

Danielle Fernandes Amaro dos Santos

**UNIÃO DE AÇO COM ALUMINA METALIZADA SEM  
APLICAÇÃO DE CARGA**

Tese de doutorado submetida ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do grau de Doutor em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Aloísio Nelmo  
Klein

Coorientadora: Profa. Dr.<sup>a</sup> Gisele  
Hammes

Florianópolis - SC  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca  
Universitária da UFSC.

Santos, Danielle Fernandes Amaro dos  
União de aço com alumina metalizada sem aplicação de carga  
/ Danielle Fernandes Amaro dos Santos ; orientador,  
Aloísio Nelmo Klein ; coorientadora, Gisele Hammes. -  
Florianópolis, SC, 2015.  
127 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Metalização. 3.  
Pulverização Catódica. 4. Junção Metal/Cerâmica. 5. Difusão no  
Estado Sólido. I. Klein, Aloísio Nelmo . II. Hammes, Gisele.  
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV.  
Título.

Danielle Fernandes Amaro dos Santos

**UNIÃO DE AÇO COM ALUMINA METALIZADA SEM  
APLICAÇÃO DE CARGA**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 9 de fevereiro de 2015

---

Prof. Dr.Sc. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Orientador: Prof. Dr. Aloísio  
Nelmo Klein  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Coorientador: Dr.<sup>a</sup> Gisele  
Hammes  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Avaliador: Prof. Dr. Silvio  
Francisco Brunatto  
Universidade Federal do Paraná

---

Avaliador: Prof. Dr. Antônio  
Eduardo Martinelli  
Universidade Federal do Rio  
Grande do Norte

---

Avaliador: Prof. Dr. João Cardoso  
de Lima  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Avaliador: Dr. Cristiano Binder  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Avaliador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto  
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho a  
minha família e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Ao longo dos anos de realização deste doutorado, me beneficieei de inúmeros apoios institucionais e pessoais, aos quais expresso o meu reconhecimento e gratidão:

- A Deus por derramar a Sua infinita graça sobre mim e meus entes queridos.

- Ao meu orientador Prof. Dr. Aloisio Nelmon Klein pela paciência, disponibilidade, colaboração, conhecimentos transmitidos e constante incentivo ao longo de todo o trabalho.

- A Gisele Hammes, minha coorientadora, pela constante ajuda.

- Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli, Prof Dr. André Passa e Prof Dr. Maximiliano Munford por confiar a mim este projeto de pesquisa.

- Ao Prof. Dr. José Daniel Biazoli Neto, Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto, Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli, Dr. Luiz Elói Vieira Junior, Mestre Keila Christina Kleinjohann e Paulo Fabiano Orsi pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

- Ao Fábio Luis Knewitz pelo companheirismo, por assumir o papel de coorientador acreditando em minha potencialidade e me guiando no desenvolvimento deste projeto.

- Aos alunos de iniciação científica e técnicos do laboratório de materiais, os quais foram de inestimável ajuda para que eu pudesse desenvolver meu trabalho.

- Aos amigos conquistados nestes anos Keila, Luiz, Euclides, Jossy, Daniel e Liliane.

- A CAPES que contribuíram com apoio financeiro.

- Aos amigos, cuja lista é longa demais para ser citada, que mesmo de longe sempre me apoiaram, me incentivaram e torceram por mim.

- Por último e de maior importância a minha amada família por serem meu contínuo apoio, ensinando-me a valorizar meus próprios atos, a acreditar em mim e mostrando-me a importância da construção e coerência de meus próprios valores.

“A paciência serve de proteção contra injustiças como as roupas contra o frio. Se você veste mais roupas com o aumento do frio, este não terá nenhum poder para feri-lo. De forma idêntica você deve crescer em paciência quando se encontra em grandes dificuldades e elas serão impotentes para atormentar a sua mente.”

Leonardo da Vinci

## RESUMO

No presente trabalho foi estudado o processo de metalização da alumina como preparação para a formação de uma união metal-cerâmica via difusão no estado sólido. Demonstraram-se as influências dos parâmetros do processo de metalização da cerâmica produzidas por pulverização catódica em reator a plasma com aquecimento auxiliar resistivo. Foram avaliados os parâmetros mais adequados para a metalização da superfície cerâmica para a formação de filme de molibdênio ou ferro. A caracterização das metalizações realizadas apresentaram variações significativas quanto à textura e o recobrimento entre os filmes de molibdênio e o de ferro. Análises de EDS indicam que o filme de ferro não recobre completamente a superfície cerâmica. Também se observou a dependência das características dos filmes depositados com os parâmetros de metalização de tempo, de tensão aplicada e de temperatura. Ensaio de união aço SAE 1020 e alumina foram realizados em forno resistivo a vácuo a temperatura de 1280°C, por um tempo de 2 horas, sendo estudado o efeito do uso ou não do metal de adição. Nos casos verificados, os metais de adição foram o pó de ferro ou a mistura de pó de ferro e níquel. Todos os ensaios realizados com alumina metalizada com molibdênio não resultaram na formação da união. Os ensaios que usaram cerâmicas metalizadas com ferro e sem o uso de metal de adição também não apresentaram a formação de união. Dos demais casos estudados, com uso de metal de adição, o melhor resultado de formação de união ocorreu nos conjuntos ensaiados com mistura dos pós de ferro e níquel como metal de adição.

**Palavras-chave:** Metalização; Pulverização Catódica; Junção Metal/Cerâmica; Difusão no Estado Sólido.

## ABSTRACT

The process of alumina metallization for the formation of a metal/ceramic joint through diffusion bonding was studied in the present work. The influences of the parameters of the process of metallization of ceramic produced by sputtering in a plasma chamber with an auxiliary electrical resistive heating system were demonstrated. The most adequate parameters for the metallization of the ceramic surface for the formation of molybdenum or iron film were evaluated. The characterization of the metallizations done presented significant variations related to the texture and re-covering between the films of molybdenum and iron. The dependence of the characteristics of the films deposited with the parameters of metallization was also observed: time, voltage applied to the electrodes and the temperature of the baseline. The tests of SAE 1020 steel and alumina joint were conducted in an oven resistive to vacuum at a temperature of 1280°C during a period of 2 hours. Here the effect of the use or not of filler metals was studied. In these cases the filler metals were iron powder or a mixture of iron and nickel powder. All of the tests conducted with metallized alumina with molybdenum did not result in the formation of the joint. The tests that used metallized ceramics with iron and without the use of a filler metal did not also present the formation of the joint. In all of the other cases studied with the use of a filler metal the best result of the formation of the joint occurred in the groups tested with mixture of iron and nickel powder as a filler metal.

**Keywords:** Metallization; Sputtering; Metal/Ceramic Joint; Diffusion Bonding.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> - Etapas de formação de filme _____	24
<b>Figura 02</b> - Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica _____	27
<b>Figura 03</b> - Regiões características de uma descarga em regime anormal. _____	29
<b>Figura 04</b> - Regiões da descarga e distribuição de potencial (e campo elétrico) entre os eletrodos _____	30
<b>Figura 05</b> - Pulverização catódica: A figura mostra os efeitos do bombardeamento no cátodo _____	31
<b>Figura 06</b> - Esquema ilustrativo do reator de plasma durante o processo de pulverização catódica _____	35
<b>Figura 07</b> Representação de alguns dos problemas apresentados numa junta metal/cerâmica. _____	41
<b>Figuras 08</b> - Classificação da brasagem em função da temperatura e principais ligas de adição. _____	43
<b>Figuras 09</b> - Etapas do processo de brasagem. _____	44
<b>Figura 10</b> - Sequência de etapas do processo de união por difusão no estado sólido. a) contato inicial; b) primeira etapa: deformação e formação de contorno interfacial; c) segunda etapa: migração de interface e eliminação de poros; d) terceira etapa: difusão volumétrica e eliminação de poros. _____	45
<b>Figura 11</b> – Representação dos mecanismos de transporte de massa: a coluna da esquerda representa mecanismos de transporte de massa; Coluna direita representa a influência dos mecanismos na forma e volume do poro. _____	46
<b>Figura 12</b> – Estrutura cristalina da alumina, vista no plano basal. _____	54
<b>Figura 13</b> – Microestrutura de aço SAE 1045. _____	54
<b>Figura 14</b> – Foto do reator de plasma utilizado para metalização das peças cerâmicas. _____	55
<b>Figura 15</b> - Desenho representativo da configuração usada para posicionar a amostra entre os eletrodos (cátodo e ânodo). _____	56

**Figura 16** - Metalização por Molibdênio: quadro esquemático dos parâmetros estudados e sequência de experimentos realizados. \_\_\_58

**Figura 17** - Metalização por ferro: Quadro esquemático dos parâmetros estudados e sequência de experimentos realizados. \_\_\_\_\_60

**Figura 18** - Forno resistivo a vácuo \_\_\_\_\_61

**Figura 19** - Ilustração das uniões: A) União de placa de alumina metalizada ao aço sem metal de adição; B) União de placas de alumina metalizada ao aço SAE 1045 com pó metálico como metal de adição. \_\_\_\_\_62

**Figura 20** - Quadro esquemático da sequência de experimentos realizados \_\_\_\_\_63

**Figuras 21** - Diagrama de fase ferro-níquel. \_\_\_\_\_64

**Figura 22** - Imagens de superfície: amostra tratada a 500V. Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem. \_\_\_\_\_65

**Figura 23** - Imagens de superfície: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 500V; C) amostra tratada a 600V; D) amostra tratada a 700V. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem. \_\_\_\_\_67

**Figura 24** - Imagens dos perfis (seção transversal): A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 500V; C) amostra tratada a 600V; D) amostra tratada a 700V. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem. \_\_\_\_\_69

**Figuras 25** - Imagens superficiais: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 1000°C; C) amostra tratada a 1100°C; D) amostra tratada a 1200°C. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem. \_\_\_\_\_74

**Figura 26** - Imagens perfis (seção transversal): A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 1000°C; C) amostra tratada a 1100°C; D) amostra tratada a 1200°C. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem. \_\_\_\_\_76

**Figuras 27** - Imagens superficiais: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada em uma hora de patamar; C) amostra tratada em duas horas; D) amostra tratada em três horas; E) amostra tratada em quatro horas de patamar. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem. \_\_\_\_\_ 80

**Figuras 28** - Imagens perfis: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada em uma hora de patamar; C) amostra tratada em duas horas; D) amostra tratada em três horas; E) amostra tratada em quatro horas de patamar. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem \_\_\_\_\_ 82

**Figuras 29** - Imagem superficial de amostra tratada a 1100°C. A imagem foi obtida em microscópio ótico com ampliação de 1000X \_\_ 89

**Figuras 30** - Imagens superficiais: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 1000°C; C) amostra tratada a 1100°C. Todas as imagens são obtidas em microscópio ótico com ampliação de 1000X. \_\_\_\_\_ 89

**Figura 31** - Imagens perfil: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 1000°C; C) amostra tratada a 1100°C. Todas as imagens são obtidas em microscópio ótico com ampliação de 1000X. \_\_\_\_\_ 92

**Figura 32** - Imagens superficiais: A) substrato cerâmico sem filme; B) patamar de 2 horas; C) patamar de 3 horas. Todas as imagens são obtidas em microscópio ótico com ampliação de 1000X. \_\_\_\_\_ 95

**Figura 33** - Análise superficial por EDS/MEV de alumina metalizada com ferro. \_\_\_\_\_ 97

**Figura 34** - Imagens perfil: A) substrato cerâmico sem filme; B) patamar de 2 horas; C) patamar de 3 horas. \_\_\_\_\_ 99

**Figura 35** - Quadro esquemático da sequência de experimentos de união realizados. \_\_\_\_\_ 103

**Figuras 36** - Resultado do processo de junção Alumina-molibdênio/Aço SAE 1045 com pó de ferro como metal de adição. \_105

**Figuras 37** - Imagens de aço SAE 1045 e alumina após processamento em forno resistivo a vácuo. a) sem difusão do filme depositado e b) com difusão do filme metalizado. \_\_\_\_\_ 106

**Figuras 38** - - Imagem da união alumina metalizada com Mo unida ao aço SAE 1045, foi utilizado pó de ferro como metal de adição. \_\_\_\_\_ 108

**Figura 39** – Imagem mostrando o desprendimento dos componentes cerâmicos e metálicos da amostra analisada. \_\_\_\_\_ 109

**Figuras 40** - Imagem da interface metal/cerâmica metalizada com ferro e utilizando pó de ferro como metal de adição. Imagem obtida em microscópio ótico com ampliação de 500X. \_\_\_\_\_ 110

**Figura 41** - Imagem mostrando o desprendimento dos componentes cerâmicos e metálicos da amostra analisada. \_\_\_\_\_ 111

**Figura 42** - Imagens da interface metal/cerâmica metalizada com pó de ferro com 15% níquel com metal de adição. Todas as imagens são obtidas em microscópio ótico com ampliação de 1000X. \_\_\_\_\_ 112

**Figura 43** - Diagrama de equilíbrio do sistema Ferro-Níquel. \_\_\_\_\_ 113

**Figura 44** - Quadro esquemático da sequência de experimentos realizados \_\_\_\_\_ 114

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b> - Composição química do pó cerâmico e as características do processo de produção dos discos cerâmicos de alumina.	53
<b>Tabela 02</b> - Parâmetros de controle de tratamento comum a todos os ensaios.	57
<b>Tabela 03</b> – Parâmetros usados nos ensaios de união	62

## LISTA DE GRÁFICOS

**Gráfico 01** Médias das espessuras dos filmes depositados a diferentes valores de tensão aplicada. \_\_\_\_\_72

**Gráficos 02** – Os valores de espessuras de filmes produzidos para diferentes temperaturas de patamar. \_\_\_\_\_78

**Gráfico 03** - Os valores de espessuras de filmes produzidos a diferentes tempos de patamar \_\_\_\_\_85

**Gráfico 04** - Média das espessuras dos filmes depositados a diferentes valores de temperatura. Em todos os casos o patamar era de 2 horas e 600V de tensão. \_\_\_\_\_94

**Gráfico 05** – Apresentação dos gráficos correspondentes às análises EDS de dois pontos marcados na Figura 33. \_\_\_\_\_98

**Gráfico 06** - Média das espessuras dos filmes depositados a diferentes valores de tempo. \_\_\_\_\_100

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
1 CAPÍTULO I - FORMAÇÃO DE FILME VIA PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	23
1.1 MECANISMOS DA FORMAÇÃO DE FILME FINO	23
1.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO	25
1.2.1 Definição de plasma	26
1.2.2 A descarga elétrica	26
1.2.2.1 Descargas elétricas em regime anormal e pulverização catódica	28
1.2.3 Pulverização catódica e o reator de plasma	33
1.2.4 Características do filme formado por pulverização catódica	36
1.2.5 Reator de plasma com aquecimento auxiliar resistivo.	36
2 CAPÍTULO II – JUNÇÃO METAL/CERÂMICA	39
2.1 INTRODUÇÃO	39
2.2 PROCESSOS DE UNIÃO METAL/CERÂMICA.	40
2.2.1 Brasagem	42
2.2.2. União por difusão no estado sólido	44
2.2.2.1 Estudos recentes sobre junção metal/cerâmica	48
3 CAPÍTULO III - METALIZAÇÃO: MATERIAL E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.1 MATÉRIA-PRIMA	51
3.1.1 Alumina	51
3.1.2 Aço carbono SAE 1045	53
3.1.3 Pós metálicos	54
3.2 PROCEDIMENTO DE METALIZAÇÃO	55
3.2.1 O Reator de Plasma	55
3.2.3 Metodologia de Metalização	57
3.2.3.1 Metalização por molibdênio	58
3.2.3.2 Metalização por ferro	59
3.2.4 Caracterização dos Filmes	60
3.3 PROCEDIMENTOS DE JUNÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO	61
3.3.1 Forno resistivo a vácuo	61
3.3.2 Metodologia de união	62
3.3.3 Caracterização das uniões	64

4	CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1	ESTUDOS DE PARÂMETROS DE METALIZAÇÃO	65
4.1.1	Efeitos dos parâmetros de metalização: filme de molibdênio	66
4.1.1.1	Primeira série de experimentos: variação da tensão aplicada	66
4.1.1.2	Segunda série de experimentos: temperatura de deposição	73
4.1.1.3	Terceira série de experimentos: tempo de deposição	79
4.1.2	Síntese de resultados: Filme de molibdênio	86
4.1.3	Efeitos dos parâmetros de metalização: filme de ferro	88
4.1.3.1	Primeira série de experimentos: variação da temperatura	88
4.1.3.2	Segunda série de experimentos: tempo de deposição	94
4.1.4	Síntese de resultados: Filme de ferro	101
4.2	ESTUDOS DE PARÂMETROS DE UNIÃO POR DIFUSÃO EM ESTADO SÓLIDO	102
4.2.1	União aço SAE 1045/alumina previamente metalizada com filme de molibdênio	104
4.2.2	União aço SAE 1045/alumina previamente metalizada com filme de ferro	105
4.2.2.1	União alumina/aço SAE 1045 sem metal de adição	106
4.2.2.2	União alumina/aço SAE 1045 com pó de ferro como metal de adição	107
4.2.2.3	União alumina/aço SAE 1045 com pó de ferro + níquel como metal de adição	110
4.2.2.4	Ensaio de união: síntese de resultados	113
5	CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	117
5.1	CONCLUSÕES	117
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
	REFERÊNCIAS	121





## INTRODUÇÃO

Ao longo das décadas as indústrias têm buscado maneiras de oferecer novos produtos ou produtos de melhor qualidade sempre em comunhão a busca pelo menor custo de produção. Nesta busca surgiu o processo de união de materiais, similares ou não, que permitiu criar uma longa lista de produtos que ajudaram as indústrias a alcançarem seus objetivos de inovação. Entre os processos desenvolvidos a soldagem de metais foi o de maior difusão no meio industrial. Nesta técnica de união os materiais envolvidos são derretidos e posteriormente resfriado para criar ligação química entre as partes.

Também foram desenvolvidas os processos conhecidos como brasagem e união por estado sólido, estes métodos são aplicados para a fabricação de produtos capazes de suportar maiores tensões e temperaturas de trabalho, se comparado com os produtos soldados, sem que haja fusão dos materiais (SHALZ, M. L. et al, 1994a e b). A aplicação de um produto brasado é então restringida pela temperatura de brasagem (por volta de 800°C) e pelo tipo de metal de adição aplicado. A união por difusão no estado sólido tem seu limite ampliado devido à temperatura de produção da junta, geralmente maior que 1000°C, e ao modo de produção da junta, o qual permite que a temperatura de serviço ultrapasse a temperatura de processamento (MARTINELLI, 1995; ASM INTERNATIONAL, 2005).

Em paralelo ao desenvolvimento dos processos de união, também houve estudo e desenvolvimento das matérias primas empregadas. Uma dessas novas matérias, classificado com uma cerâmica avançada, é a alumina ou óxido de alumínio. Esta apresenta características que permite sua utilização numa larga gama de produtos, por exemplo como isolantes elétricos, fabricação de moldes, matrizes, entre outros. Devido a isto a alumina tem hoje seu emprego consolidado na indústria. (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008; CARTER; NORTON; 2007). Dentre os empregos da cerâmica de óxido de alumínio há a união deste com um metal, gerando um produto com características que une propriedades típicas dos dois materiais.

A união da alumina com um metal se enquadra na classificação de união chamada metal-cerâmica. A maior dificuldade na produção de juntas desse tipo é a de criar uma ligação química e/ou física entre os materiais. Esta dificuldade vem das diferenças nas propriedades dos materiais, dentre eles a incompatibilidade química e a diferença dos

coeficientes de expansão térmica que gera defeitos nas áreas de união que são consequências do aquecimento e resfriamento típicos das técnicas de união(SANTOS et al., 2009).

Um caminho encontrado para superar esta barreira na produção da união metal-cerâmica foi a aplicação de um metal sobre a superfície cerâmica, mas o desenvolvimento deste procedimento mostrou que não é qualquer metal que possibilita esta união. O metal que seria aplicado sobre a superfície cerâmica deveria ter a capacidade de molhar e/ou reagir com a cerâmica e assim possibilitar estabilidade na união produzida.

Os metais usados para molhar e/ou reagir com a superfície cerâmica foram chamados de metais ativos ou elementos ativos. O estudo da aplicação desses metais ativos levou a conclusão que uma melhor união metal-cerâmica é alcançada quando: a) sobre a superfície cerâmica é aplicada uma liga metálica onde os elementos ativos fazem parte de sua composição; b) a superfície cerâmica é metalizada, geralmente com elementos ativos, e posteriormente é usado uma liga metálica para produzir a união.

A utilização dessas ligas metálicas com elemento ativo, se deve a capacidade destes de auxiliarem na redução das tensões presentes na região da junta devido aos coeficientes de dilatação dos materiais de base. Para tal as ligas metálicas empregadas, geralmente, apresentam coeficientes de dilatação intermediários aos dos materiais a serem unidos conhecidos como materiais de base.

Para a técnica de brasagem se estabilizou o uso de dois grupos de ligas metálicas baseados em cobre (Cu-X) ou cobre e prata (Ag-Cu-X) sempre constituídos de um elemento ativo (X) (NASCIMENTO; MARTINELLI; BUSCHINELLI, 2003). O elemento ativo mais empregado é o titânio, mas outros elementos químicos pertencentes ao grupo IVB da tabela periódica também podem cumprir este papel.

Claro que a estas ligas baseadas em cobre e/ou prata, além do titânio, são inseridos outros elementos químicos, como o níquel e índio, para melhorar a atividade do titânio (ou outro elemento ativo) e auxiliar em outras características do comportamento da liga de modo a melhorar o resultado da união.

Uma desvantagem do uso das ligas metálicas como intermediários na união metal-cerâmica está no custo deste material. Uma alternativa para tentar reduzir o custo é a metalização da superfície cerâmica (NASCIMENTO, R. M. do; BUSCHINELLI, A. J. A.; MARTINELLI, A. E.; SIGISMUND, E. 2002). Nesta metodologia a cerâmica é metalizada com um metal, que pode ser um elemento ativo, e

posteriormente é usado de liga metálica (sem o metal ativo). Duas das técnicas usadas para a metalização são: processo de deposição física (PVD-Physical Vapour Deposition) e processo Mo-Mn. O processo Mo-Mn é um método que consiste na metalização por sinterização de pós metálicos, enquanto que o processo de deposição física consiste em métodos que transportam átomos até o substrato para a formação do filme por meio de vapor (WALKER; HODGES, 2008).

Entre os processos de deposição física iremos nos concentrar na pulverização catódica. Este método de deposição física de filme consiste em remover átomos de um alvo metálico sólido e transporta-lo e depositá-lo sobre uma superfície. O laboratório de materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), local onde esta tese foi desenvolvida, tem larga experiência no método de deposição de filme por pulverização catódica. Assim, nos baseamos nos conhecimentos já adquiridos pelos membros do grupo para desenvolver o trabalho que será apresentado nesta tese. A vantagem desta escolha é a disponibilidade de dos equipamentos e do suporte teórico/prático para realização dos procedimentos de metalização.

Logo, diante do panorama apresentado, o trabalho que foi desenvolvido teve como objetivo a produção de uma união metal-cerâmica de alumina com o aço 1045. Como explicado, um dos caminhos para o sucesso na produção desse tipo de junta e para a diminuição do custo está na metalização da superfície cerâmica e posterior união desta com o metal usando uma liga metálica na interface. O projeto que será apresentado estudou a metalização da superfície cerâmica pelo método de pulverização catódica com o objetivo de definir os melhores parâmetros para o tratamento. Os ensaios de metalização ocorreram com uso do molibdênio e do ferro como material a ser depositado sobre a cerâmica com o objetivo estudar a viabilidade de uso desses em substituição do uso de elemento ativo. Estes foram escolhidos pois já são de uso regular nos processos de pulverização catódica. Posteriormente foram realizados os ensaios de união por difusão no estado sólido, com uso de uma mistura de pós metálicos (Fe+Ni) como alternativa ao uso das ligas metálicas. O objetivo do estudo desta alternativa é estudar uma nova rota que possibilite a diminuição do custo da produção de união.

Este trabalho é parte de um projeto intitulado Cooperação para o Desenvolvimento de Processos de União sob a coordenação geral do Professor Antonio Eduardo Martinelli, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Este projeto propõe o estudo e o desenvolvimento de novas rotas de união entre materiais dissimilares, com estratégia dividida em duas partes: a) estudar a influência do

processo de metalização sobre as características microestruturais da interface e b) otimizar a confiabilidade da união metal/cerâmica, subdividido em duas técnicas: a brasagem e a união por difusão no estado sólido.

Para a compreensão do trabalho desenvolvido, este texto foi dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo explica a técnica de pulverização catódica e a formação de filme. Já o segundo, revisa conceitos de união metal/cerâmica e a técnica de união por difusão no estado sólido. O terceiro capítulo discorre acerca do material utilizado e dos procedimentos experimentais. O quarto apresenta os resultados e as discussões dos ensaios de união. Por fim o quinto capítulo apresenta as conclusões e perspectivas.

## CAPÍTULO I - FORMAÇÃO DE FILME VIA PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Neste capítulo se apresenta os fundamentos básicos envolvidos nas técnicas que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Inicia-se com a apresentação do processo de crescimento de filme. Em seguida é abordada a técnica de deposição escolhida, sendo esta o fenômeno de pulverização catódica. Ao fim, apresentam-se as características do filme formado pelo processo de pulverização e os fatores que a influenciam.

### 1.1 MECANISMOS DA FORMAÇÃO DE FILME FINO

A formação do filme pode ser realizada por diversas técnicas que resultam num mesmo processo de crescimento. Este processo será aqui dividido em etapas, de forma a dar uma visão mais clara do processo. Antes da apresentação destas, é preciso que o leitor tenha em mente que as etapas descritas a seguir ocorrem, simultaneamente, durante o processo de crescimento de filme. Tais etapas são ilustradas na Figura 01 e descritas a seguir (MATTOX, 1998; WASA; HAYAKAWA, 1992):

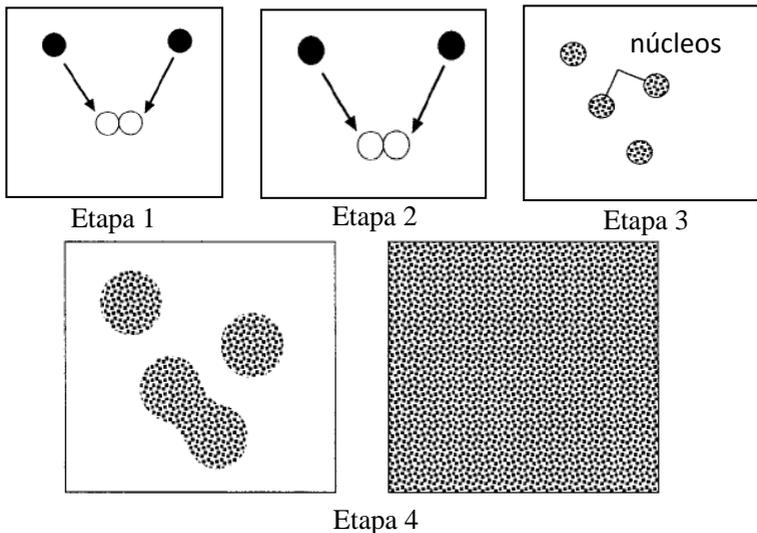
**Etapa 1:** Ocorre o transporte de átomos, moléculas ou íons até o substrato. Esses átomos, moléculas ou íons quando alcançam o substrato podem ser refletidos, quase que instantaneamente, podendo ficar adsorvidos na superfície por um tempo e, depois, reevaporar ou condensar na superfície do substrato;

**Etapa 2:** As espécies que permanecem nos substratos se difundem sobre a superfície com a movimentação determinada por sua mobilidade sobre o substrato. Os átomos, íons ou moléculas então se unem e formam núcleos;

**Etapa 3:** Com o surgimento dos núcleos, estes irão agregar novos átomos e a cada nova união o conjunto aumenta sua estabilidade termodinâmica, ou seja, a cada novo átomo incorporado ao núcleo a chance de reevaporação ou separação dos mesmos diminui. O diâmetro do núcleo cresce até que alcança um valor crítico e, então, o núcleo entra num estado termodinamicamente estável, e estará quimicamente adsorvido;

**Etapa 4:** Quando os núcleos já têm centenas ou dezenas de átomos, são chamados de ilha. Nesta etapa, as ilhas irão crescer e começarão a se coalescer. Esta coalescência ocorre até que toda a superfície seja coberta e, então, o filme se torna contínuo (CHAPMAN, 1980).

**Figura 01:** Etapas de formação de filme.



Fonte: Adaptado de Chapman (1980, pg.202).

Este conjunto de etapas é contínuo, e uma nova camada de filme cresce sobre o já existente. Em geral, o crescimento de uma segunda camada de filme se inicia antes que a primeira camada se torne contínua. Assim, o crescimento do filme ocorre tanto paralelo à superfície do substrato, quanto perpendicular. Em geral o crescimento paralelo é maior que o crescimento perpendicular (WASA; HAYAKAWA, 1992).

O crescimento do filme pode ser influenciado por processos de interdifusão que são modificados ao se mudar a temperatura. Em temperaturas maiores os átomos irão possuir maior mobilidade gerando uma difusão dos átomos do filme para o substrato, ou vice-versa, e

aumentará a interdifusão dos átomos do filme agilizando a homogeneização das camadas dos filmes (PAVANATI, 2005).

