

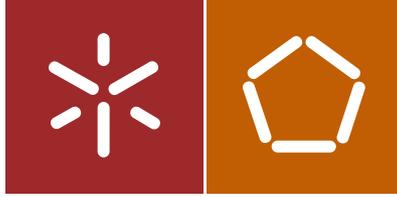


Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Sara Cristina da Silva Castro

Funcionalização de cerâmicos técnicos  
direcionada para aplicações em joalheria





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Sara Cristina da Silva Castro

Funcionalização de cerâmicos técnicos  
direcionada para aplicações em joalheria

Dissertação de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao  
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor Doutor Aníbal Guedes

Setembro de 2014

## **Agradecimentos**

Pelos dias passados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais – CT2M, DEM, UMinho: obrigada ao Paulo Pinto por estar sempre disponível para ajudar e fazer com que o pavilhão fosse, sem dúvida, um sítio que valesse a pena trabalhar. Ao Sr. Paulo, mesmo não sabendo para que me ajudou, nunca me faltou quando precisei. Porque me ensinou de tudo um pouco, vou ter saudades.

À Fundação da Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento do projeto EXCL/EMS-TEC/0460/2012, no qual se inseriu este estudo.

Aos meus pais, obrigada por me fazerem desejar sempre mais e nunca me contentar com nada. Obrigada por permitirem que aqui chegasse, mesmo com todas as dificuldades que passámos nestes cinco anos.

Por todos os pormenores e gestos que animaram os meus dias, mesmo os piores, obrigada Miguel. Fizeste-me continuar e contigo aprendi que nada poderia dar errado se me empenhasse de coração. Ter-te a meu lado é algo que nunca poderei dispensar.

Por fim, ao Professor Anibal, por ser, em todos os sentidos, um verdadeiro Professor. Mais do que me ensinar métodos de trabalho ou mostrar-me novos ramos da ciência, ensinou-me o esforço e a dedicação. Graças a si, conheci o desejo de nunca desiludir ninguém. Obrigada por ter acreditado em mim.

*Nullius in verba*



## Resumo

Este estudo nasceu da necessidade de combater uma limitação das jóias de ouro que incorporam cerâmicos. Atualmente, o cerâmico é mantido na jóia por encravamento mecânico no ouro, verificando-se frequentemente com o uso a ocorrência de separação dos dois materiais.

O principal objetivo deste trabalho centrou-se no desenvolvimento de um processo que promovesse o estabelecimento de uma ligação de índole química entre metal e cerâmico, em jóias obtidas mediante o processamento conjunto, por prensagem a quente, de pós de ouro e de partículas cerâmicas. O processo consistiu, numa primeira fase, na funcionalização do material cerâmico (vidro-cerâmico maquinável Macor<sup>®</sup>) efetuada mediante a deposição de um revestimento composto por camadas de Ti, de Ag e Cu. Os parâmetros de deposição das diferentes camadas foram ajustados de forma a produzir um revestimento, do tipo multicamada, com composição química global próxima da da liga de brasagem Cusil-ABA<sup>®</sup> (63Ag35,25Cu1,75Ti, % ponderal).

Amostras de Macor<sup>®</sup> funcionalizado e partículas de ouro de 19 quilates (80,1Au16,2Cu3,7Ag, % ponderal) foram seguidamente processadas por prensagem a quente a 850°C, com tempos de estágio de 20 e 60 minutos e pressões de compactação de 20, 40 e 60 MPa. A microestrutura e a composição química das interfaces metal/cerâmico funcionalizado foram analisadas por MEV e EDS, com o intuito de identificar as condições de processamento conducentes ao desenvolvimento de ligações adequadas e de entender os seus mecanismos de formação. Mediante as análises efetuadas foi possível verificar que o processamento realizado a 850°C, com 60 minutos de estágio e com pressões de compactação de 40 e 60 MPa, conduz à formação de interfaces relativamente sãs. A avaliação da resistência mecânica das ligações obtidas sob estas condições de processamento foi efetuada mediante a realização de ensaios de resistência ao corte. Verificou-se que para ambas as condições de processamento testadas, as ligações apresentam uma resistência ao corte média de cerca de 75% da resistência do vidro cerâmico ( $44 \pm 12$  MPa). Verificou-se também que nas amostras processadas com Macor<sup>®</sup> sem funcionalização, facilmente ocorre separação entre a parte metálica e a parte cerâmica em resultado do manuseamento. As superfícies de fratura foram analisadas por MEV, EDS e DRX, tendo-se verificado que a fratura ocorre parcialmente pela interface, através de uma fina camada de reação, possivelmente composta essencialmente por óxidos, e parcialmente pelo vidro-cerâmico.



## Abstract

### *Functionalizing technical ceramics for jewelry applications*

This work has been developed in order to eradicate a limitation which occurs in jewels that incorporate, simultaneously, ceramic and metallic materials. Nowadays, ceramics in jewels are attached to gold by mechanical interlocking and thus, separation between metal and ceramic often easily happens.

The main goal of this thesis was to develop a process that promotes a chemical bonding between metal and ceramic, in jewels obtained from hot-pressing, simultaneously, gold powders and ceramic particles. To achieve this aim, the ceramic material (Macor<sup>®</sup> machinable glass ceramic) was functionalized with layers Ti by PVD and Ag and Cu, both by electroplating. The deposition parameters were adjusted so that a multilayered coating, with a global composition close to that of Cusil-ABA<sup>®</sup> (63Ag35.25Cu1.75Ti, wt. %) active brazing alloy was produced. Samples of functionalized Macor<sup>®</sup> and 19 carat gold particles (80.1Au16.2Cu3.7Ag, wt. %), were then processed for 20, 40 and 60 MPa.

The microstructure and chemical composition of the metal/functionalized ceramic interfaces were analyzed by SEM and EDS with the aim of identifying the processing conditions leading to the formation of sound interfaces and to understand the mechanisms that promote bonding. Results show that hot-pressing at 850°C, with a dwelling stage of 60 minutes and applied pressures of 40 and 60 MPa, induces the formation of relatively sound interfaces.

Mechanical testing of joints produces under the above set of processing conditions was conducted by shear testing. For both processing conditions tested, the shear strength of joints was around 75% of the glass-ceramic strength ( $44 \pm 12$  MPa). It was also verified that when hot-pressing was carried out using Macor<sup>®</sup> with no functionalization, separation between metal and ceramic parts occurred due to handling the samples.

The analysis of the fracture surfaces by SEM, EDS and XRD showed that joints fracture occurs partially across the interface, through a thin reaction layer that should be essentially composed by oxides, and partially across the glass-ceramic sample.



## Abreviaturas

**(Ag)** – Solução sólida de prata

**(Cu)** – Solução sólida de cobre

**ABA** – Active Brazing Alloy

**CFC** – Estrutura cristalina cúbica de faces centradas

**CT2M** – Centro de Tecnologias Mecânicas e de Materiais

**DRX** – *X-Ray Diffraction* – Difração de Raios-X

**EDS** – *Energy dispersive spectrometry* – Sistema integrado de microanálise por raios-X

**F** – Constante de Faraday (96485,3365 C·mol<sup>-1</sup>)

**MEV** – Scannig Electron Microscopy – Microscopia Eletrónica de Varrimento

**PVD** – *Physical Vapour Deposition* – Deposição Física em Fase Gasosa

**$\alpha$**  – Coeficiente de expansão térmica linear (°C<sup>-1</sup>)

**$\gamma_{lv}$**  – Energia livre de superfície líquido/vapor

**$\gamma_{sl}$**  – Energia livre de superfície sólido/líquido

**$\gamma_{sv}$**  – Energia livre de superfície sólido/vapor

**$\theta$**  – Ângulo de contacto (°)



## Índice de figuras

Figura 1 – Evolução do preço do ouro com os anos. Adaptado de [4].	2
Figura 2 – Ciclo térmico representativo de brasagem [8].	7
Figura 3 – Micrografia SEM de uma interface com fissuração devido a uma elevada velocidade de arrefecimento. Adaptado de [22].	8
Figura 4 – Esquema representativo das energias livre de superfície entre um líquido e um sólido [35].	9
Figura 5 – Sistema ideal para brasagem por difusão [8].	13
Figura 6 – a) Imagem MEV de whiskers de SiC revestidas com cobre; b) evolução da porosidade do compósito, em função da fração volúmica de SiC. Adaptado de [47].	14
Figura 7 – Representação do processo de pulverização catódica com uso de magnetrão. Adaptado de [64].	16
Figura 8 – Processo de eletrodeposição, com destaque para a deposição de metal na superfície do cátodo. Adaptado de [66].	17
Figura 9 – Crescimento do grão, acompanhado de densificação. Adaptado de [81].	20
Figura 10 – Sinterização de bronze, evidenciando a formação de pescoços entre partículas em contacto [79].	20
Figura 11 – Diferentes estágios característicos do processo de sinterização no estado sólido: a) partículas sobre a forma de pó; b) estágio inicial; c) estágio intermédio; d) estágio final. Adaptado de [79].	21
Figura 12 – Diferentes estágios característicos do processo de sinterização de fase líquida: a) constituintes sobre a forma de pó; b) rearranjo; c) solução/precipitação; d) sinterização no estado sólido. Adaptado de [80].	22
Figura 13 – Fluxograma da estratégia de trabalho adotada.	23
Figura 14 – Micrografia, obtida por MEV, das partículas de ouro.	25
Figura 15 – Equipamento utilizado para eletrodeposição.	28
Figura 16 – Diagrama de equilíbrio Ag-Cu. Adaptado de [90].	30
Figura 17 – Equipamento de prensagem a quente utilizado.	32
Figura 18 – Representação esquemática do dispositivo de grafite utilizado para a prensagem a quente.	33
Figura 19 – Representação esquemática do dispositivo utilizado para a realização de ensaios de resistência ao corte.	35
Figura 20 – Micrografia, obtida por MEV, do revestimento.	37
Figura 21 – Espetros de EDS das camadas de: a) Ti; b) Ag; c) Cu.	38
Figura 22 – Diagrama de equilíbrio Ag-Cu, com liga obtida representada. Adaptado de [90].	39
Figura 23 – Micrografia, obtida por MEV, do revestimento após aquecimento a 850°C, durante 10 min.	40
Figura 24 – Espetro de EDS da zona 4.	41
Figura 25 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada a 750°C.	42
Figura 26 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada a 800°C.	44
Figura 27 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada 850°C-20min-20MPa, evidenciando: a) três camadas de reação entre o ouro e o Macor®; b) linha que pode indicar falta de ligação entre os materiais do revestimento e partículas de ouro.	45
Figura 28 – Espetros de EDS das zonas indicadas na Figura 27: a) zona 11; b) zona 12; c) zona 13.	46
Figura 29 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada 850°C-60min-20MPa.	48
Figura 30 – Secções isotérmicas, do diagrama ternário Ag-Au-Cu, a: a) 850°C, b) 240°C.. Adaptado de [96].	49
Figura 31 – Micrografia, obtida por MEV, da zona próxima do cerâmico, das amostras processadas: a) 850°C-60min-40MPa; b) 850°C-60min-60MPa.	50
Figura 32 – Espetro de EDS da zona 18.	51

Figura 33 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada 850°C-60min-60MPa sem funcionalização. ....	52
Figura 34 – Resistência ao corte das diferentes amostras testadas. ....	53
Figura 35 – Macrografia representativa das superfícies de fratura. ....	54
Figura 36 – Micrografia MEV da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra. ....	55
Figura 37 – Espectro de EDS da zona 1 da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra. ....	55
Figura 38 – Espectro de EDS da zona 2 da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra. ....	56
Figura 39 – Micrografia MEV ampliada da zona 2, da superfície do cerâmico. ....	56
Figura 40 – Espectros de EDS das zonas indicadas na Figura 39: a) zona 2.1; b) zona 2.2; c) zona 2.3. ....	57
Figura 41 – Espectro de EDS da zona 3 da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra. ....	58
Figura 42 – a) Micrografia MEV ampliada da zona 3, da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra; b) distinção entre vidro-cerâmico e produtos de reação. ....	59
Figura 43 – Micrografia MEV da superfície de fratura da parte metálica da amostra. ....	60
Figura 44 – Espectros de EDS das zonas indicadas na Figura 43: a) zona 1; b) zona 2. ....	60
Figura 45 – Difratoograma do vidro-cerâmico Macor®. ....	61
Figura 46 – Difratoograma das partículas de ouro utilizadas. ....	62
Figura 47 – Difratoogramas de: a) Macor® e superfície do cerâmico após fratura; b) ouro e superfície metálica após fratura. ....	64
Figura 48 – Interface entre superfícies cerâmica e metálica, montadas em resina. ....	65
Figura 49 – Micrografia MEV dos produtos de reação na superfície do cerâmico. ....	66
Figura 50 – Micrografia MEV dos produtos de reação na superfície do metal. ....	67
Figura 51 – Camada de reação, apresentando fissura: a) junto às partículas de ouro sinterizadas; b) em ambos os lados da camada. ....	68
Figura 52 – Secção transversal da superfície de fratura do metal, com presença de vidro-cerâmico. ....	69
Figura 53 – Secção transversal da superfície de fratura do cerâmico com: a) presença de produtos de reação; b) diferentes espessuras dos produtos de reação. ....	69

## Índice de tabelas

Tabela 1 – Coeficientes de expansão térmica linear, de metais e cerâmicos, a 25°C. Adaptado de [24].	5
Tabela 2 – Ângulos de contacto de um sistema Au- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , a 1100°C. Adaptado de [38].	9
Tabela 3 – Ligas de brasagem e brasagem ativa [7].	11
Tabela 4 – Composição química (% ponderal) do Macor® e partículas de Au utilizadas.	25
Tabela 5 – Parâmetros de etching às amostras de Macor®, antes da deposição, por PVD, de Ti.	27
Tabela 6 – Parâmetros de deposição, por PVD, de Ti.	27
Tabela 7 – Parâmetros de eletrodeposição para os materiais utilizados.	28
Tabela 8 – Valores de resistividade e condutividade elétrica de alguns materiais [87-89].	29
Tabela 9 – Parâmetros das eletrodeposições de prata e cobre.	30
Tabela 10 – Composição química das zonas <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> indicadas na Figura 23.	41
Tabela 11 – Composição química das diferentes zonas da amostra submetida a 750°C.	42
Tabela 12 – Coeficientes de difusão de Cu, Ag e Au, a 800°C [95].	43
Tabela 13 – Composição química das diferentes zonas da amostra submetida a 800°C.	44
Tabela 14 – Composição química das diferentes zonas da amostra processada 850°C-60min-20MPa.	48
Tabela 15 – Estrutura cristalina e raios atômicos dos elementos constituintes do ouro de 19 quilates [98].	62
Tabela 16 – Composição química da zona 1.	66
Tabela 17 – Composição química da zona 2.	67



## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract .....	v
Abreviaturas.....	vii
Índice de figuras .....	ix
Índice de tabelas.....	xi
Índice .....	xiii
1. Introdução .....	1
2. Estado da Arte .....	5
2.1. Processamento de ligações metal/cerâmico .....	5
2.2. Brasagem .....	6
2.2.1. Ciclo térmico.....	7
2.2.2. Molhabilidade.....	8
2.3. Processo de Brasagem Ativa .....	10
2.4. Brasagem por difusão.....	11
2.5. Funcionalização de cerâmicos .....	13
2.6. Deposição física em fase gasosa.....	15
2.7. Eletrodeposição.....	17
2.8. Prensagem a Quente .....	19
3. Procedimento Experimental .....	23
3.1. Materiais.....	24
3.2. Técnicas Experimentais.....	26
3.2.1. Deposição física em fase gasosa.....	26
3.2.2. Eletrodeposição.....	27
3.2.3. Estudos de reatividade .....	30
3.2.4. Prensagem a Quente .....	31
3.3. Caracterização das amostras.....	34
3.3.1. Caracterização microestrutural e química .....	34
3.3.2. Caracterização mecânica .....	35
4. Apresentação e Discussão de Resultados.....	37
4.1. Caracterização das camadas depositadas.....	37
4.2. Estudo de reatividade.....	40

4.2.1.	Cerâmico funcionalizado .....	40
4.2.2.	Cerâmico funcionalizado – partículas de ouro .....	42
4.3.	Processamento por prensagem a quente.....	45
4.3.1.	Processamento efetuado a 850°C-20min-20MPa .....	45
4.3.2.	Processamento efetuado a 850°C-60min-20MPa .....	47
4.3.3.	Processamento efetuado a 850°C-60min-40MPa e 850°C-60min-60MPa.....	50
4.3.4.	Processamento efetuado a 850°C-60min-60MPa sem funcionalização.....	52
4.4.	Caracterização mecânica das ligações.....	53
5.	Conclusões.....	71
6.	Propostas para Trabalhos Futuros.....	73
7.	Referências Bibliográficas .....	75

## 1. Introdução

Com o avanço dos tempos, o acesso da população ao setor da joalheria aumentou. Cada vez mais, há a exigência de novas características nas peças de joalheria, com o intuito de se alcançar a exclusividade das jóias. A alteração do design dos produtos é uma aposta importante no que toca ao desenvolvimento de novas peças com novas características [1]. Porém, é com a investigação de novos materiais, para este setor de atividade, que se encontra os resultados mais interessantes.

Até agora, os materiais por excelência para aplicações no setor da joalheria foram os metais. Isto pelo seu aspeto, mas principalmente pela relativa facilidade de processamento e de obtenção de formas mais ou menos complexas para as jóias. Entre eles destaca-se o ouro, eleito como metal de escolha deste sector, sendo possível alterar a tonalidade do ouro através da incorporação de elementos como cobre, prata, platina ou paládio [1-3].

Teoricamente, as ligas de ouro podem apresentar qualquer cor, dependendo do tipo e do teor dos elementos de liga. Contudo, esta liberdade de escolha de cores do ouro é limitada, uma vez que a incorporação de elementos de liga tende a reduzir a ductilidade, limitando a capacidade de deformação plástica destas ligas. Desta forma, só algumas ligas de ouro tais como ouro branco (80Au10Cu5Ni5Zn, % ponderal), ouro verde (80Au20Ag, % ponderal) ou ouro vermelho (80Au20Cu, % ponderal), são apropriadas para a produção de jóias [1].

No atual panorama mundial, o ouro é considerado um dos materiais com custo mais elevado. É possível observar na Figura 1, a evolução do preço do ouro ao longo dos anos.



Figura 1 – Evolução do preço do ouro com os anos. Adaptado de [4].

Como se pode verificar na Figura 1, atualmente o preço do ouro ronda  $30.000\text{€}\cdot\text{kg}^{-1}$ . O elevado custo deste material torna-se um fator severamente limitativo para a sua utilização na produção de jóias.

Para além desta desvantagem de origem económica, a aplicação dos materiais metálicos encontra-se explorada ao máximo. Uma vez que já não são possíveis grandes inovações com as respetivas combinações de metais, assim como a limitada gama de cores que se pode atribuir às peças de joalheria, a incorporação de novos materiais, tais como cerâmicos, encontra-se neste momento em investigação, apresentando resultados promissores. A utilização de materiais nunca antes sequer pensados para a joalheria faz com que se desperte um novo interesse nas peças criadas, encarando-as como algo de totalmente novo. Assim, este sector renova-se, afastando-se do tradicional conceito das jóias de ouro.

A introdução de materiais cerâmicos nas peças de joalheria também se justifica pela procura por exclusividade e inovação. Estes materiais distinguem-se dos metais, neste setor, devido à possibilidade de obtenção de uma alargada paleta de cores, contrastantes com as ligas de ouro, tais como azul, preto ou branco. Esta introdução de novos materiais em jóias deve ser cuidadosamente ponderada, de forma a evitar a difusão entre materiais, garantindo que a liga de ouro apresente um mínimo de 8 quilates (33Au, % ponderal) [5].

Em regra, a parte cerâmica das jóias encontra-se ligada à parte metálica por encravamento mecânico, sendo esta a razão pela qual, frequentemente, se verifica separação entre ambas. Uma ligação de índole química entre metal e cerâmico impõe-se como necessária para resolver este

problema. No entanto, devido às diferenças nas propriedades químicas, físicas e mecânicas entre estes materiais, o estabelecimento de uma ligação química é dificultado.

Assim, o principal desafio deste trabalho centrou-se no desenvolvimento de um processo que promova uma ligação química entre um vidro-cerâmico maquinável – Macor® (Fluorsilicato de alumínio) [6] e uma matriz de ouro de 19 quilates.

Para o efeito, foi desenvolvido um processo de funcionalização do cerâmico que consistiu na deposição de camadas de Ti, por PVD e de Ag e Cu, por eletrodeposição, de forma a produzir um revestimento com uma composição química global semelhante à da liga de brasagem ativa Cusil-ABA® (63Ag35,25Cu1,75Ti, % ponderal).

A grande vantagem desta nova abordagem é permitir a ligação, por processos de brasagem, de geometrias mais complexas que as habituais geometrias planas, uma vez que as ligas comercialmente disponíveis atualmente se encontram sobre a forma de pasta ou folha [7,8]. No setor da joalheria, a brasagem é ainda efetuada de forma manual pelos joalheiros, tornando-se um processo muito lento e rudimentar [9]. Com a abordagem desenvolvida neste trabalho, é possível, por exemplo, revestir esferas, ou partículas com uma superfície irregular, sendo estas formas, as que despertam maior interesse para o setor da joalheria.

Este trabalho surge no seguimento de um estudo que teve como objetivo avaliar a funcionalização do vidro-cerâmico Macor® e o estabelecimento de uma ligação de índole química entre este e uma matriz de ouro processada por prensagem a quente. Contudo, muitas foram as dúvidas que ficaram por esclarecer. Nomeadamente, não ficou claro qual o mecanismo que rege o estabelecimento da ligação Macor®/matriz de ouro, as condições de processamento por prensagem a quente não foram otimizadas e as propriedades mecânicas das ligações obtidas não foram avaliadas. São precisamente estes, os principais objetivos do presente trabalho.



## 2. Estado da Arte

### 2.1. Processamento de ligações metal/cerâmico

São cada vez mais procuradas peças/componentes que apresentem, simultaneamente, propriedades de metais e cerâmicos. No processamento destas peças/componentes, o estabelecimento de uma ligação metal/cerâmico de índole química é de extrema importância [10-13]. Assim, é de maior interesse que se compreenda todos os fenómenos que possam ocorrer na interface que se forma na transição entre os dois materiais, uma vez que é esta a zona que determina as propriedades finais da ligação obtida [14-18].

Contudo, a obtenção de uma ligação adequada entre um cerâmico e um metal é difícil de alcançar, pois estes apresentam diferenças substanciais ao nível das suas propriedades químicas, físicas e mecânicas [19]. Por exemplo, os metais apresentam ligações metálicas caracterizadas por um movimento e partilha de eletrões, enquanto que os cerâmicos apresentam ligações iónicas e covalentes [16, 19, 20]. A nível físico, estas duas famílias de materiais distinguem-se nos seus pontos de fusão, uma vez que os cerâmicos apresentam temperaturas de fusão superiores às dos metais [10, 11]. As propriedades mecânicas dos cerâmicos e dos metais também são significativamente diferentes. As propriedades do alumínio e de um dos seus óxidos, a alumina, são disso um exemplo. De facto, a alumina apresenta uma resistência ao corte (cerca de 300 MPa) aproximadamente 10 vezes superior à do alumínio, mas é um material que apresenta ductilidade e tenacidade à fratura extremamente baixas, contrariamente ao alumínio [21].

Um dos principais obstáculos na junção de um metal a um cerâmico é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear dos materiais –  $\alpha$  [19, 22, 23]. Na Tabela 1 estão indicados alguns coeficientes de expansão térmica linear apresentados por cerâmicos e metais.

Tabela 1 – Coeficientes de expansão térmica linear, de metais e cerâmicos, a 25°C. Adaptado de [24].

<b>Material</b>	<b>Coeficiente de expansão térmica linear – <math>\alpha</math> (<math>10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}</math>)</b>	<b>Material</b>	<b>Coeficiente de expansão térmica linear – <math>\alpha</math> (<math>10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}</math>)</b>
Alumina	5,4	Ouro	14,2
Alumínio	22,2	Macor®	9,3
Prata	19,5	Cobre	16,6

De um modo geral, um material cerâmico apresenta um coeficiente de expansão térmica inferior ao de um material metálico. Assim, aquando do arrefecimento da junção, desde a temperatura de processamento até à temperatura ambiente, o metal vai contrair mais do que o cerâmico. Devido a esta diferença entre os coeficientes de expansão térmica, são induzidas tensões residuais nos materiais de base e na interface. No material cerâmico geram-se tensões de compressão enquanto no metal, são induzidas tensões de tração [9, 19, 22, 23]. Nestas condições, a junção entre metal e cerâmico pode apresentar melhores propriedades mecânicas, quando comparada com uma junção em que o metal se encontre à compressão e o cerâmico à tração, uma vez que um material cerâmico suporta melhor tensões de compressão e um metal comporta-se comparativamente melhor quando sujeito a tração.

Uma vez que estas tensões podem levar à falha da junção, é aconselhado que se promova a formação de uma camada entre o cerâmico e o metal, que seja dúctil de forma a acomodar as tensões criadas [22].

Diversos processos de união podem ser utilizados no processamento de ligações metal/cerâmico, nomeadamente a brasagem, a brasagem com pré-metalização, a brasagem ativa, a ligação por difusão no estado sólido e a brasagem por difusão [22, 23, 25-29]. De entre estes, serão seguidamente abordados os processos de brasagem, brasagem ativa e brasagem por difusão, por serem os mais relevantes para o estudo desenvolvido neste trabalho.

## 2.2. Brasagem

A brasagem é um processo de ligação, efetuado a temperaturas superiores a 450°C, que se caracteriza por não envolver fusão dos materiais de base. Se a temperatura de processamento for inferior a 450°C, o processo designa-se por soldagem [8, 12, 23, 30]. De uma forma genérica, a ligação é promovida pela reação de um líquido com os materiais de base, formado através da fusão de um material de adição previamente inserido entre estes, que no caso de ser uma liga metálica, toma a designação de liga de brasagem [8, 23].

## 2.2.1. Ciclo térmico

O processamento por brasagem efetua-se a uma temperatura cerca de 20 a 30°C acima da temperatura de *liquidus* ou de fusão da liga de brasagem, como ilustrado na Figura 2. À temperatura de brasagem, o líquido formado reage com os materiais de base, promovendo a criação de uma ligação química entre ambos [8, 23, 31].

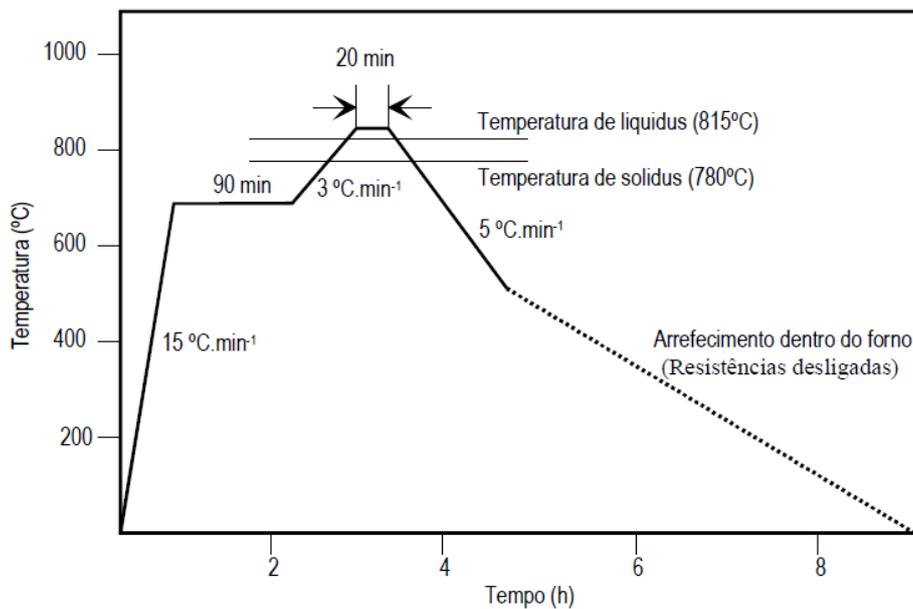


Figura 2 – Ciclo térmico representativo de brasagem [8].

Tanto o aquecimento como o arrefecimento devem ser realizados à menor velocidade possível. Ilustrativo desta imposição é o caso de estarem envolvidos na ligação um material cerâmico e um metal. De facto, submetidos a uma variação de temperatura, um metal e um cerâmico comportam-se de maneira substancialmente diferente. Uma vez que o metal apresenta uma condutividade térmica superior à do cerâmico, quando aquecido, o metal atinge a temperatura pretendida mais rapidamente que o cerâmico.

Com esta diferença de comportamento, há a probabilidade de a liga de brasagem deslocar-se preferencialmente do cerâmico para a parte metálica. Assim, é necessário que a velocidade de aquecimento seja controlada para que se reduza a diferença de temperatura entre os dois materiais [23].

Devido à eventual diferença entre os coeficientes de expansão térmica de ambos os materiais, é crucial que o arrefecimento se proceda a uma velocidade reduzida. De preferência, este deve ser efetuado ainda dentro do forno onde é realizado o processamento. Isto porque, se a velocidade de arrefecimento for elevada, pode induzir tensões residuais que poderá levar à fissuração do cerâmico e/ou eventuais produtos de reação frágeis obtidos no processo de brasagem, tal como ilustrado na Figura 3 [8, 12, 22, 23, 25, 31, 32].

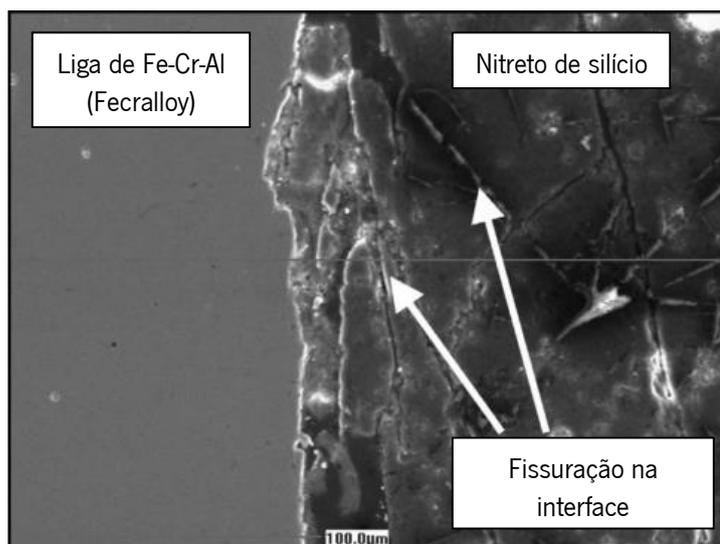


Figura 3 – Micrografia SEM de uma interface com fissuração devido a uma elevada velocidade de arrefecimento.

