



Marcelo Belmiro Gomes de Souto

**Caracterização da Camada Oxidada Obtida em
Diferentes Condições de Superfície da Liga ASTM F15**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof. Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro
Março de 2015



Marcelo Belmiro Gomes de Souto

**Caracterização da Camada Oxidada Obtida em
Diferentes Condições de Superfície da Liga ASTM F15**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Ivani de Souza Bott

Orientadora

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Dr. Marcelo Silva Bortolini de Castro

Laboratório de Optrônicos e Sensores - CTE_x

Prof. Marcelo Eduardo Huguenim Maia da Costa

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Luis Felipe Guimarães de Souza

Departamento de Engenharia Mecânica – CEFET-RJ

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de março de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Marcelo Belmiro Gomes de Souto

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia (IME) no ano de 2003.

Ficha Catalográfica

Souto, Marcelo Belmiro Gomes de

Caracterização da camada oxidada obtida em diferentes condições de superfície da liga ASTM F15 / Marcelo Belmiro Gomes de Souto ; orientador: Ivani de Souza Bott – 2015.

157 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. ASTM F15. 3. Camada oxidada. 4. Caracterização microestrutural. 5. MO. 6. MEV. 7. XPS. I. Bott, Ivani de S. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

À minha esposa e filhos

Agradecimentos

Primeiramente à Deus que permitiu que esta oportunidade pudesse ocorrer em minha vida.

À minha família, um alicerce emocional de valor inestimável, que de forma descontraída e compreensiva me apoiou em todos os momentos.

Aos meus pais e irmãos, que sempre me estimularam ao aperfeiçoamento humano e profissional sem esquecer o verdadeiro significado da vida.

Ao Exército Brasileiro por permitir a realização deste curso.

À Capes por trabalhar em prol do estudante.

À PUC-Rio por servir de berço de excelência para o aperfeiçoamento humano.

À minha orientadora, professora Ivani de S. Bott, que com muita paciência, equilíbrio e capacidade técnica, acreditou e tornou mais transparente os desafios deste trabalho.

Ao Ten Cel Bortolini do CTEx, por me proporcionar apoio técnico e estrutural inestimado para a realização deste trabalho.

Ao professor Marcelo Maia do Laboratório VanderGraff, que com grande capacidade técnica possibilitou as análises de XPS.

À toda a equipe do Laboratório de Optrônicos e Sensores que apoiaram este trabalho.

Ao Major Cardoso do CTEx, que com grande capacidade técnica e solidariedade disponibilizou de forma incondicional acesso ao Laboratório de Materiais para preparação das amostras.

Ao técnico de Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, Joel, pela grande colaboração nas análises do MEV.

Ao Sr Márcio Biasolli do CTI, que proporcionou matéria-prima para realização deste trabalho.

Resumo

Souto, Marcelo Belmiro Gomes de; Bott, Ivani de Souza. **Caracterização da Camada Oxidada Obtida em Diferentes Condições de Superfície da Liga ASTM F15**. Rio de Janeiro, 2015, 157 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A liga ASTM F15 é usada para o encapsulamento de componentes ou dispositivos eletrônicos em virtude de seu baixo coeficiente de expansão térmica que é similar à de vidros duros. Na construção de juntas vitro metálicas com características de hermeticidade a formação de uma camada de óxido na superfície metálica é necessária para que ocorra o molhamento adequado desta superfície pelo *sealing glass*. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de superfícies, subdivididos em grupos, de modo a avaliar a sua influência na formação da camada oxidada. As superfícies foram oxidadas à temperatura de 800°C, em atmosfera ambiente, variando o tempo de oxidação em 5, 10, 20 e 40 minutos, seguido de resfriamento ao ar. As camadas de óxido foram caracterizadas quanto a sua morfologia e composição química, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Ótica (MO), Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia de emissão e fótons de raio X (XPS) e Rugosimetria. As camadas de óxido foram avaliadas em função do ganho de massa superficial, espessura, composição química e rugosidade da superfície metálica. Os principais produtos de oxidação, nas condições estudadas foram Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) e Taenita (FeNi). Foi observado que e as condições superficiais de rugosidade não influenciaram o tipo de produtos de oxidação obtido, porém se obteve maiores ganhos de massa para as superfícies polidas mecanicamente.

