

"DESENVOLVIMENTO DA SOLDA CERÂMICA-METAL
NO IEAv"

L.A.B. Tessarotto

Divisão de Física Experimental

Instituto de Estudos Avançados - IEAv

Centro Técnico Aeroespacial - CTA

Caixa Postal 6044 - São José dos Campos - SP

Jiro Takahashi

Acelerador Linear

Instituto de Física - IFUSP

Universidade de São Paulo

Caixa Postal 20516 - São Paulo - Capital

RESUMO

Foram realizadas junções do tipo cerâmica-metal por meio das técnicas de metalização de cerâmica, empregando-se os processos molibdênio-manganês e hidreto de titânio.

Para a sinterização da tinta aplicada sobre a cerâmica foi utilizado um forno (1650°C) controlado por microprocessador e capaz de operar em atmosferas de gás redutor ou inerte e a vácuo.

Em ensaios realizados, as junções foram submetidas a uma sequência de dez ciclos térmicos, com variações de temperatura de 200°C. Após estes ciclos, testes de vácuo revelaram valores de estanqueidade melhores que $1,2 \times 10^{-11}$ bar.l.s⁻¹ (9×10^{-9} torr.l.s⁻¹). Finalmente, nos testes destrutivos de tração, as junções suportaram pressões da ordem de 30 MPa (300 kgf/cm²).

ABSTRACT

The metallizing process of molybdenum-manganese and titanium hydride were used to obtain ceramic-to-metal junctions.

The ceramic surface was painted and was sinterized in a furnace (1650°C) capable of operating under reduction, or inert atmosphere or vacuum. The furnace temperature was controlled by a microprocessor system.

In laboratory tests the junctions were submitted to a sequence of ten thermal cycles; the temperature variation was about 200°C. Tests of vacuum tightness showed values up to $1,2 \times 10^{-11}$ bar.l.s⁻¹ (9×10^{-9} torr.l.s⁻¹). Finally in destructive tests it was observed that the junction supported pressures up to 30 MPa (300 kgf/cm²).

1. INTRODUÇÃO

Para a construção de um acelerador linear de elétrons, uma das etapas a ser vencida é a execução de um canhão de elétrons. Devido às características de funcionamento definidas para o acelerador linear que está sendo construído no IEAv, o canhão de elétrons deverá produzir um feixe de alta corrente (10 a 20A) /1/. A Figura 1 mostra um desenho esquemático do canhão, na qual se observa que a isolamento entre o catodo e o anodo (100 kV) é realizada por meio de um tubo cerâmico corrugado. Para a obtenção do alto vácuo necessário ao funcionamento do canhão, esse tubo cerâmico deve ser soldado às partes metálicas, o que é realizado por uma das técnicas de solda cerâmica-metal (SCM). Esta necessidade motivou o estudo visando à implementação das técnicas de SCM no IEAv.

2. HISTÓRICO

A necessidade de se utilizar materiais cerâmicos surgiu com a evolução da eletrônica no campo da tecnologia de microondas estendendo-se, depois, a outras aplicações /2/.

Devido à faixa de frequência utilizada em equipamentos de rádio-frequência (RF), era viável o encapsulamento desses equipamentos em vidro. Com a expansão da faixa de RF para frequências mais altas, a utilização do vidro limitava a operacionalidade dos equipamentos, pois as dimensões do encapsulamento tornavam-se menores. Experimentos realizados comprovaram que o desempenho desses equipamentos não era satisfatório devido aos seguintes aspectos:

- alta perda dielétrica,
- diminuição da resistência do encapsulamento,
- perda de carga e
- comprometimento da selagem.

Em razão da premente necessidade de se aumentar a frequência dos equipamentos geradores de microondas (válvulas de RF), um outro tipo de encapsulamento que substituisse o vidro deveria ser escolhido. Na época, os materiais que melhor se adaptavam às exigências eram os compostos cerâmicos. As principais vantagens de se utilizar materiais cerâmicos são:

- maior resistência mecânica,
- operação a temperaturas mais elevadas,
- melhores propriedades dielétricas,
- suporta maiores gradientes de temperatura e
- pode ser usinada nas dimensões desejadas.

