiCuNi) uma vez que o presente estudo centra-se em reduzir a temperatura de processamento e, as ligações para o sistema Ti6Al4V/Ti-B₄C mostraram que para as ligas comerciais, a temperatura mínima para que houvesse ligação são na ordem de 1010 °C.

Tabela 6 – Representação dos diferentes sistemas utilizados, respetivas ligas de brasagem e temperaturas de processamento.

Materiais de base	Ligas de brasagem	Temperatura de processamento (°C)
Ti6Al4V/Ti6Al4V	Ti/Ag-Cu	970
Ti6Al4V/Ti-B₄C	TiNi67	1030
	TiCuNi	1010
	Ag-Cu	830
	Ti/Ag-Cu	970
	Ag-Cu	830
Ti6Al4V/Hastelloy C-276	Ti/Ag-Cu	970

3.2.2 Caracterização química e microestrutural das interfaces

A análise microestrutural e química das interfaces produzidas sob as diferentes condições de processamento, testadas ao longo deste estudo, é mandatória para avaliar a influência das variáveis de processamento sobre as características e propriedades mecânicas das interfaces resultantes.

Em primeiro lugar, procedeu-se à montagem das amostras em resina epóxi de forma a permitir uma melhor observação da secção transversal da ligação. De seguida, fez-se a preparação metalográfica das amostras em polimento mecânico, como descrito na subsecção 3.1 [62].

As técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e espectrometria de dispersão de energia (EDS) permitiram avaliar a microestrutura, a composição química das interfaces, bem como a natureza, distribuição e morfologia dos produtos resultantes. Deve-se ressaltar que a análise química por EDS apresenta

limitações por ser semiquantitativa, não considerando, por isso, elementos em teores muito baixos na composição do diagrama de equilíbrio.

Outro fator importante é o volume de interação, uma vez que depende das composições químicas a serem analisadas, ou seja, a ordem de grandeza da espessura das camadas condiciona a composição química determinada, que pode ser das zonas adjacentes. Mesmo assim, revela-se uma técnica muito útil para, de forma indireta, identificar a natureza das fases formadas nas interfaces. Os diagramas de equilíbrio foram utilizados com a análise por MEV, pois constituem uma ferramenta valiosa para a previsão da natureza das fases formadas nas interfaces, se as condições de processamento forem relativamente próximas às de equilíbrio. Como as velocidades de aquecimento e arrefecimento utilizadas são muito baixas, conjuga-se a informação fornecida pelos diagramas de equilíbrio com os resultados das análises das interfaces, obtidos por MEV e EDS, para prever a natureza das fases que constituem as interfaces.

Em seguida, no intuito de obter informação cristalográfica das interfaces para a determinação das fases presentes, foram realizadas análises de difração de elétrons retrodifundidos (EBSD) com as análises de MEV e EDS.

A determinação do mecanismo de fratura foi realizada por MEV/EDS com a observação das superfícies e das interfaces de fratura. As análises de EDS das superfícies de fratura também ajudaram a identificar os produtos de reação formados nas interfaces. Note-se que esse conjunto de técnicas de caracterização foi essencial para obter uma melhor compreensão dos mecanismos de reação que controlam as ligações e os que são responsáveis pela fratura das ligações.

As análises de SEM, EDS e EBSD desta investigação foram realizadas no CEMUP num microscópio eletrónico de varrimento (FEI Quanta 400FEG / EDAX Genesis X4M), de alta resolução (Schottky) e um detector TSL-EDAX EBSD (Ametek Inc., Devon-Berwyn, PA, EUA), com microanálise por raios x e análise de padrões de difração de elétrons retrodifundidos. O diâmetro mínimo do feixe incidente é de 1,2 nm e foi utilizada uma tensão de 15 keV no decorrer dos testes.

As análises de EBSD foram realizadas a partir do software o TSL OIM Analysis 5.2 (Ametek Inc., Devon-Berwyn, PA, EUA) onde foram adquiridos mapas de figuras

polares inversas (IPF). Os mapas EBSD foram obtidos a uma tensão operacional de 15 keV e ao adquirir os dados brutos do EBSD, um pequeno tamanho de passo foi usado para obter informações altamente detalhadas. Após a aquisição, estes dados são submetidos a uma rotina de limpeza da dilatação, onde são determinados o ângulo de tolerância do grão e o tamanho mínimo do grão de 15° e 2 pontos, respectivamente, o que é essencial para evitar resultados duvidosos e, então, os dados são usados para elaborar as figuras polares inversas (IPFs) [75]. Essa técnica requer um acabamento superficial altamente polido, mas sem deformação, que foi obtido pelo polimento de sílica coloidal com peróxido de hidrogénio que foi adicionado à suspensão de sílica coloidal de 0,04 µm.

Para as ligações que recorrem a ligas de brasagem à base de titânio, a identificação das fases também foi realizada por padrões de Kikuchi por EBSD utilizaram-se base de dados disponíveis, especificamente a versão PDF2/2006 da base de dados ICDD.

3.2.3 Caracterização mecânica das interfaces

A caracterização mecânica das interfaces à temperatura ambiente foi avaliada por ensaios de dureza e ensaios de corte.

Os ensaios de dureza foram realizados no equipamento Duramin-1, Struers A/S (Ballerup, Dinamarca) e indentador de diamante Vickers (Wolpert/Instron), com tempo de permanência de 15 segundos. Para a análise do perfil de dureza das interfaces, foram selecionadas matrizes de indentação com um mínimo de 100 medições (matrizes de indentação com até 5 linhas e 27 colunas), permitindo, dessa forma, testar a interface e os dois materiais de base. A escala utilizada foi de HV0,01 e a medição iniciou-se a partir de um dos materiais de base e continuou com a distância de cerca de 10 µm a 20 µm entre os pontos até ao próximo material de base.

Os ensaios de corte foram efetuados à temperatura ambiente no equipamento LLOYD Instruments LR 30K, aplicando-se a taxa de deformação de 0,2 mm/min, cujo esquema se encontra na figura 30.

Posteriormente, o tipo de fratura ocorrida e as fases presentes foram analisadas por MEV/EDS, com a observação das superfícies e das interfaces de fratura, recorrendo-se, também, à utilização de lupa.

Nesse sentido, foram realizados ensaios mecânicos das ligações produzidas sob diferentes condições de processamento, com o objetivo de avaliar a influência das variáveis de brasagem testadas no comportamento mecânico das ligações.

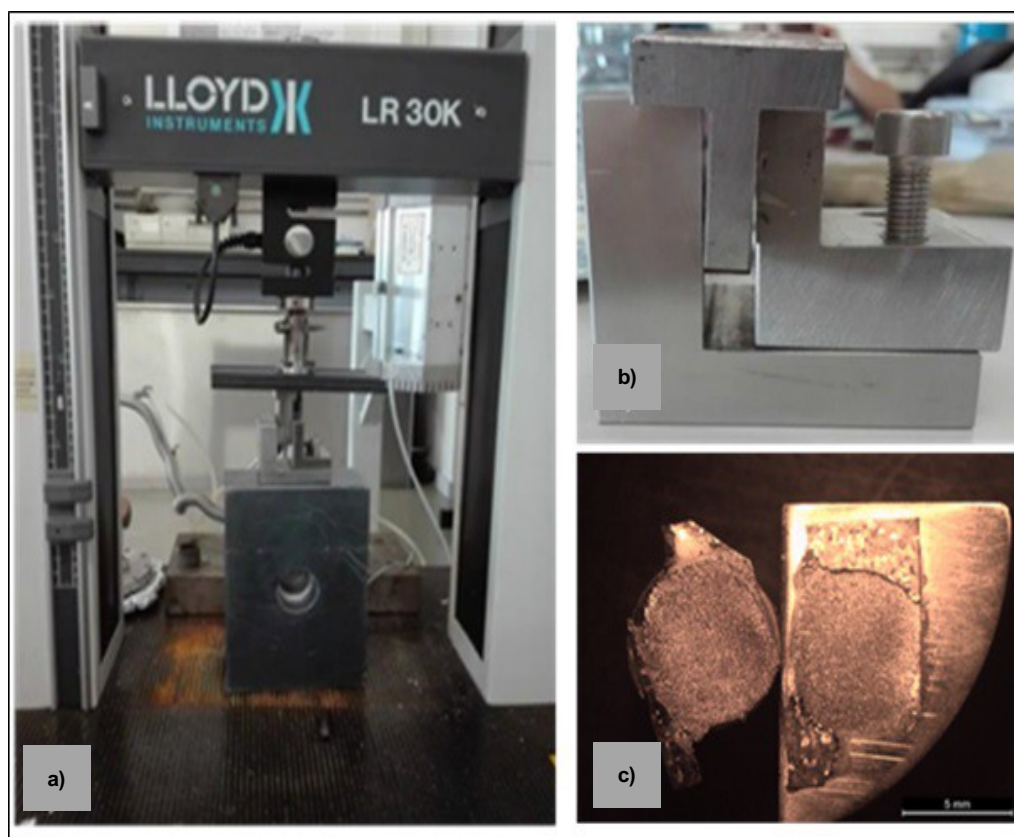


Figura 30 – Imagens dos ensaios de corte; 30-a, montagem do equipamento para teste. Figura 30-b, suporte para as amostras; 30-c, amostra fraturada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos, de forma a avaliar o potencial da liga de brasagem desenvolvida mediante a realização de estudo comparativo recorrendo a ligas de brasagem: no caso do sistema 1 (liga Ti6Al4V e Ti-B₄C) utilizaram-se ligas de brasagem comerciais, uma à base de Ag (Ag-Cu) e outras duas à base de Ti (TiCuNi e TiNi67) e, para o sistema 2 (liga Ti6Al4V e a superliga à base de níquel Hastelloy C-276), foram avaliadas ligações processadas com a liga comercial Ag-Cu e a liga produzida mediante pulverização catódica Ti (Ti/Ag-Cu). Inicialmente será apresentada a caracterização química e microestrutural dos materiais de base e das ligas de brasagem como recebidas; posteriormente, serão apresentados e discutidos os resultados referentes às ligações processadas. A partir deste item, a superliga à base de níquel Hastelloy C-276 será designada por Hastelloy e as ligas de brasagem produzidas mediante pulverização catódica por magnetron de Ag e Cu sobre folha Ti, Ti/Ag-Cu.

4.1 MATERIAIS DE BASE E LIGAS DE BRASAGEM

Inicialmente, realizou-se a caracterização química e microestrutural dos materiais de base e das ligas de brasagem como recebidas, utilizando as técnicas de MO, MEV e EDS. Além disso, foram realizadas medidas de macrodureza para os materiais de base.

4.1.1 Materiais de base

A imagem obtida por MO apresentada na figura 31-a mostra a microestrutura equiaxial da liga Ti6Al4V. As análises obtidas por EDS mostram que a liga Ti6Al4V é composta maioritariamente pelos elementos Ti e Al (80,2Ti-14,4Al-6,1V, at. %). Recorrendo à imagem de MEV (figura 31-b) em conjunto com a secção isotérmica do diagrama Ti-Al-V a 700 °C (figura 32), observa-se com maior detalhe a liga Ti6Al4V e, verifica-se que possui uma região mais clara de Ti(β) dispersa nas fronteiras de grão na matriz de Ti(α), identificada por uma região mais escura (figura 31-b).

A composição química dos materiais de base será mostrada numa tabela ao final desta secção, depois de explicar os materiais de base.

O valor de macrodureza média obtido foi de 346 ± 6 HV 30, que está de acordo com a dureza reportada para a liga [6].

A imagem obtida por MO (figura 33-a) mostra que a liga Hastelloy possui microestrutura equiaxial que consiste em duas regiões de cores distintas: uma região clara, que corresponde à matriz; e uma região escura que são as fronteiras do grão e algumas maclas distribuídas marcadas a amarelo. As análises de EDS mostram que essa liga apresenta uma composição química 59,1Ni-18,4Cr-11,2Mo-7,8Fe-3,2Co-2,1W, at. %. Recorrendo à imagem de MEV (figura 33-b) observa-se a liga Hastelloy com mais detalhe as fronteiras do grão e algumas maclas distribuídas. O valor de macrodureza média obtido foi de 206 ± 6 HV 30, o que está de acordo com a dureza esperada para a liga [63].

Os compósitos Ti-B₄C foram processados na Universidade do Minho, conforme demonstrado no item 3.1.1. e realizada caracterização química e microestrutural.

A figura 34 apresenta imagens do compósito, obtidas pelas técnicas de MO e MEV. Na imagem obtida por MO (figura 34-a) observa-se que pode ter ocorrido deslocamento das partículas do reforço do compósito durante o polimento. Na figura 34-b, obtida por MEV, observa-se, com mais detalhe, que em parte da interface, as partículas B₄C do composto podem não estar na matriz de titânio.

As imagens obtidas por MEV, comprovadas pelas análises de EDS, mostram que a microestrutura do compósito Ti-B₄C, do tipo C1, é constituída por três diferentes regiões caracterizadas por: uma região preta, denominada por zona Z1; uma região escura, denominada por zona Z2; e uma região mais clara, denominada por zona Z3 (figura 34-d) com região marcada em amarelo da figura 34-c.

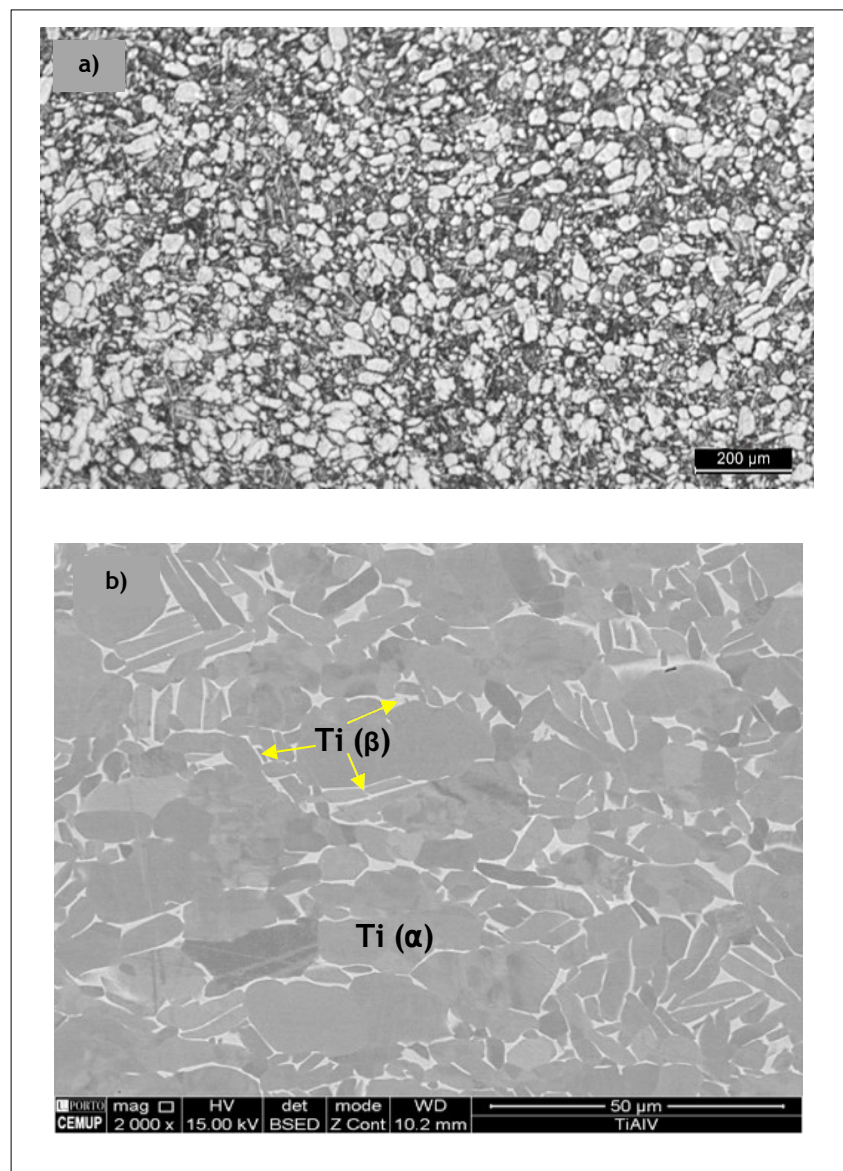


Figura 31 – Imagens da liga Ti6Al4V obtidas pelas seguintes técnicas. Figura 31-a, MO; 31-b, MEV; fases Ti(α) e Ti(β).

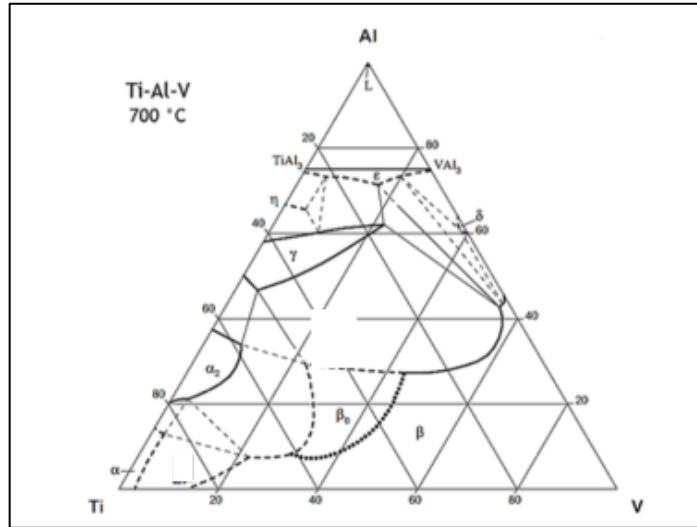


FIGURA 32 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atômica [50].

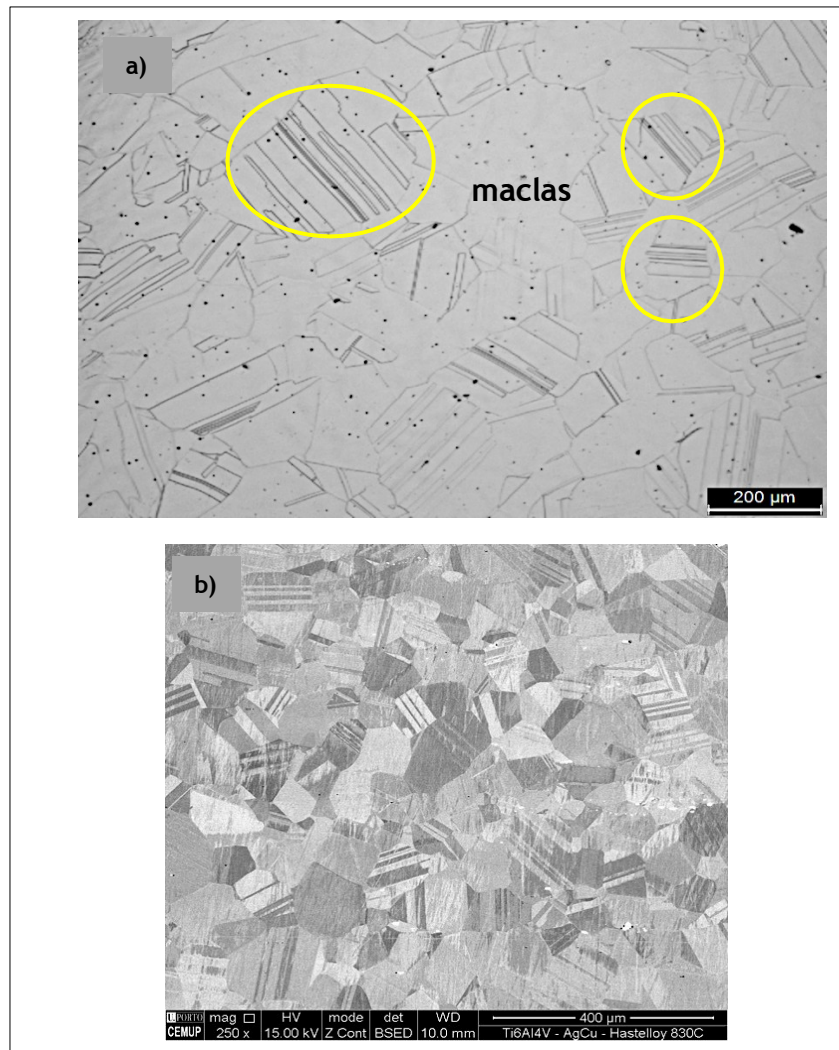


FIGURA 33 – Imagens da liga Hastelloy. Técnicas: 33-a, MO com regiões de maclas marcadas a amarelo; 33-b, MEV.

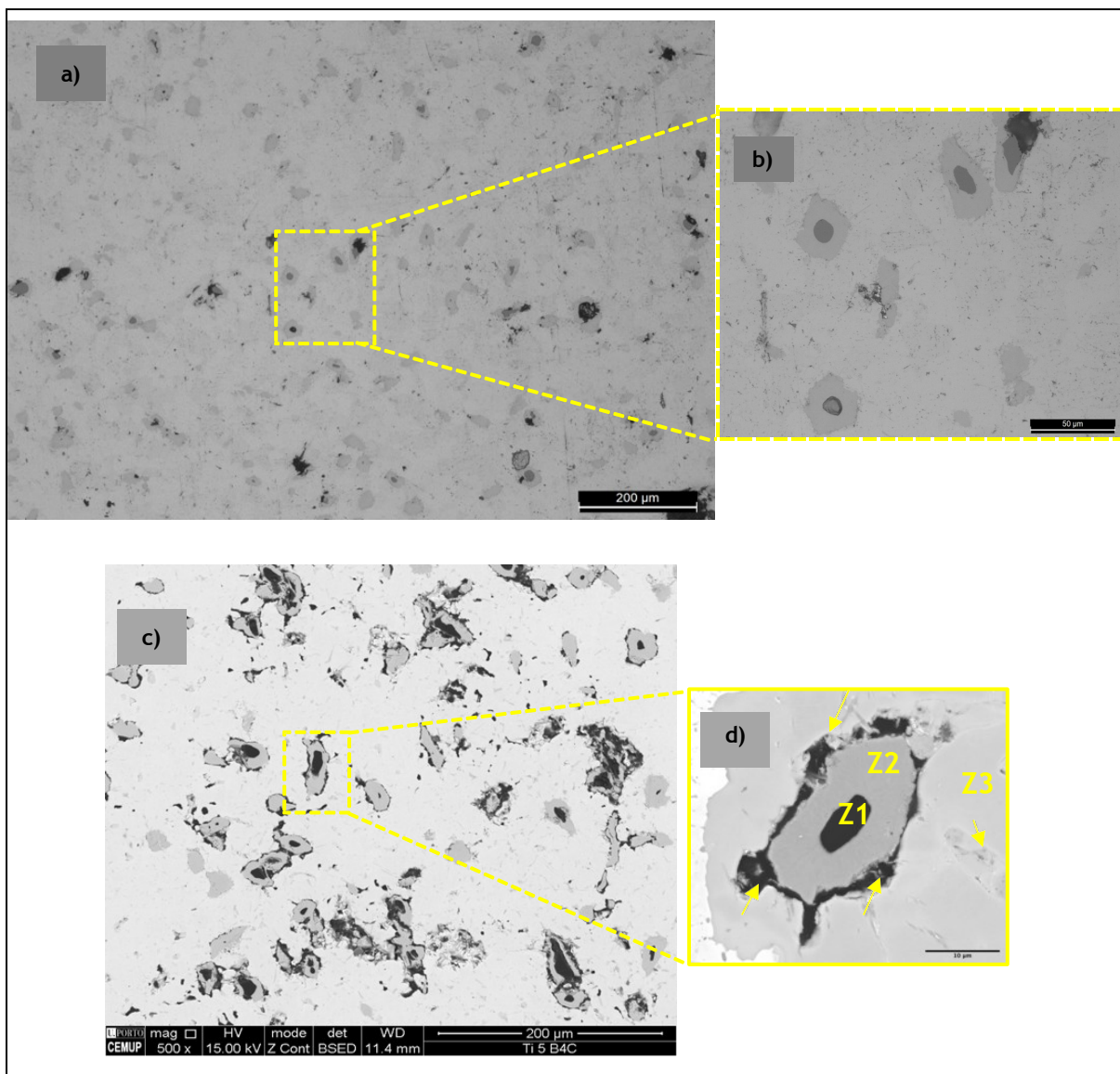


FIGURA 34 – Imagens do compósito Ti-B₄C, designado por C1. Técnicas: 34-a, MO; 34-b, ampliação da região marcada a amarelo em 34-a, 34-c, MEV; 34-d, ampliação da região marcada a amarelo em 34-c.

A partir do espectro EDS, apresentados na figura 35, verifica-se que: a zona Z1 é constituída pelos elementos B e C que correspondem ao reforço; a zona Z2 é constituída, maioritariamente, pelo elemento Ti, que deve consistir em Ti(α) representando a matriz; já na zona Z3 são identificados os elementos B e Ti, que correspondem a uma provável zona de reação com o reforço. Do mesmo modo, Toptan *et al.* [31] processaram um compósito Ti-B₄C com 24% de reforço em volume, e reportaram a presença das fases TiC e TiB na zona de reação. Para além de terem sido observados os mesmos elementos no espectro EDS, os autores também observaram a presença de Ti, B e C nos ensaios de Difração de raios X (DRX) e a presença destas fases

juntamente com os picos referentes ao reforço de B_4C e à matriz de Ti. É então expectável que os compósitos processados apresentem composição semelhante. De seguida, foram realizadas medidas de dureza Vickers (HV 30) para avaliar a propriedade mecânica do compósito Ti- B_4C . A macrodureza média obtida foi de 236 ± 19 HV 30, tal como a dureza do compósito encontrada por Sousa [64].

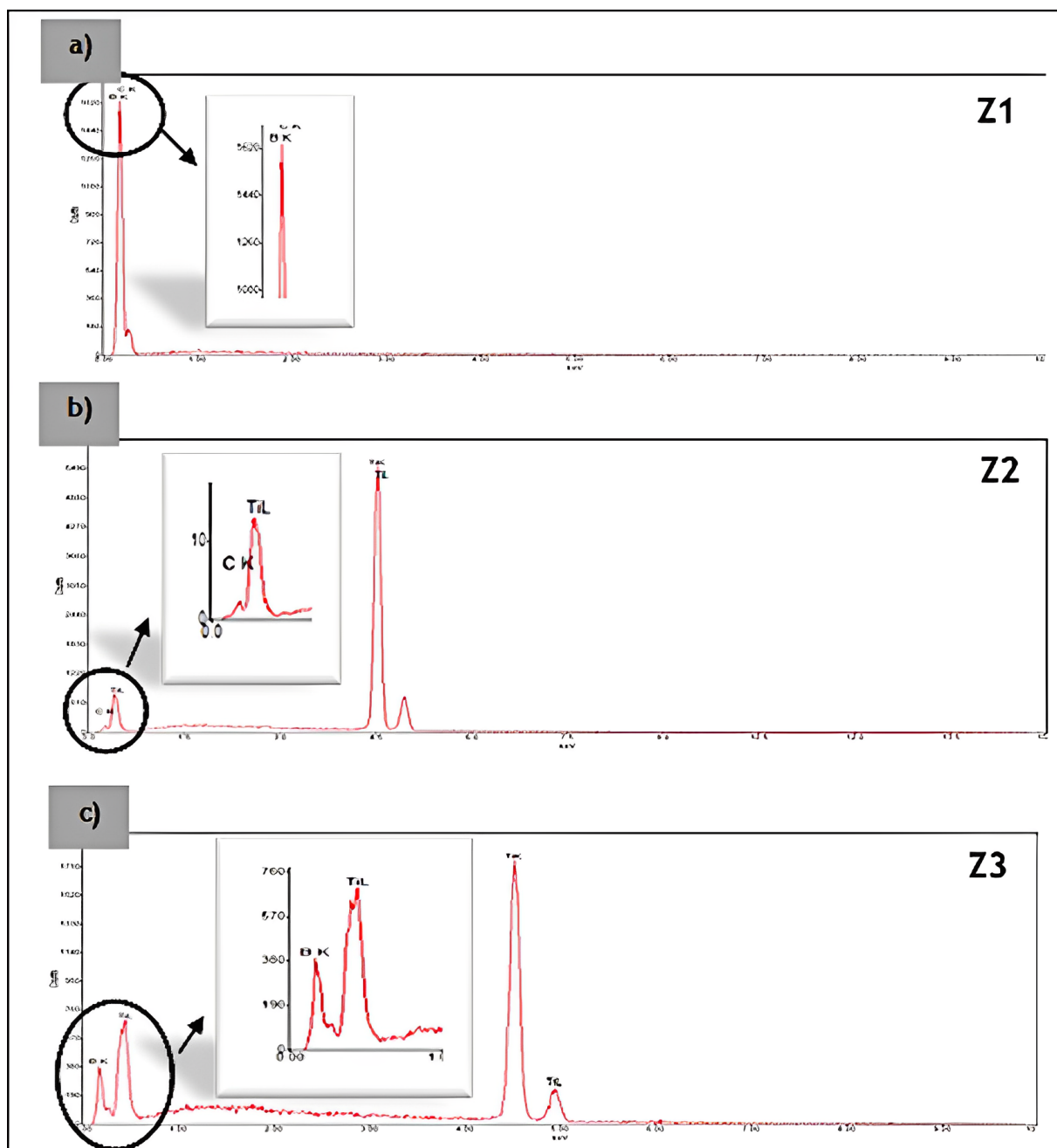


Figura 35 – Espectro EDS do compósito Ti- B_4C , designado por C1. Zonas: 35-a, reforço (Z1); 35-b, matriz (Z2); 35-c, zona de reação ao reforço (Z3) observadas na ampliação da região marcada a amarelo na figura 35-c.

As composições químicas dos materiais de base obtidas por análise de EDS estão resumidas na tabela 7.

Tabela 7 – Composição química (% atómica) obtida por EDS dos materiais utilizados: Ti6Al4V; Hastelloy C-276; e Ti-B₄C.

Designação	Teor dos elementos (% atómica)
Ti6Al4V	80,2Ti-14,4Al-6,1V
Hastelloy C-276	59,1Ni-18,4Cr-11,2Mo-7,8Fe-3,2Co-2,1W
Ti-B ₄ C	-

4.1.2 Ligas de brasagem comerciais

As ligas de brasagem comerciais utilizadas no presente trabalho foram: liga TiNi67, liga TiCuNi e a liga eutética Ag-Cu.

As ligas de brasagem foram avaliadas por ensaios de DSC com o objetivo de determinar a temperatura de formação da fase líquida e, consequentemente, as temperaturas de brasagem. Conjuntamente com imagens obtidas por MEV, foram definidas as espessuras que compõem as ligas de brasagem.

As imagens obtidas por MEV e as curvas de DSC para as ligas de brasagem comerciais estão apresentadas nas seguintes figuras: figura 36 a figura 44. As espessuras obtidas para as ligas de brasagem foram determinadas pelo *software ImageJ®* a partir das imagens de MEV.

Na figura 36 apresenta-se a imagem obtida por MEV da liga de brasagem comercial TiNi67, produzida por *cladding* e laminagem com espessura total de cerca de 50 µm. É composta por uma folha de níquel com 12 µm de espessura situada entre duas folhas de titânio (com 19 µm). A figura 37-a mostra a curva de DSC da liga de brasagem TiNi67. É composta por 71,2Ti-28,8Ni, % atómica, de acordo com resultados obtidos por EDS. Na figura 37-b, região ampliada em amarelo da figura 37-a, identificam-se dois picos exotérmicos a 828 °C e 865 °C, temperatura esta que não corrobora com a temperatura de *liquidus* de referência (980 °C) para liga a TiNi67. Recorrendo-se a secção do diagrama de equilíbrio Ti-Ni (figura 38), expectável que tenham ocorrido reações parciais da liga de brasagem, como $Ti(\beta) + L = Ti(\alpha) + Ti_2Ni$ (a cerca de 865 °C), onde para as temperaturas referidas, correspondem a composição local que pode estar ligeiramente deslocada e, então, elevar a temperatura de *liquidus* ou pelo facto de ser uma folha não ter tido o contacto ótimo ao cadinho. As

reações podem acontecer em diferentes temperaturas, pois não é garantido que toda a liga de brasagem se transforme totalmente em simultâneo.

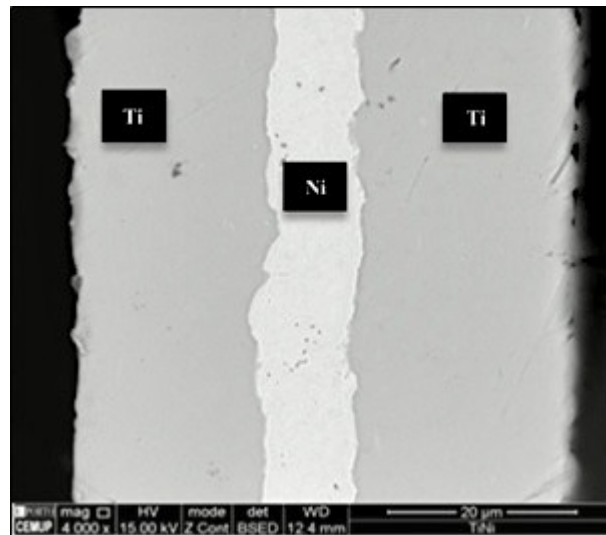


FIGURA 36 – Imagem obtida por MEV da liga de brasagem TiNi67.

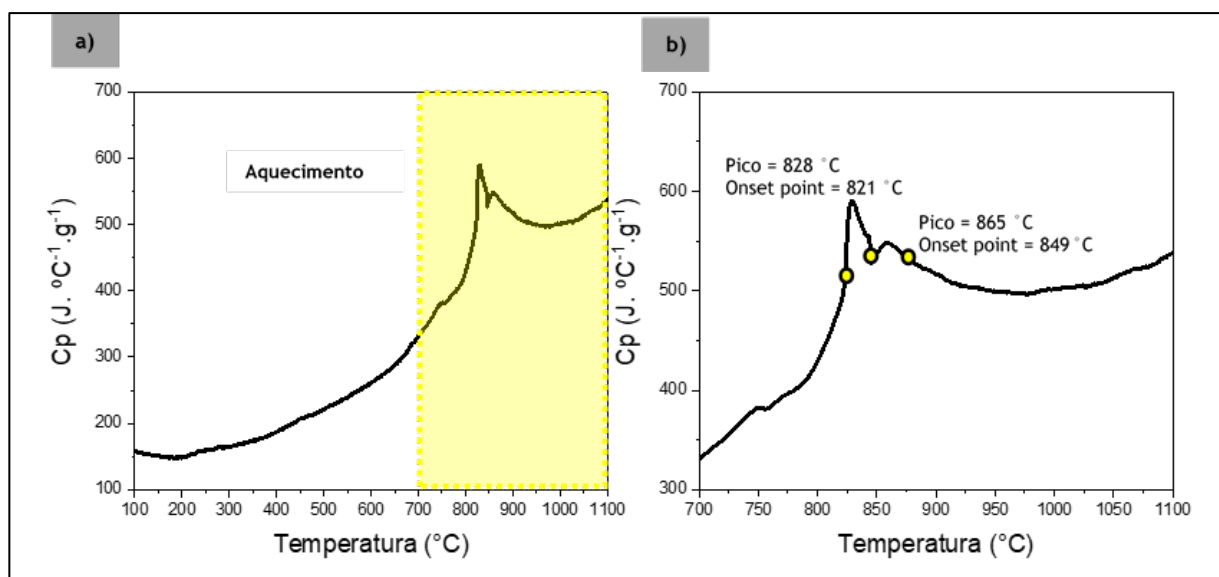


Figura 37 – Curvas de DSC obtida para a liga TiNi67 com taxa de aquecimento de 5°C/min. Figura 37-a, curva obtida na gama de temperaturas 0 °C-1100 °C; 37-b, região ampliada a amarelo da figura 37-a.

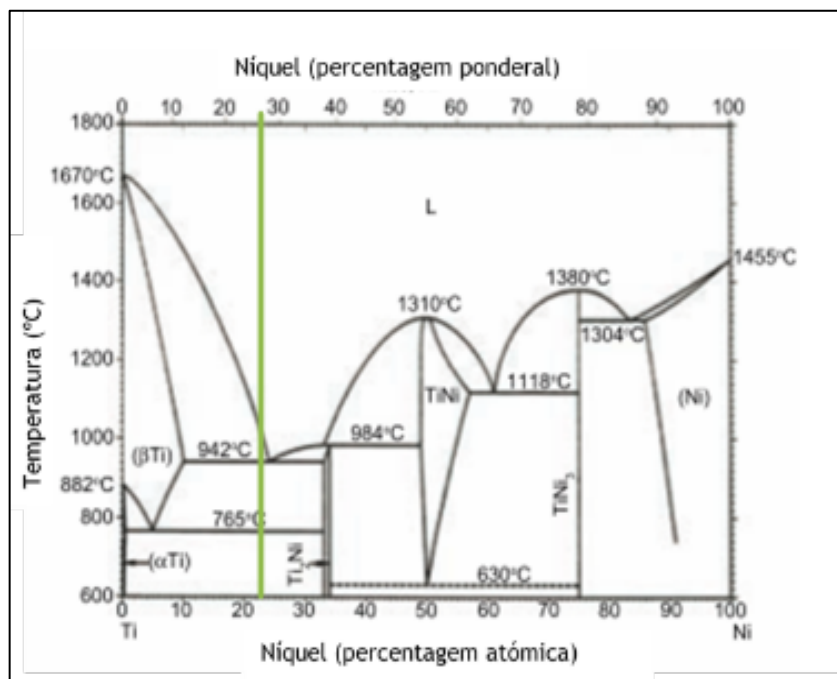


Figura 38 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ni[65].

Na figura 39 apresenta-se a imagem obtida por MEV da liga de brasagem TiCuNi produzida por *cladding* e laminagem com espessura total de cerca de 100 μm . É composta por uma folha de uma solução sólida de cobre e níquel (com 16 μm) situada entre duas folhas de titânio, com cerca de 37 μm de espessura. De acordo com resultados obtidos por EDS, verifica-se que a liga é composta por 74,8Ti-12,1Cu-13,1Ni, % atômica. A figura 40-a mostra a curva de DSC da liga de brasagem TiCuNi. Na figura 40-b, região ampliada em amarelo da figura 40-a, identificam-se dois picos exotérmicos a 860 e 968 $^{\circ}\text{C}$. A partir da análise das seções verticais do diagrama de equilíbrio TiCuNi (figura 41) e da seção isotérmica do diagrama Cu-Ni-Ti a 870 $^{\circ}\text{C}$ (figura 42), é possível verificar algumas das transformações sofridas pela liga, no estado sólido, durante o aquecimento até a formação do primeiro líquido (910 $^{\circ}\text{C}$) onde pode haver a seguinte sequência de fases formadas: $\text{TiCu} + \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti} (\beta) = \text{L}$, (910 $^{\circ}\text{C}$); $\text{TiCu} + (\text{TiNi}) = \text{L}$, (924 $^{\circ}\text{C}$); $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti}_2\text{Cu} = \text{L}$ (a cerca de 930 $^{\circ}\text{C}$).

Adicionalmente, estudos da literatura realizados por Guedes [45] mostram que, à medida que a temperatura aumenta, o gradiente de concentração existente entre as folhas de titânio e a de (Cu, Ni) diminui, devido à interdifusão de titânio, cobre e níquel na liga de brasagem, ao serem excedidos os limites de solubilidade entre o titânio, o cobre e o níquel, inicia-se a formação de diversos compostos intermetálicos que se

distribuem em camadas monofásicas, localizadas entre as folhas de titânio e a de (Cu, Ni). Assim, os resultados de DSC, observados nas figuras 40-a e 40-b demonstram que a liga de brasagem TiCuNi apresenta dois picos exotérmicos a 860 °C e 968 °C. Porém, não é possível identificar as transformações que correspondem a estes picos.

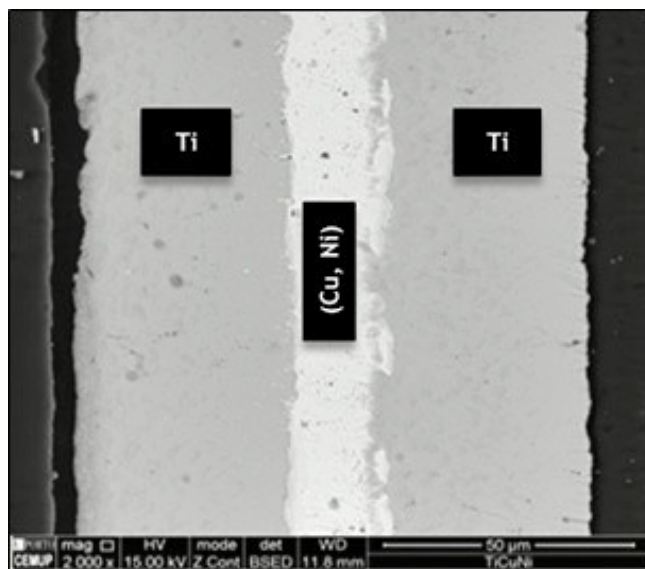


Figura 39 – Imagem obtida por MEV da liga de brasagem TiCuNi.

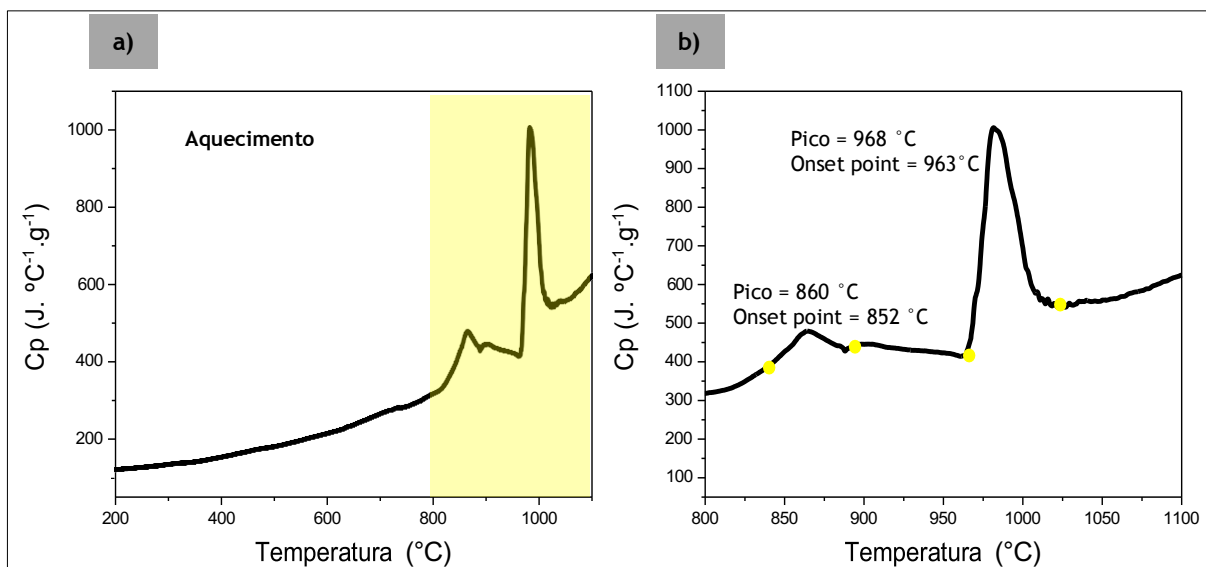


Figura 40 – Curvas de DSC obtida para a liga TiCuNi com taxa de aquecimento de 5°C/min. Figura 40-a, curva obtida na gama de temperaturas 0-1100 °C; 40-b, região ampliada a amarelo da figura 40-a.

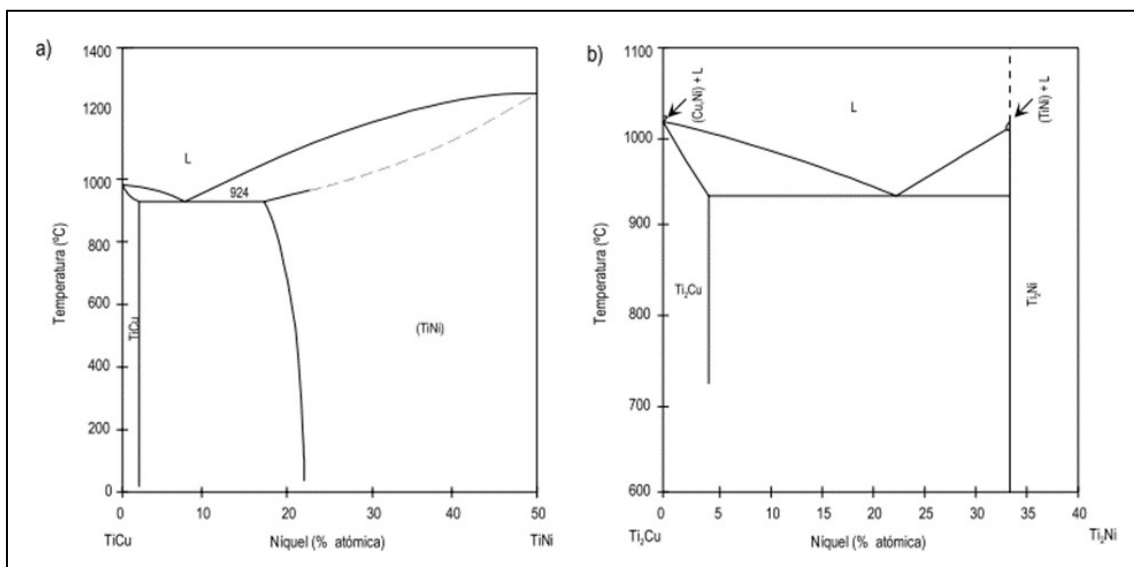


Figura 41 – Seções verticais extraídas do diagrama de equilíbrio TiCuNi [65].

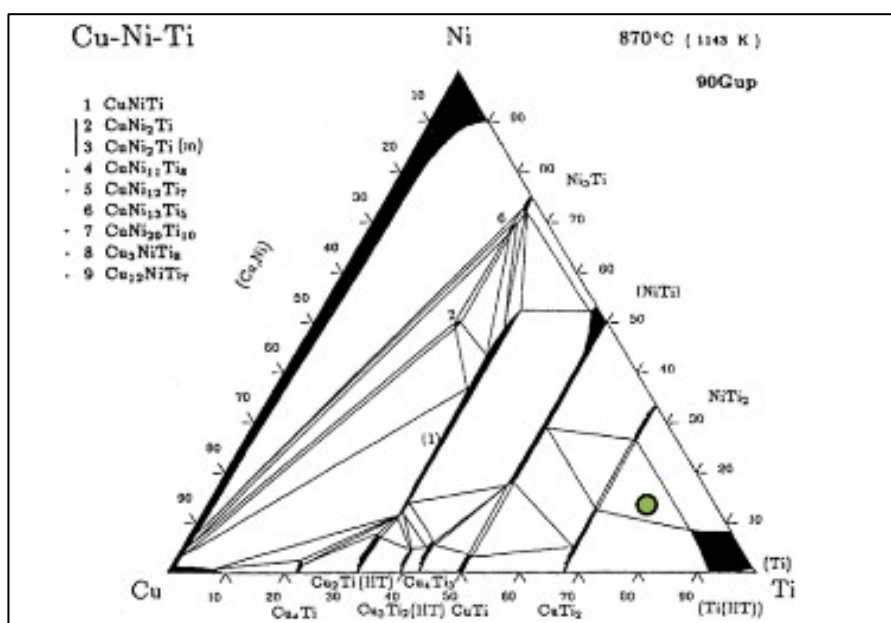


Figura 42. Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Cu-Ni-Ti a 870 °C, em % atômica[65].

Na figura 43, apresenta-se a imagem obtida por MEV da liga de brasagem eutética Ag-Cu produzida por *cladding* e laminagem com espessura total de cerca de 100 μm . A composição química global da liga é de 60,8Ag-39,2Cu, % atômica, de acordo com resultados obtidos por EDS. A figura 44 apresenta as curvas de DSC obtidas para a liga Ag-Cu, verificando-se que na figura 44-b, região ampliada em amarelo da figura 44-a, se identifica um pico endotérmico significativo à temperatura de 766 °C. Recorrendo ao diagrama de equilíbrio Cu-Ag (figura 45) é possível verificar,

no aquecimento, a formação do líquido a 779 °C, com reação eutética (1): (Ag) + (Cu) L (1).

Assim, o pico endotérmico significativo à temperatura de 766 °C está de acordo com a temperatura de *liquidus* de referência (780 °C) para a liga Ag-Cu. Atendendo a este resultado, a temperatura de brasagem selecionada para este estudo foi de cerca de 830 °C.

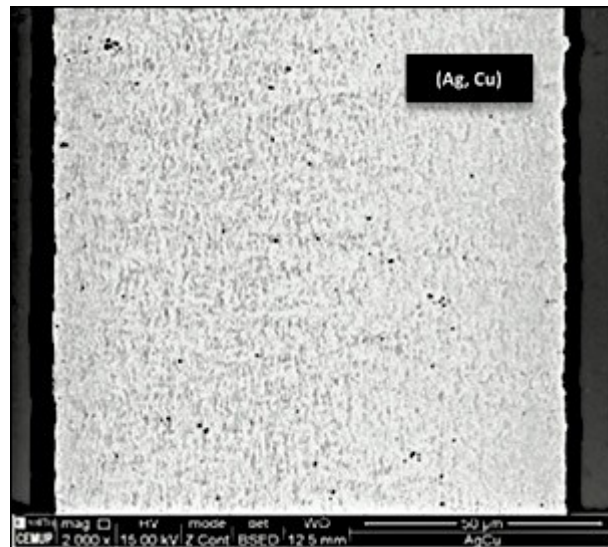


Figura 43 – Imagem obtida por MEV da liga de brasagem Ag-Cu.

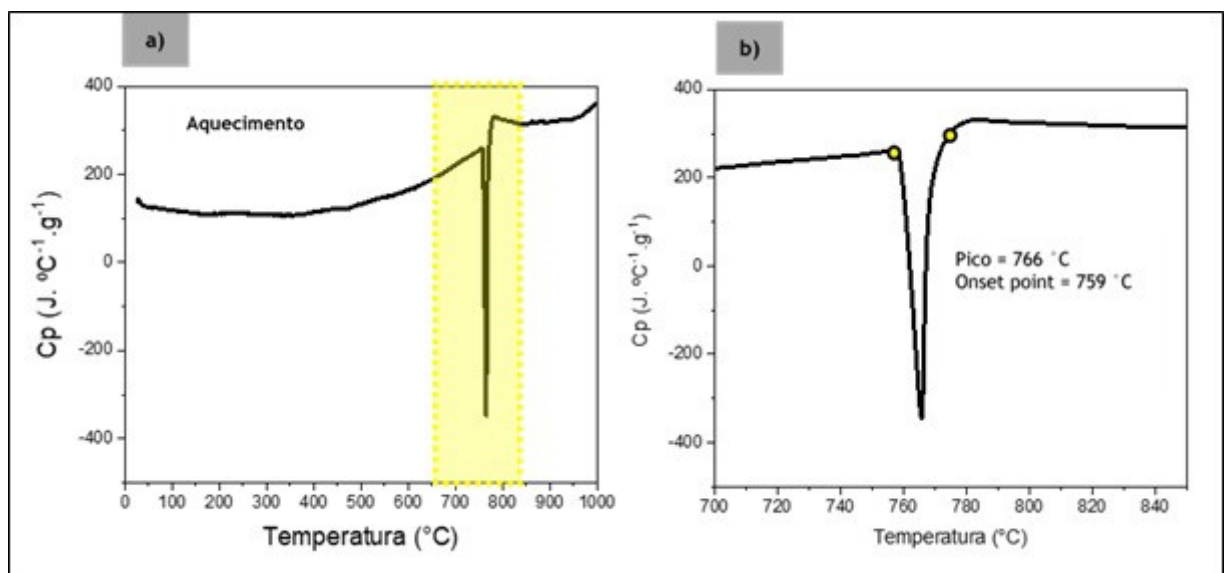


Figura 44 – Curvas de DSC obtida para a liga Ag-Cu com taxa de aquecimento de 5°C/min. Figura 44-a, curva obtida na gama de temperaturas 0 °C-1100 °C; 44-b região ampliada a amarelo da figura 44-a.

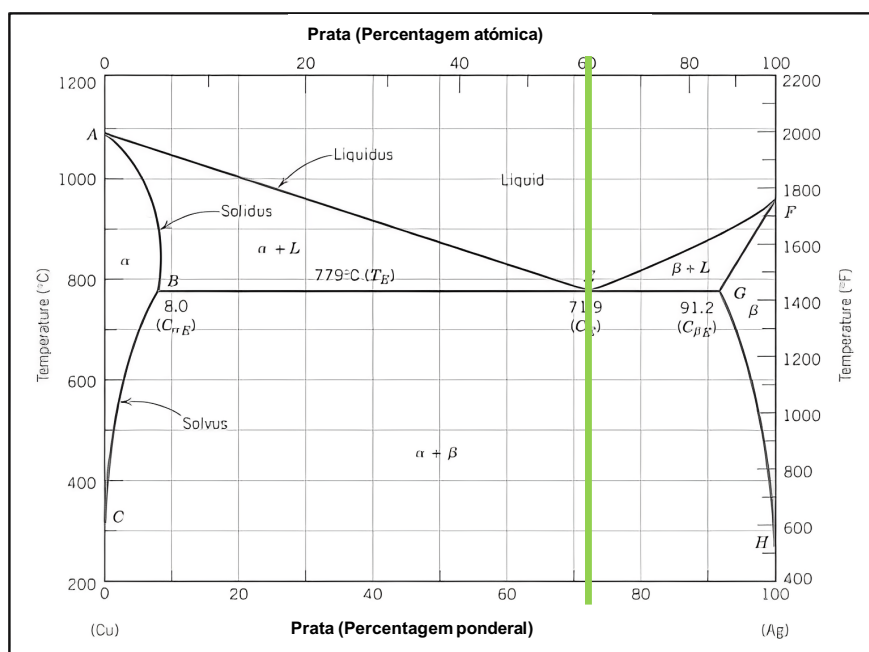


Figura 45 – Diagrama de equilíbrio Cu-Ag [65].