Além da temperatura, o processo de crescimento do filme é sensível à outras condições de deposição e ao substrato utilizado. Os principais fatores que influenciam o crescimento do filme são (MATTOX, 1998; WASA; HAYAKAWA, 1992):

a) **Características do substrato:** rugosidade, presença de contaminantes que interfiram na ligação dos átomos a serem adsorvidos no substrato; propriedades químicas e mecânicas; temperatura do substrato durante crescimento do filme (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005);

b) **Processo de deposição:** taxa de deposição; atmosfera de deposição; gases contaminantes;

c) **Átomos para formação de filme:** mobilidade do átomo no substrato; reatividade do filme com atmosfera.

## 1.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

Os processos de deposição de filmes podem ser classificados em dois grandes grupos: a chamada deposição física e, um segundo, nomeado deposição química. O processo de deposição química envolve a deposição (formação) de uma camada sólida a partir de elementos que estão em fase gasosa. Já o processo de deposição física é definido como um processo no qual a fonte de partículas é sólida ou líquida. As partículas, sejam átomos ou moléculas, são emitidas por vaporização, pulverização ou remoção a laser. Então, estes são transportados, no vácuo ou em gases a baixa pressão, até o substrato (MATTOX, 1998).

A pulverização catódica, processo utilizado neste trabalho, é classificada como deposição física. Este é um processo que gera a ejeção de átomos que compõem uma superfície sólida quando esta é bombardeada por partículas energéticas. O processo de pulverização catódica é realizado em sistemas que utilizam a tecnologia do plasma para produzir as partículas energéticas.

A seguir serão descritos os conceitos básicos sobre plasma e o processo de pulverização catódica (MATTOX, 1998; WASA; HAYAKAWA, 1992).

### 1.2.1 Definição de plasma

O plasma é definido como um meio gasoso que contém íons e elétrons suficientes para se tornar eletricamente condutor, mas que mantém uma neutralidade elétrica macroscópica no volume do gás. Neste estado, o gás é dito ionizado e seu estado de equilíbrio pode ser alterado pela aplicação de um campo elétrico externo (MATTOX, 1998; SEEBER, 2008).

O plasma pode ser classificado em plasma quente ou plasma frio. O primeiro é caracterizado por alcançar temperaturas entre 3.700°C e 19.000°C (CASPER, 2001; GARCIA, 2010). No caso do segundo, de modo geral, a temperatura oscila em torno de 50°C a 1.000°C.

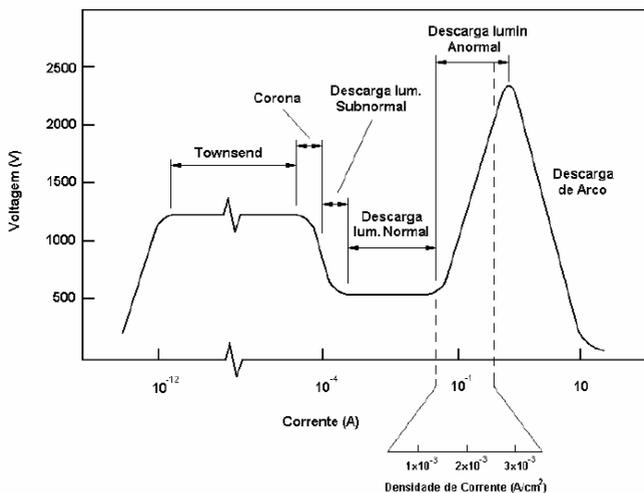
O plasma frio é comumente utilizado para processamento de materiais em diversos campos da ciência e da indústria. Algumas das aplicações para esse sistema são: deposição de filme fino, implantação iônica, ativação superficial, limpeza de superfície, oxidação ou nitretação, endurecimento superficial e sinterização de pós-metálicos e cerâmicos.

### 1.2.2 A descarga elétrica

Uma maneira de obter um plasma frio é produzindo uma descarga elétrica luminescente, que pode ser obtida aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos em meio gasoso a baixa pressão, com o objetivo de ionizar o gás e produzir o plasma. A descarga elétrica apresenta comportamento distinto, em função dos parâmetros de corrente e de diferença de potencial (variação de tensão) usados para obter o plasma. Por apresentar esses comportamentos distintos, a descarga é classificada em diferentes regimes (SEEBER, 2008; PAVANATI, 2009). Os regimes da descarga são dados em função da relação corrente coletada no cátodo e da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos. Esta relação e os diferentes regimes são apresentados no gráfico da Figura 02 e descritos na sequência.

a) Os regimes Townsend, Corona e subnormal possuem pouca ionização que resulta numa corrente baixa e geralmente em uma descarga escura. Este regime não é viável para a maioria dos processamentos de materiais (PAVANATI, 2009);

**Figura 02** - Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica.



**Fonte: Pavanati (2009, p.05).**

b) O regime de descarga luminescente normal é caracterizado por um aumento de corrente sem a variação de tensão. Esta descarga não envolve totalmente o cátodo. Isto é resultado do bombardeamento se concentrar próximo às bordas do cátodo ou em irregularidades da superfície do cátodo. Devido a esta irregularidade da descarga este regime não é o mais indicado para processamento de materiais (PAVANTI, 2009; HAMMES, 2006);

c) A descarga luminescente anormal se caracteriza quando a diferença de potencial e a corrente crescem seguindo certo grau de proporcionalidade, o que possibilita um controle da descarga. Neste regime, o cátodo é, totalmente, envolvido pela descarga resultando numa uniformidade. Assim este regime é indicado para processamento de materiais (BUROKOWSKI; WIERCHÓN, 2009; PAVANATI, 2009; HAMMES, 2006);

d) O regime de descarga em arco apresenta baixa tensão e elevada corrente, que gera grande quantidade de calor. Esta descarga é, relativamente, instável e de pouco interesse, contudo usada em processos que haja necessidade de produzir fusão, como fundição e soldagem (PAVANATI, 2009; HAMMES, 2006).

Como descrito, a descarga luminescente, em regime anormal, é indicada para processamento de materiais, mas a desvantagem desse uso é a eventual entrada da descarga em regime de arco. Como o regime de arco é caracterizado por sua instabilidade, esta tem como consequência a possibilidade de um comprometimento da integridade dos componentes em processamento e da fonte de tensão (HAMMES, 2006; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

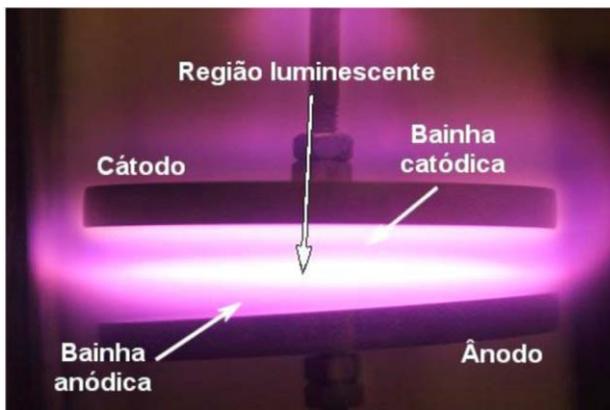
### **1.2.2.1 Descargas elétricas em regime anormal e pulverização catódica**

A descarga luminescente em regime anormal é criada entre dois eletrodos, ânodo e cátodo, envoltos num gás, geralmente sob baixa pressão. Entre os dois eletrodos é produzida uma diferença de potencial, obtida aplicando a tensão negativa no cátodo e mantendo o ânodo aterrado. Quando os eletrodos estão dispostos a uma distância relativamente pequena, a diferença de potencial gera um campo elétrico que produz um fluxo de partículas iônicas e de elétrons que colidem com outras partículas do gás e produzem mais partículas ionizadas e elétrons, resultando num processo em cadeia e assim produzindo o plasma. As colisões mais importantes são as que promovem a ionização das partículas, por ser esta a responsável por produzir e sustentar o plasma e as que geram a excitação das partículas (CHAPMAN, 1980). Como o estado excitado é instável, durante sua relaxação a energia excedente é perdida em forma de fótons, e estes são responsáveis pela luminescência da descarga (PAVANATI, 2009; BOGAERTS et. al, 2009).

Quando a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos é constante, uma corrente contínua irá fluir através do plasma (PAVANATI, 2009; BOGAERTS et al., 2009), logo esse tipo de descarga elétrica é chamada de descarga elétrica de corrente contínua ou descarga elétrica dc (*direct current*). Nesse sistema, a faixa de pressão de trabalho apresenta valores entre 10 mtorr (1,3 Pa) e 10 torr. A tensão entre ânodo e cátodo (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005), requerida para manter a descarga, é de 300 V a 1500 V (PAVANATI, 2009; BOGAERTS et al., 2009). Alguns sistemas usam fonte de tensão pulsada, o uso desse tipo de fonte ajuda a evitar a entrada do sistema no regime de arco, que como dito, é instável e produz grande quantidade de calor, que pode ser prejudicial para alguns tipos de equipamentos.

Num sistema de descarga luminescente aparecem regiões distintas caracterizadas por regiões luminosas e escuras. Na Figura 03 são apresentadas as três regiões formadas entre os dois eletrodos ao se aplicar uma diferença de potencial.

**Figura 03** - Regiões características de uma descarga em regime anormal.

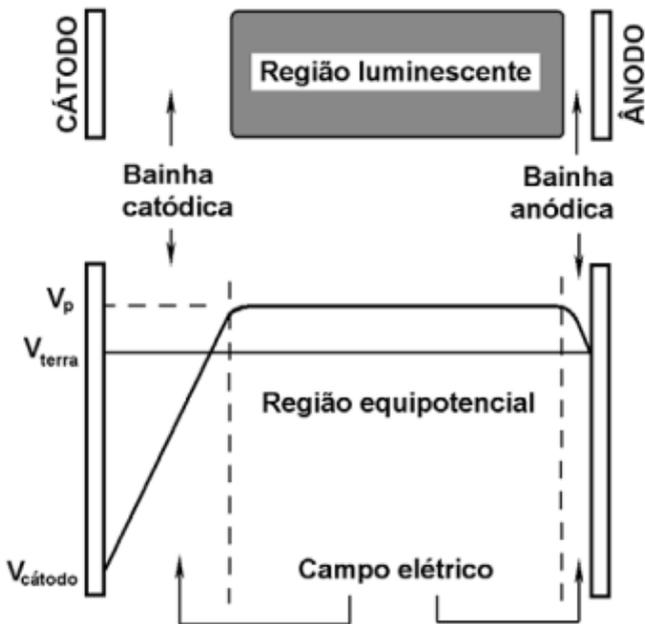


**Fonte:** Pavanati (2009, p. 11).

As regiões escuras são chamadas de bainhas, existindo também uma região luminescente entre as regiões escuras. Nesta configuração, ocorre uma distribuição de potencial (variação de tensão) entre os eletrodos, que não é linear devido à presença de espécies carregadas distribuídas no sistema. Um gráfico representativo desta distribuição é apresentado na Figura 04. A região luminescente é então caracterizada pelo potencial positivo, e o campo elétrico aproximadamente nulo. Nessa região, as espécies carregadas se comportam como espécies neutras do gás, pois não há aceleração no local. É nesse espaço que irá ocorrer a excitação, a relaxação de átomos e a ionização de partículas (criação de íons e elétrons). A bainha catódica apresenta uma distribuição de potencial, como observado na Figura 0, que resulta num forte campo elétrico. Já na bainha anódica, observa-se um campo elétrico suave, também resultando da distribuição de potencial. Nessa bainha, apesar de baixa intensidade, o campo elétrico ajuda a aprisionar quantidades

suficientes de elétrons na região luminescente. Mas os elétrons de maior energia (elétrons secundários retirados do cátodo) podem chegar até o ânodo, o resultado desta movimentação depende da tensão (pulsada) utilizada para produzir a descarga, que gera campo elétrico entre as placas (MATTOX, 1998; WASA; HAYAKAWA, 1992).

**Figura 04** - Regiões da descarga e distribuição de potencial (e campo elétrico) entre os eletrodos.

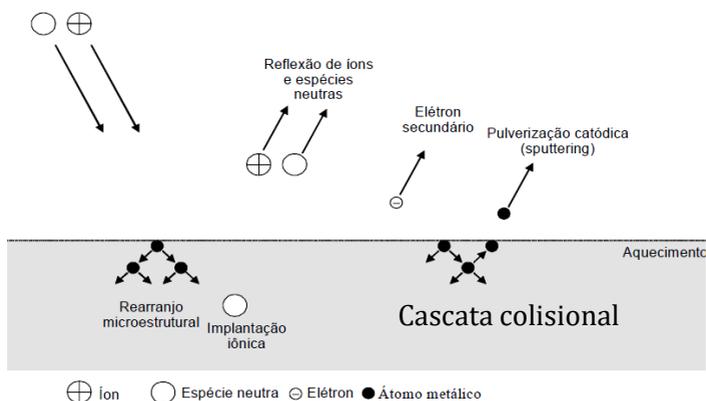


Fonte: Hammes (2006, p.12).

Devido ao forte campo elétrico na região próxima ao cátodo, é simples concluir que as partículas contidas no interior do plasma terão maior atividade nessa região do que próximo ao ânodo. Íons positivos que chegam à fronteira entre região luminescente e a bainha catódica são acelerados, pelo campo elétrico presente, em direção ao cátodo que está polarizado negativamente. Esta aceleração causa um aumento da energia do íon, podendo ter parte desta energia perdida por colisões que ocorram

antes desse íon chegar ao cátodo. Estas colisões ocorrem, com maior probabilidade, com moléculas ou átomos neutros podendo resultar numa colisão simétrica com troca de carga. Nessa colisão, um íon colide com a espécie neutra (átomo ou molécula) formando uma espécie neutra rápida e um íon lento, que é, a partir desse ponto, acelerado pela queda de potencial restante. Logo, o cátodo é bombardeado por íons e moléculas ou átomos neutros rápidos. Como resultado desse bombardeamento, ocorre a emissão de elétrons secundários, o aquecimento do cátodo e a ejeção de átomos da superfície do cátodo. Estes processos são apresentados na Figura 05. A ejeção de átomos que compõem o cátodo pelo bombardeamento das partículas energéticas é conhecida como pulverização catódica (sputtering) (CHAPMAN, 1980).

**Figura 05** - Pulverização catódica: A figura mostra os efeitos do bombardeamento no cátodo.



**Fonte:** Cardoso (2003, p. 12).

Outros fenômenos também ocorrem no cátodo, como o rearranjo microestrutural, a implantação de uma partícula no cátodo e a reflexão de um íon incidente, que, contudo, não são importantes para o objetivo deste estudo, mas estão presentes na interação plasma cátodo.

A ejeção de átomos do cátodo é resultado do processo chamado cascata colisional (Figura 05). A cascata colisional é uma sequência de colisões iniciada por uma colisão primária na superfície do cátodo. Nestas colisões há transferência de energia cinética (momento) que pode fornecer energia suficiente para ejeção de um dos átomos envolvidos nas colisões (BERNADELLI, 2011; CHAMPMANN, 1980).

A taxa de pulverização depende da massa e do número atômico do átomo a ser ejetado, a massa e o número atômico da partícula incidente e da energia de incidência. Um modelo teórico que descreve essa relação foi proposto por Sigmund (CHAPMAN, 1980) para íons monoatômicos, com energia inferior a 1000 eV. O modelo propõe que a eficiência da ejeção de átomos do cátodo ou pulverização catódica é dada pela equação 1:

**Equação 01** - Equação que expressa a eficiência da pulverização catódica.

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_0}$$

**Fonte:** Chapman (1980, p. 181).

Onde  $S$  é a taxa de pulverização catódica;  $E$  a energia cinética das espécies que bombardeiam o cátodo;  $m_i$  e  $m_t$  são, respectivamente, a massa da espécie incidente e a massa do átomo do cátodo;  $\alpha$  é um coeficiente adimensional que depende da relação  $m_i/m_t$ ; e  $U_0$  é a energia de ligação do material a ser pulverizado, geralmente, tomado para metais como sendo a energia para sublimação (PAVANATI, 2005). Esta equação (Equação 01) mostra que a eficiência da pulverização é diretamente proporcional à energia cinética das espécies que bombardeiam o cátodo (PAVANATI, 2005).

A energia cinética das espécies que bombardeiam o alvo (cátodo) é influenciada pela tensão  $V$  aplicada no cátodo (que gera o campo elétrico) e pelo número de colisões que essas espécies sofreram ao atravessar a bainha catódica. O número de colisões, por sua vez, é proporcional à espessura  $d$  da bainha catódica e da pressão  $p$  do gás, pois a pressão modifica o livre caminho médio das espécies. Pode-se então,

descrever a energia cinética das espécies que bombardeiam o cátodo pela equação 2:

**Equação 02** - Equação que descreve a energia cinética das espécies que bombardeiam o cátodo.

$$E \propto \left( \frac{V}{p \cdot d} \right)$$

**Fonte:** Maliska et al. (2003, p.277).

A equação mostra que a energia das espécies que irão incidir sobre o cátodo é influenciada diretamente pela tensão aplicada nos eletrodos, e inversamente proporcional o produto “p.d”. A relação “p.d” é considerada, relativamente, constante para uma determinada tensão (V) (MALISKA et al., 2003; PAVANATI, 2009). Pela equação vê-se que a energia de bombardeamento depende, diretamente, da tensão aplicada e assim pode-se concluir que quanto maior o valor da tensão aplicada no cátodo, maior será a taxa de pulverização catódica.

Durante sua movimentação em meio ao gás, os átomos pulverizados perdem energia através de colisões com átomos do gás. Após várias colisões, a energia (cinética) deles é equivalente à temperatura (velocidade) média do gás, sendo então chamados de átomos termalizados. O transporte desses átomos no gás se dá por difusão em fase gasosa e uma parte se difunde em direção ao ânodo (CHAPMAN, 1980). A partir desse ponto há a interação entre átomos e superfície do substrato, que esta posicionado no ânodo, e se inicia o fenômeno de formação de filme, descrito na secção 1.

### 1.2.3 Pulverização catódica e o reator de plasma

Neste trabalho, o processo de pulverização catódica foi realizado no interior de um reator a plasma tipo híbrido, escala laboratorial, que foi projetado e construído no Laboratório de Materiais (LabMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa

Catarina. O reator a plasma consiste do controlador dos parâmetros de ensaio, da fonte e da câmara, onde estão dispostos os eletrodos e o substrato. Além do sistema ânodo-cátodo, o equipamento possui um sistema de aquecimento resistivo. Isto permite, para mesmos parâmetros de plasma, realizar tratamentos em temperaturas distintas e maior controle do ciclo térmico, já que o sistema resistivo supre calor adicional ao gerado pelo plasma.

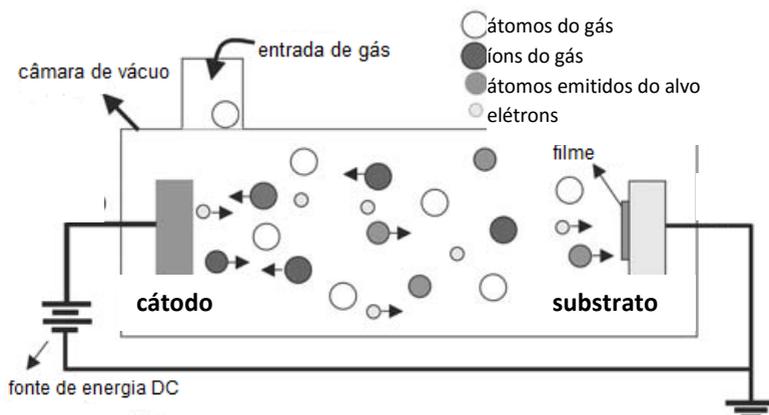
Este equipamento pode ser utilizado para diferentes finalidades, como nitretação, oxidação, carbonitretação, nitrocarbonetação, pulverização catódica, limpeza de superfícies, extração de ligantes e sinterização. Apesar de o reator apresentar uma configuração básica, como uso de ânodo e cátodo e do sistema de aquecimento resistivo, para cada tratamento é necessário adaptar certos aspectos do equipamento, que vão desde dispositivos até parâmetros de tratamento.

No caso do presente trabalho específico de pulverização catódica, os eletrodos dentro da câmara foram configurados conforme apresentado na Figura . Possui um alvo metálico agindo como cátodo conectado ao polo negativo da fonte de alta tensão e um substrato cerâmico (ou material que há interesse de metalizar), num potencial flutuante, posicionado sobre o ânodo. No reator de plasma ocorre, então, a ionização do gás (plasma) por uma fonte de corrente contínua pulsada. Os íons do gás são acelerados em direção ao cátodo e, ao se chocarem, pulverizam átomos do alvo metálico, em todas as direções. Alguns desses átomos são ionizados, acelerados em direção ao substrato cerâmico e resultando na sua metalização.

Há diversos fatores desse sistema que influenciam no crescimento do filme, sendo eles:

a) **Tipo de gás utilizado:** O gás escolhido, geralmente, é composto por um gás nobre, pois este é quimicamente inerte, que não se incorpora no filme em formação (CHAPMAN,1980). O gás argônio é o mais comumente usado, pois seu custo é menor em comparação aos outros gases nobres, e este apresenta elevada massa atômica, que como descrito na Equação 01, influencia na taxa de pulverização catódica. O tipo de gás usado também influencia na taxa de deposição dos átomos, pois cada conjunto, gás + átomos ejetados, resulta num valor da difusividade do átomo no gás diferente e, conseqüentemente, na sua movimentação até o ânodo;

**Figura 06** - Esquema ilustrativo do reator de plasma durante o processo de pulverização catódica.



**Fonte:** Adaptado pela autora para o português de Nascimento, Martinelli & Buschinelli (2003. p.187).

b) **Pressão na câmara:** Como a descarga é sustentada por partículas ionizadas, o número destas partículas disponíveis se torna um fator importante. O número de colisões será menor se houver uma menor quantidade de partículas disponíveis (menor pressão) e por consequência diminuir a taxa de pulverização catódica (CHAPMAN, 1980) e o número de colisões ionizantes que sustenta o plasma. Já uma pressão alta, que significa um grande número de partículas disponíveis, aumenta a probabilidade de um átomo ejetado, mas aumenta também, a possibilidade que o átomo pulverizado, a caminho do ânodo, colida e desvie seu caminho (CHAPMAN, 1980; BOGAERTS et al., 2002);

c) **Tipo material usado no cátodo:** Como mostrado na Equação 01, a massa atômica do elemento que compõe o alvo e sua energia de ligação terão influência direta na taxa de pulverização do mesmo;

d) **Tensão aplicada entre cátodos:** Sua influência foi apresentada na Equação 02, sendo que, então quanto maior a tensão aplicada entre os eletrodos, melhor será a eficiência na pulverização catódica.

Outros fatores também influenciam no crescimento do filme, sendo elas as características do substrato (composição química, rugosidade superficial) e a distância entre os eletrodos.

### 1.2.4 Características do filme formado por pulverização catódica

Como as características finais do filme são influenciadas pelos fatores do sistema que o produz, apresentados na seção anterior, se torna necessário caracterizá-las. As mais relevantes a este trabalho são descritas a seguir:

a) **Espessura do filme e difusividade dos átomos ejetados no substrato:** Os átomos ejetados do alvo podem ou não interagir com o substrato e se difundir no mesmo. Essa difusão influencia na espessura do filme produzido;

b) **Microestrutura:** A microestrutura do filme é modificada, principalmente, por características do processo de deposição, como temperatura e voltagem, aplicadas nos eletrodos e pelo tipo de substrato usado;

c) **Composição química do filme:** A composição química do filme é influenciada pela atmosfera de deposição, pela composição química do alvo (cátodo) e pela temperatura do substrato. Caso a atmosfera seja composta por gases quimicamente ativos, o resultado será uma composição dos átomos ejetados e dos gases que interagiram com eles. Um exemplo clássico é o crescimento de óxidos de metais que são crescidos com átomos ejetados de fontes metálicas e em atmosferas contendo elevado potencial químico de oxigênio. Quando os gases da atmosfera não interagem quimicamente com o filme que está sendo formado, a composição química do filme, em geral, é bem próxima à composição química da liga metálica ou metal usado como alvo.

### 1.2.5 Reator de plasma com aquecimento auxiliar resistivo.

O processamento de materiais usando a tecnologia do plasma em descarga *dc* tem sido explorado para diversos objetivos. Esta tecnologia tem sido largamente estudada pelo grupo “Processamentos a Plasma”, com a pesquisa intitulada: Desenvolvimento de processos e equipamentos utilizando descarga de plasma, coordenado pelo Professor Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein, no Laboratório de Materiais da Universidade

Federal de Santa Catarina (LabMat - UFSC), local onde este trabalho foi desenvolvido.

A pesquisadora Gisele Hammes (2006) projetou e construiu um reator a plasma com aquecimento auxiliar resistivo em escala laboratorial utilizado para os estudos realizados no presente trabalho. Este reator foi construído, especificamente para estudo da pulverização catódica, que ocorre em descarga elétrica. De modo geral, a descarga elétrica é a um dos meios de aquecimento dentro do reator, sendo assim, a temperatura alcançada é dependente dos parâmetros da descarga elétrica. Para possibilitar a variação da temperatura independente desses parâmetros, Hammes (2006) adicionou à câmara do reator um sistema de aquecimento resistivo auxiliar. Este sistema de aquecimento não interfere na descarga elétrica produzida dentro da câmara e serve como um meio de controle da temperatura dentro da mesma. Este novo equipamento permite então o controle da temperatura independente dos parâmetros de plasma.

Gisele Hammes (2006) também realizou ensaios de enriquecimento superficial de molibdênio (*Mo*) em substratos de ferro puro, com o objetivo de avaliar a influência da configuração dos eletrodos, a temperatura de tratamento e a tensão aplicada entre eletrodos (energia de bombardeamento dos íons) no filme depositado. Na avaliação da configuração dos eletrodos, as amostras foram posicionadas no cátodo, no ânodo ou em potencial flutuante. A partir da análise de concentração de *Mo* na superfície das amostras, Hammes (2006) observou que as amostras posicionadas no ânodo ou em potencial flutuante apresentam perfis de concentração no topo das amostras com maior quantidade de molibdênio (enriquecimento mais eficiente) que em amostras posicionadas no cátodo. Este fato foi atribuído à disposição das amostras em relação à região que sofre pulverização do cátodo (acesso do átomo de *Mo* ao topo da superfície). Outra conclusão foi que o comportamento do enriquecimento é, praticamente, idêntico para amostras em ânodo ou em potencial flutuante. Estas conclusões foram usadas de suporte para escolher o potencial flutuante como a configuração de eletrodos para esse trabalho, isto é, as amostras a serem tratadas foram colocadas no potencial flutuante do plasma.



## CAPÍTULO II – JUNÇÃO METAL/CERÂMICA

Neste capítulo, serão descritas duas técnicas já consolidadas de junção: brasagem e difusão em estado sólido. Ao fim, serão apresentados estudos realizados sobre a união metal/cerâmica, preferencialmente usando alumina, que se referem ao procedimento de junção desenvolvido nesse trabalho.

### 2.1 INTRODUÇÃO

Na indústria, muitos dos produtos são fabricados a partir da união de peças que foram produzidas individualmente, isso ocorre devido a alguns motivos, entre eles: a impossibilidade da produção do produto na sua forma final; para agilizar e/ou facilitar o processo produtivo; o uso de diferentes matérias-primas em cada parte da peça; a necessidade de diferentes tratamentos (térmico, termoquímico) em cada parte do produto final (ASM HANDBOOK, 1993).

Há diversos processos de união que podem ser utilizados para a união de peças que foram produzidas individualmente. No entanto, determinar qual o processo que irá resultar em produtos com as características desejadas e a baixo custo, é uma tarefa árdua. Para tal não há um caminho simples, determinar a geometria das peças, o material e as características de interesse ao produto final são um começo na escolha do processo de junção (OLSON et al., 1993, p. 15).

Os processos de junção podem ser mecânicos (utilizando parafusos e braçadeiras), indiretos (adesiva, brasagem) ou diretos (soldagem, união por difusão no estado sólido). Numa união mecânica, a resistência ao cisalhamento e a força de atrito entre as superfícies de contato são as responsáveis por manter as partes unidas. Essas forças são resultado do uso de parafusos, rebites e braçadeiras. Já na união direta e indireta, a união é mantida pela aproximação dos átomos ou moléculas das peças a serem unidas, ou seja, ocorre a formação de ligações químicas, do tipo metálica, ou ligações físicas principalmente do tipo *Van der Walls* (MARQUES, 1991; NASCIMENTO; MARTINELLI; BUSCHINELLI, 2003).

As uniões podem produzir produtos com associação de diversos materiais, tais como metal, cerâmicos, polímeros e madeiras. Estes podem produzir juntas de materiais da mesma classe do tipo metal/metal, ou

cerâmica/cerâmica, ou juntas de materiais dissimilares do tipo metal/cerâmica (MORI, 2003, p.19).