Por outro lado, os materiais cerâmicos apresentam algumas desvantagens em relação ao vidro:

- sua opacidade,
- seu custo mais elevado, e
- a dificuldade na localização de defeitos superficiais ou internos.

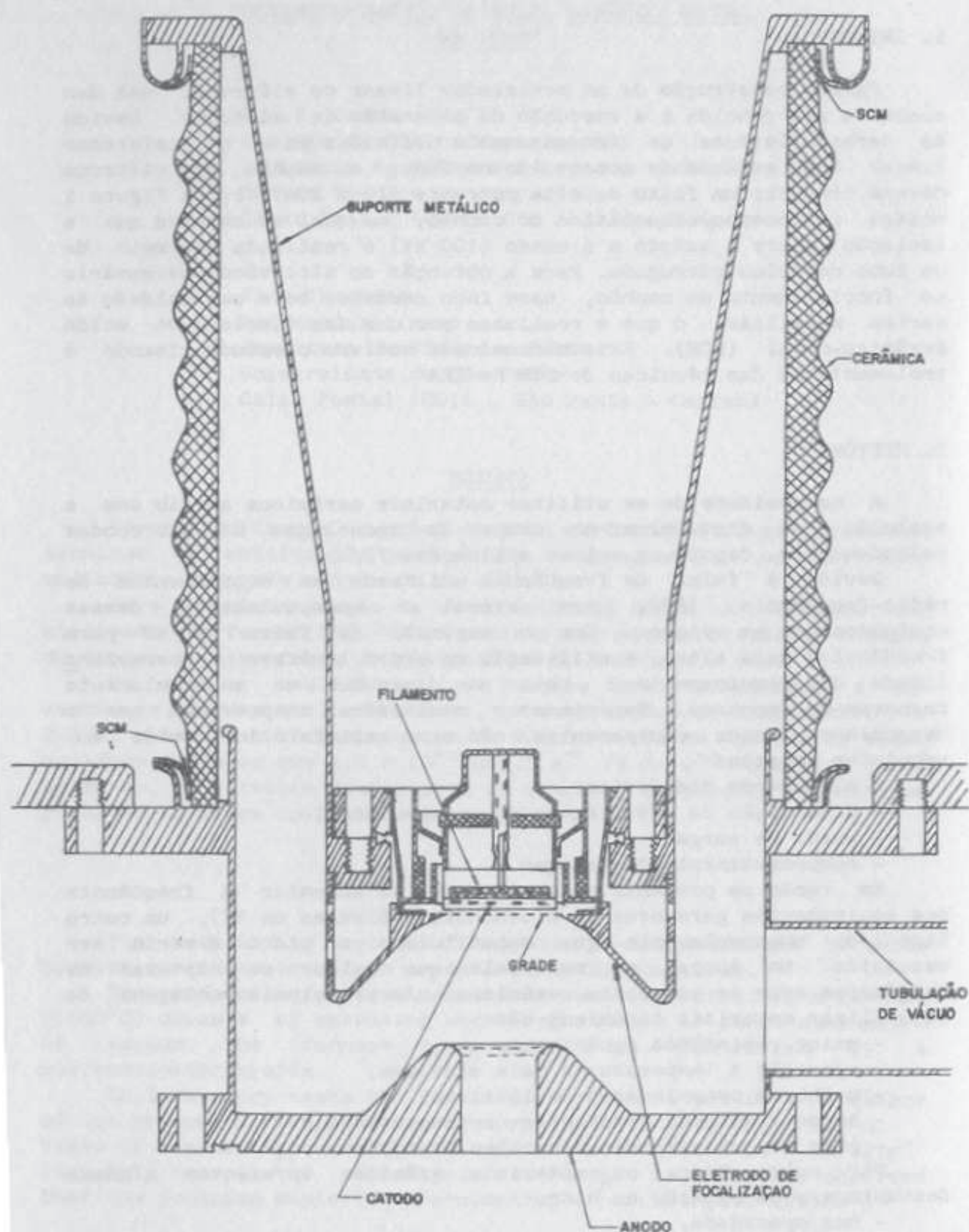


Figura 1 : DESENHO ESQUEMÁTICO DO CANHÃO
DE ELÉTRONS DO ACELERADOR CURUMIM

As primeiras notícias que se têm sobre a utilização de materiais cerâmicos (na forma de esteatita $MgSiO_3$) datam de 1920; esses materiais eram destinados à fabricação de isoladores para a indústria de equipamentos elétricos.