Na tabela 8, apresentam-se as composições químicas das ligas de brasagem comerciais determinadas por EDS, as temperaturas *solidus* e *liquidus* de referência [45] e as temperaturas *liquidus* obtidas por DSC.

Tabela 8 – Composição química (% atômica) obtida por EDS das ligas de brasagem comerciais utilizadas (TiNi67, TiCuNi e Ag-Cu), e temperaturas *solidus* e *liquidus*.

Designação	Teor dos elementos (% atômica)	Temperatura <i>solidus</i> (°C) referência	Temperatura <i>liquidus</i> (°C) referência	Temperatura <i>liquidus</i> (°C) obtida por DSC
TiNi67	71,2Ti-28,8Ni	942	980	Inconclusivo
TiCuNi	74,8Ti-12,1Cu-13,1Ni	910	960	968
Ag-Cu	60,8Ag-39,2Cu	780	780	766

4.1.3 Liga de brasagem produzida por pulverização catódica Ti/Ag-Cu

De seguida, é apresentada a liga de brasagem Ti (Ti/Ag-Cu) fornecida pela Universidade do Minho, uma vez que a motivação deste estudo incide no estudo do potencial desta liga produzida por pulverização catódica que permitirá evitar ou reduzir

a formação de (Ag) na interface, em virtude da reduzida espessura das camadas de Ag e de Cu depositadas, o que possibilita obter ligações com temperaturas de serviço superiores a 350 °C.

Note-se que a liga de brasagem foi fornecida pelo Departamento de Física da Universidade do Minho. As espessuras obtidas para as diferentes camadas da liga foram determinadas pelo *software ImageJ* a partir de imagens de MEV.

Na figura 46 apresenta-se a imagem obtida por MEV, da liga de brasagem produzida por PVD com espessura total de cerca de 172,80 μm . A partir da análise da figura 46-b, verifica-se que as camadas de Ag não estão uniformes ao longo da folha de Ti em ambos os lados, uma vez que possuem espessuras de $27,81 \pm 0,32$ e $9,78 \pm 0,43$ μm , respetivamente; sendo que a espessura das camadas Cu está compreendida entre $2,31 \pm 0,37$ e $2,34 \pm 0,98$ μm .

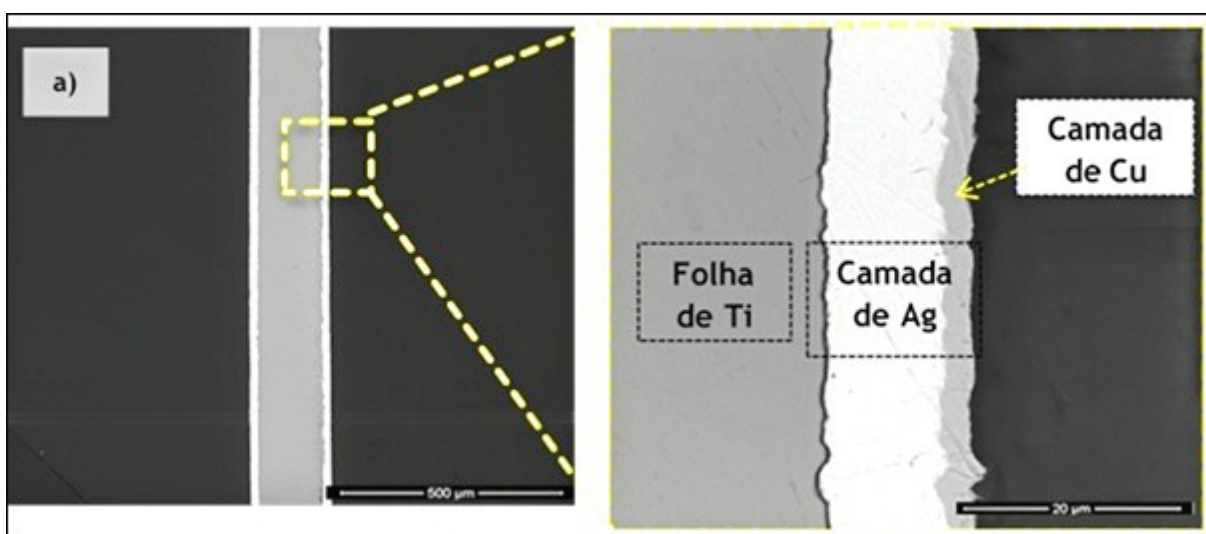


Figura 46 – Imagens obtidas por MEV da liga de brasagem Ti/Ag-Cu designada por L1. Imagem 46-a, secção transversal; 46-b, região ampliada a amarelo da figura 46-a.

A figura 47 apresenta curvas de DSC obtida para a liga Ti/Ag-Cu com taxa de aquecimento de 5 °C/min, verificando-se que na figura 47-b, região ampliada a amarelo da figura 47-a se identificam picos endotérmicos e exotérmicos a diferentes temperaturas. Esses picos, possivelmente, estão associados às reações parciais entre Ti, Ag e Cu da liga de brasagem, em função da taxa de aquecimento mais lenta e o facto da espessura das camadas de Cu e Ag não serem uniformes ao longo de toda a superfície da folha de Ti.

Por outro lado, encontram-se representadas na figura 47 curvas de DSC obtida para a liga Ti/Ag-Cu com taxa de aquecimento de 5 °C/min, verificando-se que na figura 47-b, região ampliada a amarelo da figura 47-a se identificam três picos exotérmicos nomeados por A, B e C que correspondem às temperaturas 831 °C, 914 °C e 922 °C. Já na figura 47-c, região ampliada a amarelo da figura 47-a se identificam dois picos endotérmicos nomeados por A1 e C1 que correspondem às temperaturas 851 °C e 949 °C. Nesse caso, as curvas de DSC apresentam picos complexos, onde não é possível separar os elementos Ag-Cu-Ti que reagem mutuamente no estado sólido. Além disso, pode haver inúmeras reações correspondendo aos picos B, C e C1 que ocorrem em temperaturas mais altas onde não é possível separá-las.

Na figura 48 encontra-se apresentada curvas de DSC obtida com taxa de arrefecimento de 5 °C/min, verificando-se que na figura 48-b, região ampliada a amarelo da figura 48-a, um pico exotérmico nomeado D que corresponde à temperatura 922 °C. Assim, a temperatura de brasagem selecionada para este estudo foi de cerca de 970 °C, com intervalo crescente de 50 °C.

Atente-se que para determinar as fases presentes nas diferentes camadas recorreu-se ao estudo de Soares [68] onde a liga de brasagem Ti/Ag-Cu foi caracterizada por MEV/EDS e DSC, com amostra submetida a temperatura de 0 até 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, numa atmosfera de argon, após simular tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Admitindo a baixa espessura das camadas a analisar, as análises EDS efetuadas possuem valores aproximados da composição (análise semiquantitativa) devido ao volume de iteração associado que é maior do que a camada analisada.

Por conseguinte, resultados mostram que as microestruturas obtidas por MEV (figura 49) e os resultados de EDS referentes as zonas indicadas (figura 49- a e 49-b), formam as seguintes fases: Ti(α), Ti₂(Ag,Cu) + TiCu, (Ag), (Ag) + Ti₂(Ag,Cu) + TiCu, Ti₂(Ag,Cu + (Ag) e Ti(α). A identificação das fases possíveis foi realizada tendo em conta a composição química e com recurso complementar aos diagramas de equilíbrio binários e ternários, Ti-Ag e Ag-Cu-Ti (figura 50). Cabe ressaltar que essas fases determinadas no estudo de Soares [68] podem ser as possíveis fases formadas na faixa de temperatura em que foi realizado o ensaio de DSC. As curvas de DSC são apenas auxílio para determinar o que é expectável obter para temperatura de *liquidus* pois,

essa temperatura foi selecionada também com base no próprio processo de união e em estudos da literatura já realizados com essa liga. Assim, as seguintes reações correspondem aos picos observados: $L = (Ag) + (Cu)$ (831 °C) – pico A; $L = Ti_2Cu + Ti_3Cu_4$ (914 °C) – pico B; $L = TiCu + Ti_2Cu$ (922 °C) – pico C; $Ti(\beta) = Ti(\alpha) + Ti_2Ag$ (851 °C) – pico A1 e $Ti(\beta) = L + Ti(\alpha)$ (949 °C) – pico C1.

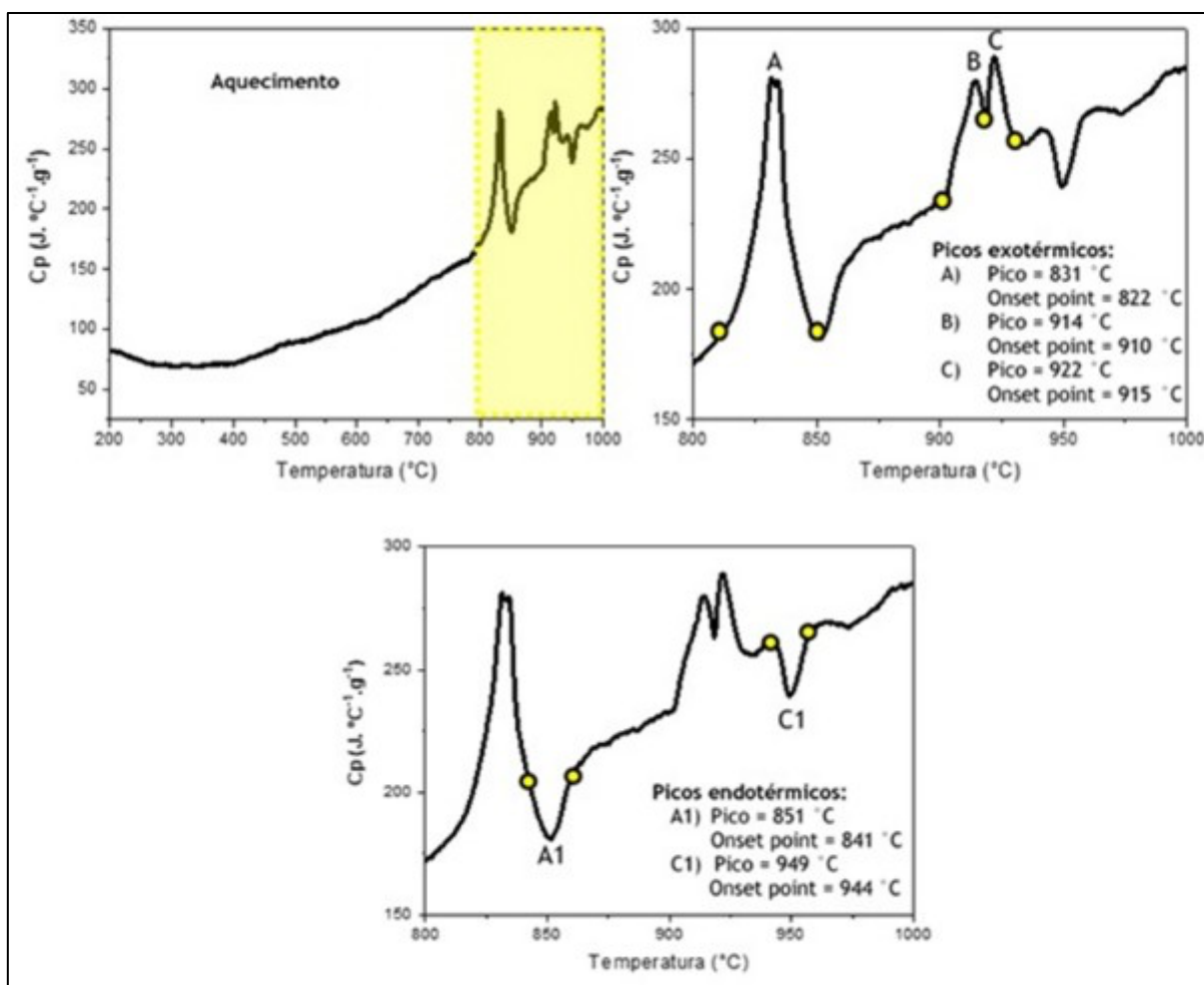


Figura 47 – Curvas de DSC obtida para a liga Ti/Ag-Cu com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Figura 47-a, curva obtida na gama de temperaturas 0 °C-1100 °C; 47-b, região ampliada a amarelo da figura 47-a, com picos exotérmicos; 47-c, região ampliada a amarelo da figura 47-a com picos endotérmicos.

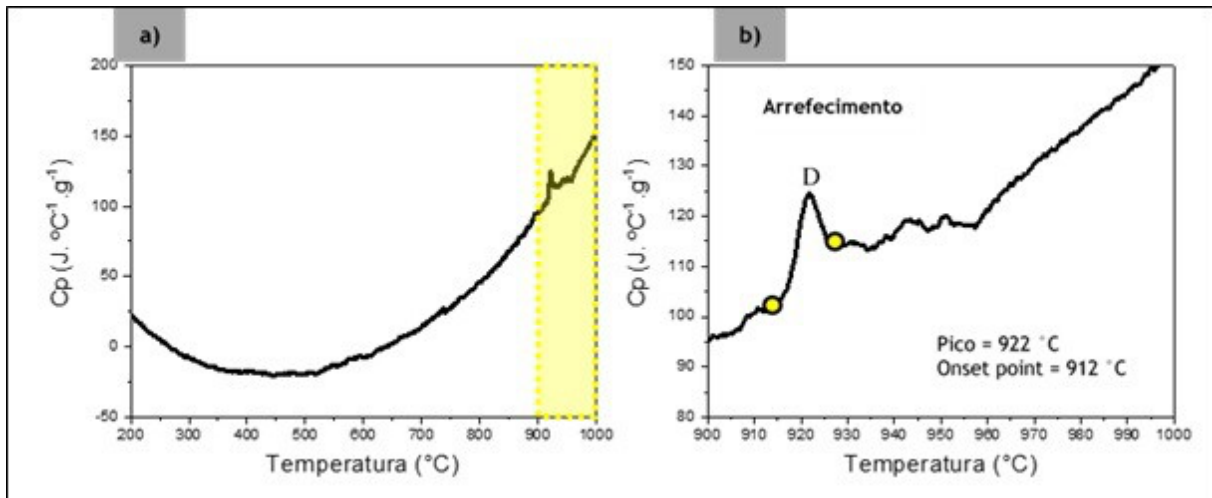


Figura 48 – Curvas de DSC obtida para a liga Ti/Ag-Cu com taxa de arrefecimento de 5°C/min. Figura 48-a, curva obtida na gama de temperaturas 0 °C-1100 °C; 48-b, região ampliada a amarelo da figura 48-a com pico exotérmico.

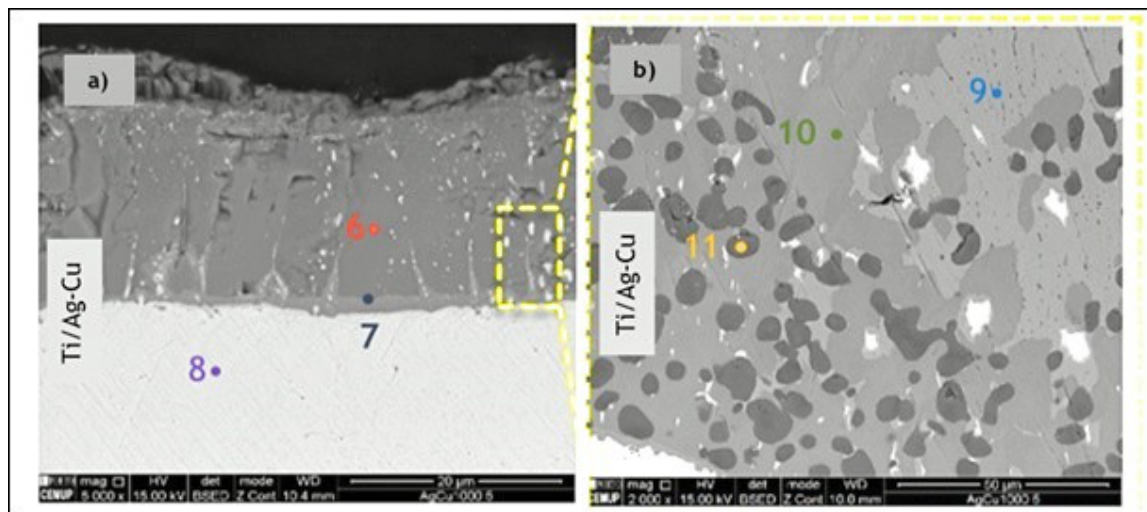


Figura 49 – Imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos liga de brasagem Ti/Ag-Cu submetida a análise de DSC até 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min; 49-b região ampliada a amarelo da imagem 49-a. Adaptado de [66].

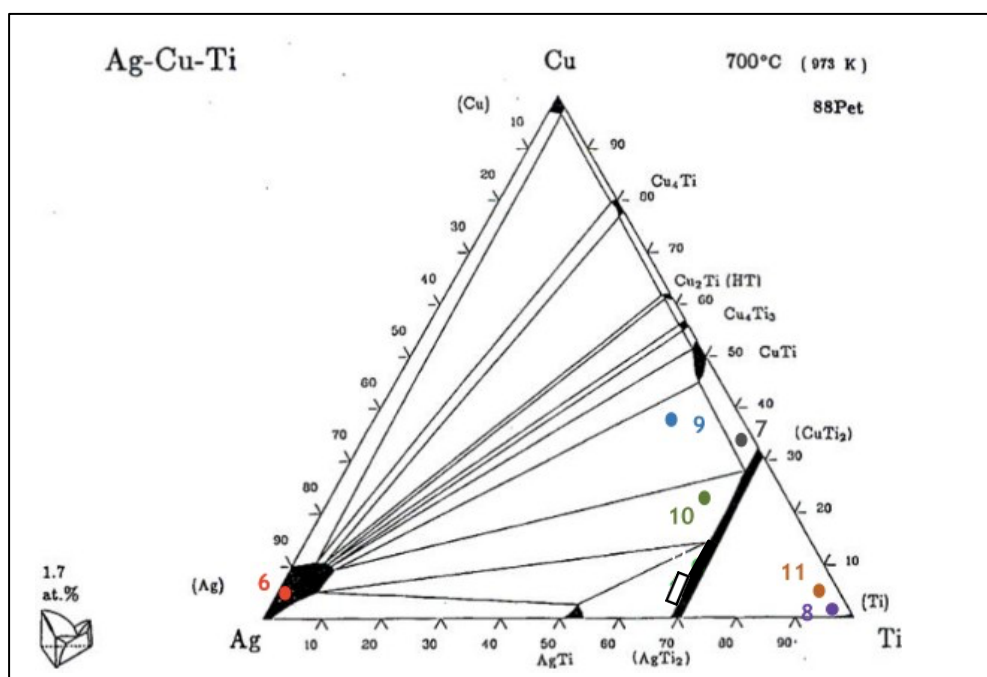


Figura 50 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[66], onde estão identificadas as zonas 6 a 11.

4.1.4 Ligações por brasagem

O objetivo deste estudo foi apresentar o potencial de utilização de ligas de brasagem produzidas mediante pulverização catódica por magnetron de Ag e Cu sobre folha Ti (Ti/Ag-Cu), no processamento de ligações dissimilares constituídas pelos seguintes sistemas: 1) liga Ti6Al4V e Ti-B₄C; e 2) liga Ti6Al4V e a superliga à base de níquel Hastelloy C-276.

De forma a tornar a exposição mais clara, optou-se por dividir a apresentação dos resultados em três partes. Inicialmente realizou-se o processamento de uma ligação similar Ti6Al4V/Ti6Al4V, recorrendo à nova liga de brasagem Ti/Ag-Cu. Na segunda parte, apresentam-se os resultados para o processamento de ligações do sistema Ti6Al4V/Ti-B₄C com ligas de brasagem comerciais (TiNi67, TiCuNi e Ag-Cu) e a liga de brasagem Ti/Ag-Cu; e, na terceira parte, os resultados relativos ao processamento do sistema Ti6Al4V/Hastelloy com a liga de brasagem comercial Ag-Cu, comparada à nova liga de brasagem Ti/Ag-Cu. Em síntese, será apresentada uma discussão comparando as ligações com a liga Ti/Ag-Cu às ligas comerciais.

4.1.5 Sistema Ti6Al4V/Ti6Al4V

4.1.5.1 Caracterização química e microestrutural: Liga de brasagem Ti/Ag-Cu

Inicialmente, realizou-se o processamento de uma ligação similar Ti6Al4V/Ti6Al4V recorrendo à liga de brasagem produzida por pulverização catódica Ti/Ag-Cu.

A figura 51-a apresenta imagem obtida por MO da interface resultante do processamento a 970 °C por 30 minutos. Ao longo da interface não foram detetados poros ou fissuras e observa-se uma interface homogênea e de estrutura lamelar, de acordo com a região ampliada a amarelo na figura 51-b.

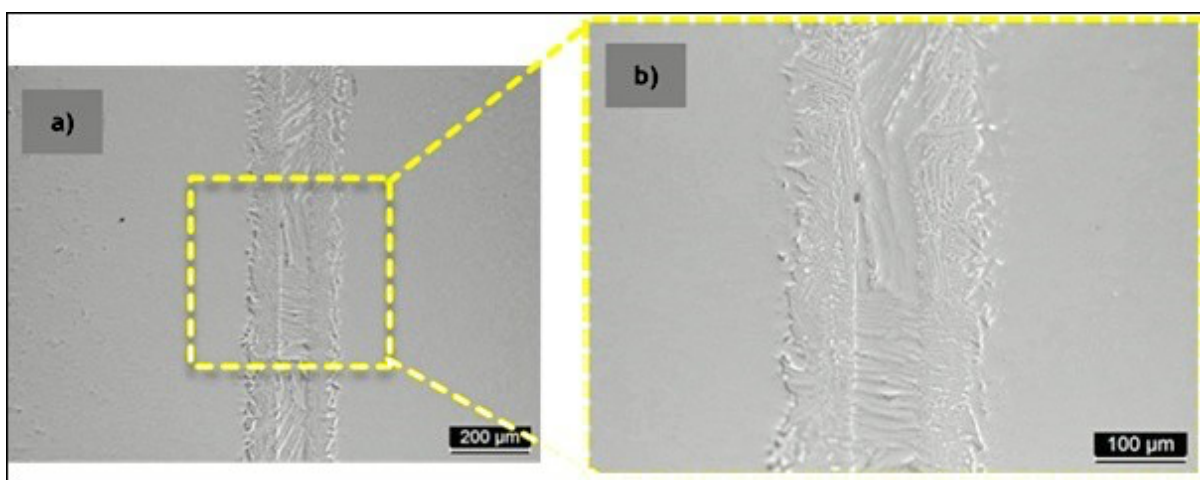


FIGURA 51 – Imagens de MO da interface resultante do processamento do sistema Ti6Al4V/Ti6Al4V com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 51-a, imagem da interface; 51-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 51-a.

A interface resultante do processamento de ligações Ti6Al4V/Ti6Al4V, recorrendo à liga Ti/Ag-Cu a 970°C, apresenta espessura total de 227 μm. De acordo com imagens obtidas em MEV por elétrons retrodifundidos da interface (figura 52-a), a interface é constituída por uma camada única designada por A, dividida por duas regiões: I (zona central da interface) e II (junto a liga Ti6Al4V) (figura 52-b). Os constituintes associados à camada A foram designados por zonas Z1 a Z5 (figura 52-b a 52-d).

As composições químicas das diferentes camadas que compõem a interface foram obtidas por análise de EDS. Na tabela 9 apresentam-se as composições químicas dos diferentes constituintes denominados Z1 a Z5, identificados na figura 52.

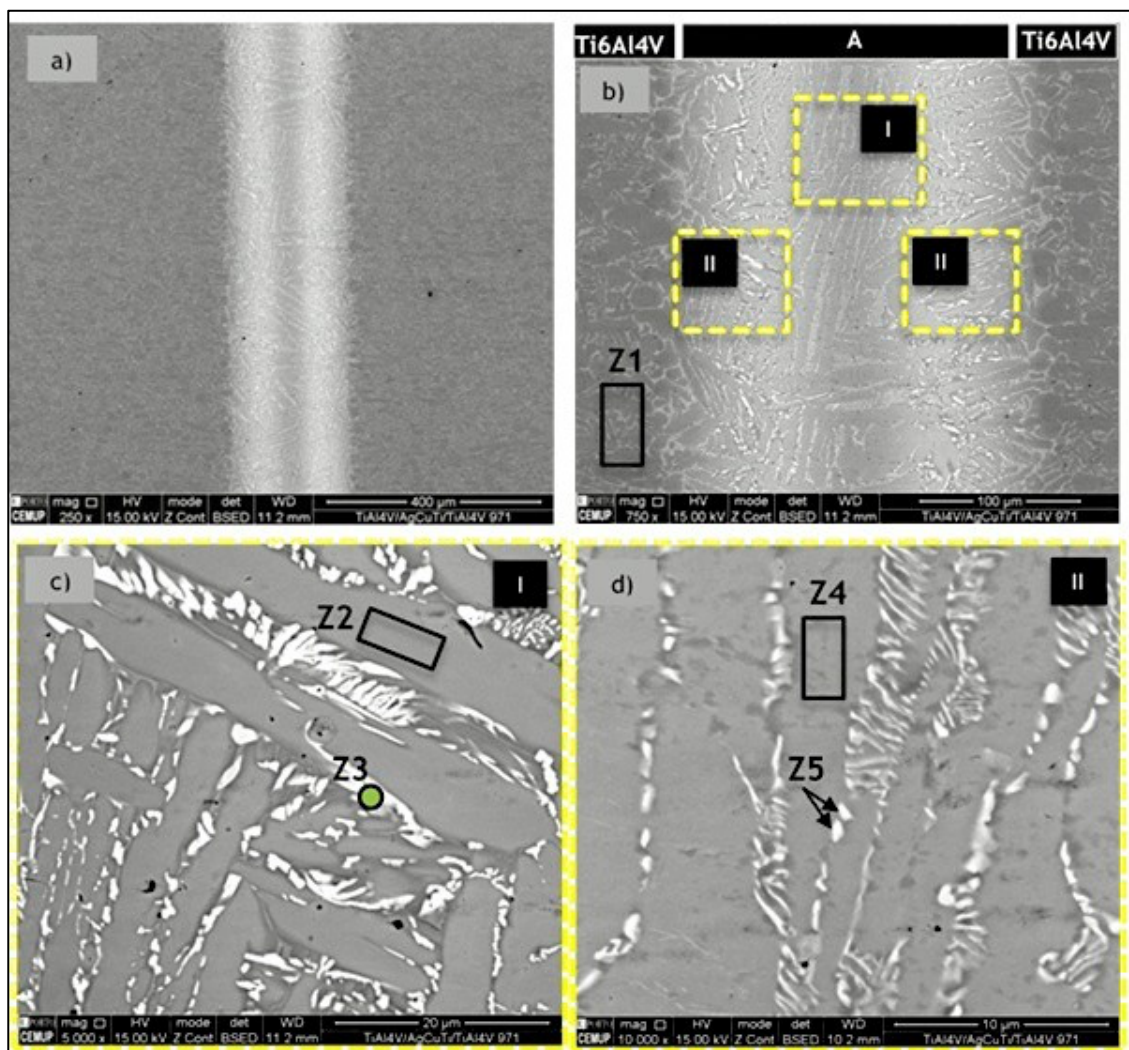


FIGURA 52 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 52-a, interface; 52-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 52-a, e regiões designadas por I e II; 52-c, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 52-b, e constituintes da região I; 52-d, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 52-b, constituintes da região II.

Tabela 9 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C) e possíveis fases formadas na interface resultante do processamento da ligação com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C (zonas indicadas nas figuras 52-b e 52-c).

Zonas		Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Elementos	Ti	86,4	100,0	70,9	89,6	87,0
	Al	10,7		-	3,2	-
	V	2,9	-	-	-	-
	Ag	-	-	15,6	5,1	3,1
	Cu	-	-	13,6	2,1	9,9
Possíveis fases		Ti(α)+Ti(β)	Ti(α)	Ti ₂ (Ag,Cu)	Ti(α)	Ti ₂ Ag

A zona Z1 está localizada na liga Ti6Al4V (figura 52-b), verificando-se que é constituída por duas regiões distintas: uma cinzenta e uma região branca constituída por lamelas, dispersa na região cinzenta. Esta zona é composta essencialmente pelos elementos Ti, Al e V. Recorrendo-se à secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C (figura 53), conjuntamente às informações obtidas por EDS, foi possível estabelecer que a região branca é designada por Ti(β) e está dispersa na região de Ti(α) cinzenta, ou seja, a zona Z1 é composta por Ti(α)+Ti(β). Nessa região, observa-se que não houve alteração de microestrutura dos materiais de base, onde observa-se que parte do material de base continua a apresentar estrutura equiaxial, e outra parte estrutura lamelas, marcado pela difusão dos elementos de liga (provenientes da liga de brasagem) para os materiais de base.

A camada A (figura 52-b) corresponde a interface cuja espessura total é cerca de 227 μm . Esta zona está dividida em duas regiões distintas, denominadas por I e II, mas com a mesma estrutura de Widmanstätten. A região I, zona de reação, é formada essencialmente por um constituinte cinzento-claro, denominado por Z2, composto maioritariamente por Ti proveniente da liga Ti6Al4V, assim o constituinte Z2 é composto por Ti(α).

O constituinte branco, denominado por Z3, é composto pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes da liga de brasagem. Recorrendo à secção isotérmica do diagrama Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 55), estabeleceu-se que o constituinte denominado por Z3 corresponde a $\text{Ti}_2(\text{Ag}, \text{Cu})$. Com base nos diagramas de equilíbrio Ag-Ti [75], verifica-se que a solubilidade do titânio na matriz de prata é de aproximadamente 2% (% atómica à temperatura ambiente). Além disso, a prata forma uma solução sólida com cobre até 5 % (% atómica a 600 °C). Então, como esperado, pode concluir-se que a fase rica em Ag está ligada ao Cu e ao Ti. Estima-se que a região I seja composta por uma mistura de Ti(α) + $\text{Ti}_2(\text{Ag}, \text{Cu})$ devido ao volume de interação na análise de EDS, uma vez que a zona Z3 possui espessura muito reduzida e assim, a composição química desta região também pode ser das zonas adjacentes.

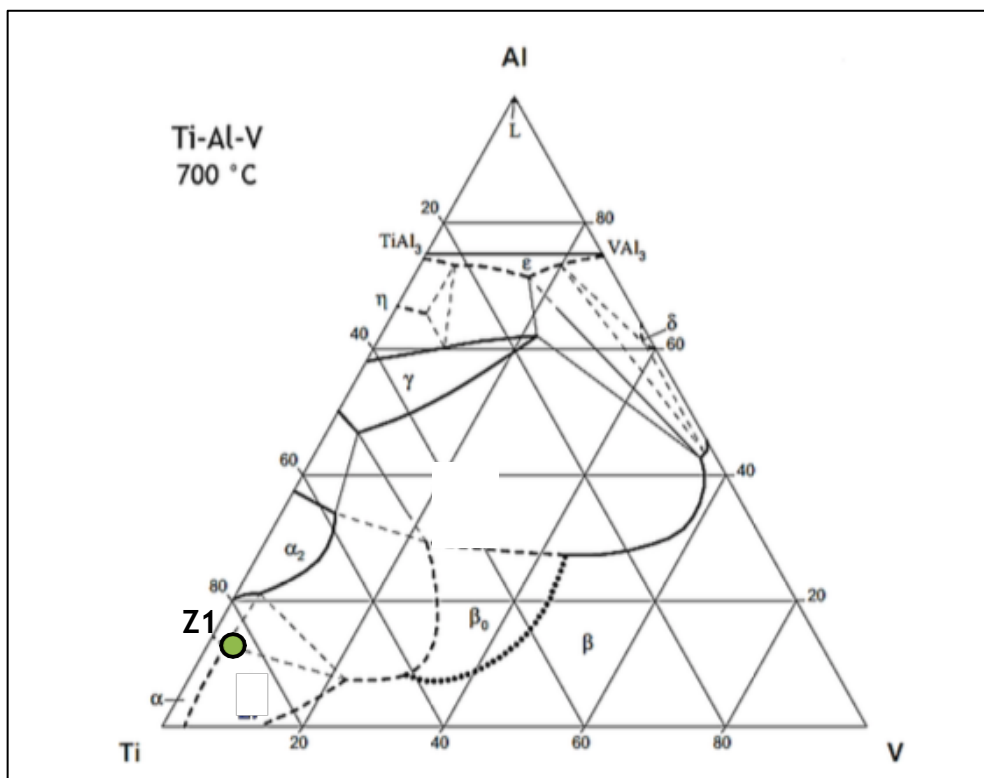


Figura 53 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atômica[65], onde está identificada a zona 1 (Z1), analisada por EDS.

A região II é formada, essencialmente, por dois constituintes denominadas por Z4 e Z5. Para o constituinte denominado Z4 observa-se uma região cinzenta mais escura, composta pelos elementos Ti, Al e Ag, provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu. Recorrendo-se à secção isotérmica do diagrama Ag-Al-Ti a 800 °C (figura 54), Z4 consiste em Ti(α). Isso acontece pela razão de que a Ag e o Al possuem estrutura cristalina (CFC), raio atômico (1,44 Å e 1,43 Å) e eletronegatividade (1,93 eV, e 1,90 eV) e, podem substituir-se [76] e formar TiAg e TiAl. E também, a solubilidade do Ti na Ag e no Al é muito baixa. O constituinte branco, denominado por Z5, é composto pelos elementos Ti, Ag e Cu. Recorrendo-se à secção isotérmica do diagrama Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 55), estabeleceu-se que o constituinte denominado por Z5 consiste em Ti₂Ag pela mesma razão que foi referida anteriormente, do volume de iteração.

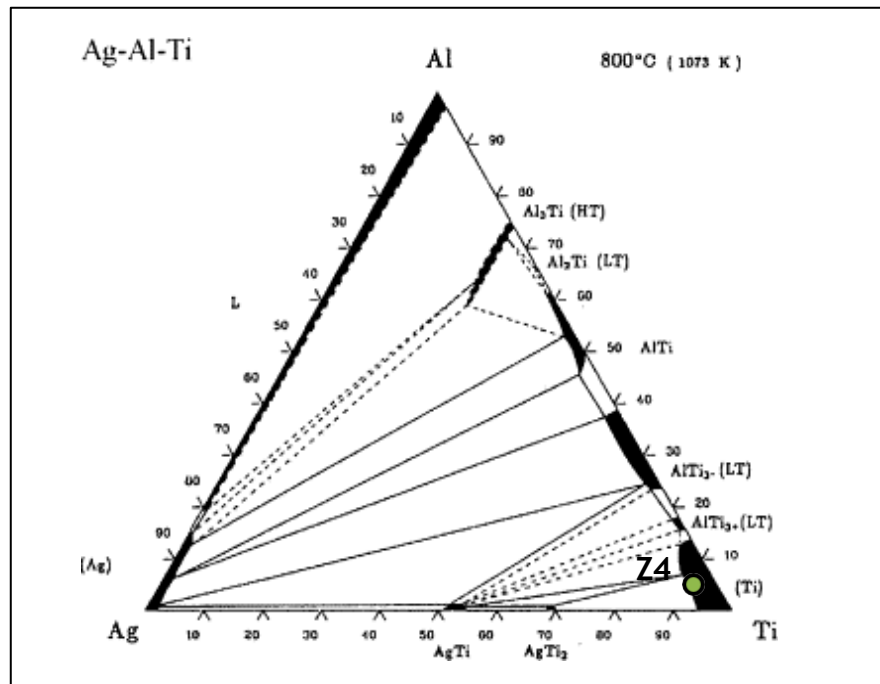


FIGURA 54 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Al-Ti a 800 °C, em % atômica[65], onde está identificada a zona 4 (Z4), analisada por EDS.

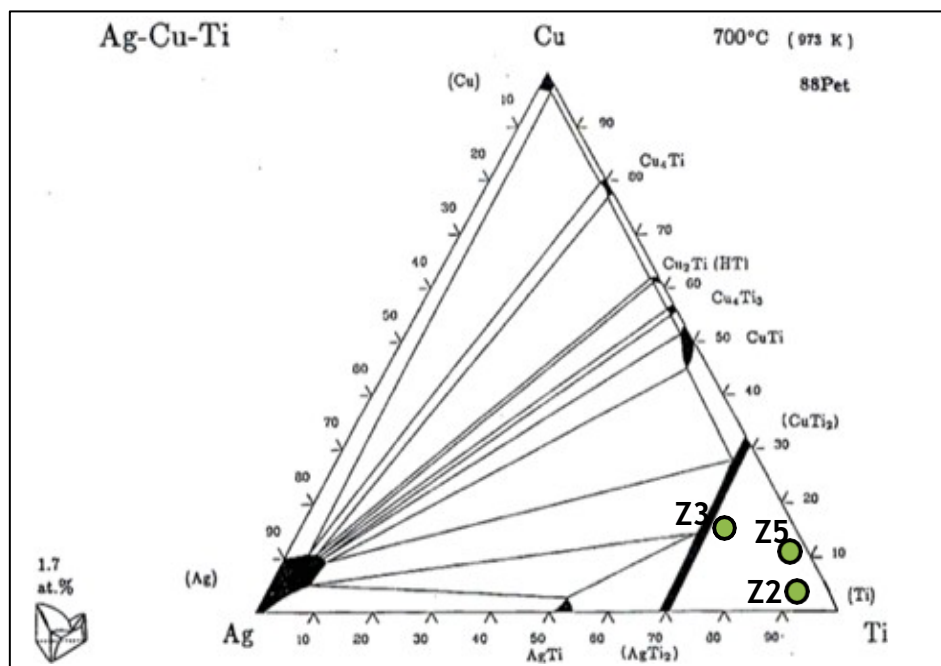


FIGURA 55 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[65], onde estão identificadas as zonas 2, 3 e 5 (Z2, Z3 e Z5), analisadas por EDS.

Em síntese, a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/Ti6Al4V recorrendo à liga (Ti/Ag-Cu) é formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti(β)/Ti(α) + Ti₂(Ag,Cu).

A figura 56-a mostra a imagem obtida por MEV, no modo de elétrons retrodifundidos, em conjunto com o mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu a 970 °C. Observa-se que, de facto, foram obtidas interfaces bem-sucedidas, sem a presença de poros ou fissuras.

A figura 56-b mostra que o Ti está distribuído ao longo de toda a interface, constituída por uma camada designada por A, proveniente dos materiais de base e da liga de brasagem. O Al (figura 56-c) encontra-se, essencialmente, distribuído na liga Ti6Al4V e a interface resultante é constituída pelas regiões I e II na camada A, região marcada em amarelo (figura 56-a), onde a Ag encontra-se concentrada nas extremidades da liga Ti/Ag/Cu (figura 56-d), o Cu se encontra na interface de forma homogénea (figura 56-e). A camada A possui duas regiões diferentes, I e II, e são compostas pelos mesmos elementos Ti, Ag e Cu. Vale ressaltar que o Cu se encontra distribuído nas extremidades da camada A. Estudos da literatura [77,78] mostram que o Cu possui maior afinidade com o Ti que a Ag.

A figura 57-a mostra a imagem obtida por MEV, no modo de elétrons retrodifundidos, da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. No mapa de orientação cristalina da fase Ti(α) obtida por EBSD (figura 57-b), região marcada em amarelo na figura 57-a, observam-se as várias cores que demonstram as diferentes orientações para os grãos.

Observa-se que a zona central da camada A (região I) apresenta grãos mais achatados em relação aos materiais de base, estrutura de Widmanstätten típica para Ti(α) [2,79]. A região II, possui grãos mais pequenos, contudo, não é possível chegar a conclusão mais clara, pois há muito ruído no mapa EBSD, em função de uma fase dispersa que dificulta a obtenção de mapas com qualidade. Outro facto que dificulta obter uma boa análise são as fases que contêm Ag identificadas por MEV/EDS. Como a Ag é mais macia que os demais elementos, apresenta maior deformação durante o polimento mecânico, o que dificulta boa deteção de sinal na análise de EBSD. Outro facto importante a ser considerado é que a morfologia da liga Ti6Al4V não foi alterada.

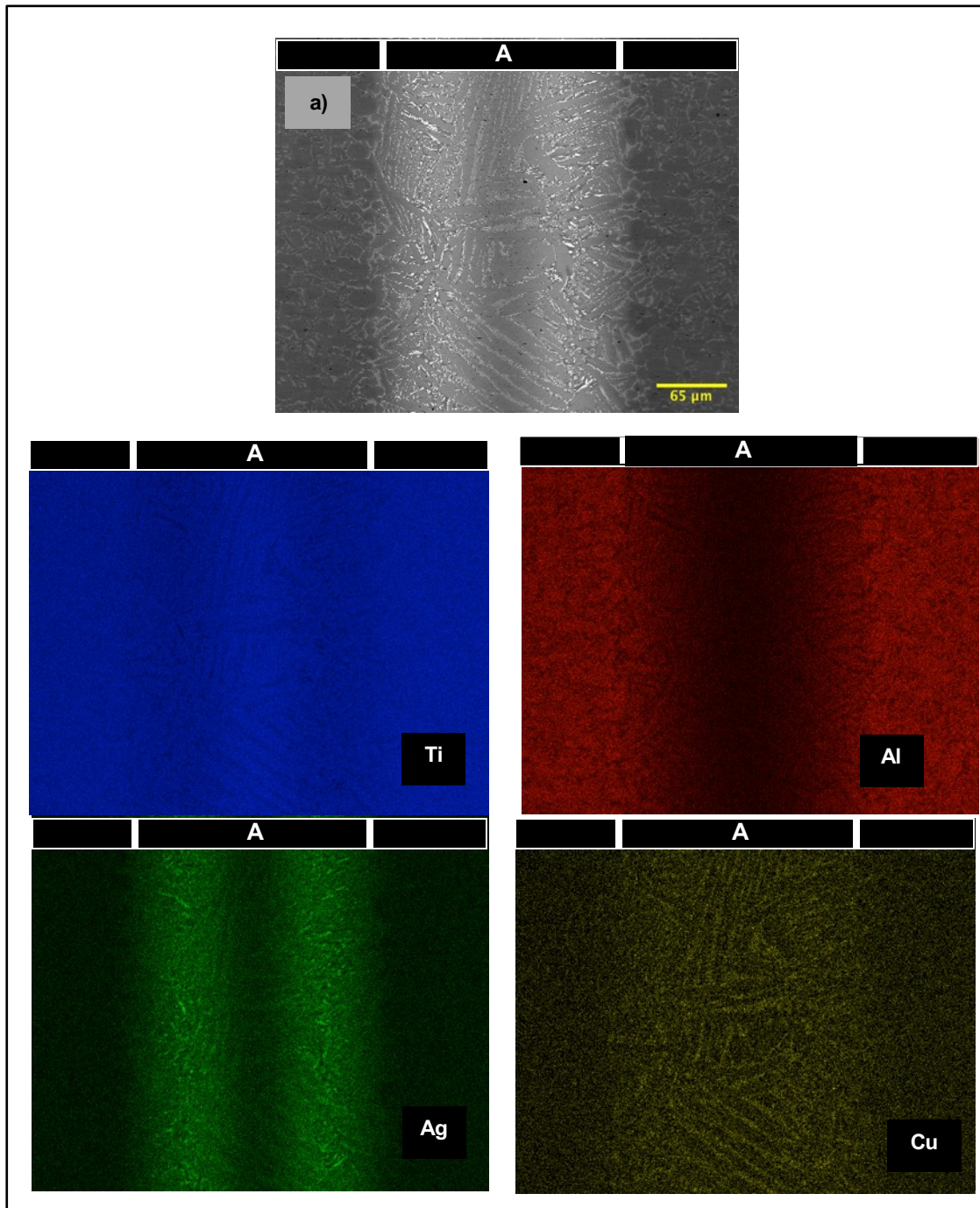


Figura 56 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 56-a, interface; 56-b. titânio; 56-c, alumínio; 56-d, prata; 56-e, cobre.

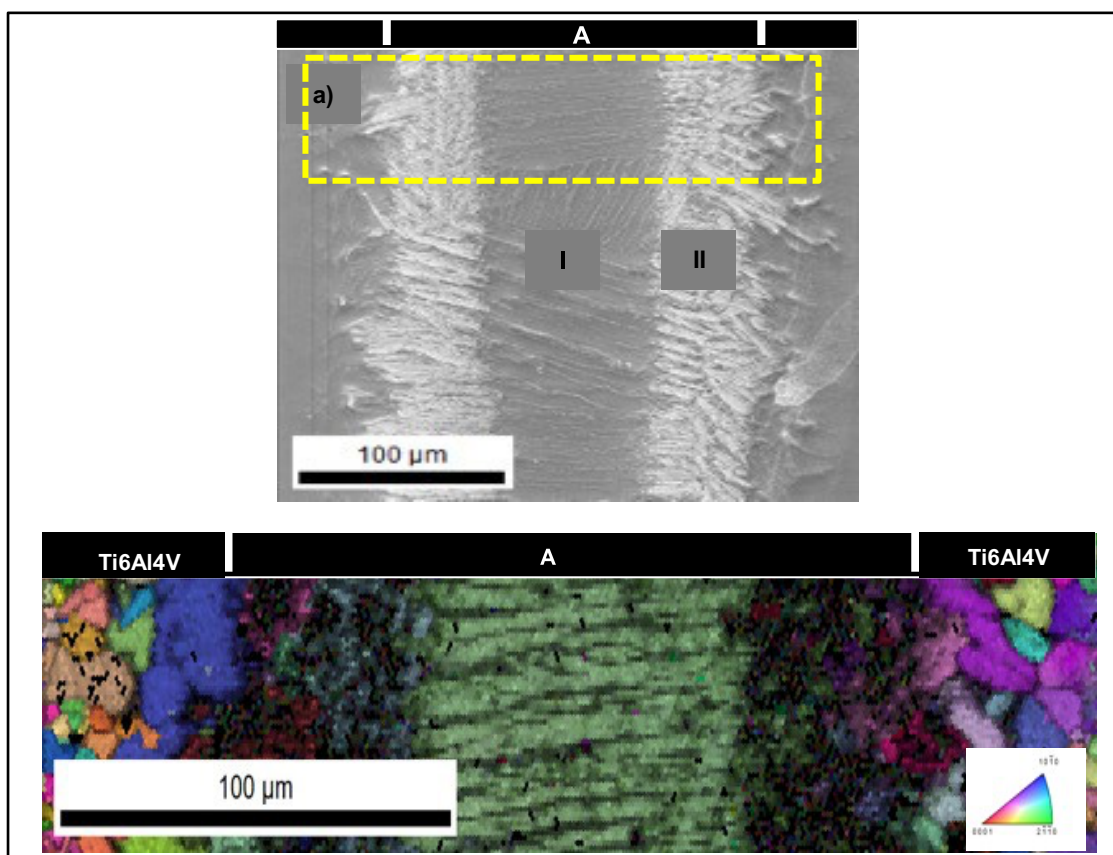


FIGURA 57 – 57-a, imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 57-b, polo inverso da interface obtida por EBSD da zona marcada a amarelo em 57-a.

Os resultados obtidos para interface Ti6Al4V/ Ti6Al4V, resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C, mostram que a microestrutura obtida na interface é composta por uma camada central ($\text{Ti}(\alpha)$ e $\text{Ti}_2(\text{Ag, Cu})$). Verifica-se a supressão extensiva de zonas compostas de (Ag) ou fases intermetálicas frágeis e grosseiras, o mesmo que foi relatado em ligações processadas com ligas à base Ti/Ag-Cu, respetivamente [7,55,59,60].

4.1.5.2 Caracterização mecânica das ligações processadas com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu

A caracterização mecânica da interface foi obtida através de ensaios de microdureza, que permitiram avaliar a evolução da dureza em toda a interface. O mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Ti6Al4V recorrendo à liga Ti/Ag-Cu está

apresentado na figura 58. Esta análise tem como o objetivo verificar a distribuição da dureza nas diferentes camadas existentes na interface.

Na figura 58, observou-se por imagem de MO, a interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C e o mapa de dureza. O centro da interface, onde se localiza a folha de titânio da liga de brasagem, possui uma dureza média de cerca de 252 ± 3 HV0,01. A liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 308 ± 2 HV0,01. O mapa de dureza mostra que a interface possui valores de dureza mais próximos da liga Ti6Al4V, embora observa-se uma ligeira diferença do centro da interface para a periferia, uma vez que no centro temos grãos maiores e mais achatados (figura 57-b) e nas camadas próximas ao material de base, grãos menores que promovem esta homogeneidade da microestrutura. Outro fator a considerar é a presença dos compostos $Ti_2(Cu,Ag)$ e Ti_2Ag que possuem dureza menor que a dureza da folha de titânio [54].

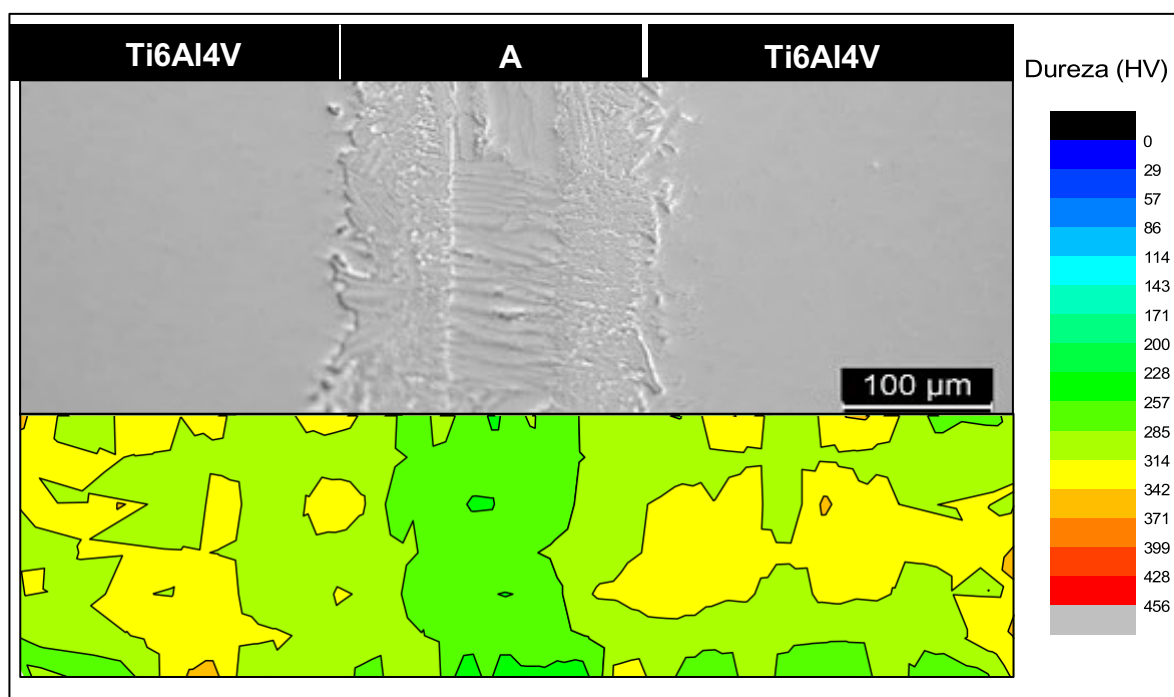


FIGURA 58 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C e mapa de dureza.

4.1.6 Sistema Ti6Al4V/Ti-B₄C

Na segunda parte, apresentam-se os resultados para o processamento de ligações do sistema Ti6Al4V/Ti-B₄C com ligas de brasagem comerciais (TiNi67, TiCuNi e Ag-Cu) e a liga de brasagem Ti/Ag-Cu.

4.1.6.1 Caracterização química e microestrutural: Liga de brasagem TiNi67

Nesta secção será apresentado o resultado obtido para interface recorrendo-se a liga TiNi67.

A figura 59-a apresenta imagem obtida por microscopia ótica da interface resultante do processamento a 1030 °C por 30 min. Ao longo da interface, de acordo com a região ampliada em amarelo na figura 59-b, foram detetadas regiões que possivelmente são identificadas partículas de reforço do compósito que se deslocaram durante o polimento, que estão indicados pela seta em amarelo.

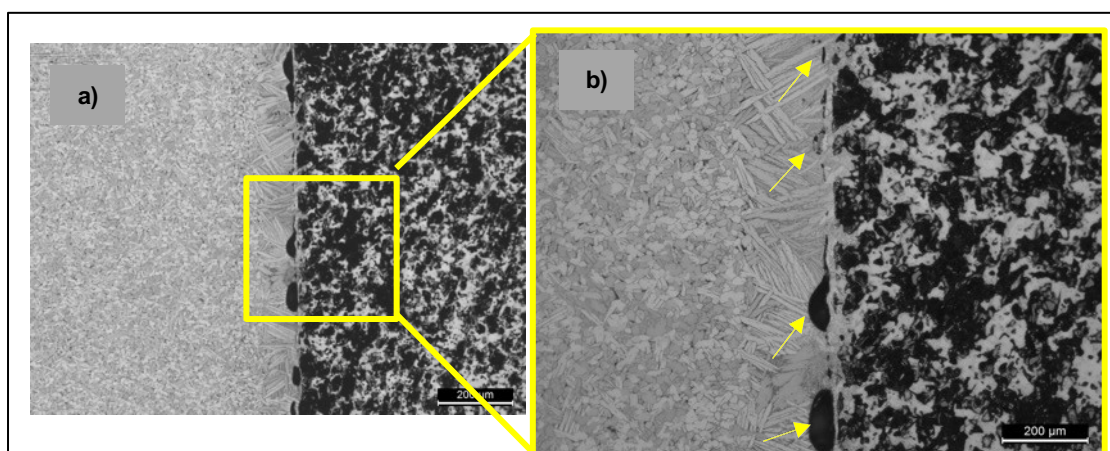


Figura 59 – Imagens de MO da interface resultante do processamento do sistema Ti6Al4V/Ti-B₄C com a liga de brasagem TiNi67 a 1030 °C. Imagem 59-a, interface; 59-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 59-a e poros indicadas pela seta amarela.