Palavras-chave

ASTM F15; Camada Oxidada; Caracterização Microestrutural; MO; MEV; XPS

Abstract

Souto, Marcelo Belmiro Gomes de; Bott, Ivani de Souza (Advisor). **Characterization of the Oxidized Layer of Alloy ASTM F15 Obtained Under Different Surface Conditions.** Rio de Janeiro, 2015, 157 p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The alloy ASTM F15 is used for the encapsulation of components or electronic devices because of its low coefficient of thermal expansion that is similar to hard glasses. In construction joints glass-to-metal tightness with characteristics forming an oxide layer on the metallic surface is required so that adequate wetting takes place at the surface of this sealing glass. This study looked at two types of surfaces, subdivided into groups in order to assess their influence on the oxide layer. One group was subjected to mechanical polishing and the other group subjected to chemical polishing. The surfaces were oxidized at a temperature of 800 ° C in the ambient atmosphere by varying the oxidation time at 5, 10, 20 and 40 minutes, followed by cooling to air. As oxide layers were characterized for their morphology and chemical composition, using Scanning Electron Microscopy (SEM), Optic Microscopy, X-Ray Diffraction (XRD) and Emission spectroscopy and X-ray photons (XPS) and Rugosimeter. The oxide layer was evaluated in terms of surface mass, thickness, chemical composition and surface roughness of the metal surface. The main oxidation products under the conditions studied were Hematite (Fe_2O_3), Magnetite (Fe_3O_4) and Taenita (FeNi). It was observed that, surface roughness conditions did not influence the type of oxidation products obtained, but it had greater mass gains for the mechanically polished surfaces.

Keywords

ASTM F15; Oxide Layer; Microstructural Characterization; OM; SEM; XPS.

Sumário

1 Introdução	19
2 Revisão Bibliográfica	21
2.1. Energia de superfície, Molhabilidade e Teoria de Adesão.	21
2.1.1. Energia de Superfície	21
2.1.2. Molhabilidade	24
2.1.3. Teorias de adesão e mecanismos de travamento	25
2.1.4. Rugosidade	27
2.2. Ligas de baixa expansão térmica	31
2.3. Vidro	33
2.3.1. Vidro Selantes (<i>sealing glasses ou solder glasses</i>)	35
2.4. Junção Vidro-Metal	36
2.5. Corrosão	40
2.5.1. Oxido de Ferro	40
2.5.2. Oxidação da Liga ASTM-F15	50
3 .Objetivos	51
3.1. Objetivo Geral	51
3.2. Objetivos específicos	51
4 . Materiais e Métodos	52
4.1. Materiais	52
4.1.1. Liga Metálica	52
4.1.2. Vidro Selante	52
4.2. Métodos	53
4.2.1. Preparação de corpos-de-prova	53
4.3. Preparação de superfícies	55
4.3.1. Lixamento, Polimento Mecânico e Polimento Químico	55
4.3.2. Medição de área superficial das pastilhas.	55
4.3.3. Oxidação das pastilhas	56

4.3.4. Metalografia	58
4.3.5. Cálculo de ganho de massa por área superficial:	58
4.3.6. Preparação de pastilhas de <i>sealing glass</i> para formação de junção	59
4.3.7. Preparação de amostras para análise da junção.	60
4.3.8. Lixamento e Polimento do conjunto baquelite-metal-sealing glass.	62
4.3.9. Análise Por Meio de Microscopia Ótica e Eletrônica	62
4.3.10. Análise por meio de difração de raio X(DRX).	62
4.3.11. Técnicas de XPS	63
4.3.12. Rugosidade	63
4.3.13. Medida de Tamanho de grão	63
4.4. Matriz de ensaios	66
5 . Resultados	68
5.1. Ganho de Massa Superficial	68
5.2. Caracterização microestrutural	69
5.3. Tamanho de Grão ASTM	71
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	72
5.4.1. Características do Sealing Glass	72
5.4.2. Aspectos da Camada de Óxido da Liga ASTM F15	75
5.4.3. EDS	93
5.4.4. Mapeamento	99
5.5. Resultado do DRX	107
5.5.1. DRX das pastilhas oxidadas – Grupo PM	107
5.5.2. DRX das pastilhas oxidadas – Grupo PQ	108
5.6. Resultado do XPS	109
5.6.1. XPS do Grupo PM	110
5.6.2. XPS do Grupo PQ	112
5.7. Resultado da Rugosidade	114
5.8. Resultado do Aspecto do Molhamento	116
5.8.1. Molhamento Grupo PM	116
5.8.2. Molhamento Grupo PQ	117

6 . Discussão	119
6.1. Ganho de massa superficial	119
6.2. Tamanho de Grão (TG)	122
6.3. Espessura da camada de óxido	124
6.4. Óxido Intergranular	125
6.5. Integridade da junção	127
6.6. Morfologia da Superfície	130
6.7. EDS da Superfície da Camada de Óxido	132
6.8. Mapeamento em linha de elementos de liga na Junção ASTM F15 – Sealing glass	135
6.9. Mapeamento Químico da Junção	140
6.10. DRX	142
6.11. Molhabilidade	144
6.12. XPS	146
7 . Conclusões	150
8. Referências bibliográficas	152