Para que a utilização da cerâmica tivesse sucesso na construção de dispositivos de microondas, deveria ser solucionado o problema da junção da cerâmica com o metal, de modo a proporcionar a selagem do invólucro (estanqueidade). Para a realização da junção dos encapsulamentos é fundamental a deposição de uma camada metálica sobre a superfície da cerâmica (metalização). Nesta camada serão brasadas as partes metálicas.

Entre 1934 e 1937 foram desenvolvidos as primeiras técnicas de SCM. Como pioneiras deste desenvolvimento tem-se a Siemens & Halske, a Telefunken e a AEG.

Durante a Segunda Guerra, surgiram as técnicas:

- junção de disco: consiste em prensar um pequeno filme de metal de topo com a cerâmica e brasar;
- solda fria: se resume na impregnação de metais maleáveis por fricção na cerâmica ou vidro;
- metais ativos: surgiu pela observação da grande afinidade do titânio e zircônio sobre a superfície cerâmica.

Após a Segunda Guerra, foi desenvolvido um processo baseado na sinterização do pó metálico sobre a superfície cerâmica. Segundo esta técnica, utiliza-se uma tinta composta por uma suspensão em nitrocelulose de pó metálico fino, na forma de óxido de um dos seguintes elementos: tungstênio, tântalo, molibdênio, rênio ou ferro.

2.1. SCM Utilizando o Processo Mo-Mn

O emprego de misturas de óxidos metálicos sobre cerâmicas de baixa fase vítrea resulta numa boa aderência. Exames micrográficos /3/ revelaram a penetração de uma quantidade apreciável de molibdênio na cerâmica. Uma alta aderência é obtida quando se utiliza o processo com Mo-Mn.

O mecanismo pelo qual ocorre a aderência entre a camada metalizada e a cerâmica, no processo Mo-Mn, ainda hoje não é bem conhecido. As hipóteses mais aceitas são as seguintes /2, 3/:

1. Formação de vidro de baixo ponto de fusão

Materiais cerâmicos que contenham fase vítrea ($Al_2O_3 + SiO_2$) formam, juntamente, com o MnO e Al_2O_3 , um vidro de baixo ponto de fusão. Caso o material cerâmico possua baixa fase vítrea deve ser empregada uma tinta contendo agentes vítreos (SiO_2) para possibilitar a formação do vidro. Nos dois casos, o vidro de baixo ponto de fusão penetra nos poros da camada de molibdênio, provocando a fixação desta camada durante o resfriamento.

2. Substituição de íons ou dissolução intersticial

Para a cerâmica com nenhuma ou baixíssima fase vítrea, há

duas explicações possíveis: (a) os íons de Al^{3+} da estrutura da cerâmica são substituídos pelos íons de Mo^{6+} ; (b) o molibdênio é intersticialmente dissolvido na estrutura da cerâmica.

Antes da realização da brasagem é necessário, ainda, depositar uma camada de níquel sobre a superfície metalizada, devido ao fato do molibdênio não permitir um bom molhamento à solda. Após a niquelação da cerâmica metalizada, é realizada a brasagem com a peça metálica, através de uma liga de solda à base de cobre e prata (temperatura de fusão de aproximadamente $800^{\circ}C$).