A interface resultante do processamento de ligações Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo à liga TiNi67 a 1030 °C, possui espessura total de 227 µm, medida obtida pelo software ImageJ. De acordo com imagens obtidas em MEV por eletrões retrodifundidos da interface (figura 60-a), a interface é constituída por duas camadas designadas por A e B, onde A consiste na zona central e B zona de reação no compósito Ti-B₄C. Os

constituintes associados as camadas A e B foram designados por zonas Z1 a Z6 de acordo com as figuras 60-c e 60-d, que mostram região ampliada a amarelo da interface junto ao compósito Ti-B₄C (figura 60-b)).

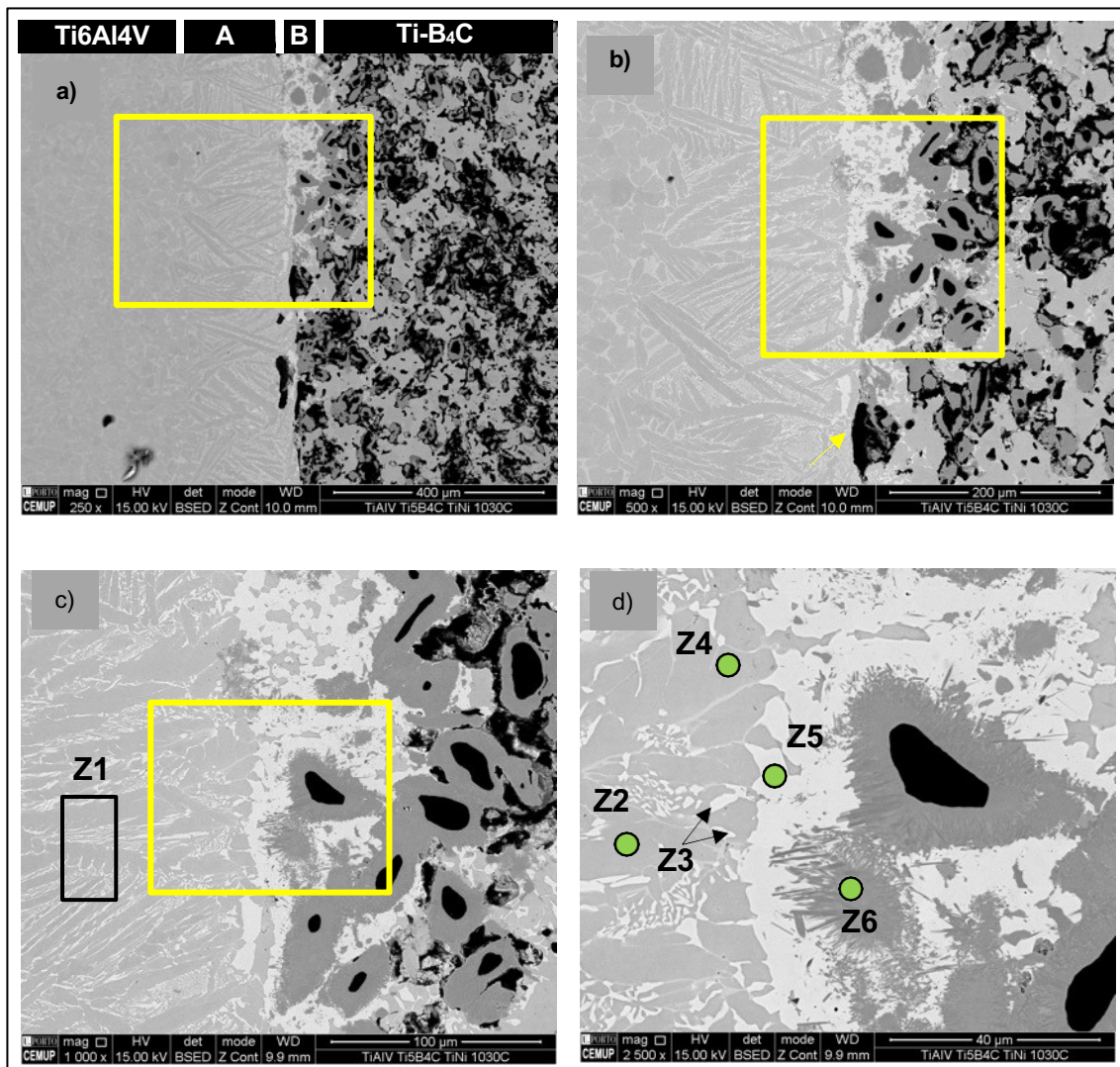


Figura 60 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga TiNi67 a 1030 °C. Imagem 60-a, interface; 60-b, ampliação da interface; 60-c, ampliação junto ao compósito Ti-B₄C e constituintes na interface; 60-d, constituintes associados ao compósito Ti-B₄C.

As composições químicas das diferentes camadas que compõem a interface foram obtidas por análise de EDS. Na tabela 10 apresentam-se as composições químicas dos diferentes constituintes denominados Z1 a Z6, identificados na figura 60.

Tabela 10 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (TiNi67 à 1030 °C).

	Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Elementos	Ti	86,1	90,7	65,5	93,1	67,2
	Al	8,5	9,3	2,5	6,9	-
	Ni	5,4	-	32,0	-	32,8
Possíveis fases		Ti(α) + Ti ₂ Ni	Ti(α)	Ti ₂ Ni	Ti(α)	Ti ₂ Ni

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga TiNi67 à 1030 °C (zonas indicadas na figura 60-d).

A camada A (figura 60-a) consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 175 µm. Essa camada apresenta morfologia de Widmanstätten e espessura de aproximadamente quatro vezes a espessura da liga de brasagem TiNi67 (50 µm), o que indica que parte do Ni que da liga de brasagem difundiu-se para os materiais de base para formação da interface.

A zona Z1 (figura 60-b) mostra ampliação da camada A, zona central da interface (figura 60-a), que é formada essencialmente por dois constituintes de cor cinzento-clara e branco, compostos pelos elementos Ti, Al e Ni provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem. Foi realizada uma análise global dessa zona, pois o constituinte de cor branca é muito fino e, durante a análise de EDS é detetada a composição química das zonas próximas em função do volume de iteração. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Ni-Ti a 750 °C (figura 61), com as informações obtidas por EDS, estabelece-se que a zona Z1 é composta por Ti(α)+Ti₂Ni.

A zona Z2 é formada essencialmente por um constituinte de cor cinzento-claro composto pelos elementos Ti e Al. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al (figura 62), se estabelece que a zona Z2 é composta por Ti(α). A partir das análises de EDS, a zona Z3 é formada essencialmente por um constituinte de cor branca e composto pelos elementos Ti e Al e Ni. Recorrendo-se a secção do isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-Ni (figura 61), estabelece-se que a zona Z3 é composta por Ti₂Ni. A zona Z3 é muito pequena, em função do volume de interação, e mesmo sendo analisada em separado as zonas Z2 e Z3, é possível que não se diferencie estas zonas.

A zona Z4 é formada essencialmente por um constituinte de cor cinzento-claro composto pelos elementos Ti e Al provenientes da liga Ti6Al4V. Recorrendo-se a secção do diagrama de equilíbrio Ti-Al (figura 62), se verifica que esta zona é composta por Ti(α).

A camada B (figura 60-a) consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 52 μm e constituída por Z5 e Z6. A zona Z5 é formada essencialmente por um constituinte de cor branca composta pelos elementos Ti e Ni. Recorrendo-se a secção do diagrama de equilíbrio Ti-Ni (figura 63) se estabelece que a zona Z5 também é composta por Ti_2Ni .

A zona Z6 é formada essencialmente por um constituinte de cor cinza-claro composto pelos elementos Ti, B e C, de acordo com o espectro EDS mostrado na figura 64. Estima-se que esta seja uma região da zona de reação do compósito Ti- B_4C pois apresenta os seus constituintes na análise realizada nos estudos Sousa [60] e Toptan *et al.* [31].

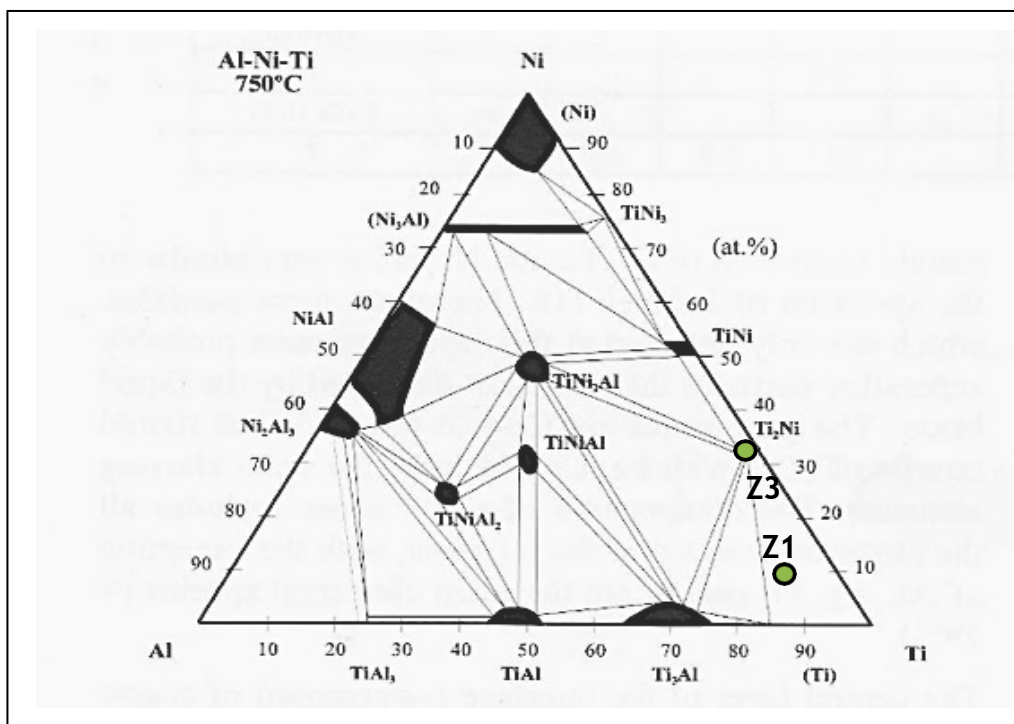


Figura 61 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Ni-Ti a 750 °C, em % atómica [50], onde estão identificadas as zonas 1 e 3, analisadas por EDS.

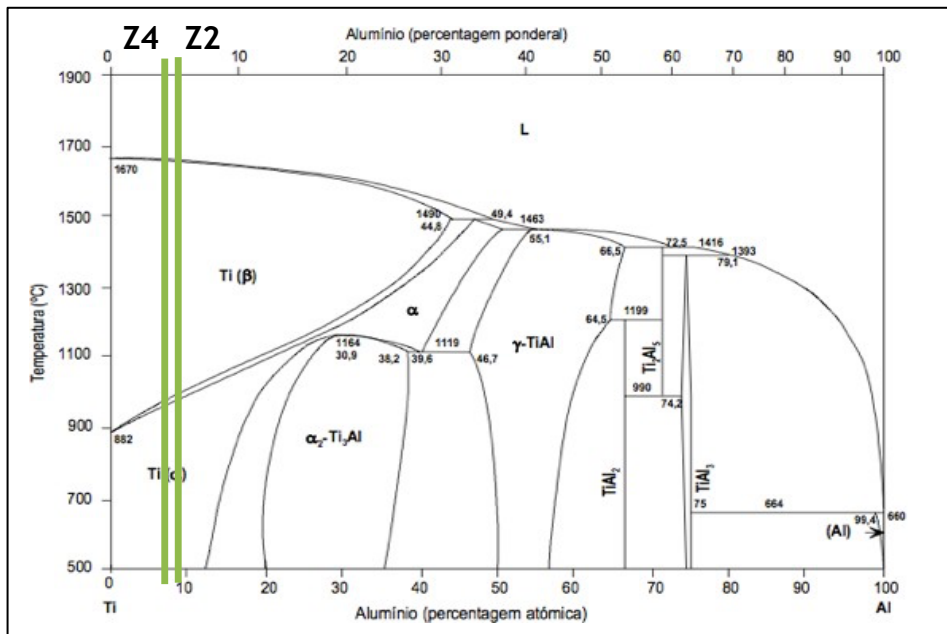


Figura 62 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al[65], onde estão identificadas as zonas 2 e 4, analisada por EDS.

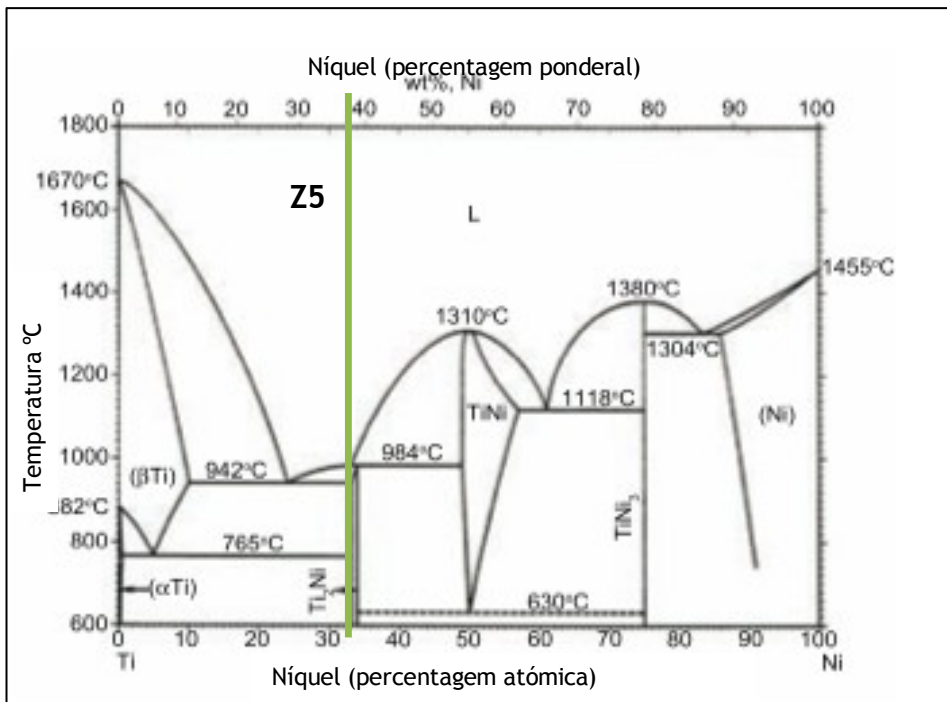


Figura 63 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ni, onde está identificada a zona 5, analisada por EDS.

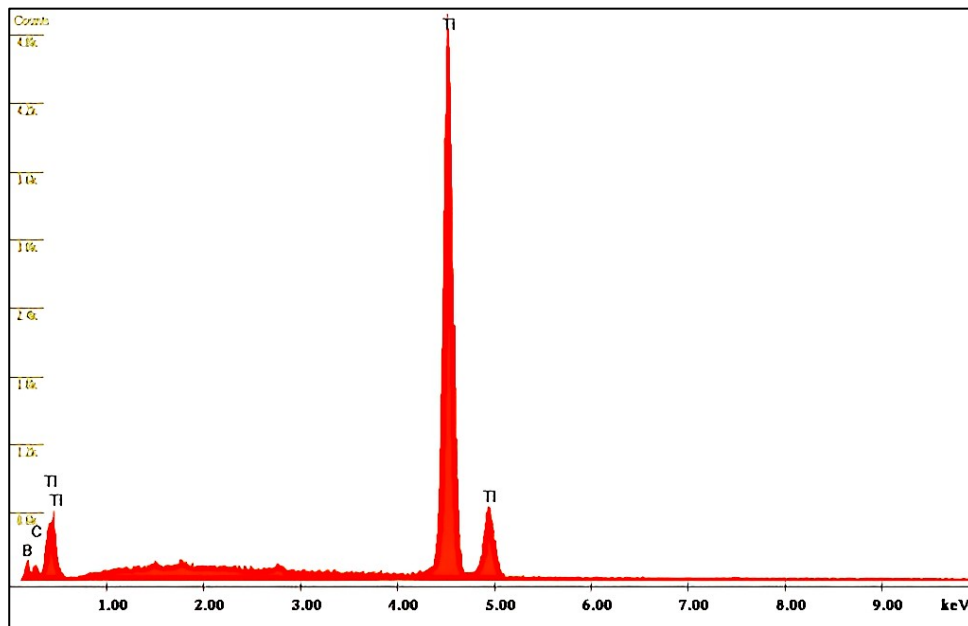


Figura 64 – Espetro EDS representativos da zona Z6.

Em síntese, a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/ TiNi67/ Ti-B₄C é formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti₂Ni/ Ti(α) + Ti₂Ni.

A figura 65-a mostra a imagem obtida por MEV no modo de elétrons retrodifundidos em conjunto com o mapa de distribuição elementar (figuras 65-b a 65-e) da interface resultante do processamento com a liga de brasagem TiNi67 a 1030 °C. A interface resultante é constituída por duas camadas designadas por A e B.

A figura 65-b mostra que o Ti está distribuído ao longo de toda interface proveniente das matérias de base. O Al (figura 65-c) está distribuído ao longo da camada A. O Ni (figura 65-d) está distribuído maioritariamente na camada A e parte na camada B.

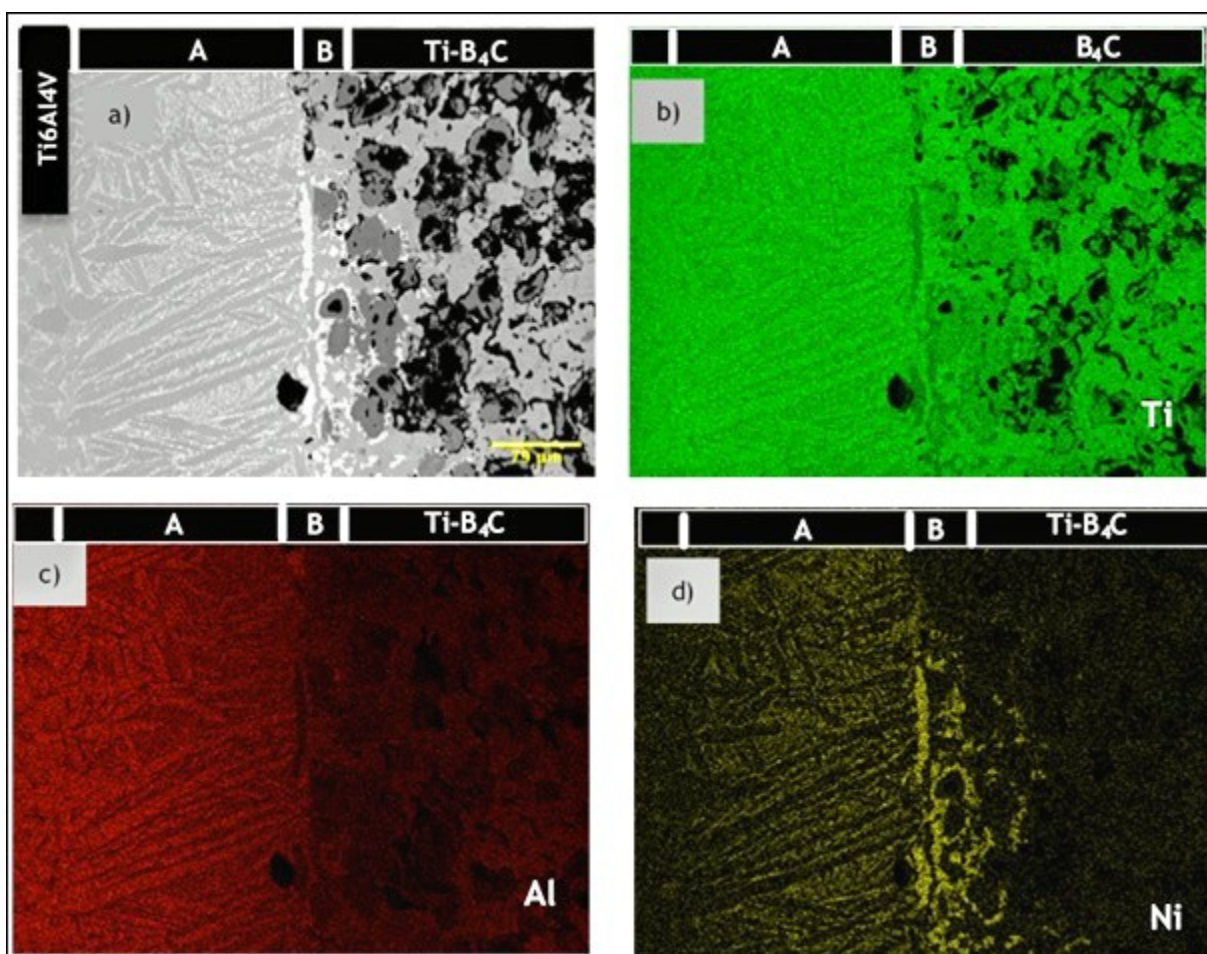


Figura 65 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga TiNi67a 1030 °C. Imagem 65-a, interface; 65-b, titânio; 65-c, alumínio e 65-d, níquel.

Análises de EBSD em conjunto a análises por EDS foram realizadas com o objetivo de prever a natureza das fases resultantes formadas na interface Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo-se a liga TiNi67. Essa técnica foi utilizada principalmente na identificação de fases mais finas onde há influência das zonas mais próximas, o que influencia o volume de iteração do EDS. A indexação dos padrões de Kikuchi obtidos por essa técnica permite a identificação das fases em zonas de maior sensibilidade (entre 50 nm a 100 nm de diâmetro). Os resultados apresentados na figura 66 confirmam a presença das fases anteriormente identificadas com base nos resultados de EDS (tabela 10): na zona Z1 é identificado Ti(α) + Ti₂Ni, Ti(α) é identificado nas zonas Z2 a Z4 e Ti₂Ni na zona Z5. Essa identificação é possível porque em EBSD a área analisada é bastante menor que na análise química por EDS.

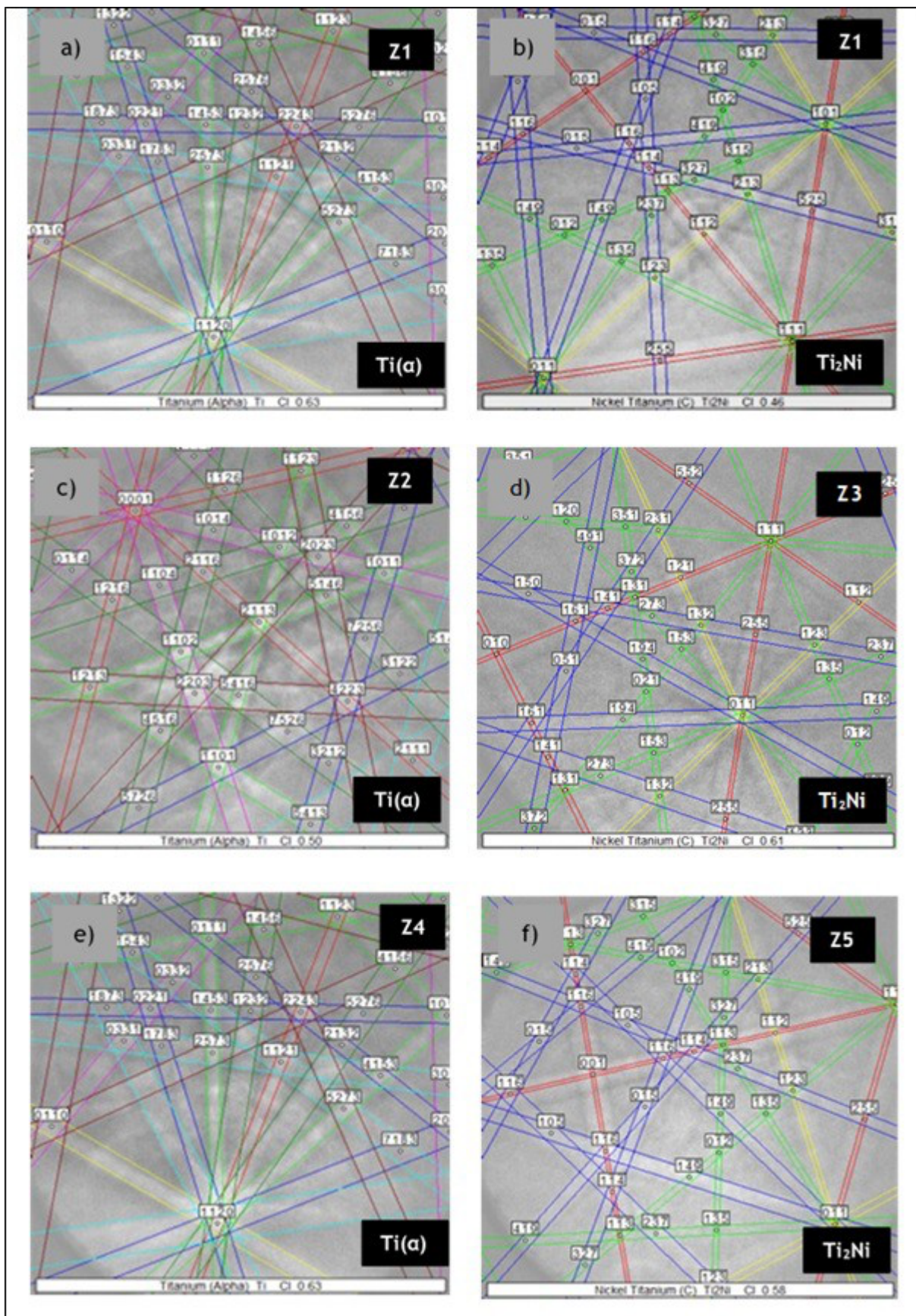


Figura 66 – Indexação dos padrões de Kikuchi obtidos por EBSD nas áreas assinaladas na figura 60. Zonas: 66-a, e 66-b, Z1; 66-c, Z2, 67-d, Z3; 66-e, Z4, e 66-f, Z5.

Vale ressaltar referir que a morfologia de Widmanstätten observada é composta por lamelas de Ti(α) e o intermetálico Ti₂Ni, microestrutura semelhante da interface Ti6Al4V/TiNi67 encontrada por outros autores [51,61,64,81,82].

Verifica-se que não houve alterações na microestrutura ou na composição química do compósito Ti-B₄C.

Estudos da literatura que envolvem o compósito Ti-B₄C [24,30,32,33,57,67,83] mostram que a reação entre Ti e B₄C leva à formação das fases TiC e TiB resultantes da difusão de boro e carbono a partir das partículas de reforço. A presença desses compostos na interface entre a matriz e o reforço é responsável pela ligação química das partículas de reforço à matriz de titânio. Portanto, as partículas de reforço e da matriz apresentam não só interação mecânica entre si, mas também, interação química.

Além disso, TiC e TiB são compostos termodinamicamente estáveis [24,32,67] que apresentam coeficiente de expansão térmica semelhantes à matriz de titânio [24,84]. Isso indica que a zona de reação é estável e aparentemente adequada para promover uma forte ligação entre a matriz e o reforço.

4.1.6.2 Caracterização mecânica: Liga de brasagem TiNi67

A caracterização mecânica foi realizada através de mapas de dureza ao longo dos materiais de base e da interface. O mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo a liga TiNi67 está apresentado na figura 67. A liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 455 HV0,01 e a camada A, de cerca de 492 HV0,01. Entretanto, na camada B, o valor de dureza médio obtido é de 788 HV0,01. Pela variação da dureza Vickers observada, constata-se que, interface entre a camada de reação e o compósito, que contém a fase Ti₂Ni (zona 5), apresenta o valor de dureza mais elevado, tal como esperado. Este aumento da dureza na interface pode ser explicado pela presença da fase Ti₂Ni. A fase Ti₂Ni é extremamente dura, e apresenta um comportamento frágil como apresentado em outros estudos da literatura [48]. Além disso, existem alguns fatores importantes em relação ao compósito como: o B₄C é conhecido

por ser material bastante duro; TiC e TiB apresentam dureza mais elevada que a matriz [30] e também provocam endurecimento indireto da matriz.

Assim, presença da fase Ti_2Ni teve efeito significativo nas propriedades mecânicas ligação, ou seja, a maior dureza desta fase significa menor ductilidade e menor capacidade de o material resistir à deformação durante a indentação.

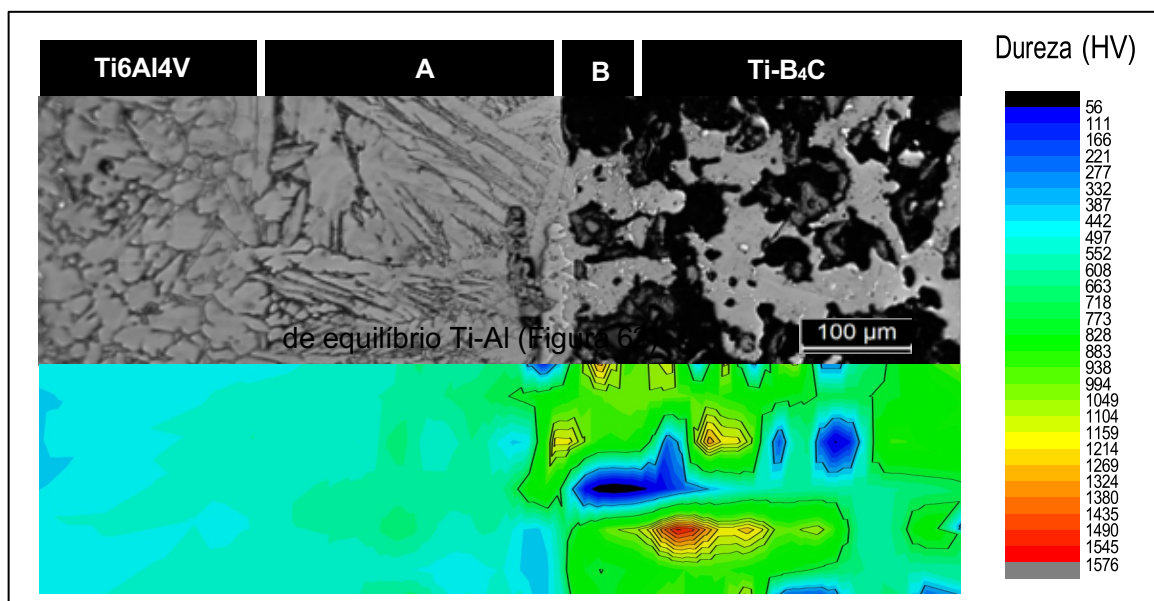


Figura 67 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga TiNi67 a 1030 °C e mapa de dureza.

4.1.6.3 Caracterização química e microestrutural: Liga de brasagem TiCuNi

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos para interface recorrendo-se a liga TiCuNi.

A figura 68 apresenta imagem obtida por microscopia ótica da interface resultante do processamento a 1010 °C por 30 minutos. Ao longo da camada junto ao compósito Ti-B₄C (figura 68-b), foram encontrados reforços do compósito. É expectável que estes reforços tenham arrancado durante o polimento.

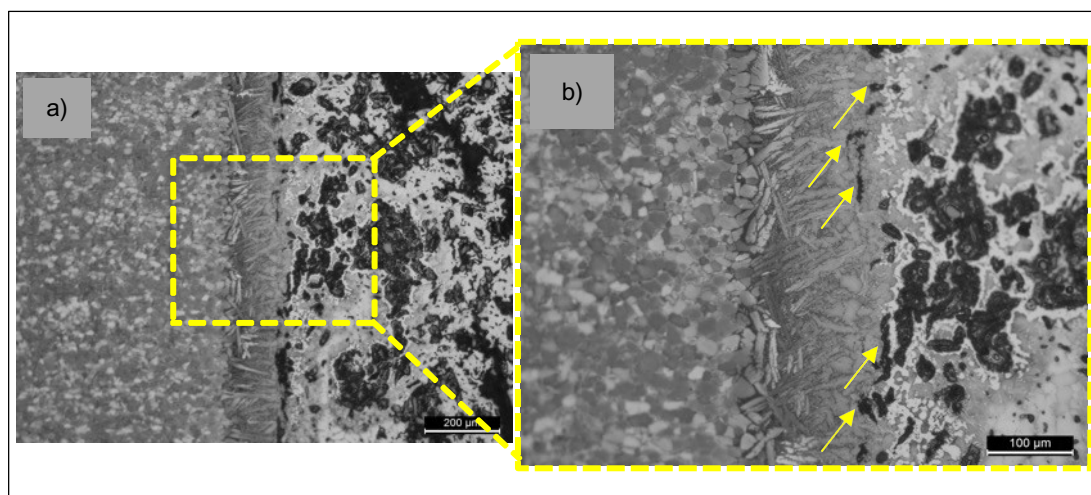


Figura 68 – Imagens de MO da interface resultante do processamento com a liga de brasa-gem TiCuNi a 1010 °C. Imagem 68-a, interface, 68-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 68-a.

A interface resultante do processamento de ligações Ti6Al4V/Ti-B₄C, recorrendo à liga TiCuNi a 1010°C, apresenta uma espessura total de 159 μm. De acordo com imagens obtidas em MEV por elétrons retrodifundidos da interface (figura 69-a), a interface é constituída por uma única camada designada por A, dividida por duas regiões: I (junto a liga Ti6Al4V) (figura 69-e) e II (junto ao compósito Ti-B₄C) (figura 69-d). Os constituintes associados à camada A foram designados por zonas Z1 a Z5 (figuras 69-d) e 69-e).

A liga Ti6Al4V (figura 69-b) é composta essencialmente pelos elementos Ti, Al e V. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em conjunto com as informações obtidas por EDS, constata-se que essa zona é composta por Ti(α)+Ti(β).

A camada A formou-se junto a liga Ti6Al4V (figura 69-a) e consiste numa camada de reação cuja espessura total é cerca de 159 μm. Essa zona está dividida em duas regiões distintas, denominadas por I e II. A região I é formada essencialmente por um constituinte cinzento-claro (Z1) composto pelos elementos Ti e Al provenientes da liga Ti6Al4V. Recorrendo-se ao diagrama de equilíbrio Ti-Al (figura 70) a zona Z1 é composta por Ti(α).

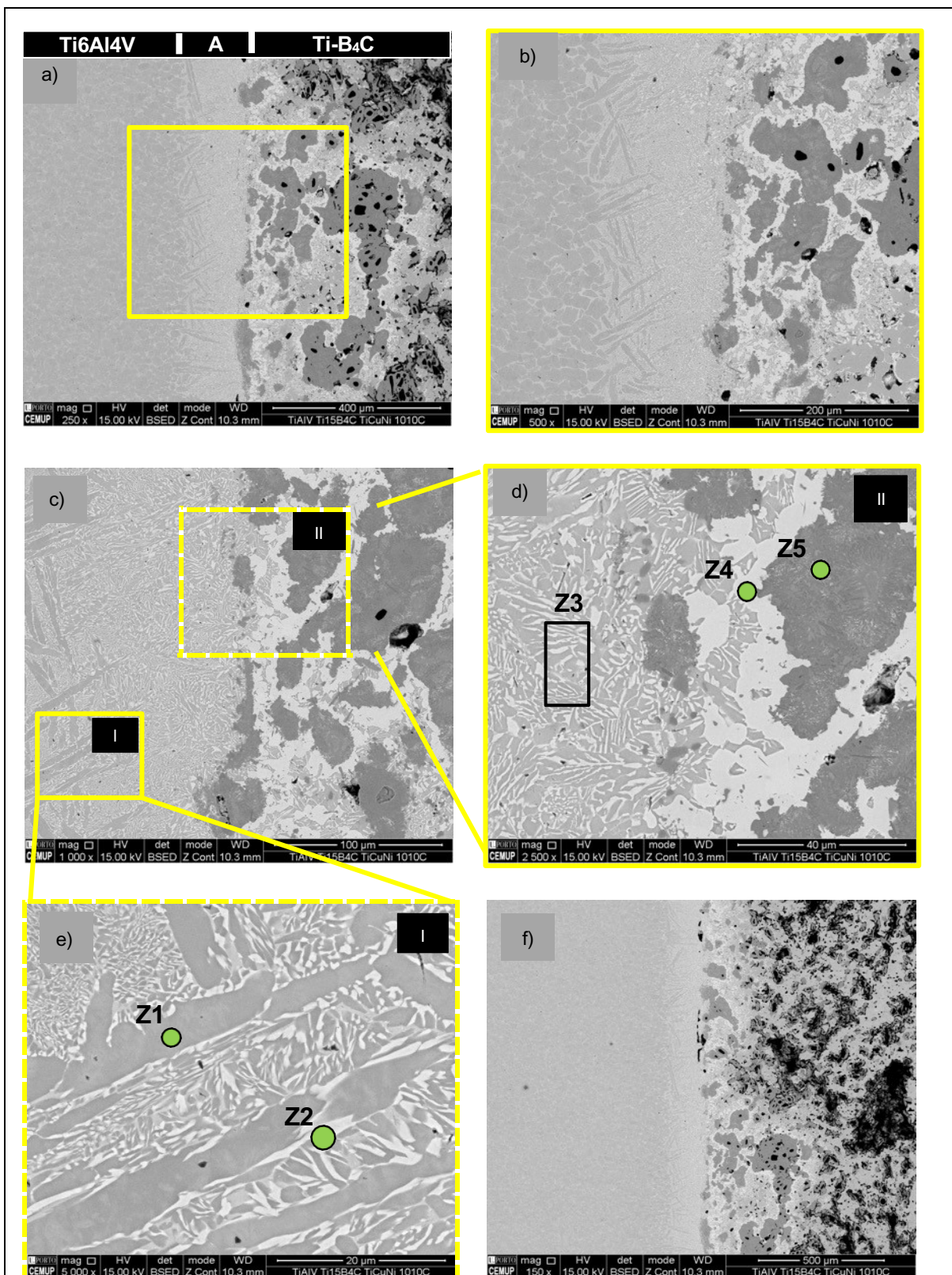


Figura 69 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga TiCuNi a 1010 °C. Imagem 69-a, interface; 69-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 69-a; 69-c, ampliação junto ao composto Ti-B₄C e regiões designadas por I e II; 69-d, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 69-c, e constituintes da região II; 69-e, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 69-d, constituintes da região I, 69-f, interface em menor ampliação.

As composições químicas das diferentes camadas que compõem a interface foram obtidas por análise de EDS. Na tabela 11 apresentam-se as composições químicas dos diferentes constituintes denominados Z1 a Z4, identificados na figura 69.

Tabela 11 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (TiCuNi a 1010 °C).

	Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4
Elementos	Ti	90,6	65,5	84,1	67,0
	Al	9,4	-	5,1	-
	Cu	-	21,1	5,9	11,4
	Ni	-	12,4	5,0	21,6
Possíveis fases		Ti(α)	Ti ₂ (Ni,Cu)	Ti(α) + Ti ₂ (Ni,Cu)	Ti ₂ (Ni,Cu)

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga TiCuNi à 1010 °C (zonas indicadas nas figuras 69-d e 69-e).

A zona Z1 é essencialmente constituída pelos elementos Ti e Al e possui morfologia de Widmanstätten. Já a zona Z2 é formada essencialmente por um constituinte de cor branca (figura 69-e), composto pelos elementos Ti, Cu e Ni proveniente da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Cu-Ni-Ti a 870°C (figura 71) se estabelece que o constituinte Z2 consiste no composto Ti₂(Ni,Cu). Estima-se que a região I seja composta por uma mistura de Ti(α) + Ti₂(Ni,Cu) em função do volume de interação.

A zona Z3 é formada essencialmente por dos constituintes de cor cinzenta e branca (figura 83-d), composto pelos elementos Ti, Al, Ni e Cu provenientes da liga de brasagem e parte da liga Ti6Al4V que se difundiu para a interface. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Al-Cu-Ti a 500 °C (figura 72) e a secção isotérmica do diagrama Cu-Ni-Ti a 870°C (figura 71) se estabelece que o constituinte Z3 consiste em Ti(α) + Ti₂(Ni,Cu). A secção isotérmica do diagrama Al-Cu-Ti a 500 °C (figura 72) mostra que pode haver dúvida em relação ao Ti₂Ni ou Ti₂Cu pois o Ni e o Cu possuem estrutura cristalina (CFC), raio atômico (124 pm e 128 pm) e eletronegatividade (1,91 eV e 1,90 eV) semelhantes e, estes elementos podem auto substituir-se na rede. Ao localizar estas zonas nas seções isotérmicas dos diagramas de equilíbrio Cu-Ni-Ti (figura 84) e Al-Cu-Ti (figura 85), não conseguimos diferenciar o Cu e o Ni. Esta análise será esclarecida na análise de EBSD com o objetivo de prever a natureza das

fases mais finas onde há influência das zonas mais próximas, o que influencia o volume de interação do EDS.

A zona Z4 é formada essencialmente por um constituinte de cor branca (figura 69-d)), composto pelos elementos Ti, Cu e Ni proveniente da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Cu-Ni-Ti a 870°C (figura 71) se estabelece que o constituinte Z4 consiste em $Ti_2(Ni,Cu)$.

A zona Z5 é formada essencialmente por um constituinte de cor cinzenta figura 69-d), composto pelos elementos Ti, B e C, de acordo com o espetro EDS mostrados na figura 73. Estima-se que esta seja uma região da zona de reação do compósito Ti-B₄C pois apresenta os meus constituintes na análise realizada nos estudos Sousa [60] e Toptan *et al.* [31].

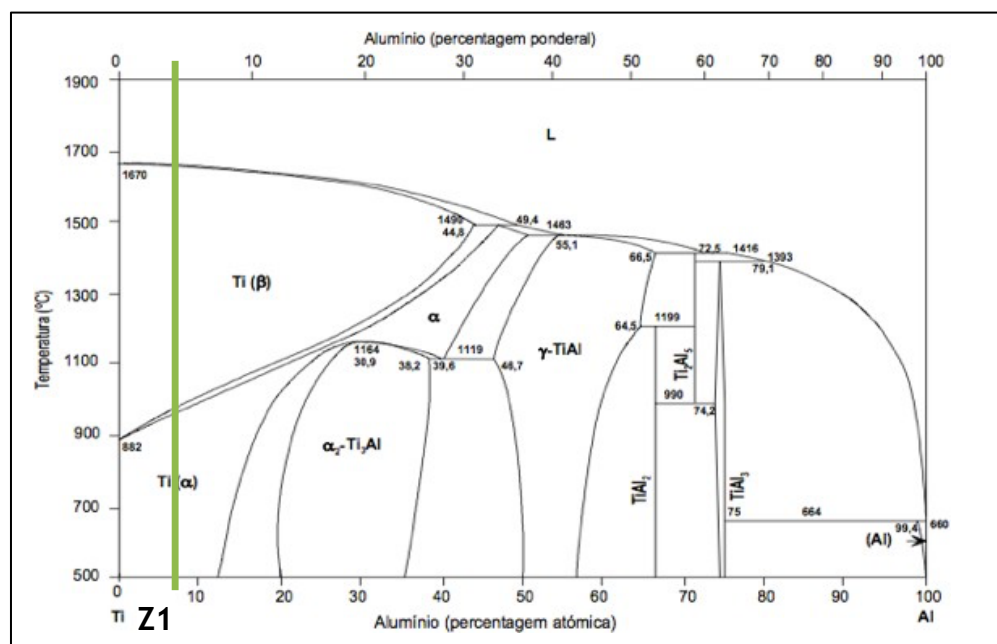


Figura 70 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al[69], onde está identificada a zona 1, analisada por EDS.

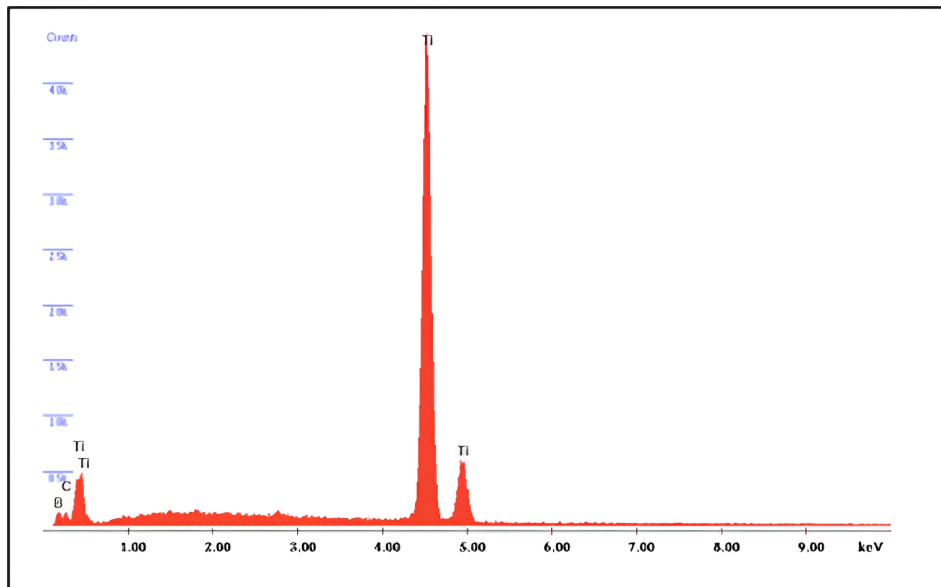


Figura 73 – Espetro EDS representativos da zona Z5.

Em síntese, a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo à liga TiCuNi é formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti₂(Ni,Cu) e Ti₂(Ni,Cu).

A figura 74-a mostra a imagem obtida por MEV, no modo de elétrons retrodifundidos, em conjunto com o mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga de brasagem TiCuNi a 1010 °C (figuras 74-b a 74-e). Observa-se que foram obtidas interfaces sãs sem a presença de poros ou fissuras.

A figura 74-b mostra que o Ti está distribuído ao longo de toda a interface, proveniente dos materiais de base e da liga de brasagem. O Al (figura 74-c) encontra-se essencialmente distribuído na liga Ti6Al4V e ao longo da camada A. O Cu e o Ni (figuras 74-d e 74-e) encontram-se distribuídos ao longo da camada A e junto ao compósito Ti-B₄C. Como pode ser observado, a camada A possui espessura de cerca de 159 μm, enquanto a liga de brasagem TiCuNi possui espessura de cerca de 90 μm. Por isso, é expectável que parte do Cu e o Ni tenham se difundido para a liga Ti6Al4V. As figuras: figura 74-d e 74-e ressaltam essa possível difusão do Ni e do Cu no compósito, mas também se observa que há reação do Ni e do Cu com o compósito com a formação de uma fase mais fina.

Análises de EBSD conjuntamente às análises por EDS foram realizadas com o objetivo de prever a natureza das fases resultantes formadas na interface Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo-se a liga TiCuNi. Essa técnica foi utilizada principalmente na identificação de fases mais finas onde há influência das zonas mais próximas, o que influencia o volume de interação do EDS. A indexação dos padrões de Kikuchi obtidos por essa técnica permite a identificação das fases em zonas mais localizadas (entre 50 nm e 100 nm de diâmetro). Os resultados apresentados na figura 75 confirmam a presença dos elementos anteriormente identificadas com base nos resultados de EDS (tabela 12): na zona Z1 é identificado Ti(α), Ti₂Cu é identificado na zona Z2, Ti(α) + (NiCu) na zona Z3 e (Ni,Cu) na zona Z4. Nas análises de EDS identificam-se as seguintes fases: Ti₂(Ni,Cu) (Z2), Ti(α) + Ti₂(Ni,Cu) (3) e Ti₂(Ni,Cu) (Z4).

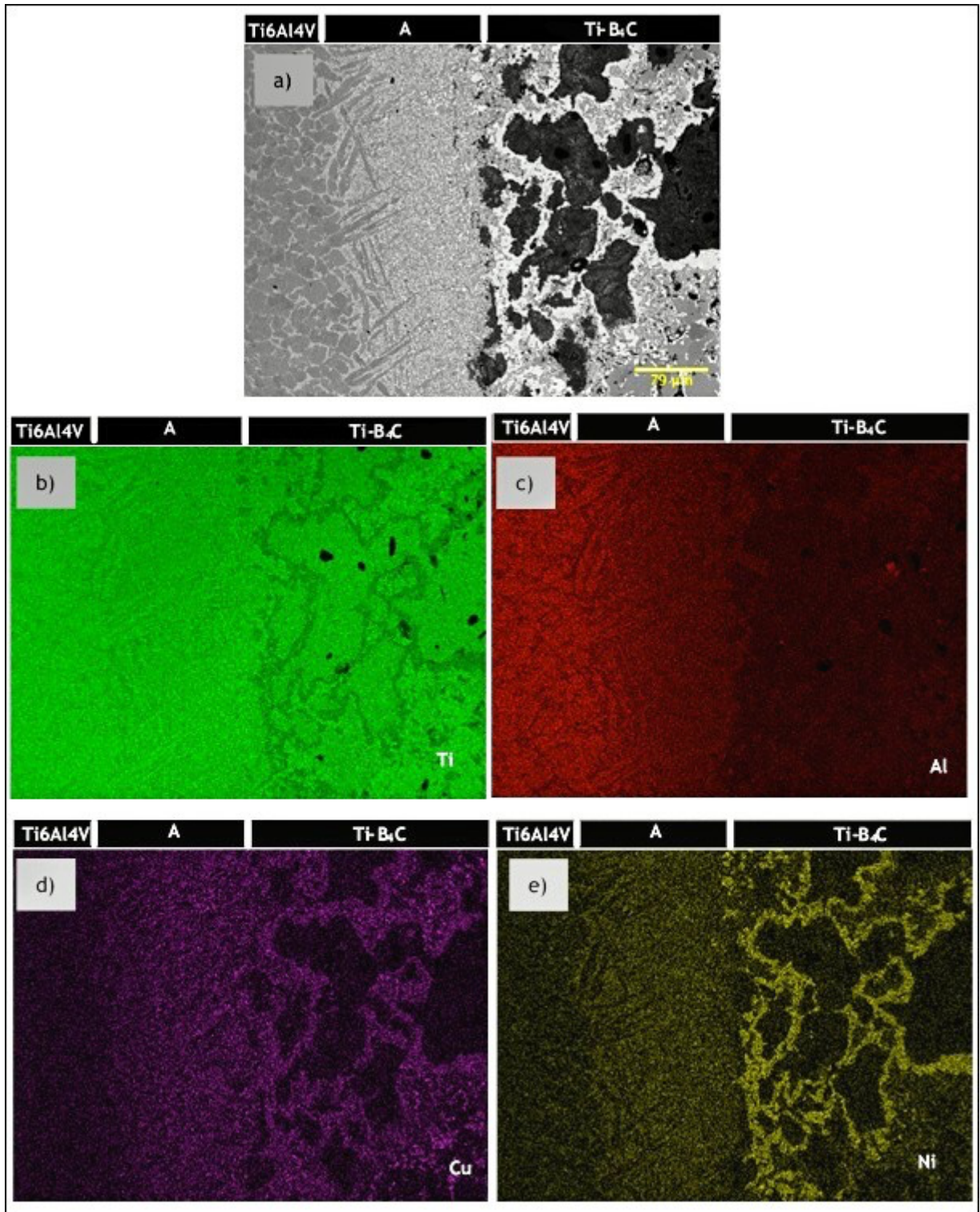


Figura 74 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga TiCuNi a 1010 °C. Imagem 74-a, interface; 74-b, titânio; 74-c, alumínio; 74-d, cobre; 74-e, níquel.

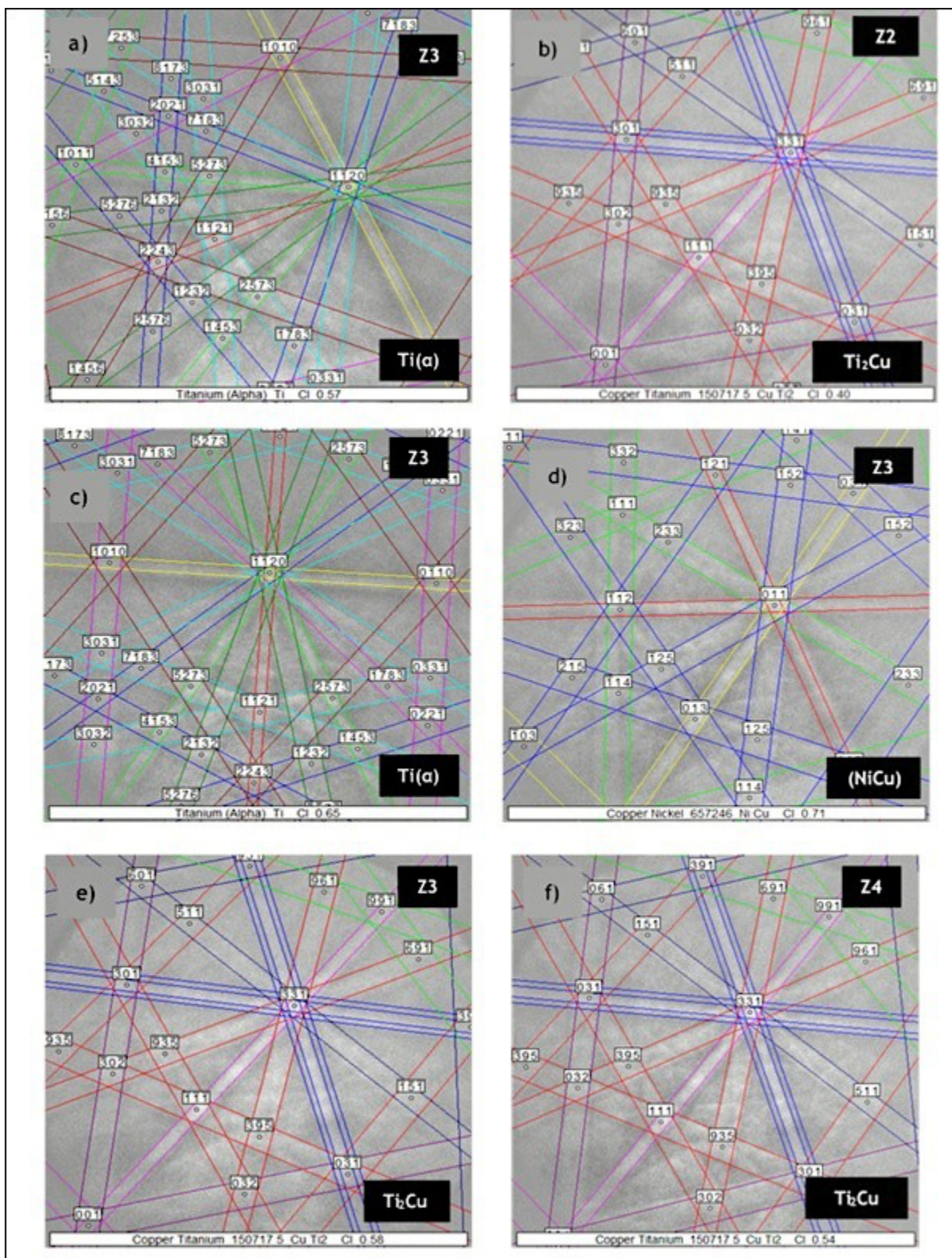


Figura 75 – Indexação dos padrões de Kikuchi obtidos por EBSD nas áreas assinaladas na figura 69.