Lista de figuras

Figura 1 - Desenho esquemático de uma gota molhando a superfície.	22
Figura 2 - Ângulo de contato.	22
Figura 3 - Desenho esquemático das forças atuantes nos átomos.	23
Figura 4 - Exemplos de molhamento (a) energia de superfície alta (b) energia de superfície baixa.	24
Figura 5 - Desenho esquemático do modelo de Wenzel.	28
Figura 6 - Desenho esquemático da projeção da área rugosa.	29
Figura 7 - Ângulo de contato numa superfície rugosa usando o modelo de Cassie-Baxter	30
Figura 8 - Curva típica para viscosidade em função da temperatura de vidro.	34
Figura 9 - Ilustrações esquemáticas dos quatro tipos básicos de união metal-vidro: (a) Selagem combinada, (b) Selagem de materiais que não são compatíveis: (c) Selagem soldada e (d) Selagem mecânica.	37
Figura 10 - Elongação versus temperatura para um metal e um vidro	38
Figura 11 - Ganho de massa em diversas faixas de temperatura	39
Figura 12 - Ramos da ciência que estuda óxido de ferro.	41
Figura 13 - Diagrama de Ellingham – Richardson.	43
Figura 14 - Estruturas Cristalinas de FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .	44
Figura 15 - Diagrama de fases Fe-O.	45
Figura 16 - Diagrama de Arrhenius para auto difusão de ferro e oxigênio	46
Figura 17 - Mecanismo de oxidação.	47
Figura 18 - Desenho esquemático da deformação da camada de óxido	49
Figura 19 - Desenho esquemático da amostragem da barra da liga ASTM F15.	53
Figura 20 - Legenda explicativa das amostras	54
Figura 21 - Desenho esquemático para o cálculo de área superficial	55
Figura 22 - Subgrupos 1, 1a, 2, 2a, 3, 3a, 4 e 4a.	56

Figura 23 - Gráfico com as curvas de T1,T2,T3 eT4 respectivamente	57
Figura 24 - Desenho esquemático da prensagem do sealing glass sobre a pastilha de ASTM F15	59
Figura 25 - Conjunto sealing glass – ASTM F15 (a)antes do pré-aquecimento e (b) posicionado no interior do forno	59
Figura 26 - Sealing glass após submetido a temperatura de amolecimento.	60
Figura 27 - Desenho esquemático do embutimento do conjunto Sealing Glass – ASTM F15	61
Figura 28 - Conjunto Baquelite - Sealing glass – ASTM F15	61
Figura 29 - Imagem original, imagem binária dos contornos de grão e imagem sobreposta aos círculos concêntricos.	64
Figura 30 - Imagem com pixels resultantes da interseção.	64
Figura 31 - Material como recebido. (Campo Claro - 100x)	69
Figura 32 - Tratamento térmico de 5 minutos à 800°C. (Campo Claro - 100x)	70
Figura 33 - Tratamento térmico de 10 minutos à 800°C. (Campo Claro - 100x)	70
Figura 34 - Tratamento térmico de 20 minutos à 800°C. (Campo Claro - 100x)	70
Figura 35 - Tratamento térmico de 40 minutos à 800°C. (Campo Claro 100x)	71
Figura 36 - Fases presentes no sealing glass, numeradas como 1 e 2.	72
Figura 37 - Resultado EDS região 1	73
Figura 38 - EDS da região 2	74
Figura 39 - Imagens da superfície da amostra do subgrupo 1 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 5 minutos).	76
Figura 40 - Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 1 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 5 minutos).	77
Figura 41 - Subgrupo 1, aspecto irregular da camada de óxido, sem presença de segunda fase de sealing glass na interface óxido-sealing glass	77
Figura 42 - Imagens da superfície da amostra do subgrupo 2 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 10	

minutos).	78
Figura 43 - Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 2 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 10 minutos).	79
Figura 44 - Subgrupo 2, aspecto uniforme da camada de óxido e trincamento por toda a extensão da interface óxido-sealing glass	79
Figura 45 - Imagens da superfície da amostra do subgrupo 3. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 20 minutos)	80
Figura 46 - Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 3 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 20 minutos).	81
Figura 47 - O subgrupo 3, aspecto uniforme da camada de óxido,(1) presença de segunda fase na interface, (2) formação de nódulos de óxido intergranular.	81
Figura 48 - Imagens da superfície da amostra do subgrupo 4 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 40 minutos).	82
Figura 49 - Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 4 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 40 minutos).	83
Figura 50 - Subgrupo 4, Camada de óxido desprendida por toda a extensão da mesma, (1) formação de óxido intergranular por toda extensão (2) presença de segunda fase do sealing glass na interface.	83
Figura 51 - Imagens da superfície da amostra do subgrupo 1.a. (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 5 minutos)	84
Figura 52 - Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 1.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 5 minutos).	85
Figura 53 - Subgrupo 1.a, presença não detectada de camada de óxido, descolamento entre sealing glass e ASTM F15.	85
Figura 54 - Imagens da superfície da amostra do subgrupo 2.a. (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 10 minutos).	86
Figura 55 - Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 2.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 10 minutos).	87
Figura 56 - Subgrupo 2.a, camada de óxido uniforme, trincamento	