## 2.2 PROCESSOS DE UNIÃO METAL/CERÂMICA

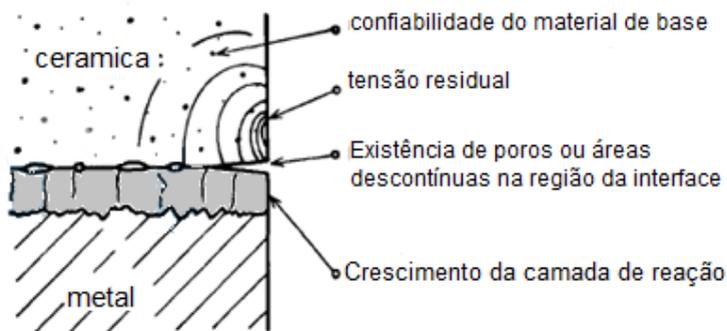
O presente estudo irá concentrar-se na união de peças que são produzidas de diferentes matérias-primas, especificamente, de materiais considerados dissimilares em juntas do tipo metal/cerâmica. A junção metal/cerâmica ocorre sempre que se deseja produzir componentes híbridos com propriedades individuais ou aditivas desses materiais. Mas, para alcançar o sucesso desse processo, vários problemas devem ser investigados e superados para se obter uma junta confiável. Estes problemas são descritos na Figura 07 e listados abaixo (NICHOLAS; MORTIMER, 1985; SUGANUMA, 1990):

- Confiabilidade do material de base para suportar as condições de trabalho;
- Tensões residuais, que tem sido a principal causa das falhas nas juntas, principalmente em juntas metal/cerâmica;
- Existência de poros ou áreas descontínuas na região da interface;
- Crescimento da camada de reação;
- Incompatibilidade de propriedades físicas, principalmente a expansão térmica entre os constituintes.

Um dos caminhos para o sucesso da união metal/cerâmica é gerar uma interface entre os materiais que consiga acomodar as diferentes características dos componentes e, assim, criar uma continuidade entre as partes. Um método para produzir essa interface entre os materiais é dado com a introdução de um terceiro material entre as superfícies que serão colocadas em contato para produção da união. Esse terceiro material deve se adaptar as propriedades dos materiais a serem unidos.

No caso da junção metal/cerâmica, o terceiro material é geralmente um metal que tem propriedades, principalmente de coeficiente de expansão térmica, que é intermediário as propriedades do metal e da cerâmica que se tem interesse para a formação de junta. O metal que irá ser inserido na interface da junta é conhecido como liga/metálico de adição, e os materiais a serem unidos como materiais de base.

**Figura 07** - Representação de alguns dos problemas apresentados numa junta metal/cerâmica.



**Fonte:** Suganuma (1990, p. 1047).

Várias técnicas de junção metal/cerâmica têm sido utilizadas e desenvolvidas na busca de criar esta interface, onde as principais são a brasagem e a de difusão no estado sólido (ZHANG et al., 2006). A brasagem é uma técnica de junção definida dentro de três características (OLSON et al., 1993, p. 270):

- A temperatura de união deve ser acima de 450°C;
- Utiliza metal de adição que se funde acima de 450°C, porém abaixo da temperatura de fusão ( $T_f$ ) dos materiais de base;
- Pode ocorrer recobrimento dos materiais de base de modo a favorecer a união.

Já a difusão no estado sólido é definida por (OLSON et al., 1993, p. 270):

- A união ocorre à temperatura abaixo da temperatura de fusão ( $T_f$ ) dos materiais de base, sem que haja fusão de nenhum dos elementos da junção. Este processo geralmente é realizado na temperatura de 0.5-0.8  $T_f$ , sendo que a  $T_f$  é medida em Kelvin (DUNKERTON, [s.d.]; SHIRZADI; ASSADI; WALLACH, 2001);

- A união é realizada com ajuda de cargas sobre as peças. Contudo deve-se evitar que haja deformação das peças (SHIRZADI; ASSADI; WALLACH, 2001);

- Materiais podem ser usados para auxiliar na formação da junta, aplicados na forma de metais de adição, bem como por recobrimento.

Nestes casos, deve-se tomar cuidado para que não haja formação de compostos com baixa temperatura de fusão (TRAVESSA; FERRANTE, 1999).

Tem se então, duas técnicas que produzem uniões com uma diferença importante entre elas: na brasagem há fusão, enquanto que, a união realizada por difusão em estado sólido, não. Esta alteração gera diferenças nos mecanismos de produção de juntas, cujos detalhes são apresentados a seguir.

### **2.2.1 Brasagem**

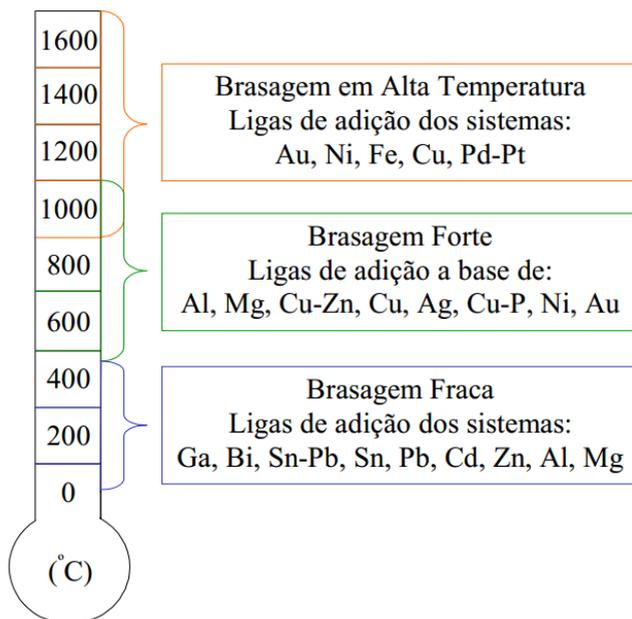
A técnica de brasagem se baseia na união de dois materiais através da fusão de um metal ou liga de adição, o qual irá penetrar nos poros e imperfeições das superfícies dos materiais de base e formar uma ligação química entre os três componentes (HUMPSTON; JACOBSON, 2004). Como vantagem do processo de união por brasagem tem-se: a simplicidade dos equipamentos necessários; a fácil automação do processo e o custo reduzido em comparação à união por estado sólido. Este método também permite obter juntas com alta resistência mecânica e alta temperatura de serviço (MORI, 2003).

A brasagem pode ser dividida e classificada em três grupos: brasagem fraca, brasagem forte e brasagem em alta temperatura, estas são apresentadas na Figura 08, que foi construída baseada na classificação da norma alemã DIN 8505.

Como se pode observar, na Figura 08, é demonstrada a classificação que a norma DIN 8505 se baseia nas temperaturas de produção da junta e nas ligas de adição usadas. A brasagem fraca utiliza, normalmente, o ar como atmosfera. Já a brasagem forte, é produzida a ar, a vácuo ou a atmosfera gasosa, e, a altas temperaturas, ocorrem em atmosferas protetoras ou em vácuo.

A figura 09 descreve os procedimentos de brasagem. De início são posicionados os materiais de base com a liga ou o metal de adição entre estas superfícies que se deseja unir; esses, à temperatura ambiente, estão no estado sólido. Então, leva-se o conjunto a um equipamento para aquecê-lo até a temperatura de fusão da liga de adição. Esta liga, agora fundida, reage com as superfícies, penetrando entre poros e imperfeições e formando ligação química com os materiais de base. Por fim, o conjunto é resfriado e a junção está completa.

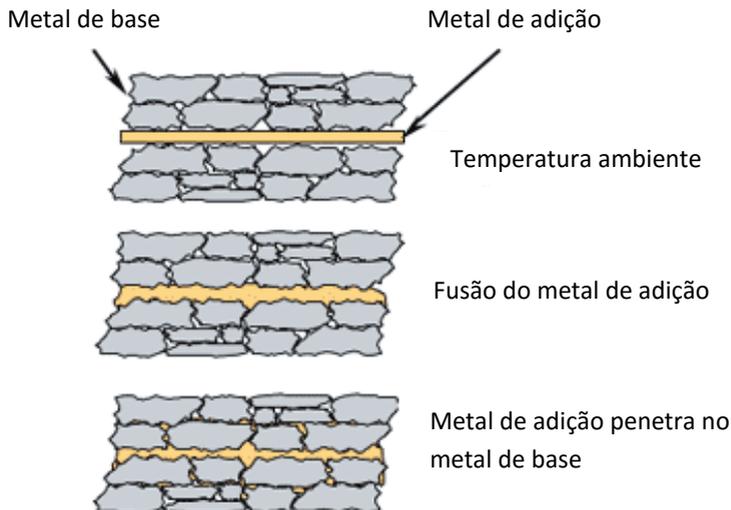
**Figura 08** – Classificação da brasagem em função da temperatura e principais ligas de adição.



**Fonte:** Mori (2003, p. 27).

A brasagem metal/cerâmica ainda pode ser dividida em dois grupos: brasagem direta ou brasagem indireta. Na brasagem direta a união acontece como descrita acima, onde a liga de adição é formada por um elemento capaz de reagir com os elementos de base, principalmente a cerâmica, chamado de elemento ativo. Já na brasagem indireta, há uma metalização da cerâmica antes de realização da brasagem. Assim, a brasagem irá ocorrer entre o metal de base e o filme metálico, e não mais com a cerâmica.

**Figura 09** – Etapas do processo de brasagem.



**Fonte:** Adaptação de Abbott Furnace Company (2014).

### 2.2.2. União por difusão no estado sólido

A união por difusão no estado sólido é uma técnica que produz a junção por difusão de átomos, juntamente com reação química entre as partes (ZHANG et al., 2006). Esta junção ocorre por interação de duas interfaces planas sob a ação de pressão e aquecimento. As temperaturas de processamento são entre 50% e 80% da temperatura absoluta de fusão dos materiais de bases. Estas junções podem ser auxiliadas por ligas ou metais de adição ou por recobrimento.

Comparado com outras técnicas, como a brasagem, este requer equipamentos de alto custo por necessitar de aplicação de pressão a temperaturas em geral maiores que 1000°C em atmosfera controlada. Estas características limitam a dimensão dos componentes e a produtividade da técnica (AKSELSSEN, 1992).

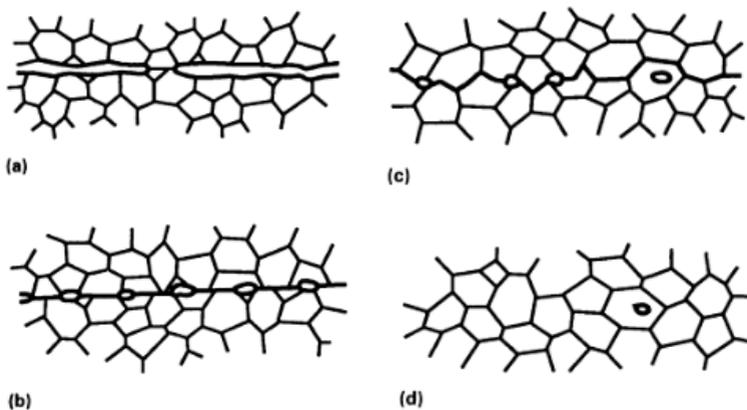
A produção de junção pelo processo de união por difusão no estado sólido é baseada, essencialmente, na formação de união controlada pelos mecanismos de difusão, sendo divididos em três etapas, que acontecem

simultaneamente. Em cada intervalo de tempo há a contribuição predominante de determinados mecanismos, que são os guias para definir cada etapa, as quais são ilustradas na Figura 10, e descritas a seguir:

**a) Primeira etapa:** Os fatores que influenciam esta etapa são a rugosidade das superfícies, os campos de tensão, o encruamento, a temperatura e a pressão. Esta etapa é caracterizada pelos mecanismos de deformação. Durante a união por difusão no estado sólido, a primeira deformação ocorre devido à carga aplicada, posteriormente, com o aumento da temperatura, a tensão de escoamento diminui e maiores deformações ocorrem na interface através de escoamento plástico. Tal deformação ocorre até que os campos de tensão se tornem suficientes para impedir o escoamento.

Durante esta etapa (de curta duração), há a formação e crescimento da junta. No final, a interface de união será formada por poros grandes, dispostos sobre uma região mais plana que a interface inicial (ASM HANDBOOK,1993).

**Figura 10** – Sequência de etapas do processo de união por difusão no estado sólido. a) contato inicial; b) primeira etapa: deformação e formação de contorno interfacial; c) segunda etapa: migração de interface e eliminação de poros; d) terceira etapa: difusão volumétrica e eliminação de poros.



**Fonte:** ASM HANDBOOK (1993, p.520).

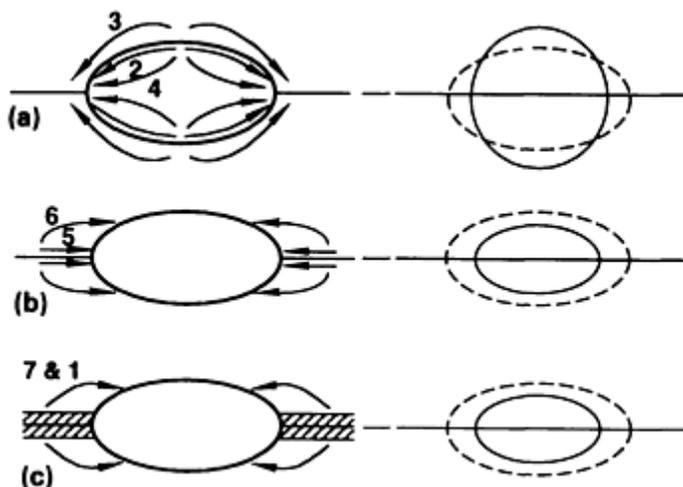
**b) Segunda etapa:** A densificação ou eliminação das porosidades é atribuída à minimização da energia livre superficial pelo decréscimo da

área de superfície, resultando numa continuidade de matéria entre as peças a serem unidas. Os mecanismos responsáveis pela formação da junta incluem transporte de massa, fluência e deformação plástica (ASM HANDBOOK,1993; AKSELSEN, 1992), de forma semelhante à sinterização no estado sólido.

Tais mecanismos são descritos na lista abaixo e representados na Figura 11:

1. Deformação plástica;
2. Difusão superficial da superfície para o neck;
3. Difusão volumétrica da superfície para o neck;
4. Evaporação da superfície e condensação no neck;
5. Difusão no contorno de grão da interface para o neck;
6. Difusão volumétrica da interface para o neck;
7. Fluência.

**Figura 11** – Representação dos mecanismos de transporte de massa: a coluna da esquerda representa mecanismos de transporte de massa; Coluna direita representa a influência dos mecanismos na forma e volume do poro. Cada mecanismo numerado na figura é descrito na lista acima (ASM HANDBOOK, 1993).



Fonte: METALS (1993, p. 523).

**c) Terceira etapa:** Esta etapa é dominada pela migração da interface, ou seja, há redução da área do contorno de grão. Algum processo difusional continua, mas agora, restrito a difusão volumétrica. A

região plana formada na primeira etapa desaparece, e os poros restantes ficam restritos no interior dos grânulos (ASM HANDBOOK, 1993).

Todo o processo de formação da junta é realizado com controle dos parâmetros de tratamento, sendo eles: atmosfera, pressão (aplicada por carga e/ou pressão dos gases), tempo e temperatura. Cada parâmetro influencia no resultado final, sendo a temperatura o parâmetro de importância (NICHOLAS; MORTIMER, 1985).

A temperatura se torna o parâmetro de maior influência, pois interfere diretamente no principal mecanismo de união do processo, a difusão. Uma pequena mudança no valor da temperatura de processo irá resultar numa grande mudança na cinética de difusão (AKSELSEN, 1992). Assim, quanto mais adequada à temperatura de processamento, maior a mobilidade atômica e, por consequência, melhor a formação de continuidade entre os materiais minimizando as tensões residuais nas juntas (MARTINELLI, 1995).

Outro importante fator é o tempo, que varia de segundos a horas dependendo do conjunto metal/cerâmica, da temperatura de tratamento, do uso ou não de materiais auxiliares a junção (MARTINELLI, 1995). O tempo de tratamento pode ser de poucos minutos, quando se aplica uma temperatura que é 80% da temperatura de fusão ( $T_f$ ) dos materiais de base. Já quando se utiliza temperatura de tratamento em torno de 60%  $T_f$  o tempo será de algumas horas (ZHANG et al., 2006).

A pressão é outro parâmetro de tratamento relacionado à técnica de união por difusão no estado líquido, se aplicando com o objetivo de aumentar a área de contato entre as partes no início do processo de união. Esta pressão é tal que não provoque deformações macroscópicas e, normalmente, está numa faixa de 0-100 Mpa (AKSELSEN, 1992).

Por último, tem-se a atmosfera de tratamento para formação de união, devendo ser tal, que evite a formação de compostos que reduzam a resistência da junta. De modo geral, usa-se argônio, nitrogênio ou ainda vácuo para evitar interação entre os elementos da junção com outros gases.

Em soma aos parâmetros de tratamento, é necessário que as superfícies das partes a serem unidas sejam planas e isentas de contaminações. Na interface entre as superfícies que serão unidas pode ou não haver um terceiro elemento, chamado de intercamada, de modo a auxiliar a formação de união. Este, no caso da junção metal/cerâmica, é um metal que irá auxiliar na formação de ligação entre estes dois materiais.

Uma intercamada nessa técnica de união é utilizada por diversos motivos, sendo os principais: reduzir a temperatura de tratamento, o

tempo e a pressão; aumentar difusão; reduzir impurezas; reduzir tensão residual. Esta intercamada é formada por um metal dúctil, em geral sendo um elemento ativo na interação com a cerâmica. Diversas metodologias têm sido usadas para inserir esta intercamada como uso de folhas ou pós-metálicos ou a metalização de uma das superfícies. Em seguida, são descritos alguns desses estudos.

### **2.2.2.1 Estudos recentes sobre junção metal/cerâmica**

Estudos sobre junção metal/cerâmica estão em constante evolução e inúmeras técnicas foram desenvolvidas e/ou melhoradas. Em alguns casos foram desenvolvidas rotas alternativas, geralmente, baseadas em técnicas já conhecidas com o objetivo de obter melhores resultados e ampliar o campo de aplicação desses novos componentes metal/cerâmicas. Neste tipo de junção, o desafio é criar uma ligação entre a cerâmica e o metal de adição ou, diretamente, ao metal que formará o conjunto metal/cerâmica. Uma união bem sucedida dependerá dos materiais a serem unidos, do metal de adição a ser usado, da técnica e dos parâmetros de tratamento, entre outros fatores. Assim, é necessário realizar testes caso a caso, para encontrar a melhor condição para um determinado conjunto metal/cerâmica.

Neste trabalho, tem-se como objetivo unir alumina ao aço SAE 1045 por difusão no estado sólido. Diversos estudos já foram realizados com o intuito de unir a cerâmica a um metal ou criar uma junção alumina/alumina.

Os autores Ureña, Gómez de Salazar e Quiñones (1992) estudaram a união de alumina e aço carbono por difusão no estado sólido, e usaram como intercamada diferentes folhas de cobre, uma composta por cobre e 0,04% em peso de oxigênio e, uma segunda, composta por cobre e 0,005% em peso de fósforo. Os tratamentos ocorreram a 1000°C, 3 MPa de pressão e o tempo de 5 horas. Os melhores resultados, por conclusão dos pesquisadores, ocorreram quando foi utilizada a folha do cobre com 0,04% em peso de oxigênio.

Da mesma forma, os pesquisadores Travessa, Ferrante e Ouden (2002) investigaram a influência do tempo e temperatura, bem como o material da intercamada na união de alumina e aço AISI 304 por difusão em estado sólido. Foram utilizadas folhas de Titânio, Cobre e Molibdênio de 0,5mm de espessura como intercamada. Os ensaios foram realizados a temperaturas que variam entre 700°C e 1000°C e tempo de 15 a 180 minutos. Os tratamentos foram realizados sobre vácuo e a uma pressão de

15 MPa em vácuo. Os resultados mostraram que, somente a intercâmara de titânio procedeu em uma junção bem-sucedida, sem grandes mudanças ao se aumentar o tempo. A folha de molibdênio não apresentou deformação plástica necessária para criar contato com a cerâmica e iniciar a união, e o filme de cobre apresentou pouca ligação com a cerâmica, apesar de haver a deformação plástica necessária para criar área de contato inicial. Assim, a melhor condição de tratamento foi a 800°C, por 60 minutos, usando titânio como metal de intercâmara.

Por outro lado, Nascimento et al. (1999) estudaram a brasagem metal/cerâmica de alumina e liga de Fe-Ni-Co. Como intercâmara foram usadas ligas de adição conhecidas comercialmente como Incusil® (cobre e prata) e Ticusil® (prata, cobre e titânio). As temperaturas variaram entre 720°C e 885°C e tempo de 15 ou 30 minutos em vácuo. As junções foram testadas mecanicamente por flexão de três pontos, e o melhor resultado ocorreu quando usado Ticusil® como intercâmara a 855°C de temperatura de tratamento. O tempo de tratamento de 15 ou 30 minutos não modificou, significativamente, a resistência da junta. Na região da junta foi observada baixa porcentagem de poros, cerca de 10%, e a presença de três fases distintas.

Além do uso de ligas metálicas na interface de junção, outra maneira de alcançar um melhor resultado da união da cerâmica é metalizando sua superfície anteriormente a união. Marinho et al (2009) realizou a metalização da superfície da alumina para produzir brasagem cerâmica/cerâmica. A metalização com titânio foi realizada por pulverização em descarga em cátodo oco em tempos de 60 a 120 minutos, as brasagens foram realizadas em 1070°C, 1110°C e 1150°C, em tempos de 20, 30 e 40 minutos. Como metal de adição foi utilizado a liga Cobre-Prata-Cério. A melhor resistência mecânica foi alcançada com uma metalização efetuada no tempo de 120 minutos, e parâmetros de brasagem de 40 minutos e 1070°C. A interface da união produzida com estes parâmetros não apresentou poros ou descontinuidades.

Todos os trabalhos, acima apresentados, mostram os diferentes estudos que buscaram melhorar a adesão da alumina ao metal de adição. Foram abordadas duas estratégias de abordagem do problema: a) variação da composição do metal de adição para favorecer o processo de união por difusão no estado sólido e b) metalização da cerâmica antes do procedimento de brasagem. Ambas as rotas foram testadas para diferentes conjuntos de matérias primas. No presente estudo, busca-se a junção alumina/aço SAE 1045 por difusão em estado sólido, aliando as duas estratégias: a) metalização da alumina e b) variação da composição do metal de adição.



## **CAPÍTULO III - MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Como apresentado no final do capítulo anterior este trabalho estudou-se a junção alumina/aço SAE 1045 por difusão em estado sólido, aliando as duas estratégias: a) metalização da alumina e b) uso da composição do metal de adição.

A metalização da alumina foi realizada utilizando o molibdênio ou o ferro como material. O processo de metalização ocorreu no reator de plasma com aquecimento auxiliar resistivo, baseado na técnica de pulverização catódica. Como metal de adição foi utilizado pó de ferro ou uma mistura de pó de ferro e níquel, visando possibilitar uma união estável sem o uso das ligas de adição (ligas metálicas) vendidas comercialmente para este fim.

Logo, neste capítulo serão apresentadas as características dos materiais utilizados, o aparato experimental e a metodologia de ensaio utilizada no trabalho. A apresentação será dividida em três partes: matérias primas, procedimentos de metalização e procedimentos de junção por difusão no estado sólido.

### **3.1 MATÉRIA-PRIMA**

#### **3.1.1 Alumina**

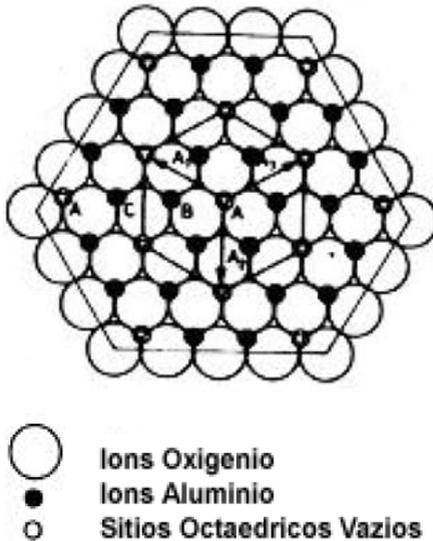
A alumina é uma cerâmica largamente utilizada devido a suas propriedades como alta temperatura de fusão, sua estabilidade química, inércia química e resistência a altas temperaturas. Estas características possibilitam a utilização da alumina em isolantes elétricos, fabricação de moldes, matrizes, entre outras aplicações (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008; CARTER; NORTON; 2007).

Esta cerâmica, cuja fórmula química é  $Al_2O_3$ , tem suas características definidas pela sua estrutura cristalina, microestrutura e impurezas. Dentre os tipos de alumina, se destaca a chamada alumina alfa. A alumina alfa é a fase mais comum da alumina e a única fase estável em todas as temperaturas (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008). A alumina

alfa apresenta uma estrutura cristalina romboédrica com  $a=5.128\text{\AA}$  e ângulo igual a  $55.28^\circ$  (CARTER; NORTON; 2007), representada na Figura . Compreendendo uma rede hexagonal de empacotamento dos íons de oxigênio (sequência de empilhamento A-B-A-B), e os íons Al estão ordenados, simetricamente, em dois terços dos interstícios octaédricos, balanceando a carga (CARTER; NORTON; 2007).

Os discos cerâmicos usados como substratos neste trabalho foram produzidos pela empresa brasileira Jomon Cerâmicas Avançadas© com dimensões de 10,6mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Nestas peças foi realizado o processo de metalização anterior ao processo de união. Na Tabela 01 são apresentadas a composição química e os parâmetros de processo utilizados na produção dos discos de alumina.

**Figura 12** - Estrutura cristalina da alumina, vista no plano basal.



**Fonte:** Adaptado de Castro (2005, p.19).

**Tabela 01** - Composição química do pó cerâmico e as características do processo de produção dos discos cerâmicos de alumina.

Composição Alumina Jomom				
Propriedades/Métodos	unidade	típico	Min	Máx
Área da superfície específica / BET	[m <sup>2</sup> /g]	7,5	6,5	8,5
Tamanho de partícula / D90 <i>Cilas</i>	[µm]	2,0		3,0
Análise química				
Na <sub>2</sub> O	[%]	0,08		0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	0,02		0,03
SiO <sub>2</sub>	[%]	0,03		0,07
CaO	[%]	0,02		0,03
MgO	[%]	0,07	0,05	0,10
Propriedades da cerâmica				
Densidade sinterizado / 1h	[g/cm <sup>3</sup> ]	3,90	3,88	
Temperatura de sinterização	[°C]			Até 1540

**Fonte:** Fornecido pelo fabricante Jomom Cerâmicas Avançadas.

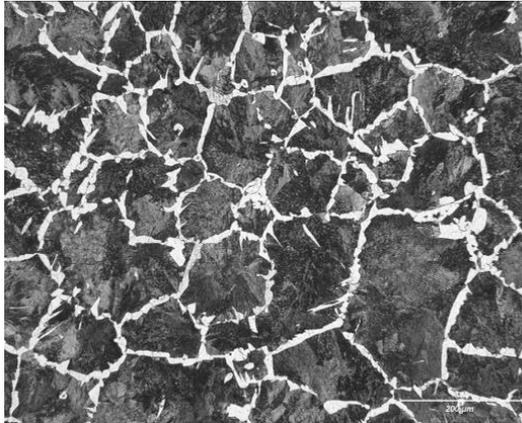
### 3.1.2 Aço carbono SAE 1045

Aço carbono SAE 1045 é um material já consolidado na indústria, sendo composto basicamente de ferro, carbono, silício e manganês e classificado como um aço de médio teor de carbono. Este material recebe a numeração de 1045 pela *American Iron and Steel Institute EUA* (AISI) *Society of Automotive Engineers EUA* (SAE) e *American Society for testing and Materials* (ASTM).

O aço SAE 1045 tem sua composição básica de ferro, carbono na faixa de 0,43 a 0,50% em massa; de 0,60 a 0,90% de peso de manganês e máximos de 0,04% de fósforo, 0,40% de silício e 0,05% de enxofre (GGD METALS, [s.d.]; seu ponto de fusão está em torno de 1540°C e sua microestrutura é formada por ferrita e perlita (Figura 13).

Os cilindros de aço 1045 usados neste trabalho tem dimensões de 10,6mm de diâmetro e 5 mm de espessura, usinados a partir de uma barra metálica de aço 1045 com o diâmetro descrito. As mesmas foram depois lixadas manualmente para remover marcas do processo de fabricação.

**Figura 13:** Microestrutura de aço SAE 1045.



Fonte: ELMER, PALMER, BABU, DebRoy, (2004)

### 3.1.3 Pós metálicos

Tradicionalmente são usadas ligas metálicas como auxiliares a formação da junta metal-cerâmica, sendo estas geralmente compostas de um metal ativo como o Titânio. Estas ligas são comercializadas na forma de folhas ou pastas e apresentam alto custo para aquisição. Neste trabalho, como alternativa a estas ligas, será usado como metal de adição pós metálicos com o objetivo de diminuir o custo da produção de união evitando o uso de ligas metálicas vendidas para esta aplicação.

Esses pós metálicos foram usados em duas condições: a) pó de ferro e b) pó de ferro com 15% (em peso) de pó de níquel. Para deposição do pó sobre as superfícies, os mesmos foram diluídos em álcool PA (30ml) e depositados de maneira manual com ajuda de pincel.

A escolha do pó de Ferro se deve ao seu histórico de uso na indústria e seu baixo custo. Na busca de melhorar a interação química entre o pó de ferro e a interface de união (filme metálico e aço carbono) se optou por uma mistura de pó de Ferro com pó de Níquel, em 15% de peso de Níquel. Esta mistura ajudaria na interação entre o pó de Ferro e as interfaces da junção, proporcionando melhora na qualidade da união metal-cerâmica.