Adaptado de [22].

### 2.2.2. Molhabilidade

No processo de brasagem, um aspeto muito importante a considerar é a capacidade que um substrato sólido apresenta em ser molhado por um líquido (liga de brasagem). A molhabilidade é condição necessária para que, posteriormente, haja reação e ligação química entre os materiais que se pretende unir [9, 32].

Quando um líquido entra em contato com um sólido, adquire a forma de uma calote esférica, gerando-se um balanço entre as diferentes energias livre de superfície que determinará o grau de molhabilidade. Para que o sólido seja molhável pelo líquido, é necessária que a substituição de uma interface sólido/vapor por uma interface sólido/líquido seja energeticamente favorável. Na Figura 4 estão representadas as diferentes energias livre de superfície envolvidas na molhabilidade., sendo  $\gamma_{lv}$  a energia livre de superfície líquido/vapor,  $\gamma_{sl}$  a energia livre de

superfície sólido/líquido, a  $\gamma_{sv}$  a energia livre de superfície sólido/vapor e  $\theta$ , o ângulo de contacto que se estabelece entre as superfícies do líquido e do sólido [33, 34].

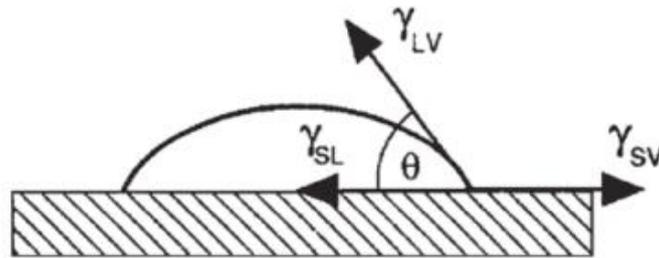


Figura 4 – Esquema representativo das energias livre de superfície entre um líquido e um sólido [35].

Por definição, considera-se que existe molhabilidade quando  $\theta$  é inferior a  $90^\circ$ . Pode descrever-se o equilíbrio que se estabelece entre as energias livre, pela equação de Young-Dupré:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cdot \cos\theta + \gamma_{sl} \Leftrightarrow \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = \cos\theta \quad (1).$$

É possível concluir através do desenvolvimento da equação apresentada que a condição ideal para que haja o máximo da molhabilidade é o valor de  $\cos\theta$  ser igual a 1, ou seja, um ângulo de contacto  $\theta$  de  $0^\circ$  [8, 19, 31, 34, 36-39].

A maioria dos metais não molha os cerâmicos, dificultando a produção de itens de joalheria que integrem estes dois tipos de materiais. O ângulo de contacto entre metais tradicionalmente usados na joalheria, como ouro e prata, e substratos cerâmicos, como SiC e  $Al_2O_3$ , situam-se entre cerca de  $100^\circ$  e  $150^\circ$  [36].

Na Tabela 2 encontram-se listados diferentes ângulos de contacto de um sistema Au- $Al_2O_3$ , verificando-se que este varia com a atmosfera, sendo no entanto sempre superior a  $90^\circ$ , pelo que não existe molhabilidade e consequentemente, o estabelecimento de uma ligação de índole química fica impossibilitado. Trata-se de um problema recorrente de sistemas metal-cerâmico.

Tabela 2 – Ângulos de contacto de um sistema Au- $Al_2O_3$ , a  $1100^\circ C$ . Adaptado de [38].

<b>Atmosfera</b>	<b><math>\theta</math> (<math>^\circ</math>)</b>
Alto vácuo, He, He- $O_2$	$131 \pm 2$
Alto vácuo	141
Alto vácuo, Ar, Ar- $H_2$	$140 \pm 3$
He	$139 \pm 2$

Estes elevados ângulos de contacto dificultam a utilização conjunta de metais e cerâmicos na elaboração de jóias, quando no ciclo produtivo se torna necessário recorrer-se a processos de união, nomeadamente a brasagem, entre estes materiais. Assim, surge a necessidade de introduzir, na liga de brasagem/material de adição, um elemento reativo que permitirá diminuir os ângulos de contacto para valores inferiores a  $90^\circ$ , de forma a possibilitar a ligação química entre metal e cerâmico [19, 40].

### 2.3. Processo de Brasagem Ativa

O processo de brasagem ativa resulta da introdução de um elemento ativo na liga de brasagem [19, 31, 41]. Este elemento irá difundir-se para junto dos materiais de base, promovendo a reação entre estes e a liga de brasagem no estado líquido. A reação origina a formação de diversas fases, algumas das quais, como uma natureza intermédia entre o cerâmico e o metal, molháveis pela liga de brasagem [8, 12, 42].

Em regra, o elemento ativo é um metal de transição como titânio, zircónio ou nióbio. Estes metais são escolhidos com base na sua elevada reatividade, para que possam reagir com o cerâmico [23]. Contudo é por causa desta elevada reatividade, não só com o cerâmico mas com a atmosfera envolvente, que o processo de brasagem ativa deve decorrer em vazio [12]. Se houver oxidação do elemento ativo, há uma menor quantidade do mesmo disponível para reagir com os materiais de base [28].

De todos os elementos ativos, o titânio é o mais utilizado [9, 12, 22, 25-28, 31, 39, 40, 43-45]. Isto porque pode reagir com uma vasta gama de cerâmicos, como óxidos ( $TiO$ ), carbonetos ( $TiC_{1-x}$ ) e nitretos ( $TiN_{1-x}$ ) [9]. O titânio é capaz de formar uma sequência de camadas de reação com um gradiente de composição química. Em zonas em que se encontre junto do cerâmico, o produto de reação tem um carácter mais cerâmico que metálico. À medida que se afasta do cerâmico, aproximando-se do metal, a natureza dos produtos de reação altera-se, apresentando um carácter mais metálico. Assim promove-se uma transição suave entre metal e cerâmico.

Uma característica da introdução de elementos ativos nas ligas de brasagem é que devem sempre representar percentagens ponderais inferiores a 5% na composição global. Isto porque quanto maior for a quantidade destes elementos na junção, maior será a fragilidade da mesma,

devido à formação excessiva de fases frágeis, sendo os compostos intermetálicos e as fases cerâmicas um exemplo disso [9, 27, 28].

De uma forma geral as ligas de brasagem encontram-se sobre a forma de pasta ou folha, já preparadas para o processo de ligação [8]. Na Tabela 3 estão indicadas algumas das ligas comercialmente disponíveis. É de destacar que, nesta tabela, todas as ligas de brasagem ativa contêm titânio como elemento ativo.

Tabela 3 – Ligas de brasagem e brasagem ativa [7].

<b>Liga</b>	<b>Composição Química (%ponderal)</b>	<b>T <i>liquidus</i> (°C)</b>	<b>T <i>solidus</i> (°C)</b>
<b>Tini-67™</b>	67 Ti – 33 Ni	980	942
<b>Ticuni®</b>	70 Ti – 15 Ni – 15 Cu	960	910
<b>Ticuni-60®</b>	60 Ti – 25 Ni – 15 Cu	940	890
<b>Silver-ABA®</b>	92,75 Ag – 5 Cu – 1 Al – 1,25 Ti	912	860
<b>Ticusil®</b>	68,8 Ag – 26,7 Cu – 4,5 Ti	900	780
<b>Cusil-ABA®</b>	63 Ag – 35,25 Cu – 1,75 Ti	815	780
<b>Cusin-1-ABA®</b>	63 Ag – 34,25 Cu – 1 Sn – 1,75 Ti	805	775
<b>Incusil®-ABA™</b>	59 Ag – 27,25 Cu – 12,5 In – 1,25 Ti	715	605

A incorporação de elementos como estanho ou índio nas ligas de brasagem, não tem como objetivo a promoção da reação com o cerâmico no processo de ligação, mas sim a diminuição da temperatura a que este pode ocorrer, uma vez que baixa as temperaturas de *solidus* e *liquidus* ( $T_{solidus}$  e  $T_{liquidus}$ , respetivamente). São exemplo desta incorporação as ligas Cusin-1-ABA® e Incusil®-ABA™, que apresentam  $T_{solidus}$  e  $T_{liquidus}$  inferiores às restantes ligas de brasagem ativa.

#### 2.4. Brasagem por difusão

A brasagem por difusão surge como uma variante do processo de brasagem, apresentando vantagens desta, assim como vantagens características de um outro processo de ligação – a ligação por difusão no estado sólido. De facto, a brasagem por difusão permite que o processamento das ligações seja efetuado com recurso a tempos, temperaturas e pressões baixas (quando comparadas com as exigidas no processo de difusão no estado sólido) e conduz a uma elevada homogeneização entre interface e os materiais de base [8, 46, 47].

De uma forma genérica, a brasagem por difusão segue um procedimento experimental semelhante à brasagem. Entre os materiais de base é colocado o material de adição e, quando submetido à temperatura de brasagem, este funde.

Na brasagem por difusão há interdifusão no estado sólido entre o material de adição e os materiais de base, que pode ser responsável pela formação de uma fase líquida. A contínua difusão leva à alteração da composição química do líquido formado, podendo eventualmente originar que este solidifique isotermicamente. É comum distinguir-se três diferentes estágios no processamento de ligações por brasagem por difusão: dissolução do material de base, solidificação isotérmica e homogeneização [8, 48, 49].

É possível explicar as variações de composição química que ocorrem na interface, com base na Figura 5. Assume-se que se pretende ligar dois materiais de base iguais, com uma composição química que corresponde ao ponto 5 do diagrama binário apresentado, através de um material de adição com uma composição química correspondente ao ponto 1 do diagrama A-B. À temperatura de brasagem, o material de adição encontra-se no estado líquido. De forma a cumprir as condições estabelecidas no diagrama de equilíbrio, a composição do sólido que está em contacto com o líquido vai ser alterada, movendo-se para uma composição química que intercete a linha de *solidus* – ponto 4 do diagrama binário. Da mesma forma, a composição do líquido tende para o ponto 2 do diagrama, onde cruza a linha de *liquidus*. Estas alterações resultam da dissolução da zona superficial do material de base no líquido e da interdifusão entre ambos.

Com esta mudança de composição química há um aumento da temperatura de fusão da fase líquida. Em consequência deste aumento, há a solidificação isotérmica da fase líquida que acabará por solidificar isotermicamente, apresentando a composição química correspondente ao ponto 4, na Figura 5. Por fim, dá-se o último estágio, onde ocorre a homogeneização da composição química, promovida por difusão, entre os materiais de base e o sólido resultante da solidificação isotérmica do líquido [9, 31, 46, 48, 49].

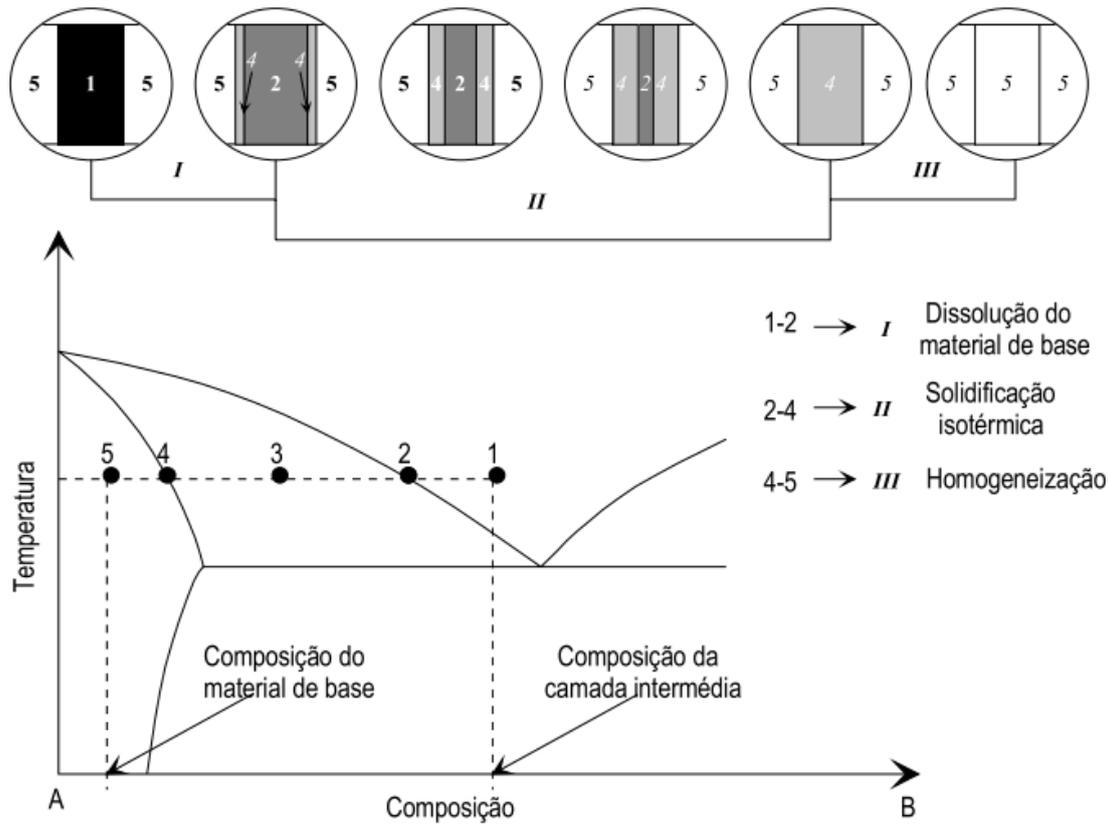


Figura 5 – Sistema ideal para brasagem por difusão [8].

Em condições ideais, como o caso apresentado anteriormente, as interfaces obtidas por brasagem por difusão não apresentariam qualquer indício da presença da fase líquida. A interface seria contínua e com propriedades semelhantes às dos materiais de base, referido como vantagem do processo de difusão no estado sólido.

## 2.5. Funcionalização de cerâmicos

Na produção de compósitos de matriz metálica e reforço cerâmico em que é crucial a ligação química entre os diferentes materiais, têm sido avaliados vários tipos de processamento. Recentemente, uma técnica tem-se mostrado apta para a ligação de metais e cerâmicos, podendo ser um passo intermédio nos mais variados tipos de processamento de compósitos de matriz metálica [19, 50-53]. De uma forma simples, nesta técnica, o reforço cerâmico pode ser revestido por um metal, com uma elevada reatividade, e depois ligado à matriz metálica. A esta abordagem foi dada a designação de funcionalização.

A funcionalização ativa a superfície do cerâmico, aumentando a sua energia superficial, permitindo melhorar a sua molhabilidade [31, 33, 54]. De uma forma geral, os revestimentos efetuados nos cerâmicos apresentam espessuras na ordem dos  $\mu\text{m}$ , sendo suficiente para uma melhoria significativa na molhabilidade da superfície do cerâmico por metais [31].

Um estudo realizado por Leon-Patiño et al. [54] provou ser possível, através do revestimento do reforço, a ligação de partículas de SiC a uma matriz de alumínio, processada por infiltração. Antes do processamento, as partículas sofreram uma ativação da superfície, através de um revestimento de paládio, que as tornou aptas para uma posterior deposição eletrolítica de níquel.

Também usando SiC como reforço, Yih et al. [55] produziu um compósito de matriz de cobre com whiskers de SiC, por prensagem a quente. Num primeiro passo, cobre foi depositado por redução química (onde não há a presença de corrente elétrica) nos whiskers, para que se desse a funcionalização do cerâmico. De seguida electrodepositou-se cobre nos whiskers, de forma a obter-se a fração volúmica desejada. A Figura 6.a) mostra os whiskers de SiC revestidos com cobre.

O comportamento do compósito com os whiskers revestidos foi comparado com um compósito onde o reforço não se encontrava revestido. Na Figura 6.b) é possível observar a porosidade apresentada pelos dois tipos de compósito.

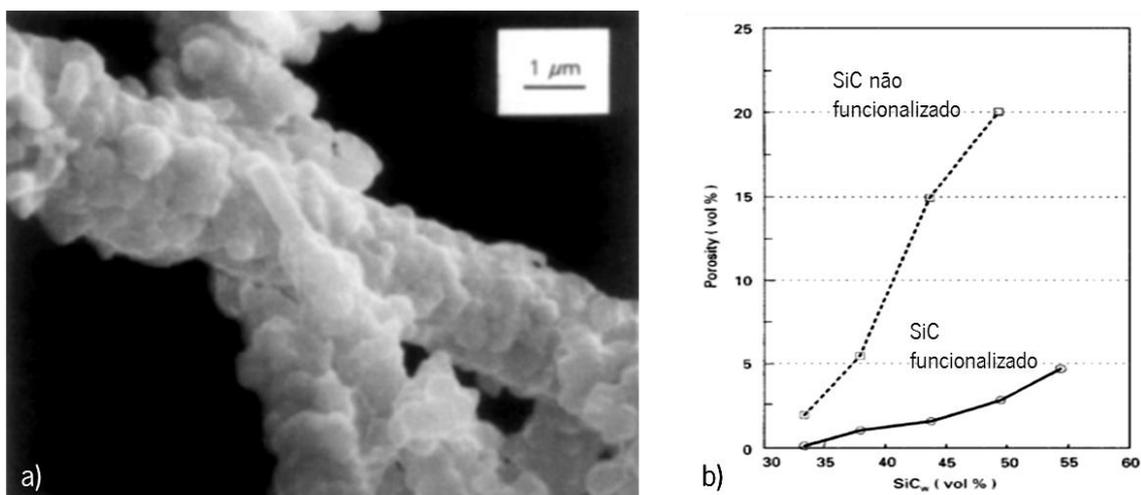


Figura 6 – a) Imagem MEV de whiskers de SiC revestidas com cobre; b) evolução da porosidade do compósito, em função da fração volúmica de SiC. Adaptado de [47].

Verifica-se que com a funcionalização do cerâmico, independentemente da fração volúmica de SiC, o compósito resultante apresenta uma porosidade muito menor do que a apresentada pelo compósito com os whiskers de SiC não funcionalizados. Para além da menor porosidade, o compósito com whiskers de SiC funcionalizados apresentaram melhores propriedades mecânicas que os homónimos não revestidos, como maior dureza e maior resistência à compressão.

## 2.6. Deposição física em fase gasosa

A obtenção de filmes finos por técnicas de PVD é atualmente das práticas mais exploradas tanto a nível científico como industrial. Seja para proteção de superfícies, melhorando a sua resistência ao desgaste, decoração de peças no setor da joalheria, revestimentos para a indústria eletrónica [56-58] ou para metalização de cerâmicos [26, 59], várias são as aplicações desta tecnologia.

O PVD subdivide-se em duas categorias: Evaporação e Pulverização Catódica. Uma vez que os filmes obtidos por Evaporação não apresentam uniformidade ao longo da espessura dos mesmos, a técnica de Pulverização Catódica tornou-se a mais utilizada para aplicações com maior controlo de propriedades [59].

O fundamento básico da pulverização é o bombardeamento de uma superfície do material que se pretenda que seja o revestimento – alvo. Este bombardeamento é levado a cabo por iões de um gás nobre ionizado (com uma energia geralmente superior a 30 eV), que colidem com o alvo. A troca de energia entre estas partículas e a superfície faz com que haja a ejeção de átomos da mesma. Os átomos são ejetados com uma energia de cerca de 10 eV e são então depositados na superfície do substrato que se pretende revestir [59-62].

O sistema é composto por uma câmara de deposição com dois elétrodos, paralelos entre si: o alvo (ou cátodo) e o substrato (ou ânodo). A câmara encontra-se a uma pressão reduzida (2 - 10 Pa) [59, 61].

Com a aplicação de uma diferença de potencial, geralmente de 300 V [63] entre os elétrodos, há a geração de um campo elétrico. Ao mesmo tempo dá-se a geração de um plasma. Este aumenta a taxa de pulverização do alvo por parte dos iões Ar<sup>+</sup> e por conseguinte, a taxa de deposição de átomos no substrato [56, 57, 59, 61].

Ao mesmo tempo que os iões de  $Ar^+$  colidem com a superfície do alvo e há a ejeção de átomos da mesma, há também a libertação de eletrões secundários. Uma vez que os eletrões secundários se encontram junto à superfície do alvo, pode haver a manutenção do plasma através das colisões destes com os iões  $Ar^+$  [61, 63].

De forma a aproveitar os eletrões secundários, é introduzido um magnetrão. O magnetrão vai confinar os eletrões secundários nas proximidades do alvo, através de um campo magnético. O campo magnético, de forma semicircular e perpendicular à superfície do alvo, é criado a partir de ímanes na parte de trás do mesmo – Figura 7.

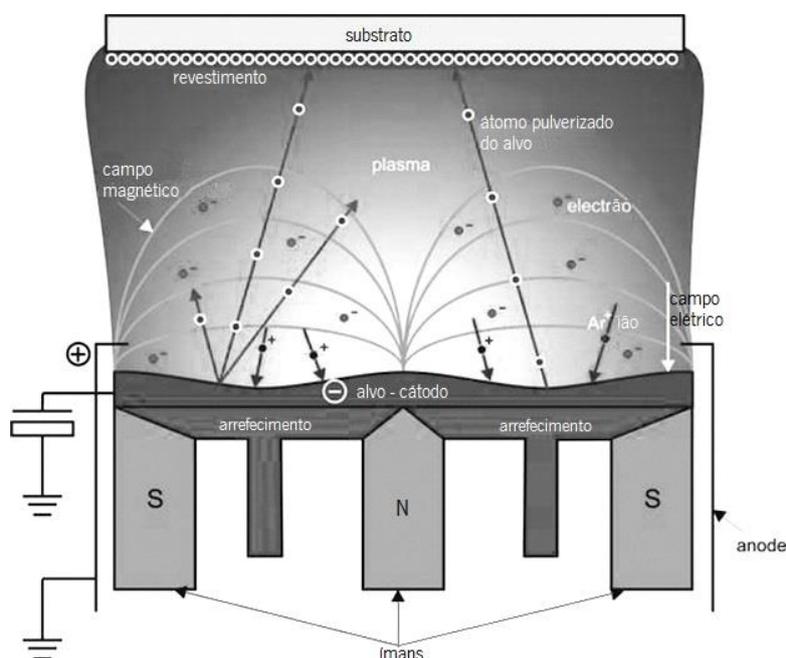


Figura 7 – Representação do processo de pulverização catódica com uso de magnetrão. Adaptado de [64].

Com a aplicação de uma um potencial negativo no alvo e positivo no substrato, é gerado um campo elétrico. Os eletrões secundários são confinados entre o campo magnético e o campo elétrico, seguindo um padrão helicoidal à volta das linhas do campo magnético [57, 58, 61, 63].

Assim, é conseguida a manutenção do plasma através do aumento do número de colisões dos iões de Árgon com os eletrões secundários, confinados às proximidades da superfície do alvo. Ao mesmo tempo, há o aumento do número de colisões dos iões  $Ar^+$  com a superfície do alvo. Promove-se uma maior taxa de remoção de átomos da mesma e conseqüentemente uma maior taxa de deposição de átomos pulverizados na superfície do substrato.

A presença do campo magnético não irá influenciar a trajetória dos átomos pulverizados do alvo até ao substrato, uma vez que estes são partículas neutras [58, 63].

## 2.7. Eletrodeposição

Quando se tem como objetivo revestimentos metálicos, o processo de eletrodeposição é um dos mais utilizados. Desde o seu desenvolvimento, no século XIX, que esta técnica tem sido considerada simples, rápida e de fácil controlo de parâmetros, assim como economicamente viável. No ramo da engenharia é empregue quando se pretende não só proteger como funcionalizar superfícies, para as mais diversas aplicações, como no setor da joalheria ou eletrónica [65, 66]. É possível, por eletrodeposição, revestir peças com geometrias mais complexas, o que se apresenta como uma vantagem, quando comparada com outras técnicas de deposição de filmes finos.

A base da técnica de eletrodeposição é a relação entre as reações anódica e catódica que ocorrem quando um metal é imerso num eletrólito. A deposição do metal dá-se devido à aplicação de uma corrente elétrica, responsável pelas reações anteriormente referidas. É nesta aplicação de corrente externa que a eletrodeposição se distingue de outras técnicas de deposição com a utilização de eletrólitos, como a deposição não eletrolítica ou redução química (onde não há a presença de corrente elétrica) [67]. A Figura 8 representa uma célula eletrolítica típica de um processo de eletrodeposição. Esta consiste em dois elétrodos – ânodo e cátodo, submersos numa solução eletrolítica, ligados a uma fonte de tensão.

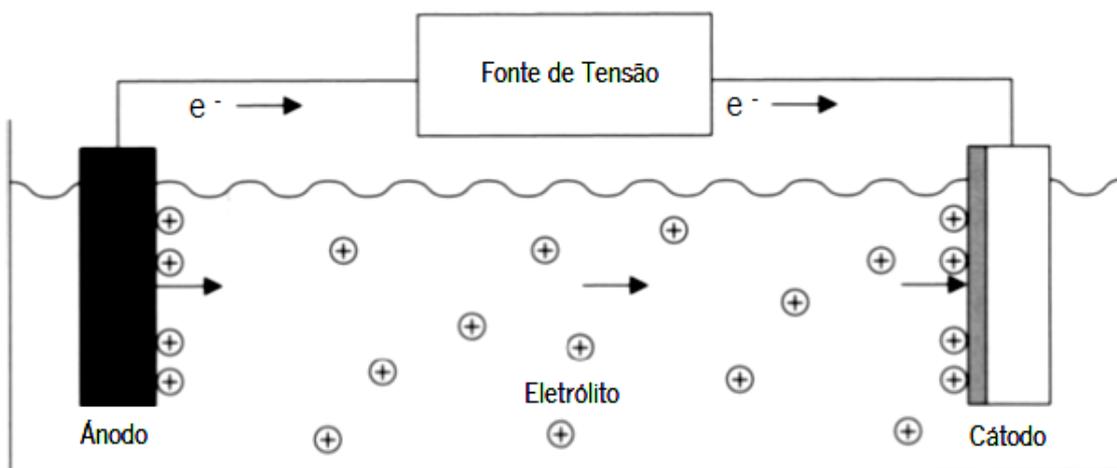


Figura 8 – Processo de eletrodeposição, com destaque para a deposição de metal na superfície do cátodo.

Adaptado de [66].

É possível observar pela Figura 8, que com a aplicação de uma fonte de tensão entre os dois eletrodos, há o estabelecimento de uma corrente de elétrons, desde o ânodo até ao cátodo. Assim dá-se a reação anódica no ânodo, dissolvendo-o e fazendo com que os íons positivos formados – catiões, migrem através do eletrólito até à superfície do cátodo, onde se dá a deposição do metal.

Se, com a dissolução do ânodo, ocorre a migração de catiões até ao cátodo, deve dar-se, de uma forma proporcional, uma migração de aniões até à superfície do ânodo. Assim, é mantido um equilíbrio que pode ser traduzido por  $Me \rightarrow Me^{z+} + z e^-$ . De uma forma genérica, as soluções usadas como eletrólitos neste processo são constituídas por sais do metal que se pretende depositar em conjunto com um ácido ou um alcalino, de forma a promover a condução [66, 68, 69].

Uma condição essencial para que ocorra a deposição do metal é que a superfície do cátodo seja condutora elétrica. O ânodo, também ele condutor, pode ou não ser do material que a depositar, uma vez que a sua principal função é completar o circuito elétrico. Se o ânodo for do material a depositar, diz-se um ânodo sacrificial, podendo também funcionar como uma fonte de metal, renovando os íons da solução eletrolítica [66, 67].

Para que sejam alcançadas as propriedades desejadas para os revestimentos por eletrodeposição, há que ter em atenção parâmetros como temperatura de deposição, diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, velocidade de agitação da solução eletrolítica (caso exista), limpeza e estado da superfície a ser revestida e tempo de deposição.

É possível estabelecer uma relação entre os parâmetros referidos, através da equação:

$$m = \frac{I \times t \times A}{F \times n} \quad (2),$$

Onde  $m$  é a massa depositada,  $I$  a corrente aplicada,  $t$  o tempo de deposição,  $A$  é a massa atômica do material a depositar,  $n$  o número de oxidação do mesmo, e  $F$  a constante de Faraday. Uma vez obtida a massa teórica depositada, calcula-se, de uma forma simples, a espessura do revestimento, aplicando:

$$h = \frac{m}{a \times \rho} \quad (3),$$

Onde  $h$  é espessura obtida,  $a$  é a área onde ocorre a deposição e  $\rho$  a massa volúmica do material depositado [70].

De todos os parâmetros listados, a diferença de potencial e o tempo de deposição são os que mais influenciam a espessura do revestimento, assim como a sua uniformidade [65-67, 71].

## 2.8. Prensagem a Quente

A técnica de prensagem a quente proporciona, de forma simultânea, a sinterização e a compactação de pós, metálicos ou cerâmicos. Quando comparada a técnicas convencionais de processamento, a prensagem a quente evidencia uma melhoria das propriedades obtidas. Uma vez que o processo de prensagem a quente envolve a aplicação de pressão de compactação, os fenómenos descritos para a sinterização convencional são ligeiramente modificados. A principal diferença entre a sinterização convencional e a prensagem a quente é o momento de aplicação da pressão. Enquanto na sinterização natural a pressão é aplicada em verde, apenas compactando uma pastilha dos pós a sinterizar, a prensagem a quente caracteriza-se por combinar a pressão aplicada unidireccionalmente com a elevação da temperatura. Esta combinação permite um maior contacto entre as partículas a sinterizar e, conseqüentemente, uma melhor densificação, levando a uma diminuição da porosidade residual.

Quando se efetua a ligação entre componentes cerâmicos e metálicos, a técnica de prensagem a quente reduz, de forma significativa, a dificuldade de ligação entre estes. Por esta razão, cada vez mais esta tecnologia é utilizada, obtendo produtos com uma forma próxima da final, sem a necessidade de adicionar acabamentos às peças processadas [72-78].

A sinterização pode ser classificada de acordo com os estados da matéria presentes. Se a sinterização se der exclusivamente no estado sólido, dá-se o nome de sinterização no estado sólido. Se houver a presença de um líquido, denomina-se por sinterização de fase líquida. Estes dois tipos de sinterização são os mais comuns, podendo ainda ser observada uma terceira categoria: sinterização com fluido viscoso [79, 80].

Independentemente do tipo de sinterização que ocorre, a força motriz do processo é a redução da energia superficial. Para isto, dá-se o aumento do tamanho de grão, com o aumento da temperatura. A energia superficial é então reduzida através da diminuição da densidade de fronteiras de grão [79-81].

Para um sistema de sinterização no estado sólido, a redução de energia superficial por aumento do tamanho de grão é possível de ser observada na Figura 9.