4.1.6.4 Caracterização mecânica: liga de brasagem TiCuNi

A caracterização mecânica foi realizada através de mapa de dureza ao longo dos materiais de base e da interface. Para avaliar as propriedades mecânicas da interface, foram realizados perfis de durezas ao longo do material base e da interface. O mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo a liga TiCuNi está apresentado na figura 76. Pela variação da dureza Vickers observada, não há grandes alterações nos valores de dureza da liga Ti6Al4V em relação às demais ligações, uma vez que a liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 399 HV_{0,01}. Constata-se que o valor de dureza médio de 480 HV_{0,01} é obtido na camada A. Nesse caso, na interface junto ao compósito Ti-B₄C, que contém as fases Ti₂(Cu,Ni) (zonas 3 e 4), apresenta valores homogêneos de dureza. Essa distribuição homogênea nos valores de dureza da interface para a ligação resultante para a liga TiCuNi pode ser explicado pela presença da fase Ti₂Cu, que apresentam valores de dureza mais pequenos que a fase formada por Ti₂Ni.

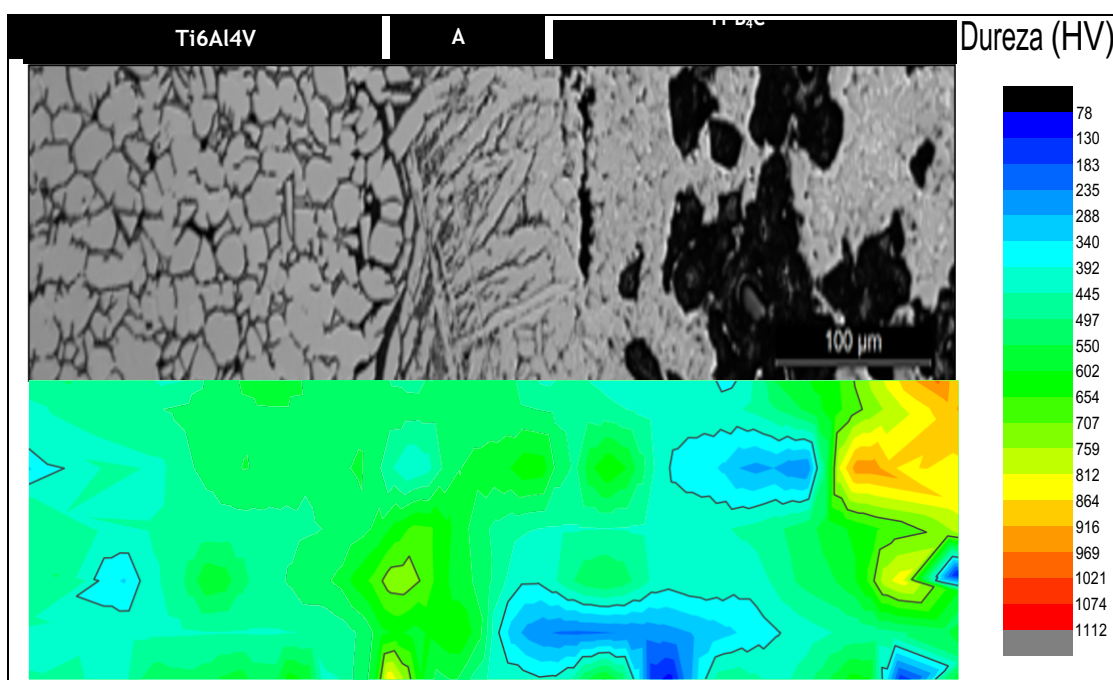


Figura 76 – Imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga TiCuNi a 1010 °C e mapa de dureza.

Para ambas as ligações processadas com as ligas TiCuNi e TiNi67 foi observada alteração de microestrutura para a liga Ti6Al4V junto a interface da ligação (figura 77-

a) e 77-b)). Embora a temperatura a que foram processadas ligações com as ligas TiCuNi e TiNi67 seja superior a β *transus* (≈ 985 °C), 1010 °C e 1030 °C respectivamente, o tempo de estágio foi de 30 minutos, tempo suficiente para que houvesse difusão tanto do Ti e o Ni quanto do Ti, Ni e do Cu para os materiais de base e precipitação das fases ricas em Ti, principalmente Ti(α), mas também Ti₂Ni e Ti₂(Ni,Cu) no centro zona da interface de brasagem. Essa temperatura de brasagem indicaria alteração da microestrutura da liga Ti6Al4V de equiaxial, para lamelar, do tipo Widmanstätten, o que foi observado nas ligações.

Do ponto de vista microestrutural, as ligações processadas neste estudo com a liga TiNi67 e TiCuNi, apresentam interface resultante composta pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti₂Ni/ Ti(α) + Ti₂Ni/ e Ti(α) + Ti₂(Ni,Cu).

Gomes et al. [57] processaram ligações similares Ti6Al4V com as ligas de brasagem TiNi67 e TiCuNi a 1080 e 1000 °C, respectivamente. A interface de brasagem resultante da ligação com TiNi67 apresentava apenas uma camada com morfologia de Widmanstätten, diferente da interface obtida para a ligação com TiNi67 no presente trabalho, onde apresenta duas camadas A e B, onde a camada A é composta por placas Ti(α) delineadas pelo composto Ti₂Ni, tal como observado por Gomes [57] e a camada B Ti(α) proveniente do compósito Ti-B₄C e a fase Ti₂Ni tal como mostrado na na figura 60. Nomeadamente a temperatura, foram processadas ligações com a liga TiNi67 a 1030 °C, 50 °C a menos que a ligação processada por Gomes et al. [57].

Para a liga TiCuNi, foram processadas ligações a 1010 °C, 10 °C a mais que a ligação processada por Gomes [57], e a interface também é composta por Ti(α) + Ti₂(Ni,Cu). Por outro lado, observa-se que parte do Cu e o Ni tenham se difundido para a liga Ti6Al4V assim como para o compósito com a formação de uma fase mais fina.

Em relação a interface Ti6Al4V/ Ti-B₄C os resultados estão de acordo com estudos de Sousa et al. [64] que processaram ligação similar entre os compósitos Ti-B₄C, mediante a utilização da liga de brasagem Ti-15Cu-15Ni (% ponderal), com temperatura de brasagem de 1000 °C, onde os resultados apresentados mostraram que essa ligação produziu uma interface de brasagem homogênea, e em relação aos materiais de base, não houve alterações na microestrutura ou na composição química do compósito. A interface apresentou duas camadas distintas, uma zona central da

interface; e a outra, zona de difusão em $\text{Ti-B}_4\text{C}$, que é caracterizada por apresentar microestrutura semelhante à do compósito, mas possui composição química global diferente que resultou da difusão dos elementos da liga de brasagem.

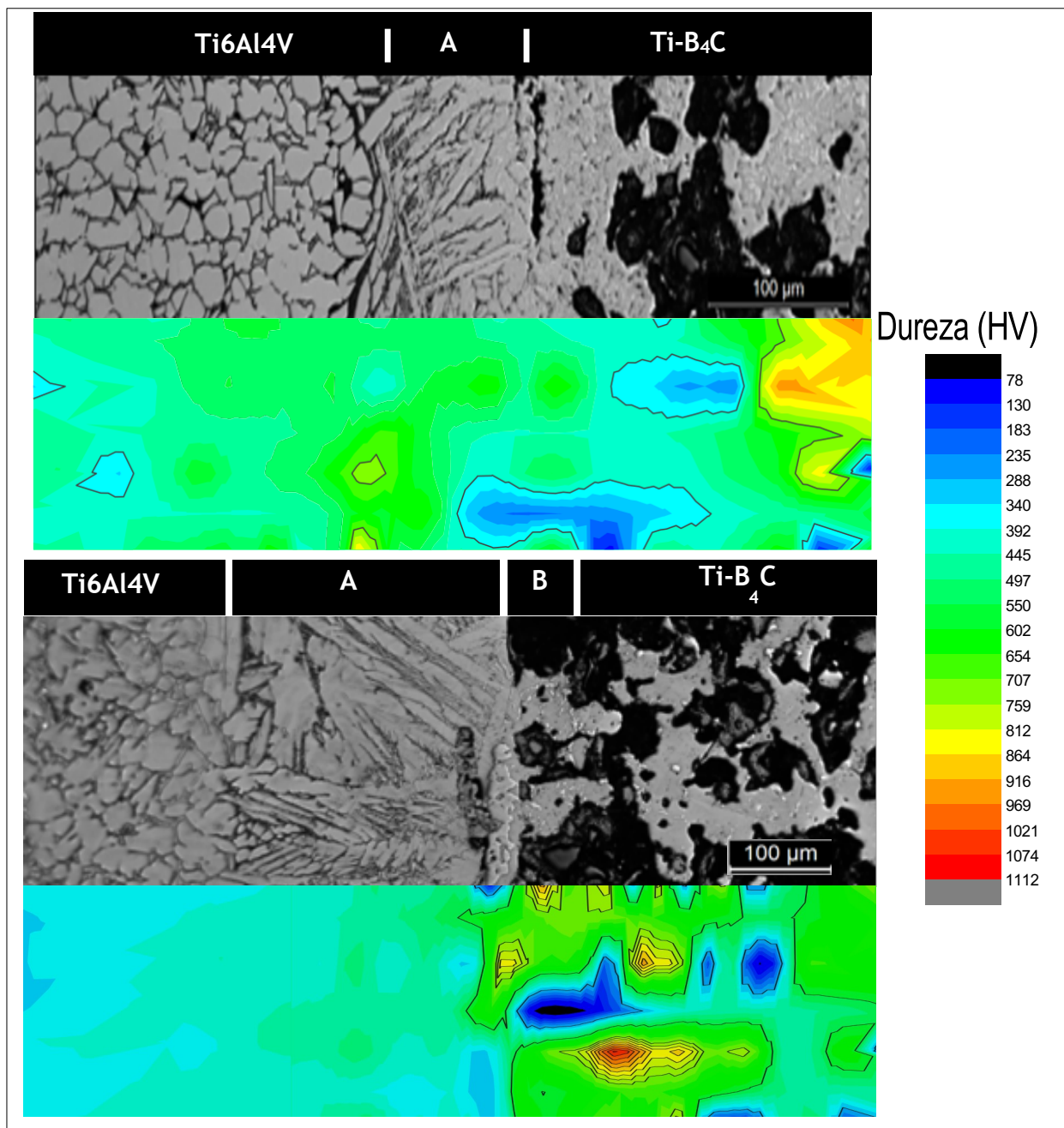


Figura 77 – Comparação entre as imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com as ligas TiNi67 e TiCuNi e mapas de dureza.

4.1.6.5 Caracterização química e microestrutural: Liga de brasagem Ag-Cu

De seguida, com objetivo de avaliar o potencial da liga Ti/Ag-Cu desenvolvida, foi avaliada a influência da camada de Ti na nova liga brasagem em relação a liga eutética Ag-Cu, sobre as características microestruturais, químicas e mecânicas das interfaces resultantes. Em primeiro lugar, será analisada a interface obtida com a liga eutética Ag-Cu, seguidamente a interface obtida com a liga Ti/Ag-Cu e, por último, serão discutidos os resultados.

A figura 78-a apresenta imagem obtida por microscopia ótica da interface resultante do processamento a 830 °C por 30 minutos. Ao longo da interface não foram detetados poros ou fissuras e observa-se uma interface homogênea na figura 78-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 78-a.

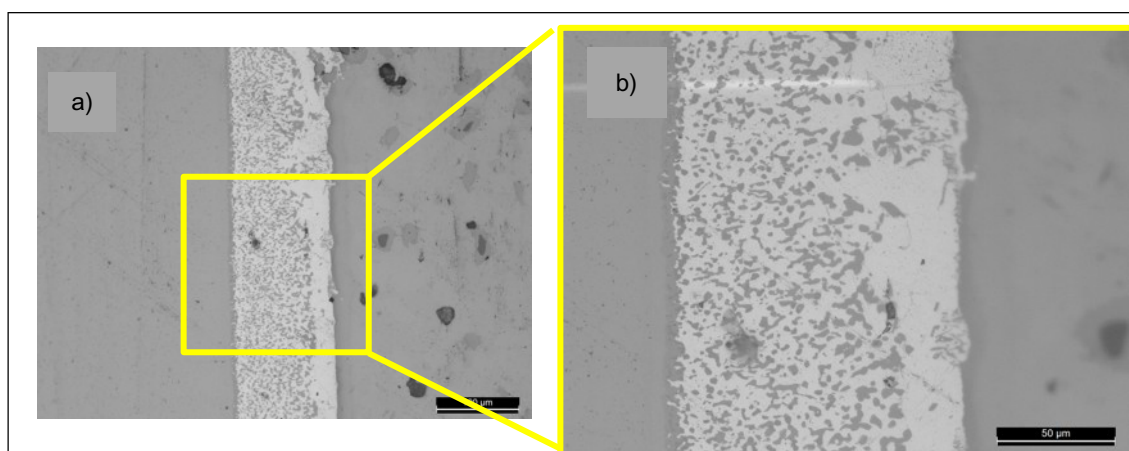


Figura 78 – Imagens de MO da interface resultante do processamento com a liga de brasagem Ag-Cu a 830 °C. Imagem 78-a, interface, 78-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 78-a.

A interface resultante do processamento de ligações Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo à liga Ag-Cu a 830°C, apresenta espessura total de 157 µm. De acordo com imagens obtidas em MEV por eletrões retrodifundidos da interface é constituída por cinco camadas distintas designadas de A, B, C, D e E, divididas por duas regiões: I (junto a liga Ti6Al4V) e II (junto ao compósito Ti-B₄C), onde ambas as regiões englobam a região central da interface (figura 79-a a 79-d).

A liga Ti6Al4V apresenta microestrutura duplex (figura 79-b), onde observa-se que houve alteração da microestrutura da liga adjacente a interface.

As composições químicas das diferentes camadas que compõem a interface foram obtidas por análise de EDS. Nas tabelas 12 e 13 apresentam-se as composições químicas dos diferentes constituintes denominados Z1 a Z13, identificados nas figuras 79 c) e d).

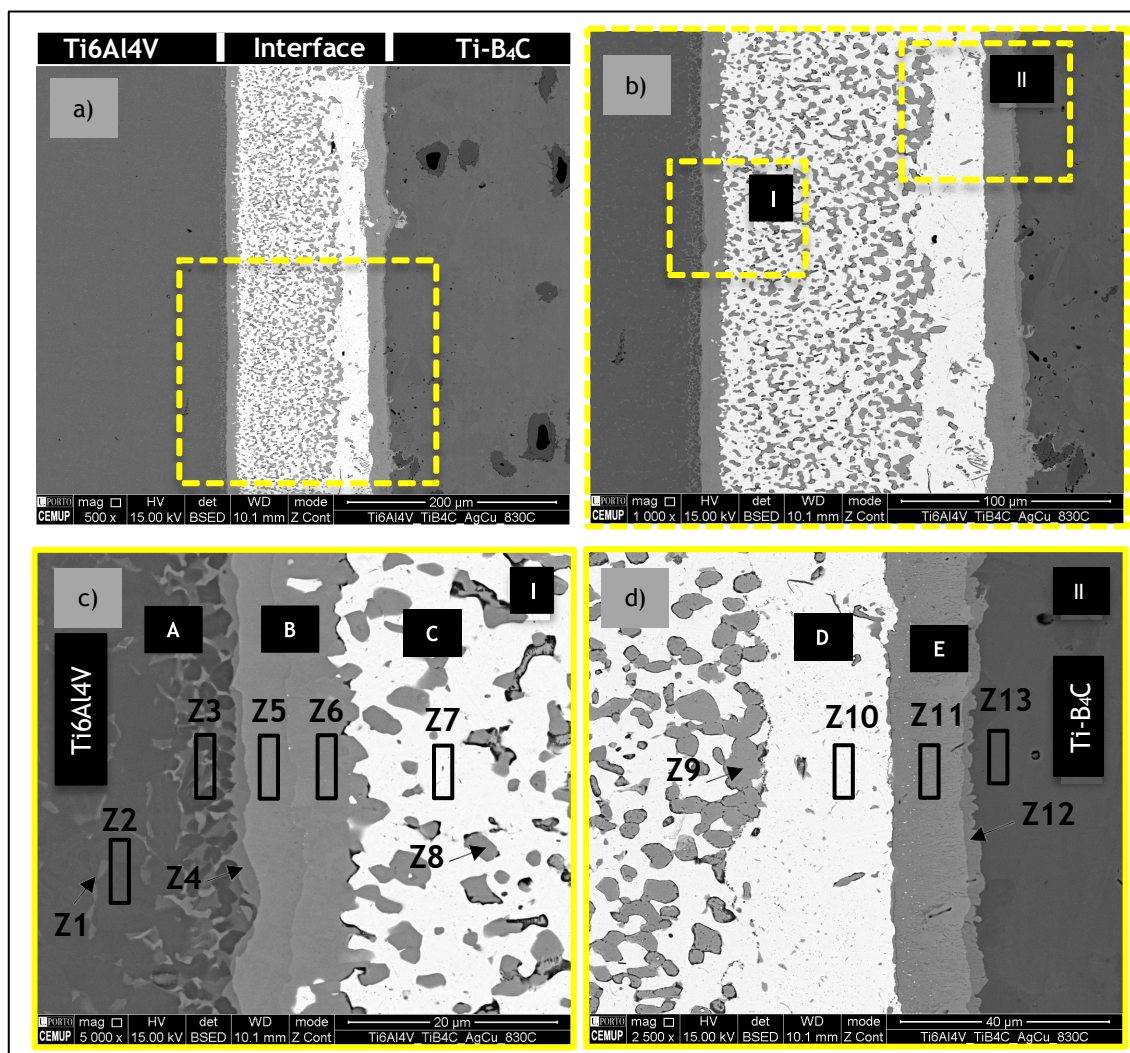


Figura 79- Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 79-a, interface; 79-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 79-a e regiões designadas por I e II; 79-c, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 79-b e constituintes da região I; 79-d, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 79-b, constituintes da região II.

Tabela 12 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ag-Cu a 830 °C) Z1-Z8.

	Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
Elementos	Ti	78,8	89,4	74,4	49,6	64,2	39,4	-	24,5
	Al	5,6	10,6	13,1	-	4,4	-	-	7,1
	V	15,6	-	6,2	-	-	-	-	
	Ag	-	-	-	-	-	-	91,1	-
	Cu	-	-	6,3	50,4	31,4	60,6	8,9	68,4
Possíveis fases	Ti(α) + Ti(β)	Ti(α)	Ti(α) + Ti3Al+Ti2Cu	TiCu	Ti2Cu	Ti2Cu3	(Ag)+(Cu)		TiCu4

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C (zonas Z1 a Z8 indicadas nas figuras 79-c e 79-d).

Tabela 13 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ag-Cu a 830 °C) Z9-Z13.

	Zonas	Z9	Z10	Z11	Z12	Z13
Elementos	Ti	20,2	-	51,4	67,4	100,0
	Al	-	-	-	-	-
	V	-	-	-	-	-
	Ag	-	91,6	-	-	-
	Cu	79,8	8,4	48,6	32,6	-
Possíveis fases		β-TiCu ₄	(Ag)	TiCu	Ti ₂ Cu	Ti(α)

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C (zonas Z9 a Z13 indicadas nas figuras 79-c e 79-d).

A camada A formou-se junto a liga Ti6Al4V (figura 79-c) e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 7 μ m. A região I é formada essencialmente por três constituintes: um cinzento-claro, denominado por Z1 composto pelos elementos Ti, Al e V provenientes da liga Ti6Al4V. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Ti-Al-V a 700 °C (figura 80) com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z1 é composto por Ti(α) + Ti(β); um cinzento-escuro, denominado por Z2, composto pelos elementos Ti e Al, provenientes da liga Ti6Al4V. Recorrendo-se ao diagrama de equilíbrio Ti-Al (figura 81), foi possível estabelecer que o constituinte Z2 é composto por Ti(α); um cinzento-claro e escuro, denominado por Z3 composto pelos elementos Ti, Al, V e Cu provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem Ag-Cu. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Al-Cu-Ti a 500 °C (figura 82) com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z3 é composto por Ti(α) + Ti₃Al+Ti₂Cu.

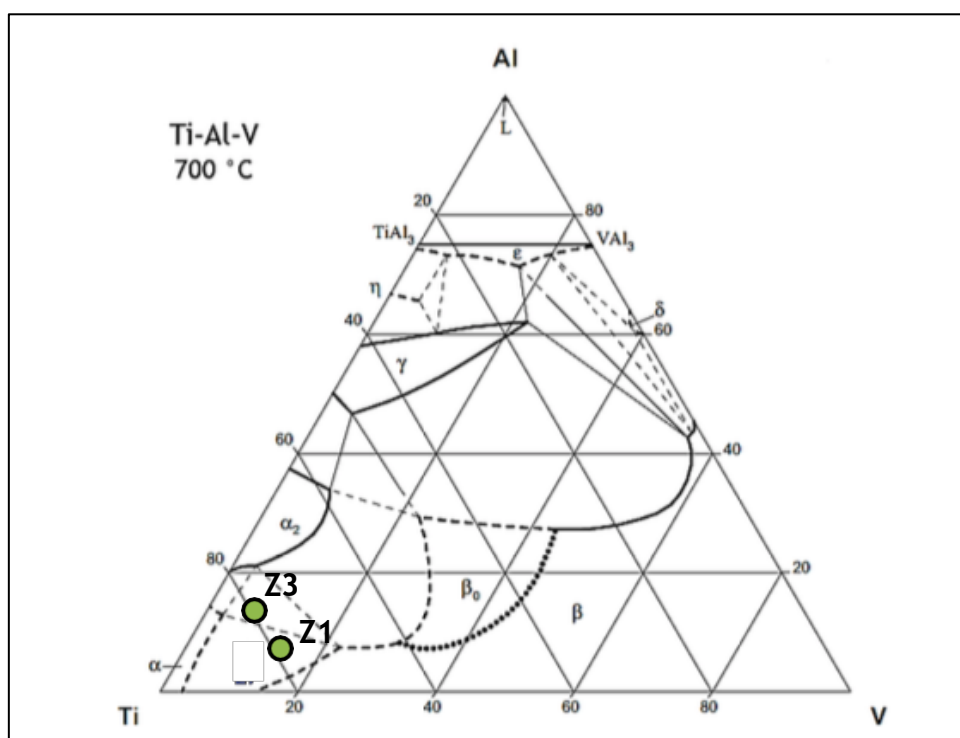


Figura 80 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atómica[65], onde estão identificadas a zona 1 e 3, analisadas por EDS.

A camada B possui espessura de cerca de 10 μm , onde se localiza as zonas Z4, Z5 e Z6 de tons cinzento. A zona Z4 é composta essencialmente por Ti e Cu. A composição química obtida por EDS da zona Z4 com a informação obtida do diagrama de equilíbrio Ti-Cu (figura 83), estima-se que a zona Z4 seja essencialmente composta por TiCu. A zona Z5 é composta essencialmente por Ti, Al e Cu. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Al-Cu-Ti a 700 °C, e do diagrama de equilíbrio Ti-Cu em conjunto, (figura 82) se verifica que esta zona tem um domínio trifásico $\text{Ti}_2\text{Cu} + \text{Ti}_3\text{Al} + \text{Ti}_3\text{Cu}_4$. Em função do teor de Ti e Cu, é expectável que esta zona seja composta de Ti_2Cu . A zona Z6 é composta essencialmente por Ti e Cu. A composição química obtida por EDS da zona Z6 com a informação obtida do diagrama de equilíbrio Ti-Cu (figura 83), estima-se que a zona Z6 seja essencialmente composta por Ti_2Cu_3 .

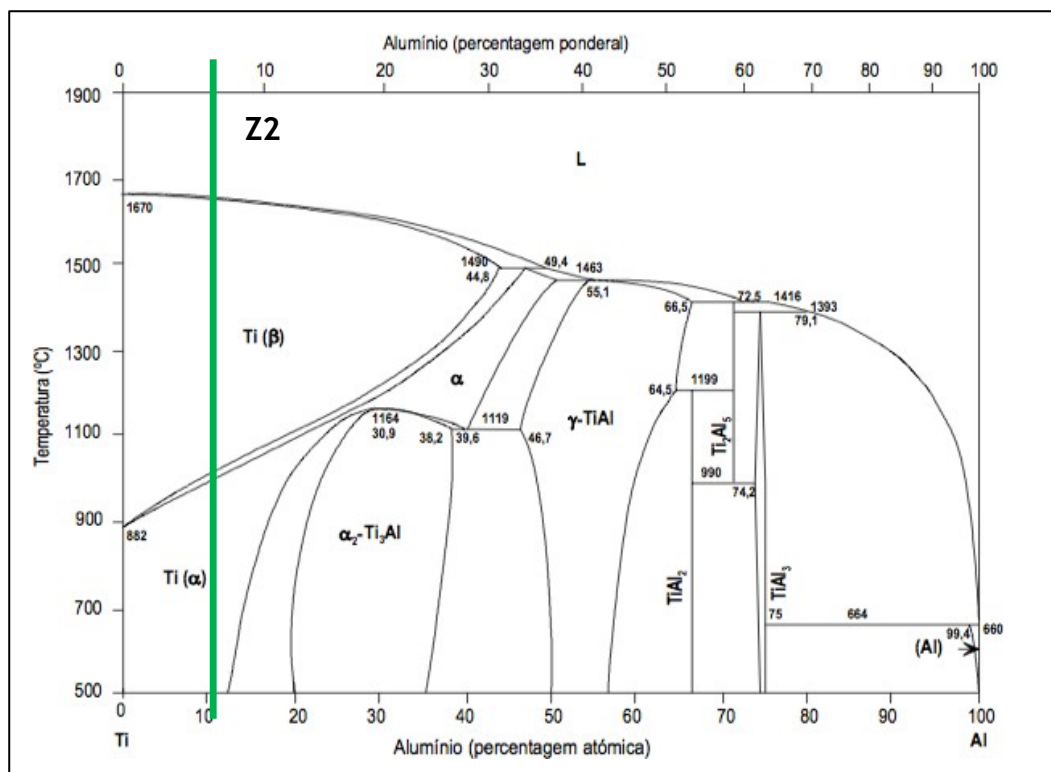


Figura 81 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al[65], onde está identificada a zona 2, analisada por EDS.

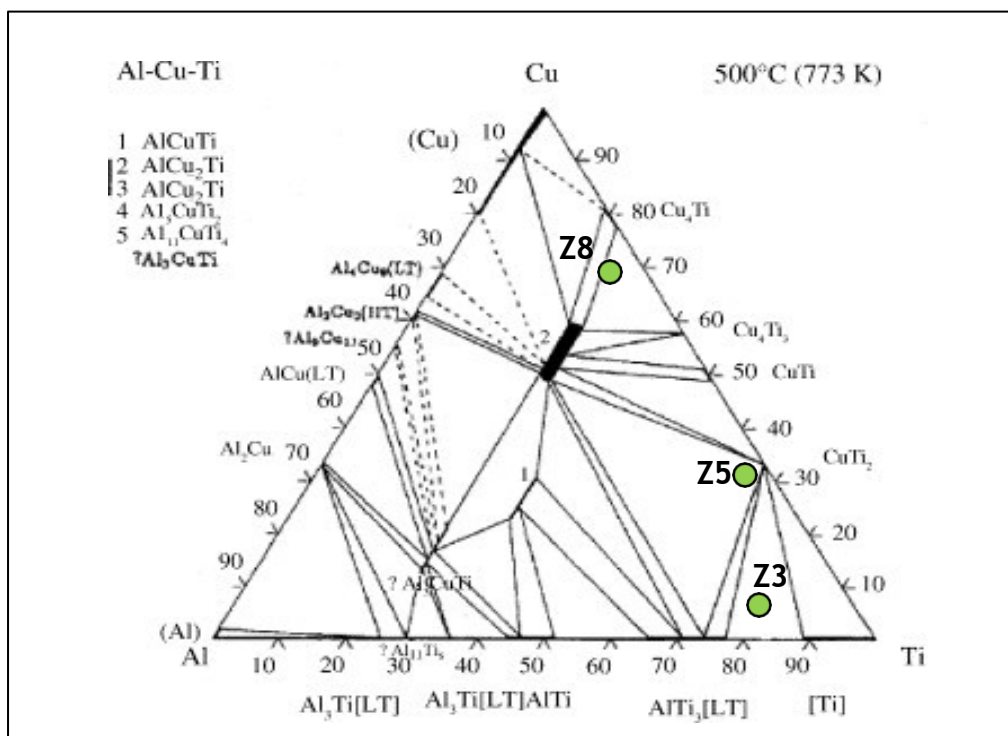


Figura 82 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Ti a 500 °C, em % atômica[65], onde estão identificadas as zonas 3, 5 e 8, analisadas por EDS.

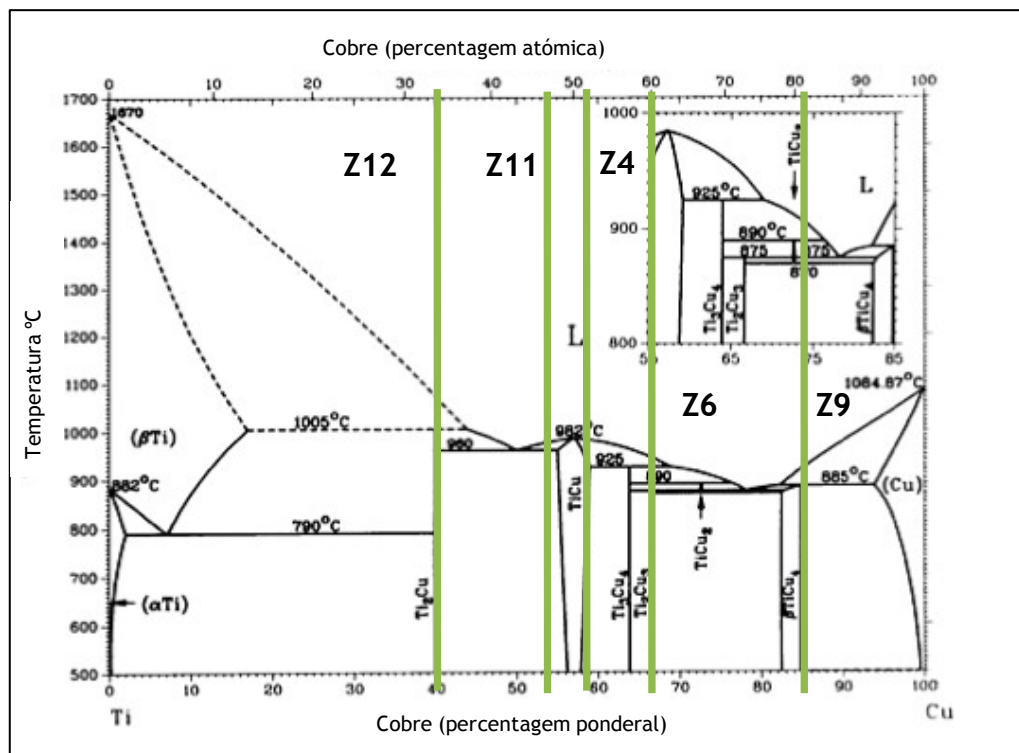


Figura 83 – Diagrama de equilíbrio Ti-Cu[65], onde está identificadas as zonas 4, 6, 9, 11 e 12, analisada por EDS.

A camada C formou-se na região central da interface (figura 79-c) e consiste numa camada cuja espessura é cerca de 90 μm . Esta camada é formada essencialmente por três constituintes: um branco, denominado por Z7 composto pelos elementos Ag e Cu provenientes da liga de brasagem. Recorrendo-se ao diagrama de equilíbrio Ag-Cu (figura 84) com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z7 é composto por (Ag) + (Cu); um cinzento-claro, denominado por Z8, composto pelos elementos Ti, Al e Cu. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Al-Cu-Ti a 500 °C (figura 82) com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z8 é composto por TiCu_4 . A zona Z9 é formada essencialmente por um constituinte de cor cinzento-claro, denominado por Z9, composto pelos elementos Ti e Cu. Recorrendo-se ao diagrama Ti-Cu (figura 83) com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z9 é composto por $\beta\text{-TiCu}_4$.

A região II é formada essencialmente pelas camadas D e E junto ao compósito Ti- B_4C (figura 79-c). A camada D consiste numa camada cuja espessura é cerca de 32 μm . Esta camada é formada essencialmente por um constituinte branco,

denominado por Z10 composto pelos elementos Ag e Cu. Recorrendo-se ao diagrama Ag-Cu (figura 84) com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z10 é composto por (Ag).

A camada E consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 18 μm (figura 79-d), é formada essencialmente por três constituintes: um cinzento-claro, denominado por Z11 composto pelos elementos Ti e Cu. Recorrendo-se a secção do diagrama de equilíbrio Ti-Cu (figura 83) com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z11 é composto por TiCu; um cinzento-escuro, denominado por Z12, composto pelos elementos Ti e Cu. Recorrendo-se ao diagrama Ti-Cu (figura 83), foi possível estabelecer que o constituinte Z12 é composto por Ti_2Cu ; um cinzento-claro, denominado por Z13 composto por 100 %Ti, matriz do compósito Ti- B_4C , como apresentado no espectro EDS na figura 85.

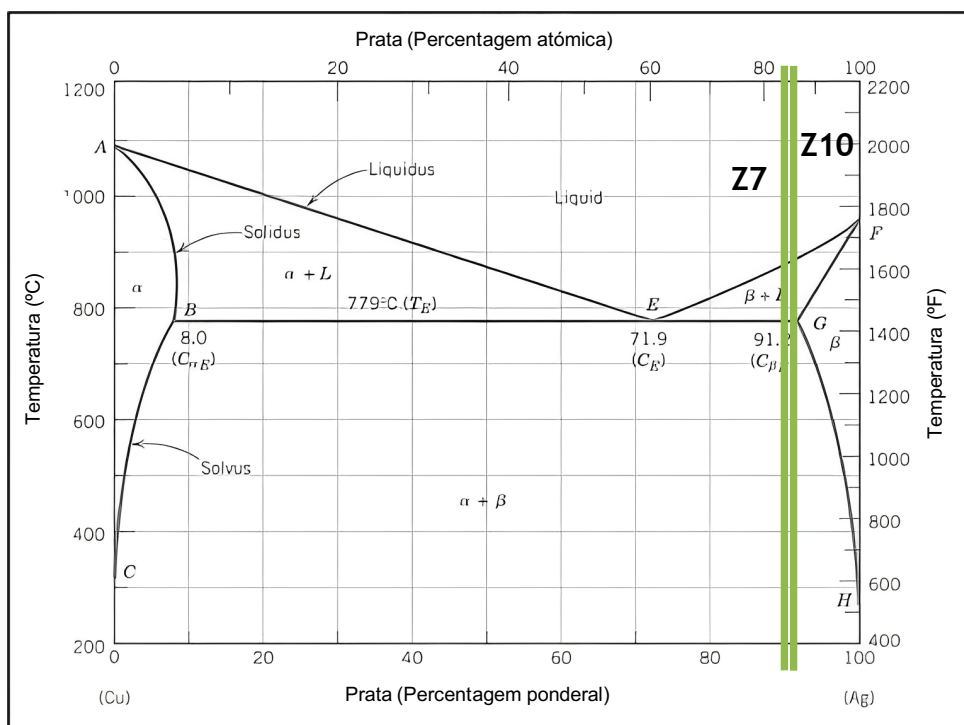


Figura 84 – Diagrama de equilíbrio Ag-Cu[69], onde estão identificadas as zonas 7 e 10, analisadas por EDS.

Em síntese, a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/Ti- B_4C recorrendo à liga Ag-Cu é formada pela sequência das seguintes fases: $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}(\beta) + \text{Ti}_3\text{Al} + \text{Ti}_2\text{Cu} + \text{TiCu}$ (camada A) / $\text{Ti}_2\text{Cu} + \text{Ti}_2\text{Cu}_3$ (camada B) / $(\text{Ag}) + (\text{Cu}) + \text{TiCu}_4 + \beta\text{-TiCu}_4$ (camada C) / (Ag) (camada D) / $\text{Ti}(\alpha) + \text{TiCu}$ (camada E).

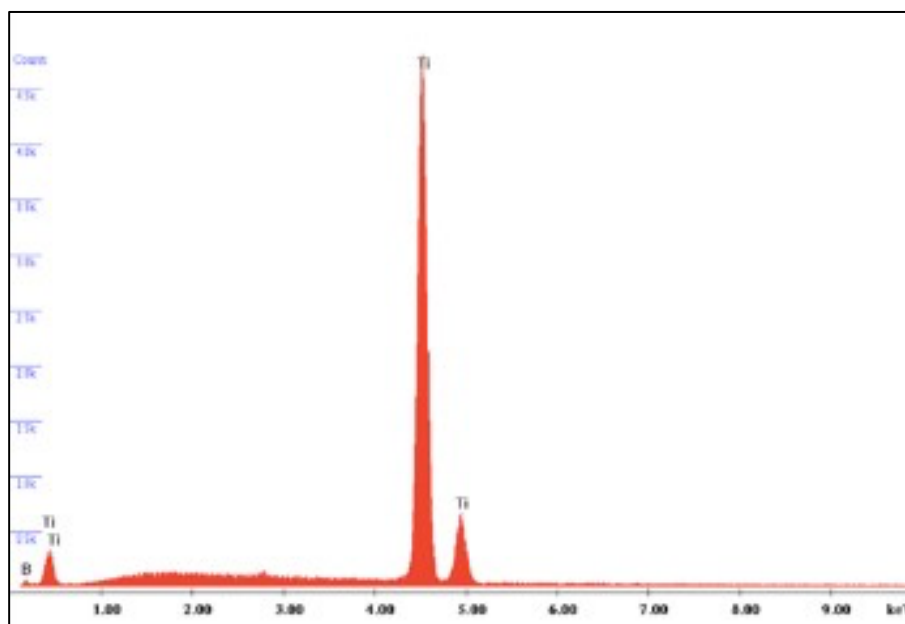


Figura 85 – Espectro EDS representativos da zona Z13.

4.1.6.6 Caracterização mecânica: Liga de brasagem Ag-Cu

A caracterização mecânica foi realizada através de mapa de dureza ao longo dos materiais de base e da interface. O mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo a liga Ag-Cu está apresentado na figura 86. Pela variação da dureza Vickers observada, não há grandes alterações nos valores de dureza na interface. A liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 410 HV_{0,01}. Constata-se que o valor de dureza médio de 388 HV_{0,01} é obtido na interface. Nesse caso, na interface junto ao compósito Ti-B₄C, que contém as fases Ti₂(Cu,Ni) (zonas 3 e 4), apresenta valores homogêneos de dureza. Vale ressaltar, que a zona da camada D, região de cor maioritariamente branca, composta por (Ag) apresenta valor de dureza médio de 252 HV_{0,01}. Apesar desta região mais macia, há uma distribuição homogênea nos valores de dureza da interface para a ligação resultante para a liga Ag-Cu pode ser explicado pela presença das fases que contêm prata e cobre, que apresentam valores de dureza mais pequenos. Há zonas ao redor do compósito que apresentam valores de dureza de cerca de 287 HV_{0,01}, zonas mais macias, semelhantes da região que contém (Ag) na interface. Porém, não há evidências na figura 81 que haja difusão da prata para esta região do reforço do compósito. Estes valores podem estar relacionados com a dureza da matriz composta por Ti(α) do compósito.

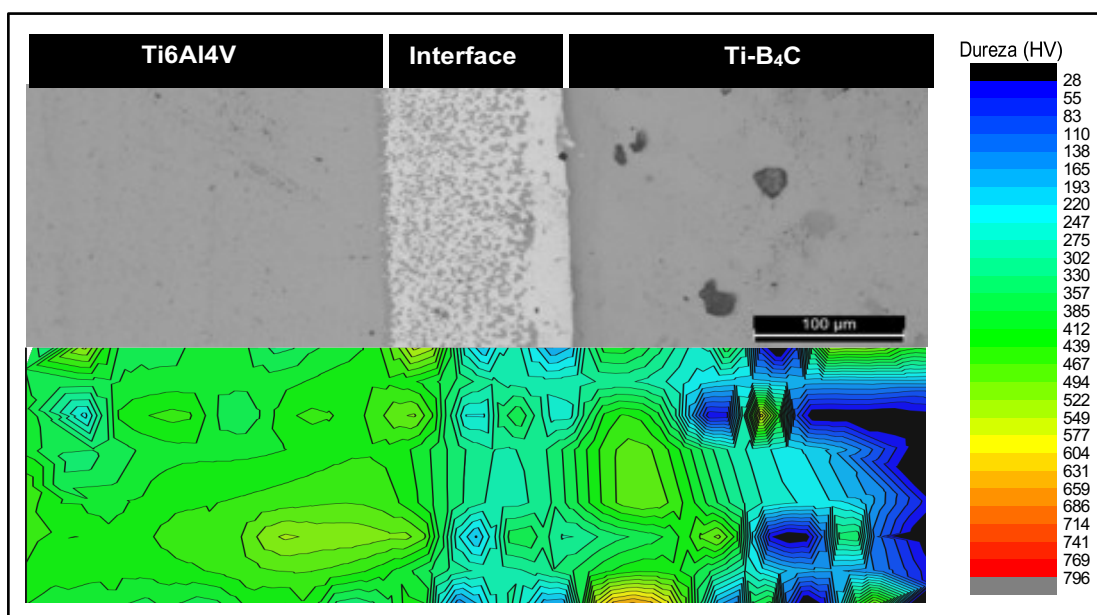


Figura 86 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C e mapa de dureza.

Foram efetuados dois ensaios de resistência ao corte, tendo as ligações apresentado resistência ao corte de 110 e 101 MPa. Não foram observadas grandes diferenças nos valores de resistência ao corte para as duas amostras uma vez que a amostra 1 apresentou valor de resistência ao corte de 101 MPa. Na figura 87 são apresentadas as imagens da superfície de fratura da amostra 2, e na figura 88, são apresentadas as imagens da secção transversal da amostra 2. Recorrendo-se ao diagrama de equilíbrio Ti-Cu[69] (figura 89), onde está identificada a zona 1, analisadas por EDS, a zona Z1 marcada na figura 88-b) é constituída por TiCu. É provável que a fratura tenha ocorrido entre as zonas Z5 e Z6 (figura 79-c).

Du *et al.* [54] também observa em seu estudo a presença de fases constituídas por Ti-Cu em ligações processadas com Ag-Cu, que mostra-se desfavorável para a resistência ao corte das ligações. Neste estudo são processadas ligações de 800 °C a 850 °C e, com o aumento da temperatura, mantendo-se o tempo de estágio de 20 minutos, observa-se redução de 15% no valor de resistência ao corte. Dai *et al.* [60] também processaram ligações com a liga Ag-Cu, e como observado no presente trabalho, verifica a presença de fases constituídas por Ti-Cu. De acordo com Dai *et al.* [60], estas fases impedem que a (Ag) se deforme plasticamente, o que é considerado prejudicial para minimizar as tensões residuais, resultando na diminuição da

resistência ao corte das ligações, do mesmo modo como foi observado por Du *et al.* [54]. Outro facto importante a ser considerado é que a fratura (figura 88), ocorre na zona da fase mais dura, e apesar de fina, mas contínua, além da distribuição de dureza mais elevada nesta região (figura 88), o que comprova esta possível fase mais dura.

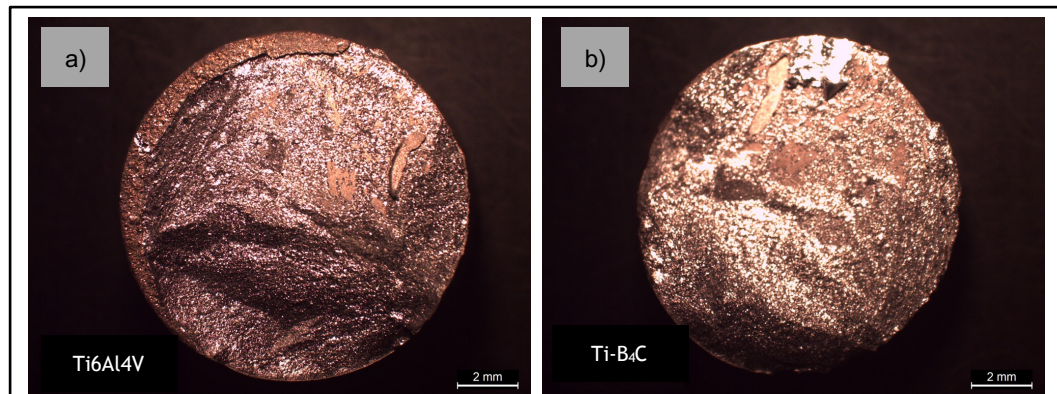


Figura 87 – Imagem de lupa da superfície de fratura para os materiais de base com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 87-a, superfície da liga Ti6Al4V; 87-b, superfície do composto Ti-B₄C.

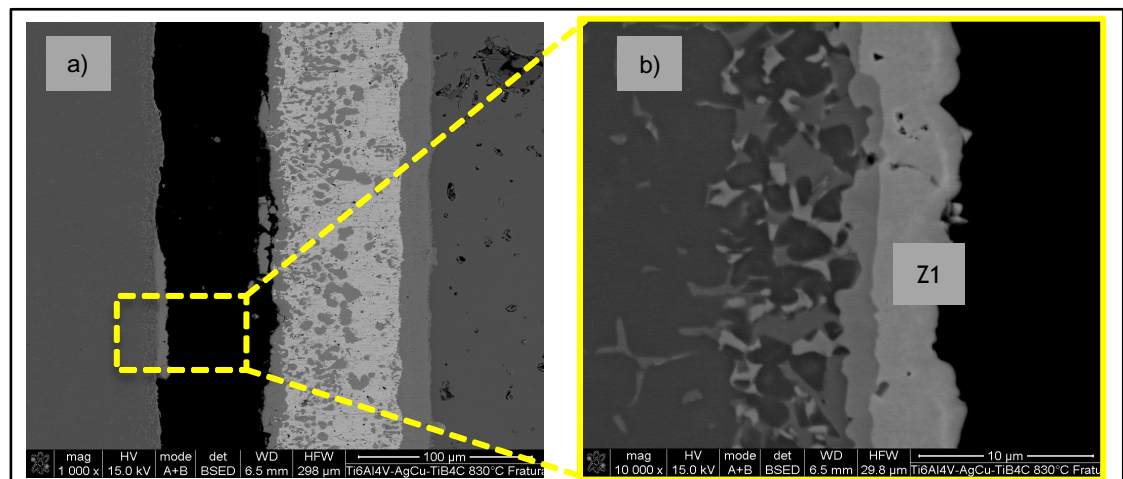


Figura 88 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da secção transversal da interface de fratura com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 88-a, interface; 88-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 88-a e a região Z1.

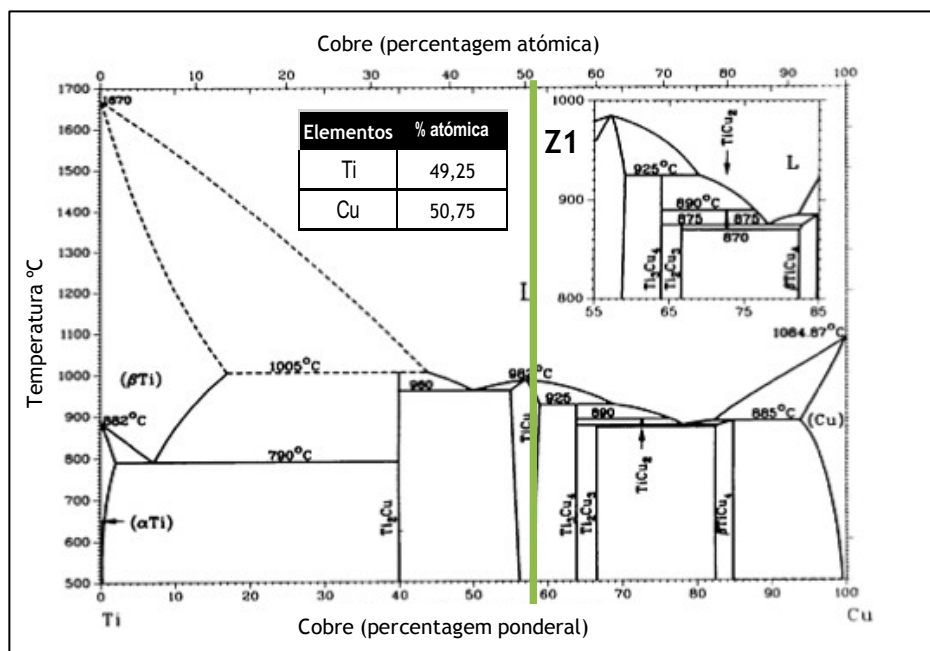


Figura 89 – Diagrama de equilíbrio Ti-Cu[69], onde está identificada a zona 1 (Z1), analisadas por EDS.

4.1.6.7 Caracterização química e microestrutural: Liga de brasagem Ti/Ag-Cu

Nesta seção será discutido o resultado obtido para o sistema Ti6Al4V /Ti-B₄C com a liga Ti/Ag-Cu, para avaliar seu potencial e estudar a influência das condições de processamento nas características químicas e microestruturais da interface nas propriedades mecânicas finais das interfaces.

A figura 90-a) apresenta imagem obtida por microscopia ótica da interface resultante do processamento a 970 °C por 30 minutos. Ao longo da interface, foram detectadas partículas do reforço do compósito que podem estar relacionadas ao deslocamento durante o polimento, de acordo com a região ampliada a amarelo na figura 90-b).

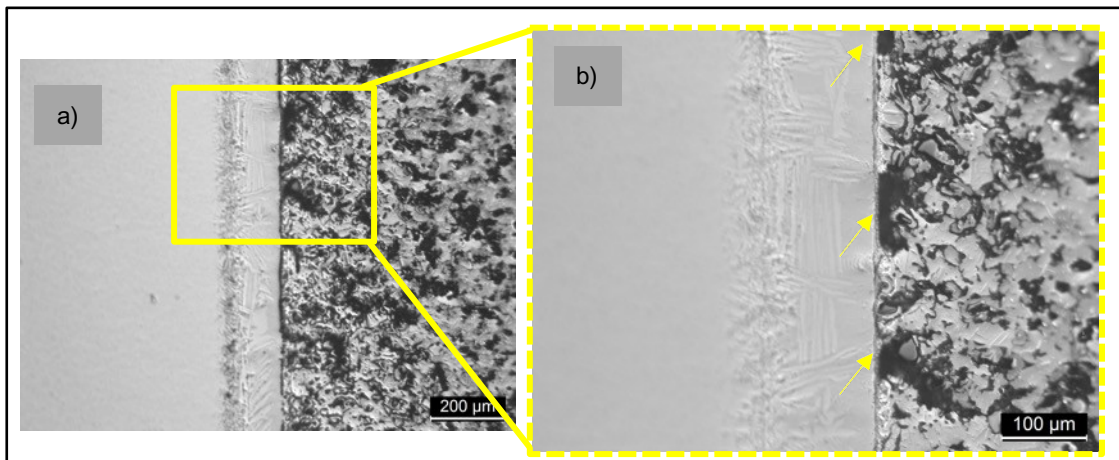


Figura 90 – Imagens de MO da interface resultante do processamento do sistema Ti6Al4V/Ti-B₄C com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 90-a interface, 90-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 90-a.

A interface resultante do processamento de ligações Ti6Al4V/Ti-B₄C, recorrendo à liga Ti/Ag-Cu a 970°C, apresenta espessura total de 200 µm. De acordo com imagens obtidas em MEV por elétrons retrodifundidos da interface (figura 91-a), a interface é constituída por duas camadas designadas por A e B, dividida por duas regiões: I (junto a liga Ti6Al4V) e II (região central e junto ao compósito Ti-B₄C) (figura 91-b)). Os constituintes associados as regiões I e II foram designados por zonas Z1 a Z6 (figuras 91-c e 91-d).

As composições químicas das diferentes camadas que compõem a interface foram obtidas por análise de EDS. Na tabela 14, apresentam-se as composições químicas dos diferentes constituintes denominados Z1 a Z6, identificados na figura 91-c e 91-d.

Tabela 14 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).

	Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Elementos	Ti	87,07	75,77	89,71	96,62	90,14	66,65
	Al	9,55	-	4,62	-	-	-
	V	-	-	-	-	-	-
	Ag	3,38	13,7	5,67	3,38	4,86	27,79
	Cu	-	10,53	-	-	5,01	5,55
Possíveis fases		Ti(α)	Ti ₂ (Ag,Cu)	Ti(α)	Ti(α)	Ti(α) + Ti ₂ (Ag,Cu)	Ti ₂ Ag

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C (zonas indicadas nas figuras 91-c e 91-d).

A liga Ti6Al4V apresenta microestrutura duplex (figura 91-a), assim como analisado na ligação similar Ti6Al4V/Ti6Al4V processada com a liga Ti/Ag-Cu.

A camada A formou-se junto a liga Ti6Al4V (figura 91-a) e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 169 μm . A região I é formada essencialmente por três constituintes: um cinzento-claro, denominado por Z1 composto pelos elementos Ti, Al e Ag provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu, respetivamente. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Ag-Al-Ti a 800 °C (figura 92) em conjunto com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z1 é composto por Ti(α); um constituinte branco, denominado por Z2, composto pelos elementos Ti, Ag e Cu, provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu. Recorrendo-se à secção isotérmica do diagrama Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 93), foi possível estabelecer que o constituinte Z2 é composto por Ti₂(Ag,Cu).