Os pós metálicos utilizados neste trabalho estavam disponíveis no estoque do Laboratório de Materiais (LabMat), ambos pós usualmente

usados em trabalhos de injeção desenvolvidos no LabMat. Foram escolhidos:

a) pó de ferro foi produzido pela empresa Höganäs AB e nomeado de ferro *nutrafine RS*, tendo como composição química: o ferro e elementos contaminantes como arsênio, chumbo e mercúrio no máximo de 10ppm. O pó de ferro é formado por 95% das partículas com diâmetro menor que 44  $\mu\text{m}$  (MSPC – INFORMAÇÕES TÉCNICAS, 2009).

b) pó de níquel é fabricado pela empresa Novamet com tamanho de partícula média de 10 $\mu\text{m}$ .

## 3.2 PROCEDIMENTO DE METALIZAÇÃO

### 3.2.1 O Reator de Plasma

O reator de plasma usado foi desenvolvido por Hammes (2006), como apresentado na seção 1.2.5. O reator (Figura 14) é composto por uma câmara, um controlador de descarga elétrica (fonte) e um segundo controlador responsável pelo aquecimento resistivo, este está acoplado ao sistema que produz a descarga, dentro da câmara.

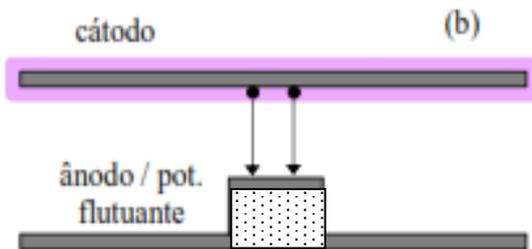
**Figura 14** - Foto do reator de plasma utilizado para metalização das peças cerâmicas.



Fonte: Hammes (2006, p. 44).

Dentro da câmara, são posicionados os dois eletrodos responsáveis pela produção do plasma. Os eletrodos usados são planares e posicionados, paralelamente, um sobre o outro, como na Figura 15, com uma distância de 4 cm entre os eletrodos. Nesta configuração, o cátodo é o eletrodo superior e o ânodo é o eletrodo inferior.

**Figura 15** - Desenho representativo da configuração usada para posicionar a amostra entre os eletrodos (cátodo e ânodo).



**Fonte:** Hammes (2006, p.56)

Todos os substratos estão posicionados sobre uma placa cerâmica que serve de isolamento entre os substratos e o eletrodo inferior (ânodo), sob o qual este é colocado. Com essa disposição os substratos estão na configuração de potencial flutuante.

O controlador de descarga elétrica é um conversor de CA/CC com saída pulsada e tensão de pico negativos de 300V, 400V, 500V, 600V e 700V. Neste sistema, pode-se controlar o tempo de aplicação do pulso, nomeado  $t_{on}$ , cujo valor mínimo é de 10  $\mu s$  e de valor máximo de 240  $\mu s$ , sendo que o tempo total ( $t_{on} + t_{off}$ ) é de 250  $\mu s$ . A tensão pulsada é uma medida adotada para reduzir o risco do sistema, que está trabalhando em regime anormal, entre no regime de arco. O regime de arco interfere no fenômeno de pulverização e pode comprometer a integridade dos componentes em processamento, bem como da fonte de tensão (HAMMES, 2006).

O controle do aquecimento resistivo funciona através de um potenciômetro manual. Os elementos resistivos inseridos na câmara são tiras confeccionadas em liga de molibdênio (MLR). Este conjunto produz uma fonte extra de calor na câmara e, assim, permite um controle da temperatura do sistema, independente do calor gerado pela descarga elétrica (HAMMES, 2006).

### 3.2.3 Metodologia de Metalização

Os experimentos de metalização foram realizados no reator descrito na seção anterior, neste se estudou a influência dos parâmetros tempo, temperatura e tensão sobre as características do filme. Os demais parâmetros de controle do sistema foram mantidos constantes, e são apresentados na Tabela 02.

**Tabela 02** - Parâmetros de controle de tratamento comum a todos os ensaios.

<b>Parâmetros fixos</b>	
Pressão	2,5 torr
T <sub>on</sub>	180
Fluxo de gás	150 sccm
Mistura gasosa	10% H <sub>2</sub> e 90% Ar

**Fonte:** Produzido pela autora.

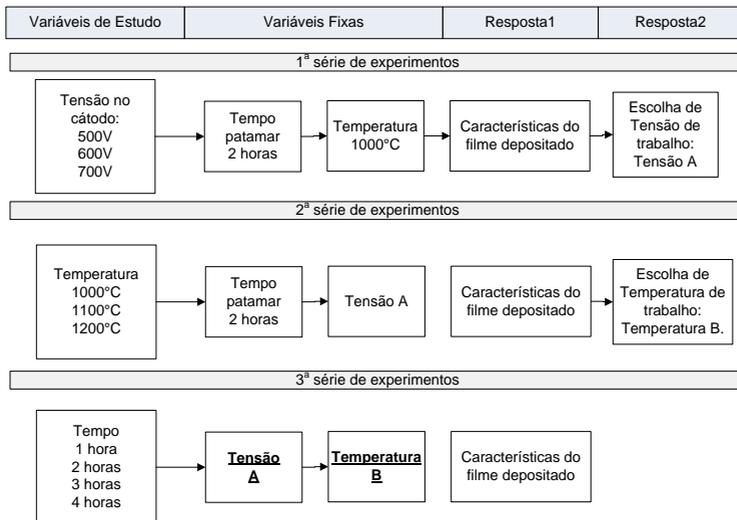
A pressão de 2,5 torr e a mistura gasosa, de gás hidrogênio e argônio, foram escolhidas de maneira a auxiliar no aquecimento para alcançar as temperaturas acima de 1000°C. A definição desses parâmetros se deve ao conhecimento construído em trabalhos anteriormente desenvolvidos no laboratório onde esta tese foi desenvolvida, e tais parâmetros foram definidos com a ajuda da Doutora Gisele Hammes.

#### 3.2.3.1 Metalização por molibdênio

Nos ensaios de metalização por molibdênio, o cátodo e o ânodo usados no reator, foram fabricados com uma liga de molibdênio chamada TZM. A liga TZM é composta por 99,4 % de Molibdênio; 0,5% Titânio; 0,08% Zircônio e 0,02% Carbono, valores em massa. Além de ser a fonte de átomos de molibdênio, essa liga foi escolhida, pois suporta as temperaturas de patamar, sem sofrer deformações significativas.

O planejamento das atividades realizadas está apresentado no esquema da Figura 16, podendo ser observada uma sequência de três etapas, cada uma com o intuito de estudar um único parâmetro da descarga elétrica. A primeira etapa tem foco em entender o efeito da tensão aplicada no cátodo na espessura e característica do filme depositado. A segunda etapa estuda o efeito da temperatura e, por último, é estudado o efeito do tempo de patamar sempre com o objetivo de caracterizar o filme depositado.

**Figura 16** - Metalização por Molibdênio: quadro esquemático dos parâmetros estudados e sequência de experimentos realizados.



**Fonte:** Produzido pela autora.

A Figura 16 também mostra a dependência da escolha das variáveis fixas para a última série de experimentos em função dos resultados das séries anteriores. O parâmetro de tensão, chamada de tensão **A**, e de temperatura, chamada de temperatura **B**, que produzem

filmes com melhores características de homogeneidade - e cujos ciclos de metalização no reator de plasma se mostraram mais estáveis foram usados na 3 série de experimentos.

Ao fim das três séries de ensaios, obteve-se a composição dos três parâmetros: de tensão, de temperatura e de tempo, que foram usados para metalizar os substratos que, posteriormente, foram usados nos ensaios de junção.

### **3.2.3.2 Metalização por ferro**

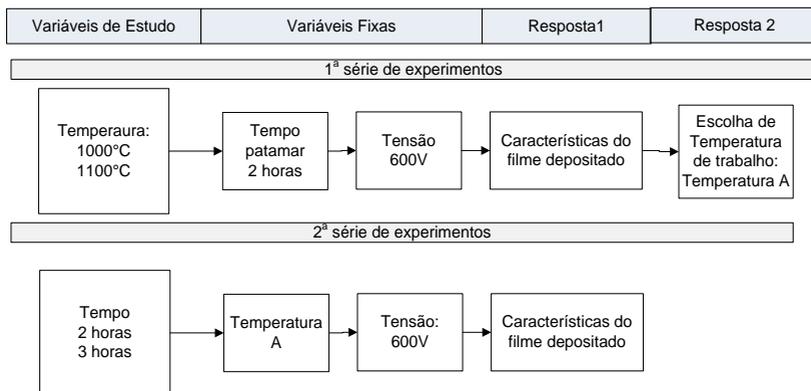
Nos ensaios de metalização por ferro, o cátodo e o ânodo usados no reator, foram fabricados em aço SAE 1045. O aço SAE 1045 é composto por ferro, 0,20% de carbono, entre 0,15 a 0,35% em peso de silício e de 0,30 a 0,60% de peso de manganês e máximos de 0,04% de fósforo e 0,05% de enxofre.

O planejamento das atividades realizadas está apresentado no esquema da Figura 17. Essas etapas foram planejadas com o objetivo de analisar as influências dos parâmetros de metalização sobre as características dos filmes produzidos. Para este conjunto de ensaios, foi necessária uma troca do equipamento usado devido a problemas mecânicos, assim a análise da influência da tensão aplicada no cátodo não foi realizada, devido a uma limitação imposta pelo equipamento disponível para os ensaios o qual tem a tensão fixa em 600 V. Tem-se então, dois parâmetros para analisar: o tempo e a temperatura de tratamento.

O estudo foi dividido em etapas cada uma com o intuito de estudar um único parâmetro de deposição. A primeira etapa está focada em entender o efeito da temperatura e, por último, é estudado o efeito do tempo de patamar, sempre com o objetivo de caracterizar o filme depositado. As temperaturas de ensaios foram reduzidas para 1000°C e 1100°C pela instabilidade do reator a plasma quando trabalhado a 1200°C. A Figura 17 também mostra a dependência da escolha das variáveis fixas em função dos resultados de espessuras de filme, já apresentadas nos ensaios anteriores.

Ao fim dos ensaios, se obteve a composição dos três parâmetros: de tensão, de temperatura e de tempo, que foram usados para metalizar os substratos, sendo utilizados posteriormente nos ensaios de junção.

**Figura 17** - Metalização por ferro: Quadro esquemático dos parâmetros estudados e sequência de experimentos realizados.



**Fonte:** Produzido pela autora

### 3.2.4 Caracterização dos Filmes

Após os ensaios de metalização as amostras cerâmica passaram pelas seguintes análises:

**a) Microestruturas da superfície do filme:** A caracterização superficial e de perfis dos filmes depositados foram realizadas com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JEOL JSM-6390LV, instalado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foram feitas imagens utilizando o detector de elétrons secundários (SE) e de elétrons retro-espalhados (BSE) e análise da composição química (semiquantitativa) das mesmas, através da microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX), acoplada ao equipamento;

**b) Medida de espessura de filme:** Para obter as medidas de espessura de filme foram realizadas cortes transversais nas amostras. Estas foram preparadas metalograficamente e então, obtidas imagens com auxílio do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV, instalado no LCME. Com ajuda do programa ImageJ®, desenvolvido pelo *National Institute of Health*, foi possível medir a espessura das camadas do filme observadas nas imagens;

### 3.3 PROCEDIMENTOS DE JUNÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

#### 3.3.1 Forno resistivo a vácuo

Os ensaios de união por difusão foram realizados em um forno resistivo a vácuo, apresentado na Figura 18, modelo HTK 8MO produzido pela empresa alemã GERO Hochtemperaturöfer GmbH. Devido a limitações do equipamento disponível, os ensaios foram realizados a uma temperatura de 1280°C e uma pressão da ordem de  $2 \times 10^{-4}$  mbar.

**Figura 18** - Forno resistivo a vácuo.



**Fonte:** Registro fotográfico produzido pela autora.

Os conjuntos a serem unidos foram posicionados sobre placas cerâmicas para facilitar o manuseio no interior do forno. Os parâmetros de união são apresentados abaixo, na Tabela 03.

**Tabela 03** – Parâmetros usados nos ensaios de união.

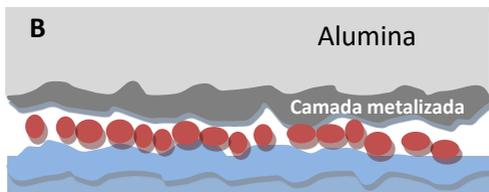
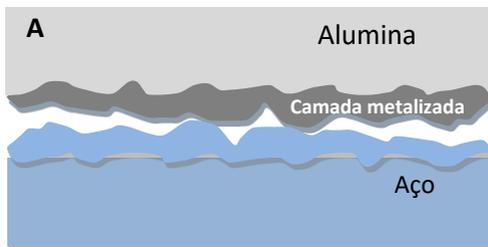
Parâmetros de ensaio de união	
Procedimentos	Tempo
Pré-vácuo	2h
Aquecimento	4h
Patamar a 1280°C	2h
Resfriamento	2h (média)

**Fonte:** Produzido pela autora.

### 3.3.2 Metodologia de união

As uniões por difusão no estado sólido foram realizadas entre a alumina metalizada e o aço SAE 1045. Foram ensaiadas duas interfaces: a) sem metal de adição (Figura 19 A); e b) pó metálico com metal de adição (Figura 19 B).

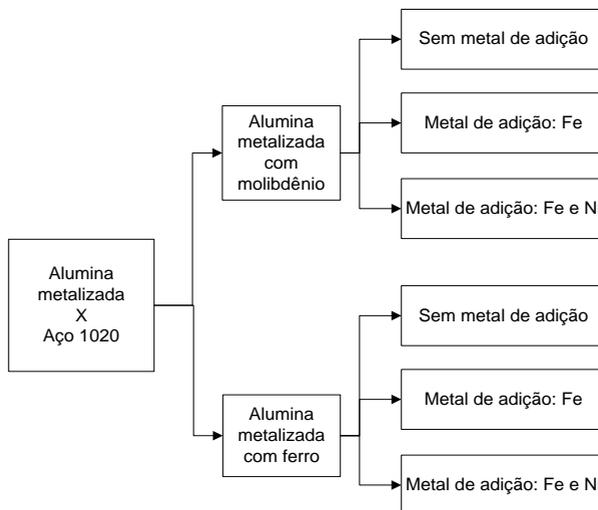
**Figura 19** - Ilustração das uniões: A) União de placa de alumina metalizada ao aço sem metal de adição; B) União de placas de alumina metalizada ao aço SAE 1045 com pó metálico como metal de adição.



**Fonte:** Produzida pela autora.

As amostras foram divididas em dois grupos: alumina metalizada com molibdênio e alumina metalizada com ferro. Para cada um dos grupos tem-se as três interfaces: a) sem metal de adição; b) ferro como metal de adição; e c) metal de adição composta por ferro mais 15% de níquel em massa. Na Figura 20 é apresentado um quadro esquemático das amostras a serem ensaiadas.

**Figura 20** - Quadro esquemático da sequência de experimentos realizados.



**Fonte:** Produzido pela autora.

Os ensaios foram realizados em forno resistivo a vácuo na temperatura de 1279°C e 2 horas de patamar. A esta temperatura de ensaio, não há fusão de nenhum dos componentes da junção, a alumina tem seu ponto de fusão a 2072°C, o aço 1045 em torno de 1500°C e do

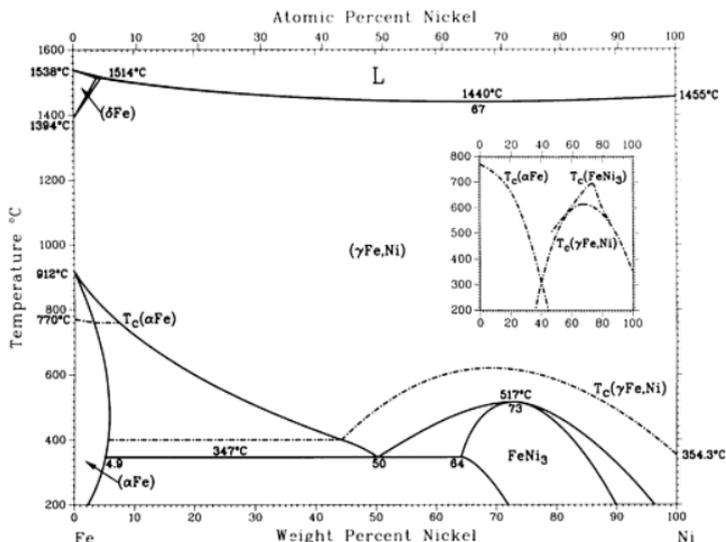
material que compõe os filmes sendo a temperatura de fusão do molibdênio igual a 2400°C e do ferro a 1538°C. Os metais de adição também permanecem em estado sólido durante o procedimento de união, caracterizando assim, o processo de união por difusão no estado sólido. A temperatura de fusão do ferro, como dito, é em torno de 1538°C e a mistura de ferro com 15% de níquel, como apresentado no diagrama Fe-Ni (Figura 21), não sofre fusão.

### 3.3.3 Caracterização das uniões

#### a) Microscopia óptica

As junções foram cortadas transversalmente e preparadas metalograficamente e, então, obtidas imagens com auxílio de um microscópio óptico. O microscópio usado é o Olympus BX60M e está disponível no Laboratório de Materiais.

**Figura 21** - Diagrama de fase ferro-níquel.



Fonte: OLSON et al. (1993, p. 845).

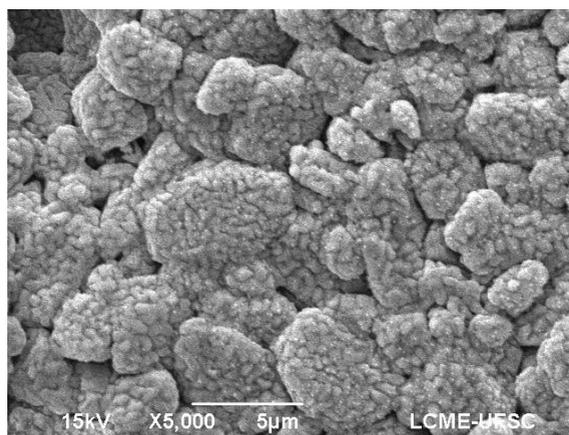
## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ESTUDOS DE PARÂMETROS DE METALIZAÇÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos ensaios realizados para recobrimento superficial da alumina. Estes resultados serão apresentados em duas seções: a) metalização com molibdênio e b) metalização com ferro, onde mostra-se os efeitos da variação de temperatura, de tempo e de tensão aplicada sobre as características do filme depositado. Para os dois casos o estudo auxiliou na escolha dos parâmetros de metalização que foram usados no processamento das peças cerâmicas que foram, posteriormente, usadas nos ensaios de junção.

Para todos os filmes produzidos nota-se uma textura nas superfícies que será chamada no texto deste trabalho de grânulos. Para melhor entendimento, na Figura 22 é apresentada uma imagem cuja a formação desses grânulos se mostra evidenciada. Nos estudos realizados notou-se variações entre nas características destes grânulos em relação as variações de tratamentos realizados, estes resultados serão discutidos ao longo deste capítulo.

**Figura 22** - Imagens de superfície: amostra tratada a 500V. Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem.



**Fonte:** Produzido pela autora.

#### **4.1.1 Efeitos dos parâmetros de metalização: filme de molibdênio**

Os parâmetros escolhidos para o estudo do filme de molibdênio, como já apresentado, foram divididos em três etapas: a) estudo do efeito da tensão aplicada; b) estudo do efeito da temperatura de patamar; e c) estudo do tempo de tratamento (ver quadro esquemático na Figura 16, seção 3.2.3.1).

#### **4.1.1.1 - Primeira série de experimentos: variação da tensão aplicada**

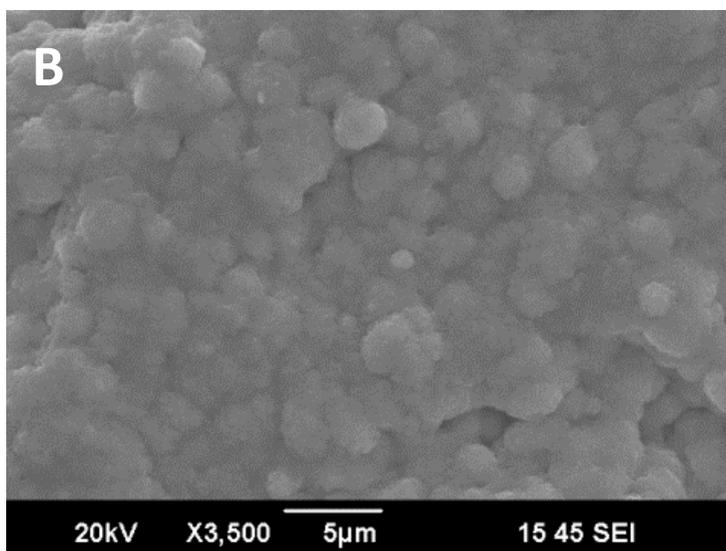
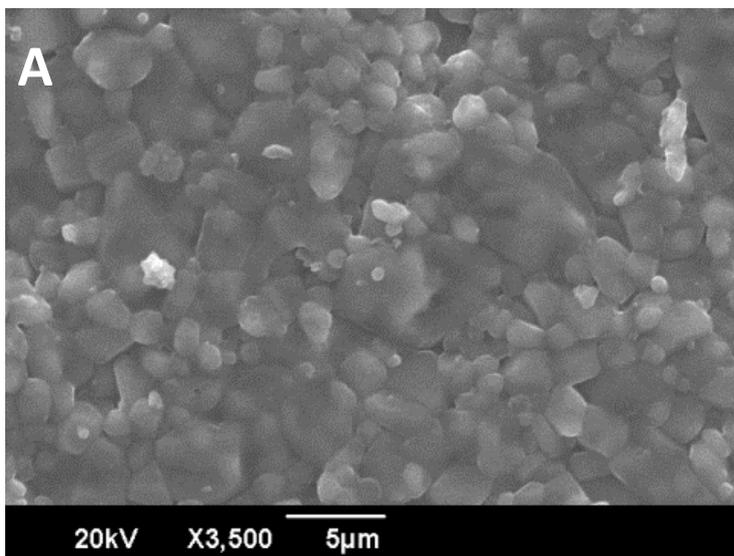
O primeiro parâmetro de deposição a ser estudado foi o da tensão aplicada aos eletrodos que compõem o reator de plasma. Os valores de tensão aplicados foram de 500V, 600V e 700V. O tempo de tratamento foi de duas horas e a temperatura de patamar foi de 1000°C.

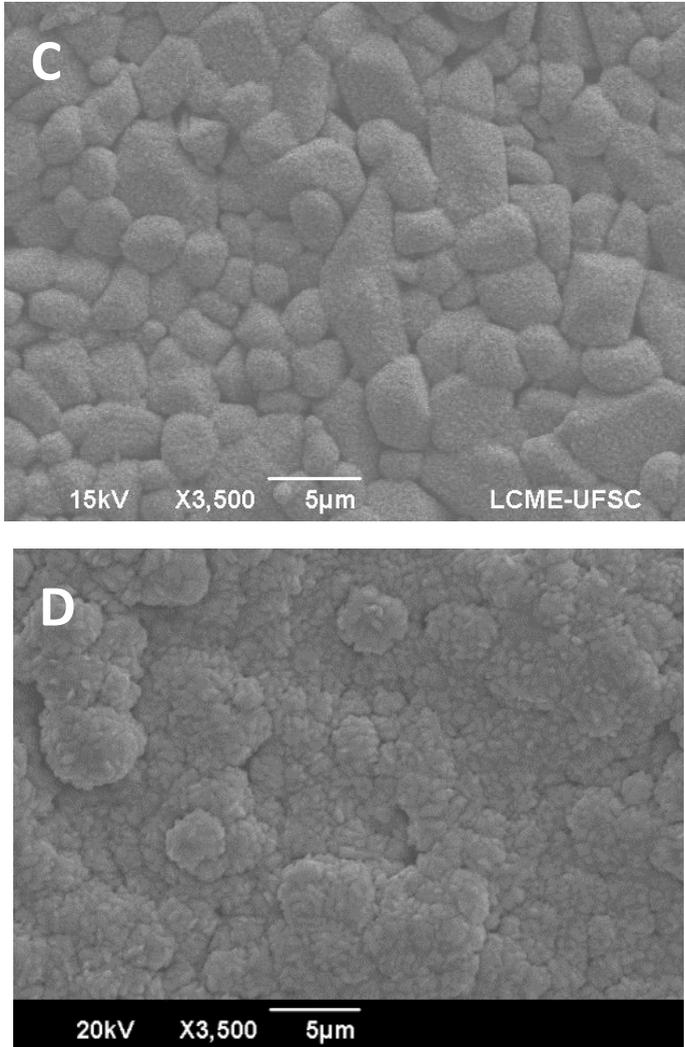
Na Figura 23 são apresentadas as imagens da superficiais de uma amostra sem tratamento (Figura 23 A) e de amostras tratadas a 500V, 600V e 700V, respectivamente (Figura 23 3B, 23C, 23D). Estas micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura utilizando o sensor de elétrons secundários (*SE*).

Para a deposição a 500V de tensão aplicada tem-se um filme que apenas recobre a superfície cerâmica, resultando então numa topografia similar à superfície original (da cerâmica). Este resultado pode ser explicado pela reduzida quantidade de átomos disponíveis no sistema para a formação do filme devido à baixa tensão aplicada, tal afirmação está baseada nas equações 1 e 2 (Seção 1.2.2), que mostram a direta dependência entre a eficiência da pulverização catódica com a tensão aplicada. Para a deposição realizada a 600V e 700V (Figura 23C e 23D) têm-se superfícies metalizadas que apresentam grânulos de textura mais refinada e, como na deposição de 500V, o filme aparenta acompanhar a topografia do substrato.

**Figura 23** - Imagens de superfície: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 500V; C) amostra tratada a 600V; D) amostra tratada a

700V. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem.





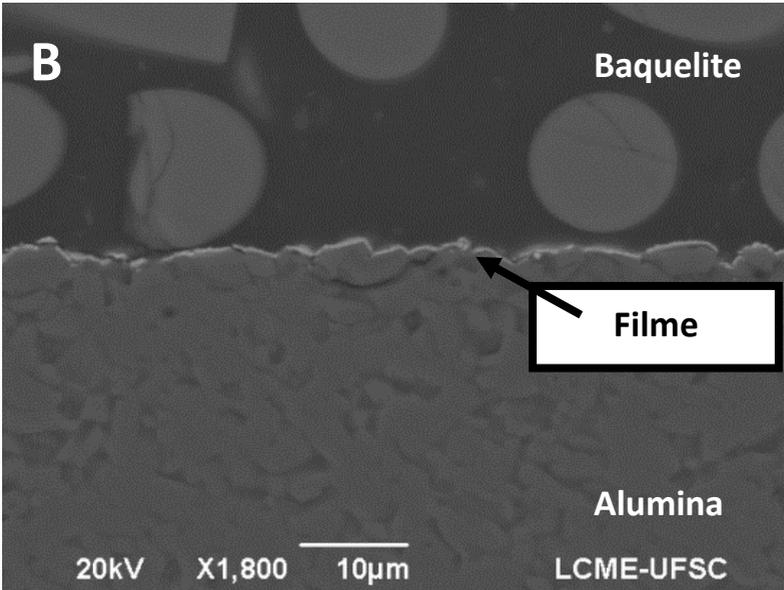
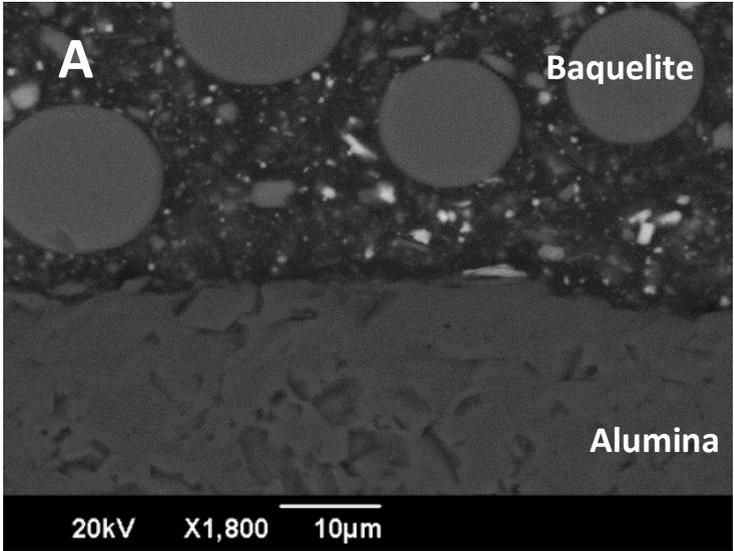
**Fonte:** Produzido pela autora.