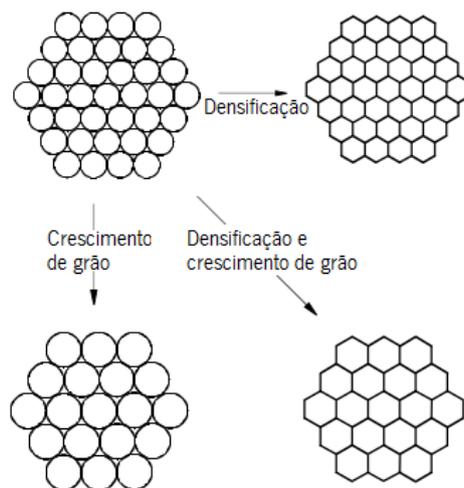


Figura 9 – Crescimento do grão, acompanhado de densificação. Adaptado de [81].

Em simultâneo, ocorre a densificação do material, através da formação de pescoços entre partículas que se encontrem em contacto [79]. O processo de sinterização deve ser realizado entre 60 a 80% da temperatura de fusão do material [80, 82]. Com o aumento da temperatura há mais energia térmica disponível. Consequentemente, há o aumento da mobilidade atômica, influenciando a ligação que cada partícula tem com as restantes. É possível observa na Figura 10 a formação de pescoços entre partículas vizinhas, durante o processo de sinterização do bronze, sendo que a ligação que se estabelece entre partículas é devido ao transporte de massa que ocorre entre elas [79].

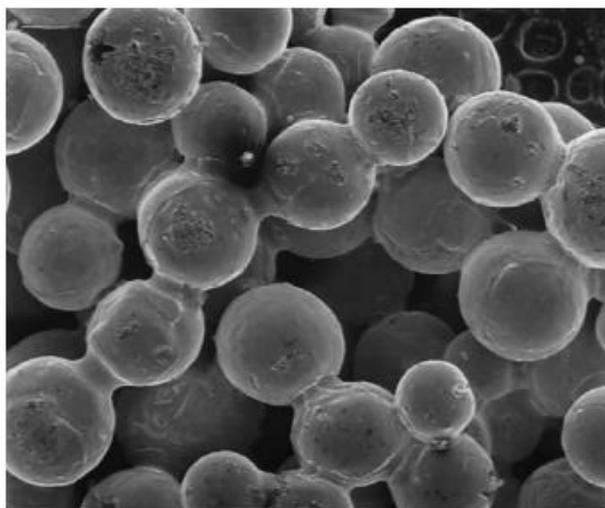


Figura 10 – Sinterização de bronze, evidenciando a formação de pescoços entre partículas em contacto [79].

Tendo em conta as variações que os grãos sofrem ao longo do processo de sinterização no estado sólido, é comum identificar-se três estágios característicos. Na Figura 11 encontra-se ilustrada a evolução da densificação e do tamanho das partículas durante a sinterização. Numa primeira fase, as partículas encontram-se separadas, ainda sobre a forma de pó, não havendo qualquer contacto entre elas – Figura 11.a). Quando se inicia a sinterização – Figura 11.b), há o primeiro contacto entre partículas vizinhas, iniciando-se a formação de pescoços. A esta fase dá-se o nome de estágio inicial. De seguida, no estágio intermédio, o crescimento do grão é iniciado – Figura 11.c). É no estágio final – Figura 11.d), que os poros existentes se tornam poros fechados, deixando de haver ligação entre eles. De uma forma geral, atinge-se, nesta etapa, densidades das peças superiores a 92% [79, 81, 83, 84].

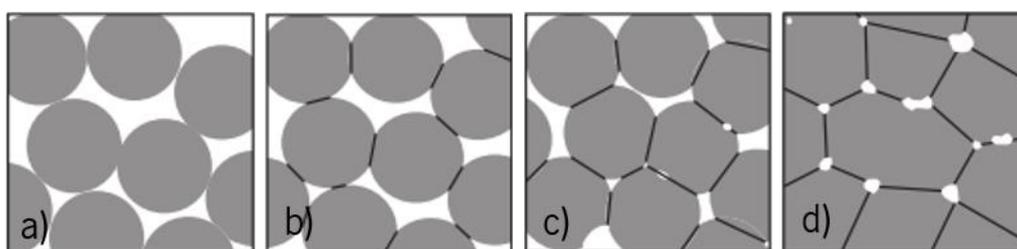


Figura 11 – Diferentes estágios característicos do processo de sinterização no estado sólido: a) partículas sobre a forma de pó; b) estágio inicial; c) estágio intermédio; d) estágio final. Adaptado de [79].

Por outro lado, quando à temperatura de sinterização se encontra presente uma fase líquida ao mesmo tempo que uma fase sólida dá-se então nome de sinterização de fase líquida ao processo. A fase líquida é formada por um constituinte que apresenta uma temperatura de fusão inferior aos restantes.

À semelhança do que acontece com a sinterização no estado sólido, é possível identificar três estágios característicos [79, 80, 85]. No início da sinterização, os constituintes encontram-se no estado sólido – Figura 12.a). O primeiro estágio – Figura 12.b), é denominado por rearranjo. É aqui que se dá a formação do líquido, assim como a sua dispersão entre as partículas sólidas. Uma vez que a fase sólida é solúvel no líquido, sendo molhado por estes, há a aproximação e rearranjo das partículas devido à capilaridade [78,84]. Este primeiro estágio é o mais rápido, mas é aquele que induz as modificações mais importantes na microestrutura do material [80, 81].

Na Figura 12.c) está representado o segundo estágio – solução/precipitação. Este é caracterizado pelos fenómenos de solubilidade e difusão. Havendo grãos com diferentes

tamanhos, há transporte de matéria dos grãos mais pequenos para os grãos com tamanho superior. Isto acontece porque os grãos mais pequenos são aqueles que apresentam maior solubilidade [79].

Por fim, o terceiro estágio, ilustrado na Figura 12.d), é comparado ao processo de sinterização no estado sólido, uma vez que os fenómenos que aqui ocorrem são semelhantes aos que ocorrem no estado sólido. Continua a haver densificação, embora de uma forma mais lenta que nos estágios anteriores.

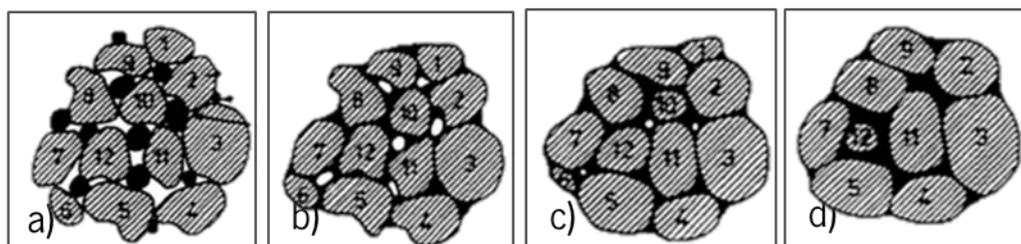


Figura 12 – Diferentes estágios característicos do processo de sinterização de fase líquida: a) constituintes sobre a forma de pó; b) rearranjo; c) solução/precipitação; d) sinterização no estado sólido. Adaptado de [80].

Com a presença de uma fase líquida, a sinterização torna-se acelerada, pois o transporte de matéria numa fase líquida é mais rápido do que quando o transporte se dá exclusivamente numa fase sólida. Ao mesmo tempo, pode fazer com que a sinterização se dê temperaturas mais baixas [12, 79, 80, 85, 86].

A fase líquida presente à temperatura de sinterização pode ser transiente ou persistente. Aquilo que distingue estas duas fases é a sua permanência à temperatura de sinterização. Uma sinterização com líquido transiente é caracterizada pelo desaparecimento do mesmo, através da sua difusão com as partículas sólidas. Como o próprio nome indica, numa sinterização com líquido persistente, este mantém-se ao longo do tempo de sinterização [78, 80, 85].

Graças à densificação e conseqüente eliminação da porosidade, é normal haver retração das peças depois do processo de sinterização [76].

### 3. Procedimento Experimental

O fluxograma do procedimento experimental adotado neste estudo encontra-se esquematizado na Figura 13.

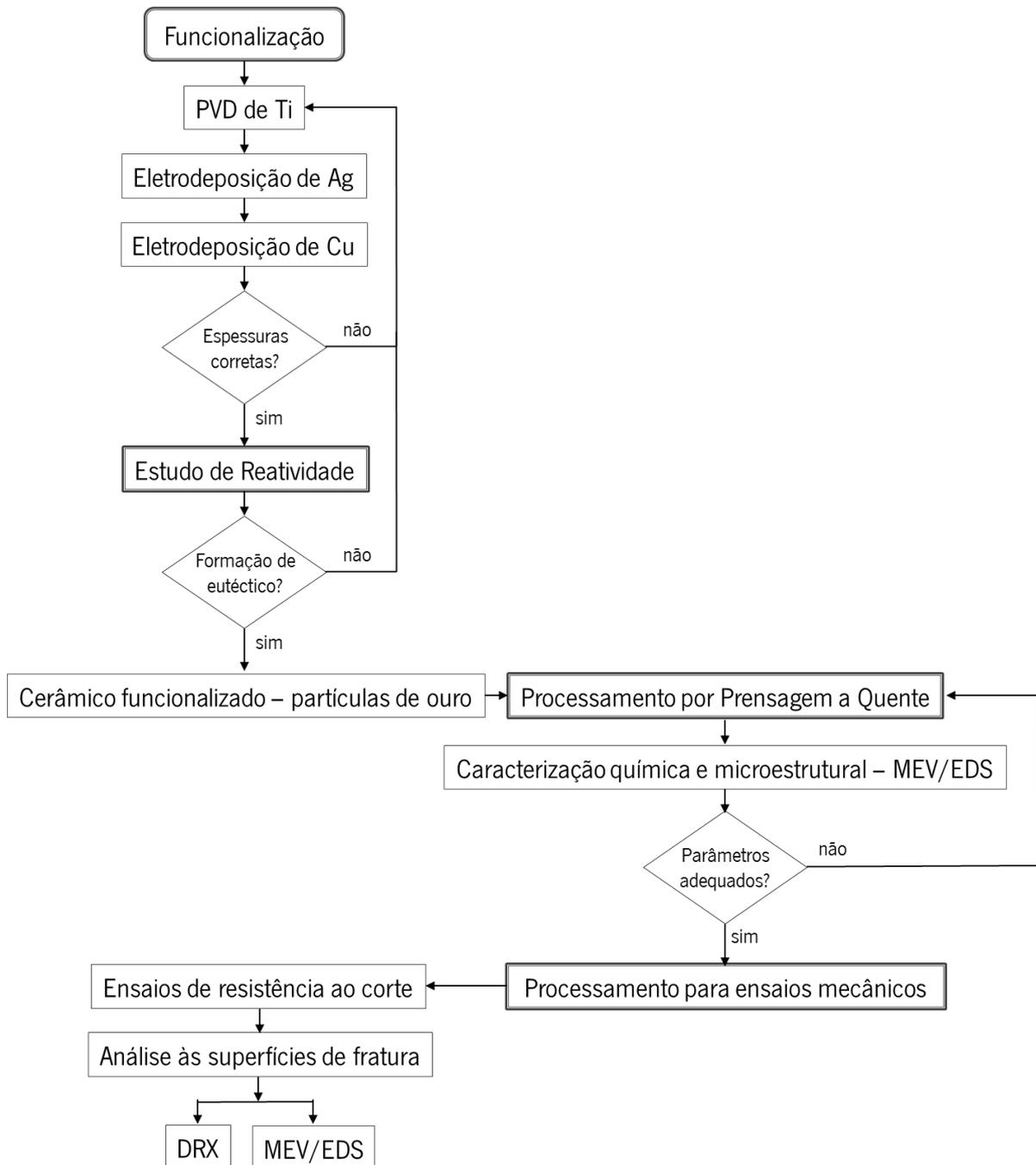


Figura 13 – Fluxograma da estratégia de trabalho adotada.

O estudo iniciou-se com o processo de funcionalização do cerâmico. Para o efeito, amostras de Macor® foram revestidas por camadas sequenciais de Ti, Ag e Cu. O revestimento de Ti foi obtido por PVD e os de Ag e Cu por eletrodeposição. As espessuras e morfologias das diferentes camadas obtidas sob diversas condições de deposição foram analisadas por microscopia ótica e por MEV.

Definidas as condições de deposição conducentes à formação de camadas com as espessuras pretendidas, avaliou-se a possibilidade do revestimento dar origem à formação de um líquido, a 850°C, temperatura adequada para efetuar o processamento de ligações por brasagem ativa mediante a utilização da liga Cusil-ABA®. Confirmada esta possibilidade, amostras de Macor® funcionalizado e partículas de ouro de 19 quilates foram processadas por prensagem a quente. Foram testados diferentes temperaturas, tempos e pressões de processamento, de forma a otimizar as condições de processamento das ligações produzidas.

Identificadas as condições conducentes à formação de interfaces que indicavam o estabelecimento de ligação química entre o cerâmico e a matriz de ouro, prepararam-se amostras para ensaios de resistência ao corte. Esta metodologia foi adotada com o propósito de avaliar, quantitativamente, a resistência mecânica das ligações metal/cerâmico produzidas.

As superfícies de fratura resultantes dos ensaios de resistência ao corte foram analisadas por MEV, EDS e DRX de forma a identificar o modo de fratura das ligações e os produtos de reação formados nas interfaces.

### 3.1. Materiais

Para a realização deste trabalho, foi utilizada uma liga de ouro de 19 quilates. A escolha de uma liga com esta composição justifica-se com base na sua utilização na joalheria em Portugal [1]. A liga foi obtida através do aproveitamento de peças já existentes, por limagem das mesmas. Assim, as partículas resultantes deste processo apresentam uma morfologia e tamanho irregulares, sendo, no entanto, tendencialmente, alongadas e grosseiras, como se pode observar na Figura 14.

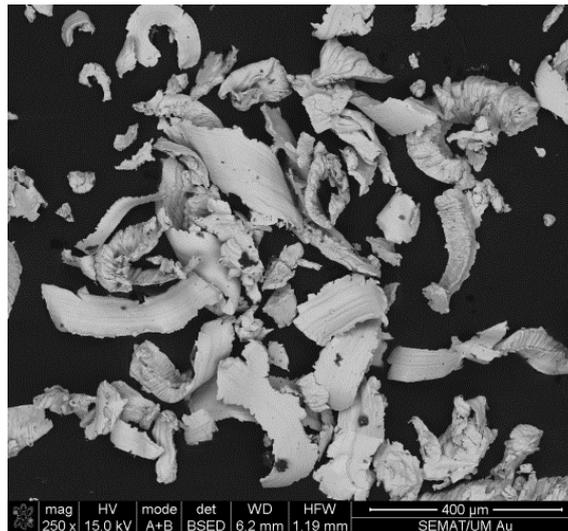


Figura 14 – Micrografia, obtida por MEV, das partículas de ouro.

Na Tabela 4 encontram-se listadas as composições químicas das partículas de ouro e do vidro-cerâmico Macor® (Corning Incorporated, Nova York), cuja ficha técnica se encontra no anexo A.

Tabela 4 – Composição química (% ponderal) do Macor® e partículas de ouro utilizadas.

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>F</b>	<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>
<b>Macor® [6]</b>	46	17	16	10	7	4	—	—	—
<b>Liga Au</b>	—	—	—	—	—	—	81,4	9,7	8,9

De forma a promover a ligação entre os referidos materiais, uma liga de brasagem adequada tem que ser escolhida. Uma vez que no setor da joalheria, as ligas de brasagem mais utilizadas baseiam-se no sistema ternário Au-Ag-Cu, é apropriado que a escolha recaia sobre ligas com Ag e Cu na sua composição [9,12]. Da mesma forma, se se pretende efetuar brasagem em cerâmicos, um elemento ativo deve ser introduzido na liga de brasagem, como anteriormente referido. Escolhendo Ti como elemento ativo, a liga Cusil-ABA® (63Ag35,25Cu1,75Ti, % ponderal), com temperaturas de *liquidus* e de *solidus* de 815 e 780°C, respetivamente, apresenta-se como uma opção adequada [7, 12].

Desta forma, a funcionalização do cerâmico foi efetuada de forma a produzir um revestimento do tipo multicamada, que apresentasse uma composição química global próxima da composição da liga Cusil-ABA®.

Para a realização dos estudos de reatividade, processamento de ligações e caracterização microestrutural, amostras de Macor® com 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram preparadas. Para a realização da caracterização mecânica, mediante ensaios de resistência ao corte, as amostras de Macor® apresentaram um diâmetro e uma espessura de 8 e 6 mm, respetivamente.

### 3.2. Técnicas Experimentais

#### 3.2.1. Deposição física em fase gasosa

A sequência de revestimentos inicia-se com a deposição de Ti, por PVD, sobre o Macor®. Ti é o primeiro elemento a ser depositado porque, uma vez que é o elemento ativo, deve garantir-se que este se encontra tão próximo quanto possível da superfície do cerâmico, de forma a facilitar a reação entre ambos.

A técnica de PVD foi escolhida porque não necessita que o substrato seja condutor para que haja deposição, permitindo a deposição no cerâmico; e também porque possibilita a obtenção de espessuras reduzidas (na ordem dos nanómetros), o que é essencial neste revestimento de Ti [9, 56].

O equipamento de PVD utilizado na elaboração deste trabalho encontra-se no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais – CT2M, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.

Numa primeira etapa, o Macor® é sujeito a um *dry etching*, através do bombardeamento com Ar. Este bombardeamento, imediatamente antes da deposição do revestimento, é realizado com o intuito de aumentar a rugosidade superficial para que seja promovida a aderência do revestimento de Ti à superfície do cerâmico [9]. Este procedimento é de elevada importância, uma vez que o estado da superfície do cerâmico, antes de deposição do revestimento, é um facto determinante nas propriedades mecânicas finais da junção obtida [9, 31]. Na Tabela 5 estão listados os parâmetros usados no bombardeamento com Ar.

Tabela 5 – Parâmetros de etching às amostras de Macor®, antes da deposição, por PVD, de Ti.

<b>Tempo (s)</b>	<b>Ar (SCCM)</b>	<b>Pressão de trabalho (mbar)</b>	<b>Pressão base (mbar)</b>	<b>Diferença de Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA)</b>	<b>Potência (W)</b>
1800	70	$7,3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-5}$	790	32	25

Este revestimento deverá ter cerca de 1,2  $\mu\text{m}$ , para que a percentagem ponderal de Ti na composição global do conjunto de revestimentos não seja superior a 3% [8, 12, 42]. Os parâmetros correspondentes à deposição do Ti encontram-se listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de deposição, por PVD, de Ti.

<b>Fonte que controla o alvo</b>						<b>Fonte que controla o substrato</b>		
<b>Tempo (s)</b>	<b>Ar (SCCM)</b>	<b>Pressão de trabalho (mbar)</b>	<b>Diferença de Potencial (V)</b>	<b>Corrente (A)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Diferença de Potencial (V)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Corrente (A)</b>
4800	30	$2 \times 10^{-3}$	273	7	1900	80	5	60

### 3.2.2. Eletrodeposição

Com base na espessura do revestimento de Ti, facilmente se obtêm as espessuras dos revestimentos de Ag e Cu de 15 e 10  $\mu\text{m}$ , respetivamente. Para estes últimos revestimentos, foi escolhida a técnica de eletrodeposição [71]. Uma vez que o cerâmico já se encontra revestido por Ti, apresenta condutividade elétrica para que ocorra a deposição. Foi também tido em conta que a gama de espessuras possibilitada por esta técnica enquadra-se nas espessuras pretendidas para as camadas de Ag e Cu [66], sendo os tempos de deposição da ordem de alguns minutos, o que torna o processo industrialmente viável.

O equipamento de eletrodeposição – LEGOR GROUP S.p.A – referência 3007068, encontra-se no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais – CT2M, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho. Ao iniciar o processo de eletrodeposição é necessário introduzir um agitador magnético no banho eletrolítico, assim como o ânodo do respetivo material. O ânodo encontra-se ligado a uma fonte de corrente, como se pode observar na Figura 15. Para concluir o circuito, liga-se a extremidade do eletrodo onde é colocada a amostra a revestir, que funcionará como cátodo.



Figura 15 – Equipamento utilizado para eletrodeposição.

Depois de efetuada a montagem do sistema, é necessário programar a temperatura pretendida para o eletrólito e restantes parâmetros, tal como o tempo de deposição e a diferença de potencial a aplicar. Na Tabela 7 encontram-se indicados os parâmetros característicos para a deposição de Ag e Cu. Para a deposição de Ag, o eletrólito utilizado foi Technoflux – Shine Silver Bath e para Cu o Bagno Rame Acido (Fichas técnicas em Anexo B e C, respetivamente).

Tabela 7 – Parâmetros de eletrodeposição para os materiais utilizados.

	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Diferença de Potencial (V)</b>	<b>Corrente (A)</b>
<b>Prata</b>	40	0,9 – 1,2	1,5 - 2
<b>Cobre</b>	45	0,9	0,6 - 1

A corrente que se estabelece no circuito é fortemente dependente da posição que amostra toma no eletrólito. Esta varia com a profundidade da amostra no banho e principalmente com a distância a que se encontra do ânodo. Quanto mais profunda e mais próxima do ânodo, maior é a corrente no sistema. Esta variação de corrente com o posicionamento da amostra é fácil de compreender, uma vez que a corrente não é mais do que a passagem de eletrões. Se a amostra, que se comporta como o cátodo, se encontra mais próximo do ânodo, menor será o caminho que os eletrões terão de percorrer de uma superfície até à outra. Ou seja, com uma mesma diferença de potencial aplicada, a quantidade de eletrões que chega à superfície do cátodo será superior e assim, maior a taxa de deposição.

Um aspeto muito importante a ter em conta quando se pretende realizar deposições por eletrodeposição é o material do suporte onde a amostra é colocada. Isto porque vai afetar, de forma significativa, a sanidade das deposições efetuadas.

Neste trabalho, o suporte das amostras foi construído em fio de aço. Não só por ser de mais fácil adaptação à forma da amostra, mas também devido à condutividade elétrica do aço. Esta propriedade reveste-se de elevada importância, quando comparada com as condutividades elétricas dos materiais que interagem no processo de eletrodeposição. Na Tabela 8 estão listadas resistividades e condutividade elétricas de todos os materiais utilizados na eletrodeposição.

Tabela 8 – Valores de resistividade e condutividade elétrica de alguns materiais [87-89].

	<b>Resistividade elétrica (<math>\Omega\cdot m</math>)</b>	<b>Condutividade elétrica (<math>\Omega\cdot m^{-1}</math>)</b>
<b>Prata</b>	$1,6 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^7$
<b>Cobre</b>	$1,7 \times 10^{-8}$	$5,9 \times 10^7 - 6 \times 10^7$
<b>Ouro</b>	$2,4 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^7 - 4,3 \times 10^7$
<b>Titânio</b>	$4,2 \times 10^{-7} - 5,2 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^6$
<b>Aço</b>	$1,6 \times 10^{-7} - 2,5 \times 10^{-7}$	$6,2 \times 10^6$

É possível concluir que o aço é o material com menor condutividade de todos os materiais envolvidos no processo de eletrodeposição. Isto torna-se vantajoso porque se o material do suporte da amostra for mais condutor que o material que se pretende revestir, haverá uma maior quantidade de depósito no suporte e não na peça pretendida. Por exemplo, quando se pretende depositar Ag num substrato de Ti, preso num suporte de cobre, não há vestígios de Ag na amostra enquanto o suporte encontra-se completamente revestido. Por apresentar principalmente uma condutividade elétrica inferior à condutividade apresentada pelo Ti, um suporte de arame de aço foi escolhido.

No desenvolvimento deste trabalho, foi necessário determinar a relação entre espessura e o tempo de deposição, de forma a conseguir-se produzir, de forma consistente, camadas com espessuras próximas das pretendidas. É certo que é um tópico já estudado, com equações definidas que podem caracterizar o processo de eletrodeposição, como as equações (2) e (3). Contudo, nem sempre o comportamento teórico é respeitado e por isso, avaliações de espessura obtida em função do tempo de deposição foram efetuadas. Os parâmetros escolhidos para a realização das deposições de Ag e Cu foram obtidos com base num trabalho anterior [71].

Na Tabela 9 encontram-se listados os parâmetros das deposições de Ag e Cu, para espessuras de 15 e 10  $\mu\text{m}$ , respetivamente.

Tabela 9 – Parâmetros das eletrodeposições de prata e cobre.

	<b>Intensidade de corrente (A)</b>	<b>Área a revestir (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidade de corrente (A·cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Tempo (s)</b>
<b>Prata</b>	1,7	1,3	1,3	120
<b>Cobre</b>	0,8	1,3	0,6	90

### 3.2.3. Estudos de reatividade

Uma vez revestidas as amostras de Macor<sup>®</sup> com Ti, Ag e Cu é necessário entender a interação entre as diferentes camadas depositadas e entre estas e os materiais de base. Nomeadamente, é necessário avaliar se o revestimento origina a formação de uma fase líquida, se ocorre reação do líquido/revestimento com o cerâmico e de que forma interagem as partículas de ouro com o líquido/revestimento no decorrer do processamento por prensagem a quente. Em termos de Ag e Cu, a composição global do revestimento é próxima da do eutético Ag-Cu. Pela análise do diagrama de equilíbrio Ag-Cu apresentado na Figura 16, verifica-se que a reação eutética  $L_{28,1\% \text{ Cu}} \rightarrow (Ag)_{8,8\% \text{ Cu}} + (Cu)_{92\% \text{ Cu}}$ , ocorre a 780°C.

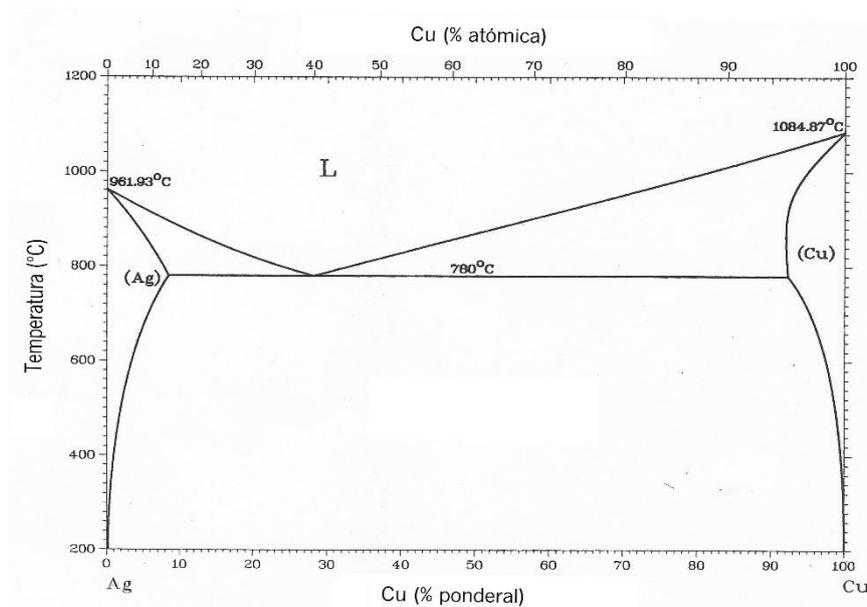


Figura 16 – Diagrama de equilíbrio Ag-Cu. Adaptado de [90].

Assim, optou-se por efetuar um ensaio a 850°C ao cerâmico funcionalizado, sem interação das partículas de ouro, de forma a possibilitar e comprovar a formação do eutético Ag-Cu no revestimento, à temperatura de processamento.

O procedimento consistiu em colocar a amostra de Macor® funcionalizado num forno tubular, que se encontra no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais – CT2M, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho. O processamento foi efetuado em vazio (nível de vazio melhor que  $10^{-4}$  mbar) para evitar a oxidação das camadas do revestimento. As velocidades de aquecimento e arrefecimento foram programadas para  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , tendo o estágio sido de 10 minutos.

Adicionalmente, foram efetuados mais dois ensaios, um abaixo e outro acima da temperatura eutética, a 750°C e 800°C, aquecendo conjuntamente o cerâmico funcionalizado e as partículas de ouro. Estas temperaturas foram escolhidas de forma a avaliar a evolução da interação entre o cerâmico funcionalizado e as partículas de ouro, no decorrer do processamento por prensagem a quente, abaixo e acima da temperatura do eutético Ag-Cu.

Nestes ensaios, amostras de cerâmico funcionalizado foram posicionadas num forno de prensagem a quente, indicado na Figura 17. O equipamento utilizado encontra-se no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais – CT2M, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho. O processamento foi realizado com um nível de cerca de  $10^{-2}$  mbar, sendo as velocidades de aquecimento e arrefecimento aproximadamente de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Estes ensaios não apresentaram estágio às temperaturas referidas.

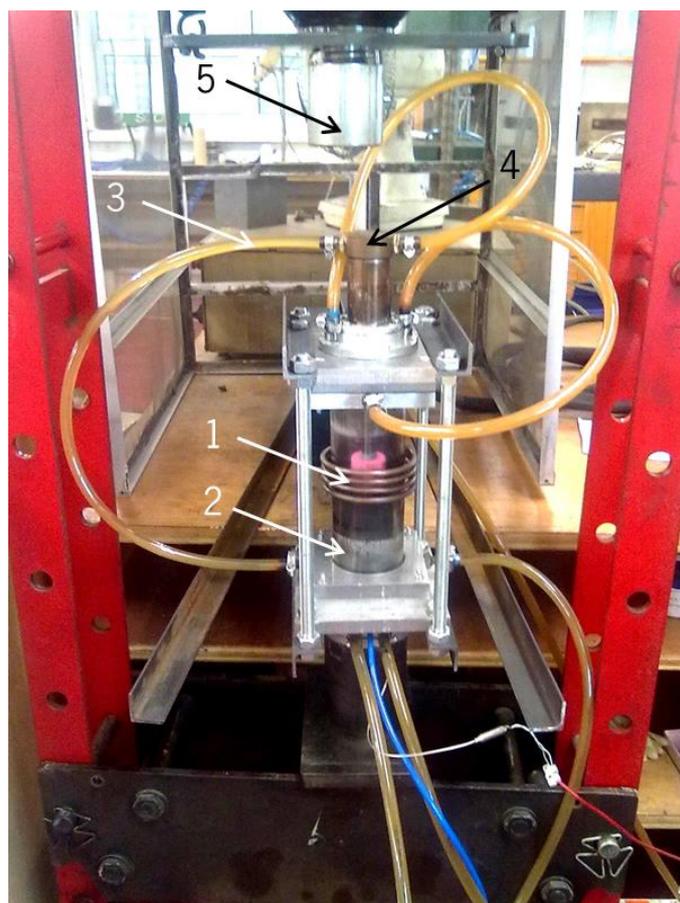
#### 3.2.4. Prensagem a Quente

A sinterização dos pós de ouro requer uma temperatura compreendida entre 640 e 850°C, correspondente a 60 e 80% da sua temperatura de fusão, respetivamente [82]. Por seu turno, de acordo com a bibliografia, a brasagem deve ser efetuada no mínimo 20 a 30°C acima da temperatura de *liquidus* da liga de brasagem [8, 23]. Uma vez que a composição química global das camadas depositadas foi próxima da liga de brasagem Cusil-ABA®, a ligação do cerâmico à matriz de ouro por brasagem ativa deverá ser efetuado, no mínimo, entre 835 e 845°C [82].