A zona Z3, ainda na região I é formada essencialmente por um constituinte cinzento-escuro composto pelos elementos Ti, Al e Ag também provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Ag-Al-Ti a 800 °C (figura 92) em conjunto com as análises de EDS, (figuras 91-c) e d)) se estabelece que o constituinte Z3 também é composto por Ti(α).

A região II é formada pelas zonas Z4 a Z6 onde, a zona Z4 essencialmente formado por um constituinte de cor cinzenta é composto pelos elementos Ti e Ag provenientes da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Ag, (figura 94) se estabelece que o constituinte Z4 consiste em Ti(α).

A zona Z5, formada por dois constituintes de cores branca e cinzenta e composto pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, (figura 93), se estabelece que o constituinte Z5 consiste em Ti(α), já que se encontra num domínio trifásico e o constituinte de cor branca é fino, e em função do volume de interação esta é uma análise global da região.

A zona Z6, onde formou-se a camada B, junto ao compósito Ti-B₄C (figura 91-d)) e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 31 μm , formada por um constituinte de cor branca, é composta pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes

da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, (figura 93) se estabelece que o constituinte Z6 consiste em Ti_2Ag .

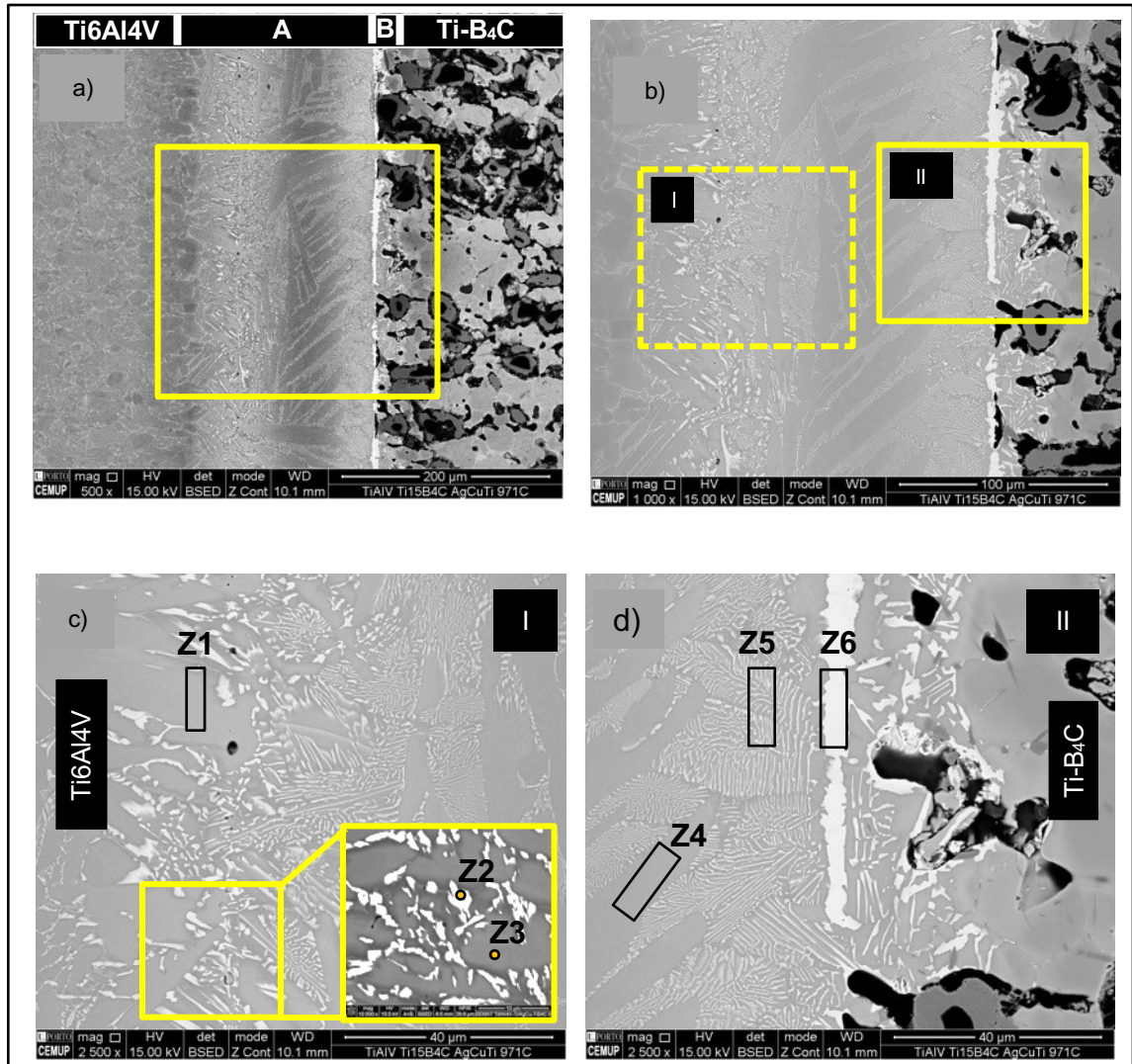


Figura 91 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 91-a, interface; 91-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 91-a e regiões designadas por I e II; 91-c, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 91-b, e constituintes da região I; 91-d, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 91-b, constituintes da região II.

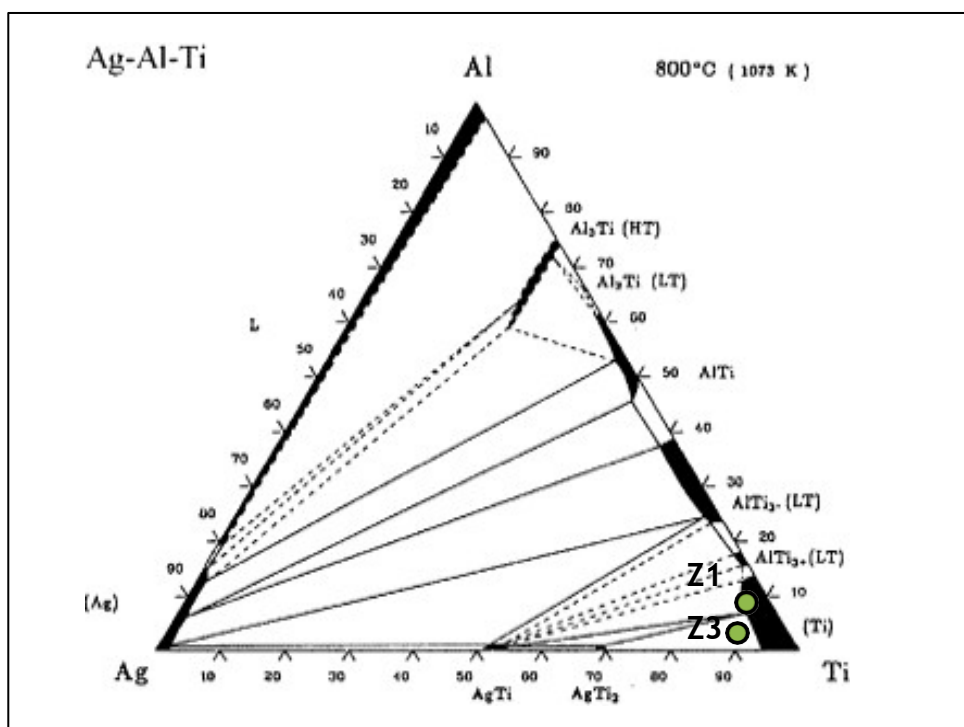


Figura 92 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Al-Ti a 800 °C[65], em % atómica, onde estão identificadas as zonas 1 e 3 (Z1 e Z3), analisadas por EDS.

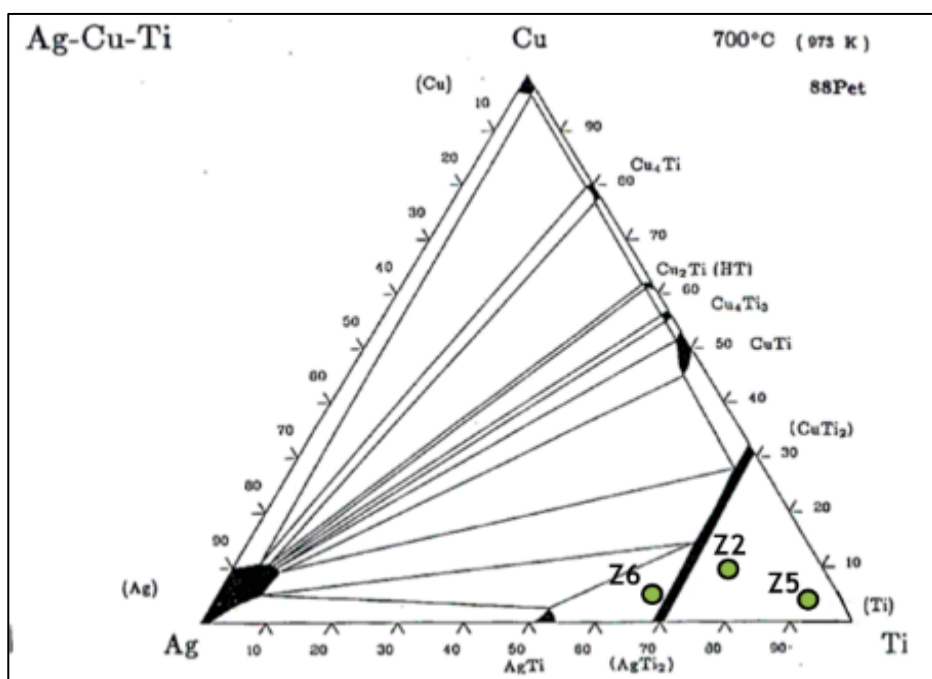


Figura 93 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atómica[65], onde estão identificadas as zonas 2, 5 e 6 (Z2, Z5, Z6) analisadas por EDS.

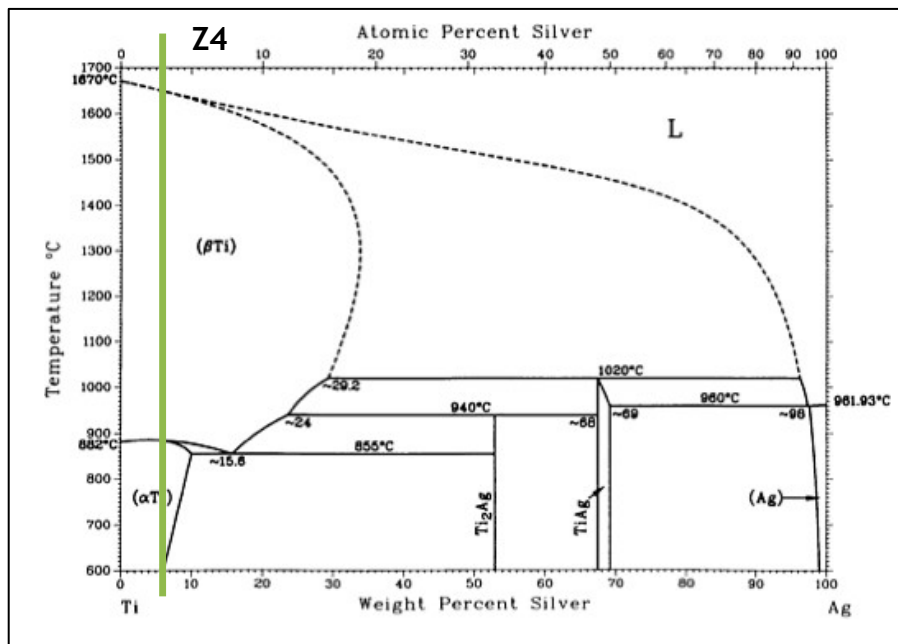


Figura 94 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ag[65], onde está identificada a zona 4 (Z4), analisada por EDS.

Em síntese, a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo à liga (Ti/Ag-Cu) é formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti₂(Ag, Cu) (camada A) / Ti₂Ag (camada B).

A figura 95-a mostra a imagem obtida por MEV no modo de elétrons retrodifundidos em conjunto com o mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu à 970 °C.

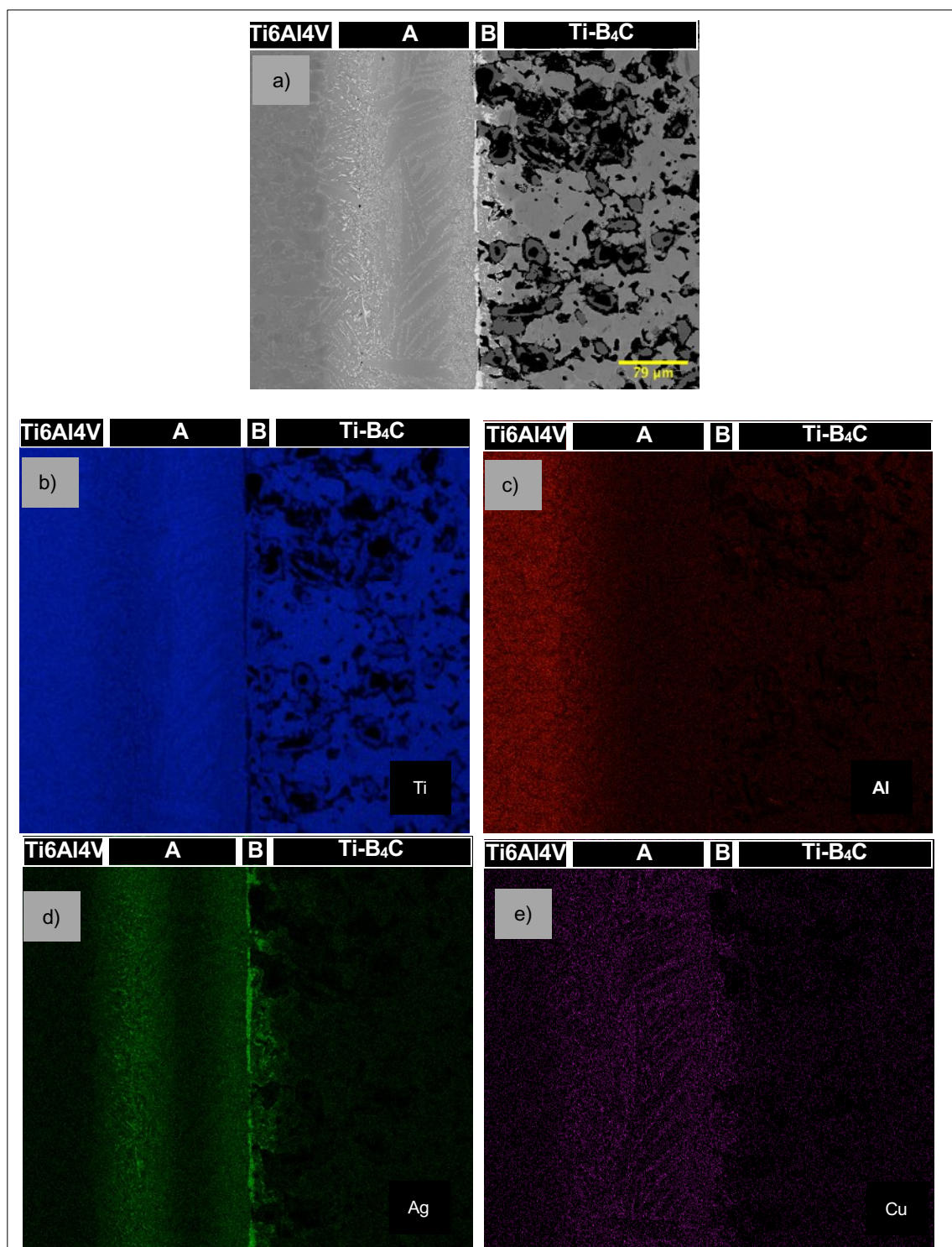


Figura 95 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 95-a, interface; 95-b, titânio; 95-c, alumínio; 95-d, prata; 95-e, cobre.

A figura 95-b mostra que o Ti está presente ao longo de toda a interface, proveniente dos materiais de base e da liga de brasagem. O Al (figura 95-c) encontra-se essencialmente distribuído na liga Ti6Al4V e há difusão para a camada A e a interface

resultante é constituída pelas regiões I e II onde o Cu encontra-se distribuído na região da camada A. A Ag (figura 95-d) encontra-se distribuída nas camadas de reação de ambos os materiais de base. O Cu (figura 95-e) encontra-se distribuída nas camadas de reação de ambos os materiais de base e também no meio interface, camada de Ti da liga de brasagem. A camada A possui duas regiões com diferentes morfologias, mas, são compostas pelos mesmos elementos Ti, Ag e Cu que interagiram entre si e permitiram a formação da interface.

A figura 96-a mostra a imagem obtida por MEV, no modo de elétrons retrodifundidos, da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. No mapa de orientação fase Ti(α) obtido por EBSD (figura 96-b), região marcada a amarelo na figura 96-a, observam-se as várias cores que demonstram as diferentes orientações para os grãos. Observa-se que a região I, da liga Ti6Al4V, não há variação do tamanho de grão. Para as regiões II e IVA, observa-se a morfologia de grãos maiores. Já na zona central da camada A (região IIIA), apresenta grãos mais achatados em relação aos materiais de base, estrutura de Widmanstätten típica para Ti(α) [2,67].

Este resultado ratifica o resultado obtido para a ligação similar Ti6Al4V com a liga Ti/Ag-Cu realizada no presente trabalho, onde observou-se que a zona central da camada A (região I) apresenta também grãos mais achatados em relação aos materiais de base, estrutura de Widmanstätten típica para Ti(α) [2,79] e a região II, possui grãos mais pequenos, outro facto que dificulta obter uma boa análise são as fases que contêm Ag identificadas por MEV/EDS. Como a Ag é mais macia que os demais elementos, apresenta maior deformação durante o polimento mecânico, o que dificulta boa detecção de sinal na análise de EBSD. Ressalte-se que a morfologia da liga Ti6Al4V não foi alterada, o que indica que a liga Ti/Ag-Cu produzida mediante pulverização catódica tem excelente potencial para evitar a formação de (Ag) na interface, em virtude da reduzida espessura das camadas de Ag e de Cu depositadas, o que possibilita obter ligações com temperaturas de serviço superiores a 350 °C.

Deste modo, a liga de brasagem Ti/Ag-Cu, produzida por pulverização catódica, mostra ter excelente potencial de aplicação em ligações que envolvem Ti6Al4V porque permite promover uma ligação bem-sucedida (brasagem com a liga comercial Ag-Cu), em temperaturas relativamente baixas, evitando a formação de extensa camada

de (Ag) durante o processo, devido à maior camada central da folha de titânio e às finas camadas de prata e cobre.

Além disso, a liga de brasagem Ti/Ag-Cu destaca-se em relação as demais ligas a base de titânio pois permite ligações em temperaturas inferiores a β transus ($\approx 985\text{ }^{\circ}\text{C}$) de Ti6Al4V que não induzem a formação da morfologia de *Widmanstätten*, e não resulta na dureza da liga Ti6Al4V mais elevada que a interface, e nem mesmo a degradação da propriedade mecânica da ligação.

Embora a liga de brasagem eutética, à base de prata (Ag-Cu) permita o processamento de ligações a temperaturas na ordem de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, impossibilitam o funcionamento das juntas a temperaturas superiores a $350/400\text{ }^{\circ}\text{C}$, em função da formação de (Ag) na zona central da interface, o que limita as propriedades mecânicas. Os resultados encontrados no presente estudo, nas ligações que envolvem as ligas de brasagem com base no sistema Ti-Ag-Cu mostram que a composição eutética da liga de brasagem permitiu a formação da fase líquida em torno de $780\text{ }^{\circ}\text{C}$, que reagiu com os materiais base e a folha de titânio, formando camadas de intermetálicos do tipo Ti-Cu que foram responsáveis por promover a ligação. A formação das camadas de Ti-Cu permitiu que a (Ag) se difundisse e se dissolvesse completamente nos materiais de base e na folha de titânio, o que suprimiu a formação de (Ag).

Neste contexto, o presente estudo mostrara que, de facto, a ligação apresentada recorrendo à liga de brasagem produzida mediante pulverização catódica por magnetron Ti/Ag-Cu, além de suprimir a fase (Ag) destaca-se em relação as demais ligas a base de titânio e prata porque permite obter ligações sem alteração dos materiais de base.

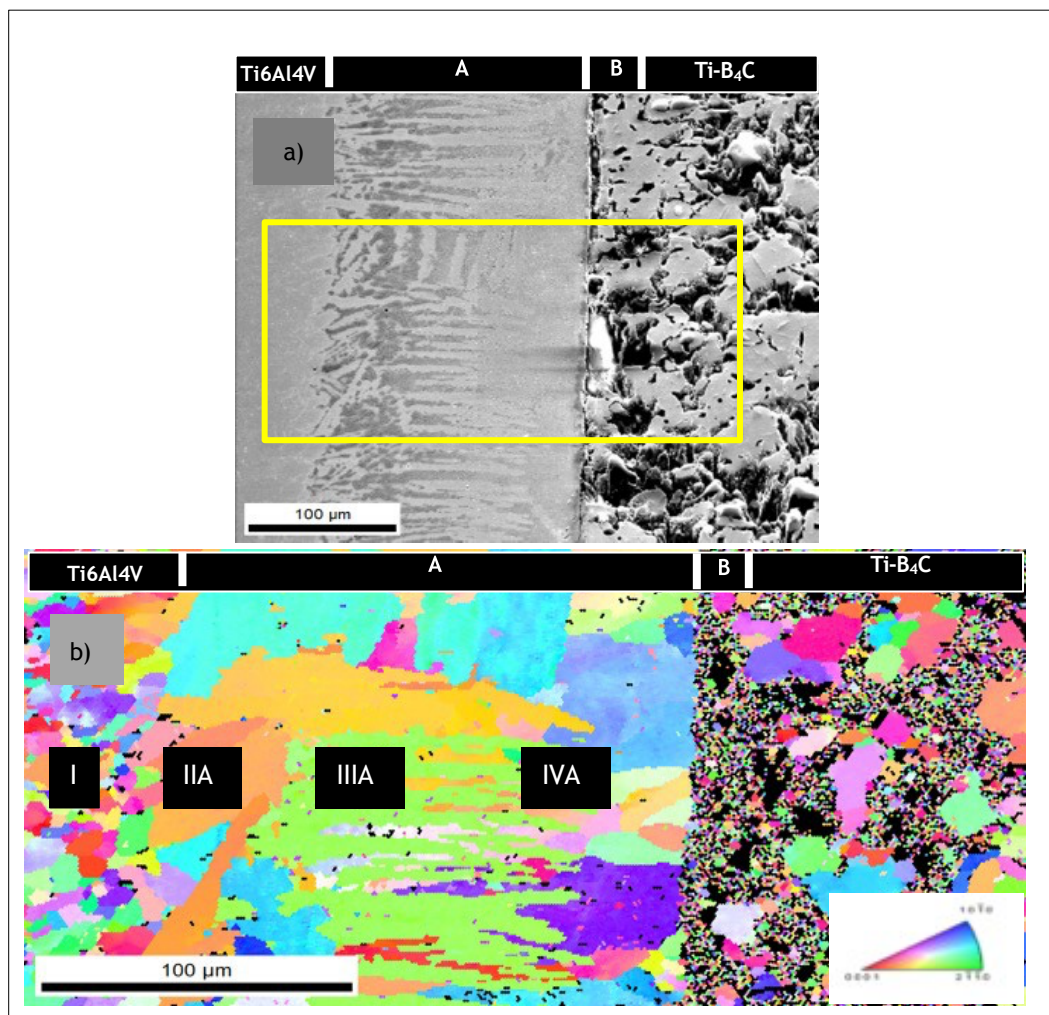


Figura 96 –imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C, 96-a, e em 96-b figura de polo inverso da interface obtida por EBSD da zona marcada a amarelo em 96-a.

4.1.6.8 Caracterização mecânica das ligações processadas com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu

A caracterização mecânica da interface foi obtida por meio de ensaios de dureza, que permitiram avaliar a evolução da dureza em toda a interface. O mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo à liga Ti/Ag-Cu está apresentado na figura 97. Essa análise tem como o objetivo verificar o perfil de dureza nas diferentes camadas existentes na interface. No entanto, dada a pequena espessura delas, os valores obtidos são influenciados pelas zonas próximas.

Na figura 97 observou-se Imagem de MEV, no modo de elétrons retrodifundidos, da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C e o mapa de dureza. A liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 347 HV0,01. O centro da interface, onde se localiza a folha de titânio da liga de brasagem, possui dureza média mais pequena que a liga Ti6Al4V, com valor de cerca de 282 HV0,01, que pode estar relacionada à folha de Ti da liga de brasagem. Porém, a camada B, junto ao compósito Ti-B₄C, região mais fina, apresenta valor de dureza de cerca de 187 HV0,01, devido a matriz do compósito. Assim, verificou-se que a interface é homogênea ao longo da ligação apesar da ligeira diferença na média dos valores.

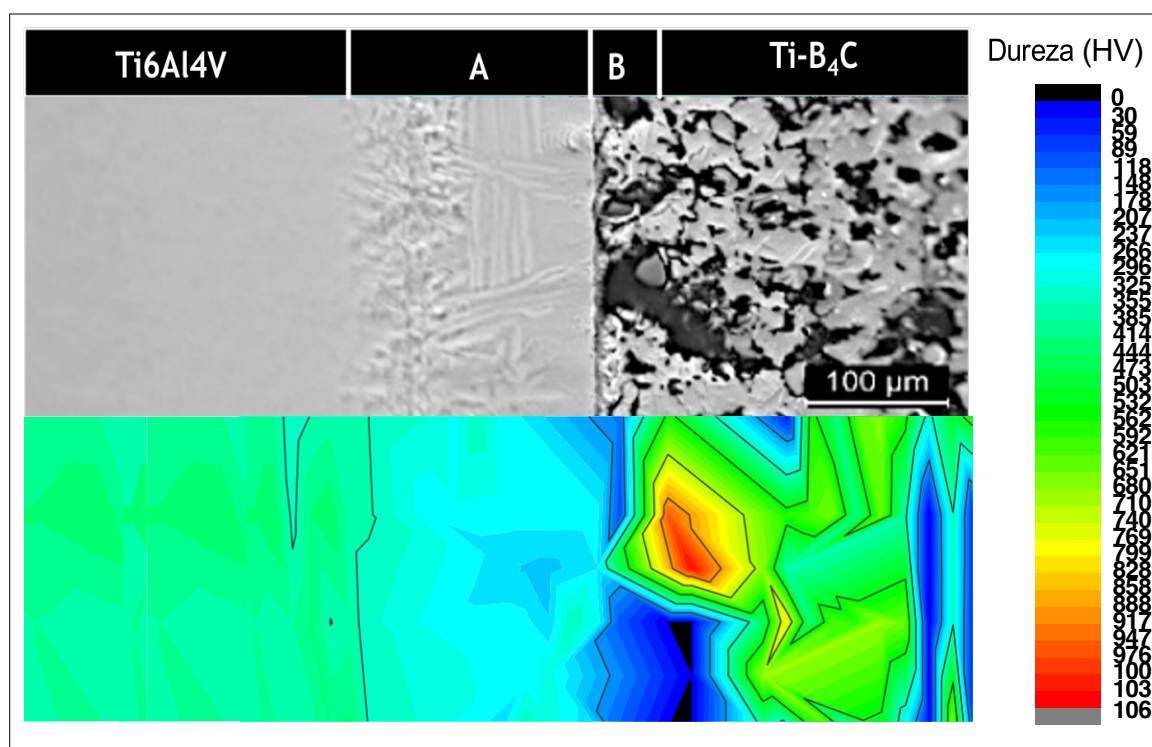


Figura 97 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C e mapa de dureza com distribuição de valores de dureza ao longo da interface.

Foram efetuados dois ensaios de resistência ao corte, tendo as ligações apresentado resistência ao corte de 256 e 101 MPa. O maior valor de resistência ao corte foi para para amostra 1, de 256 MPa e o menor valor de resistência ao corte foi de 101 MPa para amostra 2. Nas figuras 98 e 99 são apresentadas as imagens da superfície de fratura das amostras 1 e 2, respetivamente. Na figura 100, está apresentada a

imagem da secção transversal da amostra 1, com maior valor de resistência ao corte encontrado. Para ambas as amostras, verifica-se que os materiais de base não estavam corretamente posicionados, isto é, nem toda sua superfície estava em contacto mas, mesmo assim, observa-se para amostra 1 (figura 98), que provavelmente havia maior área da amostra em contacto entre si.

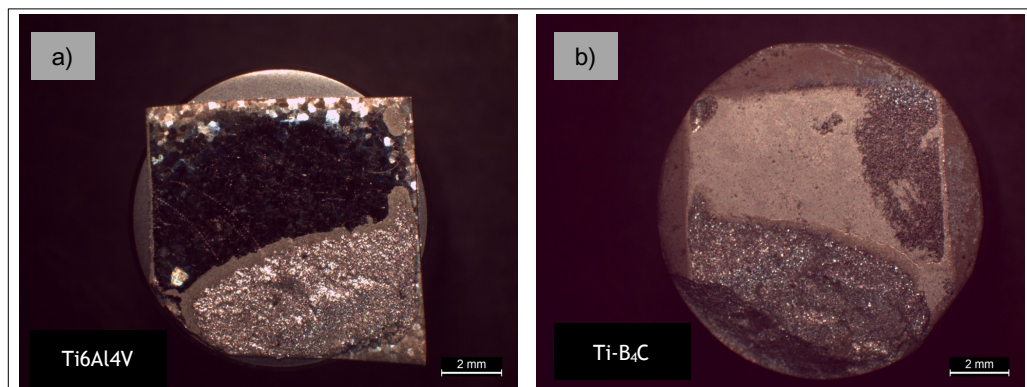


Figura 98 – Imagem de lupa da superfície de fratura para os materiais de base com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C para amostra 1. Imagem 98-a, superfície da liga Ti6Al4V; 98-b, superfície do compósito Ti-B₄C.

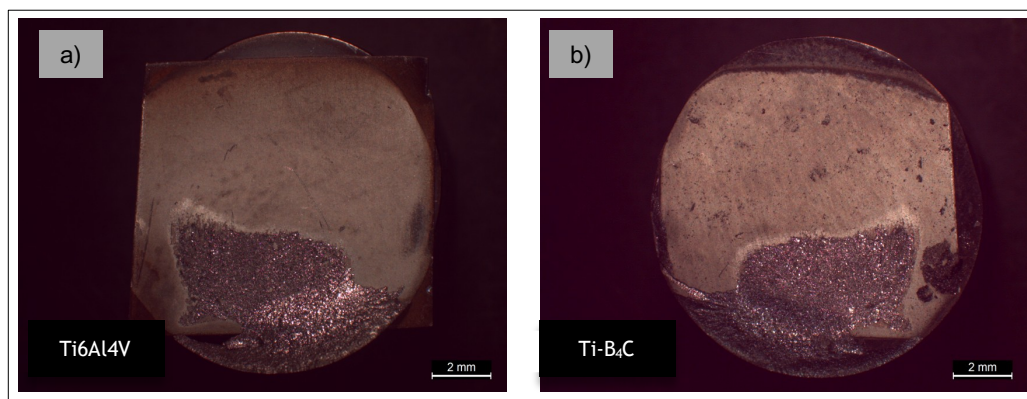


Figura 99 – Imagem de lupa da superfície de fratura para os materiais de base com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C para amostra 2. Imagem 99-a, superfície da liga Ti6Al4V; 99-b, superfície do compósito Ti-B₄C.

Note-se que para a amostra 1, a análise EDS, representada na figura 100 da zona Z1 marcada na figura 100 a) revelou a composição química da fase presente na zona Z1, constituída por Ti₂(Ag, Cu). Recorrendo a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 101, a zona Z2 (figura 100 -a)), é constituída por TiAg. A zona Z3 (figura 100 -b)), é composta por Ti-Ag-Cu e, recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 101), esta zona constitui-se pelas fases Ti₂ (Ag, Cu) +TiAg e a zona Z4 é composta maioritariamente por titânio e

prata e recorrendo ao diagram de fase Ti-Ag (figura 102), zona Z4 é composta por Ti_2Ag . Esta região (zona Z1 a Z4) apresenta camadas muito finas por isso, é provável que a fratura tenha ocorrido na região demonstrada na zona Z6 (figura 91 -d)), zona constituída pela fase Ti_2Ag , na camada B. Na figura 95 -d), mapa de distribuição elementar da prata, observa-se que na camada B há uma região mesmo que fina que contém prata, composta pela fase Ti_2Ag .

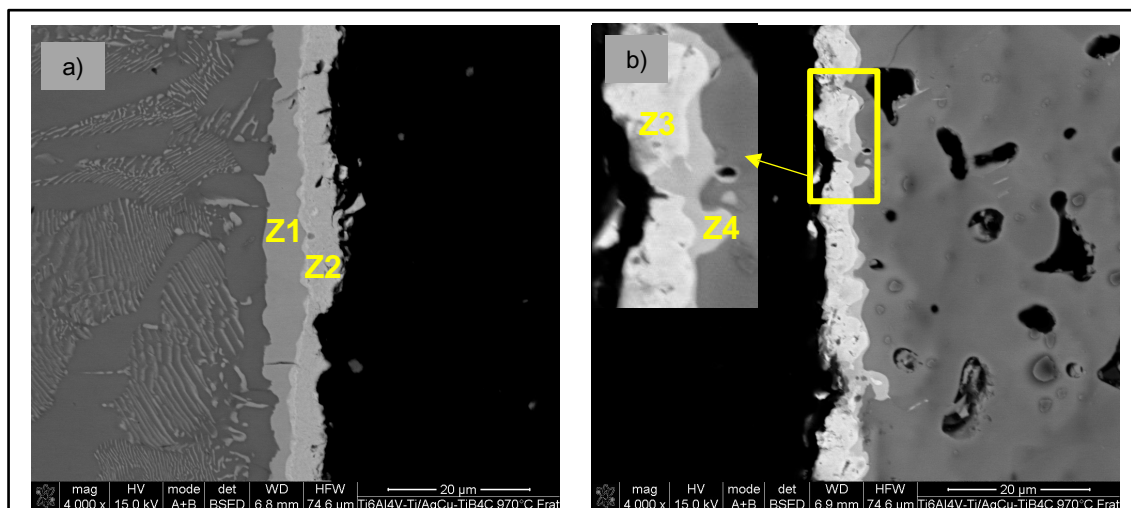


Figura 100 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C para amostra 1. Imagem 100-a, interface junto a liga Ti6Al4V e regiões Z1 e Z2; 100-b, interface junto ao compósito Ti-B₄C e regiões Z3 e Z4.

As composições químicas das diferentes camadas que compõem a secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C foram obtidas por análise de EDS. Na tabela 15, apresentam-se as composições químicas dos diferentes constituintes denominados Z1 a Z4, identificados na figura 100-a) e 100-b).

Tabela 15 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).

	Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4
Elementos	Ti	66,2	50,7	50,7	63,1
	Ag	30,1	48,1	47,9	35,0
	Cu	3,7	1,2	1,4	1,9
Possíveis fases		$\text{Ti}_2(\text{Ag,Cu})$	TiAg	$\text{Ti}_2(\text{Ag,Cu}) + \text{TiAg}$	Ti_2Ag

Possíveis fases formadas na da secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C (zonas indicadas nas figuras 100-a), e 100-b).

As fases intermetálicas do tipo Ti-Ag na zona central da interface em ligações processadas com a liga Ti/Ag-Cu foram confirmadas por outros autores como Gomes [57] que processou ligações similares com a liga Ti6Al4V com temperaturas de 900 °C e 950 °C, e como no presente estudo, não foram observadas alterações significativas na microestrutura ou composição química dos materiais de base. Nas ligações processadas por Simões *et al.* [58] por brasagem por difusão, para as temperaturas 900, 950 e 980 °C com tempo de estágio de 30 minutos, também verifica-se a supressão de zonas macias de (Ag) ou partículas de $Ti_2(Cu, Ni)$, ao contrário do que foi relatado em ligações processadas com ligas à base de prata ou de titânio, respetivamente [7,55,59,60]. Portanto, a liga Ti/Ag-Cu tem excelente potencial e destaca-se em relação as demais ligas a base de titânio, uma vez que não há necessidade de tratamentos térmicos após o processamento por brasagem para estas ligações.

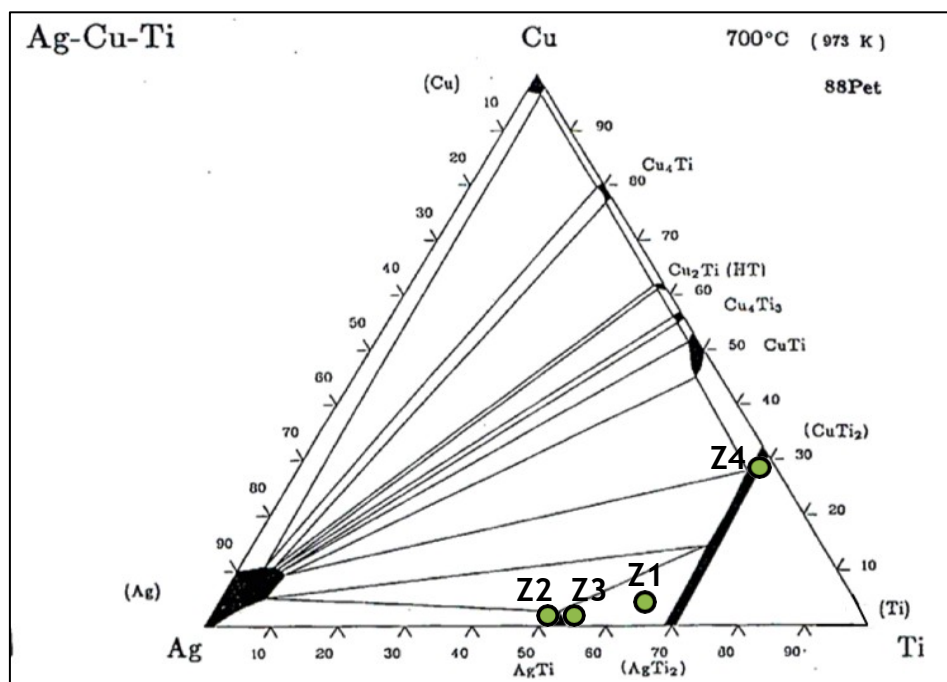


Figura 101. Seção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica [68], onde estão identificadas as zonas 1, 2, 3 e 4 (Z1, Z2, Z3 e Z4) analisadas por EDS.

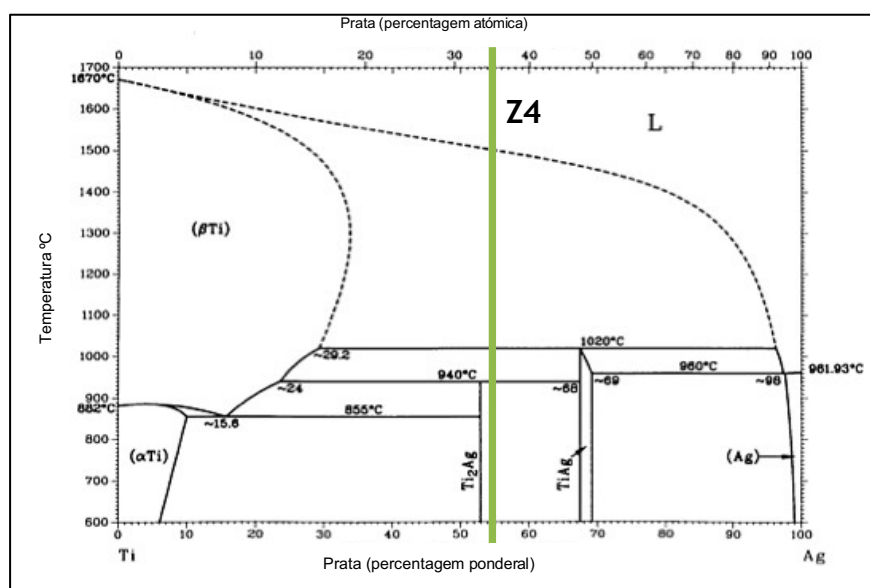


Figura 102. Diagrama de equilíbrio Ti-Ag [69], onde está identificada a zona 4 (Z4), analisada por EDS.

Entretanto, os resultados do presente trabalho são promissores, uma vez que para Soares [68] que processou ligações às temperaturas de 900, 950 e 980 °C também com um tempo de estágio de 30 minutos, não se verificaram teores de prata e de cobre na camada central B. Porém, cumpre ressaltar que no caso de Soares [68], há diferença de morfologia nesta camada, que não é homogênea ao longo de toda a interface. Já no presente trabalho, o facto da camada B estar homogênea ao longo da interface merece destaque. Esta mudança de morfologia deve-se ao teor de prata mais elevado, depositado num dos lados da liga de brasagem que, que excedeu o limite de solubilidade no titânio, precipitando sob a forma de (TiAg + Ti₂(Ag,Cu), adjacente a TiAl. Efetivamente, a presente estudo tem como vantagem esta camada mais homogênea que também se evitou a formação extensiva de zonas macias de (Ag) na zona central da interface, sem a necessidade de tratamentos térmicos após o processamento.

De acordo com as imagens de superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C apresentadas nas figuras 105 a) a 105 e) verifica-se que há uma superfície mista com fratura intergranular e clivagem.

A análise SEM/EDS da superfície de fratura no lado da liga Ti6Al4V indica a presença das zonas Z1 a Z5, zonas ricas em Ti-Ag (figura 106). É perceptível que a camada B é a camada, após a brasagem a 970 °C, que é rica em Ti e Ag e, portanto, os produtos resultantes da reação identificados nas zonas Z1 a Z5, na figura 106 a) a f) devem corresponder a esta camada. Os espectros EDS marcados como Z3, Z4 e Z6 devem corresponder à camada B, junto ao compósito Ti-B₄C, que correspondem a zonas essencialmente compostas por Ti, B e C provenientes do compósito. Finalmente, esses resultados indicam que a fratura ocorreu, de facto, parcialmente na interface, na camada B, e parcialmente na amostra do compósito. Como pode ser observado na figura 105, a fratura na interface ocorre essencialmente na transição da camada B para o compósito, isto é, indica a presença de zonas ricas em Ti-Ag, e zonas ricas essencialmente em Ti, B e C.

As composições químicas das diferentes zonas que compõem a superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C foram obtidas por análise de EDS. Na tabela 16 apresentam-se as composições químicas dos diferentes constituintes denominados Z1 a Z8, identificados na figura 106-a) a 106-f).

Tabela 16 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C). Possíveis fases formadas na superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C (zonas indicadas nas figuras 106-c), a 106-f).

	Zonas	Z1	Z2	Z5	Z7	Z8
Elementos	Ti	51,27	67,12	64,11	67,74	53,68
	Ag	48,73	32,88	27,44	32,26	46,32
	Cu	-	-	8,45	-	-
Possíveis fases		TiAg	Ti ₂ Ag	Ti ₂ Ag	Ti ₂ Ag	TiAg

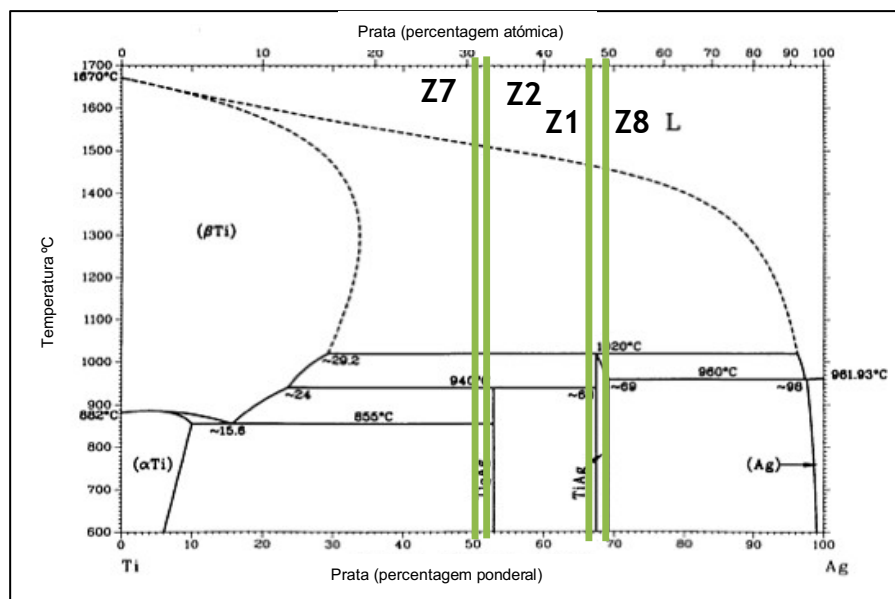


Figura 103. Diagrama de equilíbrio Ti-Ag[69], onde estão identificadas as zonas 1, 2, 7 e 8 (Z1 Z2, Z7 e Z8), analisada por EDS.

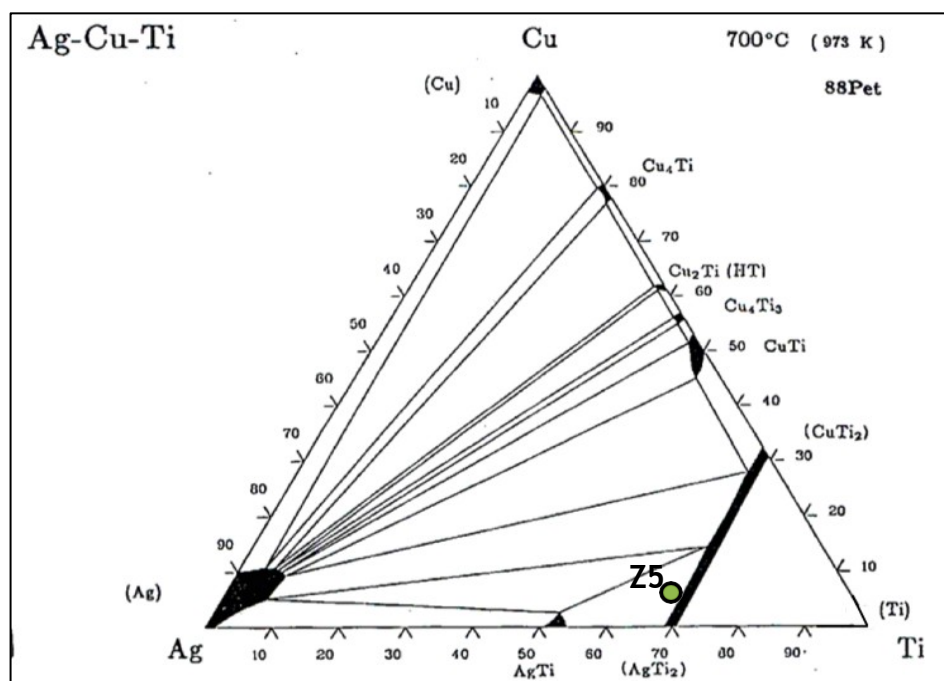


Figura 104. Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[68], onde está identificada a zona 5 (Z5) analisada por EDS.

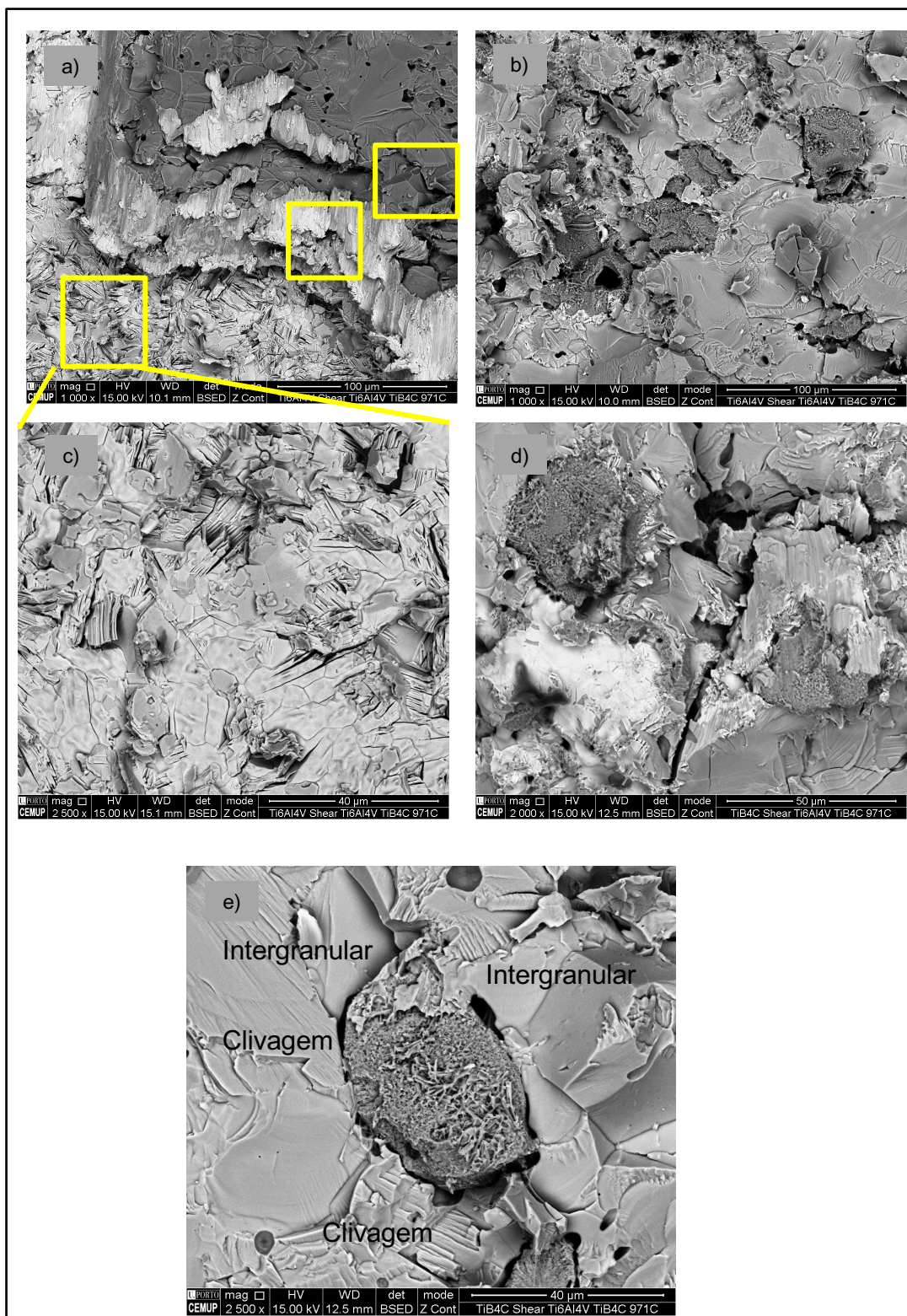


Figura 105 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 105-a, interface; 105-b e c, superfícies da liga Ti6Al4V; 105-d e e, superfícies do compósito Ti-B₄C.

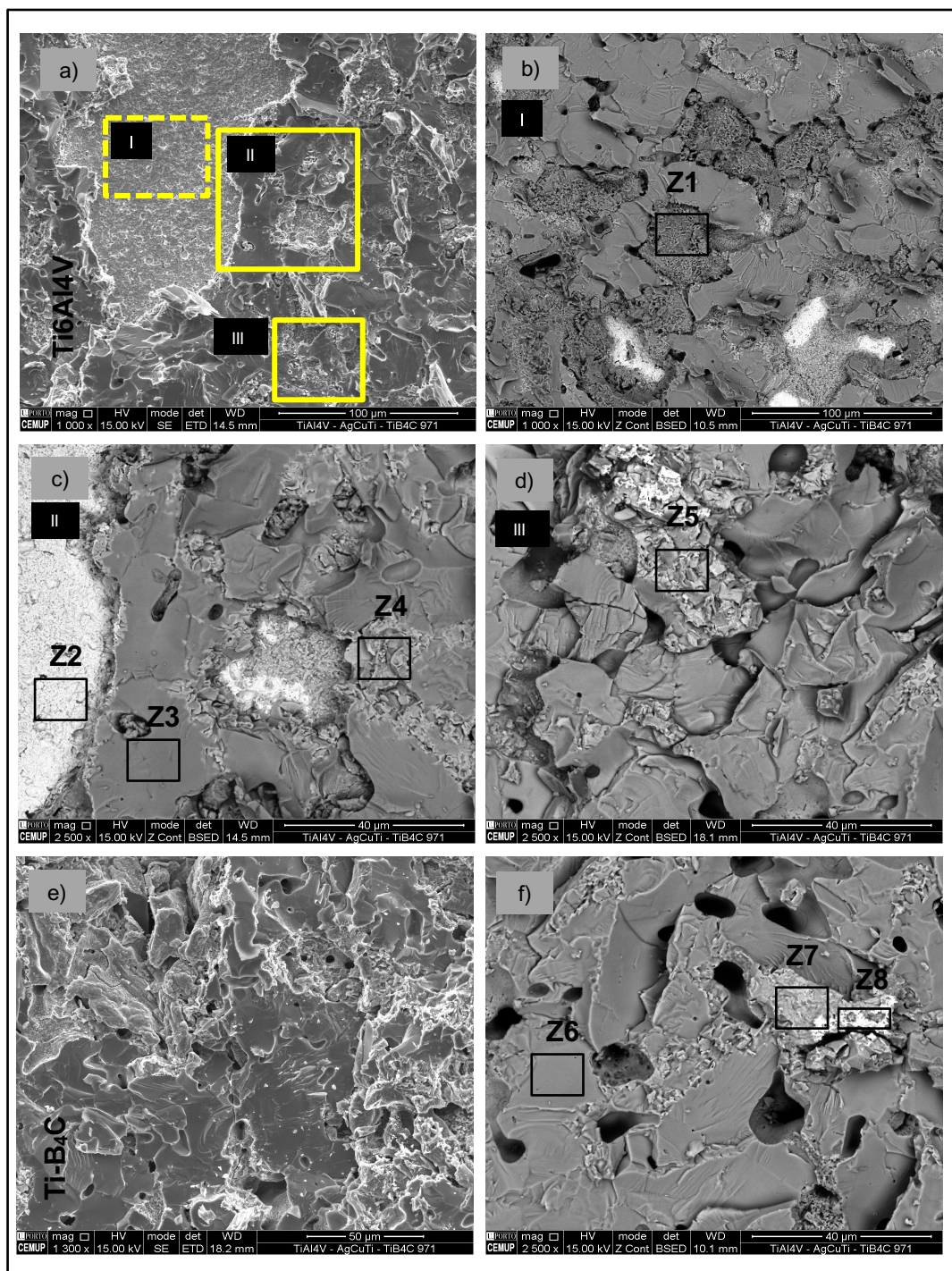


Figura 106 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 106-a, superfície da liga Ti6Al4V; 106-b, região I da superfície da liga Ti6Al4V marcada a amarelo em 106-a; 106-c, região II da superfície da liga Ti6Al4V marcada a amarelo em 106-a; 106-d, região III da superfície da liga Ti6Al4V marcada a amarelo em 106-a; 106-e e f, superfície do compósito Ti-B₄C.