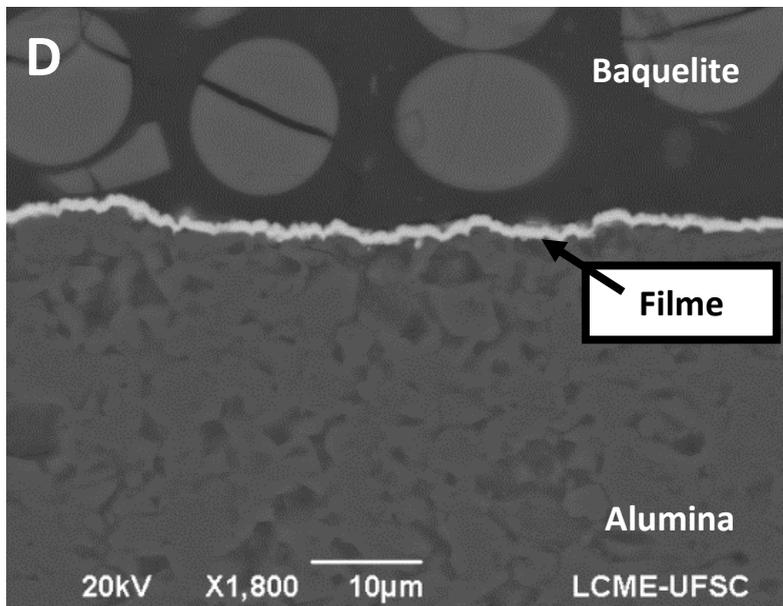
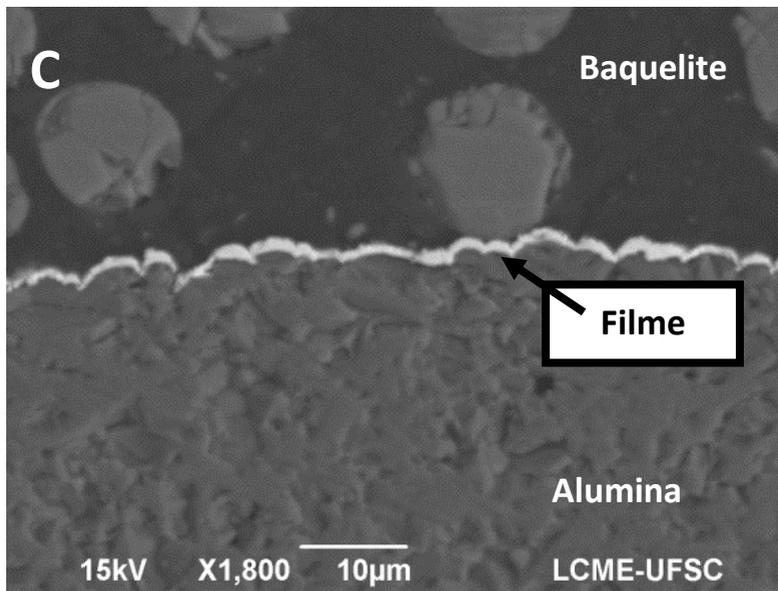
As imagens dos perfis de corte das amostras são apresentadas nas Figura 24, estes foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura por sinal de elétrons retro-espalhados (BSE). As imagens realizadas em

modo BSE ajudam a delimitar a região onde o filme de molibdênio está presente, pois esta análise diferencia regiões comportadas por elementos químicos diferentes e apresenta-os em diferentes tons de branco e cinza. Logo, essas imagens ajudam a diferenciar com facilidade o filme de molibdênio, o substrato de óxido de alumínio (alumina) e a região preenchida pela baquelite. Estas imagens mostram que o filme foi depositado sobre toda superfície, que concorda com a conclusão obtida acima que o filme acompanha as características do substrato cerâmico.

Pelas imagens apresentadas na Figura 24, também se observam duas características do filme: continuidade e espessura. Estas características são facilmente observadas nas imagens pela nítida diferença entre o filme, a região branca, e o substrato cerâmico e a baquelite, regiões escuras. Assim conclui-se pelas imagens que o filme recobre totalmente a superfície cerâmica, o que concorda com as observações realizadas das imagens de superfície. Para o tratamento a 500V vê-se um filme contínuo (Figura 24B), porém fino em comparação aos demais tratamentos de 600V (Figura 24C) e 700V (Figura 24D).

**Figura 24** - Imagens dos perfis (seção transversal): A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 500V; C) amostra tratada a 600V; D) amostra tratada a 700V. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem.

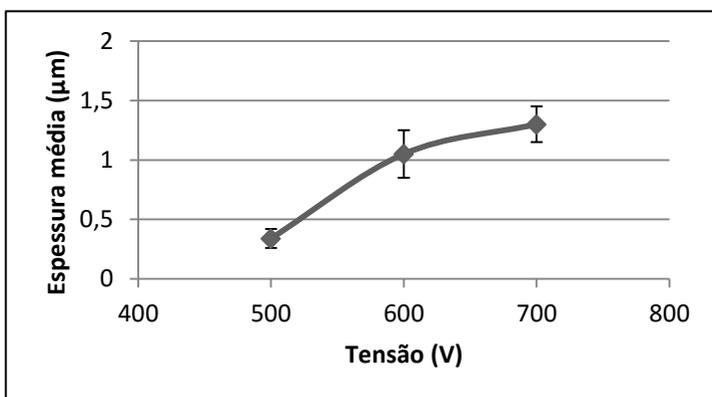




**Fonte:** Produzido pela autora.

O aumento da espessura do filme tem relação direta com o aumento de espécies ativas e disponíveis no plasma para serem depositadas sobre a superfície da amostra. A resposta do aumento de espessura do filme com a tensão aplicada concorda com a equação 02:  $E=V/pd$ , e a equação 01:  $S\approx E$ , apresentadas na seção 1.2.2. Essas equações apresentam a direta dependência da energia cinética das espécies ( $E$ ), que bombardeiam o cátodo com a tensão aplicada ( $V$ ) nos eletrodos, e, por consequência, aumenta a taxa de pulverização catódica ( $S$ ). Assim, uma maior tensão representa um aumento na energia cinética das espécies que, por sua vez, aumentam a taxa de pulverização catódica (Equação 01), resultando num maior número de átomos de molibdênio disponíveis no sistema para formação do filme. Com a maior quantidade de átomos disponível a formação do filme, que segue as etapas apresentadas na seção 1.1 (mecanismos de formação de filme fone), se torna mais eficiente e assim produzindo, com tempo iguais, filmes de espessuras distintas. Para quantificar a espessura dos filmes, foram realizadas medidas com ajuda do programa *ImageJ*, conforme descrito na seção 2.4.2. Os resultados das medidas são apresentados no Gráfico 01.

**Gráfico 01** - Médias das espessuras dos filmes depositados a diferentes valores de tensão aplicada.



**Fonte:** Produzido pela autora.

No Gráfico 01 observa-se que a espessura da camada do filme depositada a 500V é, em média, menor que a espessura dos filmes depositados em tensões maiores, a média do primeiro está em 0,34  $\mu\text{m}$ , enquanto a camada de filme que foi depositado a 600V e 700V tem espessuras médias iguais a 1,05  $\mu\text{m}$  e 1,30  $\mu\text{m}$ . No gráfico também são apresentados barras com os respectivos desvios padrões, tais dados nos apresentam que a espessura dos filmes depositados a tensões de 600V e 700V, apresentam valores que se sobrepõem. Apesar desta última observação, vê-se uma tendência de aumento da espessura do filme com o aumento da tensão aplicada durante os ensaios, o que concorda com a teoria apresentada na seção 1.2.2, e relembrado no parágrafo anterior.

Em face dos resultados obtidos e apresentados anteriormente, foi definida a tensão de 700V para todos os demais ensaios de deposição, que serão apresentados a seguir. Além do filme resultante ser homogêneo e de boa espessura, esse valor de tensão proporciona melhor qualidade no comportamento do reator durante os ensaios. Foi observado, nos experimentos realizados neste trabalho, a maior tensão auxiliou na estabilidade do reator, evitando entrada do mesmo no regime de arco, nos processos a temperaturas maiores de 1000°C. A tensão também auxiliou na produção de calor o ajuda na possibilidade de se estabilizar o patamar de tratamento em temperaturas maiores que 1000°C. Logo a escolha de tensão aplicada no valor de 700V não limitaria os valores dos parâmetros de tratamento dos ensaios seguintes (temperatura e tempo).

#### **4.1.1.2 Segunda série de experimentos: temperatura de deposição**

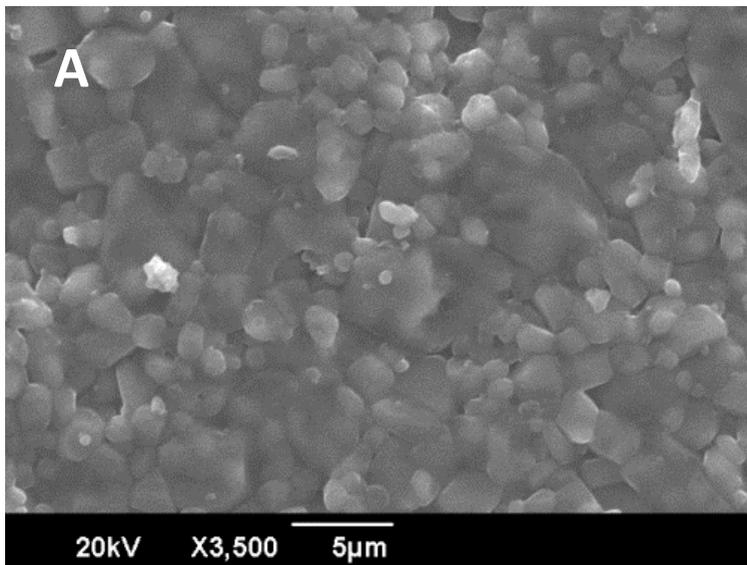
O segundo parâmetro de deposição abordado foi a temperatura de patamar, para realizar tais ensaios foi usado a tensão de 700V, definido na série de experimentos anterior, se mantendo o tempo de patamar em duas horas.

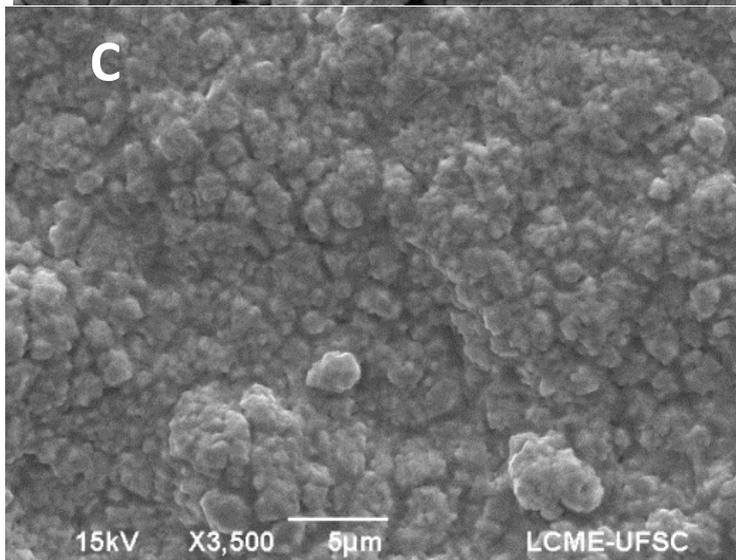
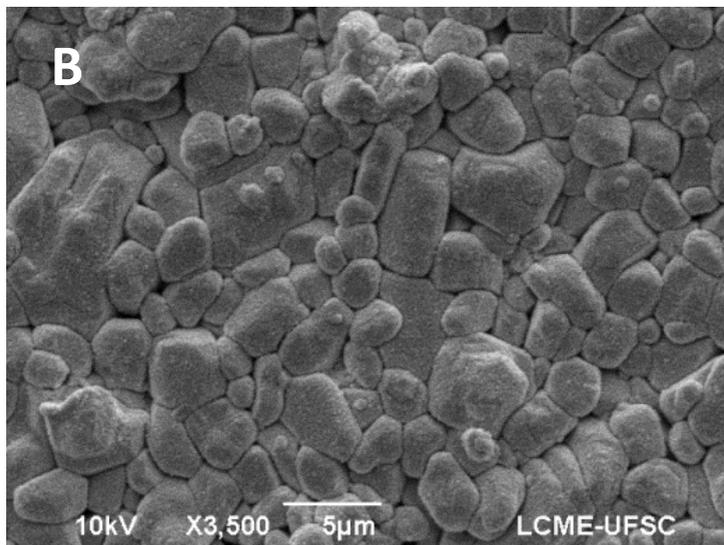
Nas Figura abaixo são apresentadas imagens das superfícies de uma amostra sem tratamento (Figura 25A) e de amostras tratadas a 1000°C, 1100°C e 1200°C, respectivamente (Figuras 25 B/C/D). Como é

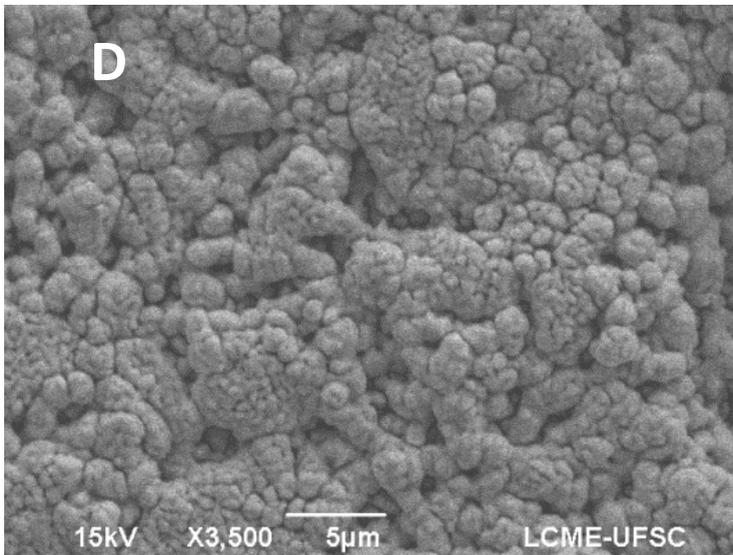
observado, o processo de metalização resultou novamente numa mudança visual significativa da superfície. As características superficiais se aproximam das observadas na primeira série de experimentos, com a presença de grânulos, neste caso observou-se uma tendência a homogeneização da superfície, com o aumento da temperatura de trabalho, de modo que o filme divergisse da topografia do substrato. Tal variação se nota ao comparar a imagem do substrato tratado a 1000°C, Figura 25B, com um substrato tratado a 1200°C, Figura 25D.

Os grânulos apresentaram mudança em sua textura, se tornando menores e mais evidentes com o aumento da temperatura de patamar em estudo. Nesse caso, esta mudança nas características superficiais do filme esta relacionada ao aumento da temperatura de patamar cuja consequência é a elevação da difusão dos átomos termalizados e sua maior mobilidade e interdifusão sobre o substrato, favorecendo o crescimento do filme e a formação de novos grânulos.

**Figura 25** - Imagens superficiais: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 1000°C; C) amostra tratada a 1100°C; D) amostra tratada a 1200°C. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem.



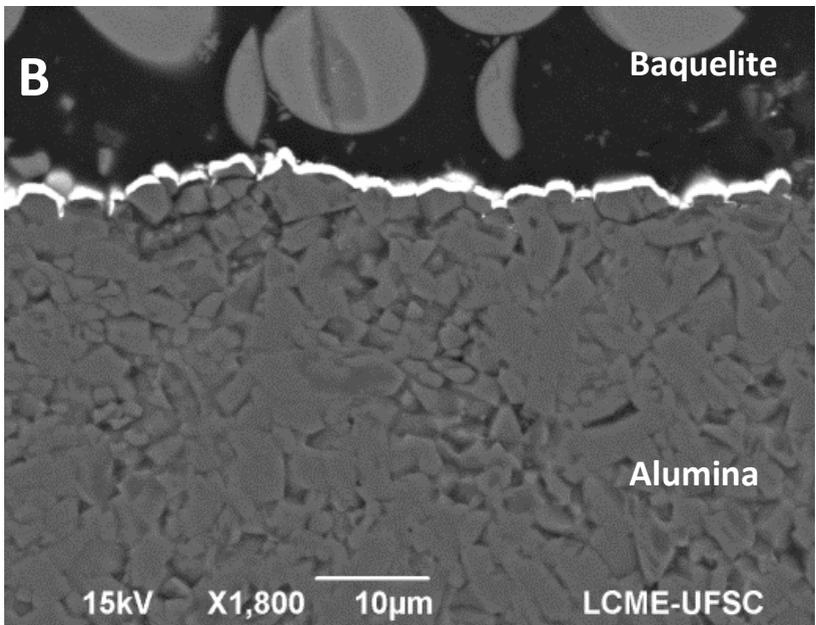
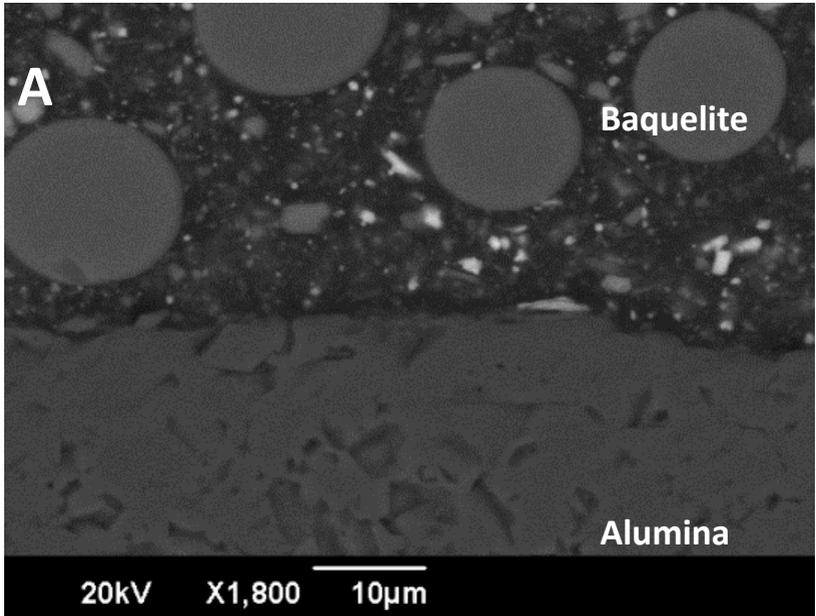


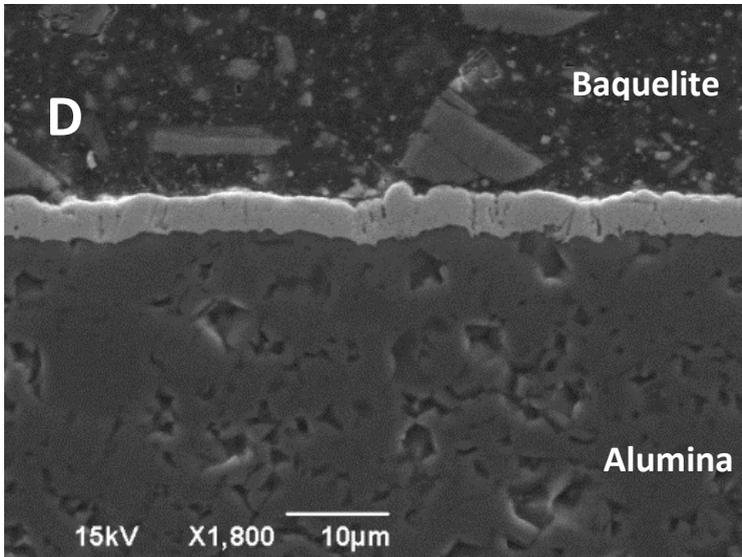
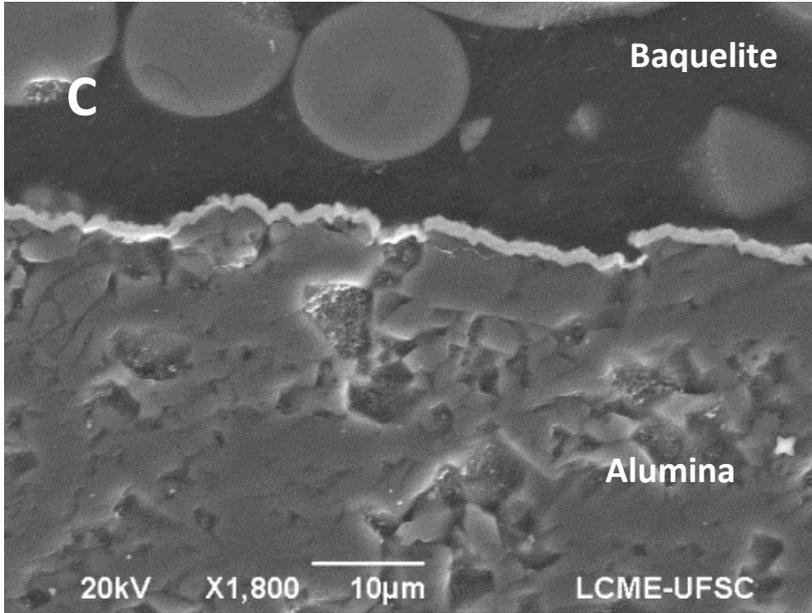


**Fonte:** Produzido pela autora.

As imagens do perfil do filme também foram obtidas para esta série de experimentos. Como anteriormente explanado, as imagens são obtidas em modo BSE para que haja distinção nas regiões, conforme sua composição química. Nas imagens apresentadas nas Figura 26 conseguimos ver com distinção o filme de molibdênio e o substrato de alumina, além da região preenchida por baquelite. Como observado nas imagens, há uma grande diferença nas espessuras do filme obtido no ensaio a 1200°C em comparação com as demais temperaturas estudadas. Estas diferenças ficam claras ao observar o Gráfico 2. Também foi observado uma melhor continuidade na metalização das superfícies tratadas nesta última temperatura.

**Figura 26** - Imagens perfis (seção transversal): A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 1000°C; C) amostra tratada a 1100°C; D) amostra tratada a 1200°C. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem.

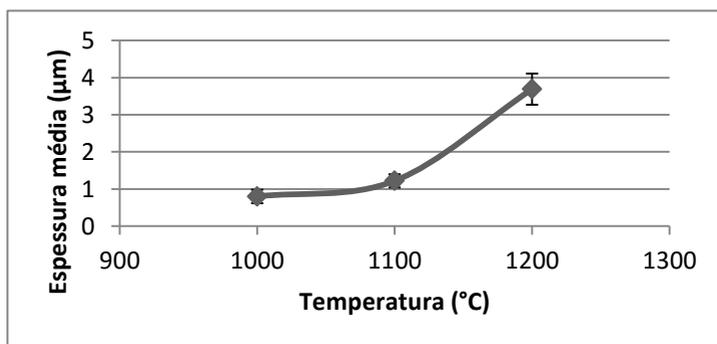




Fonte: Produzido pela autora.

No Gráfico 02 são apresentadas as espessuras médias dos filmes obtidos onde vê-se que o filme obtido por tratamento em patamar de 1200°C apresenta a maior espessura média, cujo valor é de 3,69  $\mu\text{m}$ . Este valor está acima da média dos outros patamares de tratamento, realizados a 1000°C ou 1100°C, sendo as médias destes iguais a 0,8  $\mu\text{m}$  e 1,22  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Esse aumento de espessuras são consequência do efeito do aumento da temperatura de tratamento em relação à difusão dos átomos termalizados de molibdênio que, como já citado, aumentam com a elevação da temperatura de patamar.

**Gráfico 02** - Os valores de espessuras de filmes produzidos para diferentes temperaturas de patamar.



Fonte: Produzido pela autora

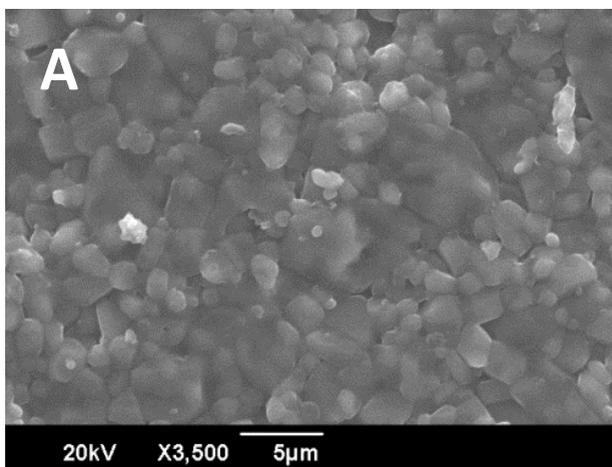
#### 4.1.1.3 Terceira série de experimentos: tempo de deposição

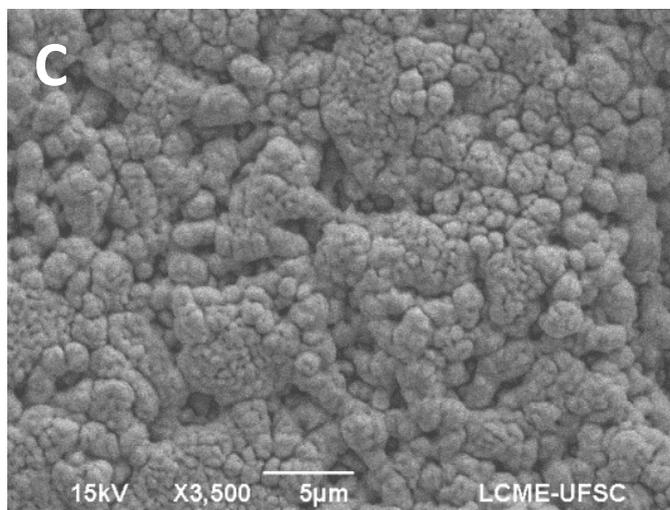
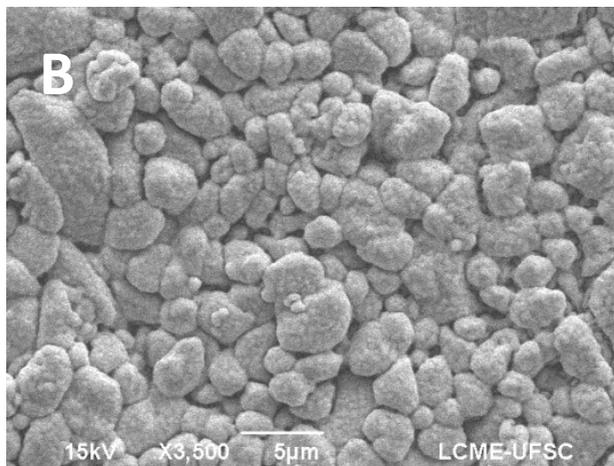
A terceira série de experimentos foi o estudo do tempo de deposição de 1h, 2h, 3h e 4 horas. A temperatura de patamar ficou em 1200°C, com 700V de tensão aplicada entre os eletrodos. As imagens das superfícies metalizadas são apresentadas na Figura 27. A imagem 27A é da superfície de um substrato sem tratamento e, as seguintes, figuras 27B; C; D; E, apresentam as superfícies tratadas, respectivamente, em 1 hora, 2 horas, 3 horas e 4 horas.

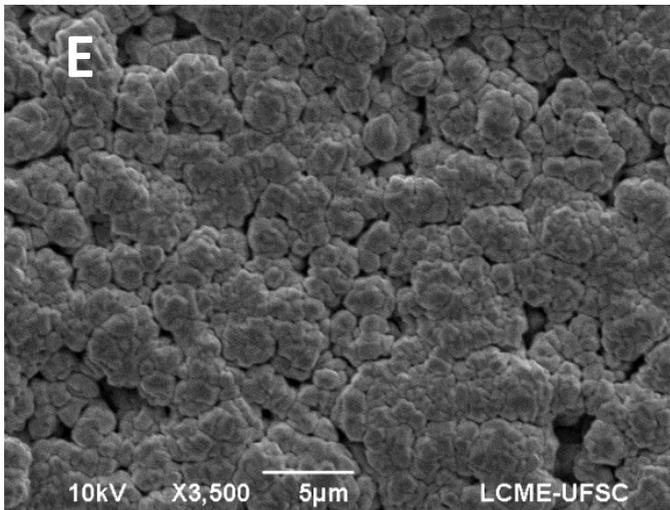
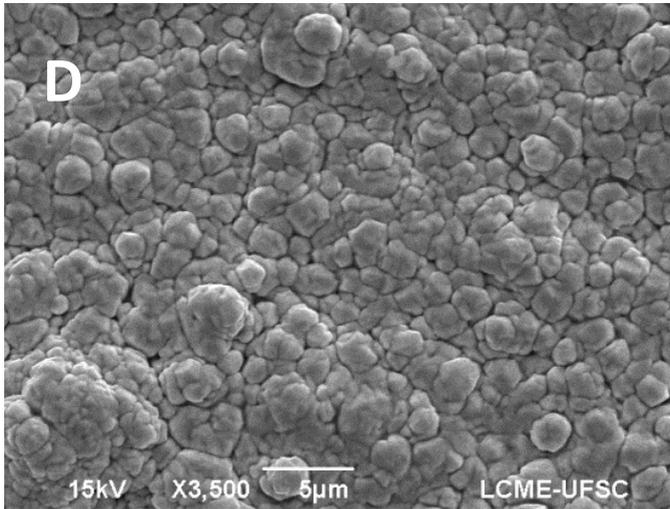
Os filmes construídos a estes parâmetros também apresentaram os grânulos como textura de superfície. Aparentemente estes grânulos são similares para a maioria dos tratamentos realizados. Somente para o tratamento que ocorreu com patamar de duas horas apresentou grânulos menores e mais evidenciados. Como ocorreu na série de experimentos anterior, o filme apresentou uma tendência de divergência na reprodução da topografia do substrato a medida que o tempo de patamar foi aumentando.