Assim, de forma a efetuar simultaneamente a sinterização das partículas de ouro e a sua ligação ao cerâmico funcionalizado, optou-se por efetuar a prensagem a quente das amostras à

temperatura de 850°C, com tempos de estágio de 20 e 60 minutos, e pressão de compactação de 20, 40 e 60MPa. No processamento das ligações, as velocidades médias de aquecimento e arrefecimento foram de 6°C·min<sup>-1</sup> e 11°C·min<sup>-1</sup>, respetivamente.

Este equipamento de prensagem a quente, apresentado na Figura 17, necessita que se regule a força aplicada na amostra através do valor da pressão de óleo indicada no manómetro, mediante a seguinte expressão:  $F \text{ (N)} = 307,7 \times P \text{ (bar)} - 301,93$  (4).



1. Bobine de indução
2. Câmara de vidro
3. Sistema de arrefecimento
4. Punção
5. Prensa

Figura 17 – Equipamento de prensagem a quente utilizado.

Para isto, calcula-se a área da amostra e de seguida, é calculada a força a que está associada a pressão a partir da fórmula:

$$\sigma \text{ (MPa)} = F \text{ (N)} / A \text{ (mm}^2\text{)} \quad (5).$$

O processamento no forno de prensagem a quente requer que seja seguido o procedimento que a seguir se descreve. Primeiramente há a pintura do molde de grafite e dos punções correspondentes com tinta de zircónia. Esta tinta funcionará como vedante no

processamento da peça, tanto para impedir que haja fuga dos pós para o exterior do molde, como para prevenir a reação da amostra com a grafite [76]. Na Figura 18 encontra-se ilustrado o molde de grafite utilizado no processamento por prensagem a quente.

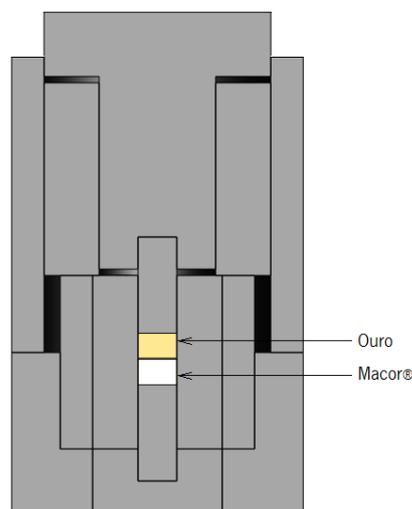


Figura 18 – Representação esquemática do dispositivo de grafite utilizado para a prensagem a quente.

A montagem do equipamento de prensagem a quente inicia-se com o posicionamento do molde de grafite, já fechado, no interior da câmara de vidro onde se fará vácuo. Este vidro é rodeado por uma bobine de indução que irá aquecer o material no seu interior. Todo este conjunto é introduzido na prensa para que, durante o aquecimento da peça, possa ser aplicada a pressão desejada.

Depois de montado o equipamento, liga-se a bomba de vácuo para atingir cerca de  $10^{-2}$  mbar no interior da câmara, o que corresponde a um vácuo primário [1, 91]. Este é um passo necessário para minimizar a oxidação das camadas do revestimento do cerâmico.

Com o vácuo ligado e estabelecido na câmara de vidro, liga-se o sistema de arrefecimento, que consiste na passagem de água corrente pelas partes metálicas que suportam a câmara de vidro. Por fim dá-se início ao aquecimento, ligando o forno conectado à bobine de indução.

No início do ciclo térmico, apenas é aplicada a pressão para manter o sistema equilibrado e não a pressão final desejada. Ao sofrer uma pressão logo no início do ciclo térmico, os punções de grafite poderão partir, incapacitando todo o processamento.

### 3.3. Caracterização das amostras

#### 3.3.1. Caracterização microestrutural e química

Depois de processadas e/ou testadas mecanicamente, as amostras foram montadas a frio em resina epóxi, para posteriormente sofrerem desbaste até uma lixa de 2400 mesh, e acabamento em suspensões de diamante de 6 e 1  $\mu\text{m}$ .

##### 3.3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV) e Sistema integrado de microanálise por Raios-X (EDS)

Recorreu-se a MEV de forma a poder avaliar-se primeiramente, as espessuras dos revestimentos efetuados, assim como a sua morfologia. Numa fase mais avançada, esta técnica permitiu analisar a interface entre cerâmico e metal, bem como as superfícies de fratura, identificando as suas características morfológicas e a formação de possíveis produtos de reação. O equipamento utilizado foi o NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD), do Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM).

Acoplado ao equipamento de MEV, encontra-se o sistema de microanálise por Raios-X. Esta caracterização permitiu obter a composição química (semi-quantitativa) das zonas analisadas.

##### 3.3.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Análises de DRX, com ângulo de incidência rasante, foram efetuadas às superfícies de fratura das amostras, após ensaios mecânicos. Este tipo de caracterização foi realizado no equipamento Bruker D8 Discover, também pertencente ao Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM). O objetivo desta caracterização foi a identificação de possíveis produtos de reação nas superfícies de fratura. De uma forma muito simples, esta análise consiste na comparação dos difratogramas dos materiais de base com os espectros obtidos da análise às superfícies de fratura, conseguindo identificar picos que sejam exclusivos de um dos difratogramas. Assim, é essencial conhecer os picos

característicos dos materiais de base utilizados. Para isso, recorreu-se ao *software* EVA, que permite a determinação da localização de picos, assim como comparação dos espectros em estudo com uma base de dados de estruturas cristalinas, identificando fases presentes.

### 3.3.2. Caracterização mecânica

A caracterização mecânica das ligações obtidas foi realizada mediante ensaios de resistência ao corte. As amostras processadas para este tipo de caracterização apresentaram um diâmetro de 6 mm, sendo constituídas por ouro e cerâmico funcionalizado com uma altura de 4 mm cada uma das partes, perfazendo uma altura total de 8 mm [76, 91-94]. Na Figura 19 encontra-se representado o equipamento adotado para a caracterização mecânica.

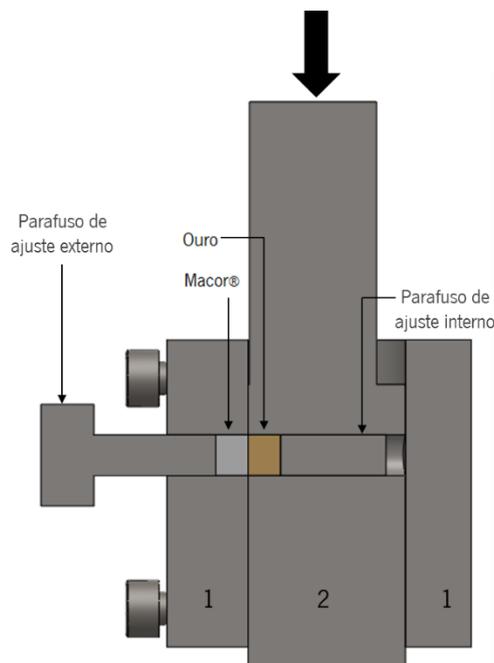


Figura 19 – Representação esquemática do dispositivo utilizado para a realização de ensaios de resistência ao corte.

O equipamento é constituído por duas partes separadas – 1 e 2, indicadas na Figura 19, sendo a parte 1 exterior e a parte 2 interior. Ambas as partes do equipamento possuem um orifício com um diâmetro de 6 mm, igual ao diâmetro das amostras a testar. O objetivo é que a amostra fique colocada simultaneamente nas duas partes. Ou seja, a metade de ouro da amostra fica colocada na parte interior, enquanto a parte cerâmica da amostra fica colocada na parte exterior.

A dificuldade da utilização deste tipo de dispositivo é garantir que a interface se encontra de facto entre as duas partes do equipamento. Se a interface se encontrar deslocada do local ideal, os resultados obtidos serão correspondentes ao comportamento ao corte do material cerâmico ou do ouro, de acordo com a colocação da amostra. O ajuste da amostra na posição correta é efetuado através de dois parafusos de ajuste. Foram testadas, no mínimo, quatro amostras por condição de processamento.

De forma a realizar o teste, o equipamento foi colocado numa máquina de teste universal (Instron 8874, MA, USA). Os ensaios foram efetuados com uma célula de carga de 25 kN, com uma velocidade de corte de  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , à temperatura ambiente.

Foi registada a força máxima obtida em cada ensaio de forma a calcular a tensão de corte máxima dos diferentes provetes.

#### 4. Apresentação e Discussão de Resultados

##### 4.1. Caracterização das camadas depositadas

De forma a avaliar as espessuras de Ti, obtida por PVD, e de Ag e Cu, por eletrodeposição, uma amostra de cerâmico funcionalizado foi observada por MEV. Na Figura 20 apresenta-se uma micrografia das diferentes camadas do revestimento, sendo Ti depositado com 1h20min, Ag com 2 min e Cu com 1,5 min. Para estes tempos de deposição, as camadas de Ti, Ag e Cu apresentam espessuras de cerca de 2  $\mu\text{m}$ , 13  $\mu\text{m}$  e 7  $\mu\text{m}$ , respetivamente.

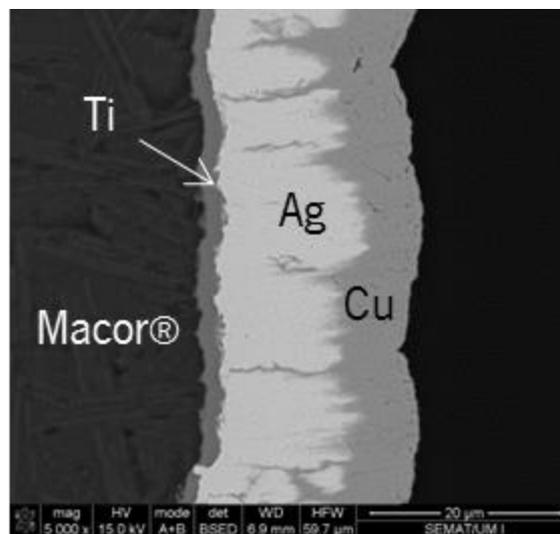


Figura 20 – Micrografia, obtida por MEV, do revestimento.

Um dos aspetos mais importantes a salientar na micrografia, é a uniformidade apresentada pelos revestimentos ao longo do comprimento da amostra. Conclui-se que, independentemente do revestimento, este copia a rugosidade do material que se encontra imediatamente abaixo. Verificou-se que, em algumas zonas da amostra, ocorreu delaminação do revestimento junto ao cerâmico.

Na Figura 21 podem ser observados os espetros de EDS das diferentes camadas que constituem o revestimento, indicadas na Figura 20. Refira-se que daqui em diante, todas as composições químicas serão expressas em % atômica, salvo indicação em contrário.

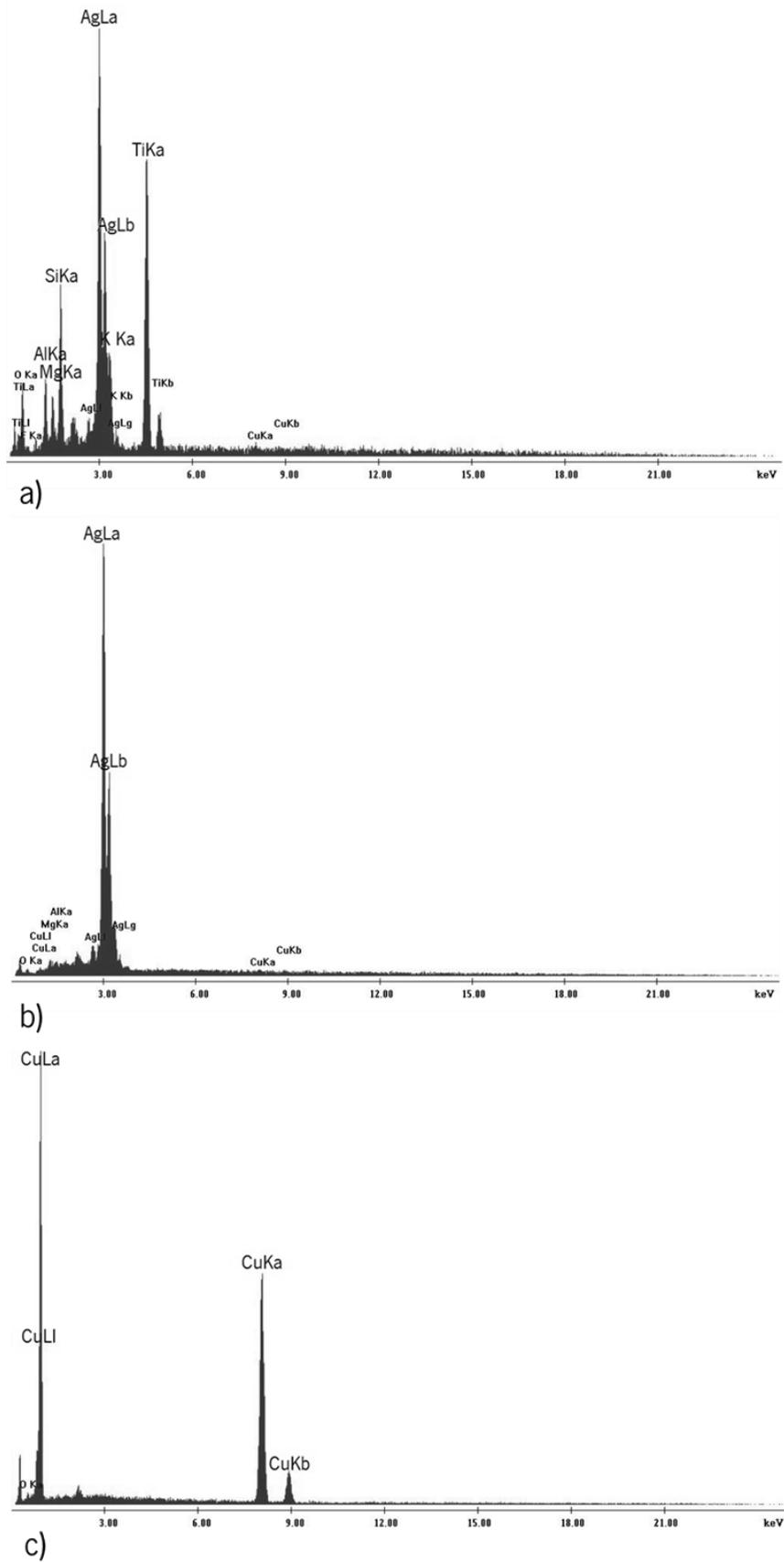


Figura 21 – Espectros de EDS das camadas de: a) Ti; b) Ag; c) Cu.

É possível observar-se que no espectro de EDS da camada de Ti é detetada a presença de Ag, Si, Al, Mg e K. Esta deteção pode derivar do volume de interação de análise de EDS, uma vez que esta camada apresenta uma espessura de cerca de 2  $\mu\text{m}$ . Assim, a presença de Ag deve-se à proximidade das camadas de Ti e Ag. Relativamente ao Si, Al, Mg e K, a sua deteção deve-se à proximidade da superfície do Macor<sup>®</sup>.

Tendo em conta as espessuras anteriormente avaliadas de Ag e Cu, é possível estimar a composição química global das camadas de Ag e Cu. Assim, estas camadas apresentam uma composição química global de 68,4Ag31,6Cu, % ponderal e através do diagrama de equilíbrio Ag-Cu, representado na Figura 22, é possível concluir que se trata de uma composição hipereutética, ligeiramente desviada do eutético Ag-Cu e necessita de uma temperatura próxima de 800°C, para que ocorra fusão total.

Apesar da incorporação do Ti da camada adjacente elevar esta temperatura, será um aumento ligeiro. Note-se que a composição química global do revestimento é 65,3Ag30,2Cu4,5Ti, % ponderal, sendo muito próxima da liga Cusil-ABA<sup>®</sup> ( $T_{\text{liquidus}} = 815^\circ\text{C}$ ).

Dado que a prensagem a quente será efetuada a 850°C, é de esperar que no decorrer do ciclo de prensagem a quente ocorra a fusão do revestimento depositado no Macor<sup>®</sup>. Este fenómeno é essencial para que a reação química entre ambos ocorra de forma adequada, possibilitando a formação de uma ligação metal/cerâmico de índole química.

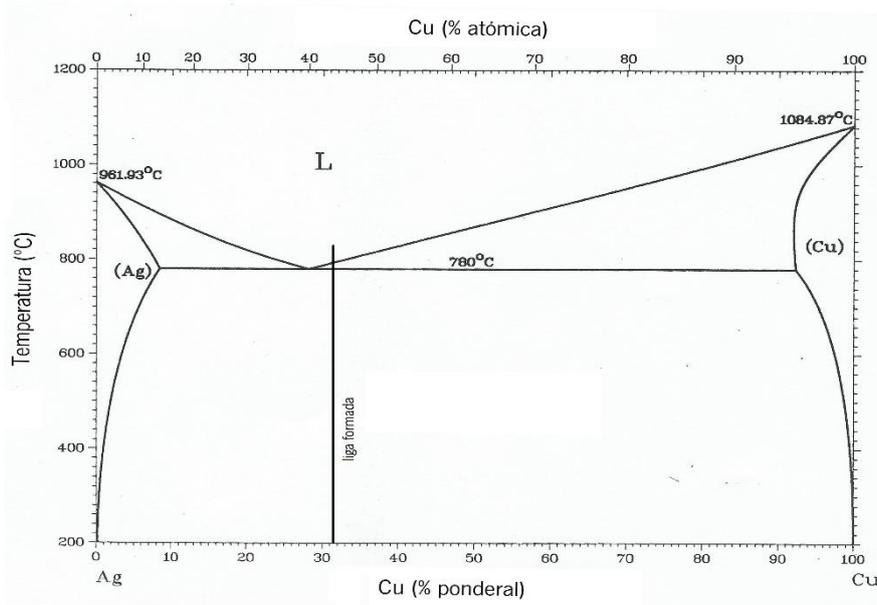


Figura 22 – Diagrama de equilíbrio Ag-Cu, com liga obtida representada. Adaptado de [90].

## 4.2. Estudo de reatividade

### 4.2.1. Cerâmico funcionalizado

O aquecimento do cerâmico funcionalizado até à temperatura de 850°C, durante 10 minutos, origina a formação de uma fase líquida, devido à interdifusão no estado sólido entre as camadas depositadas. A formação do líquido é comprovada pela deteção da estrutura típica de um eutético (zona **3**, Figura 23.b)) que se formou no decorrer do arrefecimento. As zonas escuras, representadas como **1**, e as zonas claras, representadas como **2**, correspondem a lamelas de Ag e Cu, respetivamente. É possível observar na Figura 23.a) que a estrutura eutética não se encontra presente de forma uniforme ao longo do revestimento, sendo intercalada com zonas sem a formação da referida estrutura. A presença excessiva de zonas escuras (zona **2**) é um indicativo que o revestimento possa ter um comportamento hipereutético, tal como previsto através da avaliação das espessuras das diferentes camadas do revestimento. A zona indicada como **4**, Figura 23.b), corresponde a uma zona de reação e consequente ligação entre o vidro-cerâmico e o revestimento.

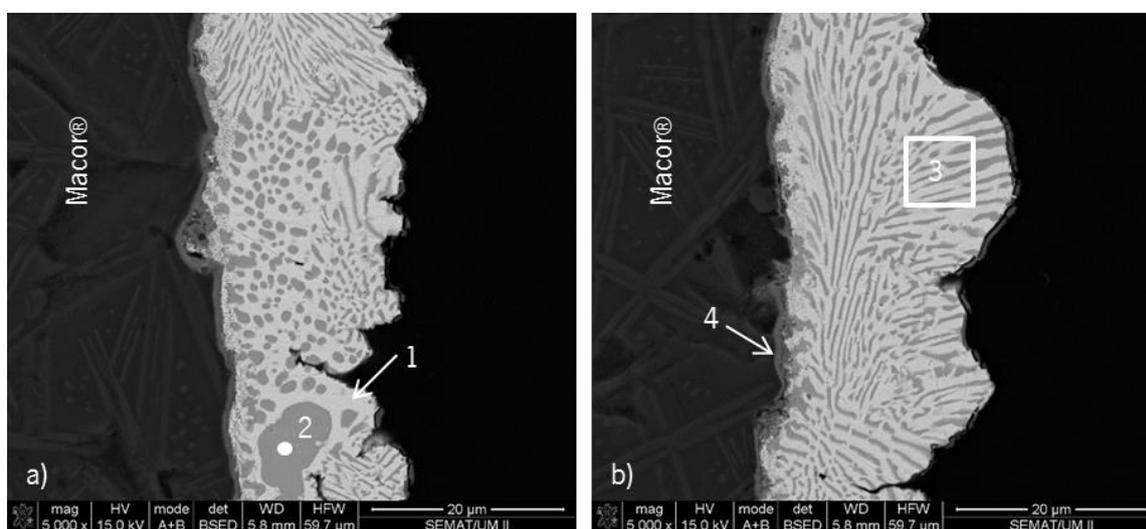


Figura 23 – Micrografia, obtida por MEV, do revestimento após aquecimento a 850°C, durante 10 min.

Na Tabela 10 encontram-se listadas as composições químicas das zonas **1** e **2** indicadas na Figura 23.a) e da zona **3**, indicada na Figura 23.b). A composição química da zona **4** é analisada através do seu respetivo espectro de EDS, apresentado na Figura 24, devido à sua reduzida espessura.

Tabela 10 – Composição química das zonas **1**, **2** e **3** indicadas na Figura 23.

	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>
<b>1</b>	3,6	1,7	2,1	73,1	19,6
<b>2</b>	–	–	2,4	4,6	93,0
<b>3</b>	–	–	–	59,2	40,8

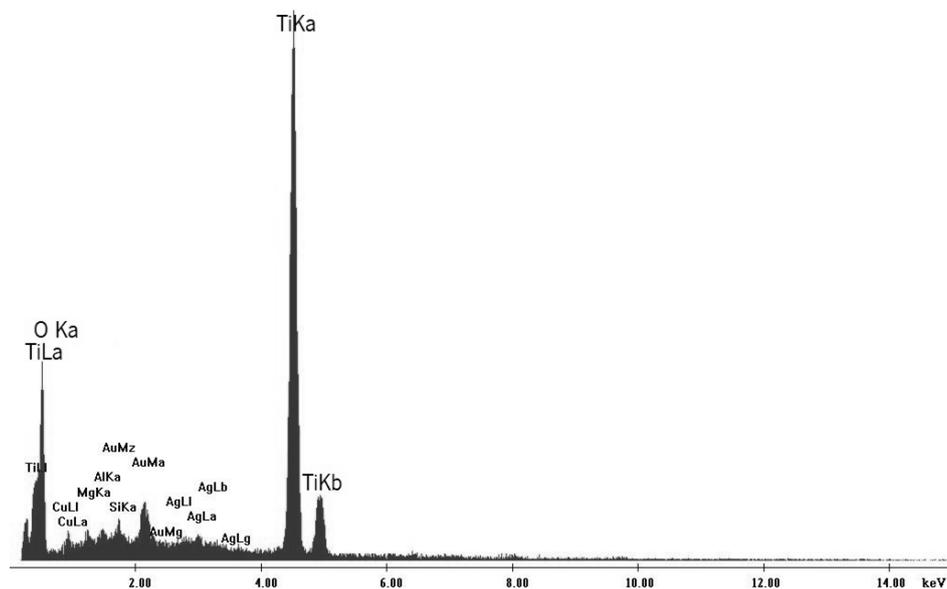


Figura 24 – Espectro de EDS da zona **4**.

Pela análise do espectro verifica-se que a bainha é essencialmente composta por Ti. É também de destacar a deteção de oxigénio que comparativamente aos restantes elementos, apresenta um pico mais intenso. Isto poderá indicar que esta camada poderá ser composta por óxidos, nomeadamente, óxidos de titânio, o que seria indicativo da ocorrência de reação química entre a amostra de Macor® e o Ti. No entanto, estes resultados não permitem ser-se conclusivo relativamente a esta hipótese. Devido à reduzida espessura apresentada pela camada de reação, a presença de elementos característicos do cerâmico pode resultar do volume de interação da análise de EDS.

4.2.2. Cerâmico funcionalizado – partículas de ouro

Na micrografia apresentada na Figura 25, é possível observar a sequência de revestimentos, assim como as partículas de ouro, após o ensaio efetuado a 750°C.

Como seria de esperar, não se observa a formação do constituinte eutético.

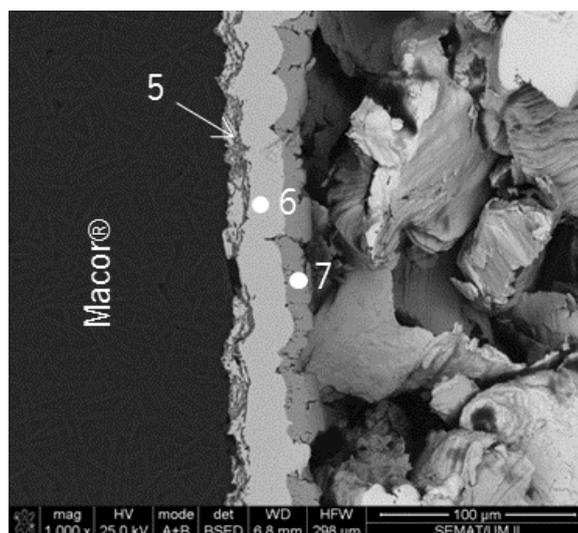


Figura 25 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada a 750°C.

Na Tabela 11 são apresentadas as composições químicas das zonas indicadas na Figura 25.

Tabela 11 – Composição química das diferentes zonas da amostra submetida a 750°C.

	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ag</b>	<b>Ti</b>	<b>Cu</b>
<b>5</b>	11,4	6,4	14,2	11,8	53,3	3,0
<b>6</b>	—	—	—	89,3	—	10,7
<b>7</b>	—	—	—	2,9	—	97,1

A zona **5** é composta não só por Ti, mas também por elementos característicos do Macor®. Relativamente à camada de Ti, é provável que tenha incorporado Ag e Cu. Eventualmente, esta camada também terá incorporado elementos do vidro-cerâmico, mas devido à sua reduzida espessura e à sua proximidade do vidro-cerâmico, a sua composição química, apresentada na Tabela 11, deve ser considerada como informação qualitativa, pelo que não é possível ser-se conclusivo quanto à sua constituição. A zona **6** deverá corresponder a uma solução sólida de Cu

na Ag enquanto a zona **7** corresponde a uma solução sólida de Ag no Cu. Não sendo detetado Au nas camadas depositadas de Ag e Cu, indica que não ocorreu difusão significativa entre as partículas de Au e o cerâmico funcionalizado. Por outro lado, os resultados obtidos indicam ter ocorrido interdifusão entre as camadas de Ag e de Cu do revestimento.

Em nenhuma das camadas do revestimento é detetada a presença de ouro. Pode afirmar-se que os pontos de contacto entre as partículas de ouro e o cerâmico funcionalizado são poucos, principalmente devido à diferença de tamanho apresentada pelas partículas de ouro e revestimento.

No caso da amostra processada a 800°C será expectável detetar-se a presença da microestrutura eutética, quanto mais não seja, em parte do revestimento. Se tal não acontecer, será um indicativo que a incorporação de ouro no revestimento altera a sua composição química global, afastando-a do eutético Ag-Cu. Este fenómeno pode ser explicado com base na diferença entre os coeficientes de difusão dos materiais. Se Cu se difundir mais rapidamente em Ag que em Au, a formação do eutético pode não ser comprometida. Se, pelo contrário, Cu se difundir mais rapidamente em Au, a formação do eutético, na totalidade da zona correspondente às duas camadas de Ag e Cu depositadas, poderá ser inibida. Na Tabela 12 encontram-se listados alguns coeficientes de difusão relevantes para o sistema revestimento multicamada-matriz de ouro.

Tabela 12 – Coeficientes de difusão de Cu, Ag e Au, a 800°C [95].

	<b>Cu em Ag</b>	<b>Ag em Cu</b>	<b>Cu em Au</b>	<b>Au em Cu</b>
<b>Coefficiente de difusão (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	5x10 <sup>-10</sup>	2x10 <sup>-10</sup>	6x10 <sup>-10</sup>	5x10 <sup>-11</sup>

Dada a semelhança entre os valores dos coeficientes de difusão de Cu em Au (6x10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) e de Cu em Ag (5x10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>), poderia, eventualmente, ocorrer inibição parcial da formação do eutético. Contudo, isto não se verifica, como pode ser observado na Figura 26. A formação do eutético em toda a zona do revestimento correspondente às camadas de Ag e Cu depositadas, pode ser justificada pelo reduzido contacto entre as partículas de ouro e o revestimento de Cu, comparativamente ao que sucede com as camadas de Ag e Cu, que se encontram em contacto íntimo.

Na Figura 26 pode observar-se a estrutura do eutético formada, depois da amostra ter sido submetida ao ensaio efetuado a 800°C, temperatura superior em 20°C à do eutético Ag-Cu.

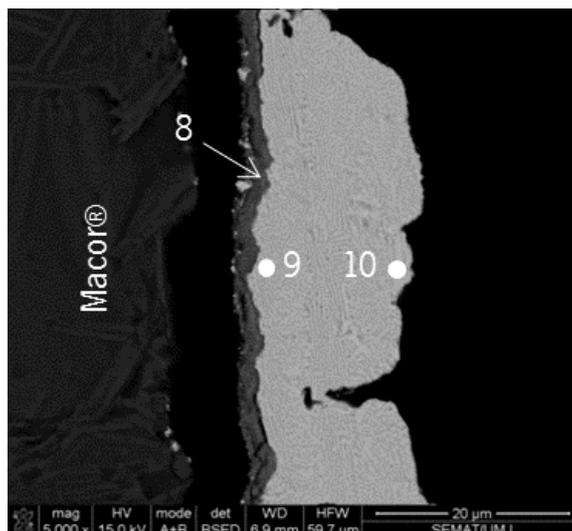


Figura 26 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada a 800°C.

Na micrografia também é possível distinguir a camada de Ti. A composição química de diferentes zonas do revestimento foi avaliada, estando listada na Tabela 13. Analisando a zona **8**, para além de Ti, Ag e Cu, verifica-se a presença do Si. O Si que provém do vidro-cerâmico, poderá indicar a ocorrência de reação entre o revestimento e o cerâmico, uma vez que a composição química apresentada é referente a uma zona que se destacou da superfície do Macor®, e portanto, este não interfere na análise por EDS.

Tabela 13 – Composição química das diferentes zonas da amostra submetida a 800°C.