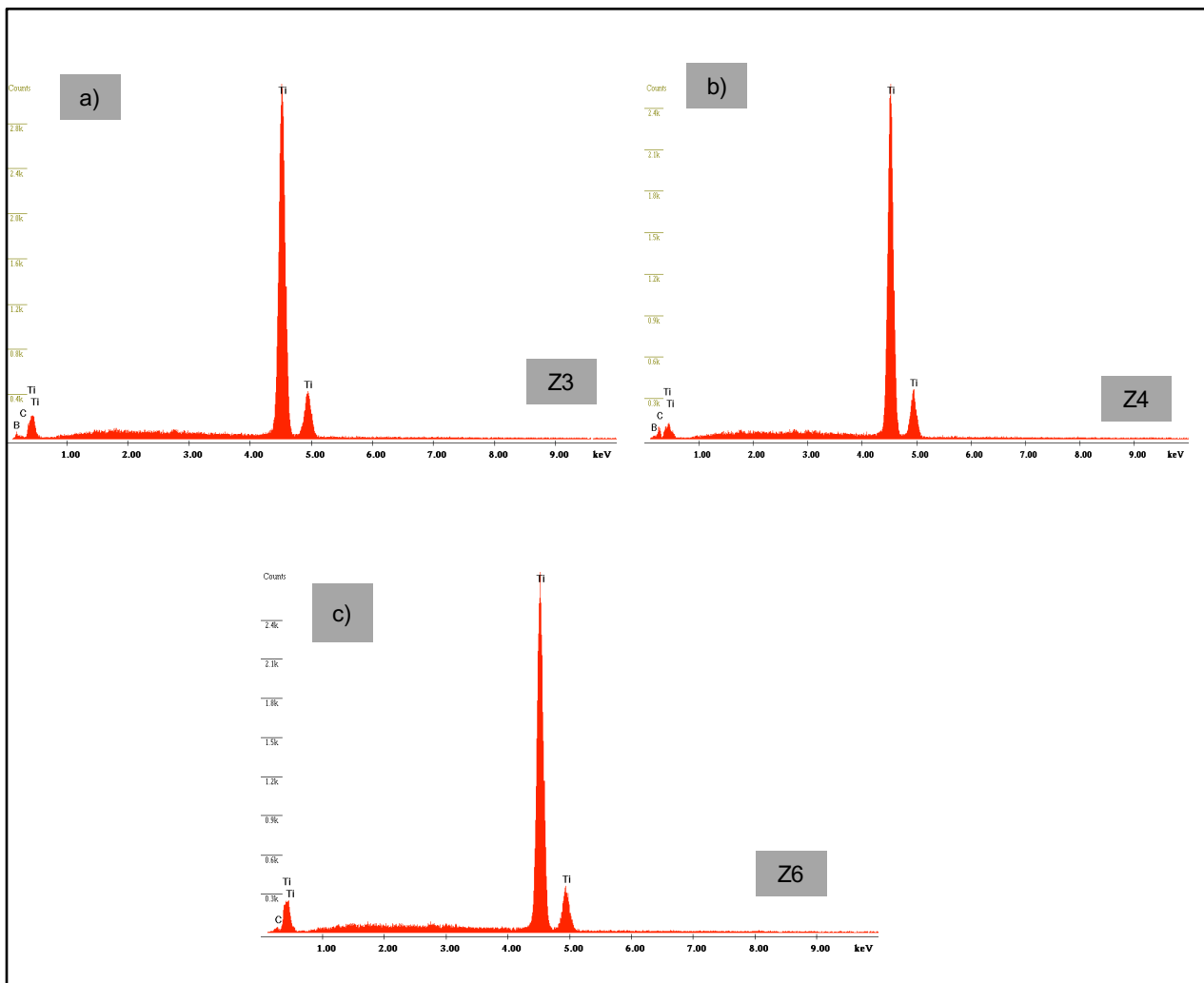


Figura 107 – Espetros EDS representativos das zonas Z3, Z4 e Z6.

4.1.7 Sistema Ti6Al4V/ Hastelloy C-276

De seguida, com objetivo de avaliar o potencial da liga Ti/Ag-Cu desenvolvida, foi avaliada a influência da camada de Ti na nova liga brasagem em relação a liga eutética Ag-Cu, sobre as características microestruturais, químicas e mecânicas das interfaces resultantes no sistema Ti6Al4V/ Hastelloy C-276. Em primeiro lugar, será analisada a interface obtida com a liga eutética Ag-Cu, seguidamente a interface obtida com a liga Ti/Ag-Cu e, por último, serão discutidos os resultados.

4.1.7.1 Caracterização química e microestrutural: Liga de brasagem: Ag-Cu

A figura 108 apresenta imagem obtida por microscopia ótica da interface resultante do processamento a 830 °C por 30 minutos. Ao longo da interface não foram detetados poros ou fissuras e observa-se uma interface homogênea.

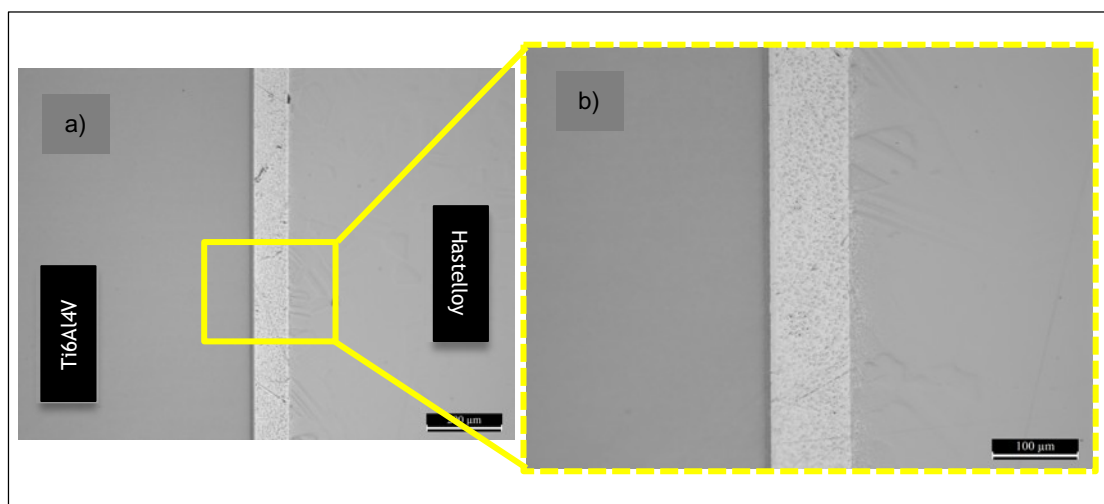


Figura 108 – Imagens de MO da interface resultante do processamento do sistema Ti6Al4V/ superliga à base de níquel Hastelloy com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 108-a, interface; 108-b, ampliação da interface da zona marcada a amarelo em 108-a.

A interface resultante do processamento de ligações Ti6Al4V/ superliga à base de níquel Hastelloy recorrendo à liga Ag-Cu a 830°C, apresenta espessura total de 110 µm. De acordo com imagens obtidas em MEV por elétrons retrodifundidos da interface é constituída por cinco camadas distintas designadas de A, B, C, D e E, divididas por duas regiões: I (junto a liga Ti6Al4V) e II (junto a superliga a base de níquel Hastelloy), onde ambas as regiões englobam a região central da interface (figura 109-a). A tabela 17 mostra um resumo das possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C.

Tabela 17 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ag-Cu a 830 °C).

	Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7
Elementos	Ti	87,4	73,9	48,0	39,5	-	-	-
	Al	10,2	12,6	1,3	-	-	-	-
	V	2,4	6,1	-	-	-	-	-
	Ag	-	-	1,9	-	92,1	59,1	4,6
	Cu	-	7,4	46,8	60,5	7,9	40,9	87,8
	Ni	-	-	-	-	-	-	7,6
Possíveis fases		Ti(α)+ Ti(β)	Ti(α)+ Ti ₂ Cu + Ti ₃ Al	TiCu	Ti ₂ Cu ₃	(Ag)	(Ag)+(Cu)	(NiCu)

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C (zonas indicadas na figura 109-c) e 109-d).

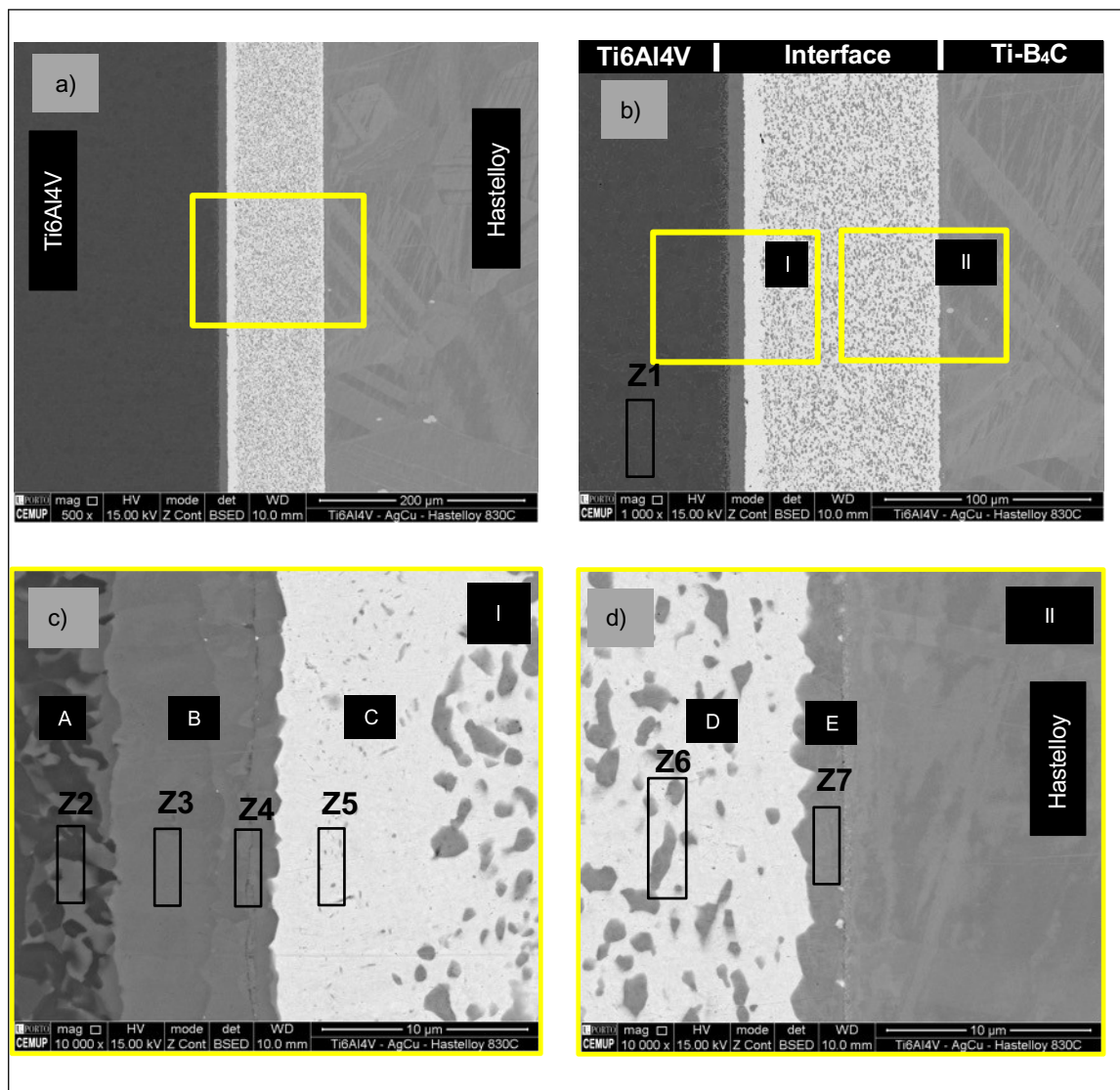


Figura 109 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C. Imagem 109-a, interface; 109-b, ampliação da interface; 109-c, ampliação junto a liga Ti6Al4V e constituintes, em 109-d, ampliação junto a superliga a base de níquel Hastelloy C-276 e constituintes.

A liga Ti6Al4V apresenta microestrutura duplex (figura 109-a), assim como analisado na ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C processada com a liga Ag-Cu.

A zona Z1 consiste na liga Ti6Al4V composta essencialmente pelos elementos Ti, Al e V. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Ti-Al-V a 700 °C (figura 110) verifica-se que esta zona apresenta microestrutura duplex (figura 109 a)), uma zona

de cor branca designada por $\text{Ti}(\beta)$ dispersa na matriz de $\text{Ti}(\alpha)$ de cor cinza, onde observa-se que não houve alteração de microestrutura dos materiais de base.

A camada A formou-se junto a liga Ti6Al4V (figura 109-a) e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 4 μm . A zona Z2 é composta essencialmente composta em Ti, Al, V e Cu. Recorrendo-se a secção isotérmica dos diagramas Ti-Al-V a 700 °C (figura 110) e Al-Cu-Ti a 500 °C (figura 111), e do diagrama de equilíbrio Ti-Cu (figura 113) em conjunto, estima-se que a Z2 consiste em $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_3\text{Al} + \text{Ti}_2\text{Cu}$. Durante o aquecimento, partículas do eutético Ag-Cu da liga de brasagem fundem e o líquido é formado quando a temperatura de brasagem excede o ponto de fusão. Em seguida, o Ti começa a se dissolver no líquido, e quando a temperatura atinge, aproximadamente 780 °C, uma mistura quase sólida contendo o eutético Ag-Cu, e partículas da liga Ti6Al4V reagem na interface. Então, é expectável que na zona Z2, além dos constituintes dos materiais de base, observa-se a presença de Cu, proveniente da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Al- Cu-Ti a 500 °C (figura 111) estima-se que a zona Z2 consiste em $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_2\text{Cu}$, uma vez que, o Cu líquido tende a difundir-se em direção a liga Ti6Al4V e provavelmente forma-se o intermetálico Ti_2Cu .

A camada B possui espessura de cerca de 8 μm , onde se localiza as zonas Z3 e Z4. A zona Z3 é composta essencialmente por Ti, Al e, maioritariamente Ag e Cu. A composição química obtida por EDS da zona Z3 com a informação obtida da secção isotérmica do diagrama Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 112), estima-se que a zona Z3 seja essencialmente composta por TiCu . A zona Z4 é composta essencialmente por Ti, Al e Cu. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Al-Cu-Ti a 700 °C (figura 111), e do diagrama de equilíbrio Ti-Cu (figura 113) em conjunto, se verifica que esta zona tem um domínio trifásico $\text{Ti}_3\text{Cu}_4 + \text{TiCu} + \text{TiAlCu}_2$. Em função do teor de Ti e Cu, é expectável que esta zona seja composta de $\text{Ti}_3\text{Cu}_4 + \text{TiCu}$.

A camada C possui espessura de cerca de 9 μm , que se formou junto à camada de difusão, sendo composta por um constituinte identificado como Z5. Esta zona é composta essencialmente por Ag e Cu. Recorrendo-se ao diagrama de equilíbrio Ag-Cu (figura 114), verifica-se que a zona Z5 é composta por (Ag). A camada D possui espessura de cerca de 82 μm , é composta essencialmente por Ag e Cu. Essa zona, denominada Z6 possui composição química próxima ao eutético Ag-Cu. Porém,

parte da Ag e do Cu foram consumidos nas zonas Z2 a Z5. Recorrendo-se ao diagrama de equilíbrio Ag-Cu (figura 114), se estima que esta zona Z6 seja composta por (Ag), região mais clara e (Cu), região mais escura.

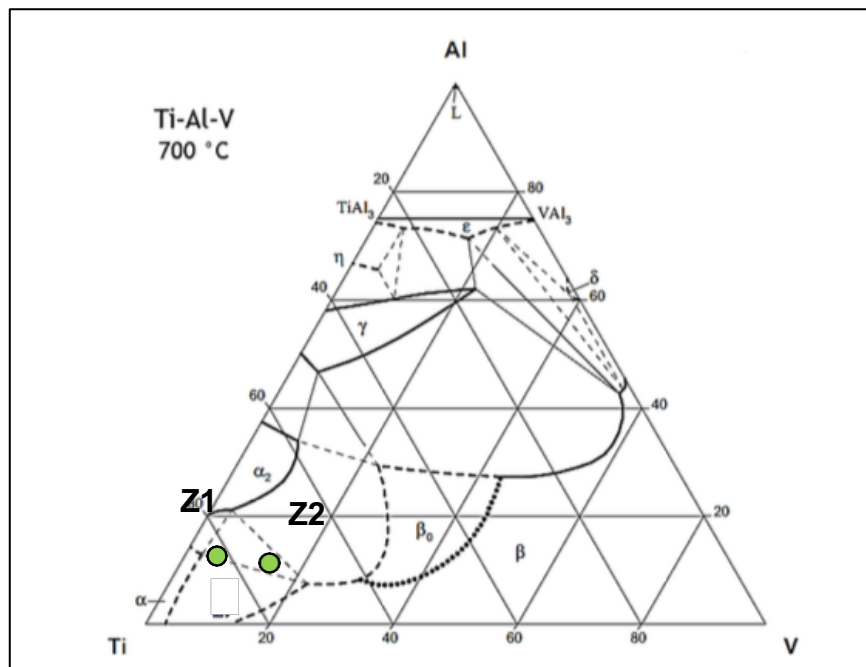


Figura 110 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atómica[65], onde está identificada as zonas 1 e 2, analisada por EDS.

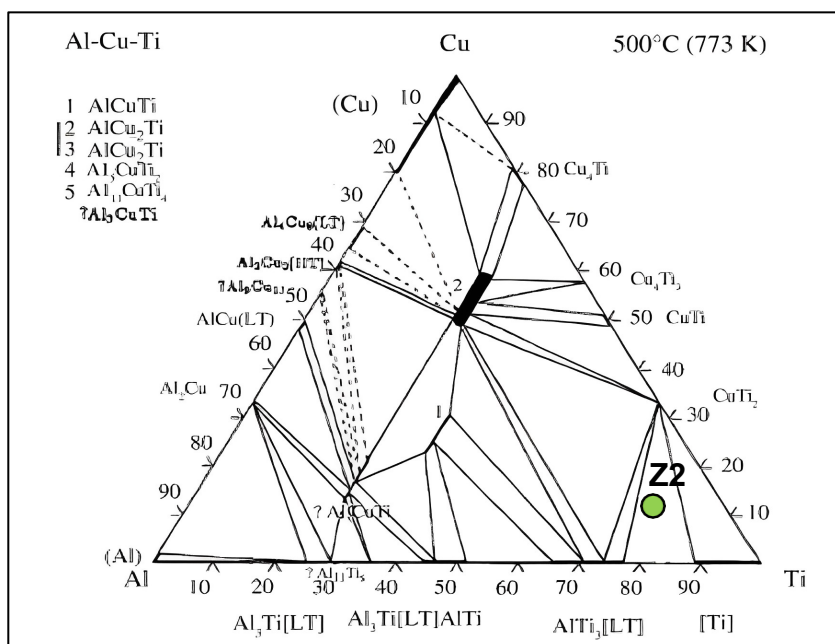


Figura 111 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Ti a 500 °C, em % atómica[65], onde está identificada a zona 2, analisada por EDS.

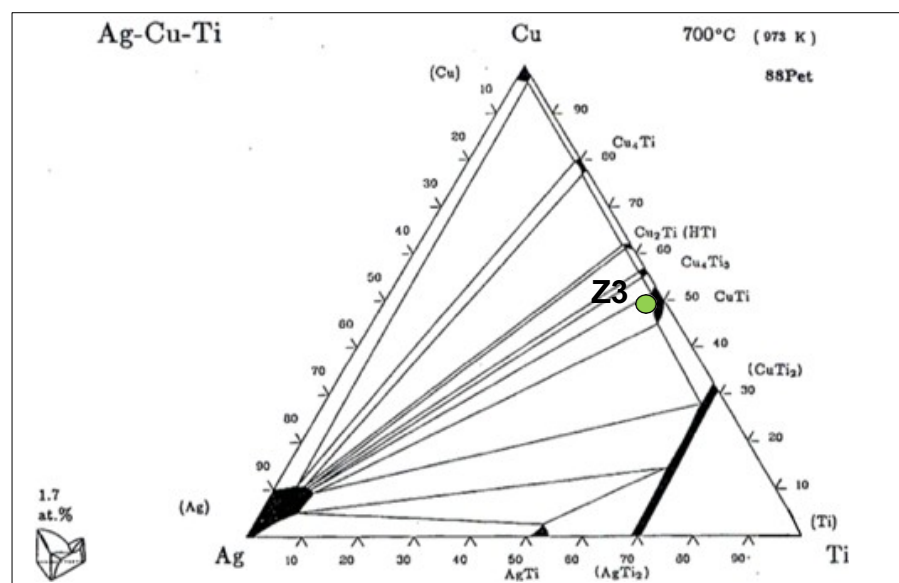


Figura 112- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[68], onde está identificada a zona 3, analisada por EDS.

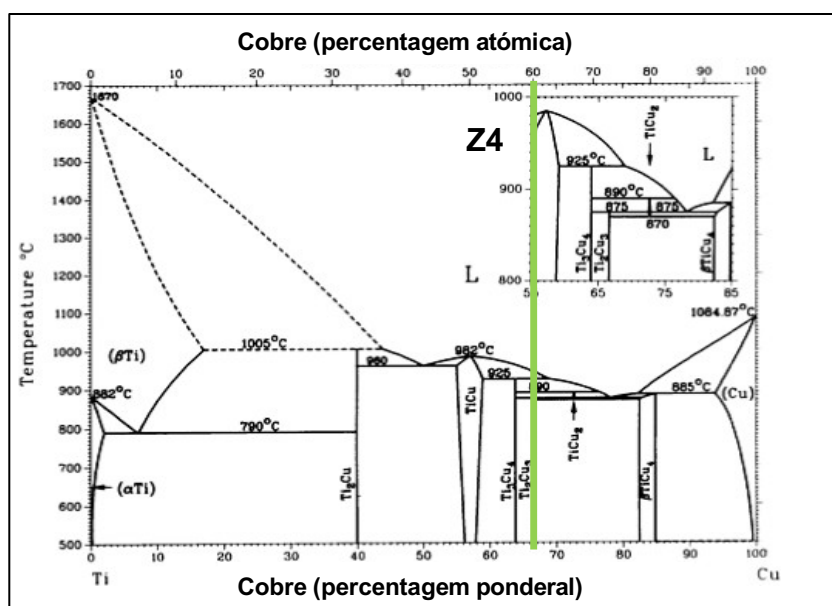


Figura 113 – Diagrama de equilíbrio Ti-Cu[69], onde está identificada a zona 4, analisadas por EDS.

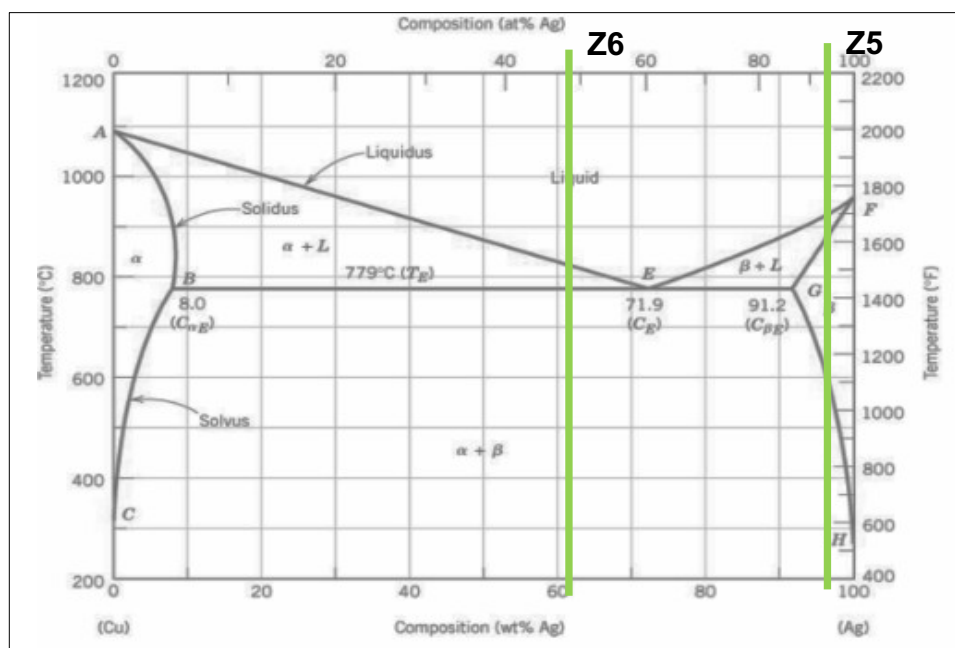


Figura 114 – Diagrama de equilíbrio Cu-Ag[69], onde estão identificadas as zonas 5 e 6, analisadas por EDS.

A camada E possui espessura de cerca de 3 μm , designada por Z7 e essencialmente composta por Ag, Cu e Ni provenientes da liga de brasagem e do material de base (figura 109 d)). Recorrendo-se a secção do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ni (figura 115), se estima que essa zona Z7 seja composta por (Ni,Cu).

Em suma, observa-se que as reações que ocorrem entre o Ti e o eutético Ag-Cu devem ocorrer a cerca de 880 $^{\circ}\text{C}$. Durante o aquecimento, a liga de brasagem torna-se líquida, o Ti começa a ser dissolvido e o Cu difunde da liga de brasagem para os materiais de base. Rapidamente se forma as camadas de reação compostas por intermetálicos Ti-Cu. O Ti das camadas de reação em contacto com o líquido, é dissolvido até que este sature. Por outro lado, o Cu continua a difundir na direção do material de base. Visto que o Ti dissolve muito pouca Ag à temperatura de brasagem, a zona de central deste tipo de ligações é habitualmente composta por (Ag).

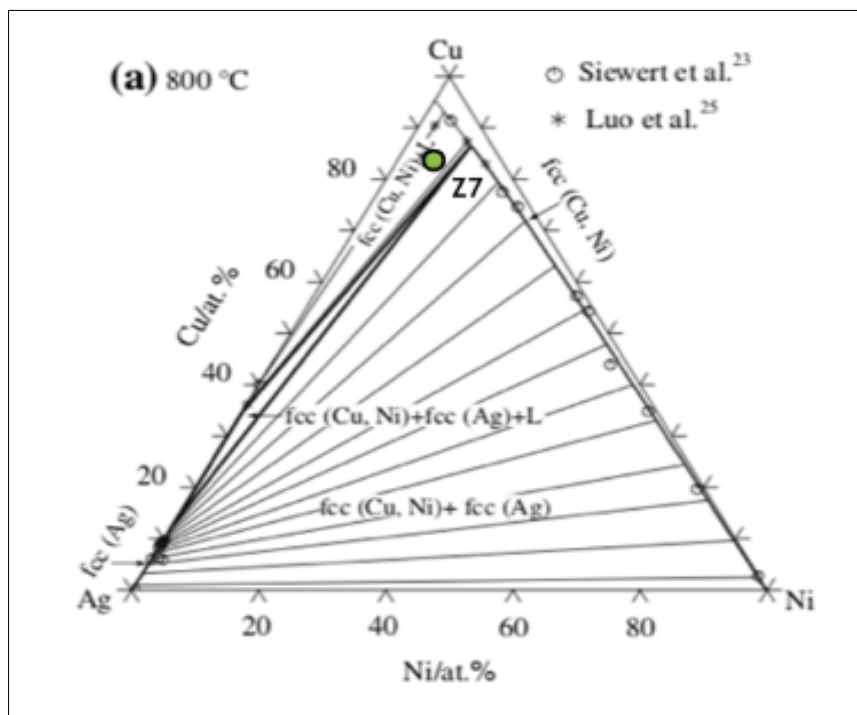


Figura 115 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ni a 800 °C, em % atômica[70], onde está identificada a zona 7, analisada por EDS.

Em síntese, a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/Hastelloy recorrendo à liga Ag-Cu é formada pela sequência das seguintes fases: $Ti_3Al + Ti_2Cu$ (camada A) / $TiCu + Ti_2Cu_3$ (camada B) / (Ag) (camada C) / (Ag) + (Cu) (camada D) e (NiCu) (camada E).

De acordo com a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo à liga Ag-Cu do presente estudo (item 4.1.6.6), é formada pela sequência das seguintes fases: $Ti_3Al + Ti_2Cu + TiCu$ (camada A) / $Ti_2Cu + Ti_2Cu_3$ (camada B) / (Ag) + (Cu) + $TiCu_4 + \beta-TiCu_4$ (camada C) / (Ag) (camada D) / $TiCu + Ti_2Cu$ (camada E). Ressalta-se que para ambas as interfaces constata-se fases formadas pelo intermetálico Ti-Cu e (Ag).

Note-se que de acordo com Chan et al. [53], Du et al. 2010 [54] e Dai et al. [55], que processaram ligações por brasagem mediante temperaturas na faixa de 800 a 850 °C com tempo de estágio variando entre 3 e 30 min, são observadas fases do tipo Ti, Ti_2Cu , $TiCu$, (Cu), (Ag) com mais frequência nas interfaces Ti6Al4V/Ag-Cu. Logo, as fases encontradas no presente estudo são as mesmas encontradas por estes autores como mostrado na tabela 18.

Tabela 18 – Fases formadas nas interfaces Ti6Al4V/Ag-Cu em diferentes estudos da literatura.

Materiais de base (% ponderal)	Liga de brasagem (% ponderal)	Variáveis de processamento	Fases formadas Ti6Al4V/Ag-Cu	Referência
		T _{brasagem} (°C) / testágio (min)		
Ti6Al4V/ TZM (Mo-0.5Ti-0,08Zr-0,015C)	72Ag-28Cu	800/ 10	TiCu, Ti ₃ Cu ₄ , (Cu), (Ag)	Chan <i>et al.</i> [53]
		850/ 20	Ti(α), Ti ₂ Cu, TiCu, (Cu), (Ag)	
Ti6Al4V/Ti6Al4V	72Ag-28Cu	800/ 3	Ti(α), TiCu, Ti ₃ Cu ₄ , (Ag), (Cu)	Du <i>et al.</i> 2010 [54]
		850/ 5	Ti(α), TiCu, Ti ₃ Cu ₄ , (Ag)	
		850/ 20	Ti, TiCu, (Ag)	
Ti6Al4V/ZrO ₂	72Ag-28Cu	830/ 10	Ti(α), Ti ₂ Cu, TiCu, TiCu ₂ , (Ag)	Dai <i>et al.</i> [55]
		910/ 10	Ti(α), Ti ₂ Cu, TiCu, TiCu ₂	

Além disso, verifica-se que Dai *et al.* [55] processou ligação a 830 °C com tempo de estágio de 10 minutos. Se compararmos o resultado deste autor com a ligação processada no presente estudo, na mesma temperatura, com tempo de estágio de 30 minutos, constata-se que com o aumento do tempo de estágio, as camadas formadas por Ti-Cu cresceram ainda mais e dominaram a interface da ligação e, de facto, a camada de (Ag) é suprimida ou eliminada.

4.1.7.1 Caracterização mecânica: Liga de brasagem Ag-Cu

A caracterização mecânica foi realizada através de mapa de dureza ao longo dos materiais de base e da interface. O mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Hastelloy C-276 recorrendo a liga Ag-Cu está apresentado na figura 116. Pela variação da dureza Vickers observada, não há grandes alterações nos valores de dureza na interface. A liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 355 HV_{0,01}. Constata-se que o valor de dureza médio de 118 HV_{0,01} é obtido na interface. Nesse caso, na interface junto a liga Hastelloy C-276, que contém a fase (NiCu), apresenta valores homogêneos de dureza, de cerca de 301 HV_{0,01}. Essa distribuição nos valores de dureza da interface para a ligação resultante para a liga Ag-Cu pode ser explicado pela presença das fases que contêm prata, que apresentam valores de dureza mais pequenos apesar da interface mais macia.

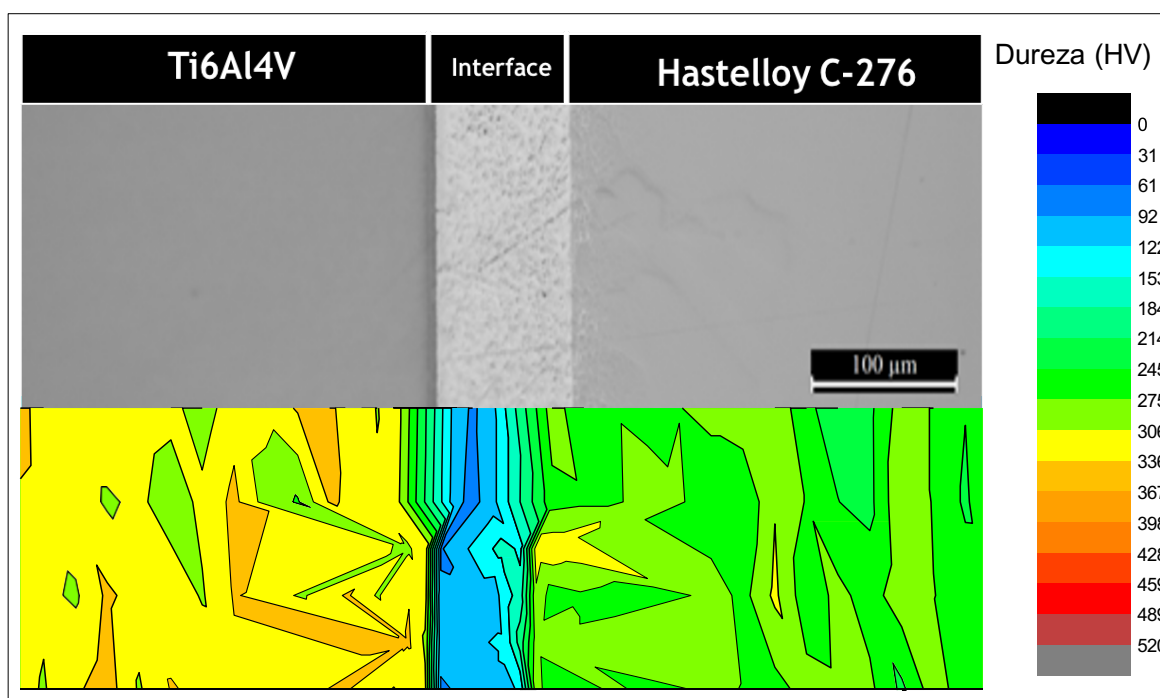


FIGURA 116 – Imagem de MO da interface resultante do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C e mapa de dureza, e valores da distribuição de durezas ao longo da interface.

Note-se que ao comparar os valores de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Hastelloy C-276 com os valores do mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C recorrendo a liga Ag-Cu, observa-se uma redução de cerca de 14% nos valores de dureza da interface, onde para a ligação Ti6Al4V/Hastelloy C-276 verifica-se valores mais homogêneos. Esta homogeneidade pode estar relacionada com os materiais de base. O valor de dureza média obtido para a liga Hastelloy C-276 processada a 830 °C foi de 301 HV 30 ligeiramente maior que a dureza da liga não processada, o que é esperado pela aplicação de temperatura.

Foram efetuados dois ensaios de resistência ao corte, tendo as ligações apresentado resistência ao corte de 249 e 215 MPa. Na figura 117 são apresentadas as imagens da superfície de fratura da amostra 1, e na figura 118, são apresentadas as imagens da secção transversal da amostra 2.

Ao comparar as superfícies de fratura resultantes da ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C com Ti6Al4V/Hastelloy C-276 verifica-se que os valores de resistência ao corte para as ligações Ti6Al4V/Hastelloy C-276 são mais elevados que para a ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C e é provável que haja uma diferença em relação a região em que ocorre a fratura

uma vez que na ligação Ti6Al4V/Hastelloy C-276 verifica-se a fratura, aparentemente na interface adjacente a liga Hastelloy C-276, enquanto na ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C verifica-se a fratura na interface adjacente a liga Ti6Al4V. Na ligação Ti6Al4V/Hastelloy C-276 amostra apresenta uma transição de valores médios de dureza de 118 HV0,01 para 301 HV0,01. É provável que a fratura tenha ocorrido na zona da fase mais dura, e apesar de fina, mas contínua, além da distribuição de dureza mais elevada nesta região (figura 116), o que comprova esta possível fase mais dura.

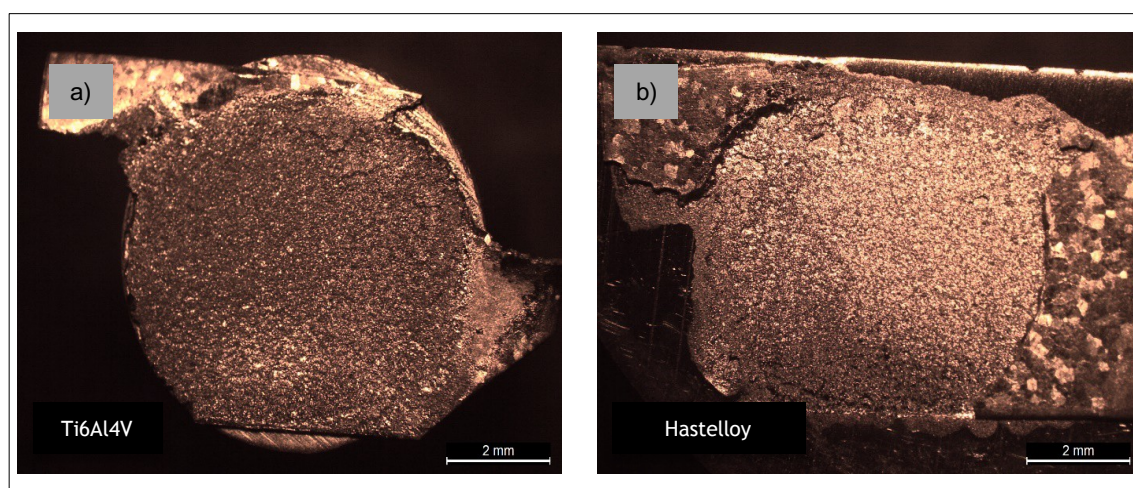


Figura 117 – Imagens obtidas pela lupa das superfícies de fratura resultantes do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C para amostra 1. Imagem 117-a, superfície da liga Ti6Al4V; 117-b, superfície da superliga de níquel Hastelloy.

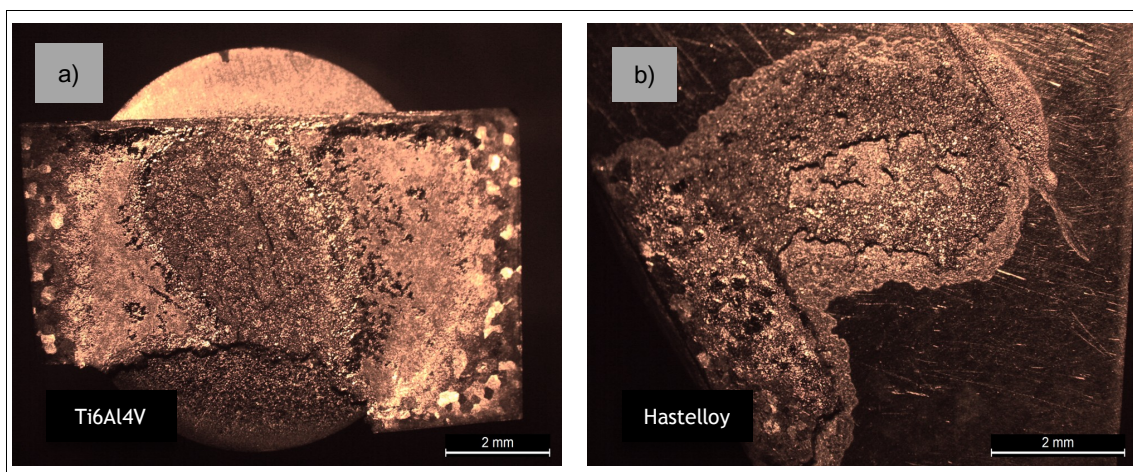


Figura 118 – Imagens obtidas pela lupa das superfícies de fratura resultantes do processamento com a liga Ag-Cu a 830 °C para amostra 2. Imagem 118-a, superfície da liga Ti6Al4V; 118-b, superfície da superliga de níquel Hastelloy.

4.1.7.2 Caracterização química e microestrutural: Liga de brasagem Ti/Ag-Cu

Nesta seção serão apresentados e analisados os resultados provenientes do processamento das ligações Ti6Al4V/ superliga à base de níquel Hastelloy com liga de brasagem produzida mediante pulverização catódica Ti/Ag-Cu. As ligações foram processadas a 900 °C e 970 °C, com tempo de estágio de 30 minutos para avaliar seu potencial e estudar a influência das condições de processamento nas características químicas e microestruturais da interface nas propriedades mecânicas finais das interfaces.

A figura 119 apresenta imagem obtida por microscopia ótica da interface resultante do processamento a 900 °C por 30 minutos enquanto a figura 120 apresenta a interface resultante do processamento a 970 °C por 30 minutos. Ao longo das interfaces para ambas temperaturas de processamento, não foram detetados poros ou fissuras e observa-se as interfaces homogêneas, de acordo com as regiões ampliadas a amarelo nas figuras 119-b) e 120-b).

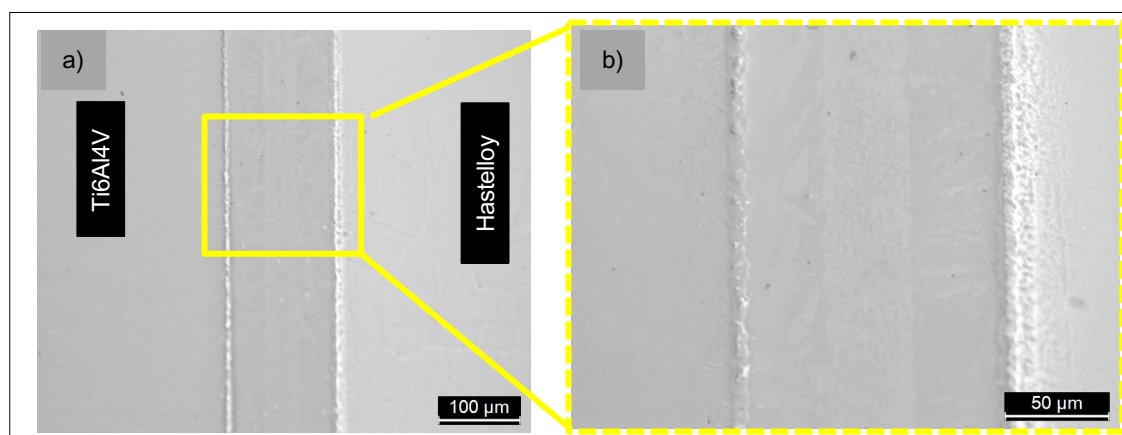


Figura 119 – Imagens de MO da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C. Imagem 119-a, interface; 119-b, ampliação da interface.

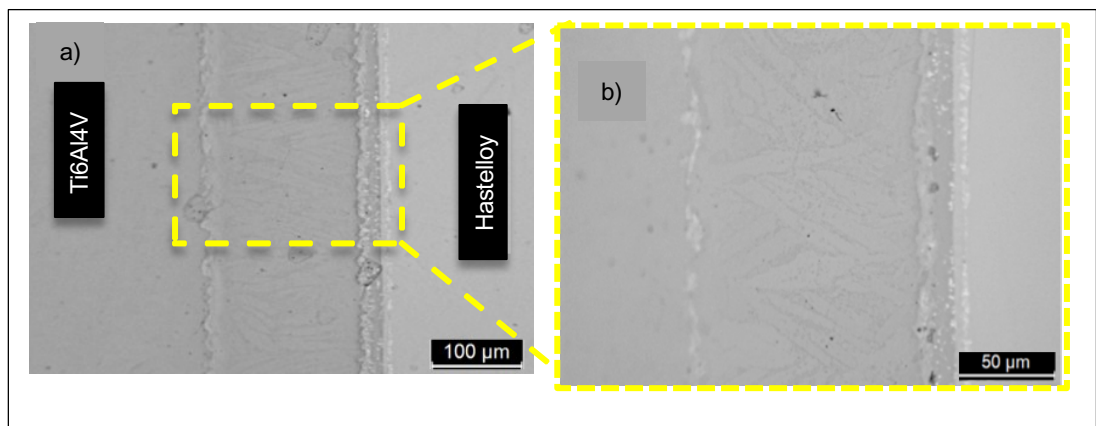


Figura 120 – Imagens de MO da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 120-a, interface; 120-b ampliação da interface.

Serão apresentadas as interfaces resultantes do processamento de ligações Ti6Al4V/Hastelloy C-276, recorrendo à liga Ti/Ag-Cu a 900 e 970 °C, bem como a caracterização química e microestrutural e, de seguida serão apresentadas as correlações das interfaces. Para a interface recorrendo à liga Ti/Ag-Cu a 900 °C, esta apresenta espessura total de, cerca de, 189 µm. De acordo com imagens obtidas em MEV por elétrons retrodifundidos da interface (figura 121-a), a interface é constituída por cinco camadas designadas por A, B, C, D e E divididas por duas regiões: I (junto a liga Ti6Al4V) e II (região central e junto a liga Hastelloy C-276) (figura 121-b)). Os constituintes associados as regiões I e II foram designados por zonas Z1 a Z11 (figuras 121-c) e 121-d)). A região I é composta pelos constituintes Z2 a Z5 e a região II composta pelos constituintes Z6 a Z11.

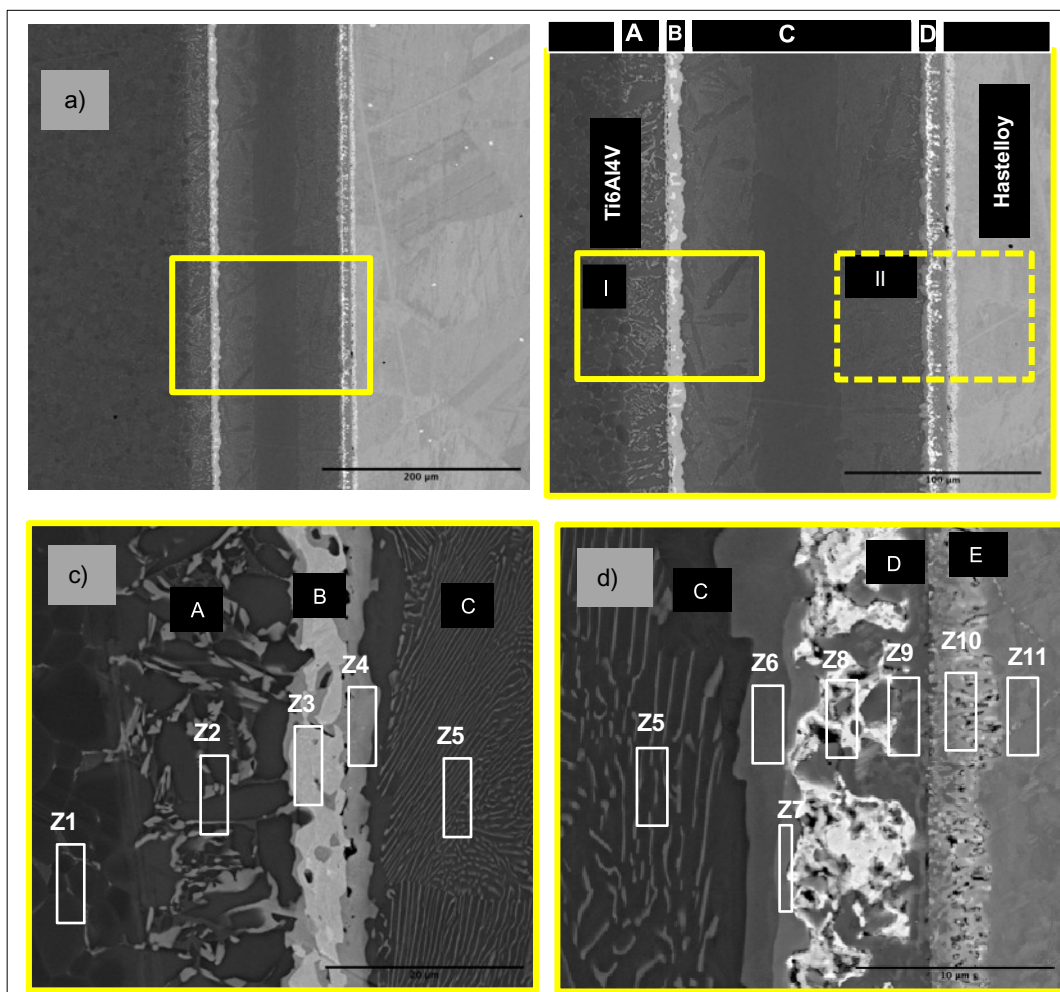


Figura 121 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C. Imagem 121-a, imagem interface; 121-b, ampliação da interface; 121-c, ampliação junto a liga Ti6Al4V e constituintes, em 121-d, ampliação junto a superliga a base de níquel Hastelloy C-276 e constituintes.

As tabelas 19 e 20 mostram um resumo das possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C.

Tabela 19 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 900 °C).

	Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Elementos	Ti	87,1	81,1	49,2	62,1	93,2	68,5
	Al	10,1	9,1	1,0	1,1	-	-
	V	2,7	-	-	-	-	-
	Ag	-	4,8	46,2	29,8	1,7	5,7
	Cu	-	5,0	3,6	6,9	5,0	25,9
Possíveis fases		Ti(α)+Ti(β)	Ti(α)+Ti ₂ Cu	TiAg	Ti ₂ Ag	Ti(α)+ Ti ₂ Cu	Ti ₂ Cu

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C (zonas indicadas nas figuras 121-c, e 121-d).

Tabela 20 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 900 °C).

	Zonas	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Elementos	Ti	43,5	38,4	11,4	0,7	-
	Al	-	-	-	-	-
	V	-	-	-	-	-
	Ag	16,8	18,5	3,3	16,5	-
	Cu	39,7	2,9	-	-	-
	Ni	-	37,6	-	21,7	56,6
	Fe	-	2,1	5,6	8,9	6,6
	Cr	-	-	22,0	30,1	17,2
	Mo	-	0,5	13,8	19,0	9,9
	W	-	-	2,2	3,1	1,7
Possíveis fases		TiCu	-	-	-	-

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C (zonas indicadas nas figuras 121-c, e 121-d).

A liga Ti6Al4V apresenta microestrutura duplex, denominada zona Z1 (figura 121-c)) é composta pelas fases por Ti(α)+Ti(β). A camada A formou-se junto a liga Ti6Al4V (figura 121-c)) e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 38 μ m. A região I é formada essencialmente por quatro zonas: uma cinzento-claro e escuro, denominado por Z2 composto pelos elementos Ti, Al e Cu provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu, respetivamente. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Al-Cu-Ti a 500 °C (figura 122) em conjunto com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z2 é composto por Ti(α) + Ti₂Cu.

A camada B formou-se com as zonas Z3 e Z4, e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 14 μ m. A zona Z3 é formada por um constituinte cinzento-claro, composto pelos elementos Ag, Cu e Ti, provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu. Recorrendo-se à secção isotérmica do diagrama Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 123), foi possível estabelecer que o constituinte Z3 é composto por TiAg.

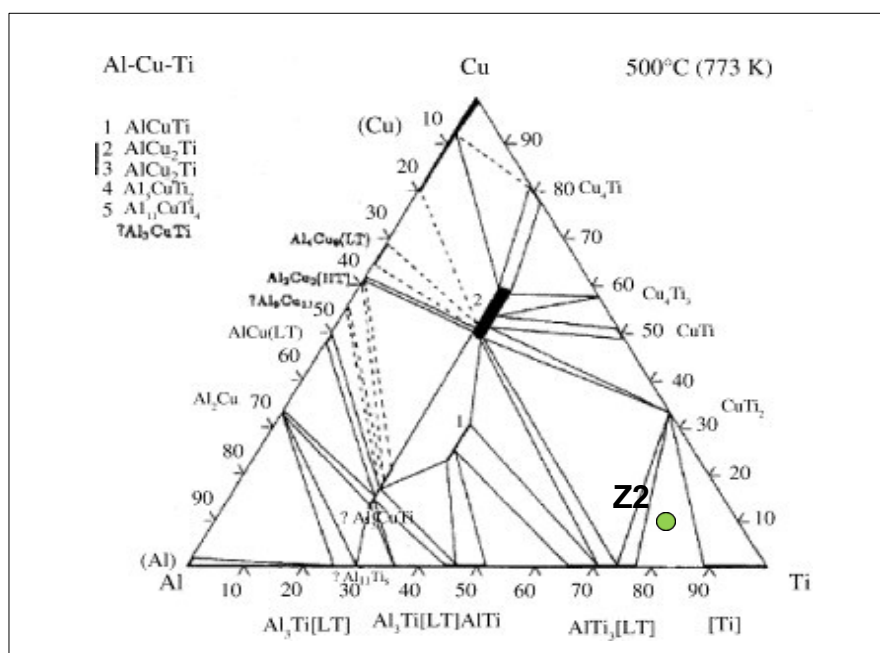


Figura 122- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Ti a 500 °C, em % atómica[68], onde está identificada a zona 2, analisada por EDS.