A mudança do tempo de deposição alterou a homogeneidade da superfície do filme depositado. Comparando as imagens de perfil das superfícies dos filmes produzidos em 1, 2 e 3 horas, nota-se uma melhora na distribuição do material de modo a diminuir os tamanhos e as profundidades dos desníveis (buracos) observados na superfície (compare as Figuras 27b e 27E), em outras palavras, com o aumento do tempo de patamar o filme obtido apresenta melhor continuidade das ilhas de formação do filme (ver explicação na seção 1.1: mecanismos da formação de filmes) e melhor continuidade topográfica da mesma. Esta tendência não foi acompanhada pela superfície do filme produzido em 4 horas.

**Figura 27** - Imagens superficiais: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada em uma hora de patamar; C) amostra tratada em duas horas; D) amostra tratada em três horas; E) amostra tratada em quatro horas de patamar. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem.





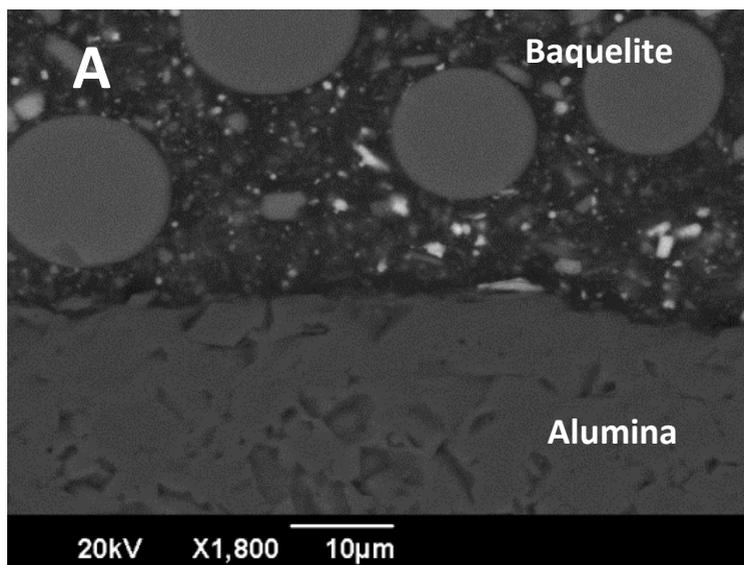


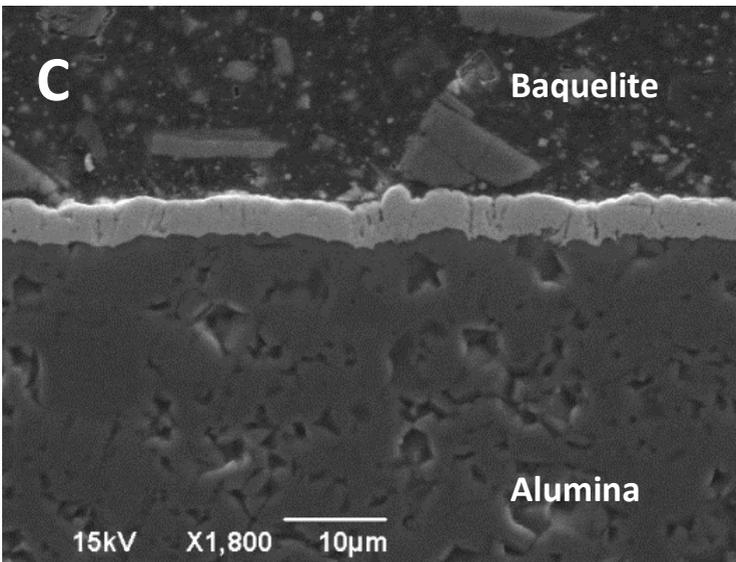
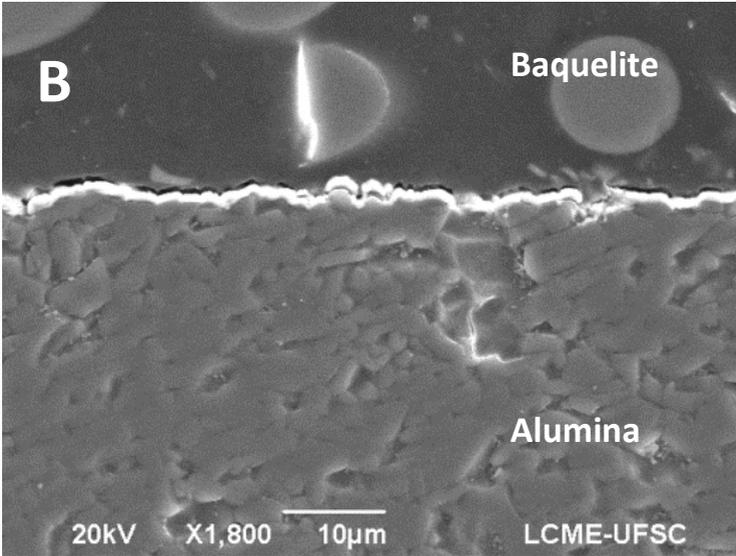
**Fonte:** Produzido pela autora.

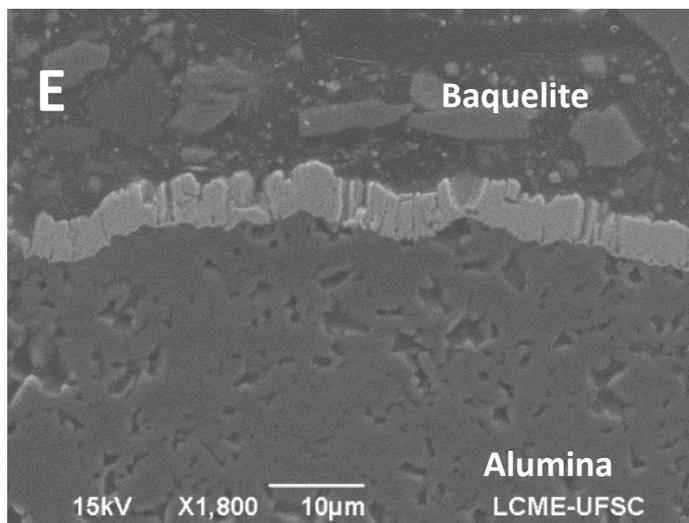
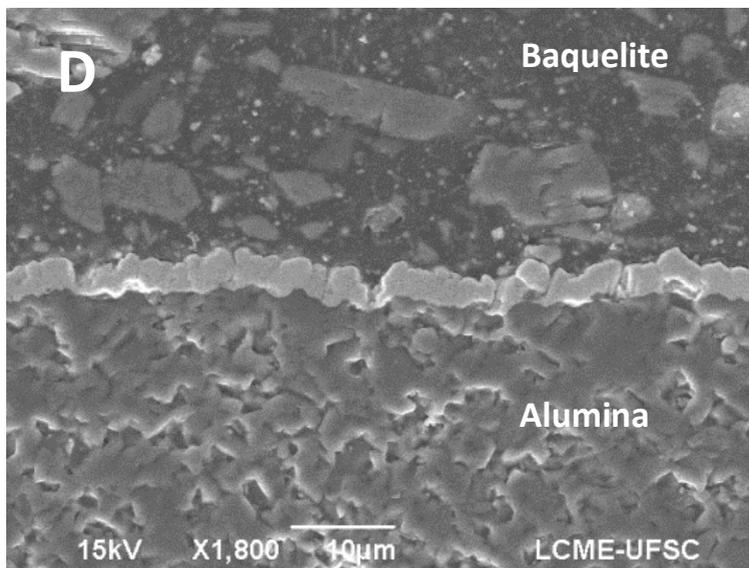
As imagens dos perfis são apresentadas na Figura 28, que mostram o aumento da espessura do filme, com o aumento do tempo de patamar. Os valores das espessuras são apresentados abaixo, na Gráfico 02, que

apresenta os valores médios de espessuras e do desvio padrão. Os valores de espessura apresentados demonstram uma tendência de aumento com o aumento do tempo de exposição do substrato ao processo de deposição.

**Figura 28** - Imagens perfis: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada em uma hora de patamar; C) amostra tratada em duas horas; D) amostra tratada em três horas; E) amostra tratada em quatro horas de patamar. Todas as imagens são obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Detalhes de ampliação estão registrados na respectiva imagem.





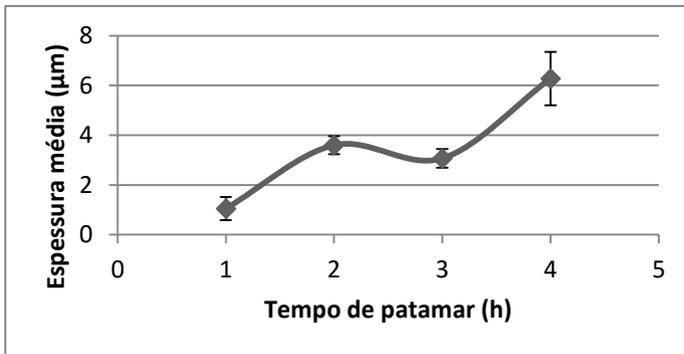


**Fonte:** Produzido pela autora.

Abaixo, no Gráfico 03 são apresentadas as espessuras médias dos filmes depositados aos diferentes valores de tempo. Os resultados

apresentam uma tendência do aumento da espessura do filme com maior tempo de patamar. Apesar dos filmes apresentarem maiores espessuras na medida em que tempo de deposição aumenta, há uma similaridade na espessura dos filmes depositados a 2 e 3 horas. Como explicado na seção 1.2.2.1, o aumento da espessura do filme tem relação direta com o aumento de espécies ativas disponíveis no plasma e por consequência, o tempo em que o substrato fica exposto a estas partículas aumenta a quantidades destas depositadas e logo, gerando maior espessura de filme.

**Gráfico 03** - Os valores de espessuras de filmes produzidos a diferentes tempos de patamar.



**Fonte:** Produzido pela autora

Por fim, este estudo do parâmetro de tempo de patamar conclui os ensaios necessários para compreensão da influência dos parâmetros de metalização. A seguir é, então, sintetizado e unificado os resultados dos ensaios realizados e definido os parâmetros de metalização que serão utilizados para produzir as peças que serão submetidos ao processo de junção.

#### 4.1.2 Síntese de resultados: Filme de molibdênio

O objetivo das três séries de experimentos foi de caracterizar o filme de molibdênio, obtido sobre um substrato cerâmico de alumina, produzido por um processo de pulverização catódica num reator de plasma, de maneira a otimizar o processo e a homogeneizar as características dos filmes produzidos. Mediante as análises realizadas nas séries de experimentos foi selecionado o conjunto de parâmetros de deposição utilizado para metalizar as amostras cerâmicas com os quais foram realizados os ensaios de junção.

Durante os ensaios, além das características finais dos filmes, outro fator se mostrou relevante na escolha dos parâmetros de deposição foi o comportamento do plasma. O comportamento do reator de plasma a temperaturas de 1200°C se mostrou mais instável que os experimentos realizados a 1000°C e 1100°C. Esta instabilidade é apresentada pela recorrente presença de arcos dentro do reator. É chamada de arco uma descarga elétrica de alta corrente (regime de arco, ver seção 1.2.2.) que ocorre no interior da câmara do reator resultando numa interferência do processo e criando instabilidade no controle dos parâmetros de tratamento e de insegurança na conservação do equipamento elétrico. A ocorrência deste arco pode ser resultado da presença de partículas estranhas no reator, conexão elétrica entre os eletrodos e outras causas desconhecidas. A presença de arcos em ciclos de pulverização catódica auxiliados por plasma é comum, mas uma grande ocorrência desses pode gerar uma interrupção do ensaio e gerar uma falha na produção de filmes com características regulares.

Para a temperatura de 1200°C houve grande incidência de arcos a ponto de ser necessário interromper ensaios para conservar o equipamento. Para as temperaturas de 1000°C e 1100°C os ensaios no reator a plasma apresentaram comportamento mais estável, com raros casos de interrupção do ciclo. Mediante essas observações foi descartada a temperatura de 1200°C dos valores de ensaio.

Relacionando as características de filmes produzidas e o comportamento dos equipamentos durante os ensaios decidiu-se tratar os substratos cerâmicos a temperatura de 1000°C, possibilitando a realização de ensaios mais estáveis e, conseqüentemente, reprodutíveis.

O último parâmetro a ser escolhido é o tempo de deposição. Estudou-se quatro tempos de patamar. O ciclo ocorrido em 1 hora apresentou filmes contínuos, mas com baixas espessuras, contrários a resposta dos ensaios realizados a 4 horas de patamar, que demonstram filmes de grande espessura. Estes dois tempos de patamar foram

excluídos, pois com uma hora de deposição obteve-se pouco material depositado e, o de quatro horas de deposição foi excluído devido a não homogeneização do filme observado pelo valor do desvio padrão da média da espessura de filme, apresentada no Gráfico 03.

Temos então a possibilidade de escolha entre o tempo de 2 e 3 horas. Entre essas duas possibilidades, têm-se para os dois parâmetros valores similares de espessura de filme. Da topografia superficial vimos que os grânulos de molibdênio formados em 2 horas são menores que os produzidos em 3 horas. O fato de o grânulo ser menor é uma característica que pode auxiliar na formação de *necks* e, conseqüentemente, na formação da junta. Um menor tempo também ajuda a minimizar os gastos e melhorar as chances de obterem-se ensaios reprodutíveis, por isso, frente a essas considerações foi escolhido o tempo de 2 horas.

Assim, temos os parâmetros de processamento para a metalização dos substratos que serão posteriormente unidos, sendo eles: 1000°C, 700V de tensão e 2 horas de patamar.

#### **4.1.3 Efeitos dos parâmetros de metalização: filme de ferro**

Para o estudo dos efeitos dos parâmetros de tratamento sob o filme de ferro depositado sobre a alumina foram criados dois grupos: a) estudo do efeito da variação de temperatura e b) estudo do efeito da variação do tempo (ver quadro esquemático na Figura 17 na seção 3.2.3.2). Acompanhando os resultados apresentados na seção 4.1.2, nestes ensaios não serão realizados patamares de 1 e 4 horas.

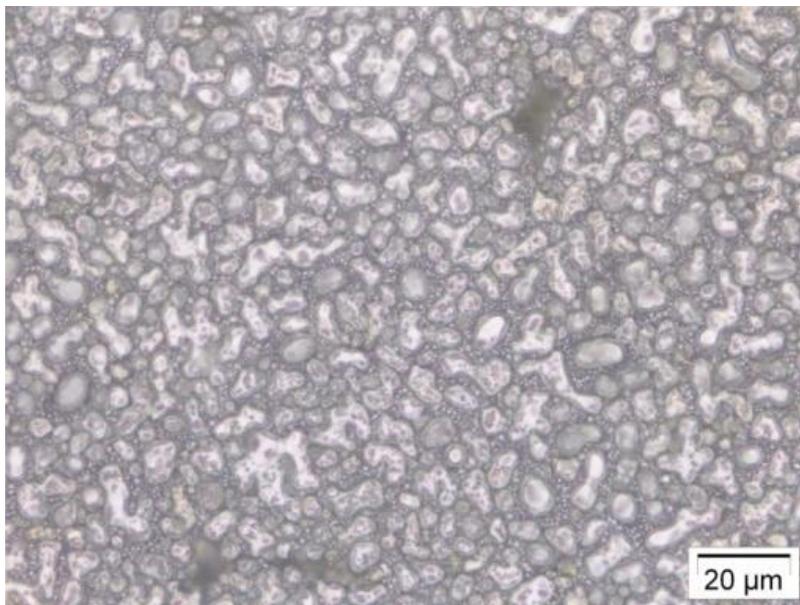
Durante a realização deste trabalho houve problemas no equipamento usado para as metalizações e foi necessário utilizar outro equipamento, similar ao primeiro, mas que não possibilitava a variação da tensão aplicada nos eletrodos. Devido a esta limitação do equipamento usado, os ensaios foram todos realizados com tensão aplicada aos eletrodos de 600V. Ao final dos ensaios, se obteve a composição dos três parâmetros de tensão, de temperatura e de tempo, que foram usados para metalizar os substratos utilizados nos ensaios de junção. Como o estudo deste parâmetro se apresentou coerente com a teoria para o caso do molibdênio, acreditamos que a falta do estudo do parâmetro de tensão não invalida esta sequência de trabalho.

Nas superfícies de filmes de ferro depositados se observou uma textura granular, como é apresentada na Figura 29, como se pode observar na figura esta textura não recobre a superfície alumina de modo homogêneo.

#### 4.1.3.1 Primeira série de experimentos: variação da temperatura

Como primeiro parâmetro de deposição a ser estudado foi escolhida a temperatura nos valores de 1000°C e 1100°C. Como dito, ensaios de metalização realizados a 1200°C foram excluídos pois estes se mostraram inviáveis devido à instabilidade do plasma nesta temperatura.

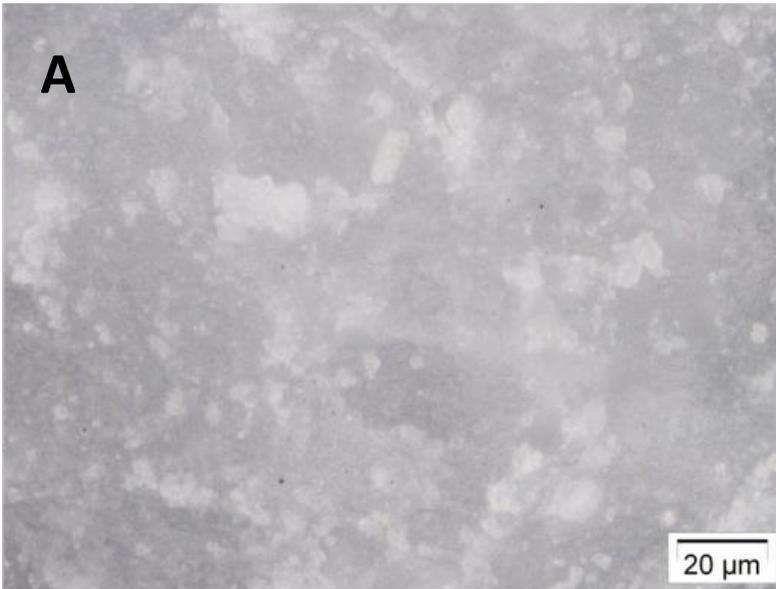
**Figura 29** - Imagem superficial de amostra tratada a 1100°C. A imagem foi obtida em microscópio ótico com ampliação de 1000X.

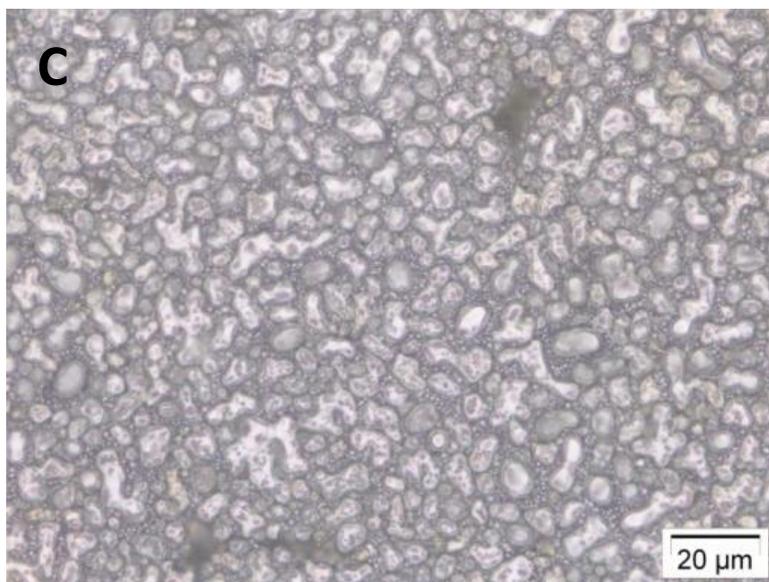
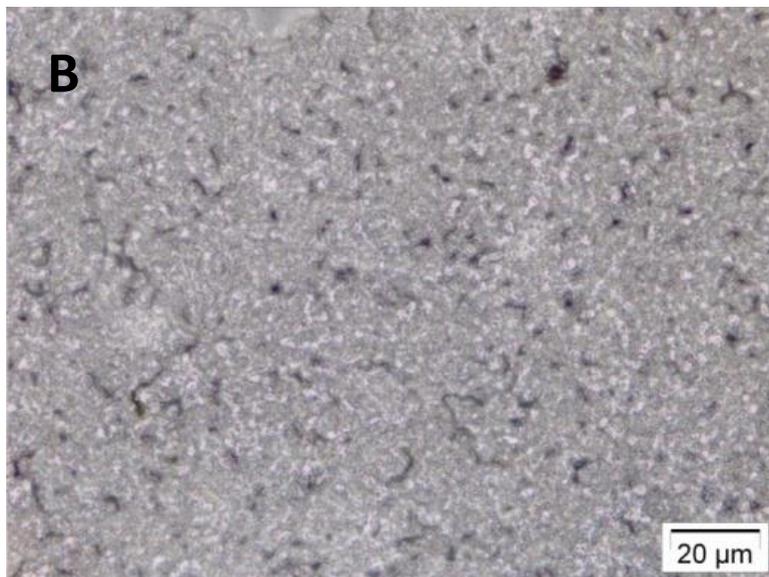


**Fonte:** Produzido pela autora.

Na Figura 30 são apresentadas as imagens das superfícies das amostras tratadas (Figura 30B e 30C) e de uma superfície cerâmica sem metalização (Figura 30A). As imagens foram adquiridas com ajuda de um microscópio ótico.

**Figura 30** - Imagens superficiais: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 1000°C; C) amostra tratada a 1100°C. Todas as imagens são obtidas em microscópio ótico com ampliação de 1000X.





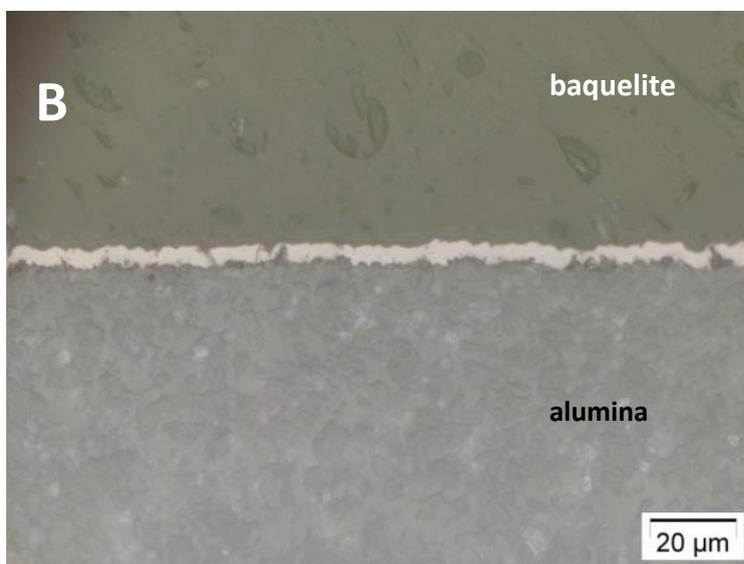
**Fonte:** Produzido pela autora.

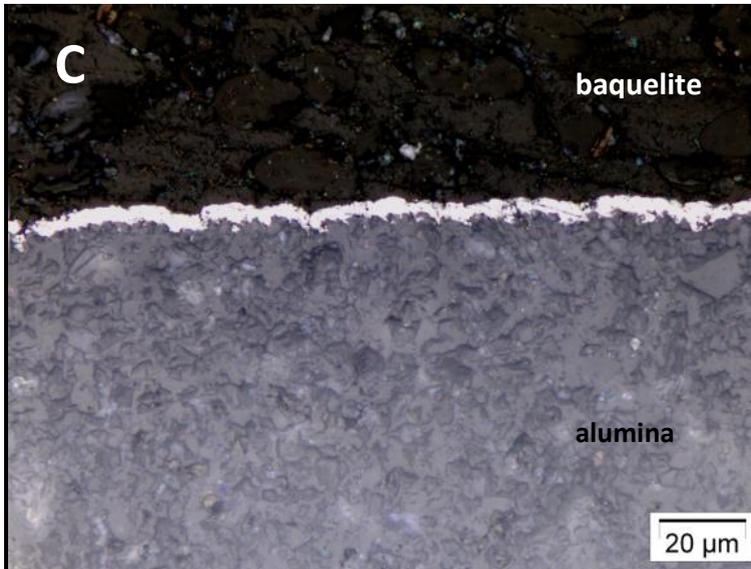
Para as duas temperaturas de tratamento, de 1000°C e 1100°C, se observa mudança nas características da superfície do filme (Figura 30 B e C) se comparada à superfície da alumina sem metalização (Figura 30 A). Para a amostra tratada a 1000°C houve pouca mudança na topografia da superfície de modo a não ser possível a observação caracterizar a nova textura. Já a amostras tratadas a 1100°C é observada a presença de uma textura granular que a difere, claramente, da topografia de uma superfície cerâmica sem metalização.

Durante o corte das amostras metalizadas, na etapa da preparação metalografica se observou um deslocamento do filme na região próxima ao corte, este não foi observado durante a preparação metalográfica dos filmes de molibdênio. Este deslocamento pode indicar uma baixa aderência do filme depositado sobre a alumina.

As imagens do perfil do filme também foram obtidas em microscópio ótico e são apresentadas nas Figura 31. Nessas imagens é nítida a distinção entre o filme de ferro e o substrato de alumina, além da região preenchida por baquelite. Para os tratamentos de 1000°C (Figura 31B) e 1100°C (Figura 31C) pode-se observar uma discreta diferença entre esses filmes junto à região de interface filme/alumina, para o filme depositado a 1000°C temos imagens nas quais são observado regiões de deslocamento (Figura 31), este efeito não foi encontrado nas imagens dos filmes produzidos a 1100°C. Outra diferencia entre os filmes foi observado durante a preparação metalografica desses dois conjuntos de amostras, houve maior ocorrência de descolamento de porções do filme nas amostras tratadas a 1000°C. Esses dois fatos nos leva a concluir que há uma melhor aderência dos filmes produzidos em patamares de 1100°C.

**Figura 31** - Imagens perfil: A) substrato cerâmico sem filme; B) amostra tratada a 1000°C; C) amostra tratada a 1100°C. Todas as imagens são obtidas em microscópio ótico com ampliação de 1000X.



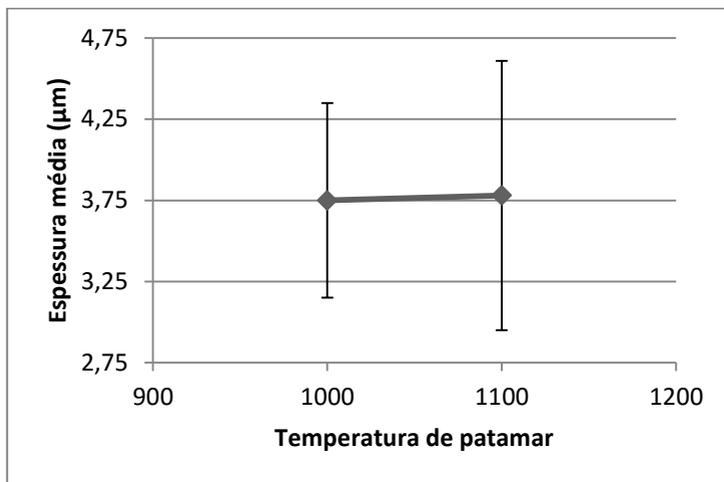


**Fonte:** Produzido pela autora.

No Gráfico 04 são apresentadas as espessuras médias dos filmes obtidos. Observa-se que a espessura dos filmes para os tratamentos realizados a 1000°C ou 1100°C não apresentam diferença. Resposta diferente da obtida para os ensaios de deposição de molibdênio realizados nas mesmas temperaturas de patamar. Na deposição por molibdênio encontra-se o aumento na espessura do filme como efeito do aumento da temperatura de ensaio.

Para os próximos ensaios foi escolhido o uso da temperatura de patamar de 1100°C, sua escolha se justifica por aparente melhor aderência entre o substrato e o filme de ferro depositado.

**Gráfico 04** - Média das espessuras dos filmes depositados a diferentes valores de temperatura. Em todos os casos o patamar era de 2 horas e 600V de tensão.