2.2. SCM Utilizando o Processo TiH_2

Outra técnica de junção metálica de encapsulamentos cerâmicos é o processo de metal ativo (titânio e zircônio). Por causa da grande reatividade desses elementos com o oxigênio, dever-se-ia utilizá-los na forma de hidretos. Esses hidretos são geralmente fornecidos na forma de pós que, em suspensão em solução de nitrocelulose, originam uma tinta que é aplicada sobre a superfície cerâmica a ser metalizada. A selagem é realizada após a brasagem da liga de solda sobre a superfície impregnada. Para temperaturas próximas de $900^{\circ}C$ ocorrem dois fenômenos simultâneos: fusão da liga de solda e reação química entre o titânio e a cerâmica. Assim, numa única operação de aquecimento, processa-se a sinterização do titânio sobre a cerâmica e a brasagem com o metal desejado. Essa operação deve obrigatoriamente ser realizada em atmosfera de gás inerte, redutor ou à vácuo, para evitar a regeneração do óxido de titânio após dissociação, a uma temperatura próxima de $400^{\circ}C$.

Há duas explicações possíveis para descrever o comportamento do sistema durante o processo de metalização com metais ativos: (a) substituição dos íons Al^{3+} pelos íons Ti^{3+} ; (b) dissolução intersticial do titânio na estrutura da cerâmica. O titânio que penetra na cerâmica, a uma profundidade da ordem de $60\ \mu m$, cataliza a recristalização do material cerâmico, o qual, após a sinterização, possuirá um tamanho de grão homogêneo e um número reduzido de poros /3/.

2.3. SCM Utilizando Outras Técnicas

As técnicas descritas acima foram desenvolvidas para suprir necessidades específicas. Entretanto, vale ressaltar técnicas interessantes como a descoberta por Knecht /4/, que criou um processo de interfaces para fazer a junção de materiais de coeficientes de expansão bastante diferentes. Este processo consiste na interposição de camadas de materiais cujos coeficientes de expansão variam gradualmente, desde o valor do coeficiente de um dos materiais (cerâmica, vidro duro, etc) até o valor do coeficiente do outro material (metal, vidro mole, etc). Além disso, para evitar problemas de tensão internas nas cerâmicas, molda-se os metais de interface em

geometrias adequadas, de modo a permitir uma compensação entre os diferentes coeficientes de expansão linear. Uma liga metálica que possui coeficiente de expansão linear próximo ao da cerâmica é o Kovar (29% Ni, 17% Co, 54% Fe).

3. PROCESSO DE METALIZAÇÃO REALIZADOS NO IEAV

Os equipamentos necessários à implementação das técnicas de SCM dependem do método particular a ser desenvolvido. Os processos, que utilizam a sinterização de pó para a deposição de uma camada metálica sobre a cerâmica, necessitam de fornos com atmosfera redutora de hidrogênio, capazes de atingir temperaturas de até 1600°C . A brasagem da cerâmica metalizada com o suporte metálico pode ser feita utilizando-se forno a vácuo ou forno de atmosfera inerte. A liga de solda geralmente é composta por cobre e prata.

No IEAV foram implementadas as técnicas de metalização baseadas nos processos de TiH_2 e Mo-Mn /5/.

3.1. Processo Mo-Mn

Para o desenvolvimento da SCM pelo processo Mo-Mn foram adquiridas da GTE WESGO Co. tintas especiais destinadas à aplicação sobre alumina de purezas 99,5% e 96%. A aplicação da tinta, sobre a superfície cerâmica, exige que esta esteja totalmente limpa e livre de incrustações metálicas, óxidos metálicos, sais solúveis e materiais orgânicos. Uma vez limpa a superfície da cerâmica, aplica-se a tinta correspondente ao seu grau de pureza, utilizando-se um pincel, "spray" ou "silk-screen"; cria-se, assim, uma camada de $7 \times 10^{-5} \text{ m}$ a $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ de espessura. Deve-se cuidar para que a camada resulte a mais homogêna possível. Após a secagem da tinta, a peça é levada ao forno para sinterização do molibdênio sobre a cerâmica.

No processo de sinterização a geometria das peças, sua massa e as dimensões do forno são os principais fatores que influem na determinação das taxas de aquecimento e resfriamento. É utilizada atmosfera de hidrogênio puro ou em mistura com nitrogênio em uma das seguintes proporções: 75% de H_2 e 25% de N_2 , ou 25% de H_2 e 75% de N_2 . Terminando o ciclo térmico, a tonalidade da camada metalizada é cinza claro.