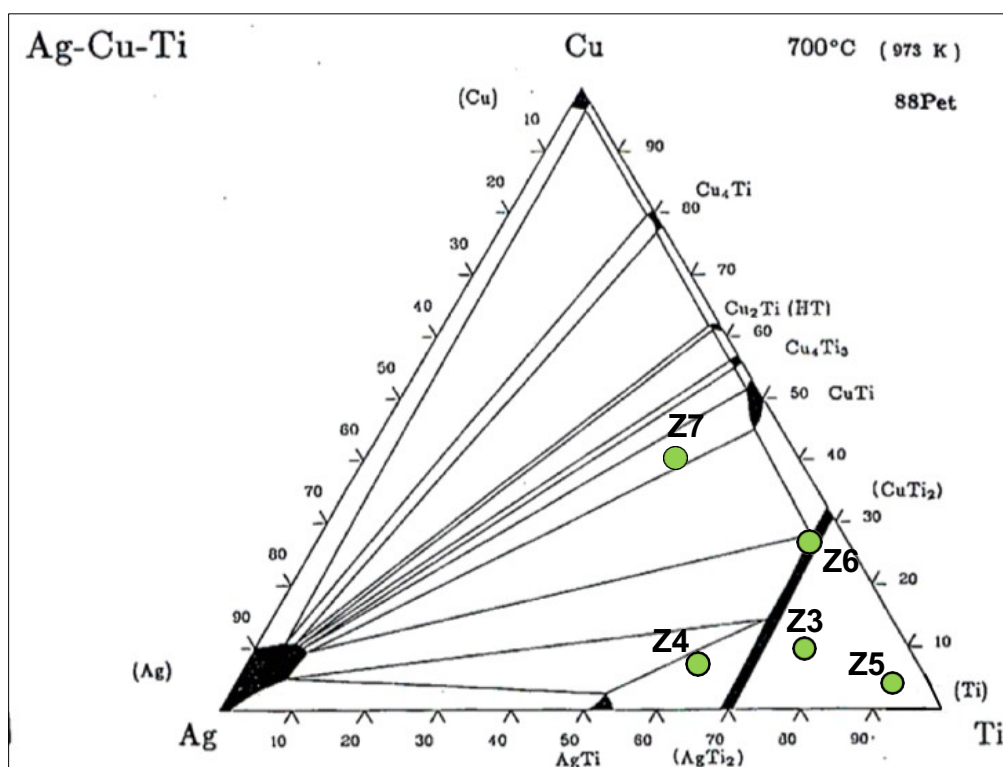


Figura 123- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atómica[68], onde está identificada as zonas 3,4, 5, 6 e 7 analisadas por EDS.

A zona Z4, ainda na região I, camada B, é formada essencialmente por um constituinte cinzento-claro composto pelos elementos Ti, Ag e Cu também provenientes da liga Ti6Al4V e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 123) em conjunto com as análises de EDS, (figuras 121-c) e d)) se estabelece que o constituinte Z4 também é composto por Ti_2Ag .

A camada C formou-se com a zona Z5, e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 107 μm . A zona Z5, formada por dois constituintes de cores branca e cinzento-clara e composto pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, (figura 123), se estabelece que o constituinte Z5 consiste em $Ti(\alpha) + Ti_2Cu$, já que se encontra num domínio trifásico e o constituinte de cor branca é fino, e em função do volume de interação esta é uma análise global da região.

A região II é formada pelas zonas Z6 a Z11 onde, e a camada D é constituída pelas zonas Z6 a Z9 cuja espessura é cerca de 22 μm . A zona Z6 é essencialmente formada por um constituinte de cor cinzento-escuro, e composto pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, (figura 123), se estabelece que o constituinte Z6 consiste em Ti_2Cu .

A zona Z7, formada por um constituinte de cor cinzenta-clara e composto pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, (figura 123), se estabelece que o constituinte Z7 consiste em $TiCu$, já que se encontra num domínio trifásico e o constituinte de cor cinzenta/clara é fino, e em função do volume de interação esta é uma análise global da região.

As zonas Z8 e Z9, junto a liga Hastelloy C-276 (figura 121-d)) é formada por três diferentes constituintes de cor branca e preto, denominado Z8, composta pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes da liga de brasagem e os elementos Ni, Fe e Mo provenientes da liga Hastelloy C-276. Já na zona Z9, constata-se a presença de elementos provenientes da liga Hastelloy C-276 como Ni, Fe, Cr e Mo, bem como Ti e a Ag provenientes da liga de brasagem.

A zona Z10, onde formou-se a camada E, junto a liga Hastelloy C-276 (figura 121-d)) e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 8 μm , formada por três diferentes constituintes de cor cinzenta e preta, composta pelos elementos Ti, Ag Ni, Fe, Cr, Mo e W provenientes da liga de brasagem e da liga Hastelloy C-276. Verifica-se que esta camada resultante é responsável pela formação da interface junto a liga Hastelloy C-276. Na zona Z11 verifica-se a presença dos elementos da liga Hastelloy C-276, isto é, os elementos Ni, Fe, Cr, Mo e W, onde constata-se que não houve alteração da microestrutura da liga Hastelloy C-276.

Em síntese, a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/Hastelloy recorrendo à liga Ti/Ag-Cu processada a 900 °C é formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti₂Cu (camada A) / Ti₂Ag+ TiAg (camda B) / Ti(α) + Ti₂Cu +TiCu (camada C) e as camadas D e E apresentam composição semelhante a liga Hastelloy em função dos elementos da liga que difundiram para interface.

De seguida, será apresentada a interface recorrendo à liga Ti/Ag-Cu a 970 °C, esta apresenta espessura total de, cerca de, 214 μm . De acordo com imagens obtidas em MEV por eletrões retrodifundidos da interface (figura 124-a), a interface é constituída por cinco camadas designadas por A, B, C, D e E divididas por duas regiões: I (junto a liga Ti6Al4V) e II (região central e junto a liga Hastelloy C-276) (figura 124-b)). Os constituintes associados as regiões I e II foram designados por zonas Z1 a Z11 (figuras 124-c) e 124-d)). A região I é composta pelos constituintes Z2 a Z7 e a região II composta pelos constituintes Z8 a Z11.

As tabelas 21 e 22 mostram um resumo das possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C.

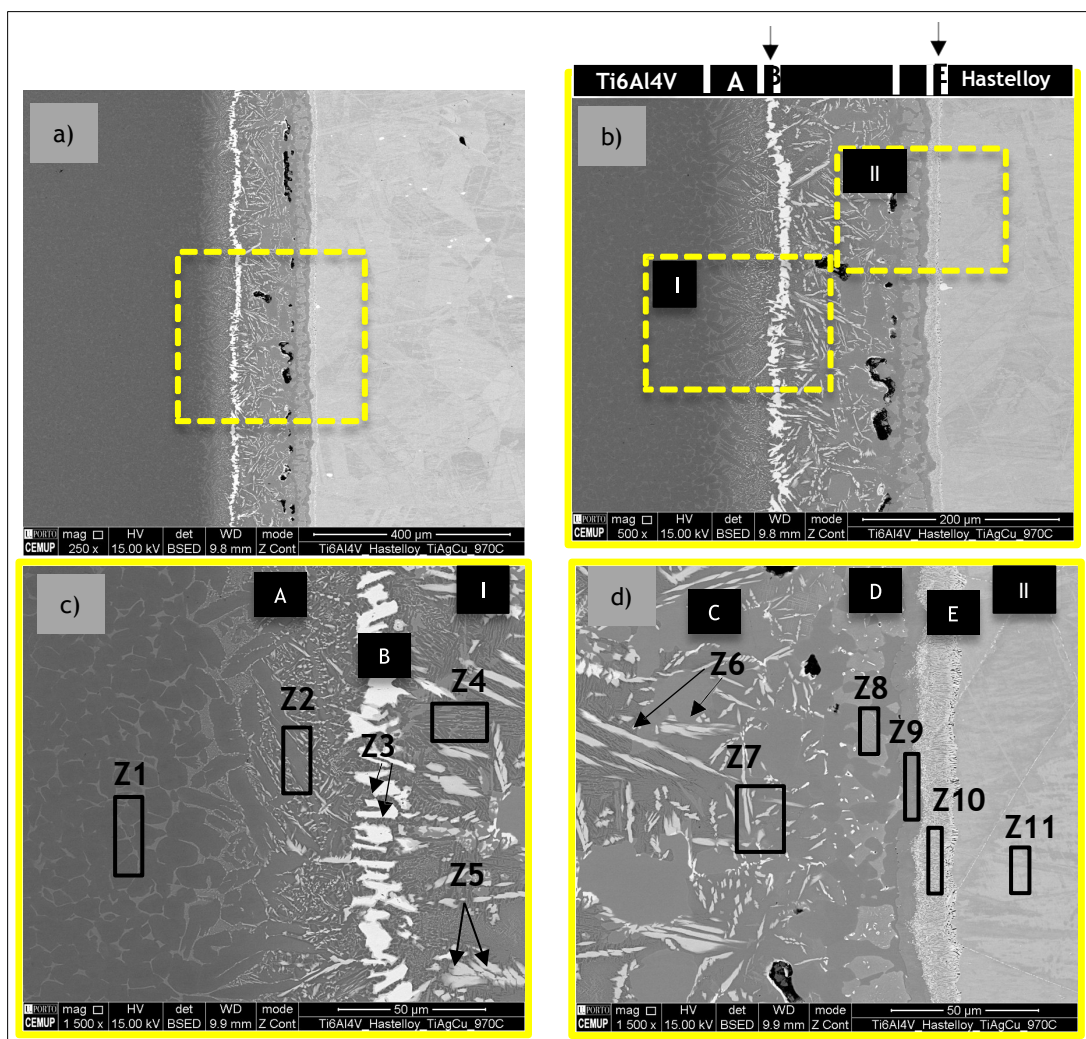


Figura 124 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 124-a, interface; 124-b, ampliação da interface; 124-c, ampliação junto a liga Ti6Al4V e constituintes, em 124-d, ampliação junto a superliga a base de níquel Hastelloy C-276 e constituintes.

Tabela 21 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).

	Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Elementos	Ti	86,7	81,4	48,5	88,0	65,6
	Al	10,6	7,4	-	3,3	-
	V	2,7	-	-	-	-
	Ag	-	4,5	51,5	2,5	30,5
	Cu	-	2,4	-	2,1	3,9
	Ni	-	4,3	-	4,1	-
	Fe	-	-	-	-	-
Possíveis fases		Ti(α)+ Ti(β)	Ti(α)+Ti ₂ (Ag, Ni) +TiAg	TiAg	Ti(α)+Ti ₂ (Ag,Ni)	Ti(α)+Ti ₂ (Ag,Cu) +TiAg

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C (zonas indicadas nas figuras 124-c, e 124-d).

Tabela 22 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).

	Zonas	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Elementos	Ti	65,5	50,8	75,8	47,0	14,6	-
	Al	-	-	-	-	-	-
	V	-	-	-	-	-	-
	Ag	28,2	0,9	4,5	0,6	-	-
	Cu	3,8	-	2,5	2,8	-	-
	Ni	2,5	42,8	5,6	40,0	37,1	61,8
	Fe	-	4,0	-	3,8	3,2	7,0
	Cr	-	-	4,4	3,0	25,6	18,3
	Mo	-	1,5	6,0	2,3	16,7	11,1
	W	-	-	1,2	0,5	2,8	1,8
Possíveis fases		Ti(α)+Ti ₂ (Ag,Cu)+TiAg	Ti ₂ Ni + TiNi	-	-	-	-

Possíveis fases formadas na interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C (zonas indicadas nas figuras 124-c, e 124-d).

A liga Ti6Al4V apresenta microestrutura duplex, denominada zona Z1 (figura 124-c)) constituída pelos elementos Ti, Al e V e, recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Ti-Al-V a 700 °C (figura 125), é composta pelas fases por Ti(α)+Ti(β), assim como analisado nas ligações Ti6Al4V/Ti6Al4V e Ti6Al4V/Ti-B₄C processadas com a liga Ti/Ag-Cu a 900 e 970 °C.

A camada A formou-se junto a liga Ti6Al4V (figura 124-c)) e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 35 μm. A região I é formada essencialmente por seis zonas: uma cinzento-claro e escuro, denominado por Z2 composto pelos elementos Ti, Al, Ag, Cu e Ni provenientes das ligas Ti6Al4V, Hastelloy e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu, respetivamente. Recorrendo-se à secção isotérmica do diagrama Ag-Al-Ti a 800 °C (figura 126), Ag-Cu-Ti a 700 °C (figura 127) e Al-Ni-Ti a 750 °C (figura 128), em conjunto com as análises de EDS, se estabelece que o constituinte Z2 é composto por Ti(α) + Ti₂Cu. Com o aumento da temperatura de processamento de 900 para 970 °C, é perceptível que há difusão do níquel na região da zona Z2 que com a formação da fase Ti(α) + Ti₂(Ag, Ni) + TiAg.

A camada B, composta pela zona Z3, consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 19 μm. A zona Z3 é formada por um constituinte cinzento-claro e maioritariamente branco, composto pelos elementos Ag e Ti provenientes da liga de

brasagem Ti/Ag-Cu. Recorrendo-se ao diagrama de equilíbrio Ti-Ag (figura 129), foi possível estabelecer que o constituinte Z3 é composto por TiAg.

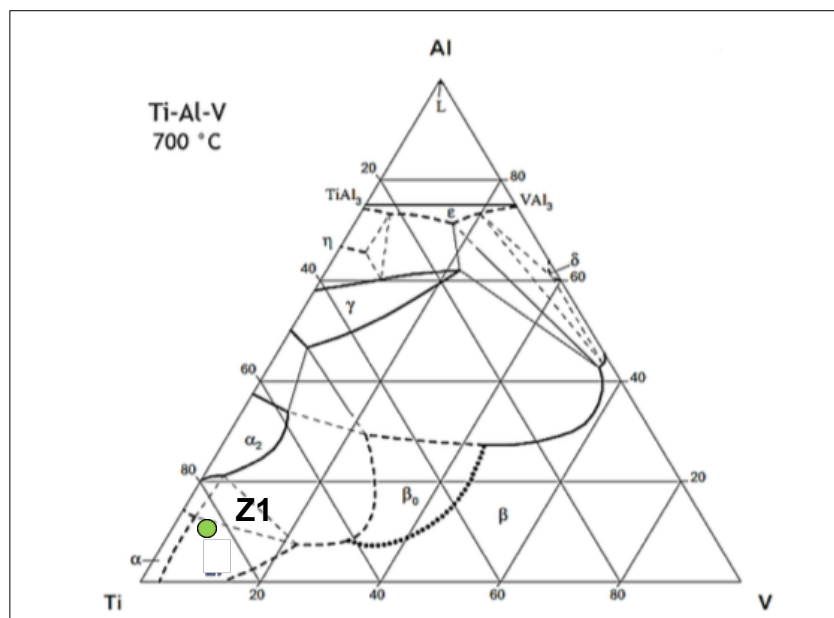


Figura 125- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ti-Al-V a 700 °C, em % atômica[65], onde está identificada a zona 1, analisada por EDS.

A camada C formada pelas zonas Z4 a Z7, consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 128 μm . A zona Z4, é composta essencialmente por dois constituintes cinzento-claro e branco, constituída pelos elementos Ti, Al, Ag, Cu e Ni também provenientes das ligas Ti6Al4V e Hastelloy e da liga de brasagem Ti/Ag-Cu. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama Al-Ni-Ti a 750 °C (figura 128) em conjunto com as análises de EDS, (figuras 124-c) e d)) se estabelece que o constituinte Z4 também é composto por $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_2(\text{Ag}, \text{Ni})$. A zona Z5, formada por um constituinte de cor branca e composto pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, (figura 127), se estabelece que o constituinte Z5 consiste em $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_2(\text{Ag}, \text{Cu}) + \text{TiAg}$, e já que se encontra num domínio trifásico e o constituinte de cor branca é fino, e em função do volume de interação esta é uma análise global da região.

A zona Z6 essencialmente formado por dois constituintes de cor cinzento-escuro e claro é composta pelos elementos Ti, Ag e Cu e Ni provenientes dos materiais de base e da liga de brasagem. Recorrendo-se a secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, (figura 127), se estabelece que o constituinte Z6 consiste em $Ti(\alpha)$ + $Ti_2(Ag,Cu)$ + $TiAg$.

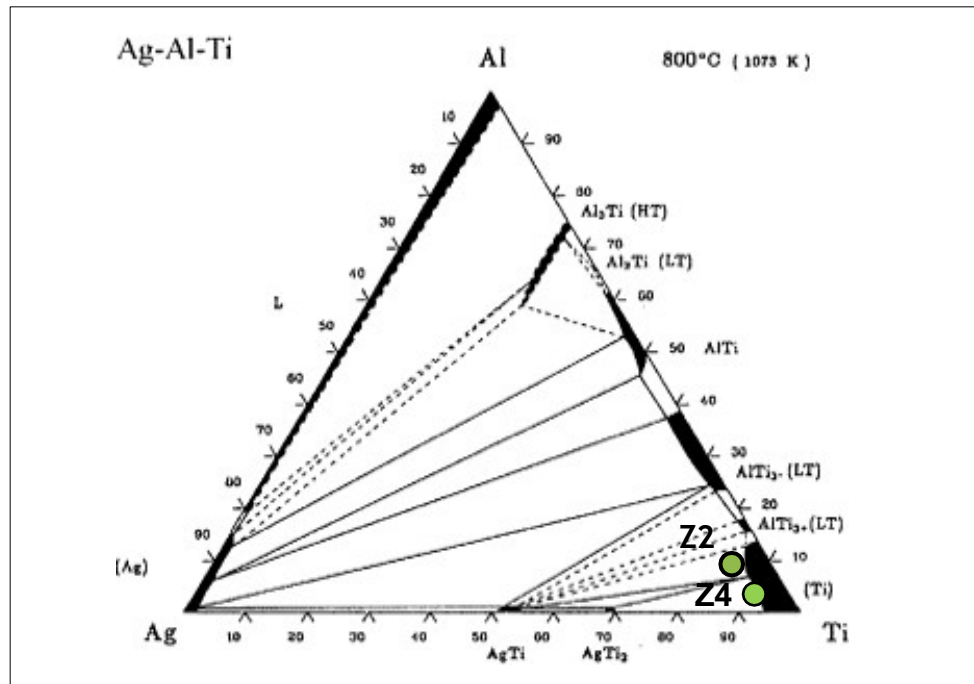


Figura 126- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Al-Ti a 800 °C, em % atómica[69], onde está identificada a zona 2, analisada por EDS.

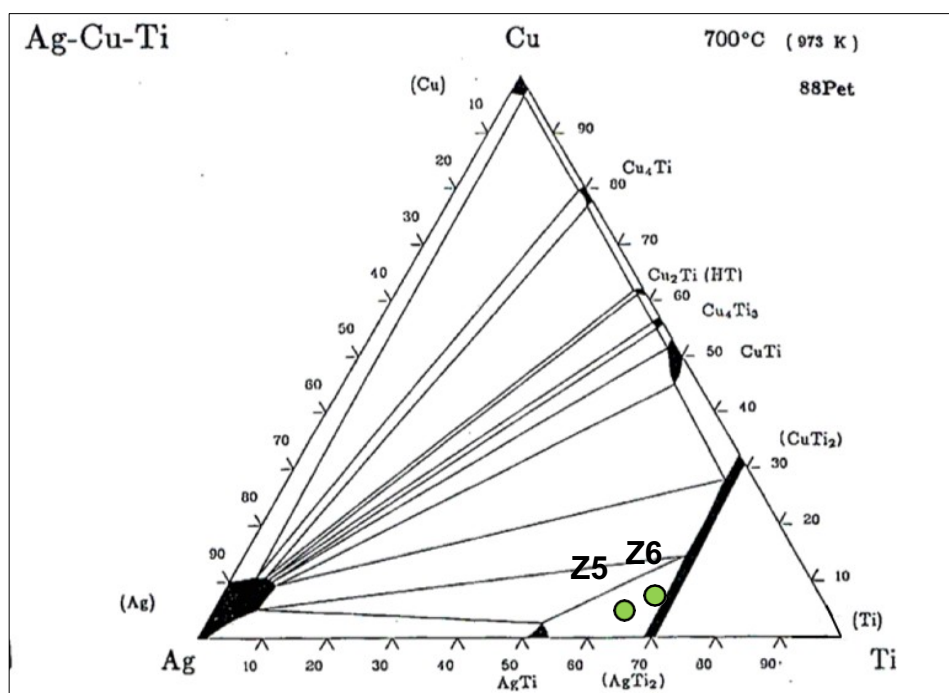


Figura 127- Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Ag-Cu-Ti a 700 °C, em % atômica[65], onde está identificada as zonas, 5 e 6 analisadas por EDS.

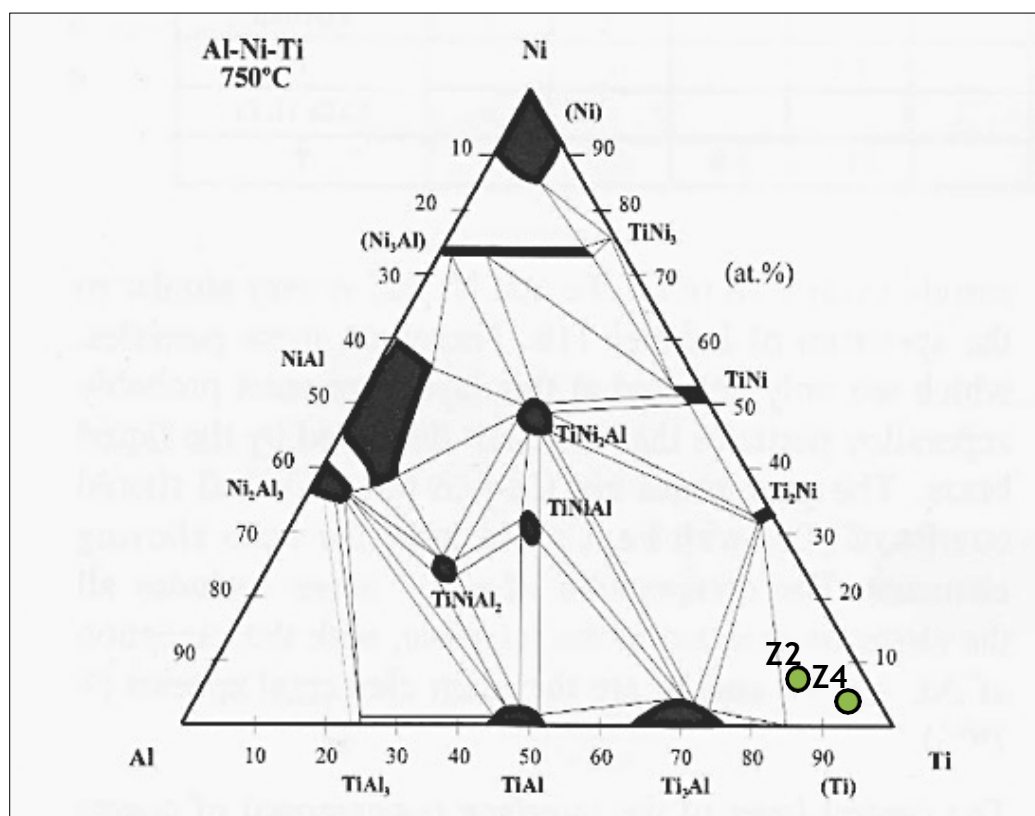


Figura 128 – Secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Ni-Ti a 750 °C, em % atômica[50], onde estão identificadas as zonas 2 e 4, analisadas por EDS.

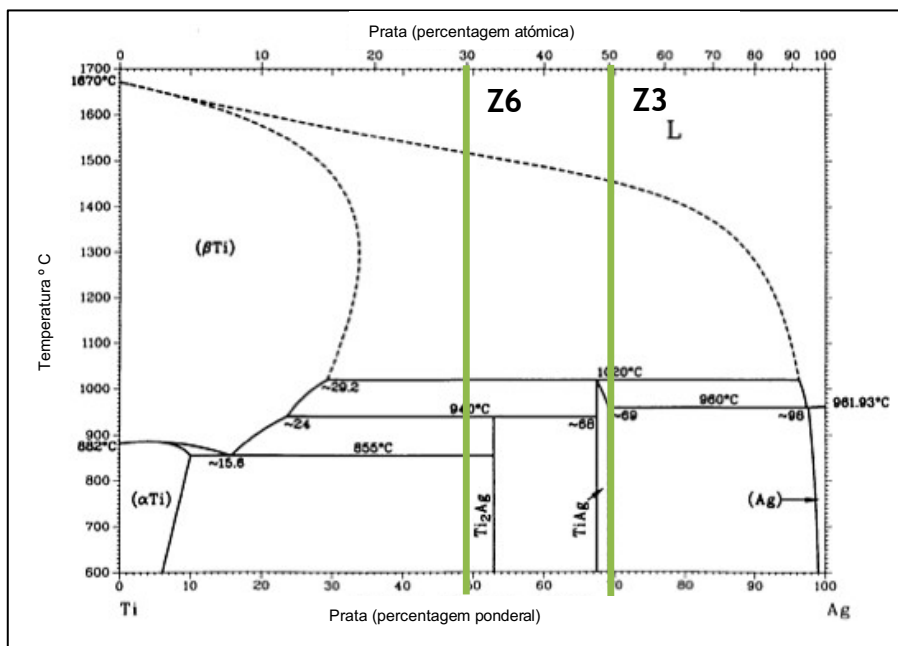


Figura 129. Diagrama de equilíbrio Ti-Ag[69], onde estão identificadas as zonas 3 e 6 (Z3 e Z6), analisada por EDS.

A zona Z7, formada por dois constituintes de cor cinzento-escuro e claro, e composta pelos elementos Ti, Ag, Ni, Fe e Mo provenientes dos materiais de base e da liga de brasagem. Recorrendo-se ao diagrama de equilíbrio Ti-Ni, (figura 130), se estabelece que o constituinte Z7 consiste em Ti_2Ni + $TiNi$, já que se encontra num domínio trifásico e o constituinte de cor cinzento-escuro e claro é fino, e em função do volume de interação esta é uma análise global da região onde é expectável que a zona Z7 consista em Ti_2Ni + $TiNi$.

A zona Z8, onde formou-se a camada D, junto a liga Hastelloy C-276 (figura 124-d)) e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 25 μm , formada por três diferentes constituintes de cor branca e preto, composta pelos elementos Ti, Ag e Cu provenientes da liga de brasagem e os elementos Ni, Fe e Mo provenientes da liga Hastelloy C-276.

Já as zonas Z9 e Z10 compõem a camada E, e consiste numa camada de reação cuja espessura é cerca de 7 μm . Na zona Z9, constata-se a presença de elementos provenientes da liga Hastelloy C-276 como Ni, Fe, Cr, Mo e W, bem como Ti e a Ag provenientes da liga de brasagem. A zona Z10, junto a liga Hastelloy C-276 (figura 124-d)), formada por três diferentes constituintes de cor cinzenta e preta, composta pelos elementos Ti, Ni, Fe, Cr, Mo e W provenientes da liga de brasagem e da liga

Hastelloy C-276. Verifica-se que esta camada resultante é responsável pela formação da interface junto a liga Hastelloy C-276. Na zona Z11 verifica-se a presença dos elementos da liga Hastelloy C-276, isto é, os elementos Ni, Fe, Cr, Mo e W, onde constata-se que não houve alteração da microestrutura da liga Hastelloy C-276.

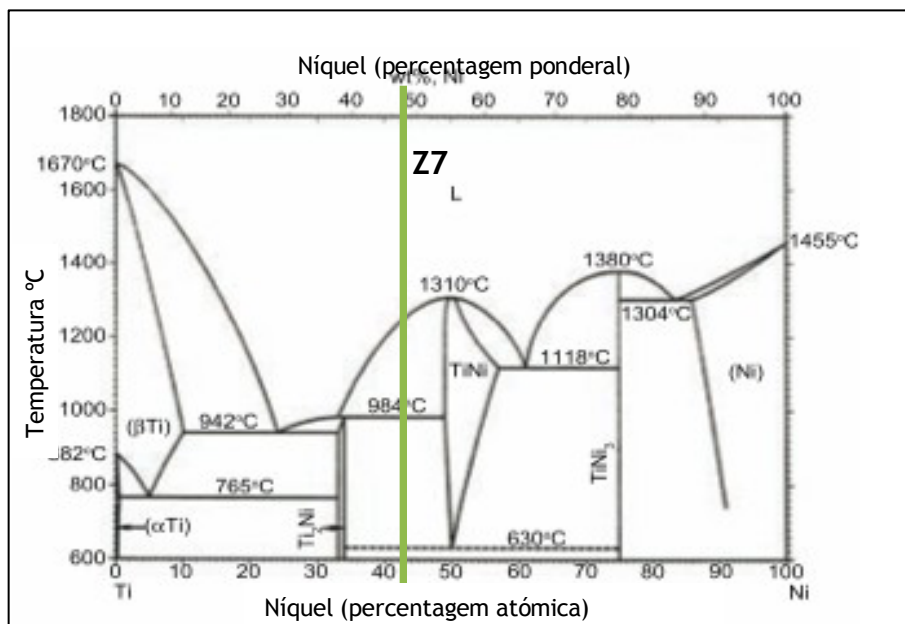


Figura 130 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ni[69], onde está identificada a zona 7, analisada por EDS.

Em síntese, a interface resultante do processamento de Ti6Al4V/Hastelloy recorrendo à liga Ti/Ag-Cu processada a 900 °C é formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti₂Cu (camada A)/ TiAg + Ti₂Ag (camada B) / Ti(α) + Ti₂Cu+TiCu + (camada C). Para a ligação processada a 970 °C é formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti(Ag, Ni) + TiAg (camada A)/ TiAg (camada B) / Ti(α) + Ti(Ag, Ni) +Ti₂(Ag,Cu)+TiAg + Ti₂Ni +TiNi (camada C).

Nas ligações processadas nas temperaturas 900 e 970 °C, observa-se que apesar das diferentes temperaturas de processamento formam-se as mesmas fases resultantes na interface alterando apenas a quantidade destas fases presentes em cada camada da interface. Há também supressão de (Ag) na interface com o aumento de temperatura.

A figura 131-a) mostra a imagem obtida por MEV no modo de elétrons retrodifundidos em conjunto com o mapa de distribuição elemental da interface Ti/Ag-

Cu/Hastelloy resultante do processamento com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu à 900 °C (camadas C, D e E).

A figura 131-b) mostra que o Ti está presente ao longo das camadas C, D e E, proveniente da liga de brasagem. O Al (figura 131-c) encontra-se essencialmente distribuído em ambas as camadas e há difusão para a liga Hastelloy. O Cu encontra-se distribuído na região da camada A. A Ag (figura 131 -d) encontra-se distribuída nas camadas de reação de ambos os materiais de base. A Ag (figura 131 -d) encontra-se essencialmente nas camadas D e E e o Cu (figura 131-e) encontra-se distribuído nas camadas C e D. Claramente, na figura 131-f) observa-se que o Ni se difundiu para a camada D e o Cr (figura 131-g) encontra-se na camada E.

A figura 133-a mostra a imagem obtida por MEV no modo de elétrons retrodifundidos em conjunto com o mapa de distribuição elementar da interface Ti/Ag-Cu/Hastelloy resultante do processamento com a liga de brasagem Ti/Ag-Cu à 970 °C (camadas C, D e E).

Ao comparar-mos com a interface da ligação processada a Ti/Ag-Cu à 900 °C verifica-se que o Ti na ligação processada à 970 °C (figura 133-b) está distribuído nas camadas C, D e E porém, na camada E, em menor teor.

O Al (figura 133-c) encontra-se essencialmente distribuído em ambas as camadas e também há difusão para a liga Hastelloy. A Ag (figura 133-d) encontra-se essencialmente nas camadas C e E, ao contrário do que obtivemos para a ligação processada a 900 °C onde a Ag encontra-se distribuída em ambas as camadas. Com o aumento de temperatura a Ag difundiu-se para a camada E aumentando sua espessura. O Cu (figura 133-e) encontra-se distribuído ao longo da interface, mas não tem uma região específica. Claramente, na figura 133-f) observa-se que o Ni e o Cr (figura 133-g) difundiram-se para as camadas C, D e E com o aumento da temperatura.

Note-se que o Fe, Mo e W (figuras 134-a) a c)) além de serem distribuídos na liga Hastelloy, difundiram-se para a camada C, enquanto a 900 °C (figuras 132-a) a c)) estão maioritariamente distribuídos nas camadas D e E devido ao aumento da temperatura, já que a difusão é dependente da temperatura.

É importante ressaltar que há formação de fase com a presença de Ni na zona Z2, camada A (figura 131-c)), embora esta camada não esteja visível no mapa elementar do Ni (figura 133-f)) é espectável que com o aumento de temperatura o Ni difundiu-se

até a camada A, junto a liga Ti6Al4V pois há formação de fases mesmo com baixo teor de Ni nesta zona.

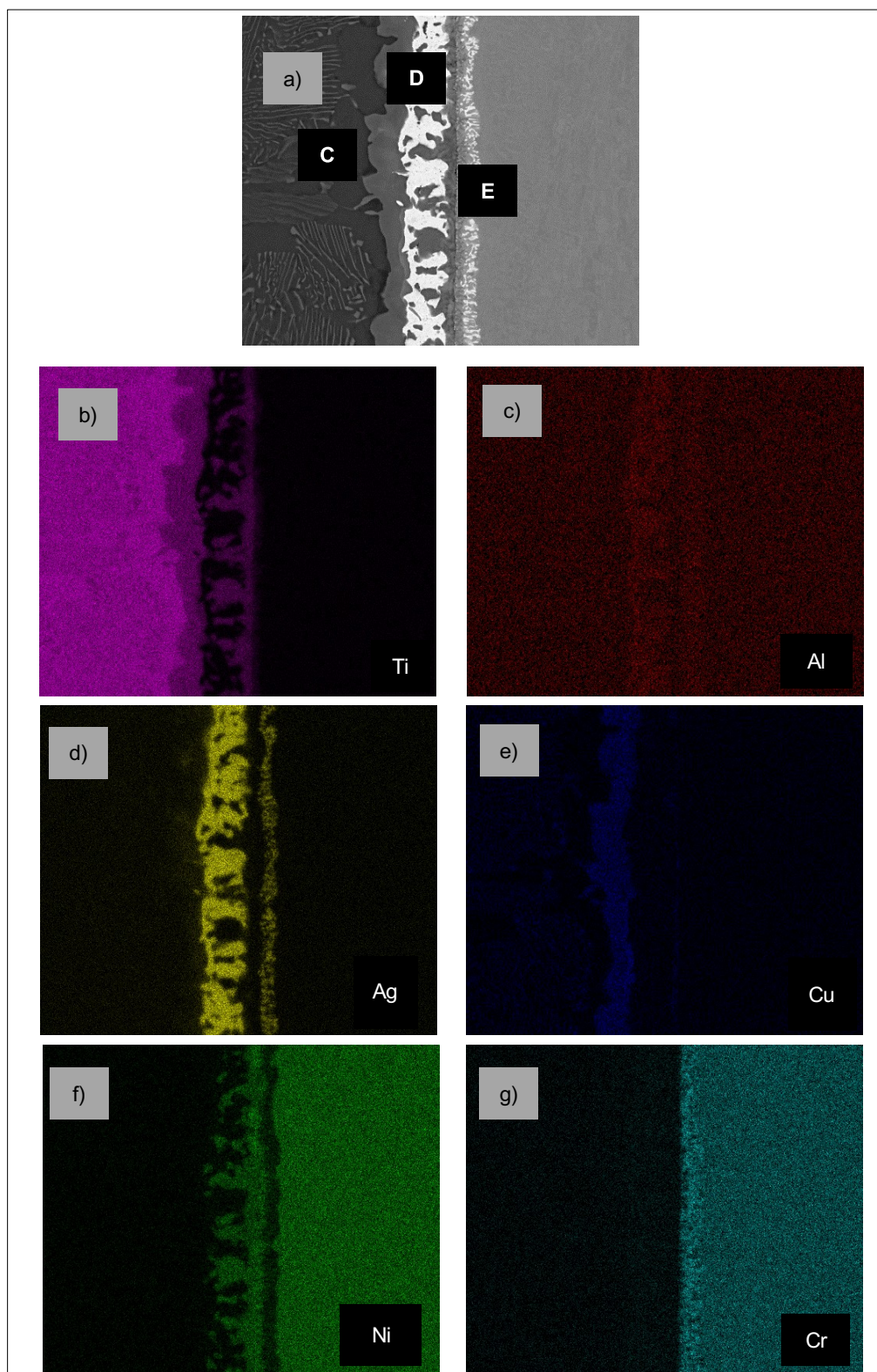


Figura 131 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C. Imagem 131-a, interface; 131-b, titânio; 131-c, alumínio; 131-d, prata; 131-e, cobre; 131-f, níquel.

Note-se que o Fe, Mo e W (figuras 132-a) a c)) estão maioritariamente distribuídos nas camadas D e E e na liga Hastelloy conforme esperado.

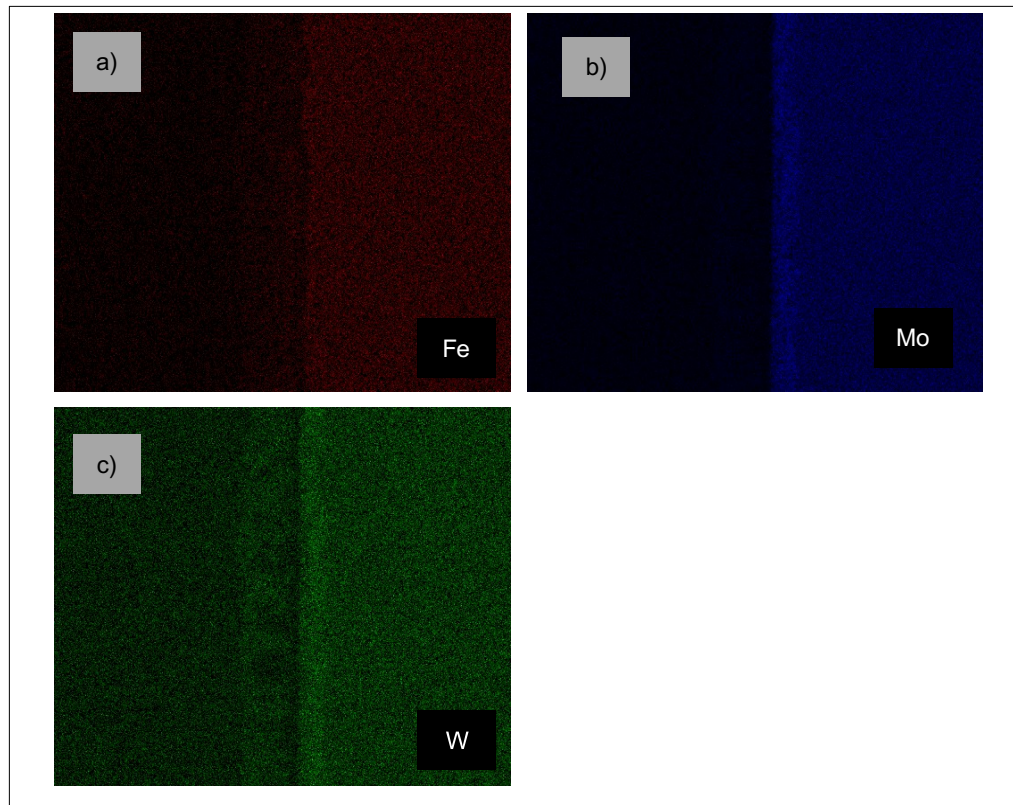


Figura 132 – Mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 °C. Imagem 132-a, ferro; 132-b, molibdênio; 132-c, tungstênio.

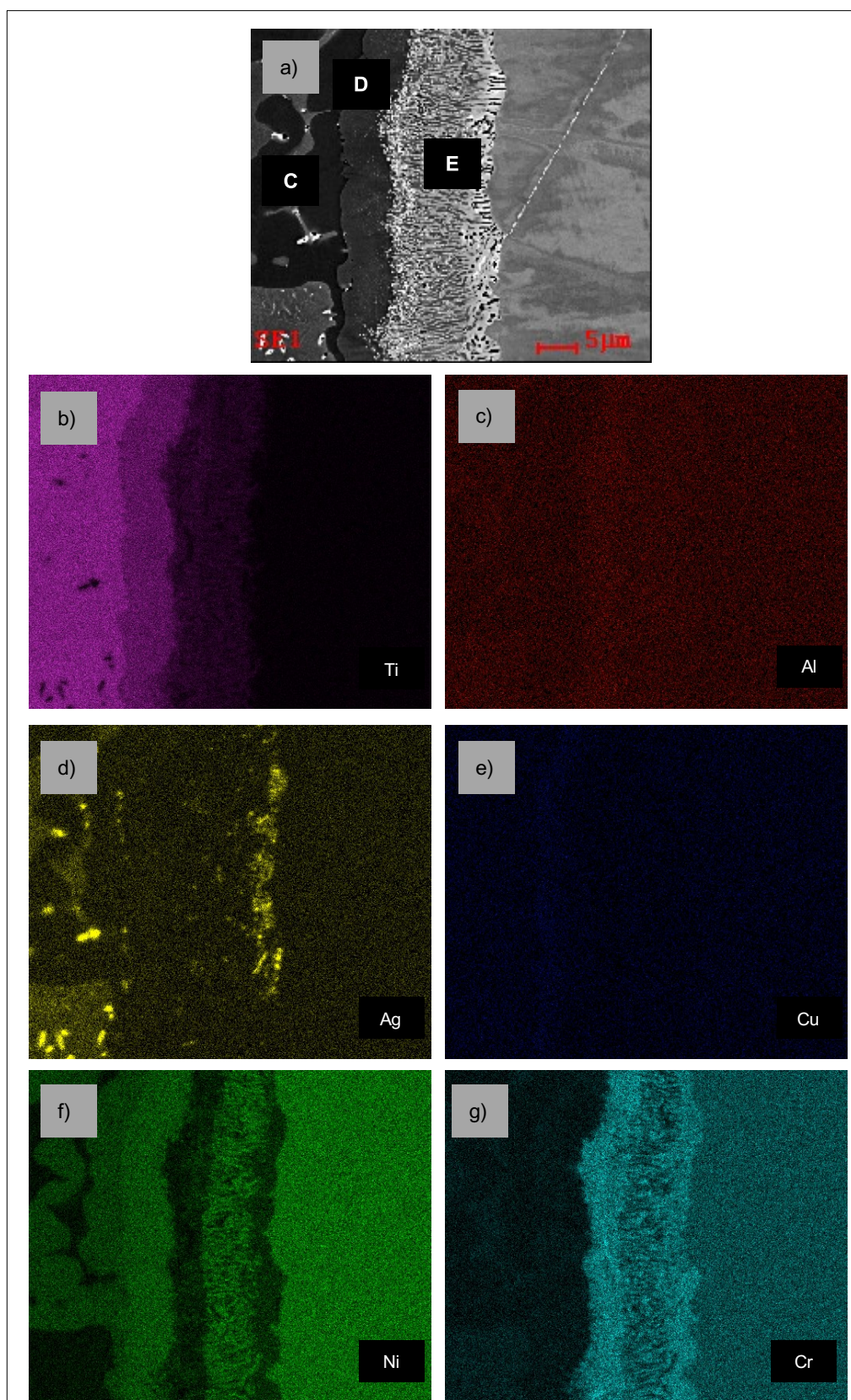


Figura 133 – Imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 133-a, interface; 133-b, titânio; 133-c, alumínio; 133-d, prata; 133-e, cobre; 133-f, níquel; 133-g, cromo.

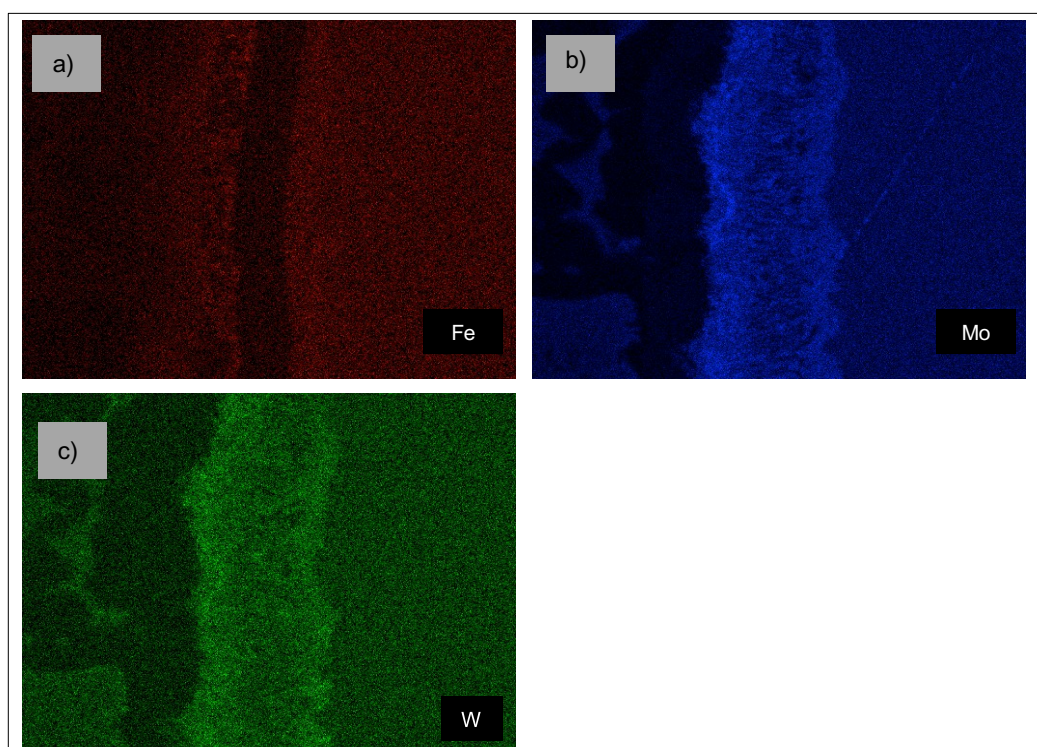


Figura 134 – Imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elemental da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 134-a, ferro; 134-b, molibdênio; 134-c, tungstênio.

Note-se que na tabela 23 encontra-se o resumo dos estudos da literatura apresentados com as condições de processamento e possíveis fases formadas com a liga Ti/Ag-Cu.

Tabela 23 – Resumo dos estudos da literatura apresentados com as condições de processamento e as propriedades mecânicas obtidas para a liga de brasagem Ti/Ag-Cu.

Materiais de base (% ponderal)	Liga de brasagem (% ponderal)	Variáveis de processamento	Possíveis fases formadas	Referência
		Tbrasagem (°C)/ testágio (min)		
Ti6Al4V/Ti6Al4V	Ti/Ag-Cu	900/30	Ti ₂ (Ag,Cu) + (Ti) / Ti ₂ Ag / TiAg / Ti ₂ Ag /Ti (α)+ Ti ₂ (Ag,Cu)	Gomes [57]
		950/30		
Ti-45Al-5Nb /γ-TiAl	Ti/Ag-Cu	900/30	Ti(α) e Ti ₂ (Ag, Cu), α ₂ - Ti ₃ Al, (Ag)	Simões <i>et al.</i> [58]
		950/30		
		980/30		
γ-TiAl/Hastelloy	Ti/Ag-Cu	950/10	Ti ₂ Ni, α ₂ -Ti ₃ Al+ Ti ₂ Ni, Γ-TiAl, α ₂ -Ti ₃ Al+ TiNi ₂ Al, Ti(α), Ti ₂ Ni e precipitados Cr-Ni-Mo	Simões [61]
		980/10		
Ti6Al4V/γ-TiAl	Ti/Ag-Cu	900/30	TiAg, Ti ₂ (Ag,Cu), Ti(α), Ti ₂ Ag, Ti ₃ Al	Soares et al. [66]
		950/30		
		980/30		

Note-se que de acordo com Gomes [57], Simões et al. [58], Simões [61] e Soares et al. [66], que processaram ligações por brasagem mediante temperaturas na faixa de 900 a 980 °C com tempo de estágio variando entre 10 e 30 min, são observadas fases do tipo Ti(α), Ti₂(Ag, Cu), TiAg e TiCu com mais frequência nas interfaces Ti6Al4V_Ti/Ag-Cu. Logo, as fases encontradas no presente estudo são as mesmas encontradas por estes autores como mostrado na tabela 23. Se compararmos o resultado destes autores com a ligação processada no presente estudo, que enquadra-se nesta faixa de temperatura, com tempo de estágio de 30 minutos, constata-se que com o aumento do tempo de estágio, as camadas formadas por Ti-Cu cresceram ainda mais e dominaram a interface da ligação e, de facto, a camada de (Ag) é suprimida ou eliminada.

4.1.7.3 Caracterização mecânica: Liga de brasagem Ti/Ag-Cu

A caracterização mecânica da interface foi obtida por meio de ensaios de dureza, que permitiram avaliar a evolução da dureza em toda a interface. O mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Hastelloy recorrendo à liga Ti/Ag-Cu processadas a 900 e 970 °C, respetivamente estão apresentados nas figuras 135 e 136. Essa análise tem como o objetivo verificar o perfil de dureza nas diferentes camadas existentes na interface. No entanto, dada a pequena espessura delas, os valores obtidos são influenciados pelas zonas próximas.

Os mapas mostram que a dureza através da interface é relativamente uniforme e semelhante à dureza da liga Ti6Al4V. Ao comparar os valores de dureza para as ligações processadas a 900 e 970 °C, observa-se que não há alteração expressiva nos valores de dureza da liga Ti6Al4V (389 ± 12 HV 0,01) para a ligação processada a 900 °C e (368 ± 8 HV 0,01) para a ligação processada a 970 °C.

As camadas D e E são muito finas porém, contínuas e os valores obtidos são influenciados pelas zonas próximas. No presente trabalho observa-se uma zona mais dura junto a liga Hastelloy, como é apresentado por Simões *et al.* [61], que também demonstram uma região mais dura próximo a liga Hastelloy.

Simões *et al.* [61] mostra que junto a liga Hastelloy e descreve que essas características resultam da alta difusão dos elementos que constituem o Hastelloy,

principalmente o Ni, que promoveu uma extensa formação de fases duras, como os intermetálicos ricos em Ni, e que também há segregação de partículas grossas e quebradiças em direção a uma zona específica da interface ou formação extensa de fases moles foi evitada, a fim de eliminar ou minimizar o número de fases segregadas indesejáveis formadas na interface de brasagem, ao contrário do que é relatado em outros estudos [61, 71].

Portanto, as ligações Ti6Al4V /Hastelloy apresentadas no presente estudo com a liga Ti/Ag-Cu produzida por pulverização catódica mostraram o excelente potencial desta pois a utilização da mesma resulta em ligações que não produziram grandes zonas de segregação (Ag), mas sim uma camada fina e contínua, mais macia e a mistura de fases ricas em prata e níquel que evitou a segregação de partículas grossas e quebradiças em direção a uma zona específica da interface ou formação extensa de fases moles que limitam a temperatura de operação das juntas em torno de 350/400 °C, contrariamente ao que é apresentado na literatura [61,71].

Finalmente, os resultados descritos indicam que a nova liga de brasagem Ti/Ag-Cu é promissora porque evita a necessidade de eventual tratamento térmico pós-brasagem para eliminar ou reduzir a formação de fases indesejáveis na interface pois além evitar a formação de partículas grosseiras prejudiciais de intermetálicos duros ricos em Ni que estão localizados em uma zona central estreita das interfaces permite que os intermetálicos Ti-Ni estejam dispersos em várias camadas sempre misturados com outras fases ricas em Ag.

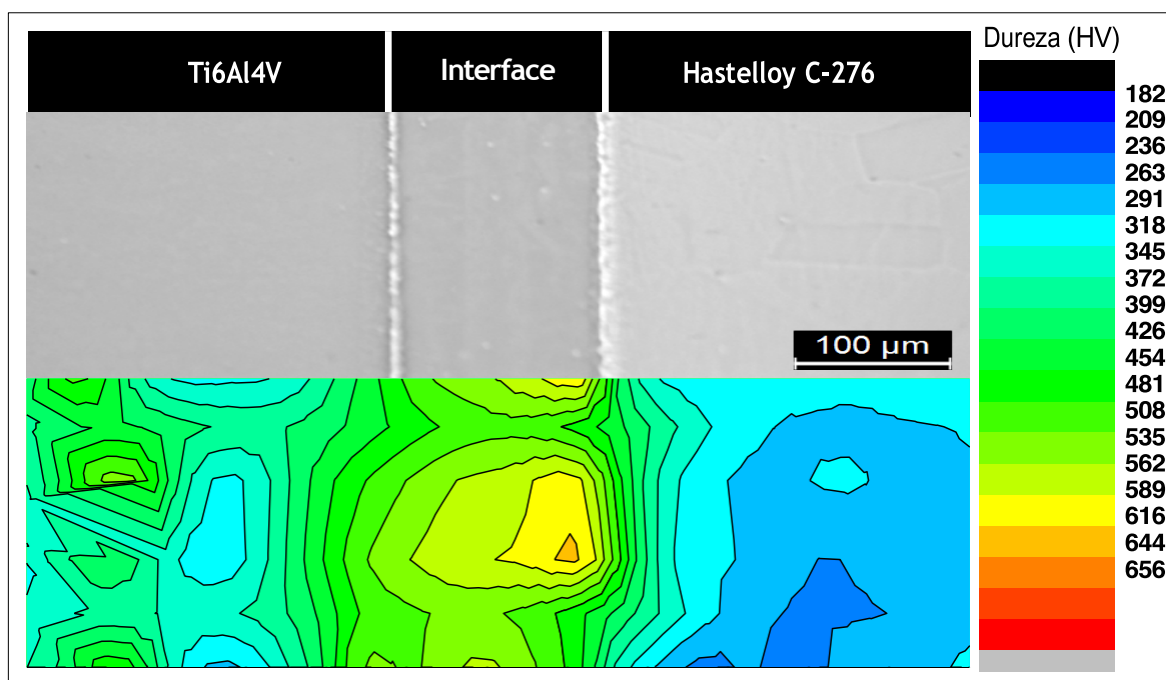


FIGURA 135 – IMAGEM DE MO DA INTERFACE RESULTANTE DO PROCESSAMENTO COM A LIGA Ti/Ag-Cu A 900 °C.