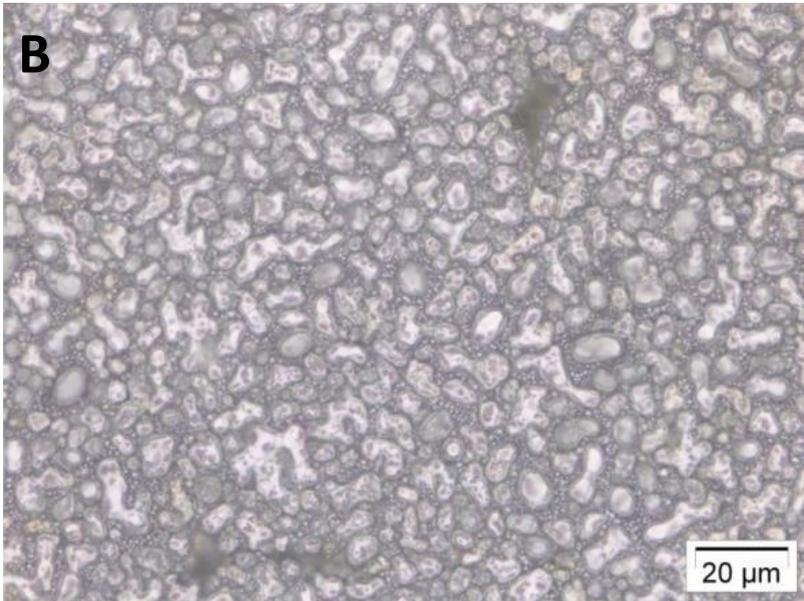
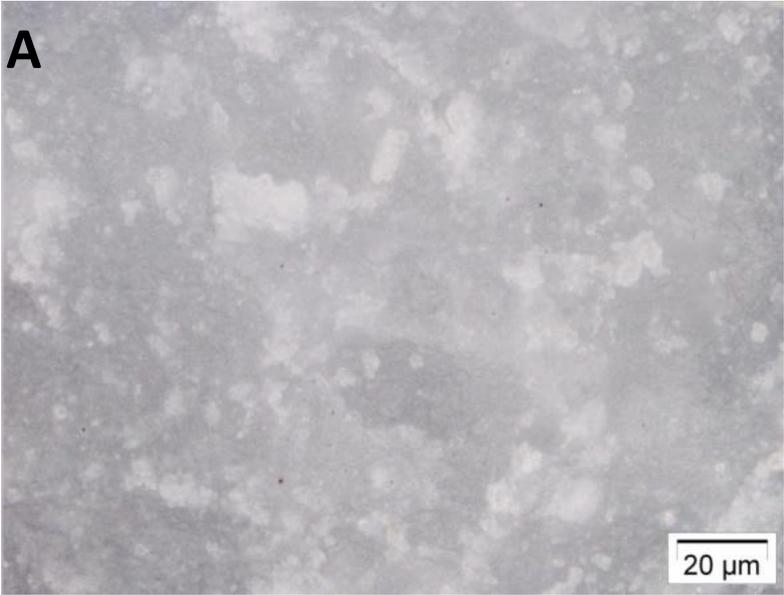
Fonte: Produzido pela autora

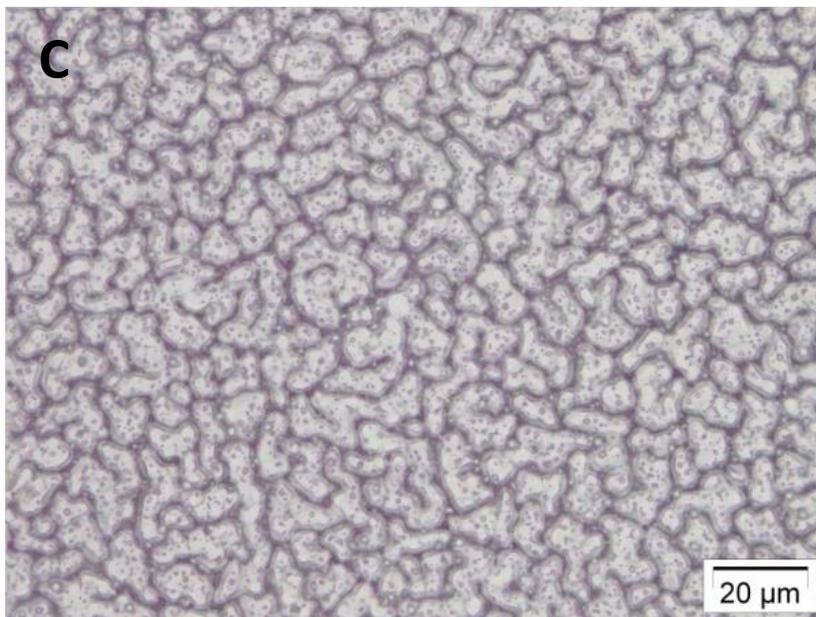
#### 4.1.3.2 Segunda série de experimentos: tempo de deposição

Para esta série de experimentos foram escolhidos os tempos de deposição de 2 e 3 horas. A temperatura de patamar ficou em 1100°C, com 600V de tensão aplicada entre os eletrodos. As imagens das superfícies metalizadas são apresentadas nas Figura 32. A imagem 32A é da superfície de um substrato sem tratamento e, as seguintes, Figuras 32B e 32C apresentam imagens das superfícies metalizadas a 2 e 3 horas, respectivamente.

As imagens das superfícies apresentadas na Figura 32 apresentam novamente a formação de textura granular na superfície do filme metálico, textura esta que se diferencia da topografia da superfície cerâmica. Esta textura se mostra mais densa nos filmes que foram produzidos em tempos maiores de patamar.

**Figura 32** - Imagens superficiais: A) substrato cerâmico sem filme; B) patamar de 2 horas; C) patamar de 3 horas. Todas as imagens são obtidas em microscópio ótico com ampliação de 1000X.

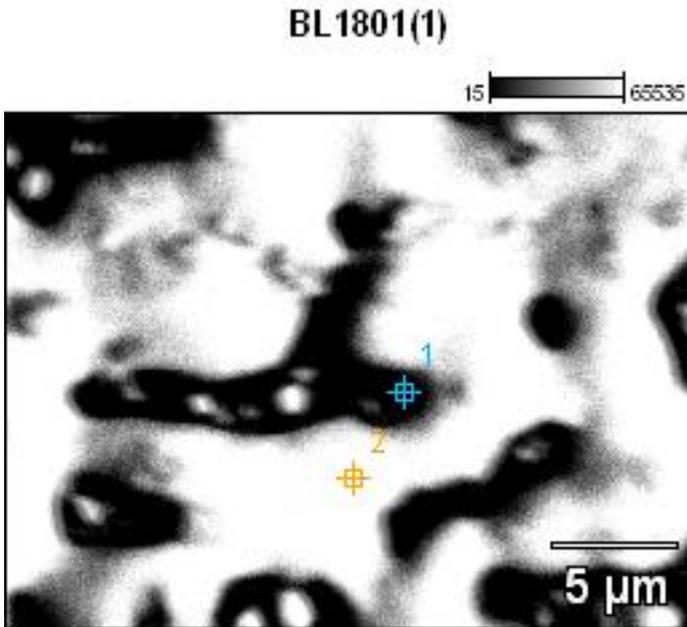




**Fonte:** Produzido pela autora.

Durante a observação das imagens de superfície apresentadas na Figura 33 levantou-se a hipótese de que o filme de ferro poderia não estar recobrendo totalmente o substrato cerâmico. Para ajudar a esclarecer esse questionamento, as superfícies de amostras foram analisadas por Sistema de Energia Dispersiva (EDS - *Energy Dispersive System*), cujo sistema de aquisição está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A análise EDS possibilita uma abordagem qualitativa e semiquantitativa da composição química da amostra. Na Figura 33 é apresentada a imagem contendo os dois pontos analisados e, abaixo, os dois gráficos obtidos para cada ponto analisado (ver Gráfico 05).

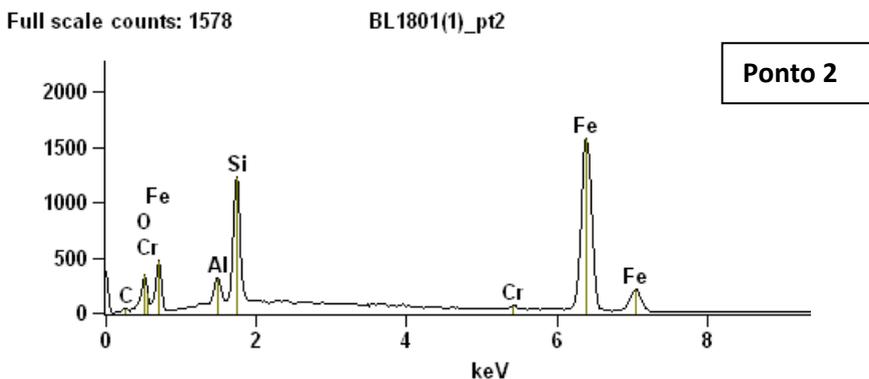
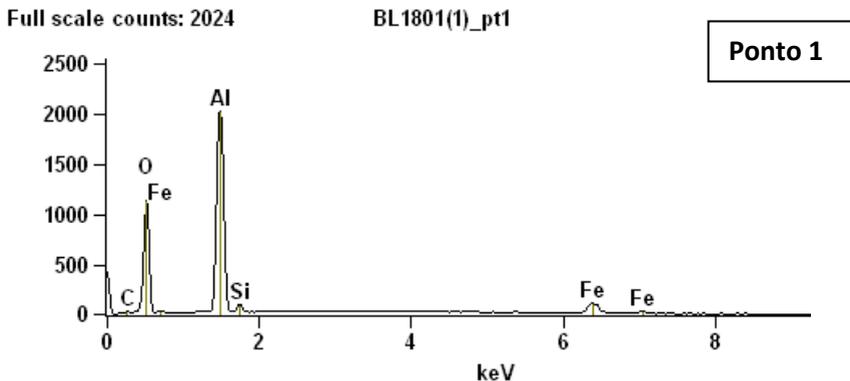
**Figura 33** – Análise superficial por EDS/MEV de alumina metalizada com ferro.



Fonte: Produzido pela autora.

Observando os resultados apresentados nas análises de EDS pode-se concluir que as regiões escuras e mais profundas (vales) da superfície apresentam pouca presença de átomos de ferro, devido à alta resposta (pico) de elemento alumínio e de baixa para o elemento ferro como resposta da análise do ponto A. Enquanto que, nas regiões mais elevadas da superfície, há maior presença de ferro e pouca detecção de alumínio, elemento que compõe a alumina. Assim, conclui-se que há recobrimento de ferro sobre todas as superfícies, mas esta não é totalmente homogênea. Tal resultado difere do observado para as metalizações de molibdênio que se mostraram homogêneas.

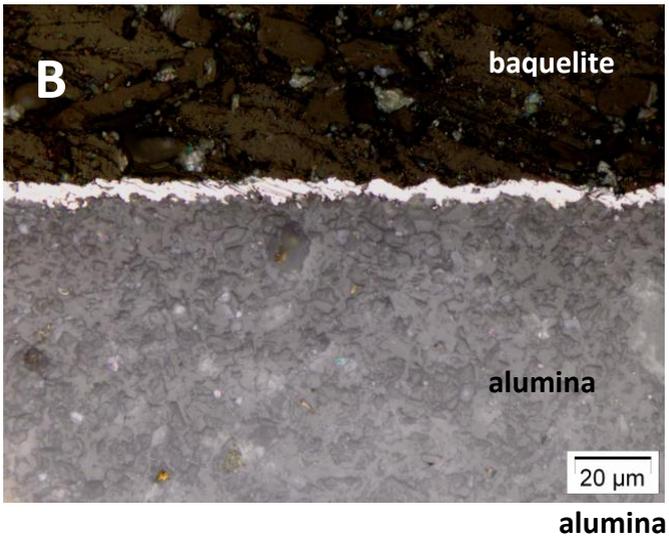
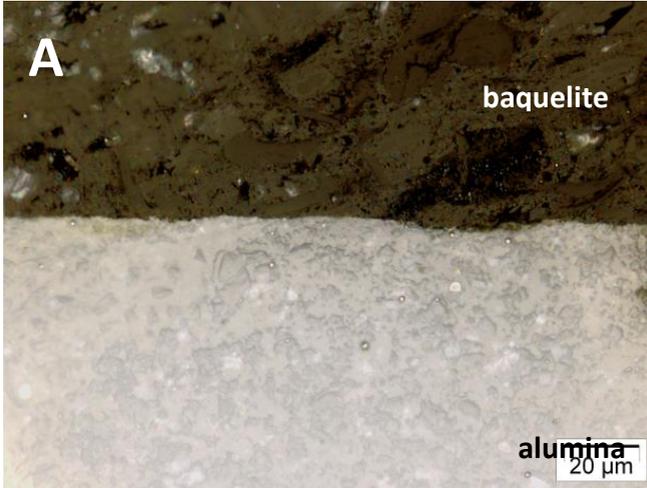
**Gráfico 05** – Apresentação dos gráficos correspondentes às análises EDS de dois pontos marcados na Figura 33.

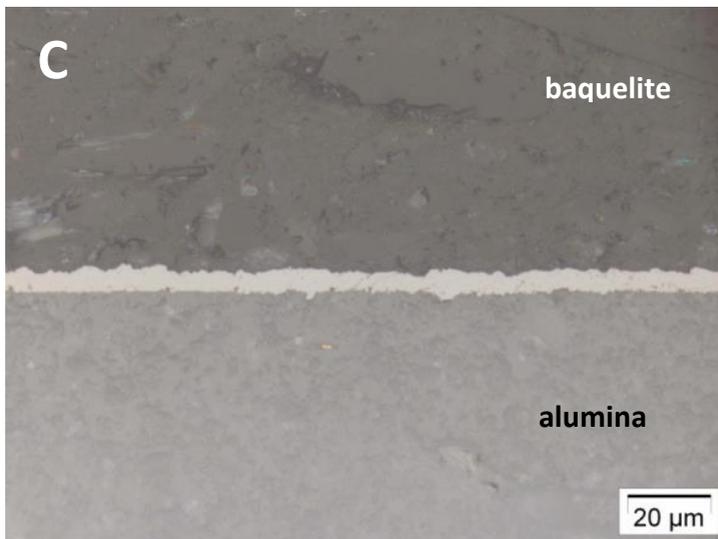


Fonte: Produzido pela autora.

Na observação dos perfis dos filmes (Figura 34) observa-se que a metalização ocorrida em 3 horas apresenta um filme mais homogêneo do que os filmes depositados em ensaios de patamar de 2 horas. Este resultado, assim como nos ensaios de deposição de molibdênio, é consequência o tempo em que o substrato fica exposto as partículas para formação do filme e ao calor possibilitando, para o caso de 3 horas, um filme melhor homogeneizado.

**Figura 34** - Imagens perfil: A) substrato cerâmico sem filme; B) patamar de 2 horas; C) patamar de 3 horas.

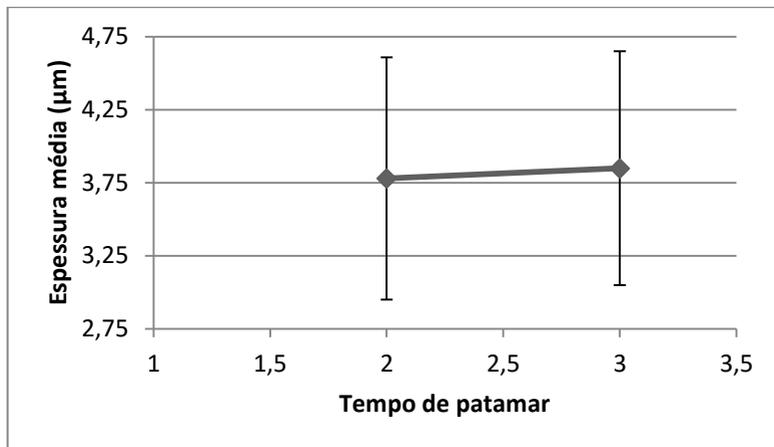




**Fonte:** Produzido pela autora.

De maneira similar aos resultados apresentados para os ensaios de deposição de filme de molibdênio, não se observou diferença de espessura no filme para os ensaios de 2 e 3 horas de patamar. Essa conclusão é obtida por visualização das imagens de perfis e por comparação dos valores das espessuras mostradas abaixo, no Gráfico 06, onde são apresentados os valores médios de espessuras e seus respectivos desvios padrão. Os valores de espessura obtidos para ensaios de 2 horas, tem média de  $3,78 \mu\text{m}$ , enquanto que para tempos de 3 horas, a média foi de  $3,85 \mu\text{m}$ . Ao contrário dos ensaios realizados com molibdênio, não foram realizados ensaios de deposição com maior tempo de patamar do que os apresentados aqui, não sendo possível verificar uma tendência clara do tempo sobre a espessura do efeito obtido.

**Gráfico 06** - Média das espessuras dos filmes depositados a diferentes valores de tempo.



Fonte: Produzido pela autora.

#### 4.1.4 Síntese de resultados: Filme de ferro

Como no caso do estudo do filme de molibdênio, o estudo dos parâmetros de deposição sobre o filme resultante tem como objetivo caracterizar o filme de maneira a homogeneizar a qualidade dos filmes produzidos. Tal estudo foi para escolher o conjunto de parâmetros de tempo, de temperatura e de tensão, que serão usados para metalizar as amostras cerâmicas usadas, posteriormente, nos ensaios de junção.

Durante o preparo metalográfico das amostras, observou-se um deslocamento do filme nas regiões próxima ao corte, não observado durante os preparos das amostras metalizadas com molibdênio. Este fato demonstra que a adesão do filme de ferro sobre a superfície da alumina é menor que a do filme de molibdênio sobre a superfície da alumina. Em resposta à essa observação, criou-se uma atenção extra sobre as imagens que demonstram a interface entre alumina e ferro, levando a concluir que os filmes depositados a 1100°C poderiam estar mais aderidos à superfície cerâmica, sendo esta então, a temperatura escolhida para os próximos ensaios.

Como dito anteriormente, os ensaios foram todos realizados a tensão de 600V devido a limitações do reator de plasma usado para

metalizar as amostras de alumina durante os ensaios de deposição de filmes de ferro.

Tem-se como último parâmetro a ser escolhido o tempo de deposição. Estudou-se dois tempos de patamar, 2 e 3 horas. Para esses ensaios não foi identificado diferença na espessura dos filmes depositados. As observações dos perfis de filmes e de superfícies metalizadas levaram a escolha do tempo de 3 horas de patamar, já que com este tempo forma-se um filme mais homogêneo.

Diferente dos ensaios realizados com molibdênio, os filmes de ferro não demonstraram variação na espessura do filme em resposta à variação da temperatura ou do tempo de patamar de tratamento. A explicação mais provável para este fato é o uso de poucos parâmetros de estudo que limitam a observação de qualquer variação. Porém, acredita-se que mais ensaios nos encaminhariam aos mesmos resultados dos ensaios de deposição de filme de molibdênio, já que estes concordavam com as expectativas teóricas.

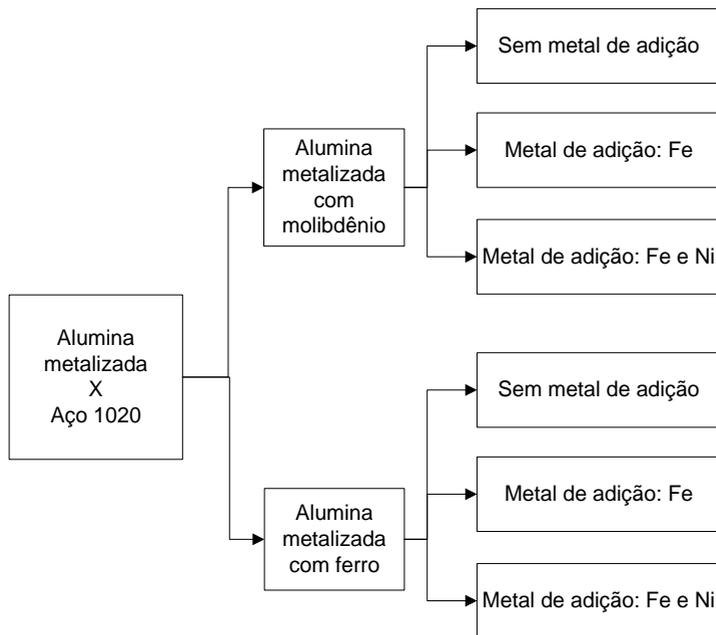
Frente às considerações acima, foram escolhidos como parâmetros de processamento para a metalização dos substratos que, serão posteriormente unidos, a temperatura de 1100°C e o tempo de 2 horas e a tensão de 600V.

## **4.2 ESTUDOS DE PARÂMETROS DE UNIÃO POR DIFUSÃO EM ESTADO SÓLIDO**

Os resultados das uniões metal/cerâmica obtidas por difusão em estado sólido são apresentados e discutidos nesta seção. As uniões utilizam como metal o aço SAE 1045, uma cerâmica previamente metalizada com molibdênio ou ferro e, como metal de adição, pó de ferro e níquel. Após o término dos ensaios de união, as amostras foram preparadas metalograficamente e observados os perfis de interfaces por microscópio ótico.

Como apresentado anteriormente, os ensaios seguiram o planejamento apresentado na Figura 35. As amostras foram divididas em dois grupos: alumina metalizada com molibdênio e alumina metalizada com ferro.

**Figura 35** - Quadro esquemático da sequência de experimentos de união realizados.



**Fonte:** Produzido pela autora

Para cada um dos grupos temos três interfaces: a) sem metal de adição; b) ferro como metal de adição; e c) metal de adição composta por ferro e mais 15% de níquel. A existência desses três grupos tem o objetivo de obter informações sobre a influência da presença e do tipo de metal de adição na formação da interface de união metal/cerâmica. Os ensaios foram realizados em forno resistivo a vácuo com temperatura de 1280°C e 2 horas de patamar. A pressão estabelecida no interior do forno alcançou valores de até  $2 \times 10^{-4}$  mbar.

#### **4.2.1 União aço SAE 1045/alumina previamente metalizada com filme de molibdênio**

As amostras de alumina utilizadas nos ensaios de união foram todas metalizadas sob os mesmos parâmetros, sendo eles: 1000°C, 700V de tensão e 2 horas de patamar. Estas cerâmicas já metalizadas foram divididas em três grupos: a) amostras nas quais não foram aplicadas metal de adição; b) amostras as quais foram usadas pó de ferro como metal de adição; e c) amostras em cujas superfícies foram depositadas uma mistura de pó de ferro e níquel que serve com metal de adição. Os conjuntos alumina/aço SAE 1045 foram montados sobre placas cerâmicas e, então, colocados dentro do forno resistivo a vácuo e tratados a 1280°C por 2 horas.

Para os ensaios de junção de alumina metalizada com molibdênio e aço SAE 1045 obtiveram-se resultados negativos, visto que, nenhum dos conjuntos apresentou uma união. Um dos resultados é apresentado na Figura 36, cuja amostra foi depositada metal de adição de pó de ferro. Vê-se, no objeto da direita, que o pó de ferro interagiu com a peça metálica. Também houve transferência do molibdênio depositado para a peça de aço pois a superfície cerâmica, objeto da esquerda, perdeu parte de sua cobertura de modo a começar a expor o substrato.

O resultado negativo deste ensaio de união pode ser explicado pela baixa interação dos componentes metálicos com a cerâmica, visto que se observou uma tendência desses componentes se desligarem do substrato cerâmico. Uma melhor resposta poderia ser encontrada ao se modificar as características do processo de união, como por exemplo, com aplicação de pressão sobre o conjunto. Também há a possibilidade de o tempo e a temperatura de patamar serem insuficiente para a difusão dos metais para a cerâmica. Nos estudos descritos na seção 2.2 as uniões são realizadas a temperatura de 0.5-0.8 da temperatura de fusão ( $T_f$ ) dos materiais, quando não há metais de adição, e neste usamos uma temperatura que corresponde a  $0,58T_f$  do molibdênio, sugerindo então, que a falta de união se deve ao uso de temperatura insuficientes para uma difusão do molibdênio de modo a interagir com outros elementos e formar a junção. Tal possibilidade, de submeter o ensaio a uma maior temperatura, não foi realizada por limitação do equipamento em uso, a temperatura de 1280°C é o valor máximo alcançado pelo equipamento.

**Figura 36** - Resultado do processo de junção Alumina-molibdênio/Aço SAE 1045 com pó de ferro como metal de adição.



**Fonte:** Produzida pela autora.

#### **4.2.2 União aço SAE 1045/alumina previamente metalizada com filme de ferro**

Para esta etapa, as amostras de alumina foram todas metalizadas sob os seguintes parâmetros: 1100°C, tensão de 600V e o tempo de patamar de 2 horas. Neste caso, as cerâmicas metalizadas também foram divididas em três grupos: a) amostras nas quais não foram aplicadas o metal de adição; b) amostras nas quais foram depositadas pó de ferro; e c) amostras cujas superfícies metalizadas foram depositadas a mistura de pó de ferro e níquel. Os conjuntos formados por alumina/aço SAE 1045 foram então montados sobre placas cerâmicas e colocados dentro do forno resistivo a vácuo para que o processo de união pudesse ocorrer. Ao contrário dos ensaios usando alumina metalizada com molibdênio, nesta etapa de ensaios houve sucesso na formação das uniões em dois dos três grupos estudados.

#### 4.2.2.1 União alumina/aço SAE 1045 sem metal de adição

Neste grupo de amostra não se obteve sucesso na formação de união entre a alumina metalizada e o aço SAE 1045, visto que todas os conjuntos não apresentaram aderência nenhuma ao fim do processo, um dos resultados é apresentado na Figura 37a. Para cerca de 30% dos conjuntos ensaiados observou-se a difusão do filme de ferro, que foi depositado sobre o substrato cerâmico, para a superfície do aço SAE 1045. Observa-se esta difusão pela área branca apresentada na superfície cerâmica na região de contato com o metal, tal área pode ser observada sobre a cerâmica apresenta na Figura 37b.

**Figura 37** - Imagens de aço SAE 1045 e alumina após processamento em forno resistivo a vácuo. a) sem difusão do filme depositado e b) com difusão do filme metalizado.





**Fonte:** Produzido pela autora

Com a imagem pode-se verificar que a superfície cerâmica, antes metalizada, está exposta na região que houve contato com o aço SAE 1045. Acredita-se que por afinidade química, todo o ferro depositado sobre a alumina se difundiu para a superfície do aço SAE 1045.

#### **4.2.2.2 União alumina/aço SAE 1045 com pó de ferro como metal de adição**

Neste grupo de amostras foi aplicado pó de ferro como metal de adição. A imagem apresentada na Figura 38, mostra umas das junções obtidas nesse ensaio. Para este conjunto, ao contrário do anterior, todos os conjuntos apresentaram aderência entre as partes ao serem manipuladas.

**Figura 38** - Imagem da união alumina metalizada com Mo unida ao aço SAE 1045, foi utilizado pó de ferro como metal de adição.

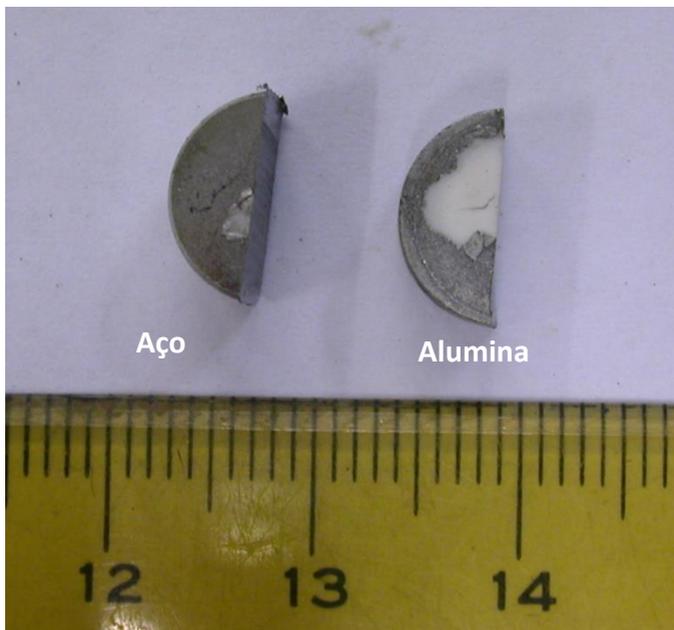


**Fonte:** Produzida pela autora

Todas as uniões foram cortadas em cortadeiras de precisão de modo a expor os perfis de união e, então, serem levadas para o embutimento e demais processos de metalografia. Para que se possa cortar o conjunto unido, uma porção da junção fica presa ao suporte de posicionamento, presente no equipamento de corte, e outra exposta. Durante este procedimento, a porção exposta se desprende em função da tensão gerada pelo processo de corte. Uma foto do resultado deste desprendimento é apresentada na Figura 39, vê-se que parte do filme metalizado fica presa ao aço SAE 1045, mas uma parte da metalização ainda está aderida a cerâmica. Conclui-se então que a união possui uma baixa resistência ao manuseio.

Imagens dos perfis das uniões foram obtidas com a ajuda do microscópio ótico. A imagem exibida na Figura 40 mostra a interface de união de um conjunto alumina/aço SAE 1045 com pó de ferro como metal de adição. Nesta imagem é possível observar a região de interface de junção, com uma clara distinção entre a região composta pelo pó de ferro e filme metálico, que se chamou de interface, e os elementos de base, o aço SAE 1045 e a alumina.