Após a metalização da superfície cerâmica e antes da brasagem, há necessidade da aplicação de uma cobertura de níquel. Finalmente, procede-se a brasagem da cerâmica níquelada com o metal sendo escolhido o tipo de liga de solda na forma que melhor se adapte às geometrias das peças envolvidas.

É importante observar que, se for necessário mais de uma operação numa mesma peça, iniciam-se as brasagens com ligas de soldas de ponto de fusão mais elevado.

Tanto a liga de solda como o metal de base a ser soldado na cerâmica, deverão estar perfeitamente limpos e livres de gorduras.

A brasagem da cerâmica com o metal de base é realizada em atmosfera de gás inerte ou à vácuo. A elevação da temperatura é controlada para evitar choque térmico no conjunto. No processo de fusão da liga de solda é necessário o controle preciso da temperatura do forno.

3.2. Processo TiH_2

Para desenvolver este processo de SCM, o pó metálico de TiH_2 foi preparado em uma suspensão de nitrocelulose. É conveniente manter a tinta em constante agitação, a fim de proporcionar melhor homogeneidade na mistura.

Tanto a superfície da cerâmica, quanto o metal de base e a liga de solda deverão estar perfeitamente limpos. A aplicação da tinta é feita com pincel.

O conjunto - cerâmica pintada, liga de solda e metal de base - é montado e colocado no forno para brasagem, a qual, neste caso, é realizada em vácuo. A operação de aquecimento é feita de modo que a pressão no interior do forno seja inferior a $1,3 \times 10^{-2}$ Pa. Uma variação na pressão do sistema ocorre em torno de $400^\circ C$, que é a faixa de temperatura em que ocorre a decomposição do hidreto da tinta.

4. RESULTADOS OBTIDOS

Para qualificar as junções cerâmica-metal obtidas, realizaram-se vários testes:

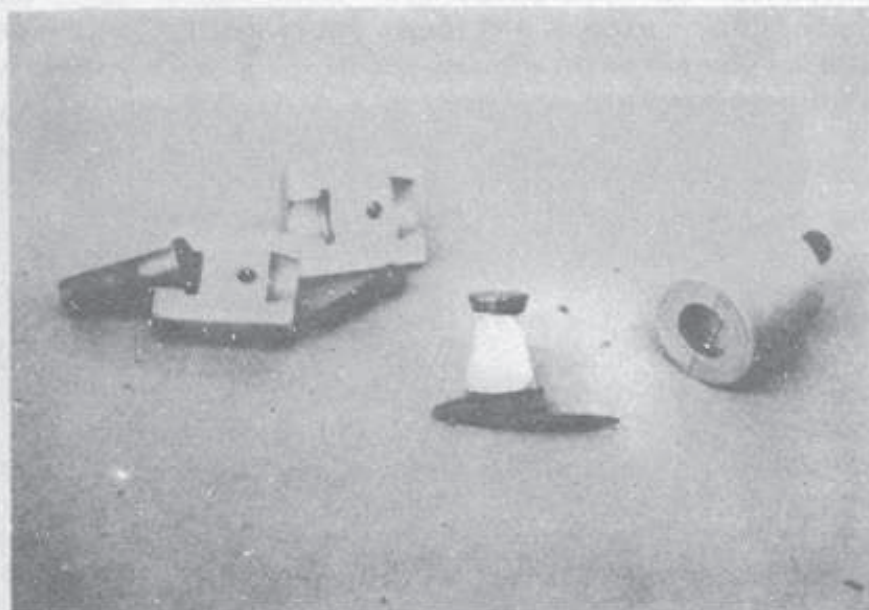
- resistência a choques térmicos: 10 ciclos com variação de $200^\circ C$ na temperatura da peça,
- estanqueidade para vácuo antes e após choques térmicos utilizando-se um "Leak Detector" sensível a hélio,
- resistência a tração mecânica.

A seguir são descritos os resultados dos testes para os processos de SCM implantados no IEAV.