	<b>Si</b>	<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Ti</b>	<b>Cu</b>
<b>8</b>	6,0	—	7,4	73,0	13,6
<b>9</b>	—	2,5	55,1	6,3	36,1
<b>10</b>	—	2,3	59,3	—	38,4

Através da análise química de duas diferentes zonas da microestrutura eutética – zonas **9** e **10**, é possível concluir que há uma variação da composição ao longo da espessura da mesma. Analisando a zona **9**, que se encontra mais perto da camada de reação com o cerâmico, é detetada a presença de Ti. O mesmo não acontece com a zona **10**, que corresponde à da zona periférica do revestimento. Contudo, surge uma semelhança entre as duas zonas. Em ambas deteta-se Au, em percentagens semelhantes. Isto significa que de facto, ocorre a difusão de Au através das camadas de Ag e Cu do revestimento, embora não suficiente para inibir a formação do eutético Ag-Cu.

### 4.3. Processamento por prensagem a quente

#### 4.3.1. Processamento efetuado a 850°C-20min-20MPa

Com base nos resultados obtidos nos estudos de reatividade, optou-se por efetuar o processamento a 850°C, com 20 minutos de estágio e 20 MPa de pressão de compactação. Na Figura 27 apresenta-se a microestrutura da interface entre Macor® e a matriz de ouro sinterizada. Na Figura 27.a) é possível observar três finas camadas de reação, que promovem a ligação entre o vidro-cerâmico e a matriz metálica.

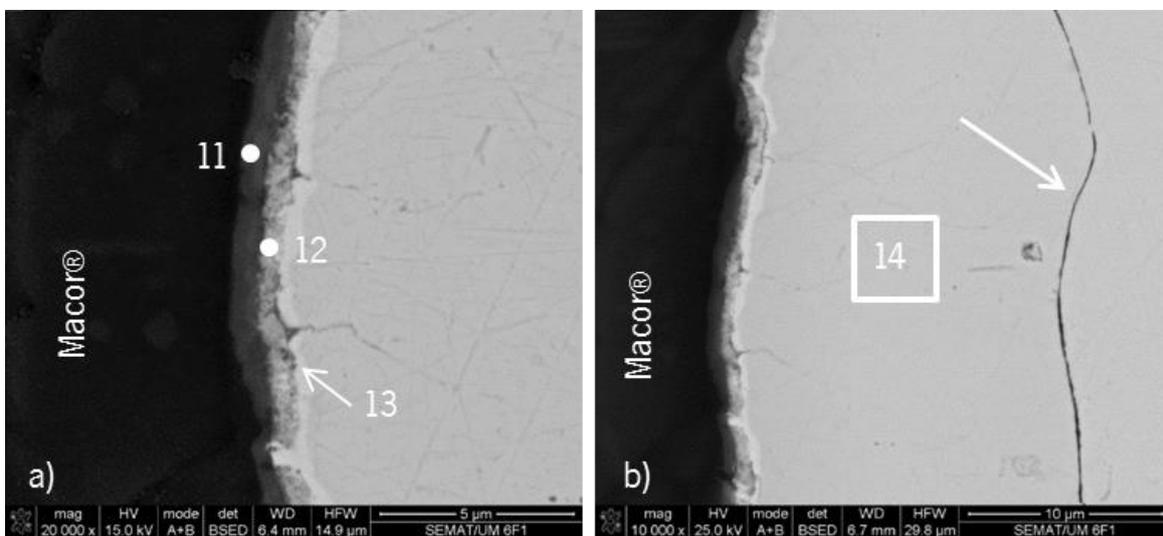


Figura 27 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada 850°C-20min-20MPa, evidenciando: a) três camadas de reação entre o ouro e o Macor®; b) linha que pode indicar falta de ligação entre os materiais do revestimento e partículas de ouro.

As camadas **11**, **12** e **13** têm uma espessura de cerca de 600, 500 e 400 nm, respetivamente. Devido a estas reduzidas espessuras, não é razoável aferir por EDS a composição química destas camadas. De facto, o volume de interação na análise de EDS tem uma componente lateral de cerca de 1 µm. Assim, na Figura 28, apresenta-se a título qualitativo, a informação fornecida pelos espectros de EDS destas camadas.

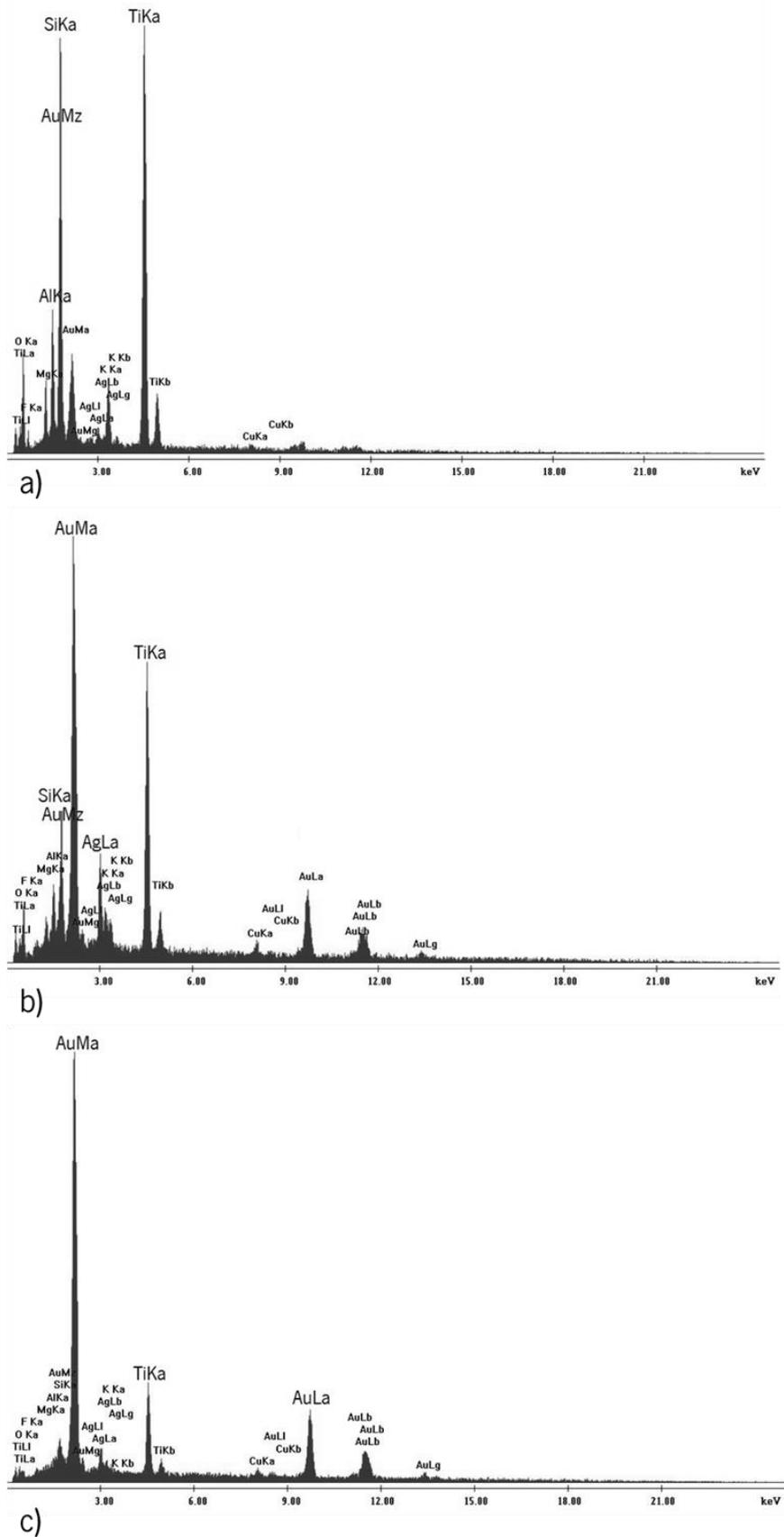


Figura 28 – Espetros de EDS das zonas indicadas na Figura 27: a) zona **11**; b) zona **12**; c) zona **13**.

Verifica-se que a camada **11** é composta essencialmente por Ti, Si e Au. Na camada **12** são identificados Ti, Au, Si e Al, enquanto Au e Ti são os principais elementos detetados na camada **13**, formada junto à matriz de Au. A zona **14** corresponde à matriz de ouro, sendo a sua composição química  $64,2\text{Au}21,9\text{Cu}14\text{Ag}$ .

Como pode ser observado na Figura 27.b), existe um defeito que se encontra a cerca de 20  $\mu\text{m}$  da zona de transição entre o vidro-cerâmico e o ouro, que corresponde, aproximadamente, à espessura total do revestimento da amostra de Macor<sup>®</sup>. Este defeito apresenta-se com um aspeto de uma linha, semi-contínua, onde ocorre falta de ligação. Dada a sua localização, este defeito indica que a ligação entre revestimento e partículas de Au não ocorreu de forma adequada.

Adicionalmente, uma vez que em certos pontos pode ver-se que o defeito não existe, havendo então ligação, o tempo de estágio pode não ter sido suficiente. Assim, optou-se por efetuar o processamento com um tempo de estágio de 60 minutos.

#### 4.3.2. Processamento efetuado a 850°C-60min-20MPa

A eliminação do defeito observado na maioria da interface pode ser conseguida através do aumento do tempo de sinterização e conseqüentemente, com um tempo mais prolongado para que ocorra a difusão. Por outro lado, também o aumento da pressão de compactação poderá contribuir para a eliminação do defeito, aumentando o contacto entre partículas, favorecendo o estabelecimento de ligação entre estas.

Contudo, o aumento do tempo de estágio de 20 para 60 minutos, não se revelou suficiente para eliminar a falta de ligação entre o revestimento e a matriz de ouro sinterizada (Figura 29).

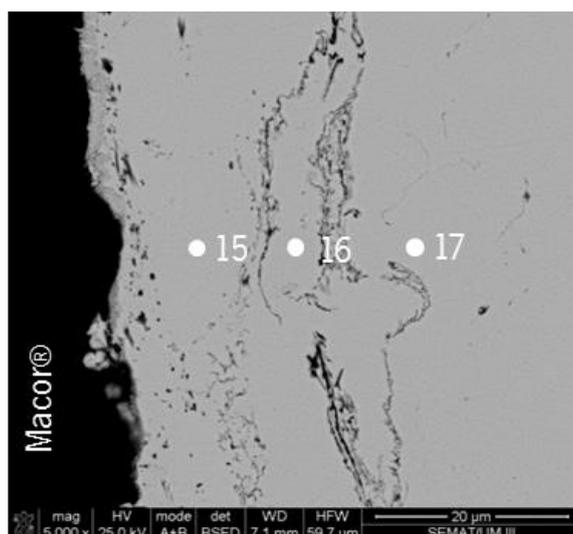


Figura 29 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada 850°C-60min-20MPa.

De facto, o defeito foi detetado ao longo de toda a interface. A análise química de ambos os lados do defeito foi efetuada, de forma tentar compreender a sua origem. Na Tabela 14 encontram-se listadas as composições químicas das diferentes zonas indicadas na Figura 29.

Tabela 14 – Composição química das diferentes zonas da amostra processada 850°C-60min-20MPa.

	<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>
<b>15</b>	60,3	17,0	22,7
<b>16</b>	60,4	18,7	20,9
<b>17</b>	59,4	17,3	23,4

Pela análise da Tabela 14 verifica-se que não existem variações significativas na composição química, entre as três zonas analisadas, passando a zona correspondente ao revestimento a apresentar uma composição semelhante à da matriz de Au. É desde já de referir que a composição química da interface não é influenciada pelo aumento da pressão de compactação. Como ficou demonstrado anteriormente nos estudos de reatividade, no decorrer do aquecimento até à temperatura de processamento, ocorre a formação de um líquido na zona correspondente ao revestimento. Tendo em consideração que após o processamento por prensagem a quente, não são detetados indícios de formação do líquido, é razoável considerar que após se ter formado, este foi consumido no decurso do restante ciclo de prensagem a quente.

A alteração da composição do líquido, mediante o seu enriquecimento em Au, pode levar a que este solidifique à temperatura de processamento. Consequentemente, a reação eutética

não ocorre, facto que não deixa qualquer indício de formação do líquido e explica os resultados obtidos no presente processamento.

Considerando as secções isotérmicas do diagrama de equilíbrio Ag-Au-Cu, a 850 e a 240°C, apresentadas na Figura 30, verifica-se que as composições correspondentes às zonas **15**, **16** e **17**, se situam nos domínios monofásicos (Ag,Au,Cu) e (Ag,Au), respetivamente. Uma vez que as secções isotérmicas são de diferentes autores, pensa-se que (Ag,Au,Cu) e (Ag,Au) podem ser a mesma fase mas com designações diferentes, ou duas fases diferentes com estrutura cristalina diferente. Contudo, a bibliografia não fornece informação suficiente sobre as estruturas cristalinas. É de referir, portanto, que se optou por considerar que a fase presente a 850°C, (Ag,Au,Cu), é a mesma que se encontra presente a 240°C, (Ag,Au).

O facto de a composição química das zonas analisadas se encontrarem no domínio monofásico (Ag,Au,Cu) sustenta a hipótese de ter ocorrido solidificação do líquido mediante o seu enriquecimento em Au proveniente das partículas de ouro de 19 quilates. De facto, os diagramas indicam a possibilidade de possibilidade de formação de uma solução sólida de Ag, Au e Cu, cuja composição (zonas **15** a **17**) lhe permite ser estável entre a temperatura de processamento (850°C) e a ambiente. Note-se que se está a considerar que as fases indicadas na secção isotérmica a 240°C são estáveis à temperatura ambiente, uma vez que esta é a secção disponível a mais baixa temperatura.

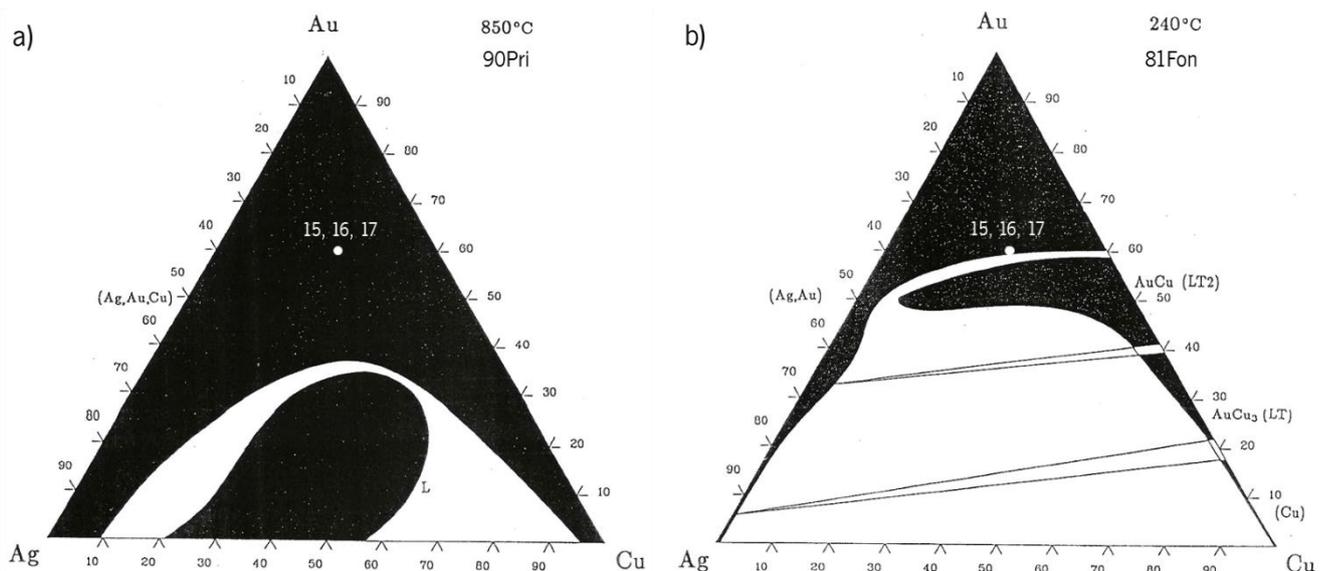


Figura 30 – Secções isotérmicas, do diagrama ternário Ag-Au-Cu, a: a) 850°C, b) 240°C. Adaptado de [96].

#### 4.3.3. Processamento efetuado a 850°C-60min-40MPa e 850°C-60min-60MPa

Uma vez que com o aumento do tempo de sinterização não permitiu a eliminação do defeito, novos parâmetros de processamento foram testados, sendo aumentada a pressão de compactação de 20 para 40 MPa.

Esta amostra revelou ainda a presença da falta de ligação, mas com uma morfologia ligeiramente diferente, apresentando múltiplos defeitos ao longo da interface, com comprimentos reduzidos, como pode ser observado na Figura 31.a). No total da amostra, o defeito é inferior a de todas as amostras processadas anteriormente.

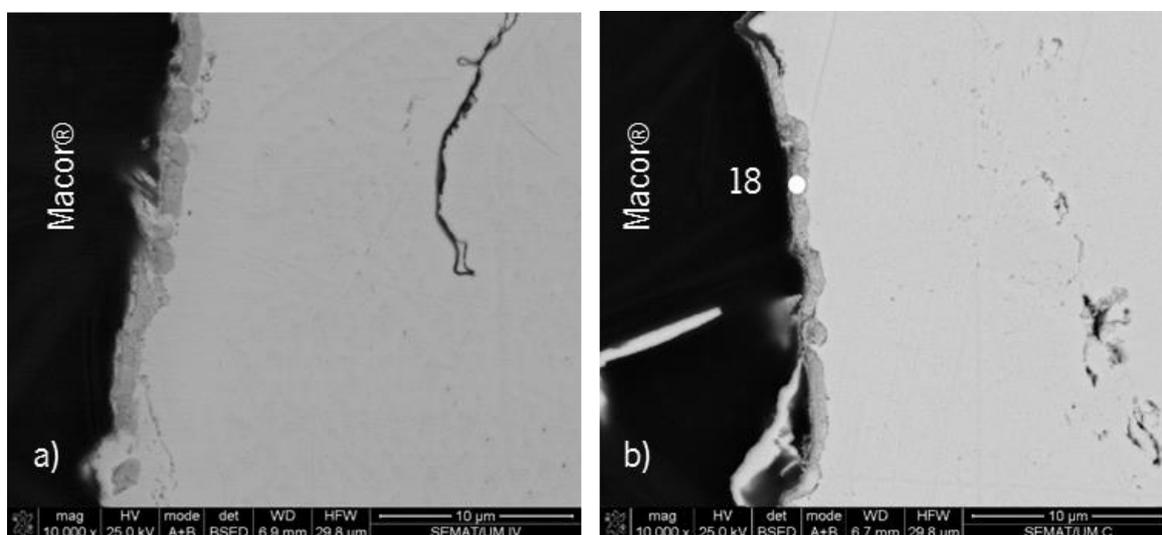


Figura 31 – Micrografia, obtida por MEV, da zona próxima do cerâmico, das amostras processadas: a) 850°C-60min-40MPa; b) 850°C-60min-60MPa.

Estes resultados apontam, mais uma vez, para uma pressão insuficiente no processamento e por isso, outro aumento de pressão foi testado. Elevando a pressão de compactação de 40 para 60 MPa, espera-se que haja a eliminação do defeito. Através de observação por MEV da amostra, verificou-se que só esporadicamente, a interface apresentava zonas que poderiam indicar a presença da linha que indicava a falta de ligação.

Na Figura 31.b) encontra-se representada a zona de transição entre cerâmico e metal. Pela análise do espectro de EDS, apresentado na Figura 32, verifica-se que a zona **18** é

essencialmente composta por Ti, Si, O e Al. A presença de Au pode eventualmente resultar do volume de interação com a matriz metálica.

Refira-se que a zona correspondente à camada de reação formada junto ao cerâmico apresenta-se, em regra, ligeiramente mais espessa nas amostras processadas com tempo de 60 minutos, comparativamente às processadas com 20 minutos, variando a espessura entre cerca de 1 e 2,5  $\mu\text{m}$ .

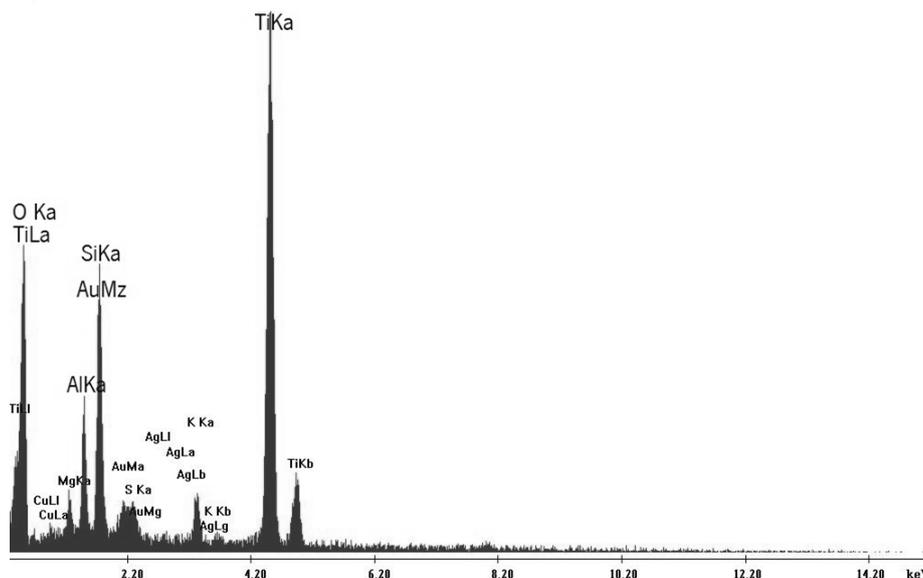


Figura 32 – Espectro de EDS da zona **18**.

Mediante estes resultados, pensa-se que o cerâmico acabará por ficar envolto por uma camada composta por (Ag,Au,Cu), com uma espessura próxima da do revestimento multicamada. Esta camada resultou da solidificação do líquido, promovida pelo seu enriquecimento em Au. Este fenómeno deverá ter ocorrido antes que a matriz de Au tenha sinterizado. Assim, em dado momento do processo de prensagem a quente, acima de 800°C, o cerâmico funcionalizado passará a comportar-se como uma enorme partícula revestida por uma camada de (Ag,Au,Cu), localizada no seio de pequenas partículas de ouro de 19 quilates. A sinterização ocorrerá pois, com maior dificuldade na interface entre a camada de (Ag,Au,Cu) e as restantes partículas, dando origem a uma linha descontínua de falta de ligação.

A utilização de uma liga de ouro com um menor tamanho de partículas poderá significar uma melhor sinterização, devido à melhoria na densificação. Esta poderá ser uma alternativa para a eliminação da linha de falta de ligação [81, 85].

#### 4.3.4. Processamento efetuado a 850°C-60min-60MPa sem funcionalização

De forma a determinar a influência que a funcionalização da superfície cerâmica tem na ligação química e na morfologia da interface, uma amostra foi processada sem qualquer tipo de revestimento. Assim, o Macor® foi diretamente colocado em contato com as partículas de ouro, sendo este conjunto processado por prensagem a quente a 850°C, durante 60 minutos, com uma pressão de compactação de 60 MPa.

Após o processamento verificou-se que as duas partes da amostra (cerâmica e partículas de ouro sinterizadas) se separaram ao serem retiradas do forno. Na Figura 33 apresenta-se uma imagem das duas partes da amostra montadas em resina.

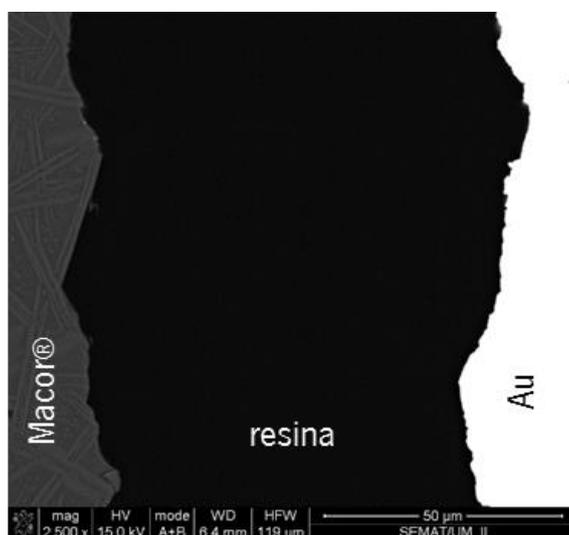


Figura 33 – Micrografia, obtida por MEV, da amostra processada 850°C-60min-60MPa sem funcionalização.

É possível verificar pela análise da Figura 33 que não há vestígios de produtos de reação, quer na superfície do cerâmico, quer na do metal. Isto é indicativo de que não ocorreu ligação química entre os dois materiais. No caso de ter ocorrido ligação, tal como acontece com jóias que incorporam materiais cerâmicos processados por métodos tradicionais, esta teria de ser por encravamento mecânico. Este tipo de ligação é favorecido pela rugosidade das superfícies dos materiais a ligar. Qualquer superfície não é totalmente plana, apresentando sempre asperidades. Estas asperidades são como picos e vales na superfície do material e é através delas que se estabelece o contato entre materiais. No processamento por prensagem a quente, os pós de ouro

sinterizam sobre as asperidades da superfície e por isso, é como se a superfície que se forma reproduza, como um negativo, a rugosidade da superfície do cerâmico.

Assim, pela análise da Figura 33, caso existisse, a ligação teria se ser por encravamento mecânico e não de índole química.

#### 4.4. Caracterização mecânica das ligações

As ligações foram caracterizadas mecanicamente mediante a realização de ensaios de resistência ao corte. Foram testadas duas condições de processamento: 850°C, 60 min de estágio e variando a pressão de compactação: 40 e 60 MPa. Estas condições foram escolhidas com base na caracterização microestrutural efetuada, pois são as que conduzem à formação de interfaces mais sãs. A resistência destas amostras foi comparada com a amostra sem funcionalização, que se mostrou mecanicamente pouco resistente, uma vez que se separou após processamento. Na Figura 34 encontram-se ilustrados os resultados dos ensaios de resistência ao corte referente às duas condições de processamento testadas, ao material cerâmico de base – Macor® e também à amostra processada sem funcionalização.

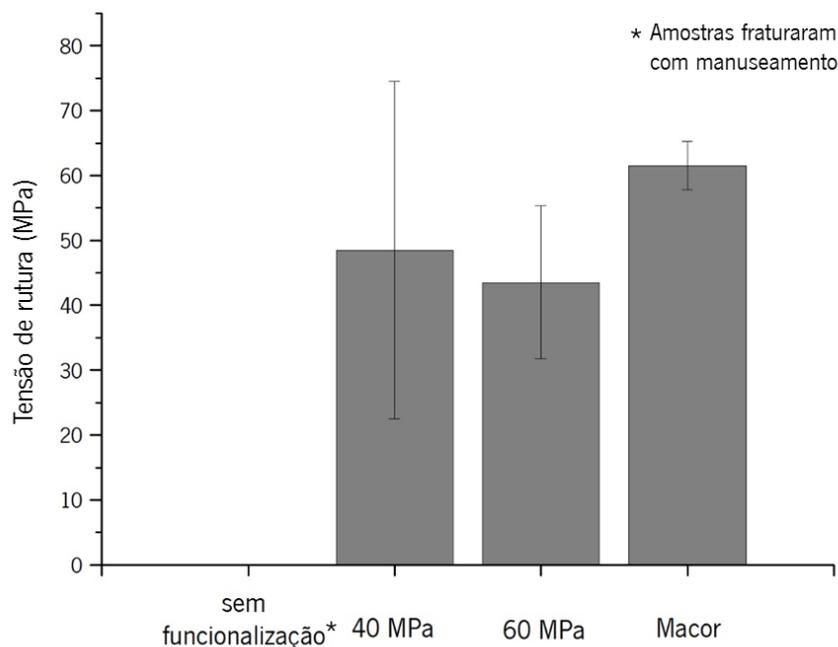


Figura 34 – Resistência ao corte das diferentes amostras testadas.

Nos ensaios realizados não foram testadas quaisquer amostras de ouro. Esta opção justifica-se mediante a forte condicionante que o elevado preço do Au constitui.

Com base na análise dos resultados apresentados verifica-se que a amostra processada com 40 MPa de pressão apresenta o valor médio de resistência ao corte mais elevado ( $48 \pm 26$  MPa). Não é um resultado espetável, uma vez que para uma menor pressão seria de esperar menor resistência mecânica, uma vez que estas amostras apresentam ainda zonas onde se observa claramente a linha de falta de ligação. Devido ao número reduzido de amostras para cada condição (4 amostras) e à elevada dispersão de resultados, que é característica dos ensaios mecânicos efetuados a ligações metal/cerâmico, principalmente na amostra de 40 MPa, não foi possível concluir-se definitivamente um valor final para estas amostras. Analisando os resultados obtidos verifica-se que a variação da pressão de compactação de 40 para 60 MPa, não influencia de forma significativa o comportamento ao corte das ligações obtidas. De facto, as ligações processadas com 60 MPa apresentam um valor de resistência ao corte médio ( $44 \pm 12$  MPa) muito próximo do das processadas com 40 MPa. É de referir que a resistência ao corte das ligações obtidas é cerca de 75% do vidro-cerâmico ( $62 \pm 4$  MPa).

Na Figura 35 apresenta-se uma macrografia representativa das superfícies de fratura características das ligações.



Figura 35 – Macrografia representativa das superfícies de fratura.

É possível observar em ambas as partes da amostra fraturada a presença de produtos de reação, indicada pelas zonas de cor preta. Na parte metálica da amostra são também identificados pedaços grosseiros de cerâmico. Este comportamento indicia que a fratura ocorre parcialmente pela interface e parcialmente pelo vidro-cerâmico.

Para além da macrografia, a presença de produtos de reação que asseguram uma ligação de índole química entre ouro e Macor® é confirmada por MEV. Na Figura 36 apresenta-se a imagem da superfície de fratura do lado do cerâmico, onde é possível observar-se três zonas distintas.

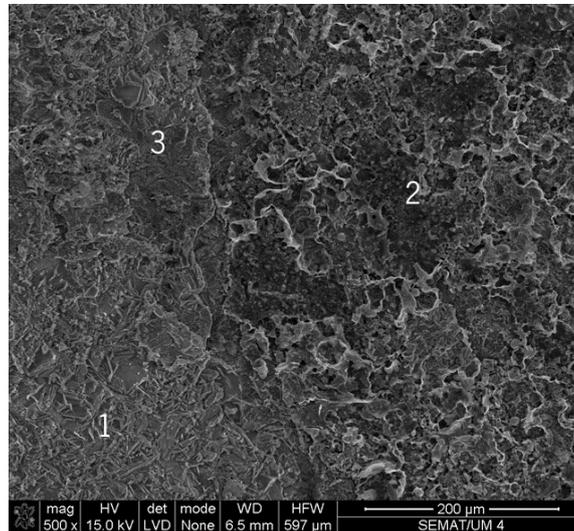


Figura 36 – Micrografia MEV da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra.