**Figura 39** – Imagem mostrando o desprendimento dos componentes cerâmicos e metálicos da amostra analisada.

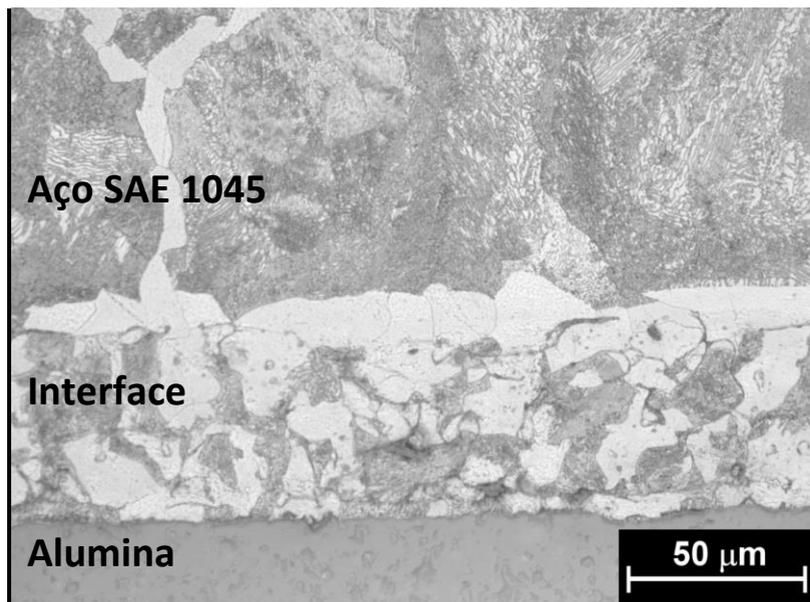


**Fonte:** Produzida pela autora

A espessura da interface de união se mostra maior que a espessura média do filme depositado para auxiliar na formação de interação entre cerâmica e metal. A espessura média do filme de ferro depositado sobre a alumina foi de  $3,78 \pm 0,83 \mu\text{m}$  enquanto que, a da interface, tem média de  $34,36 \pm 13,66 \mu\text{m}$ , uma ordem de grandeza maior. Nesse caso, o metal de adição (pó de ferro) é o principal material que compõe a interface, sendo formado por uma distribuição de partículas nas quais 95% delas possuem dimensões menores que  $44 \mu\text{m}$ . Este valor da média da espessura da interface de  $34,36 \pm 13,66 \mu\text{m}$ , representa 0,4% da dimensão total da peça que é de cerca de 1 cm, como verificada na Figura 40.

Pela imagem (Figura 40) observa-se que houve a formação de uma microestrutura composta de ferrita e perlita na interface do conjunto. Acredita-se que este é resultado da difusão do carbono proveniente do aço SAE 1045 para a região de interface originalmente constituída de ferro puro.

**Figura 40** - Imagem da interface metal/cerâmica metalizada com ferro e utilizando pó de ferro como metal de adição. Imagem obtida em microscópio ótico com ampliação de 500X.



**Fonte:** Produzido pela autora.

As imagens também mostraram que há porosidade na constituição da interface e uma impossibilidade de conclusão sobre a interação entre interface e cerâmica. Tem-se então uma interface da união aço-cerâmica com uma falha na continuidade de matéria (presença de porosidade) entre os materiais de base, esta observação justifica a baixa resistência ao manuseio apresentado pelos conjuntos.

#### **4.2.2.3 União alumina/aço SAE 1045 com pó de ferro + níquel como metal de adição**

No último grupo de amostras testadas foi aplicado pó de ferro com 15% de níquel como metal de adição na formação de união aço SAE 1045/alumina metalizada.

As uniões testadas neste grupo, também apresentaram comportamento de baixa resistência ao manuseio. Como as amostras do caso anterior (seção 4.2.2.2), durante o processo de corte (parte da preparação metalográfica), as porções das amostras que não ficaram presas ao suporte do equipamento resultaram em seu descolamento. Uma imagem das peças é apresentada na Figura 41, na qual se pode observar que parte do filme depositado por pulverização catódica fica presa ao aço SAE 1045. Este é um indício que uma falha no processo está na adesão entre o filme depositado e a cerâmica e não no uso de pó como metal de adição. Acredita-se então que houve um início do processo de união por difusão no estado sólido entre os demais componentes do conjunto, filme + pó+aço.

**Figura 41** – Imagem mostrando o desprendimento dos componentes cerâmicos e metálicos da amostra analisada.



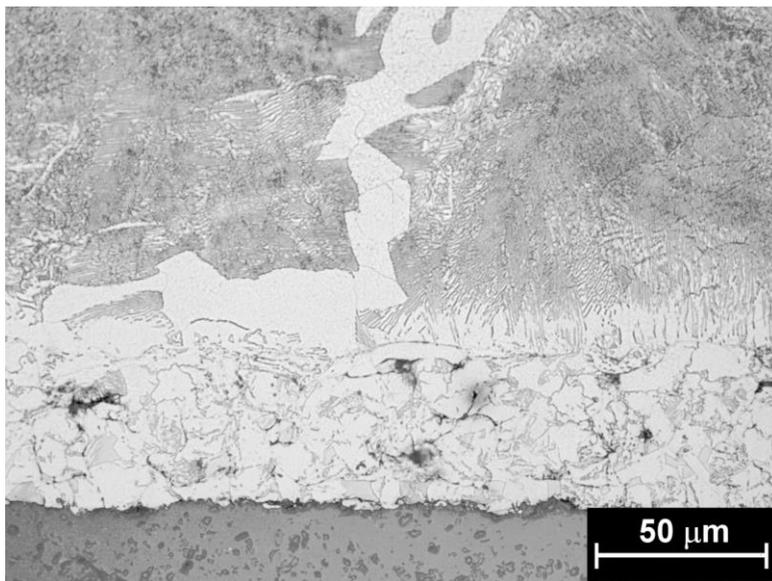
**Fonte:** Produzida pela autora.

Uma imagem do perfil de união é obtida com a ajuda do microscópio óptico, é apresentada na Figura 42. A imagem exibida na Figura 42 mostra a interface de união de um conjunto alumina/aço SAE 1045 com pó de ferro e níquel como metal de adição. A espessura média

da interface foi medida com ajuda do programa *ImageJ*, obtendo o valor de  $42,50 \pm 6,39 \mu\text{m}$  que, como no caso apresentado na seção anterior, é uma ordem de grandeza maior que a espessura do filme de ferro depositado sobre a alumina. Para este caso também se encontrou uma interface que representa 0,4% da dimensão total da peça unida que tem, aproximadamente, 1 cm de comprimento.-

Pela imagem (Figura 42) observa-se que, na interface, houve a formação de uma microestrutura composta de ferrita, austenita e resquícios de perlita ainda não totalmente desestabilizado. Tal microestrutura já seria prevista, como apresentado no diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 43.

**Figura 42** – Imagens da interface metal/cerâmica metalizada com pó de ferro com 15% níquel com metal de adição. Todas as imagens são obtidas em microscópio ótico com ampliação de 1000X.

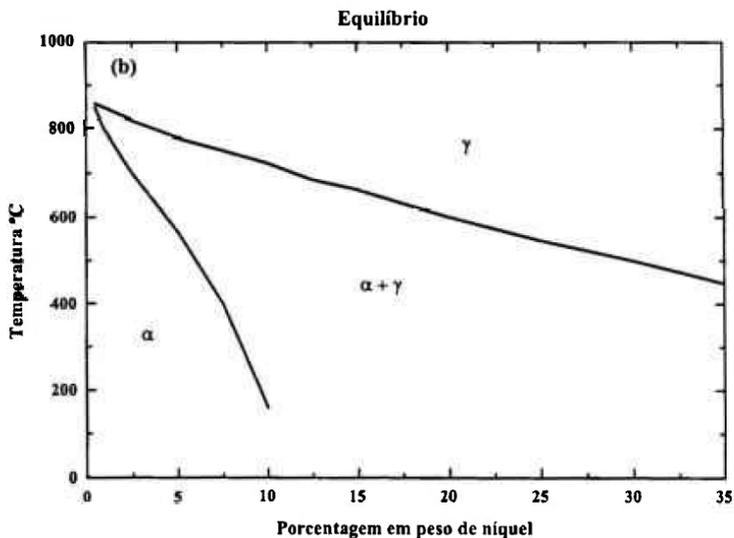


**Fonte:** Produzido pela autora.

A comparação entre uma interface formada por pó de ferro (Figura 40) e uma interface formada por pó de ferro e níquel (Figura 42) mostra que houve, no segundo caso, uma diminuição da microestrutura perlítica. Tal efeito se deve a presença do níquel que é um elemento estabilizador

da austenita (conforme Diagrama de equilíbrio na Figura 43), que permite a maior solubilização de carbono na interface. Podemos observar também a dissociação da cementita, presente na perlita, próximo a região de fronteira entre peça metálica e interface.

**Figura 43:** Diagrama de equilíbrio do sistema Ferro-Níquel.



Fonte: PADIAL, A. G. F. 2002.

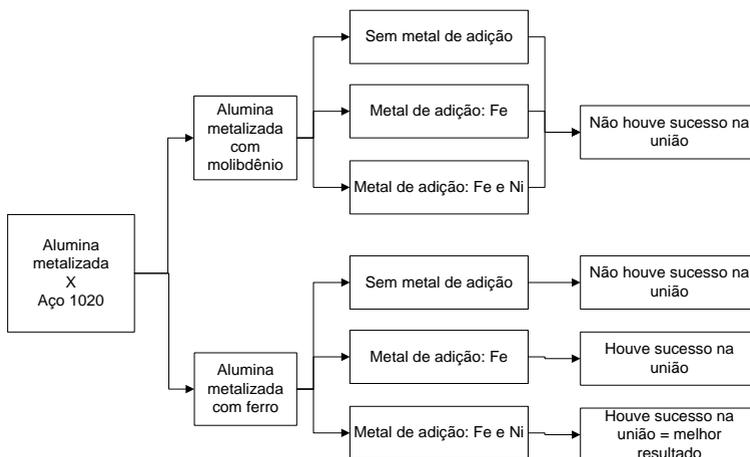
Na Figura 42 nota-se uma menor porosidade na região da interface, se comparado a interface estudada na seção anterior. Este fato leva a concluir que houve uma melhor difusão entre o metal de adição (pó ferro níquel) e elementos de base, em comparação a ocorrida nos ensaios com metal de adição composta somente de ferro.

#### 4.2.2.4 Ensaios de união: síntese de resultados

Foram ensaiadas junções metal/cerâmica por difusão em estado sólido de dois grupos: a) alumina metalizada com molibdênio e b) alumina metalizada com ferro. Na Figura 44 são apresentadas, de forma objetiva, as respostas obtidas dos ensaios realizado, sendo que o primeiro

grupo não se obteve nenhum sucesso na formação de união, enquanto que o segundo grupo apresentou bons resultados de formação de interface de união.

**Figura 44** - Quadro esquemático da sequência de experimentos realizados.



**Fonte:** Produzido pela autora.

A falta de união nos ensaios que utilizava-se metalização por molibdênio, não foi um caso isolado. Como apresentado na seção 2.2.2.1, os pesquisadores Travessa, Ferrante e Ouden (2002) investigaram a união por difusão em estado sólido de alumina e aço SAE 1045 AISI 304 usando folhas molibdênio como intercamada. Nos ensaios realizados pelos autores também não houve formação de união, nesse caso, justificado pela dificuldade de formação do contato inicial necessário para a formação de união por difusão. No caso estudado por este trabalho, acredita-se que a não formação da união é explicada pela baixa difusão entre o molibdênio e o pó de ferro para a temperatura dos ensaios de junção.

Os ensaios de união alumina/aço SAE 1045 que utilizaram metalização com ferro mostraram que a inclusão do metal de adição é essencial para a formação da união, já que, só houve sucesso na formação de junta, quando o pó metálico era usado com metal de adição.

Foram testadas duas composições de metal de adição: a) pó de ferro e b) pó de ferro com 15% de níquel. A melhor união foi formada com metal de adição que utiliza níquel em sua composição resultando numa interface menos porosa. Muitos autores (TRAVESSA; FERRANTE; OUDEN, 2002; HOSSEINABADI; SARRAF-MAMOORY; HADIAN, 2014; NASCIMENTO et al., 1999) também já estudaram a influência de diferentes metais de adição na formação da junção e, como no caso aqui estudado, também se observa diferença nos resultados em virtude da variação do metal de adição. Para os dois casos, a resistência ao manuseio da junta é considerada baixa já que houve descolamento das junções durante a preparação metalográfica.

O melhor resultado então está no conjunto com cerâmica metalizada com ferro e com a interface formada de pó de ferro e níquel, que apresentou interação química entre a interface e o aço (Figura 42). Os fatores que foram encontrados para justificar a baixa resistência ao manuseio da junção são coerente ao previsto teoricamente (Figura 10), sendo eles: a baixa adesão entre o filme depositado por pulverização e a cerâmica que foi evidenciado pelo rompimento da união entre o filme e a cerâmica; a presença de porosidade na interface do pó.



## CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo central o estudo de uma nova rota de processamento para a união por difusão no estado sólido de um material metálico com uma cerâmica. Esta nova procedimento permitiria um bom resultado sem o uso de ligas metálicas comercialmente usadas em tais processos, possibilitando o desenvolvimento de um processo eficaz e mais barato. Para alcançar este objetivo se aliou duas estratégias: a) metalização prévia da superfície cerâmica e b) uso de pós metálicos como metal de adição. Assim tem-se definidos os dois objetivos do trabalho, o estudo da metalização da superfície cerâmica e o estudo do sucesso de união usando pós metálicos na interface.

O primeiro objetivo foi realizado com base na técnica de pulverização catódica, sendo esta já bem estudada dentro do centro em que este trabalho foi desenvolvido e por consequência, seus métodos de trabalho já estruturados e equipamento em pleno funcionamento. Neste trabalho foi estudado a formação do filme metálico de dois materiais: Molibdênio e Ferro.

O sucesso da união por difusão no estado sólido metal-cerâmica, segundo objetivo do trabalho, foi estudado sob a possibilidade de três interfaces, sendo que para todos os casos o substrato cerâmico estava metalizado: a) interface sem pó, b) interface com pó de ferro e c) interface com pó de ferro e níquel. O estudo dessas três interfaces em conjunto com o uso de dois materiais para compor a metalização da cerâmica (molibdênio ou ferro) produziu um conjunto interessante de possibilidades de sucesso ao processo de união por difusão no estado sólido.

Por fim, no presente trabalho, optou-se pelo uso da alumina como cerâmica e do aço SAE 1045 como o material metálico. Ambos já consolidados na indústria e de fácil aquisição. Para compor a interface se optou por uso de pós finos, usualmente usados em estudos de metalurgia do pó por injeção.

Conforme apresentado acima, foi estudado a metalização da cerâmica com dois materiais metálicos, molibdênio e ferro, cujos ensaios foram realizados em reator a plasma com aquecimento auxiliar resistivo. Este estudo se concentrou na escolha dos melhores parâmetros de

processamento que possibilitassem à formação de um filme homogêneo e de boa espessura. Unido a este objetivo, também foi necessária uma atenção ao comportamento do reator de plasma, durante o processamento das peças cerâmicas, a alguns parâmetros estudados, pois estes tornavam o tratamento em reator de plasma inviável já que este entrava em regime de arcos com facilidade. Assim, seguindo estas informações tem-se os seguintes resultados, para o processo de metalização da superfície cerâmica:

1) Nas superfícies de filmes de ferro depositados se observou uma textura granular, esta textura não recobre a superfície alumina de modo homogêneo. Tal resultado difere do observado para as metalizações de molibdênio que não apresentou esta textura e mostraram um filme homogêneas.

2) Durante o preparo metalográfico das amostras, observou-se um deslocamento do filme nas regiões próxima ao corte, não observado durante os preparos das amostras metalizadas com molibdênio. Este fato demonstra que a adesão do filme de ferro sobre a superfície da alumina é menor que a do filme de molibdênio sobre a superfície da alumina.

3) Conclui-se que os parâmetros mais adequados para metalização por pulverização catódica no reator de plasma híbrido foram 1000°C, 2 horas e 700V para metalização com molibdênio e para o filme de ferro são a temperatura de 1100°C, tempo de 2 horas e tensão de 600V.

O segundo estudo realizado, foi o da união metal-cerâmica com interface de pó metálico. Estes ensaios foram realizados em forno resistivo a vácuo com temperatura de 1280°C e 2 horas de patamar, a pressão de até  $2 \times 10^{-4}$  mbar. Tais ensaios resultaram em:

I) Os tratamentos térmicos para união por difusão no estado sólido de alumina/aço SAE 1045, realizados com amostras de alumina metalizadas com filme de molibdênio, não resultaram em junção dos elementos de base. Este resultado foi o mesmo para todas as interfaces testadas: a) sem metal de adição, b) pó de ferro com metal de adição e c) mistura de pó de ferro com 15% de níquel como metal de adição;

II) Os tratamentos térmicos para união por difusão no estado sólido de alumina/aço SAE 1045, realizadas com alumina metalizada com filme de ferro e sem uso de metal de adição, também não resultaram na formação de junção;

III) Já os tratamentos térmicos para união por difusão no estado sólido de alumina metalizada com ferro, foi unida com sucesso, ao

aço SAE 1045 com o auxílio de metal de adição, tanto para o uso de somente pó de ferro como para uso da mistura ferro com a adição de 15% em massa de níquel. Para todos os casos a junção apresentou uma baixa resistência ao manuseio.

IV) As microestruturas das interfaces são formadas por perlita e ferrita, sendo que para a interface composta por ferro e níquel verificou-se uma menor quantidade de perlita. Tal efeito se deve a presença do níquel que é um elemento estabilizador da austenita, que permite a maior solubilização de carbono na interface.

V) A interface com pó de ferro e níquel apresentou menos porosidade nesta região em comparação com o conjunto onde usou-se somente pó de ferro como metal de adição. Este fato leva a concluir que houve uma melhor difusão entre o metal de adição (pó de ferro + pó de níquel) e elementos de base, em comparação a ocorrida nos ensaios com metal de adição composta somente de ferro.

Com o apresentado acima se conclui que houve sucesso na formação da união de alumina ao aço SAE 1045, sobre a nova rota proposta neste trabalho, sendo ele a metalização do substrato cerâmico e o uso de pó metálico como metal de adição. O menor resultado foi obtido com a união da alumina metalizada com ferro ao aço SAE 1045 cujo metal de adição foi composto pela mistura de pó de ferro com 15% em massa de pó de níquel.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para sequência dos estudos aqui iniciados são sugeridos:

Observou-se um caminho para a união metal- cerâmica de sucesso é o uso de uma mistura de pó metálico como metal de adição. Baseado neste resultado é proposto investigar a influência da proporção da mistura pó de ferro e níquel na formação de interface homogênea; também se propõe o estudo da resposta na formação da união ao uso de diferentes diâmetros de pós metálicos;

Devido a baixa resistência mecânica apresentada pelos conjuntos unidos se propõe os seguintes estudos, em vista da melhoria destas características:

- Utilizar equipamentos para ensaio de união que possibilitem a aplicação de pressão uniaxial sobre o conjunto a ser unido;
- Analisar a influência dos parâmetros de ensaio de união no processo de união, como o tempo, a pressão uniaxial e a temperatura;

- Realizar ensaios de tratamento térmico com objetivo de difundir na superfície metalizada na cerâmica e assim melhorar a resposta do conjunto ao esforço mecânico;

Por fim, propõe um estudo com objetivo de caracterizar quantitativamente a resistência mecânica das juntas por meio de ensaios mecânicos.

## REFERÊNCIAS

ABBOTT FURNACE COMPANY. **Brazing fundamentals**. [S.l.]. Disponível em: <<http://www.abbottfurnace.com/technology/brazing-fundamentals.html>>. Acesso em: 12 dez. 2014.

AKSELSSEN, O. M. Review diffusion bonding of ceramics. **Journal of materials of materials science**, [S.l.], 27, p. 569-579, 1992.

ASM Handbook . **Welding, brazing and soldering**. [S.l.]: ASM International, v. 6, 1993.

ASM International. **Diffusion Brazing**. [S.l.] , 2005. Disponível em: <[www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)>. Acesso em: 19 mar. 2010.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Asm Handbook: Surface Engineering**. Volume 5. [S.l.]. Asm International, 1994.

BERNADELLI, E. A. **Estudo dos mecanismos de interação de plasma de Ar e Ar-O<sub>2</sub> com ácido esteárico**. Tese Doutorado. (Doutoramento em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BOGAERTS, A.; NEYTS, Erik; GIJBELS, Renata; Mullen, Joost van der. Gas discharge plasmas and their applications. In: **Revista Spectrochimica Acta**. [S.l.], Part B 57. p. 609-658, 2002.

BUROKOWSKI, T.; WIERCHÓN, Tadeuz. **Sufarce engineering of metal: principles, equipment, Technologies**. Washinton D.C: CRC PRESS LLC, 1999.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. [S.l.]: John Wiley e Sons, Inc. 2007.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. Sétima edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARDOSO, R. P. **Estudo numérico e experimental do processo de deposição e difusão de níquel via plasma em amostras de ferro na configuração ânodo-cátodo confinado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering.** New York: Springer, 2007.

CASTRO, R. H. R. D. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina.** Tese Doutorado. (Doutoramento em Engenharia). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CHAPMAN, B. **Glow discharge process:** sputtering and plasma etching. United States of America: John Wiley song, inc., 1980.

DUNKERTON, S. **Diffusion bonding.** TWI technology engineering. [S.l.]. Disponível em <<http://www.twi.co.uk/content/uk>>. Acesso em: 15 mar. 2014.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; Babu, S. S.; Zhang, W.; DebRoy, T. Direct Observations of Austenite, Bainite, and Martensite Formation during Arc Welding of 1045 Steel Using Time-Resolved X-ray Diffraction. **Welding Research.** September 2004.

ENGER, A. V. **Ionized gases.** [S.l.]: American institute of physics, 1965.

GADELMAWLA, E.S.; KOURA, M.M.; Maksoud, T.M.A.; Elewa, I.M.; Soliman, H. H. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology** 123, p. 133-145, 2002.

GARCIA, T.; BITTENCOURT, E. **Plasma:** Tecnologia Limpa. Brasil: 3rd Amazonic Green materials meeting, 2010.

GGD METALS. **Catalogo: aços construção mecânica.** São Paulo: [s.d.]. Disponível em: <http://www.ggdmetals.com.br/cat/CatConstrucao.pdf> . Acesso em: 12 dez. 2014.

HAMMES, G. **Modificação da composição química da superfície de componentes metálicos via pulverização catódica em plasma**: projeto de equipamento e desenvolvimento de processo. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

HOSSEINABADI, N.; SARRAF-MAMOORY, R.; HADIAN, A. M. Diffusion bonding of alumina using interlayer of mixed hydride nano powders. **Ceramics international**, [S.l.], 40 p. 3011-3021, 2014.

HUMPSTON, G.; JACOBSON, D. M.; **Principles of soldering**. ASM international. Ohio, 2004.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials**. [S.l.] Heinemann, 1992.

JOMON CERÂMICAS AVANÇADAS. Disponível: <<http://www.jomon.com.br/>>. Acesso em: dez 2013

JORGENSEN, C. V. B. **Studies of electrical plasma discharges**. Phd Thesis. (Doctor of Philosophy). Faculty of Science. Aarhus University, Denmark. 2001.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A.J. **Principles of plasma discharges and materials processing**.s.l: Wiley interscience, 2005.

MALISKA, A. M.; PAVANATI, H. C.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron. **Materials science and engineering**. [S.l.] A352. p. 273-278, 2003.

MARINHO, M. R. M.; MACIEL T. M.; CASTRO W. B.; ALMEIDA E. O.; ALVES JR, C. Deposition of thin film of titanium on ceramic substrate using the discharge for hollow cathode for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indirect brazing. **Materials Research** [S.l.], v.12, N<sup>o</sup>4, p. 419-422, 2009.

MARQUES, P. V. **Tecnologia da soldagem**. Belo Horizonte: ESAB, 1991.

MARTINELLI, A. E. **Diffusion bonding of silicon carbide and silicon nitride to molybdenum**. Doctoral Thesis. (Ph. D in Metallurgical Engineering), Department of Mining and Metallurgical Engineering; McGill University; Montreal Canadá, November 1995.

MATTOX, Donald M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. S.l. :Noyespublications, 1998.

MICHIGAN METROLOGY. **3D Surface roughness and wear measurement, analysis and inspection**. United States, [s.d.]. Disponível em: <[http://www.michmet.com/3d\\_s\\_functional\\_parameters.htm](http://www.michmet.com/3d_s_functional_parameters.htm)>. Acesso em 24 jan.2013.

MOREIRA, J.C.; ÁVILA, R. F.; GODY, G. C. D.; ABRÃO, A. M. Influência do tratamento criogênico na usinabilidade do aço rolamento ABNT 52100 temperado. **Revista Matéria**. vol. 14 n°3, 2009.

MORI, R. N. **Estudo da metalização e dos parâmetros de brasagem em uniões Al203/Al203 e Al203/Fe-Ni-Co**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, jun. 2003.

MSPC – INFORMAÇÕES TÉCNICAS. **Tamanho de partículas**. [S.l.] novembro, 2009. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/unid/par.shtml>. Acesso em: 06 jan. 2015.

NASCIMENTO, R. M. do; MARTINELLI, A. E.; BUSCHINELLI, A. J. A. Review Article: Recent advances in metal-ceramic brazing. **Ceramic**, 49, p. 178-198, 2003.

NASCIMENTO, R. M. do; MARTINELLI, A. E.; BUSCHINELLI, A. J. A.; KLEIN, A. N. Brazing Al203 to sintered Fe-Ni-Co alloys. **Journal of materials science**, [S.l.], 34, p. 5839-5845, 1999.

NASCIMENTO, R. M. do; BUSCHINELLI, A. J. A.; MARTINELLI, A. E.; SIGISMUND, E. Metalização mecânica de alumina para brasagem metal-cerâmica com liga de adição sem metal ativo. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais**, Natal, 2002.

NICHOLAS, M. G.; MORTIMER, D. A. Ceramic metal joining for structural applications. **Materials Science and Technology**, [S.l.], Vol. 1, September, 1985.

OLSON, D. L.; SIEWERT, T. A.; LIU, S.; EDWARDS, G. R. **ASM HANDBOOK** - Welding, brazing and soldering, v. 6. United States of America: ASM international, 1993.

PADIAL, A. G. F. **Caracterização microestrutural do aço maraging de grau 400 de resistência mecânica ultra-elevada**. Tese de doutorado (Doutoramento em Ciências na área de Reatores Nucleares de potência e Tecnologia do combustível Nuclear). Instituto de pesquisa energéticas e nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo 2002.

PAVANATI, H. C. **Aspectos básicos sobre plasma DC fracamente ionizados**. Florianópolis: Instituto Federal de Santa Catarina e Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

PAVANATI, H. C. **Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal**. Tese Doutorado. (Doutoramento em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SANTOS, D. G.; SOARES, E. P.; MARINHO, M. R. M.; MACIEL, T. M.; CASTRO, W. B. JÚNIOR, C. A. **Avaliação das propriedades mecânicas de juntas cerâmicas usando fitas amorfas como metal de adição**. Soldagem Insp. São Paulo, Vol. 14, No 3, p.199-206, jul/set 2009.

SEEBER, Allan. **Estudo da sinterização de titânio em descarga elétrica luminescente em regime anormal**. Tese Doutorado. (Doutoramento em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and Glass Materials**. [S.l.]: Springer Science, 2008.

SHALZ, M. L. ; DALGLEISH, B. J.; TOMSIA, A. P.; GLAESER, A. M. Ceramic joining II Partial transient liquid-phase bonding of alumina via

Cu/Ni/Cu multilayer interlayers. **Journal of materials science**, [S.l.], v. 29, p. 3200-3208, 1994a.

SHALZ, M. L.; DALGLEISH, B. J.; TOMSIA, A. P.; CANNON, R. M. Ceramic joining III bonding of alumina via Cu/Nb/Cu interlayers. **Journal of materials science**, v. 29, p. 3678-3690, 1994b.

SHIRZADI, A. A.; ASSADI, H.; WALLACH, E. R. Interface evolution and bond strength when diffusion bonding materials with stable oxide films. **Surface and Interface Analysis**, [S.l.], 31, p. 609-618, 2001.

SOUZA, S. D. I. de. **Estudo das superfícies técnicas**. [S.l.]: Nobel, 2014.

STOUT, K. J.; BLUNT, L. **Nanometres to micrometres three dimensional surface measurement in bio engineering**. *Surface and Coatings Technology* 71. p. 69-81, 1995.

STOUT, K. J.; BLUNT, L.; DONG, W; MAINSAH, E.; LUO, N.; MATHIA, T.; SULLIVAN, P.; ZAHOUANI, H. **The development of methods for the characterisation of roughness in three dimensions**.s.l: ECSC-EEC-EAEC, 1993.

SUGANUMA, K. Recent Advances in Joining Technology of Ceramics to Metals. **ISIJ International**, [S.l.], 30 (12), p. 1046-1058, 1990.

TRAVESSA, D. N.; FERRANTE, M. Junção por difusão em estado sólido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Aço inoxidável AISI 304, com intercamada de alívio de tensões residuais. **Cerâmica**, São Paulo, 45, p. 292-292, Mar/Jun. 1999.

TRAVESSA, D. N.; FERRANTE, M; OUDEN, G. D. Diffusion bonding of aluminum oxide to stainless steel using stress relief interlayers. **Materials Science and Engineering A337**, [S.l.], p. 287 – 296, 2002.

UREÑA, A.; GÓMEZ de SALAZAR, J. M.; QUIÑONES, J. Diffusion bonding of alumina to steel using soft copper interlayer. **Journal of materials science**, [S.l.], 27. p. 599-606, 1992.

VÁRADI, K.; PALÁSTI-KOVÁCS, B.; CZIFRA, A.; NÉDER, Z.; KOVÁCS, K. “3D characterization of engineering surfaces”, In:

Budapest Tech Jubilee Conference. **Paper Submission**. Budapest, September, 2004.

WASA, K.; HAYAKAWA, S. **Handbook of sputter deposition technology**: principles, technology and applications. [S.l]: Noyes publications, 1992.

WALKER, C.A.; HODGES, V. C. **Comparing metal-ceramic brazing methods**. Brazing e Soldering Today. Welding Journal, October, 2008.

ZHANG, Y.; FENG Di; HE, Z.; CHEN, X. Progress in joining ceramics to metals. **Journal of iron and steel research, international**, [S.l.], 13(2), p. 01-05, 2006.