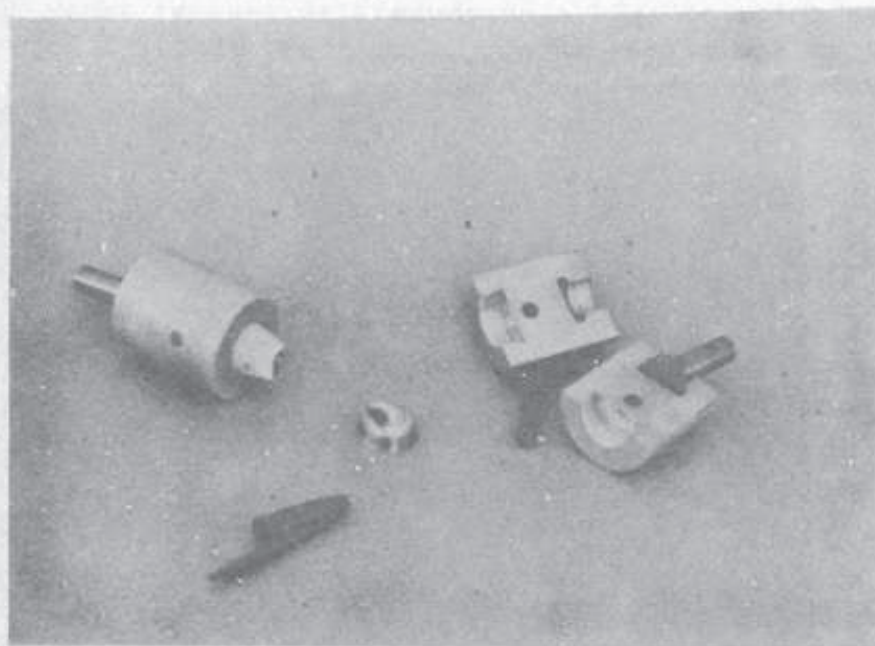
4.1. Molibdênio-Manganês

Uma peça cerâmica de 99% de pureza, brasada de topo com Kovar (Figura 2a), utilizando de uma liga de solda, 72% Ag e 28% Cu (P.F. = $790^\circ C$), resistiu à pressão de 61,4 MPa (Figura 2b). Este valor é muito superior àquele estimado para a junção SCM do canhão de elétrons (7 MPa).

Extrapolando-se esse resultado para o tubo de cerâmica (diâmetro externo de 0,18 m e diâmetro interno de 0,16 m), espera-se que a junção resista a uma tração da ordem de 32×10^5 N, caso a solda seja realizada de topo.



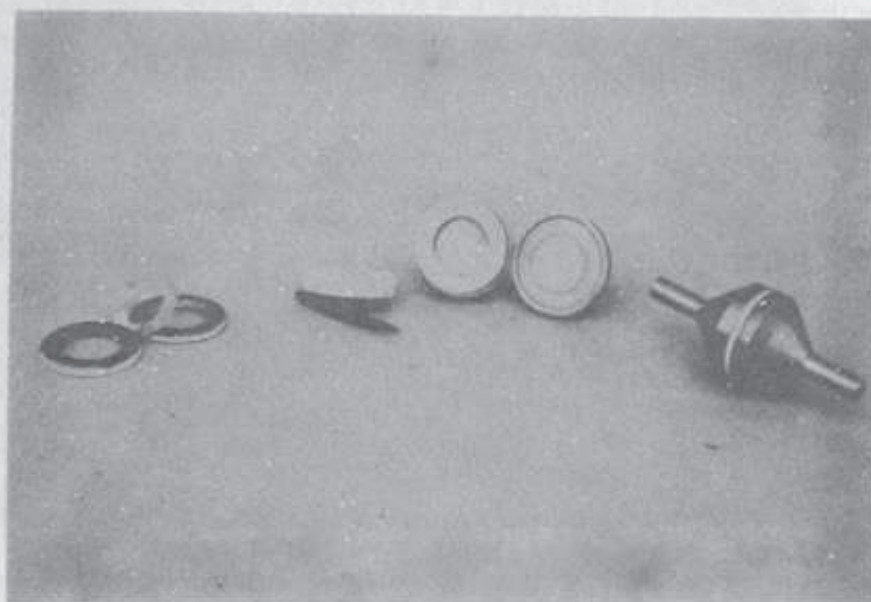
(a)