Ainda analisando a superfície de fratura da parte cerâmica da amostra foi possível identificar uma zona exclusivamente cerâmica, identificada como zona **1** na Figura 36. Esta zona apresenta a composição química do vidro-cerâmico, como apresentado no espectro da Figura 37.

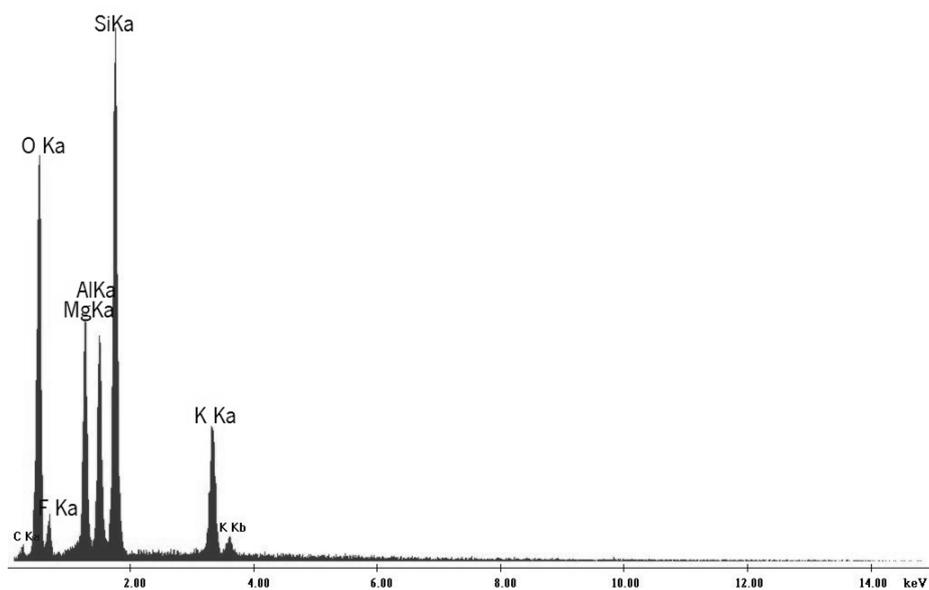


Figura 37 – Espectro de EDS da zona **1** da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra.

Uma análise química global da zona **2**, através do espectro apresentado na Figura 38, indica que esta é uma zona que apresenta uma mistura de Ti, Au e elementos do vidro-cerâmico.

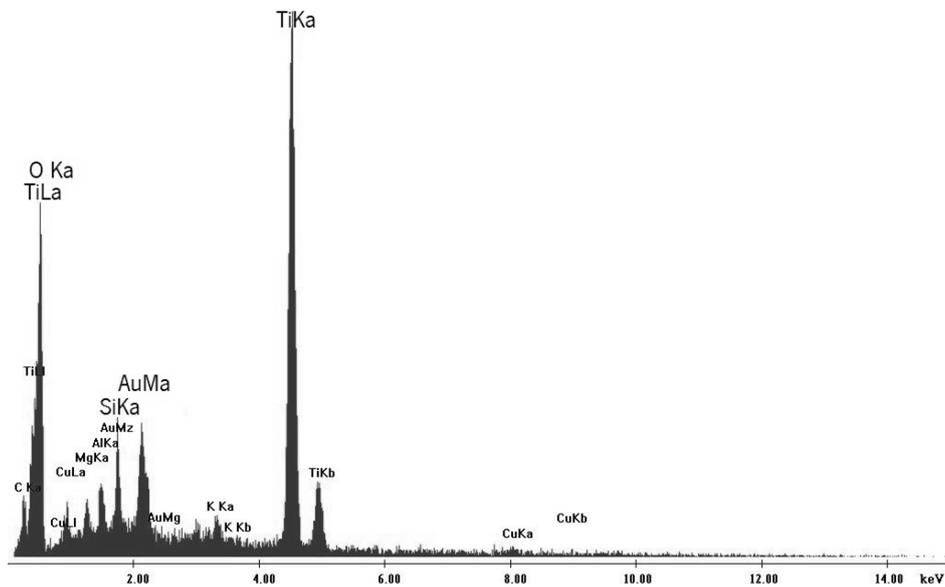


Figura 38 – Espectro de EDS da zona **2** da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra.

São visíveis diferentes estruturas nesta zona – Figura 39.a), indicando mais do que um único produto de reação. Estudando mais a fundo estas diferentes microestruturas existentes, foi possível distinguir três diferentes constituintes, representados na Figura 39.b). Na Figura 40 podem ser observados os espectros das zonas indicadas na Figura 39.b).

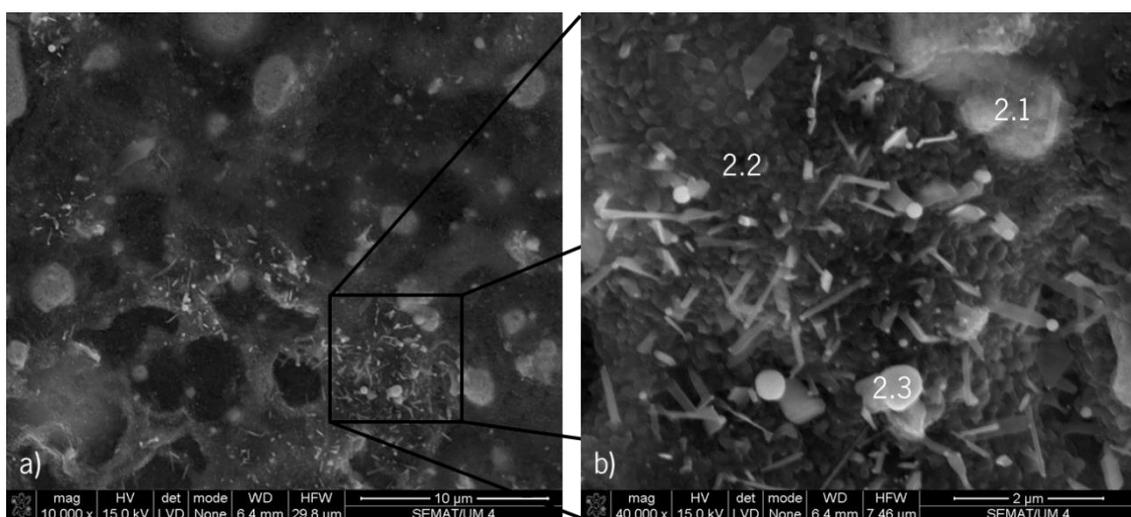


Figura 39 – Micrografia MEV ampliada da zona **2**, da superfície do cerâmico.

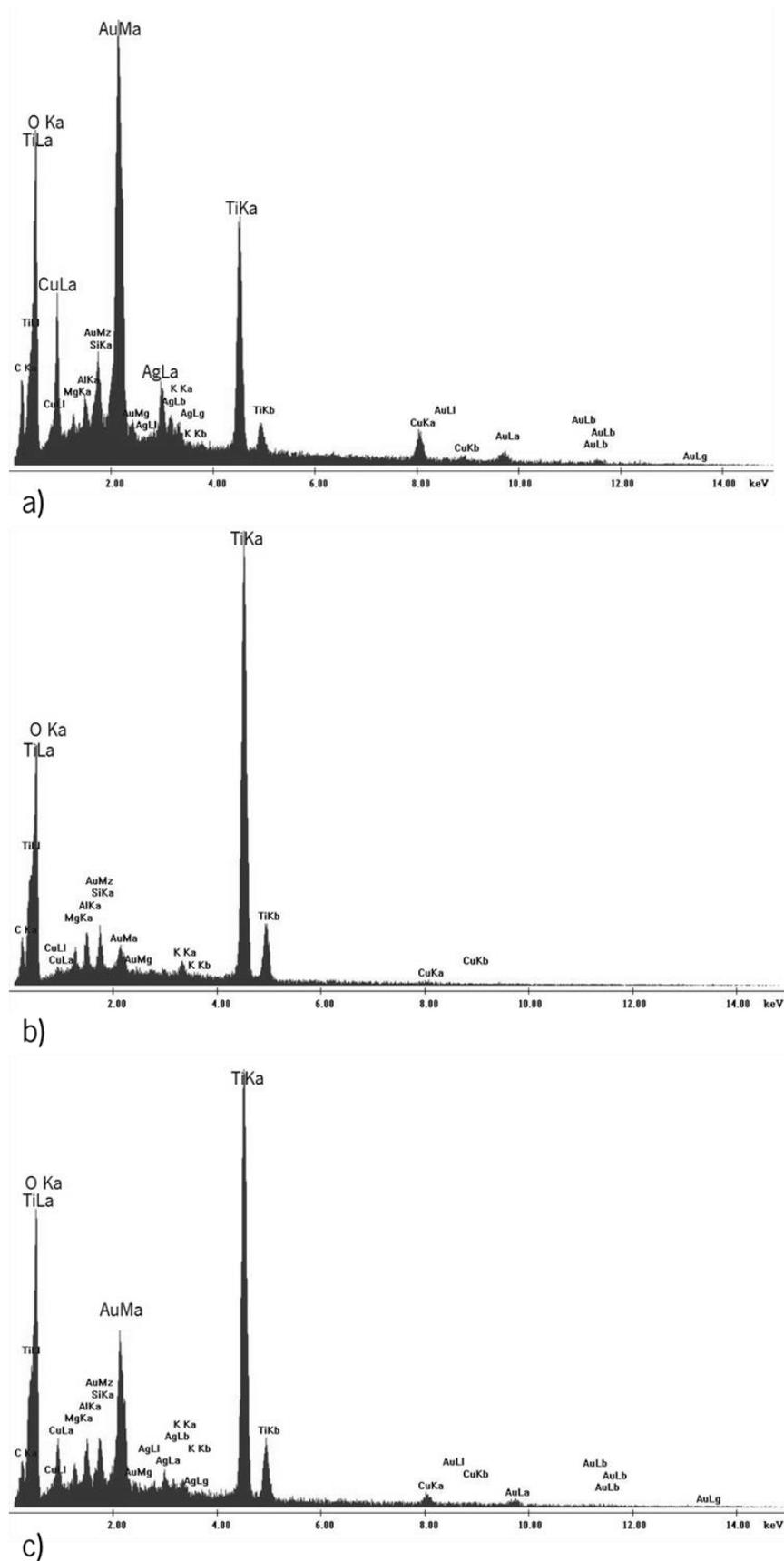


Figura 40 – Espectros de EDS das zonas indicadas na Figura 39: a) zona **2.1**; b) zona **2.2**; c) zona **2.3**.

Analisando quimicamente a zona **2.1**, verifica-se que é constituída maioritariamente por Au, Ag, Cu, Ti e O. A presença de Ag e Cu deve-se à composição química do ouro de base, bem como aos revestimentos de Ag e Cu efetuados por eletrodeposição. Uma vez que nesta camada é detetado Ti e O, é admissível considerar que esta possa ser constituída por um óxido(s) de titânio, entre outros produtos. A zona **2.2** aparenta ser constituída quase exclusivamente por Ti e O, pelo que também poderá ser constituída por óxido(s) de titânio. A zona assinalada como **2.3** apresenta uma composição química intermédia entre a zona **2.1** e **2.2**.

As composições químicas destas zonas permitem propor uma possível sequência de produtos de reação. A zona **2.2** deverá corresponder aos produtos de reação formados mais próximo do vidro-cerâmico, uma vez que, comparativamente às restantes, apresenta um “teor” mais elevado em Ti e O. O espetro da zona **2.3** é “intermédio” ao das zonas **2.1** e **2.2**., pelo que esta zona poderá consistir numa mistura de produtos de reação formados nas zonas adjacentes. A zona **2.1** pode ser constituída por óxido(s) de titânio ou compostos Au-Ti.

A zona identificada como **3**, na Figura 36, caracteriza-se por apresentar simultaneamente produtos de reação e partículas de vidro-cerâmico. Na Figura 41 pode ser observado o espetro de EDS da referida zona.

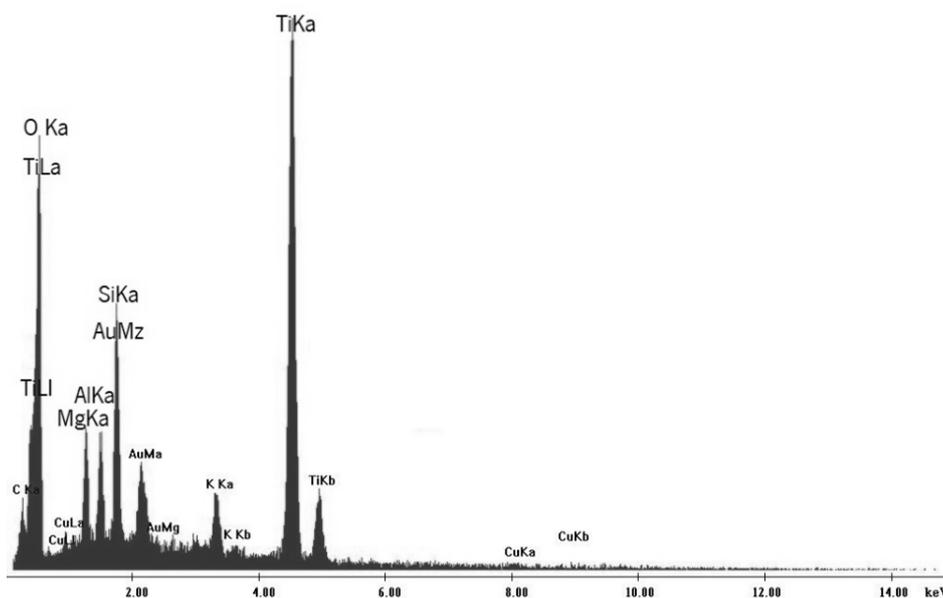


Figura 41 – Espetro de EDS da zona **3** da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra.

Com base na análise química, esta zona é rica em Ti, apresentando elementos característicos do vidro-cerâmico, como se pode observar respetivo espetro, apresentado na Figura 41. Devido à elevada presença de O, comparada com os restantes elementos presentes, possivelmente os produtos de reação são óxidos.

A Figura 42.a) e b) são ampliações da zona **3**. É possível distinguir planos de clivagem nas zonas de cerâmico, o que indica o comportamento frágil característico de um material cerâmico. O mesmo não acontece com o material que se encontra em redor do cerâmico, o que indica que este se trata de produtos de reação.

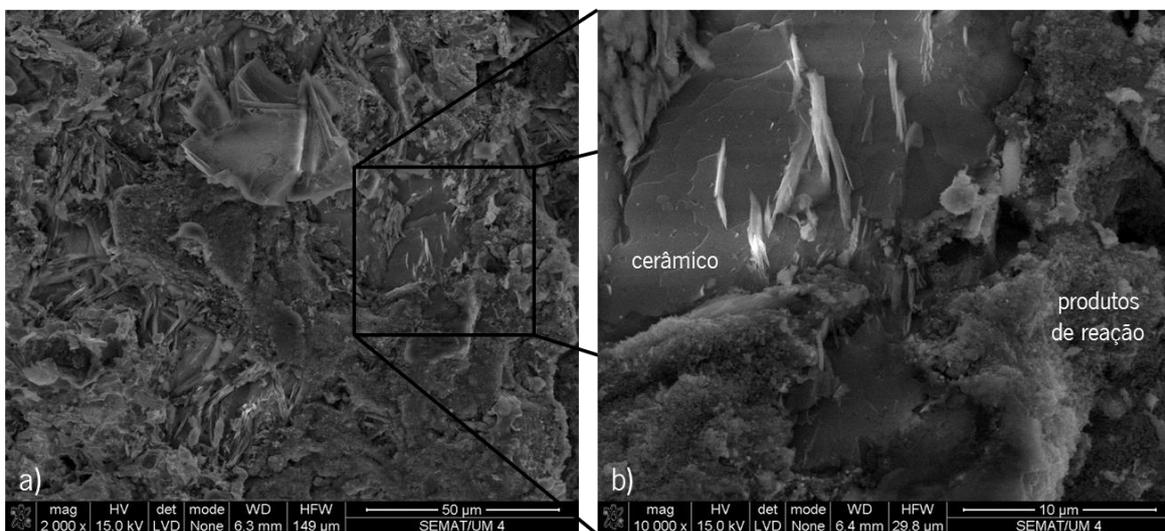


Figura 42 – a) Micrografia MEV ampliada da zona **3**, da superfície de fratura da parte cerâmica da amostra; b) distinção entre vidro-cerâmico e produtos de reação.

Concluída a análise à superfície de fratura da parte cerâmica da amostra, é necessário complementá-la com a análise da parte metálica. Recordando a macrografia da Figura 35, é de esperar que a análise mostre uma zona com a presença de produtos de reação e outra totalmente cerâmica, como se pode observar na Figura 43. Na Figura 44 podem ser observados os espetros de EDS das zonas indicadas na Figura 43.



A análise química da zona **1** indica que esta é uma zona constituída maioritariamente por Si, O e Ti, apresentando ainda Au e outros elementos do vidro-cerâmico. Assim, esta zona indica ser representativa de um produto de reação. Como esperado, a zona **2** é unicamente cerâmica, correspondendo ao material cerâmico que se destacou da metade cerâmica da amostra.

Para além da análise às superfícies de fratura por MEV, análises através de DRX foram realizadas nas superfícies dos materiais de base e superfícies de fratura de forma a identificar as fases presentes nas interfaces.

Na Figura 45 encontra-se o difratograma do vidro-cerâmico, sendo possível identificar o composto base como  $\text{KMg}_{2,75}\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{10}\text{F}_2$  e os seus respetivos picos de difração.

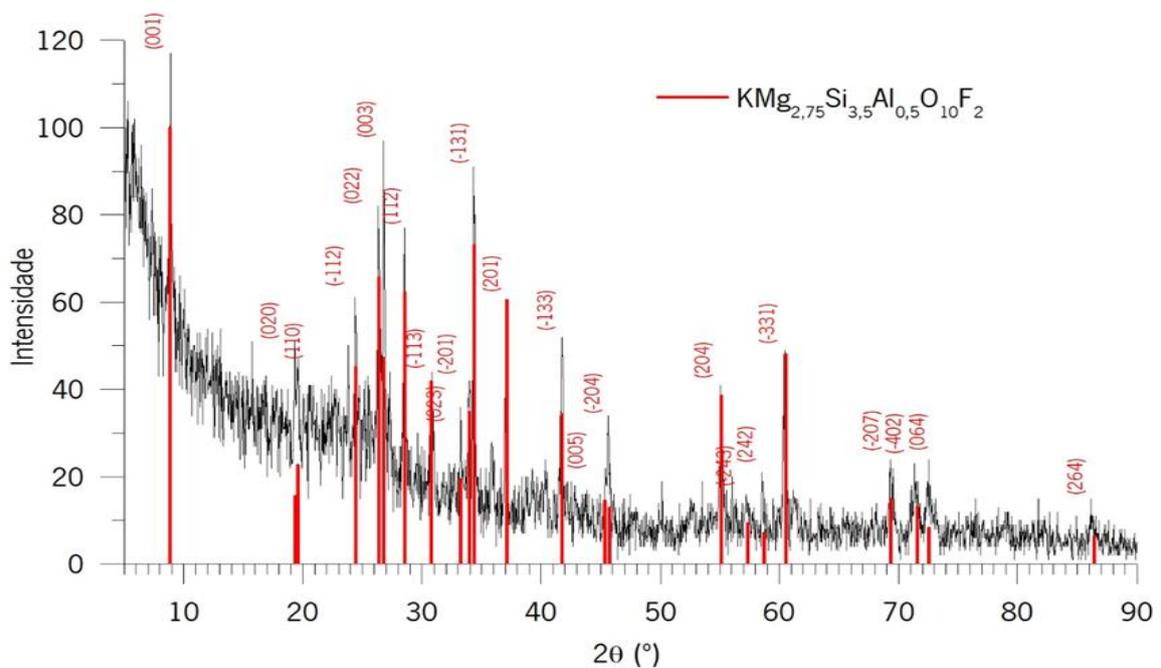


Figura 45 – Difratograma do vidro-cerâmico Macor®.

Relativamente à análise de DRX da superfície metálica, apresenta-se o respetivo difratograma na Figura 46.

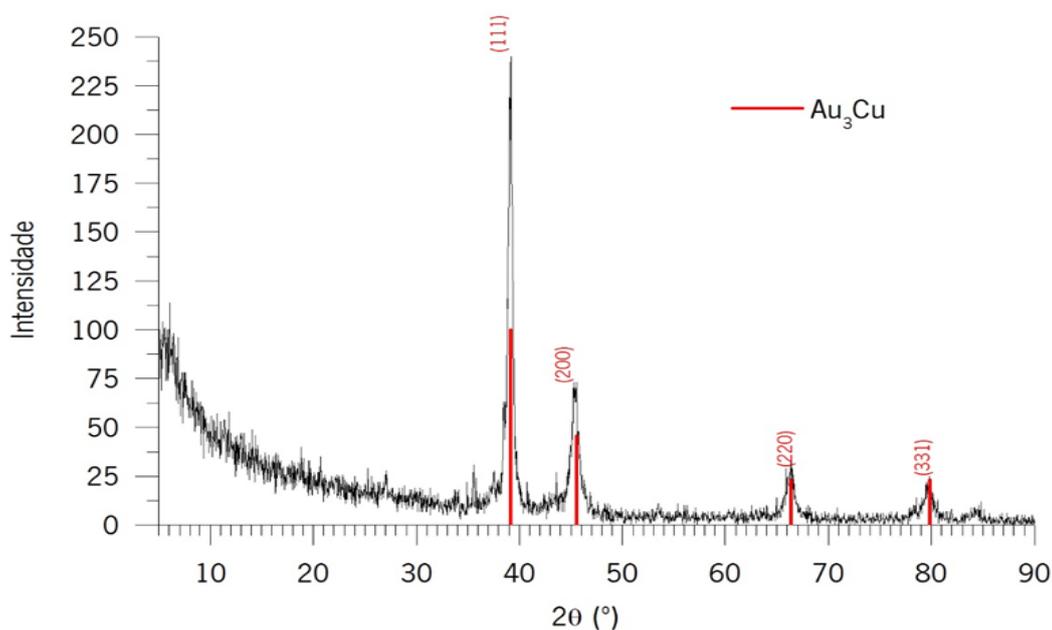


Figura 46 – Difratoograma das partículas de ouro utilizadas.

Através do *software* EVA, o resultado obtido para os picos mais intensos deste material corresponde ao composto  $Au_3Cu$ . Contudo, quando analisada as secções isotérmicas à temperatura de processamento e à temperatura mais próxima da temperatura ambiente do diagrama ternário Ag-Au-Cu, percebe-se que este composto não é estável – Figura 30. Com a composição química da liga de ouro utilizada (64,2Au21,8Cu14Ag), a fase mais estável desde 850°C à temperatura ambiente é (Ag,Au,Cu). Esta fase, contudo, não se encontra na base de dados do *software*.

Esta incongruência pode justificar-se através da dopagem do ouro [97]. O ouro incorpora Ag e Cu na sua estrutura cristalina, formando uma solução sólida. Tendo em conta as características dos três elementos que constituem o ouro utilizado, listadas na Tabela 15, a solução sólida obtida é substitucional e não intersticial.

Tabela 15 – Estrutura cristalina e raios atômicos dos elementos constituintes do ouro de 19 quilates [98].

	<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>
<b>Estrutura cristalina</b>	CFC		
<b>Raio atômico (Å)</b>	1,46	1,44	1,28

Os átomos de Ag e Cu entram na estrutura cristalina do ouro e alteram-na. Esta alteração pode justificar o desvio dos picos no difratograma, para valores de ângulo de difração maiores e a identificação de um composto que não é o correto.

Por outro lado, M. Tsuji et al. [99] produziu nanopartículas de Ag, Au e Cu e através de DRX, identificou a fase presente como (Ag,Au,Cu). Este resultado está em concordância com as secções isotérmicas do diagrama Ag-Au-Cu, sendo por isso razoável considerar que, no presente estudo, a fase presente é (Ag,Au,Cu).

Quando confrontados os difratogramas do vidro-cerâmico e superfície de fratura do lado do cerâmico, verifica-se que não há picos adicionais que se destaquem. Ou seja, todos os picos identificados como estrutura de base do vidro-cerâmico –  $\text{KMg}_{2,75}\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{10}\text{F}_2$ , são os mesmos identificados na superfície de fratura do lado do cerâmico, como pode ser observado na Figura 47.a).

Na Figura 47.b) pode visualizar-se o difratograma do ouro de base e compará-lo com o difratograma da superfície de fratura do lado da matriz de ouro. Neste caso, verifica-se o aparecimento de picos que não correspondem aos do material de base. Estes picos foram identificados como a estrutura do vidro-cerâmico.

Recorrendo à Figura 35, onde se pode observar a superfície de fratura do lado da matriz de ouro, é visível que cerca de metade da sua área é constituída por Macor® que permaneceu ligado à matriz, após o ensaio de resistência ao corte. Assim se justifica a presença e identificação da estrutura  $\text{KMg}_{2,75}\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{10}\text{F}_2$  no difratograma da superfície metálica.

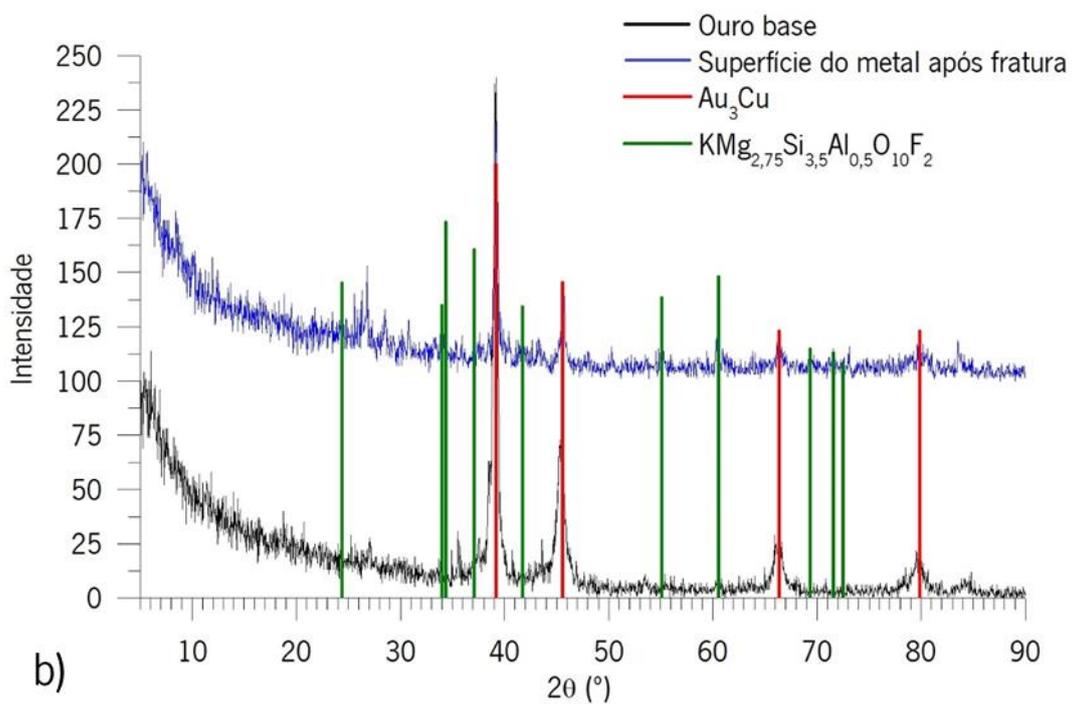
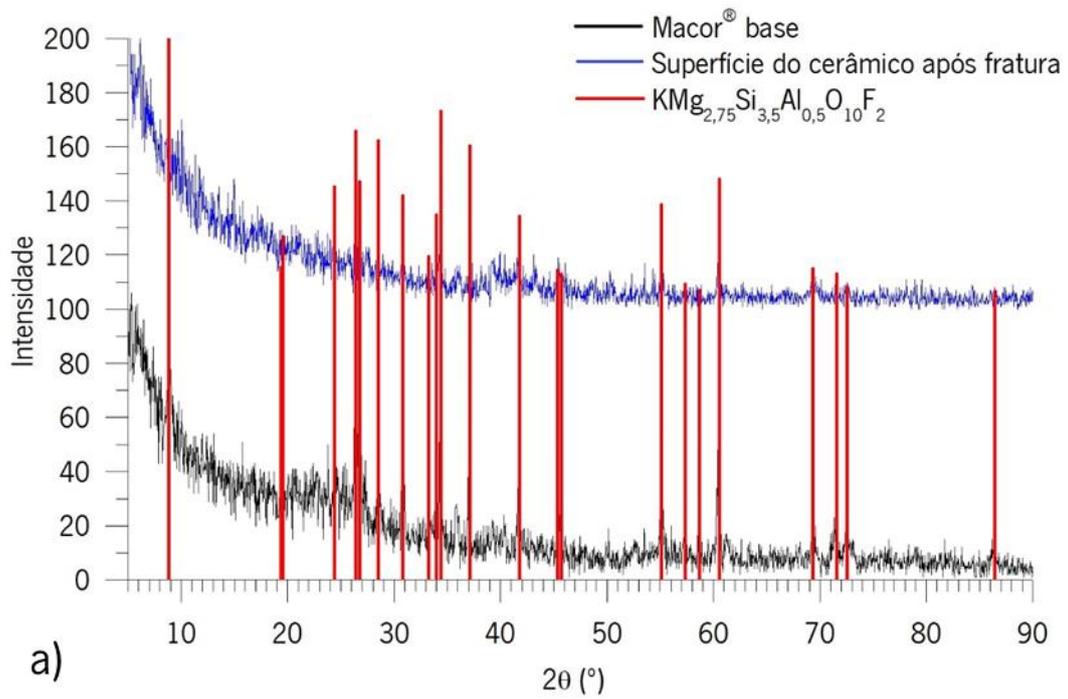


Figura 47 – Difractogramas de: a) Macor<sup>®</sup> e superfície do cerâmico após fratura; b) ouro e superfície metálica após fratura.

Em ambos os casos analisados através de DRX, não há identificação de compostos que correspondam a produtos de reação. Contudo, a presença destes é comprovada, não só pela macrografia das superfícies de fratura como pela análise MEV das superfícies de fratura. Devido à espessura reduzida dos produtos de reação é razoável admitir que estes não sejam suscetíveis de serem detetados pela técnica de DRX.

Estes produtos podem ser observados através da análise MEV efetuada à secção transversal das superfícies de fratura. Na Figura 48 observa-se uma fina camada de produtos de reação que permaneceram na superfície do cerâmico após o ensaio de resistência ao corte.