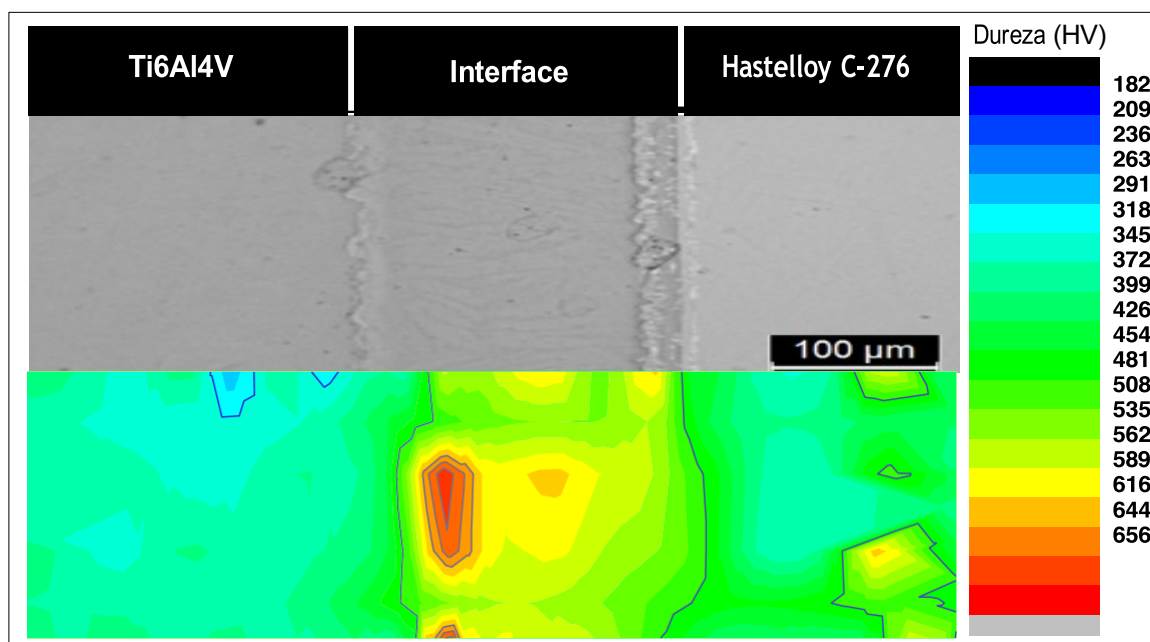


FIGURA.136 –Imagem de MO interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C.

Foram realizados ensaios de corte para duas amostras para cada uma das temperaturas de processamento. O maior valor de resistência ao corte para as ligações efetuadas foi de (216 MPa) para amostra 2, para temperatura de processamento de 900 °C e (274 MPa) para amostra 2, para temperatura de processamento de 970 °C.

O menor valor de resistência ao corte de (202MPa) para 900 °C e (229 MPa). Na figura 137 está apresentada as imagens da superfície de fratura das amostra 2, com maior valor de resistência ao corte, processada a 970 °C. Na figura 137, estão apresentadas as Imagens obtidas por microscopia ótica da secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu processadas a 900 °C (figura 137-a) e processada a 970 °C (figura 137-b). Na figura 138 está apresentada a imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C.

De acordo com as imagens de superfície de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C apresentadas nas figuras 139 a) a 139 f) verifica-se que há uma superfície mista com fratura intergranular e clivagem.

A análise SEM/EDS da superfície de fratura para ambos os materiais de base indicam a presença de zonas ricas em Ti-Ag e Ti-Ni. É perceptível que as camadas C, D e E, após a processamento a 970 °C, possui as seguintes fases resultantes da reação identificados nas zonas Z1 a Z7, na figura 139-a) a 139-e), respetivamente, $Ti(\alpha)+Ti_2(Ag,Cu)+TiAg$ e $Ti_2Ni + TiNi$ onde contata-se que as mesmas fases correspondentes as camadas C,D e E observadas na interface de fratura junto a liga Hastelloy, na figura 138-b).

Outro facto importante a ressaltar são os espectros EDS marcados como Z1 a Z5 (figura 139 a) a c)) devem corresponder às camadas C, D, E junto a liga Hastelloy, que correspondem a zonas essencialmente compostas por Ti-Ag e Ti-Ni, além dos elementos Fe, Cr, Mo e W provenientes liga Hastelloy, como evidenciado também na imagem de MEV no modo de elétrons retrodifundidos, e mapa de distribuição elementar da interface resultante do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C nas figuras 133 e 134.

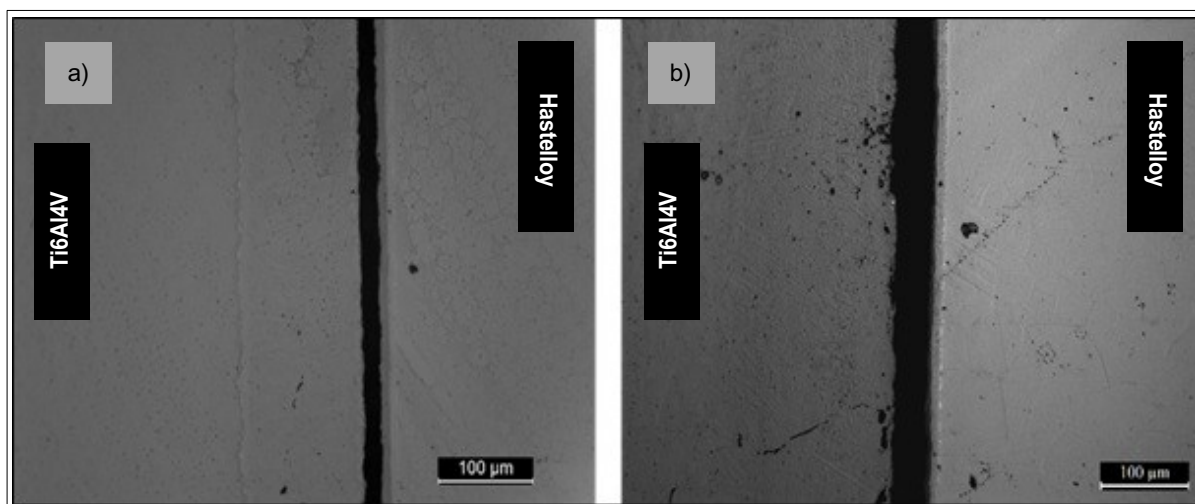


Figura 137 – Imagens obtidas por MO da secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu. Imagem 137-a, ligação processada a 900 °C; 137-b, ligação processada a 970 °C.

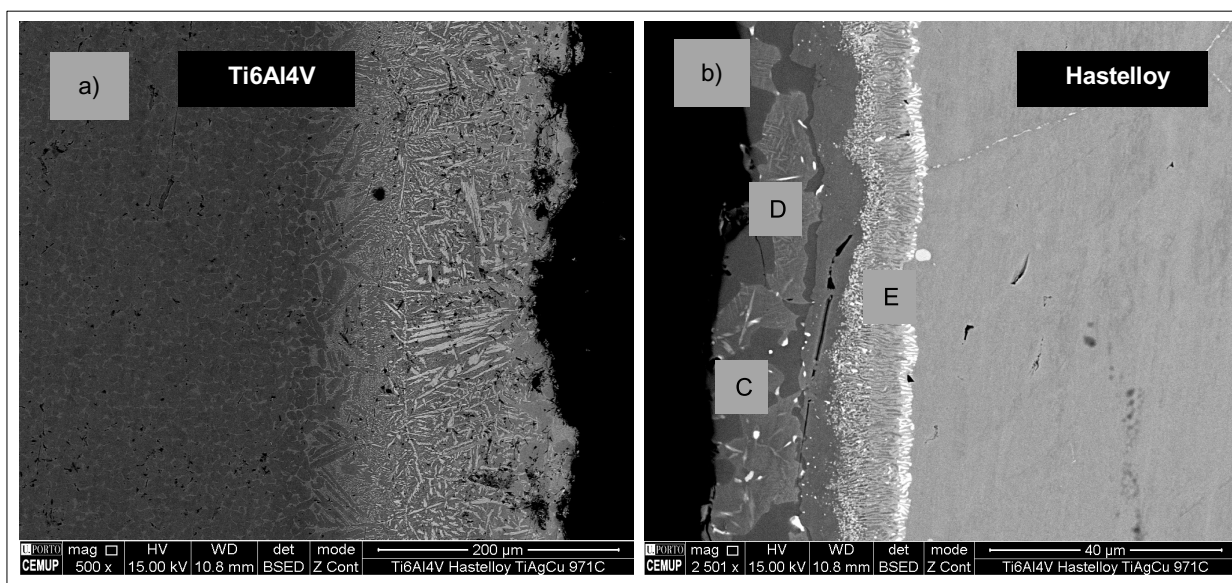


Figura 138 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos da secção transversal da interface de fratura com a liga Ti/Ag-Cu a 970 °C. Imagem 138-a, interface de fratura junto a liga Ti6Al4V; 138-b, interface de fratura junto a liga Hastelloy.

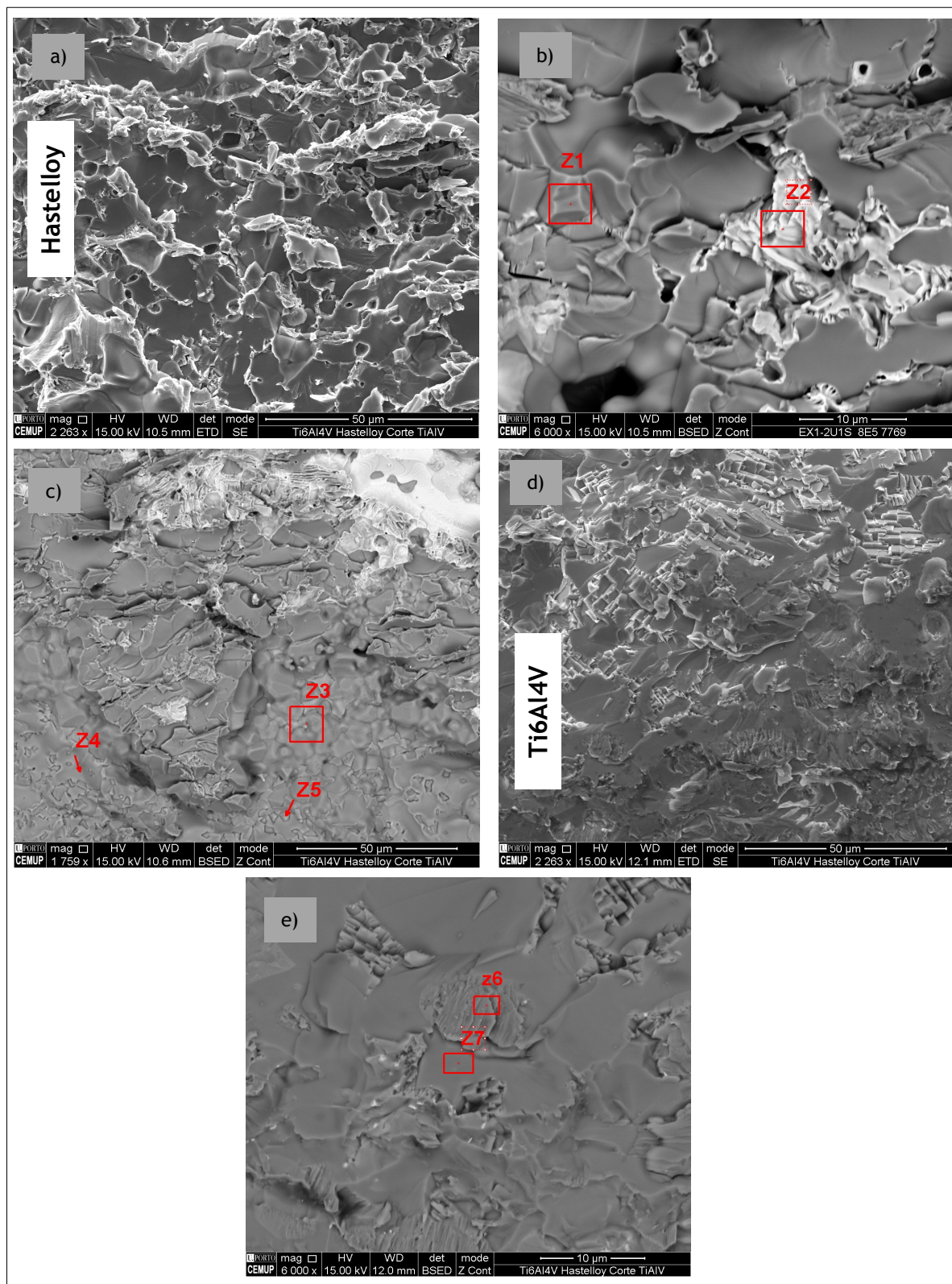


Figura 139 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos das superfícies de fratura ao longo das diferentes camadas da interface resultantes do processamento por brasagem a 970°C durante 30 minutos. Imagem 139-a, superfície da liga Ti6Al4V; 139-b, Zonas Z1 e Z2 da superfície da liga Ti6Al4V; 139-c, Zonas Z3, Z4 e Z5 da superfície Ti6Al4V, 139-d, superfície da liga Hastelloy e 139-e, Zonas Z6 e Z7 da superfície Hastelloy.

Na tabela 24 estão apresentadas as possíveis fases formadas na interface resultante das superfícies de fratura ao longo das diferentes camadas da interface resultantes do processamento por brasagem a 970°C durante 30 minutos (zonas indicas nas figuras 139-a) a 139-e)).

Tabela 24 – Composição química obtida por EDS, em % atômica (Ti/Ag-Cu a 970 °C).

	Zonas	Z1	Z3	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7
Elementos	Ti	68,5	58,7	68,8	52,0	66,5	54,9	67,8
	Ni	29,0	5,2	27,6	39,2	30,4	38,6	28,7
	Cu	2,5	-	3,6	8,8	3,1	6,4	3,5
	Ag	-	36,1	-	-	-	-	-
Possíveis fases		Ti ₂ Ni	Ti(α) + Ti ₂ Ni+ Ti ₂ Ag +TiAg	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni	Ti(α) +Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni+TiNi +(TiNi)	Ti(α) + Ti ₂ Ni

Possíveis fases formadas na interface resultante das superfícies de fratura ao longo das diferentes camadas da interface resultantes do processamento por brasagem a 970°C durante 30 minutos (zonas indicas nas figuras 139-a) a 139-e)

Finalmente, esses resultados indicam que a fratura ocorreu, de facto, parcialmente na interface, entre as camadas C, D e E, e parcialmente na liga Hastelloy.

De modo a detetar quais os constituintes presentes na superfície de fratura e as camadas por onde se propagou foram obtidas imagens de MEV com auxílio da técnica de EDS. Elas podem ser observadas nas figuras 140 e 141 para as temperaturas de processamento de 900 e 970 °C e verifica-se, então, que a fratura não se propagou uniformemente porque existe clara mistura de fases. Observa-se a composição química obtida por EDS marcada na figura 140 a) a f) está apresentada na tabela 29.

A figura 141 apresenta as imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura. A fratura ocorre em diferentes zonas das juntas: ao longo da interface, na interface entre a liga Hastelloy e a liga de brasagem (a mistura das fases Ti₂Ni+(TiNi), Ti(α)+ Ti₂Ni, Ti₂Ni e Ti₂Ag+ TiAg). Como esperado, a superliga a base de níquel Hastelloy exhibe fratura intergranular e a liga Ti6Al4V exhibe fratura por clivagem. Ambos os materiais de base apresentam modo de fratura parcialmente intergranular e por clivagem, respetivamente.

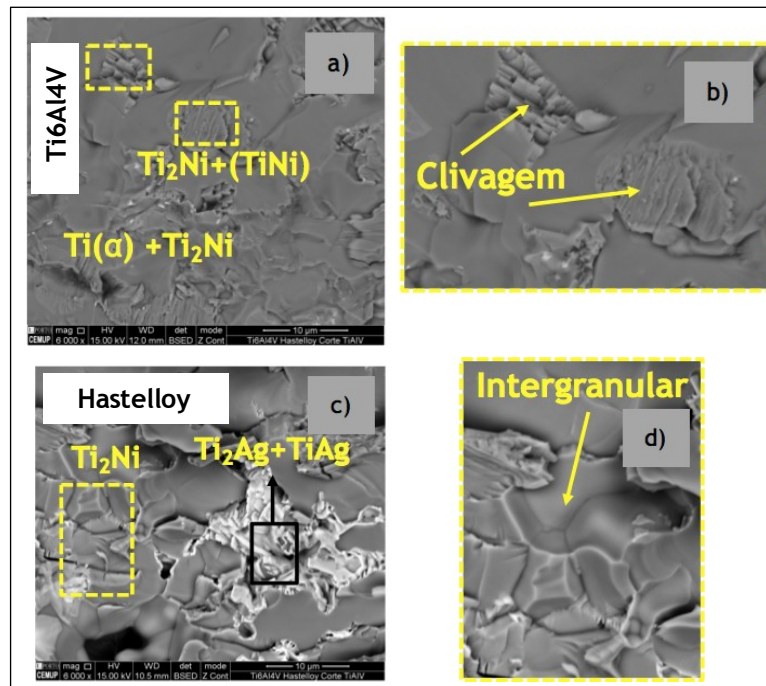


Figura 140 – Imagens de MEV no modo de elétrons retrodifundidos das superfícies de fratura ao longo das diferentes camadas da interface resultantes do processamento por brasagem a 970°C durante 30 minutos. Imagem 140-a, superfície da liga Ti6Al4V; 140-b, Zonas da superfície da liga Ti6Al4V com modo de fratura por clivagem; 140-c, superfície da liga Hastelloy; 140-d, Zonas da superfície da liga Hastelloy com modo de fratura intergranular.

Para ambas as temperaturas de processamento, 900 e 970 °C observou-se o mesmo local da fratura na interface Ti/Ag-Cu superliga à base de níquel Hastelloy como mostrado na figura 141.

Nas ligações processadas nas temperaturas 900 e 970 °C, observa-se que apesar das diferentes temperaturas de processamento formam-se essencialmente mesmas fases resultantes na interface alterando apenas a quantidade destas fases presentes em cada camada da interface. Há também supressão e aparecimento de novas fases na interface com o aumento de temperatura e a mistura de fases intermetálicas Ti-Ni e Ti-Ag.

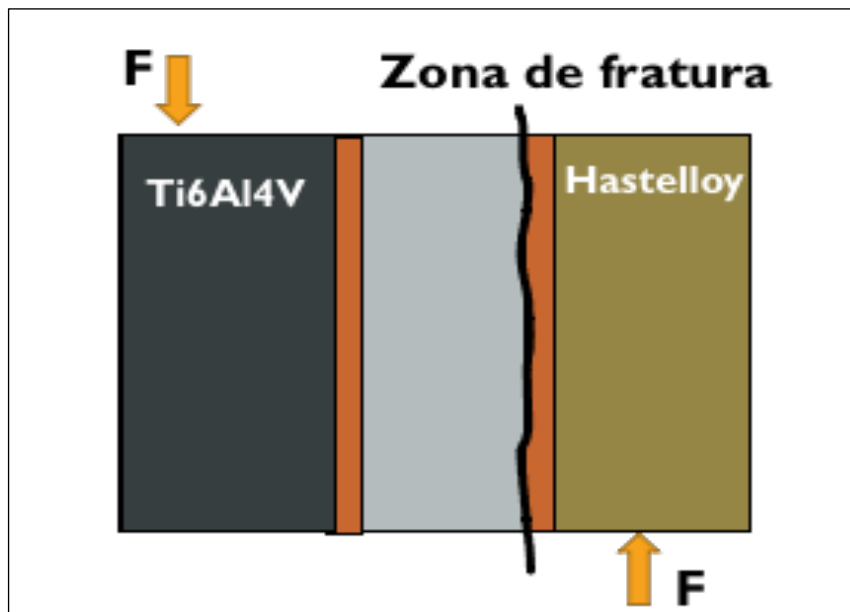


Figura 141 – Imagem da secção transversal do local de fratura para as interfaces resultantes do processamento com a liga Ti/Ag-Cu a 900 e 970 °C.

A utilização da nova liga de brasagem de Ti/Ag-Cu produzida por pulverização catódica apresenta grande potencial na aplicação de ligações que envolvem a ligação de Ti6Al4V, uma vez que a composição eutética Ag-Cu possibilita a formação de uma fase líquida em torno de 780°C, cuja reação com a folha de Ti e a liga Ti6Al4V resultará na formação de diversos compostos intermetálicos e (Ag). No entanto, devido à fração de volume relativamente baixa do líquido formado, a maior parte da (Ag) se dissolve nos materiais de base ao invés de serem segregados principalmente para as zonas centrais da interface, como é geralmente relatado por [73,74]. Ou seja, isso permite, efetivamente, a formação de interfaces sem grandes zonas (Ag) que constem num importante fator limitante de temperatura de serviço para as ligações e também se evitou a formação extensiva de zonas macias de (Ag) na zona central da interface, sem a necessidade de tratamentos térmicos após o processamento.

5 CONCLUSÕES

Ao longo deste trabalho foi avaliado o potencial de utilização de ligas de brasagem produzidas por pulverização catódica por magnetron de prata e cobre sobre folha titânio no processamento de ligações dissimilares constituídas pelos seguintes sistemas: 1) liga Ti6Al4V e compósito de matriz de titânio (CMT) reforçado com partículas de B₄C; e 2) liga Ti6Al4V e superliga à base de níquel (Hastelloy C-276). O potencial da liga de brasagem desenvolvida foi avaliado mediante a realização de estudo comparativo utilizando ligas de brasagem comerciais, uma à base de prata outras duas à base de titânio, nas ligações para os diferentes sistemas de materiais. Assim, pretende-se apresentar um sumário das conclusões mais relevantes desta tese e em seguida conclusões gerais.

1) Sistema Ti6Al4V/Ti6Al4V

Foi realizada ligação similar para o sistema Ti6Al4V/Ti6Al4V mediante a liga de brasagem Ti/Ag-Cu com objetivo de compreender a formação das fases resultantes na interface, bem como as características químicas e microestruturais da interface, onde conclui-se que:

- a) Foram obtidas ligações isentas de poros ou fissuras;
- b) A interface resultante é composta por uma única camada A, formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti(β)/ Ti(α) + Ti₂(Ag,Cu);
- c) Na camada A, formou-se a estrutura designada por Widmanstätten, onde observa-se uma estrutura mais fina na região em que se solidifica primeiro, enquanto há uma estrutura mais grosseira, que solidifica por último;
- d) A interface resultante do processamento da ligação recorrendo à liga de brasagem Ti/Ag-Cu, obtida evitou a formação extensiva de (Ag);
- e) A difusão e dissolução do Ti tiveram papel significativo no processamento das ligações por brasagem;

- f) O mapa de dureza mostra ligeira diferença do centro da interface para a periferia, uma vez que no centro temos grãos maiores e mais achatados e nas camadas próximas ao material de base, grãos menores. No centro da interface, onde se localiza a folha de titânio, possui uma dureza média de cerca de 252 ± 3 HV0,01. A liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 308 ± 2 HV0,01.

2) Sistema Ti6Al4V/Ti-B₄C

Foram processadas ligações recorrendo as ligas de brasagem comerciais, TiNi67 e TiCuNi, Ag-Cu e ligação mediante a liga de brasagem Ti/Ag-Cu, o que permitiu concluir que:

Liga de brasagem TiNi67

- a) A interface resultante é composta por duas camadas A e B, formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti₂Ni/ Ti(α) + Ti₂Ni;
- b) A camada A apresenta morfologia de Widmanstätten e espessura de cerca de 175 μ m, aproximadamente quatro vezes a espessura da liga de brasagem TiNi67 (50 μ m), o que indica que também houve difusão do Ni para a liga Ti6Al4V;
- c) O Ni está distribuído de forma homogênea na camada A e houve tempo suficiente para que o Ni se difundisse para a camada B mas, o tempo de estágio não é suficiente para eliminar os poros da ligação;
- d) Houve alteração da microestrutura na interface adjacente a liga Ti6Al4V devido a difusão do Ni;
- e) O mapa de dureza mostra que a liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 455 HV0,01, e a camada A, de cerca de 492 HV0,01. Entretanto, na camada B, o valor de dureza médio obtido é de 788 HV0,01. Este aumento da dureza na interface pode ser explicado pela presença da fase Ti₂Ni, fase extremamente dura, e apresenta um comportamento frágil.

Liga de brasagem TiCuNi

- a) A interface resultante é composta por uma única camada A, formada pela sequência das seguintes fases: $Ti(\alpha) + Ti_2(Ni, Cu)$;
- b) A camada A apresenta morfologia lamelar, mas, uma região ao lado da liga Ti6Al4V possui morfologia de Widmanstätten. Além disso, a espessura desta camada é cerca de 159 μm ;
- c) O mapa de dureza mostra que não há grandes alterações nos valores de dureza da liga Ti6Al4V em relação às demais ligações. Nesse caso, na interface junto ao compósito Ti-B₄C, que contém as fases $Ti_2(Cu, Ni)$, apresenta valores homogêneos de dureza. Essa distribuição homogênea deve-se a presença da fase Ti_2Cu , que apresentam valores de dureza mais pequenos que a fase formada por Ti_2Ni .

Liga de brasagem Ag-Cu

- a) Foram obtidas ligações isentas de poros ou fissuras para o sistema Ti6Al4V/Ag-Cu/ Ti-B₄C;
- b) A interface resultante é composta pelas camadas A a E, formada pela sequência das seguintes fases: $Ti(\alpha) + Ti(\beta) + Ti_3Al + Ti_2Cu + TiCu$ (camada A) / $Ti_2Cu + Ti_2Cu_3$ (camada B) / $(Ag) + (Cu) + TiCu_4 + \beta-TiCu_4$ (camada C) / (Ag) (camada D) / $Ti(\alpha) + TiCu$ (camada E);
- c) Não houve alteração de microestrutura para a liga Ti6Al4V;
- d) O mapa de dureza mostra que não há grandes alterações nos valores de dureza na interface. A liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 410 HV_{0,01}. Constata-se que o valor de dureza médio de 388 HV_{0,01} é obtido na interface. Há uma região de cor composta por (Ag) apresenta valor de dureza médio de 252 HV_{0,01}. Apesar desta região mais macia, há uma distribuição homogênea nos valores de dureza da interface;
- e) O maior valor de resistência ao corte para as ligações efetuadas foi de (110 MPa). A fratura ocorre na zona da fase mais dura, e apesar de

fina, mas contínua, além da distribuição de dureza mais elevada nesta região, o que comprova esta possível fase mais dura.

Liga de brasagem Ti/Ag-Cu

- a) Foram obtidas ligações isentas de poros ou fissuras para o sistema Ti6Al4V/Ag-Cu/ Ti-B4C;
- b) A interface resultante é composta pelas camadas A a B, formada pela sequência das seguintes fases: Ti(α) + Ti₂(Ag, Cu) (camada A) / Ti₂Ag (camada B);
- c) A formação das camadas de Ti-Cu permitiu que a (Ag) se difundisse e se dissolvesse completamente nos materiais de base e na folha de titânio, o que suprimiu a formação de (Ag);
- d) Evitou-se a formação de extensa camada de (Ag) durante o processo, devido à maior camada central da folha de titânio e às finas camadas de prata e cobre e eventuais tratamentos térmicos pós brasagem;
- e) O mapa de dureza mostra que a liga Ti6Al4V apresenta dureza média de cerca de 347 HV0,01. Constata-se que o valor de dureza médio de 282 HV0,01 é obtido na interface. Esta região mais macia, apesar de fina, é contínua e está relacionada a fase composta por (Ag);
- f) O maior valor de resistência ao corte para as ligações efetuadas foi de (256 MPa). Verifica-se que há uma superfície mista com fratura intergranular e clivagem e a fratura ocorreu junto ao compósito, essencialmente na transição da camada B para o compósito;

3) Sistema Ti6Al4V/ Hastelloy C-276

Liga de brasagem Ag-Cu

- a) A interface resultante é composta pelas camadas A a E, formada pela sequência das seguintes fases: Ti₃Al + Ti₂Cu (camada A) / TiCu +

Ti₂Cu₃ (camada B)/ (Ag) (camada C) / (Ag)+ (Cu) (camada D) e (NiCu) (camada E);

- b) Ressalta-se que para ambas as interfaces sistemas: Ti6Al4V/TiB4C e Ti6Al4V/Hastelloy C-276 constata-se fases formadas pelo intermetálico Ti-Cu e (Ag);
- c) O mapa de dureza mostra que não há grandes alterações nos valores de dureza na interface. Ao comparar os valores de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Hastelloy C-276 com os valores do mapa de dureza ao longo da ligação Ti6Al4V/Ti-B4C recorrendo a liga Ag-Cu, observa-se uma redução de cerca de 14% nos valores de dureza da interface, onde para a ligação Ti6Al4V/Hastelloy C-276 verifica-se valores mais homogêneos. O valor de dureza média obtido para a liga Hastelloy C-276 processada a 830 °C foi de 301± 12 HV 30 ligeiramente maior que a dureza da liga não processada;
- d) O maior valor de resistência ao corte para as ligações efetuadas foi de (249 MPa);
- e) Verifica-se que os valores de resistência ao corte para as ligações Ti6Al4V/Hastelloy C-276 são mais elevados que para a ligação Ti6Al4V/Ti-B₄C. Na ligação Ti6Al4V/Hastelloy C-276 a liga Ti6Al4V apresenta valores médios de dureza de 355 HV0,01. O mapa mostra uma transição de valores médios de dureza de 118 HV0,01 (interface) para 301 HV0,01 (Hastelloy C-276). É provável que a fratura tenha ocorrido na zona da fase mais dura, e apesar de fina, mas contínua, além da distribuição de dureza mais elevada nesta região, o que comprova esta possível fase mais dura.

Liga de brasagem Ti/Ag-Cu

- a) A interface resultante é composta pelas camadas A a E para ambas as temperaturas de processamento, isto é, 900 e 970 °C e, formada pela

sequência das seguintes fases: $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_2\text{Cu}$ (camada A)/ $\text{TiAg} + \text{Ti}_2\text{Ag}$ (camada B) / $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_2\text{Cu} + \text{TiCu}$ + (camada C). Para a ligação processada a 970 °C é formada pela sequência das seguintes fases: $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}(\text{Ag}, \text{Ni}) + \text{TiAg}$ (camada A)/ TiAg (camada B) / $\text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}(\text{Ag}, \text{Ni}) + \text{Ti}_2(\text{Ag}, \text{Cu}) + \text{TiAg} + \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}$ (camada C).

- b) A liga Ti/Ag-Cu produzida por pulverização catódica permite ligações em temperaturas inferiores a β transus (≈ 985 °C) de Ti6Al4V que não induzem a formação da morfologia de Widmanstätten, e não resulta na dureza da liga Ti6Al4V mais elevada que a interface, e nem mesmo a degradação da propriedade mecânica da ligação;
- c) Nas ligações processadas nas temperaturas 900 e 970 °C, observa-se que apesar das diferentes temperaturas de processamento formam-se essencialmente mesmas fases resultantes na interface alterando apenas a quantidade destas fases presentes em cada camada da interface; Há também supressão e aparecimento de novas fases na interface com o aumento de temperatura;
- d) Evitou-se a formação de extensa camada de (Ag) durante o processo, devido à maior camada central da folha de titânio e às finas camadas de prata e cobre e eventuais tratamentos térmicos pós brasagem;
- e) Os mapas mostram que a dureza através da interface é relativamente uniforme e semelhante à dureza da liga Ti6Al4V. Ao comparar os valores de dureza para as ligações processadas a 900 e 970 °C, observa-se que não há alteração expressiva nos valores de dureza da liga Ti6Al4V (389 HV 0,01) para a ligação processada a 900 °C e (368 HV 0,01) para a ligação processada a 970 °C. Há uma região mais dura próximo a liga Hastelloy que resultam da alta difusão dos elementos que constituem a liga Hastelloy, principalmente o Ni, que promoveu uma extensa formação de fases duras, como os intermetálicos ricos em Ni, e que também há segregação de partículas grossas e quebradiças em direção a uma zona específica da interface ou formação extensa de

fases moles foi evitada, a fim de eliminar ou minimizar o número de fases segregadas indesejáveis formadas na interface de brasagem;

- f) O maior valor de resistência ao corte para as ligações efetuadas foi de (216 MPa) para temperatura de processamento de 900 °C e (274 MPa) para temperatura de processamento de 970 °C. A fratura não se propagou uniformemente, propagou-se entre liga Hastelloy e a liga de brasagem (a mistura das fases $Ti(\alpha)+Ti_2(Ag,Cu)+TiAg$ e $Ti_2Ni + TiNi$). A superliga a base de níquel Hastelloy exibe fratura intergranular e a liga Ti6Al4V exibe fratura por clivagem;
- g) Para as diferentes temperaturas de processamento formam-se essencialmente mesmas fases resultantes na interface alterando apenas a quantidade destas fases presentes em cada camada da interface. Há também supressão e aparecimento de novas fases na interface com o aumento de temperatura e a mistura de fases intermetálicas Ti-Ni e Ti-Ag.

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

Resultados mostraram que a liga Ti/Ag-Cu produzida por pulverização catódica apresenta potencial promissor por permitir o processamento de ligações por brasagem por difusão em temperaturas mais baixas, de cerca de 970 °C, em comparação com as ligas de brasagem comerciais TiNi67 e TiCuNi. Além disso, as ligações de brasagem por difusão em temperaturas inferiores a β transus (≈ 985 °C) de Ti6Al4V não induzem a formação da morfologia de *Widmanstätten*, e não resulta na dureza da liga Ti6Al4V mais elevada que a interface, e nem mesmo a degradação da propriedade mecânica da ligação.

A formação das camadas de Ti-Cu permitiu que a (Ag) se difundisse e se dissolvesse completamente nos materiais de base e na folha de titânio, o que suprimiu a formação de (Ag).

O compósito Ti-B₄C mostrou ter potencial inovador, pois os mapas de dureza das ligações de brasagem por difusão obtidos com o compósito apresentam valores de

dureza homogêneos e observa-se que as partículas de reforço B_4C estavam dispersas em uma matriz $Ti(\alpha)$ enriquecida com Ag e Cu o que não provocou grande alteração nos materiais de base nem na interface.

Para o sistema $Ti6Al4V/Ti-B_4C$ o mapa de dureza da ligação processada com a liga $Ti/Ag-Cu$ apresenta uma região mais macia, apesar de fina, é contínua e composta por (Ag) apresenta valor de dureza médio de 287 HV0,01 próximo ao compósito $Ti-B_4C$ que se mistura com as fases ricas em $Ti-Cu$. O maior valor de resistência ao corte para as ligações efetuadas foi de (256 MPa).

Verifica-se que há uma superfície mista com fratura intergranular e clivagem e a fratura ocorreu junto ao compósito, essencialmente na transição da interface junto ao compósito e o compósito. Já a ligação produzida para o sistema $Ti6Al4V/Hastelloy$ apresentou maior valor de resistência ao corte (274 MPa) para temperatura de processamento de 970 °C. A fratura também não se propagou uniformemente, propagou-se entre liga Hastelloy e a interface. A superliga a base de níquel Hastelloy exibe fratura intergranular e a liga $Ti6Al4V$ exibe fratura por clivagem.

6 TRABALHOS FUTUROS

O principal objetivo deste trabalho centrou-se na avaliação do potencial de utilização de ligas de brasagem produzidas mediante pulverização catódica por magnetron de Ag e Cu sobre folha Ti, no processamento de ligações dissimilares de Ti6Al4V a um CMT reforçado com partículas de B₄C e à superliga à base de níquel Hastelloy C-276. O potencial da liga de brasagem desenvolvida foi avaliado mediante a realização de estudo comparativo utilizando ligas de brasagem comerciais, uma à base de Ag outra à base de Ti, na ligação dos dois sistemas de materiais.

Com base nos resultados obtidos ao longo deste estudo, e a necessidade de novos produtos na indústria aeroespacial, automóvel e aeronáutica, tem se estudado novas condições de serviço, diferentes técnicas de processo e produção de novos materiais. Com base neste estudo, poderão ser sugeridas as algumas atividades para o futuro.

O processamento de ligações por brasagem com diferentes parâmetros de tempo de estágio e temperatura para ambos os sistemas poderão auxiliar para compreender como se estabelece as ligações com as diferentes ligas de brasagem utilizadas e o mecanismo de formação da microestrutura das diversas interfaces. Poderão também se realizar diferentes tratamentos térmicos para estudar o efeito da difusão na interface.

A utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão para caracterização microestrutural da interface permitirá observar com maior precisão a morfologia dos grãos individuais nas camadas de reação e determinar sua estrutura cristalina, de forma a identificar de forma mais conclusiva, os produtos de reação resultantes formados nas diversas interfaces.

Análise por Difração de Raios-X (DRX) será outra técnica que possibilitará indicar as fases presentes nas interfaces.

A simulação por CALPHAD-JMatPro possibilitará a modelagem de diagramas de fase de sistemas multicomponentes para prever as fases resultantes na interface.

Para caracterização mecânica, poderá realizar-se maior número de ensaios de corte para a liga Ti/Ag-Cu para melhor estudar o seu mecanismo de fratura. Além disso, a utilização de técnicas de ensaios de ultramicrodureza e nanoindentações com

determinação do módulo de Young, possibilitará investigar as propriedades mecânicas individuais das diferentes camadas resultantes da interface.

Considerando o excelente potencial de aplicação desta nova liga de brasagem em ligações com materiais a base de titânio e níquel em componentes para indústria automóvel e aeroespacial, seria interessante realizar estudos de degradação mecânica e química a partir do efeito do uso de lubrificantes nestes componentes de motores à altas temperaturas. Indica-se, por exemplo a realização de testes de flexão rotativa com o uso de fluídos lubrificantes para simular a aplicação em motores.

Adicionalmente, com o intuito de se obter componentes com os requisitos, que cumpram as inúmeras possibilidades de combinação de diferentes gamas de materiais, tais como, resistência a contaminações líquidas, resistência ao calor, estabilidade térmica e baixa taxa de desgaste métodos de ensaio de tribologia também poderão ser utilizados para simular o comportamento das ligações.

7 REFERÊNCIAS

1. Donachie, M.J. *Titanium: A Technical Guide*. ASM International, **2000**, ISBN 0871706865.
2. Leyens, C.; Peters, M. (ed.). *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, **2003**, ISBN 3-527-30534-3.
3. Wanying, L.; Yuanhua, L.; Yuhai, C.; Taihe, S.; Singh, A. Effect of Different Heat Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of Ti6Al4V Titanium Alloy. *Rare Met. Mater. Eng.* **2017**, 46, 634–639, [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(17\)30109-1](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30109-1).
4. Sartori, S.; Ghiotti, A.; Bruschi, S. Temperature effects on the Ti6Al4V machinability using cooled gaseous nitrogen in semi-finishing turning. *J. Manuf. Process.* **2017**, 30, 187–194, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.09.025>.
5. Morgiel, J.; Maj, T. TEM observations of reactive bonded Ti6Al4V alloy. *Mater. Lett.* **2017**, 189, 38–41, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.065>.
6. Du Plessis, A.; Yadroitsava, I.; le Roux, S.G.; Yadroitsev, I.; Fieres, J.; Reinhart, C.; Rossouw, P. Prediction of mechanical performance of Ti6Al4V cast alloy based on microCT-based load simulation. *J. Alloys Compd.* **2017**, 724, 267–274, <https://doi.org/10.1007/s11664-007-0315-1>.
7. Shiue, R.K.; Wu, S.K.; Chen, Y.T.; Shiue, C.Y. Infrared brazing of Ti50Al50 and Ti-6Al-4V using two Ti-based filler metals. *Intermetallics* **2008**, 16, 1083–1089, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.06.007>.
8. Guedes, A.; Pinto, A.; Vieira, M.; Viana, F. The effect of brazing temperature on the titanium/glass-ceramic bonding. *J. Mater. Process. Technol.* **1999**, 92, 102–106, [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00240-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00240-X).
9. Shufeng, L. I., Kondoh, K., Imai, H., Chen, B., Jia, L., & Umeda, J. Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, 628, 75–83, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.033>.
10. Peng, H. Brazing of oxide, carbide, nitride and composite ceramics. In *Advances*

in Brazing: Science, Technology and Applications; Woodhead Publishing, **2013**, 194–220.

11. Elrefaey, A. High-temperature brazing in aerospace engineering. In *Polymer Composites in the Aerospace Industry*, **2011**, 345–383, <https://doi.org/10.1533/9780857095169.2.345>.
12. Elrefaey, A.; Tillmann, W. Effect of brazing parameters on microstructure and mechanical properties of titanium joints. *J. Mater. Process. Technol.* **2009**, 209, 4842–4849, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.01.006>.
13. Jacobson, D.; Humpston, G. Principles of Brazing. ASM International, **2005**, 208–216.
14. *Handbook, A. S. M. Welding, brazing and soldering*; ASM International, **1993**, 6, 1187.
15. Elrefaey, A.; Tillmann, W. Brazing of titanium to steel with different filler metals: Analysis and comparison. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 4332–4338, <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4357-z>.
16. Stephens J.J., Hosking F.M., Yost F.G., Walker C.A., Dudley E. The Evolution of a Ternary Ag-Cu-Zr Active Braze Filler Metal for KovarTM/Alumina Braze Joints. In Proceedings of the 3rd international *brazing and soldering conference*, **2006**, 207–213.
17. Guo, W.; Zhu, Y.; Wang, L.; Qu, P.; Kang, H.; Chu, P.K. Microstructure evolution and mechanical properties of vacuum-brazed C/C composite with AgCuTi foil. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, 564, 192–198, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.057>.
18. Shapiro, A. E. ; Flom, Y. A. Brazing of titanium at temperatures below 800 °C: review and prospective applications. In *Proceedings of 8th International Conference in Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding*; ASM International, **2007**, 243–254.
19. Cao, J.; Zheng, Z.J.; Wu, L.Z.; Qi, J.L.; Wang, Z.P.; Feng, J.C. Processing, microstructure and mechanical properties of vacuum-brazed Al₂O₃/Ti6Al4V joints. *Mater. Sci. Eng. A* **2012**, 535, 62–67,

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.042>.

20. Dimiduk, D. M. Gamma titanium aluminide alloys—an assessment within the competition of aerospace structural materials. *Mater. Sci. Eng. A* **1999**, 263, 281–288, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01158-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01158-7).
21. Rahoma, H.K.S.; Chen, Y.Y.; Wang, X.P.; Xiao, S.L. Influence of (TiC+TiB) on the microstructure and tensile properties of Ti-B20 matrix alloy. *J. Alloys Compd.* **2015**, 627, 415–422, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.056>.
22. Lu, J.; Qin, J.; Lu, W.; Liu, Y.; Gu, J.; Zhang, D. In situ preparation of (TiB+TiC+Nd₂O₃)/Ti composites by powder metallurgy. *J. Alloys Compd.* **2009**, 469, 116–122, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.124>.
23. Jia, L.; Wang, X.; Chen, B.; Imai, H.; Li, S.; Lu, Z.; Kondoh, K. Microstructural evolution and competitive reaction behavior of Ti-B₄C system under solid-state sintering. *J. Alloys Compd.* **2016**, 687, 1004–1011, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.280>.
24. Jia, L.; Wang, X.; Chen, B.; Imai, H.; Li, S.; Lu, Z.; Kondoh, K. Microstructural evolution and competitive reaction behavior of Ti-B₄C system under solid-state sintering. *J. Alloys Compd.* **2016**, 687, 1004–1011, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.280>.
25. Ni, D.R.; Geng, L.; Zhang, J.; Zheng, Z.Z. Effect of B₄C particle size on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti-B₄C system. *Scr. Mater.* **2006**, 55, 429–432, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.05.024>.
26. Miracle, D.B. Metal matrix composites – From science to technological significance. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 2526–2540, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027>.
27. Dimiduk, D.M.; Miracle, D.B.; Ward, C.H. Development of intermetallic materials for aerospace systems. *Mater. Sci. Technol.* **1992**, 8, 367–375, <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.367>.
28. Gaddam, R.; Sefer, B.; Pederson, R.; Antti, M.L. Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V. In *IOP Conference Series: Materials Science*

and Engineering, **2013**, 48, 1–8, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/48/1/012002>.

29. Leyens, C.; Kocian, F.; Hausmann, J.; Kaysser, W.A. Materials and design concepts for high performance compressor components. *Aerosp. Sci. Technol.* **2003**, 7, 201–210, [https://doi.org/10.1016/S1270-9638\(02\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S1270-9638(02)00013-5).
30. Shabani, M.O.; Mazahery, A. Prediction of wear properties in A356 matrix composite reinforced with B4C particulates. *Synth. Met.* **2011**, 161, 1226–1231, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.04.009>.
31. Toptan, F.; Rego, A.; Alves, A.C.; Guedes, A. Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti-B4C composite intended for orthopaedic implants. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2016**, 61, 152–163, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.01.024>.
32. Baradeswaran, A.; Elaya Perumal, A. Influence of B4C on the tribological and mechanical properties of Al 7075-B4C composites. *Compos. Part B Eng.* **2013**, 54, 146–152, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.05.012>.
33. Rajesh, G.; Auradi, V.; Kori, S.. Processing and Evaluation of Dry Sliding Wear Behaviour of B4Cp Reinforced Aluminium Matrix Composites. *Procedia Mater. Sci.* **2014**, 5, 289–294, <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.269>.
34. Frage, N.; Froumin, N.; Aizenshtein, M.; Dariel, M.P. Interface reaction in the B4C/(Cu-Si) system. *Acta Mater.* **2004**, 52, 2625–2635, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.02.010>.
35. Lin, Q.; Sui, R. Wetting of B4C by molten Ni-Ti alloys at 1753 K. *J. Alloys Compd.* **2013**, 577, 37–43, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.164>.
36. Boyer, R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Mater. Sci. Eng. A* **1996**, 213, 103–114, [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10233-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1).
37. Leyens, C.; Hausmann, J.; Kumpfert, J. Continuous Fiber Reinforced Titanium Matrix Composites: Fabrication, Properties, and Applications. *Adv. Eng. Mater.* **2003**, 5, 399–410, <https://doi.org/10.1002/adem.200310093>.
38. Zhang, S.; Gao, X.; Dong, H.; Ju, X.; Song, Y. In situ modulus and strength of carbon fibers in C/SiC composites. *Ceram. Int.* **2017**, 43, 6885–6890,

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.109>.

39. Jia, L.; Li, S. feng; Imai, H.; Chen, B.; Kondoh, K. Size effect of B₄C powders on metallurgical reaction and resulting tensile properties of Ti matrix composites by in-situ reaction from Ti-B₄C system under a relatively low temperature. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, 614, 129–135, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.020>.
40. Matthew J., Donachie, Stephen J., Donachie, *Superalloys: A Technical Guide*; ASM International **2002**.
41. Reed, R.C. *The Superalloys: fundamentals and applications*; Cambridge University Press, Ed.; Cambridge, **2006**, ISBN 9788578110796.
42. Geddes, B.; Leon, H.; Huang, X. *Superalloys: Alloying and Performance*; ASM International, **2010**.
43. Davis, J.R. *Nickel, cobalt, and their alloys*, ASM International, **2000**.
44. Mathew, K.J. *A review on brazing parameters and the experiments used to analyze the parameters*, **2013**.
45. Guedes, A. *Ligação de uma liga TiAl por brasagem por difusão*, **2004**, Doctoral Thesis, Universidade do Minho.
46. Roberts, P. *Industrial Brazing Practice*, CRC Press, **2003**.
47. Shiue, R.; Wu, S. Infrared Brazing Ti₅₀Ni₅₀ and Ti–6Al–4V Using the BAg-8 Braze Alloy. *Mater. Trans.* **2005**, 46, 2057–2066, <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2057>.
48. Shiue, R.K.; Wu, S.K.; Chen, Y.T. Strong bonding of infrared brazed α 2-Ti₃Al and Ti-6Al-4V using Ti-Cu-Ni fillers. *Intermetallics* **2010**, 18, 107–114, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.06.017>.
49. Chang, C.T.; Du, Y.C.; Shiue, R.K.; Chang, C.S. Infrared brazing of high-strength titanium alloys by Ti-15Cu-15Ni and Ti-15Cu-25Ni filler foils. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, 420, 155–164, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.046>.
50. Liu, Y.; Hu, J.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Yang, Y. Joining of Zirconia and Ti-6Al-4V Using a Ti-based Amorphous Filler. *J. Mater. Sci. Technol.* **2011**, 27, 653–658, [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60121-7](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60121-7).

51. Ganjeh, E.; Sarkhosh, H.; Bajgholi, M.E.; Khorsand, H.; Ghaffari, M. Increasing Ti-6Al-4V brazed joint strength equal to the base metal by Ti and Zr amorphous filler alloys. *Mater. Charact.* **2012**, *71*, 31–40, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.05.016>.
52. Shi, J.M.; Feng, J.C.; Tian, X.Y.; Liu, H.; Zhang, L.X. Interfacial microstructure and mechanical property of ZrC-SiC ceramic and Ti6Al4V joint brazed with AgCuTi alloy. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37*, 2769–2778, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.056>.
53. Chan, H.Y.; Liaw, D.W.; Shiue, R.K. The microstructural observation of brazing Ti-6Al-4V and TZM using the BAg-8 braze alloy. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2004**, *22*, 27–33, <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2003.11.002>.
54. Du, Y.C.; Shiue, R.K. Infrared brazing of Ti-6Al-4V using two silver-based braze alloys. *J. Mater. Process. Technol.* **2009**, *209*, 5161–5166, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.03.001>.
55. Dai, X.; Cao, J.; Liu, J.; Wang, D.; Feng, J. Interfacial reaction behavior and mechanical characterization of ZrO₂/TC4 joint brazed by Ag-Cu filler metal. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *646*, 182–189, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.067>.
56. Ferreira, P. Brasagem dissimilar de ligas à base de TiAl, **2017**, Master's Thesis, Universidade do Porto.
57. Gomes, L.M. Caracterização química microestrutural e mecânica de ligações Ti6Al4V/Ti6Al4V processadas por brasagem, 2015, Doctoral Thesis, Universidade do Minho.
58. Simões, S.; Soares, A.; Tavares, C.J.; Guedes, A. Joining of TiAl alloy using novel Ag-Cu sputtered coated Ti brazing filler. *Microsc. Microanal.* **2019**, *25*, 192–195, <https://doi.org/10.1017/S1431927618015295>.
59. Chang, C.T.; Yeh, T.Y.; Shiue, R.K.; Chang, C.S. Microstructural Evolution of Infrared Brazed CP-Ti Using Ti-Cu-Ni Brazes. *J. Mater. Sci. Technol.* **2011**, *27*, 131–138, [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60038-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60038-8).

60. Sousa, J.M.; Alves, A.C.; Toptan, F.; Ariza, E.; Guedes, A. Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Ti-B₄C Composites Joined with TiCuNi Brazing Alloy. *J. Mater. Eng. Perform.* **2019**, *28*, 4972–4982, <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04217-6>.
61. Simões, S.; Tavares, C.J.; Guedes, A. Joining of γ -TiAl alloy to Ni-based superalloy using Ag-Cu sputtered coated Ti brazing filler foil. *Metals (Basel)*. **2018**, *8*, 723, <https://doi.org/10.3390/met8090723>.
62. *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*; ASTM International, **2007**.
63. Aliya, D., Lampman, S. Physical metallurgy concepts in interpretation of microstructures, Metallography and Microstructures, **2004**.
64. Sousa, L. *Avaliação do efeito do teor de reforço na resistência ao desgaste e à corrosão de compósitos Ti-B₄C obtidos por sinterização*, Master's Thesis, **2016**, Universidade do Minho.
65. Villars, P. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals, **1995**, *7*, 8754-8755.
66. De Pina Soares, A. I. *Brasagem de ligas de TiAl com uma liga de Ti revestida com Ag e Cu*, **2016**, Master's Thesis, Universidade do Porto.
67. Leyens, C.; Peters M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, **2003**.
68. Villars P. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals, **1994**, ISBN-13: 978-1-62708-070-5.
69. Okamoto, H.; Massalski, T.B. Binary alloy phase diagrams requiring further studies. *J. Phase Equilibria* **1994**, *15*, 500–521, <https://doi.org/10.1007/BF02649400>.
70. Liu, X.J.; Gao, F.; Wang, C.P.; Ishida, K. Thermodynamic assessments of the Ag-Ni binary and Ag-Cu-Ni ternary systems. *J. Electron. Mater.* **2008**, *37*, 210–217, <https://doi.org/10.1007/s11664-007-0315-1>.
71. Guedes, A.; Pinto, A.; Vieira, M.P. Joining Ti-47Al-2Cr-2Nb with a Ti/(Cu, Ni)/Ti clad-laminated braze alloy. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 2409–2414,

<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1023948917115>.

72. He, Y.; Zheng, W.; Yang, J.; Zhu, D.; Yang, X.; Gao, Z. An analysis of high-temperature microstructural stability and mechanical performance of the Hastelloy N-Hastelloy N Superalloy joint bonded with pure Ti. *Mater. Des.* **2018**, *144*, 72–85, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.020>.
73. Lee, J.G.; Lee, M.K. Microstructure and mechanical behavior of a titanium-to-stainless steel dissimilar joint brazed with Ag-Cu alloy filler and an Ag interlayer. *Mater. Charact.* **2017**, *129*, 98–103, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.04.032>.
74. Niu, G.B.; Wang, D.P.; Yang, Z.W.; Wang, Y. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ ceramic and TiAl alloy joints brazed with Ag-Cu-Ti filler metal. *Ceram. Int.* **2015**, *42*, 6924–6934, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.078>.
75. Carneiro, Í.; Fernandes, J.V.; Simões S. Investigation on the strengthening mechanisms of nickel matrix nanocomposites. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1–19, <https://doi.org/10.3390/nano11061426>.