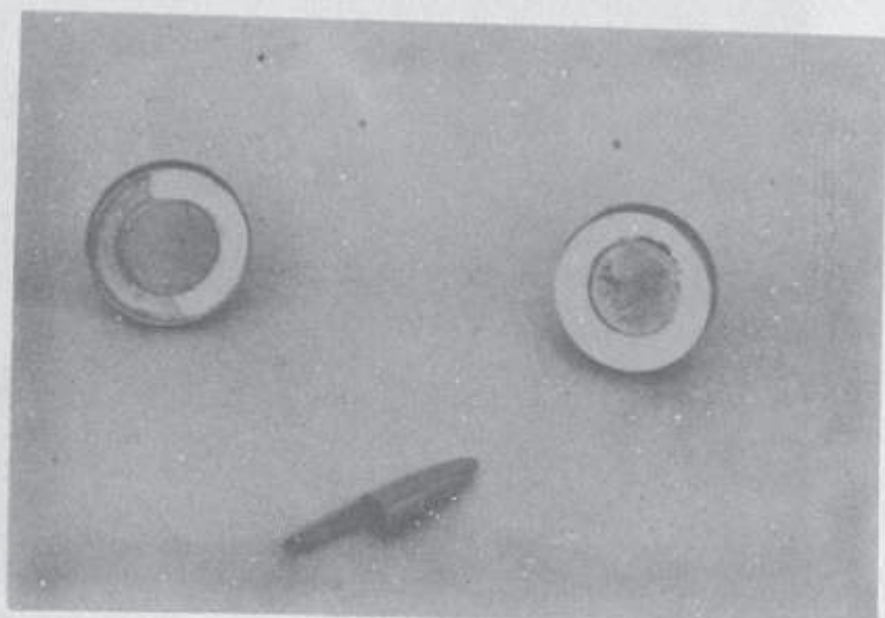
(b)

Figura 2: a) Peça cerâmica de 99% de pureza, brasada de topo com Kovar, evidenciando o dispositivo para ensaio de tração.

b) Mesmo conjunto após o teste de tração. Note-se os fragmentos de cerâmica aderidos ao metal.



(a)



(b)

Figura 3: a) Seqüência para a realização do teste de aderência em brasagem cerâmica-cerâmica. Da esquerda para a direita: metalização, brasagem, colagem e dispositivo montado.

b) Dispositivo após ensaio de tração. Nota-se que houve ruptura somente da cerâmica.

As junções SCM realizadas com cerâmicas de composições e densidades diferentes, fornecidas pelo IPT e pela NGK, suportaram pressões sempre superiores a 30 MPa, sempre após serem aprovadas no teste de vazamento, que antecede e precede os ciclos térmicos.

4.2. Hidreto de Titânio

Embora não se tenha realizado uma grande quantidade de testes com o método do TiH_2 , obteve-se bons resultados de aderência da camada metalizada.

Em teste preliminar dois discos cerâmicos (diâmetro interno = 0,026 m, diâmetro externo = 0,04 m e pureza 96%) foram pintados com tinta de TiH_2 e brasados utilizando-se a liga de solda 72% Ag e 28% Cu (P.F. = 790°C). Tal montagem (solda cerâmica-cerâmica), mostrada na Figura 3a, mostrou boa resistência aos choques térmicos, não apresentando vazamentos nem antes, nem depois destes. Para a realização dos testes de tração foram confeccionados dois suportes cujos discos foram colados com araldite ao metal. A solda resistiu à uma tração superior a $17,6 \times 10^3$ N (24,3 MPa), pois a cerâmica rompeu-se antes da solda (Figura 3b).

Uma outra montagem - cerâmica-metal-cerâmica - foi ensaiada. As cerâmicas (de pureza 96%) foram pintadas de topo com a tinta de TiH_2 e brasadas com o metal (Kovar) utilizando-se a liga de solda 68% Ag, 27% Cu, 5% Pd (P.F. = 810°C). Em seguida, foram realizados os testes de estanqueidade e choque térmico revelando resultados satisfatórios. Nos ensaios de tração as junções resistiram pressões de até 58,7 MPa (Figura 4).