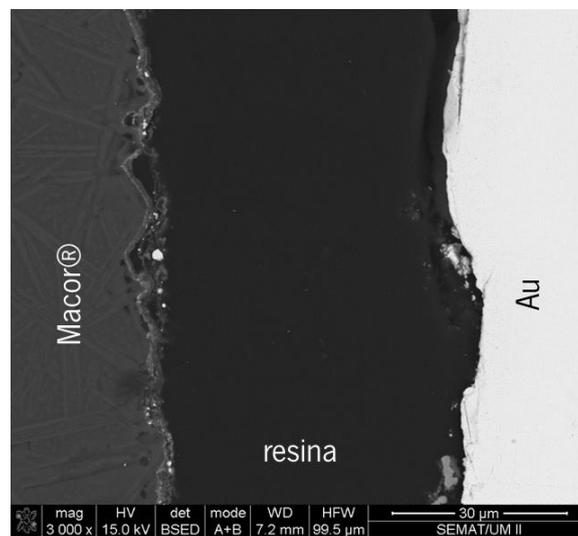


Figura 48 – Interface entre superfícies cerâmica e metálica, montadas em resina.

Assim, foi necessário caracterizar estes produtos de reação, iniciando pela superfície do cerâmico –Figura 49. Através desta avaliação observa-se uma camada de reação contínua ao longo da superfície do cerâmico. Esta apresenta uma espessura de cerca de 2 µm. Uma vez que estes produtos se encontram junto ao cerâmico, é de esperar que apresentem um elevado teor em Ti.

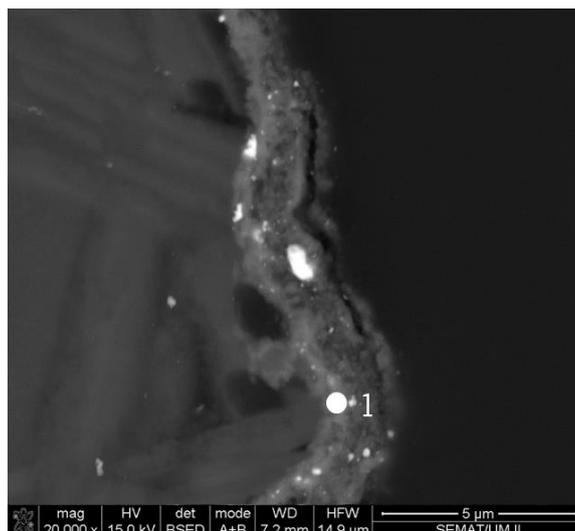


Figura 49 – Micrografia MEV dos produtos de reação na superfície do cerâmico.

Na Tabela 16 encontra-se listada a composição química da camada de reação, junto à superfície do cerâmico.

Tabela 16 – Composição química da zona **1**.

	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>
<b>1</b>	58,9	6,3	4,2	9,5	2,9	18,1

Mediante a análise da composição química, verifica-se que se trata de uma camada rica em Ti e O, para além de conter elementos característicos do vidro-cerâmico, como o Si, que podem ser resultantes do volume interação da análise de EDS. É possível comparar a composição química deste produto de reação com a do vidro-cerâmico, de forma a melhor compreender a presença de elementos como oxigénio.

O vidro-cerâmico apresenta uma composição de 48,4O22,3Si9,3Al8,7Mg6,4F5K, o que significa que o produto de reação contém um maior teor em oxigénio que o cerâmico. Isto pode indicar que esta camada possa ser eventualmente formada por óxidos. Uma vez que apresenta simultaneamente um teor de Ti de 18,1% e dada a elevada afinidade entre Ti e O, é razoável considerar que esta camada poderá conter óxidos de titânio.

Na Figura 50 pode observar-se os produtos de reação presentes na superfície de fratura do lado do ouro. Apresentando uma espessura média de 2 µm, a composição química desta camada de reação pode ser observada na Tabela 17.

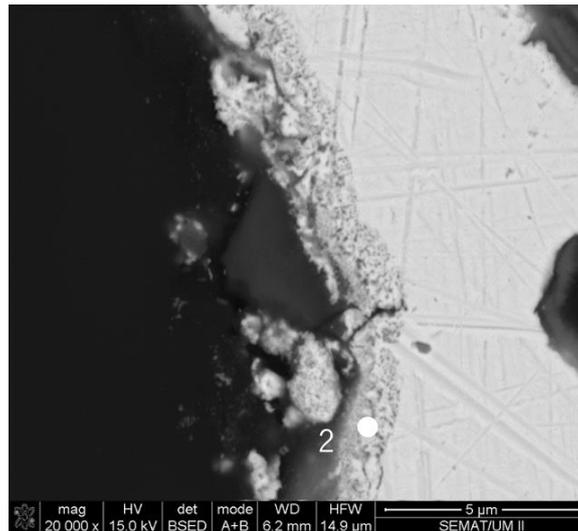


Figura 50 – Micrografia MEV dos produtos de reação na superfície do metal.

Tabela 17 – Composição química da zona **2**.

	<b>O</b>	<b>Ag</b>	<b>Ti</b>	<b>Cu</b>	<b>Au</b>
<b>2</b>	29,3	8,3	20,3	12,2	29,9

O elevado teor em Au pode resultar do volume de interação na análise de zonas correspondentes à matriz metálica sinterizada. A presença de Ti e principalmente de O, pode indicar a formação de produtos de reação.

O oxigênio encontra-se presente em ambas as zonas de reação – **1** e **2**, das superfícies de fratura do cerâmico e do metal, respetivamente (ver Figura 49 e Figura 50). A presença de O na zona **2**, na superfície metálica, indica que este elemento provavelmente deve estar essencialmente sobre a forma de óxido combinado com Ti, uma vez que não são detetados outros elementos do vidro-cerâmico. É possível afirmar, com base nas duas análises, que os produtos de reação são óxidos de Ti. Os óxidos de Ti podem apresentar um cariz intermédio entre metal e cerâmico, promovendo a formação de uma ligação de índole química [25, 40, 43].

Através da análise da secção transversal das superfícies de fratura foi possível compreender o modo de fratura das ligações. Tal como referido anteriormente, a fratura ocorre parcialmente pelos produtos de reação e parcialmente pelo vidro-cerâmico. Isto torna-se evidente quando analisada a zona correspondente à interface entre a matriz metálica e o cerâmico que permaneceu após caracterização mecânica. Na Figura 51.a) e b) é possível observar a camada de reação, em duas zonas diferentes da interface. Estas zonas correspondem às zonas em que a fratura ocorreu pelo cerâmico.

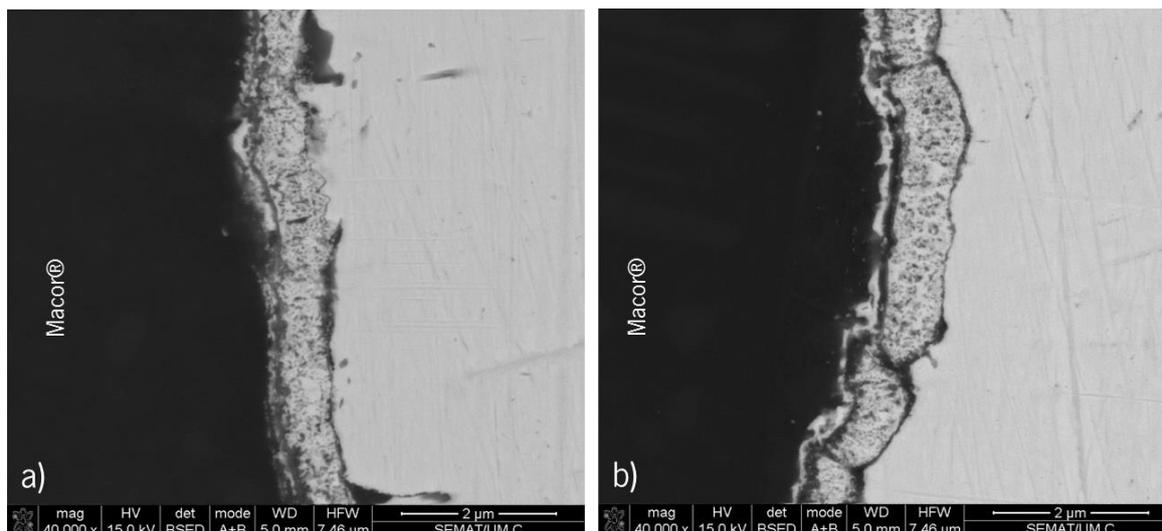


Figura 51 – Camada de reação, apresentando fissura: a) junto às partículas de ouro sinterizadas; b) em ambos os lados da camada.

Na Figura 51.a) é possível observar que a camada de reação apresenta uma espécie de fissura, do lado das partículas de ouro. Contudo esta fissura não é contínua, podendo observar-se partes em que esta não está presente. Analisando outra zona da camada de reação, observa-se que a morfologia é relativamente diferente (Figura 51.b)). Para além de uma fissura entre o produto de reação e as partículas de ouro sinterizadas, é possível observar-se uma fissura do lado do cerâmico. A presença destas duas fissuras, uma de cada lado da camada de reação pode indicar que à medida que o esforço mecânico é aplicado na interface, fissuras formam-se entre a camada de reação e os materiais de base.

Na Figura 52 observa-se uma zona adjacente às analisadas na Figura 51. Esta zona corresponde à superfície de fratura do lado do metal, onde se observa pedaços de cerâmico que permaneceram ligados após ensaios de resistência ao corte. A presença do cerâmico pode indicar que a fratura deixa de ocorrer nos produtos de reação e passa a ocorrer pelo vidro-cerâmico.

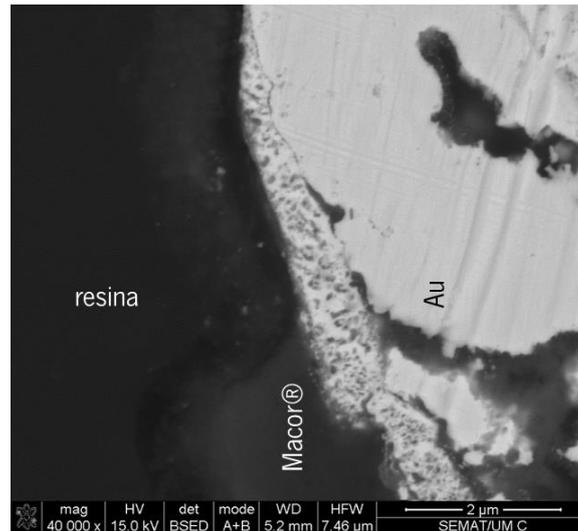


Figura 52 – Secção transversal da superfície de fratura do metal, com presença de vidro-cerâmico.

É possível também observar que a camada de reação sofre uma diminuição da sua espessura, à medida que esta se afasta da zona com cerâmico. Este facto pode ser indicativo que, quando a fratura ocorre pelos produtos de reação, alguns destes permanecem na superfície do cerâmico. Assim, analisando a superfície do cerâmico, tal como anteriormente, há a deteção de produtos de reação, como se pode observar na Figura 53.a) onde é possível distinguir uma zona em que não há a presença de produtos e outra em que estes são visíveis.

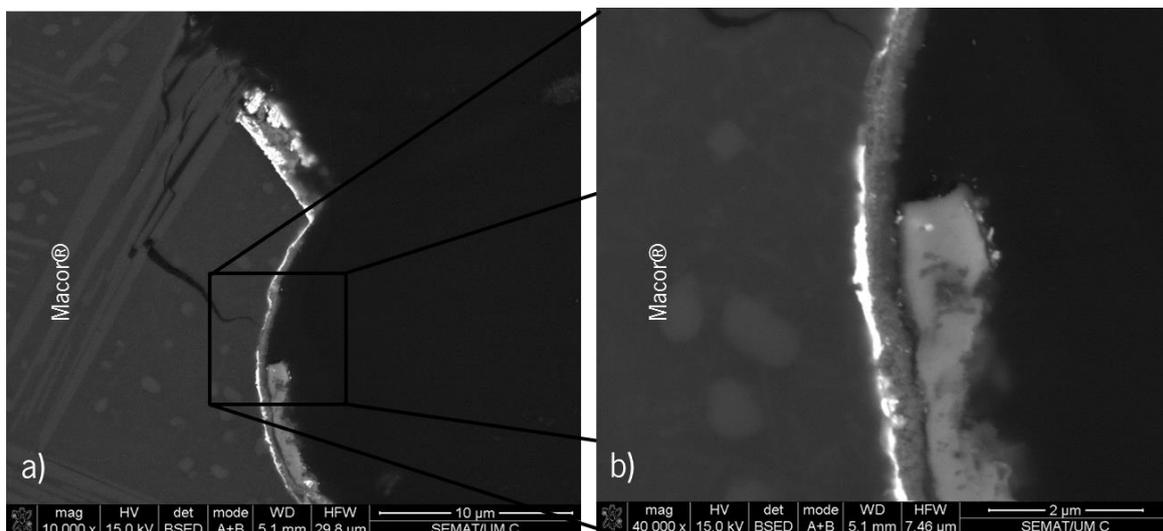


Figura 53 – Secção transversal da superfície de fratura do cerâmico com: a) presença de produtos de reação; b) diferentes espessuras dos produtos de reação.

Contudo os produtos de reação não se apresentam de forma uniforme ao longo da superfície de fratura do cerâmico, variando significativamente a sua espessura, como se pode verificar na Figura 53.b). Esta variação é concordante com a presença de fissuras na camada de reação na interface (Figura 51). A zona em que os produtos de reação se tornam mais espessos deverá indicar que a fratura ocorreu pela fissura que a camada de reação apresenta, do lado das partículas de ouro (Figura 51.a)). Da mesma forma, a presença de produtos de reação com uma reduzida espessura poderá indicar que, nos ensaios de resistência ao corte, a fratura terá ocorrido pela fissura presente na camada de reação, do lado do vidro-cerâmico (Figura 51.b)).

## 5. Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo permitem retirar as seguintes conclusões:

- O processo de funcionalização desenvolvido neste trabalho permitiu obter ligações entre o vidro-cerâmico maquinável Macor® e uma matriz de ouro, após o processamento conjunto, por prensagem a quente, de partículas de ouro de 19 quilates e de partículas de Macor® funcionalizado;
- O processo de funcionalização do vidro-cerâmico consiste na deposição de um revestimento, constituído por uma sequência de 3 camadas (Ti/Ag/Cu), sendo a de Ti (2 µm) depositada por PVD e as de Ag (13 µm) e Cu (7 µm) por eletrodeposição;
- No decurso do ciclo de prensagem a quente, ocorre no revestimento a formação de um líquido, com uma composição próxima da do eutético Ag-Cu, que parece permitir que a sequência de camadas depositadas acabe por funcionar como uma liga de brasagem ativa;
- A ligação Macor®/matriz de ouro sinterizada é estabelecida pela formação de duas camadas de reação. Junto ao vidro-cerâmico forma-se uma camada rica em Ti, O e Au. Esta camada, para ligações processadas com 20 minutos de estágio, apresenta uma espessura total inferior a 1 µm, e morfologia do tipo multicamada, consistindo em três subcamadas. Aumentando o tempo de estágio para 60 minutos, verifica-se um ligeiro aumento da espessura desta camada, deixando de se observar a morfologia multicamada. A segunda camada de reação deverá consistir numa solução sólida (Ag,Au,Cu);
- O processamento por prensagem a quente, efetuado a 850°C, com um tempo de estágio de 60 minutos e uma pressão de 60 MPa, produz a formação de interfaces praticamente livres de defeitos, que apresentam uma resistência ao corte de  $48 \pm 26$  MPa que corresponde a cerca de 75% da resistência ao corte do vidro-cerâmico;
- O aumento da pressão de compactação de 40 para 60 MPa, à temperatura de processamento de 850°C e com um tempo de estágio de 60 minutos, apesar de resultar na produção de interfaces aparentemente sãs, não aumenta a resistência ao corte ( $44 \pm 12$  MPa) das ligações;

- A fratura das ligações ocorre, para todas as condições de processamento testadas, parcialmente pela interface, através da camada de reação formada junto ao Macor®, rica em Ti e O, e parcialmente pelo vidro-cerâmico;
- O processo de funcionalização de cerâmicos através do seu revestimento com Ti/Ag/Cu parece ser adequado para a produção de jóias à base de ouro que incorporem partículas cerâmicas, mediante o processamento por prensagem a quente. A funcionalização promove uma ligação de índole química entre metal e cerâmico.

## 6. Propostas para Trabalhos Futuros

Uma vez que os ensaios de resistência ao corte apresentaram um elevado desvio-padrão, seria necessário efetuar novas caracterizações mecânicas. Só assim é possível afirmar a veracidade do valor determinado.

Numa etapa posterior do estudo desenvolvido seria importante estudar fatores como o tamanho de partículas de ouro utilizadas na sinterização. Para além de influenciar a densificação das peças, poderá influenciar o contacto e conseqüente ligação entre partículas de ouro e cerâmico funcionalizado.

As interfaces metal/cerâmico funcionalizado poderiam ser caracterizadas microestruturalmente através de análise de padrões de difração de elétrons retrodifundidos (EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*) e Microscopia eletrónica de transmissão (TEM – *Transmission electron microscopy*). Uma vez que com a técnica de DRX não foi possível a deteção de produtos de reação, as técnicas de EBSD e TEM apresentam-se como uma alternativa.

Este trabalho possibilita a aplicação e adaptação do processo de funcionalização a outros sistemas de materiais, como por exemplo a ligação de ligas de ouro a nitretos e carbonetos. Para além da utilização destes materiais no setor da joalheria devido às suas cores contrastantes com o ouro, esta técnica pode ser aplicada noutros setores. O processamento das ligações necessita de uma maior otimização, de forma a assegurar a reprodutibilidade do mesmo. Só assim será possível a utilização desta técnica em meios industriais.

De forma a realmente aplicar a funcionalização de cerâmicos em joalheria, seria de extrema importância passar da fase de amostras para a produção de uma jóia.



## 7. Referências Bibliográficas

- [1] B. Henriques, P. Pinto, J. Souza, J. C. Teixeira, D. Soares, and F. S. Silva, "On the hot pressing of coloured high-gold alloys powder compacts applied to the manufacturing of innovative jewellery items," *Gold Bull.*, vol. 46, no. 2, pp. 117–125, Apr. 2013.
- [2] C. Cretu and E. Van Der Lingen, "Coloured Gold Alloys," *Gold Bull.*, vol. 32, no. 4, pp. 115–126, 1999.
- [3] C. Louis and O. Pluchery, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. London: Imperial College Press, 2012.
- [4] "Gold and Silver Prices - 100 Year Historical Chart." [Online]. Available: <http://www.macrotrends.net/1333/gold-and-silver-prices-100-year-historical-chart>. [Accessed: 11-Apr-2014].
- [5] "Jóias de ouro... o Quilate." [Online]. Available: <http://www.fazfacil.com.br/manutencao/ouro-entendendo-quilate/>. [Accessed: 19-Mar-2014].
- [6] "Precision Ceramics." [Online]. Available: <http://www.precision-ceramics.co.uk/>. [Accessed: 07-Feb-2014].
- [7] "Braze Alloys | Active Brazing Services & Solutions | Wesgo Metals." [Online]. Available: <http://www.wesgomaterials.com/>. [Accessed: 04-Feb-2014].
- [8] A. Guedes, "Ligação de uma liga  $\gamma$ -TiAl por brasagem por difusão," Tese de Doutorado, Universidade do Minho, Guimarães, 2004.
- [9] D. M. Jacobson and G. Humpston, *Principles of Brazing*. Ohio: ASM International, 2005.
- [10] J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, and W. Włosiński, "The production and application of metal matrix composite materials," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 106, no. 1–3, pp. 58–67, Oct. 2000.
- [11] B. Ralph, H. C. Yuen, and W. B. Lee, "The processing of metal matrix composites - an overview," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 63, pp. 339–353, 1997.
- [12] K. T. Raić, R. Rudolf, A. Todorović, D. Stamenković, and I. Anzel, "Liquid metal/ceramic interfaces in dental practice and jewellery manufacturing," *Mater. Technol.*, vol. 44, no. 2, pp. 59–66, 2010.

- [13] M. Rosso, "Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 364–375, Jun. 2006.
- [14] T. Hong, J. R. Smith, and D. J. Srolovitz, "Theory of Metal-Ceramic Adhesion," *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 7, pp. 2721–2730, 1995.
- [15] J.-G. Li, "Chemical trends in the thermodynamic adhesion of metal/ceramic systems," *Mater. Lett.*, vol. 22, no. 3–4, pp. 169–174, Feb. 1995.
- [16] J. Moya, S. Lopez-Esteban, and C. Pecharromás, "The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 7, pp. 1017–1090, Sep. 2007.
- [17] M. Rühle, "Structure and Composition of Metal/Ceramic Interfaces," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 95, pp. 353–365, 1996.
- [18] S. B. Sinnott and E. C. Dickey, "Ceramic/metal interface structures and their relationship to atomic- and meso-scale properties," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 43, no. 1–2, pp. 1–59, Dec. 2003.
- [19] J. Lemus-Ruiz, L. Ceja-Cárdenas, E. Bedolla-Becerril, and V. H. López-Morelos, "Production, Characterization and Mechanical Evolution of Dissimilar Metal/Ceramic Joints," in *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*, J. Cuppoletti, Ed. InTech, 2011, pp. 205–224.
- [20] "Ceramic bonding." [Online]. Available: [http://web.utk.edu/~prack/mse201/Chapter 13 Structures and Properties of Ceramics.pdf](http://web.utk.edu/~prack/mse201/Chapter%2013%20Structures%20and%20Properties%20of%20Ceramics.pdf). [Accessed: 12-Feb-2014].
- [21] "Mechanical properties of metals." [Online]. Available: [http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0123\\_mpm/#3](http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0123_mpm/#3). [Accessed: 14-May-2014].
- [22] A. K. Jadoon, B. Ralph, and P. R. Hornsby, "Metal to ceramic joining via a metallic interlayer bonding technique," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 152, no. 3, pp. 257–265, Oct. 2004.
- [23] H. Mizuhara, E. Huebel, and T. Oyama, "High-Reliability Joining of Ceramic to Metal," *Ceram. Bull.*, vol. 68, no. 9, pp. 1591–1599, 1989.

- [24] “Coefficients of Linear Thermal Expansion.” [Online]. Available: [http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d\\_95.html](http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html). [Accessed: 05-Feb-2014].
- [25] A. Guedes, A. M. P. Pinto, M. Vieira, and F. Viana, “Multilayered interface in Ti/Macor<sup>®</sup> machinable glass-ceramic joints,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 301, no. 2, pp. 118–124, Mar. 2001.
- [26] J. S. Pimenta, A. J. A. Buschinelli, A. E. Martinelli, and U. Reisgen, “Brasagem da zircônia metalizada com titânio à liga Ti-6Al-4V,” *Cerâmica*, vol. 58, pp. 165–173, 2012.
- [27] Y. Zhang, D. Feng, Z. He, and X. Chen, “Progress in Joining Ceramics to Metals,” *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 13, no. 2, pp. 1–5, Mar. 2006.
- [28] H. Mizuhara and K. Mally, “Ceramic-to-Metal Joining with Active Brazing Filler Metal,” *Welding Journal*, pp. 27–32, 1985.
- [29] M. M. Atabaki, “Recent progress in Joining of Ceramic Powder Metallurgy products to Metals,” *Metall. Mater. Eng.*, vol. 16, no. 4, pp. 255–268, 2010.
- [30] I. Nikellis, A. Levi, and S. Zinelis, “Effect of soldering on the metal-ceramic bond strength of an Ni-Cr base alloy,” *J. Prosthet. Dent.*, vol. 94, no. 5, pp. 435–9, Nov. 2005.
- [31] AWS Committee on Brazing and Soldering, *Brazing Handbook*, Fourth Edition. Miami: American Welding Society, 1991.
- [32] Y. V. Naidich, V. S. Zhuravlev, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, V. P. Krasovskyy, A. A. Adamovskyy, and N. Y. Taranets, “Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 4, pp. 717–728, Jan. 2008.
- [33] K. Nogi, “The role of wettability in metal–ceramic joining,” *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 12, pp. 945–948, Jun. 2010.
- [34] M. Ueki, M. Naka, and I. Okamoto, “Wettability of some metals against zirconia ceramics,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 1261–1262, Dec. 1986.
- [35] A. P. Luz, S. Ribeiro, and V. C. Pandolfelli, “Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários,” *Cerâmica*, vol. 54, pp. 174–183, 2008.
- [36] M. W. Finnis, “The theory of metal-ceramic interfaces,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8, pp. 5811–5836, 1996.

- [37] “Surface Wetting and Pretreatment Methods | Adhesion Bonding.” [Online]. Available: <http://www.adhesionbonding.com/2012/05/04/surface-wetting/>. [Accessed: 13-Feb-2014].
- [38] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, and B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*, vol. 3. Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999.
- [39] K. Liu and L. Jiang, “Metallic surfaces with special wettability,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 3, pp. 825–838, Mar. 2011.
- [40] W. B. Hanson, K. I. Ironside, and J. A. Fernie, “Active Metal Brazing of Zirconia,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 18–19, pp. 4673–4676, Dec. 2000.
- [41] C. A. Walker and V. C. Hodges, “Comparing Metal-Ceramic Brazing Methods,” *Welding Journal*, pp. 43–50, 2008.
- [42] “Active metal brazing joint strength correlation.” [Online]. Available: <http://www.vpei.com/wp-content/plugins/downloads-manager/upload/AMBZ - Correlation between Post Braze Tint and Joint Strength - updated format.pdf>. [Accessed: 04-Feb-2014].
- [43] J. Fischer, “Ceramic bonding to a dental gold-titanium alloy,” *Biomaterials*, vol. 23, no. 5, pp. 1303–1311, Mar. 2002.
- [44] T. Yamazaki and A. Suzumura, “Role of the reaction product in the solidification of Ag-Cu-Ti filler for brazing diamond,” *J. Mater. Sci.*, vol. 3, pp. 1379–1384, 1998.
- [45] M.-T. Lee, C.-Y. Chung, C.-M. Lin, and S.-J. Lin, “Effects of Ti addition on thermal properties of diamond/Ag-Ti composites fabricated by liquid sintering,” *Mater. Lett.*, vol. 116, pp. 212–214, Feb. 2014.
- [46] C. Y. Su, W. C. Lih, C. P. Chou, and H. C. Tsai, “Activated diffusion brazed repair for IN738 hot section components of gas turbines,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 115, no. 3, pp. 326–332, Sep. 2001.
- [47] R. J. Borg and G. J. Dienes, *An Introduction to Solid State Diffusion*. San Diego: Academic Press, Inc., 1998.
- [48] J. E. Ramirez and S. Liu, “Diffusion Brazing in the Nickel-Boron System,” *Weld. Research Suppl.*, pp. 365–376, October 1992.

- [49] W. D. Macdonald and T. W. Eagar, "Isothermal Solidification Kinetics of Diffusion Brazing," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, pp. 315–325, January 1998.
- [50] K. Ferguson, "Metallization of ceramics," *Advanced Materials & Processes*, pp. 35–36, October 2007.
- [51] T. Do-Thoi and K. Popp, "Process for the production of a solder coating on metallized materials," U.S. Patent 5 156 322, Oct. 20, 1992.
- [52] O. Kano and A. Senda, "Method of metallizing ceramic material", U.S. Patent 4 795 658, Jan. 3, 1989.
- [53] M. A. De Luca and J. F. McCormack, "Metallization of ceramics," U.S. Patent 4 604 299, Aug. 5, 1986.
- [54] C. A. Leon-Patiño and R. A. L. Drew, "Role of metal interlayers in the infiltration of metal–ceramic composites," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 9, no. 4–5, pp. 211–218, Aug. 2005.
- [55] P. Yih and D. D. L. Chung, "Silicon carbide whisker copper-matrix composites fabricated by hot pressing copper coated whiskers," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 399–406, 1996.
- [56] A. Mubarak, E. Hamzah, and M. R. M. Toff, "Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating," no. 20, pp. 42–51, 2005.
- [57] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 11, pp. 1661–1684, Feb. 2010.
- [58] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, Mar. 2000.
- [59] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology*. New York: William Andrew, Inc., 2004.
- [60] P. Sigmund, "Theory of Sputtering I: Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets," *Physical Review*, vol. 184, no. 2, pp. 383–416, 1969.
- [61] E. D. Mcclanahan and N. Laegreid, "Production of Thin Films by Controlled Deposition of Sputtered Material," in *Sputtering by bombardment III*. Berlin, Germany: Springer Science+Business Media, LLC, 1991, pp. 339–377.

- [62] H. Oechsner, "Sputtering - a Review of Some Recent Experimental and Theoretical Aspects," *Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 185–198, 1975.
- [63] "PVD Coatings | Magnetron Sputtering - PVD Coatings." [Online]. Available: <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory/how-are-pvd-coatings-deposited/theory-pvd-coatings-magnetron-sputtering/>. [Accessed: 26-Feb-2014].
- [64] "Principle of Magnetron sputtering" [Online]. Available: <http://www.polymedia.ch/OpArticles/view/57>. [Accessed: 13-Mar-2014].
- [65] S. Esmaili, M. E. Bahrololoom, and K. L. Kavanagh, "Electrodeposition, characterization and morphological investigations of NiFe/Cu multilayers prepared by pulsed galvanostatic, dual bath technique," *Mater. Charact.*, vol. 62, no. 2, pp. 204–210, Feb. 2011.
- [66] N. Kanani, *Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice*, First edition. Berlin, Germany: Elsevier Elsevier Science Ltd., 2004.
- [67] M. Schlesinger, "Electroless and electrodeposition of silver," in *Modern Electroplating*, Fifth Edition, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 131–138.
- [68] "electrodepositions of metal." [Online]. Available: [http://coursenotes.mcmaster.ca/4L04/Thin\\_Films/Electrodeposition\\_of\\_Metal.pdf](http://coursenotes.mcmaster.ca/4L04/Thin_Films/Electrodeposition_of_Metal.pdf). [Accessed: 10-Mar-2014].
- [69] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [70] M. Schlesinger and M. Paunovic, Eds., *Modern Electroplating*, Fifth Edition. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [71] S. Castro, "Processamento, por pulverometalurgia, de materiais compósitos com efeito texturado para aplicação em Joalheria," Projeto Individual, Universidade do Minho, Guimarães, 2013.
- [72] "Pulverometalurgia".[Online]. Available: <http://paginas.fe.up.pt/~falves/5pulveromet.pdf>. [Accessed: 04-Feb-2014].
- [73] "European Powder Metallurgy Association (EPMA)." [Online]. Available: <http://www.epma.com/>. [Accessed: 04-Feb-2014].