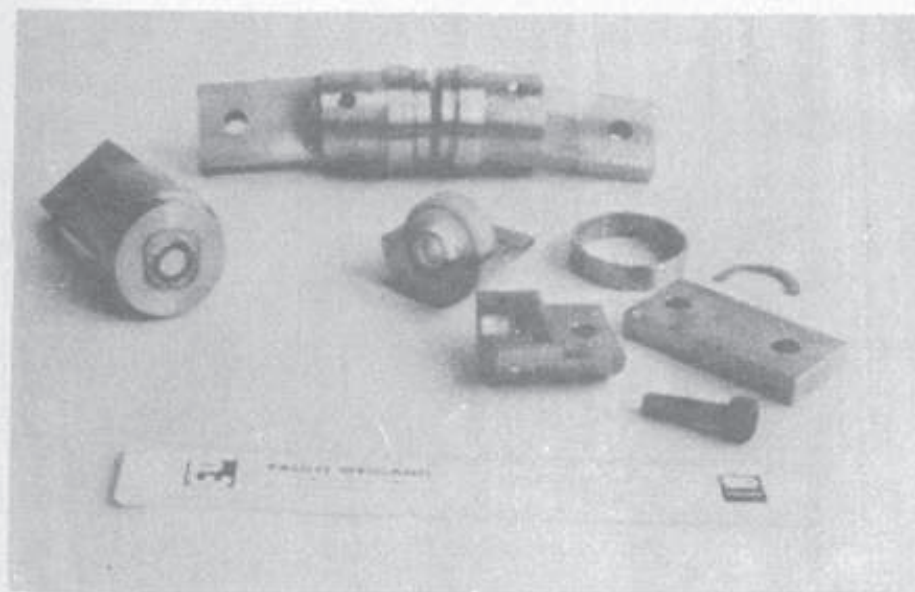


Figura 4: Corpo de prova em cerâmica 96% de pureza, brasada com Kovar utilizando-se o processo de metalização com TiH_2 , após o ensaio de tração.

5. CONCLUSÃO

O processo de SCM, utilizando Mo-Mn e TiH_2 , foi implementado com sucesso no CTA-IEAv.

Ensaio de estanqueidade, tração e choque térmico realizados em cerâmicas metalizadas e brasadas por esses processos, revelaram excelentes resultados. Nos testes de tração as peças suportaram pressões da ordem de 30 MPa. É importante mencionar que, no caso Mo-Mn, as tintas empregadas (WESGO) são recomendadas para cerâmicas de 96% e 99,5% de pureza; no entanto, elas foram utilizadas em cerâmicas de teor de pureza diferentes com resultados satisfatórios.

A partir dos resultados obtidos com peças cerâmicas de pequenas dimensões, iniciou-se o estudo para a realização da SCM em tubos cerâmicos de 90% e 96% de pureza, utilizando-se peças de diâmetro externo maiores, da ordem de 0,18 m. Estes ensaios estão em andamento. Também progride o estudo do comportamento das junções com outros metais ou ligas como cobre e Monel, que possuem coeficientes de expansão linear bastante diferentes da cerâmica.

A realização da SCM, no IEAv, abre um vasto campo de aplicações que compreende a construção e reparo de: canhão de elétrons, válvulas triodo, "thyratrons", passadores de tensão e corrente. O processo de SCM está, agora, disponível para aplicações em diversas áreas industriais e de pesquisa no país.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G.R. Brewer, "Focusing of Chaged Particles", ed., A. Septier, vol. I, Academic Press, new York 1967.
2. W.H. Kohl, "Materials and Techniques for Electron Tubes", Reinhold Publishing Co., New York, 1960.
3. C.I. Helgesson, "Ceramic-to-Metal Bonding", Boston Tech. Publishers Inc, Cambridge, Massachusetts, 1968.
4. W.L. Knecht, "Application of Powder Techniques for Production of Metal-to-Ceramic Seals", Ceram. Age, 63, 12, 1954.
5. L.A.B. Tessarotto e Jiro Takahashi, "Desenvolvimento da Solda Cerâmica-Metal no IEAv", IEAv - NT-1/87.