- [74] M. H. Bocanegra-Bernal, "Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 6399–6420, 2004.
- [75] D. P. Uskokovic, H. P. III, and R. M. Spriggs, *Science of Sintering*. Nova York: Springer Science+Business Media, LLC, 1989.
- [76] B. Henriques, S. Faria, D. Soares, and F. S. Silva, "Hot pressing effect on the shear bond strength of dental porcelain to CoCrMoSi alloy substrates with different surface treatments," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 1, pp. 557–563, Jan. 2013.
- [77] K. Kondoh, *Powder Metallurgy*. Croatia: InTech, 2012.
- [78] S. Anand and N. Verma, "Effect of Sintering Temperature , Heat Treatment and Tempering on Hardness of Sintered Hardened Grade Steels," pp. 27–32, 2006.
- [79] Z. Z. Fang, *Sintering of advanced materials*. Woodhead Publishing, 2010.
- [80] R. M. German, *Liquid Phase Sintering*. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 1985.
- [81] S.-J. L. Kang, *Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Science Ltd, 2005.
- [82] "Solid State Sintering Fundamentals." [Online]. Available: <http://www.slideshare.net/support.xhht/solid-state-sintering-fundamentals>. [Accessed: 04-Feb-2014].
- [83] A. L. Maximenko and E. A. Olevsky, "Effective diffusion coefficients in solid-state sintering," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 10, pp. 2953–2963, Jun. 2004.
- [84] "The Effects of Sintering Temperature Variations on Microstructure Changes of LTCC Substrate," [online]. Available: [http://cdn.intechopen.com/pdfs/29777/InTech-The\\_effects\\_of\\_sintering\\_temperature\\_variations\\_on\\_microstructure\\_changes\\_of\\_ltcc\\_substrat e.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/29777/InTech-The_effects_of_sintering_temperature_variations_on_microstructure_changes_of_ltcc_substrat e.pdf). [Accessed: 25-Dec-2013].
- [85] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, Dec. 2008.

- [86] J. D. Sugar, J. T. McKeown, T. Akashi, S. M. Hong, K. Nakashima, and A. M. Glaeser, "Transient-liquid-phase and liquid-film-assisted joining of ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 4–5, pp. 363–372, Jan. 2006.
- [87] B. S. Mitchell, *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [88] "Table of Electrical Resistivity and Conductivity." [Online]. Available: <http://chemistry.about.com/od/moleculescompounds/a/Table-Of-Electrical-Resistivity-And-Conductivity.htm>. [Accessed: 30-Jun-2014].
- [89] "Electrical Conductivity in Metals." [Online]. Available: <http://metals.about.com/od/properties/a/Electrical-Conductivity-In-Metals.htm>. [Accessed: 30-Jun-2014].
- [90] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, 2nd Edition. ASM International, 1987.
- [91] B. Henriques, D. Soares, and F. S. Silva, "Optimization of bond strength between gold alloy and porcelain through a composite interlayer obtained by powder metallurgy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1415–1420, Jan. 2011.
- [92] J. M. Sclaro, J. R. Pereira, A. L. do Valle, G. Bonfante, and L. F. Pegoraro, "Comparative study of ceramic-to-metal bonding.," *Braz. Dent. J.*, vol. 18, no. 3, pp. 240–243, Jan. 2007.
- [93] M. Pretti, E. Hilgert, M. A. Bottino, and R. P. Avelar, "Evaluation of the shear bond strength of the union between two CoCr-alloys and a dental ceramic," *J. Appl. Oral Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 280–284, Dec. 2004.
- [94] H. Mian, M. S. Pita, C. Do Nascimento, F. H. C. N. Fernandes, P. L. Calefi, J. M. de Oliveira-Neto, and V. Pedrazzi, "Shear Bond Strength of Acrylic Teeth to Heat-curing Denture Base Resin under Different Disinfectant Methods," *Int. J. Odontostomatol.*, vol. 7, no. 1, pp. 99–105, 2013.
- [95] D. B. Butrymowicz, J. R. Manning and M. E. Read, "Diffusion in copper and copper alloys part II. Copper-silver and copper-gold systems," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 3, no. 2, pp. 527–602, 1974.
- [96] H. Okamoto, A. Prince, and P. Villars, *Handbook of ternary alloy phase diagrams*, Vol. 3, 2nd Edition. ASM International, 1995.

- [97] S. Pramanik, M. K. Mishra, and G. De, "Crystal structure tailoring of Au–Cu alloy NPs using the embedding film matrix as template," *CrysEngComm*, vol. 16, no. 1, p. 56, 2014.
- [98] "Periodic Table of the Elements: Atomic Radius." [Online]. Available: [http://www.colorado.edu/MCEN/MCEN2024/03\\_Atomic\\_Radius.html](http://www.colorado.edu/MCEN/MCEN2024/03_Atomic_Radius.html). [Accessed: 30-Jul-2014].
- [99] M. Tsuji, M. Matsunaga, Y. Yoshida, M. Hattori and T. Ishizaki, "Effects of Au fraction on the morphology and the stability of Au-Ag-Cu trimetallic particles prepared using a polyol method," *CrysEngComm*, vol. 15, pp. 7062-7070, 2013.

## Anexo A

### Ficha técnica do vidro-cerâmico Macor®

# Propriedades

## I. Térmicas

	SI/Métrico	Imperial
Coeficiente de expansão		
CTE -100°C → 25°C	$81 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$	$45 \times 10^{-7} / ^\circ\text{F}$
CTE 25°C → 300°C	$90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$	$50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{F}$
CTE 25°C → 600°C	$112 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$	$62 \times 10^{-7} / ^\circ\text{F}$
CTE 25°C → 800°C	$123 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$	$68 \times 10^{-7} / ^\circ\text{F}$
Calor Específico, 25°C	0,79 kJ/kg°C	0.19 Btu/lb°F
Condutividade Térmica, 25°C	1,46 W/m°C	10.16 Btu.in/hr.ft²°F
Difusividade Térmica, 25°C	$7,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	0.028 ft²/hr
Temperatura de Operação Contínua	800°C	1472°F
Temperatura Máxima sem Carga	1000°C	1832°F

## II. Mecânicas

	SI/Métrico	Imperial
Densidade	2,52 g/cm³	157 lbs/ft³
Porosidade	0%	0%
Módulo de Young, 25°C (Módulo de Elasticidade)	66,9 GPa	$9.7 \times 10^6$ PSI
Coeficiente de Poisson	0,29	0.29
Módulo de Cisalhamento, 25°C	25,5 GPa	$3.7 \times 10^6$ PSI
Dureza, Knoop, 100g	250 kg/mm²	
Módulo de Ruptura, 25°C (Resistência Flexural)	94 MPa (Valor médio mínimo especificado)	13 600 PSI
Resistência à Compressão (Pós polimento)	345 MPa até 900 MPa	49 900 PSI 130 000 PSI

## III. Elétricas

	SI/Métrico	Imperial
Constante Dielétrica, 25°C		
1 kHz	6,01	6.01
8,5 GHz	5,64	5.64
Tangente de perda, 25°C		
1 kHz	0,0040	0.0040
8,5 GHz	0,0025	0.0025
Rigidez Dielétrica (AC) média (0,03 mm espessura e 25 ° C)	45 kV/mm	1143 V/mil
Rigidez Dielétrica (DC) média (0,03mm espessura a 25 ° C)	129 kV/mm	3277 V/mil
DC Resistividade de Volume, 25°C	$10^{17}$ Ohm.cm	$10^{17}$ Ohm.cm

## IV. Químicas

Solução	pH	Tempo	Temp.	Perda de Peso
				(mg/cm²) Gravimétrico
5% HCl (ácido clorídrico)	0,1	24 h	95°C	~100
0,002 N HNO <sub>3</sub> (ácido nítrico)	2,8	24 h	95°C	~0,6
0,1 N NaHCO <sub>3</sub> Bicarbonato de Sódio	8,4	24 h	95°C	~0,3
0,02 N Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (carbonato de sódio)	10,9	6 h	95°C	~0,1
5% NaOH (hidróxido de sódio)	13,2	6 h	95°C	~10

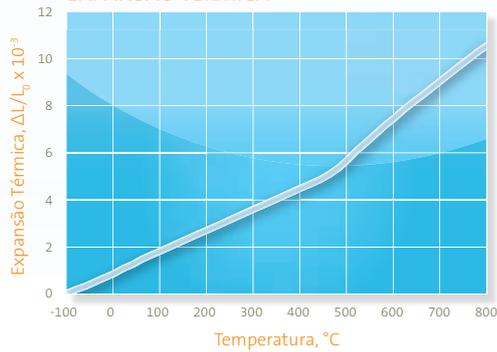
### Durabilidade química

	Classe
DIN 12111 / NF ISO 719	água
DIN 12116	ácido
DIN 52322 / ISO 695	álcalis

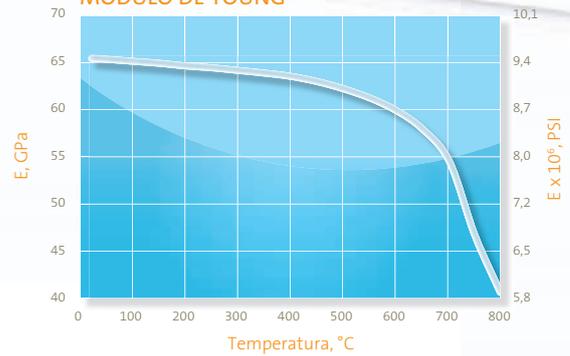


# Dados Técnicos

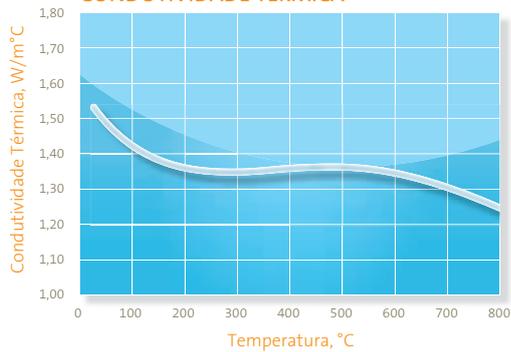
EXPANSÃO TÉRMICA



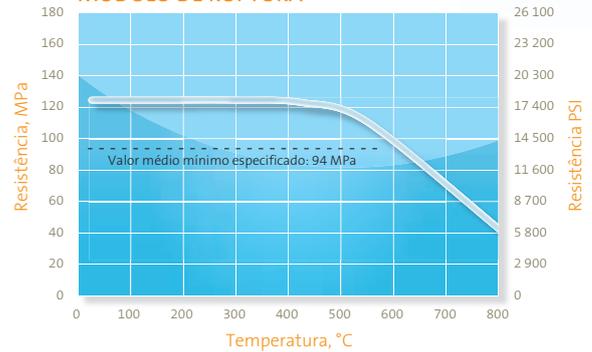
MÓDULO DE YOUNG



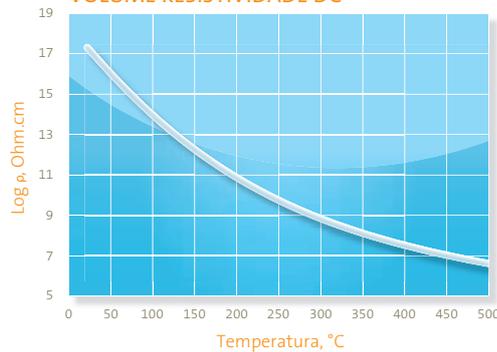
CONDUTIVIDADE TÉRMICA



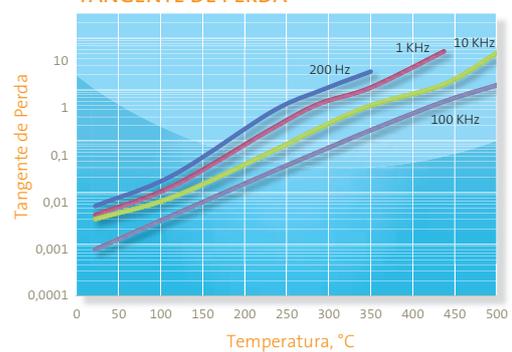
MÓDULO DE RUPTURA



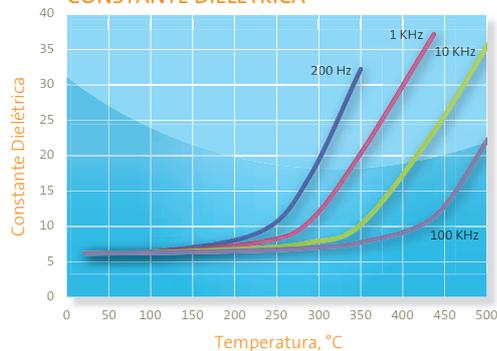
VOLUME RESISTIVIDADE DC



TANGENTE DE PERDA



CONSTANTE DIELÉTRICA



As propriedades reais de lotes de produção específicos podem variar. As propriedades gerais declaradas refletem os resultados dos testes regulares sobre quantidades de amostra em laboratórios Corning.

## Anexo B

### Ficha técnica do eletrólito de Ag

# **FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**

Según Directiva CEE (91/155) y Real Decreto 363/1995

**Código:** BP

**Fecha:** 24-05-2010

**Página:** 1/4

**Nombre :** BAÑO DE PLATA

## **1.- IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA Y DEL RESPONSABLE DE SU COMERCIALIZACIÓN**

**Nombre:** BAÑO DE PLATA

**Identificación de la empresa:**

Gabriel Benmayor

C/ bach 2-b 08110 Montcada i Reixach

Tel: 935724161

Fax: 935724165

### **TELEFONOS DE URGENCIAS TOXICOLÓGICAS**

**Madrid 91 562 04 20 Horario 24 H**

**Barcelona 93 317 44 00 Horario de 8 a 15 H**

## **2.- COMPOSICIÓN INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES.**

Cianuros 12%

## **3.- IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS.**

Este producto no está clasificado como inflamable. Ver las preconizaciones referentes a los demás productos presentes en el local.

Posibilidad de efectos irritantes para los ojos.

Posibilidad de efectos letales agudos muy tóxicos, con síntomas de fuerte intoxicación por inhalación, contacto con la piel e ingestión.

**Otros datos:** Cianuros: riesgos de efectos letales agudos tóxicos con síndromes de intoxicación por contacto con la piel (herida) o por inhalación del cianuro de hidrógeno. Los cianuros, en caso de contacto con los ojos pueden provocar graves quemaduras. El contacto con un ácido da nacimiento al cianuro de hidrógeno. También puede soltarse este gas por acción del ácido carbónico del aire.

## **4.- PRIMEROS AUXILIOS.**

De forma general, en caso de duda o si persisten los síntomas, llamar siempre a un médico

NO hacer ingerir NUNCA nada a una persona inconsciente.

**En caso de exposición por inhalación:** En caso de inhalación, transportar al paciente al aire libre y mantenerlo caliente y en reposo. Si la respiración es irregular o se ha parado, hacerle la respiración artificial y llamar a un médico. No hacerle absorber NADA por la boca. Si la persona está inconsciente, ponerla en posición lateral de seguridad y llamar a una ambulancia con servicio médico. Cianuros: hay que intervenir muy urgentemente, no practicar directamente el boca a boca (peligro para el interviniente), utilizar una máscara respiratoria. Se puede dar oxígeno a inhalar por intermitencia.

**En caso de proyecciones o de contacto con los ojos:**

Lavar abundantemente con agua dulce y limpia durante 10 minutos, manteniendo los párpados separados. Sea cual fuere el estado inicial, enviar sistemáticamente el sujeto a un oftalmólogo mostrándole la etiqueta.

**En caso de proyecciones o de contacto con la piel:**

Retirar inmediatamente toda la ropa manchada o salpicada, que no deberá utilizarse antes de ser descontaminada. Lavar cuidadosamente la piel con agua y jabón o utilizar un producto de limpieza conocido.

NO utilizar disolventes o diluyentes

Cuando la zona contaminada es amplia y/o aparecen lesiones cutáneas, es necesario consultar a un médico o trasladar al paciente a un medio hospitalario.

**En caso de ingestión**

Guardar reposo. NO HACER vomitar

Llamar inmediatamente a un médico, mostrándole la etiqueta.

## 5.- MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS.

No concernido.

Debido a la toxicidad de los gases emitidos durante la descomposición térmica de los productos, el personal de intervención deberá estar equipado de aparatos de protección respiratoria autónomos aislantes.

Si el agua se utiliza como agente de extinción, no debe llegar a las alcantarillas ni al medio natural. El agua contaminada que haya servido para apagar el fuego debe eliminarse conforme a los reglamentos.

Los cianuros por contacto con un ácido o por descomposición térmica liberan cianuro de hidrógeno, gas inflamable.

## 6.- MEDIDAS QUE DEBEN TOMARSE EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL.

**Precauciones individuales:** Evitar cualquier contacto con la piel y los ojos. Remitirse a las medidas de protección enumeradas en los puntos 7 y 8. Si las cantidades expandidas son importantes, evacuar al personal y hacer intervenir exclusivamente a operarios provistos de equipos de protección. Evitar imperativamente inhalar el polvo.

**Previsiones para la protección del medio ambiente:** Impedir toda penetración en alcantarillas o cursos de aguas. Colocar bidones para la eliminación de residuos recuperados según las normativas vigentes (ver punto 13). Si el producto contamina capas freáticas, ríos o alcantarillas, alertar a las autoridades competentes según los procedimientos reglamentarios.

**Métodos de limpieza:** Los cianuros pueden ser neutralizados con lejía. Recoger un máximo de producto lavando luego con agua.

## 7.- MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO.

Las prescripciones relativas a los locales de almacenamiento son aplicables a los talleres en donde se manipula el producto

**Manipulación:** Manipular en zonas bien ventiladas. Prohibir el acceso a las personas no autorizadas. Observar una higiene rigurosa del cuerpo y de la ropa.

**Equipos y procedimientos recomendados:** Observar las precauciones indicadas en la etiqueta, así como las normativas de la protección en el trabajo. Evitar la inhalación de vapores. Efectuar en aparato cerrado todas las operaciones industriales que puedan realizarse de esta manera. Prever una aspiración de los vapores en la fuente de emisión, así como una ventilación general de los locales. Prever también aparatos respiratorios de protección para ciertos trabajos de corta duración, de carácter excepcional o para intervenciones de urgencia. No respirar el polvo. Evitar imperativamente el contacto del producto con la piel y los ojos. Prever duchas de seguridad y surtidores oculares en los talleres en donde se manipula el producto de forma constante.

**Equipos y procedimientos prohibidos:** Se prohíbe fumar, comer y beber en los locales donde se utiliza la preparación. No abrir nunca los embalajes por presión.

**Almacenamiento:** Conservar apartado de alimentos y bebidas, incluyendo los de animales. Material de embalaje aconsejado: polietileno. Los cianuros deben almacenarse en las condiciones siguientes: en un local que cierre con llave, acceso limitado a las personas autorizadas, sin presencia del ácido (riesgo de liberación de cianuro de hidrógeno). No trasegar este producto en ningún caso a recipientes de uso alimenticio.

## 8.- CONTROLES DE EXPOSICIÓN / PROTECCIÓN INDIVIDUAL.

**Valores límite de exposición:**

**Equipos respiratorios de protección:** Evitar la inhalación de vapores y llevar una mascarilla de aducción de aire o una mascarilla apropiada y oficialmente admitida.

**Protección de las manos:** En caso de contacto prolongado o repetido con las manos, utilizar guantes apropiados. Manipular con guantes

**Protección de los ojos y de la cara:** Evitar el contacto con la piel y los ojos. Poner a disposición del personal guantes, pantallas faciales y gafas de seguridad. Prever fuentes oculares en los talleres en donde se manipula el producto de forma constante.

**Protección cutánea:** Utilizar ropa de protección apropiada y en particular una combinación de trabajo y botas. Estos efectos personales se mantendrán en buen estado y se limpiarán después de usarlos. Para más detalles, ver el punto 11 de la ficha de datos de seguridad.

**9.- PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.**

Carácter Acido-Básico de la preparación: Básico  
 Tensión de vapor a 50°C de los componentes volátiles: No concernido  
 Estado físico: Líquido  
 Intervalo de punto de inflamación: No concernido  
 pH = 14  
 Temperatura de autoinflamación: No concernido  
 Temperatura de descomposición: 350°C  
 Intervalo de temperatura de fusión: 350°C  
 Temperatura media de destilación de los disolventes contenidos: No concernido.

**10.- ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD.**

Esta preparación reacciona con los ácidos desprendiendo gases muy tóxicos en cantidades peligrosas  
 Este producto es estable en condiciones normales  
 Una solución amoniaca de una sal de plata con un hidróxido alcalino puede descomponerse en nitruro de plata capaz de explotar violentamente al menor contacto  
 Los cianuros pueden reaccionar violentamente con los oxidantes potentes. Se descomponen bajo acción del calor y de los ácidos incluso débiles. Las reacciones pueden dar nacimiento a cianuro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, mono o dióxido de carbono.  
 La acción del dióxido de carbono puede también dar nacimiento al cianuro de hidrógeno

**11.-INFORMACIONES TOXICOLÓGICAS**

No hay ningún dato disponible sobre la propia preparación  
 Las sustancias contenidas dejan prever convencionalmente en caso de aplicación en el ojo del animal, lesiones importantes que aparecen y persisten 24 horas como mínimo

**Otros datos:**

Toxicidad aguda de los cianuros; Forma aguda, perdida de conocimiento brutal, como profundo, edema pulmonar, parada cardiaca. Forma crónica de los cianuros; disturbios generales (nauseas, cefaleas), disturbios digestivos, pulmonares, cardiovasculares, nerviosos.

**12.-INFORMACIONES ECOLÓGICAS**

Deberá evitarse toda circulación del producto en alcantarillas o cursos de agua.  
 Este producto es muy tóxico para el medio acuático

**13.- INFORMACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN.**

No verter en las alcantarillas ni en los cursos de agua.  
 Los residuos deben colocarse en contenedores especiales, herméticos y debidamente etiquetados con objeto de ser recuperados  
 Los cianuros pueden neutralizarse por medio de lejía o agua oxigenada (consultar la FDS de estos productos antes de su utilización)

**14- INFORMACIONES RELATIVAS AL TRANSPORTE.**

\*\*TRANSPORTE MARITIMO 2ª etiqueta: contaminante marino

ADR/RID	Clase	Cifra	Código	Cifra	Identif.	Etiqueta			
	6.1	41ªa)		I	1680	6.1			
IMDG	Página	NºONU	Clase	Cifra	2ª etiq.	Identif.	NºGSMU		
	606	1680	6.1	I	**	6.1-04	215		
IATA	NºONU	Clase	2ªetiqu.	Cifra	Pasajero	Pasajero	Carguero	Carguero	nota
	1680	6.1	--	I					

**15- INFORMACIONES REGLAMENTARIAS:**

Pictogramas: T: Tóxico



Frases R:

R 26/27/28: Muy tóxico por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel

R 32            En contacto con ácidos libera gases muy tóxicos

R 50            Muy tóxico para los organismos acuáticos

R55            Tóxico para la fauna

Frases S:

S 7            Manténgase el recipiente bien cerrado

S 28           En caso de contacto con la piel, lávese inmediata y abundantemente con agua

S 29           No tirar los residuos por el desagüe

S 45           En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstrole la etiqueta)

S 60           Elimínese el producto y/o recipiente como residuos peligrosos

**16- OTRAS INFORMACIONES.**

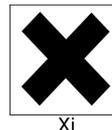
La información suministrada en el presente documento está basada en nuestro conocimiento y experiencia, no constituyendo garantía alguna de las especificaciones del producto. El cumplimiento de las indicaciones contenidas en el texto no exime al utilizador del cumplimiento de cuantas normativas legales sean aplicables. El uso y aplicación de nuestros productos está fuera del nuestro control y por consiguiente, bajo la responsabilidad del comprador.

## Anexo C

### Ficha técnica do eletrólito de Cu

# Scheda di sicurezza

## BAGNORAMEACIDO



Scheda di sicurezza del 12/10/2002, revisione 4



### 1. IDENTIFICAZIONE DEL PRODOTTO E DELLA SOCIETA'

Nome commerciale: BAGNORAMEACIDO

Codice commerciale: BARAAC

Tipo di prodotto ed impiego: Bagno di ramatura acida

Distributore:

F.LLI PELUSI SRL Via Roman°11 -20026 Novate M.Se (MI) Tel.02/33240260

Fax.02/3542872

### 2. COMPOSIZIONE/INFORMAZIONI SUGLI INGREDIENTI

Sostanze contenute pericolose per la salute ai sensi della direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti o per le quali esistono limiti di esposizione riconosciuti:

20% - 25% solfato di rame

N.67/548/CEE: 029-004-00-0 CAS: 7758-98-7 EINECS: 231-847-6

Xn Nocivo

R22 Nocivo per ingestione.

R36/38 Irritante per gli occhi e la pelle.

R50/53 Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

7% - 10% Acido solforico

N.67/548/CEE: 016-020-00-8 CAS: 7664-93-9 EINECS: 231-639-5

C Corrosivo

R35 Provoca gravi ustioni.

### 3. IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI

Il prodotto se portato a contatto con gli occhi provoca irritazioni che possono perdurare per più di 24 ore, se portato a contatto con la pelle provoca notevole infiammazione con eritemi, escare o edemi.

### 4. MISURE DI PRIMO SOCCORSO

Contatto con la pelle:

Togliere di dosso immediatamente gli indumenti contaminati.

Lavare immediatamente con abbondante acqua corrente ed eventualmente sapone le aree del corpo che sono venute a contatto con il tossico, anche se solo sospette.

Contatto con gli occhi:

Lavare immediatamente ed abbondantemente con acqua corrente, a palpebre aperte, per almeno 10 minuti; quindi proteggere gli occhi con garza sterile o un fazzoletto pulito, asciutti.

RICORRERE A VISITA MEDICA.

Ingestione:

RICORRERE IMMEDIATAMENTE A VISITA MEDICA, mostrando la scheda di sicurezza.

Inalazione:

Areare l'ambiente. Rimuovere subito il paziente dall'ambiente contaminato e tenerlo a riposo in ambiente ben areato. In caso di malessere consultare un medico.

### 5. MISURE ANTINCENDIO

Estintori raccomandati:

Acqua, CO2, Schiuma, Polveri chimiche a seconda dei materiali coinvolti nell'incendio.

Estintori vietati:

# Scheda di sicurezza

## BAGNO RAME ACIDO

Nessuno in particolare.  
Rischi da combustione:  
Evitare di respirare i fumi.  
Mezzi di protezione:  
Usare protezioni per le vie respiratorie.

---

### 6. MISURE IN CASO DI FUORIUSCITA ACCIDENTALE

Precauzioni individuali:  
Indossare guanti ed indumenti protettivi.  
Precauzioni ambientali:  
Contenere le perdite con terra o sabbia.  
Se il prodotto è defluito in un corso d'acqua, in rete fognaria o ha contaminato il suolo o la vegetazione, avvisare le autorità competenti.  
Metodi di pulizia:  
Raccogliere velocemente il prodotto indossando maschera ed indumento protettivo.  
Se il prodotto è in forma liquida, impedire che penetri nella rete fognaria.  
Raccogliere il prodotto per il riutilizzo, se possibile, o per l'eliminazione. Eventualmente assorbirlo con materiale inerte.  
Successivamente alla raccolta, lavare con acqua la zona ed i materiali interessati.

---

### 7. MANIPOLAZIONE E STOCCAGGIO

Precauzioni manipolazione:  
Evitare il contatto e l'inalazione dei vapori. Vedere anche il successivo paragrafo 8.  
Durante il lavoro non mangiare né bere.  
Condizioni di stoccaggio:  
Mantenere ben chiusi i contenitori.  
Indicazione per i locali:  
Locali adeguatamente areati.

---

### 8. CONTROLLO DELL'ESPOSIZIONE/ PROTEZIONE INDIVIDUALE

Misure precauzionali:  
Areare adeguatamente i locali dove il prodotto viene stoccato e/o manipolato.  
Protezione respiratoria:  
Non necessaria per l'utilizzo normale.  
Protezione delle mani:  
Usare guanti protettivi.  
Protezione degli occhi:  
Non necessaria per l'utilizzo normale. Operare, comunque, secondo le buone pratiche lavorative.  
Protezione della pelle:  
Nessuna precauzione particolare deve essere adottata per l'utilizzo normale.  
Limiti di esposizione delle sostanze contenute:  
Nessuno conosciuto.

---

### 9. PROPRIETA' FISICHE E CHIMICHE

Aspetto e colore:	Liquido-blu
Odore:	nessuno in particolare
Idrosolubilità:	solubile

---

### 10. STABILITA' E REATTIVITA'

Condizioni da evitare:  
Stabile in condizioni normali.  
Sostanze da evitare:

# Scheda di sicurezza

## BAGNO RAME ACIDO

Alcali e cianuri.  
Pericoli da decomposizione:  
Nessuno conosciuto.

---

### 11. INFORMAZIONI TOSSICOLOGICHE

Si tenga presente la concentrazione delle singole sostanze al fine di valutare gli effetti tossicologici derivanti dall'esposizione al preparato.  
Sono di seguito riportate le informazioni tossicologiche riguardanti le principali sostanze presenti nel preparato:  
il prodotto non contiene sostanze con rilevanza tossicologica particolare.

---

### 12. INFORMAZIONI ECOLOGICHE

Utilizzare secondo le buone pratiche lavorative, evitando di disperdere il prodotto nell'ambiente.

---

### 13. CONSIDERAZIONI SULLO SMALTIMENTO

Recuperare se possibile. Operare secondo le vigenti disposizioni locali e nazionali.

---

### 14. INFORMAZIONI SUL TRASPORTO

Stradale e Ferroviario (ADR/RID): Classe 8 17°b) UN n. 3264

---

### 15. INFORMAZIONI SULLA REGOLAMENTAZIONE

DM 28/1/92 (Classificazione ed Etichettatura):

Simboli:

Xi Irritante

Frase R:

R36/38 Irritante per gli occhi e la pelle.

Frase S:

S26 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico.

S60 Questo materiale e il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi.

S61 Non disperdere nell'ambiente. Riferirsi alle istruzioni speciali/schede informative in materia di sicurezza.

Contiene:

Acido solforico

Ove applicabili, si faccia riferimento alle seguenti normative:

D.P.R. 303/56 (Controlli sanitari).

Circolari ministeriali 46 e 61 (Ammine aromatiche).

Legge 136/83 (Biodegradabilità detergenti).

D.P.R. 175/88 (Direttiva Seveso), Allegato II°, III° e IV°.

D.P.R. 250/89 (Etichettatura detergenti).

---

### 16. ALTRE INFORMAZIONI

Principali fonti bibliografiche:

NIOSH - Registry of toxic effects of chemical substances (1983)

I.N.R.S. - Fiche Toxicologique

CESIO - Classification and labelling of anionic, nonionic surfactants (1990)

Le informazioni ivi contenute si basano sulle nostre conoscenze alla data sopra riportata. Sono riferite unicamente al prodotto indicato e non costituiscono garanzia di particolari qualità.

L'utilizzatore è tenuto ad assicurarsi della idoneità e completezza di tali informazioni in relazione all'utilizzo specifico che ne deve fare.

Questa scheda annulla e sostituisce ogni edizione precedente.