por toda a extensão do sealing glass e presença de segunda fase na interface óxido sealing-glass.	87
Figura 57 - Imagens da superfície da amostra do subgrupo 3.a. (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 20 minutos).	88
Figura 58 - Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 3.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 20 minutos).	89
Figura 59 - Subgrupo 3.a, camada de óxido uniforme, trincamento por toda a extensão da interface sealing glass-óxido e presença de segunda fase.	89
Figura 60 - Imagens da superfície da amostra do subgrupo 4.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 40 minutos).	90
Figura 61 - Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 4.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 40 minutos).	91
Figura 62 - Subgrupo 3.a, camada de óxido uniforme, (1) formação de nódulos de óxido intergranular (2) presença de segunda fase na interface.	91
Figura 63 - Gráfico representando as espessuras de camada de óxido para o polimento mecânico e químico	92
Figura 64 - Resultado do EDS da superfície – Grupo PM	93
Figura 65 - Resultado EDS em linha na seção transversal com polimento mecânico (interface metal - óxido – sealing glass).	95
Figura 66 - Resultado EDS superfície amostras com polimento químico.	96
Figura 67 - Resultado EDS transversal amostras com polimento químico. (interface metal - oxido – sealing glass).	98
Figura 68 - Mapeamento da junta selada subgrupo 1. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 5 minutos)	100
Figura 69 - Mapeamento da junta selada subgrupo 2. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 10 minutos)	101
Figura 70 - Mapeamento da junta selada subgrupo 3. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 20 minutos)	102
Figura 71 - Mapeamento da junta selada subgrupo 4. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 40 minutos)	103
Figura 72 - Mapeamento da junta selada subgrupo 1.a. (Superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 5 minutos)	104

Figura 73 - Mapeamento da junta selada subgrupo 2.a. (Superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 10 minutos)	105
Figura 74 - Mapeamento da junta selada subgrupo 3.a. (Superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 20 minutos)	106
Figura 75 - Mapeamento da junta selada subgrupo 4.a. (Superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 40 minutos)	107
Figura 76 - Difratoograma dos subgrupos 1, 2, 3 e 4	108
Figura 77 - Difratoograma dos subgrupos 1.a, 2.a, 3.a e 4.a	109
Figura 78 - Resultado XPS subgrupo 1	110
Figura 79 - Resultado XPS subgrupo 2	111
Figura 80 - Resultado XPS subgrupo 3	111
Figura 81 - Resultado XPS subgrupo 4	112
Figura 82 - Resultado XPS subgrupo 1.a	112
Figura 83 - Resultado XPS Grupo 2.a	113
Figura 84 - Resultado XPS subgrupo 3.a	113
Figura 85 - Resultado XPS subgrupo 4.a	114
Figura 86 - Perfil de rugosidade de amostras submetidas a polimento mecânico	115
Figura 87 - Perfil de rugosidade de amostras submetidas a polimento químico	116
Figura 88 - Comparação dos molhamentos dos subgrupos 1,2,3 e 4.	117
Figura 89 - Comparação dos molhamentos dos subgrupos 1.a, 2.a, 3.a e 4.a	118
Figura 90 - Ganho de massa superficial	119
Figura 91 - Variação de Tamanho de Grão	122
Figura 92 - Micrografias dos Grupos PM e PQ	123
Figura 93 - Espessura de camada de óxido	124
Figura 94 - Relação entre espessura de camada de óxido e difusão de elementos de liga.	134
Figura 95 - DRX dos Grupos 1, 2, 3, 4 e 1.a, 2.a, 3.a, 4.a	142
Figura 96 - Aspecto da molhabilidade e espalhamento da gota de sealing glass sobre a superfície oxidada	144
Figura 97 - XPS - (a) Grupo PM; (b) Grupos PQ	146
Figura 98 - Fe 2p - (a) Grupo PM e (b)Grupo PQ	147
Figura 99 - O1s - Grupos Polimento Mecânico(a) e Polimento Químico(b)	148

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Teorias de adesão	26
Tabela 2 - Composição química estabelecida pela ASTM F15-4(2013), onde Ferro, Níquel, Cobalto tem requisitos nominais	32
Tabela 3 - Coeficiente de expansão térmica	32
Tabela 4 - Propriedades da liga ASTM F15	33
Tabela 5 - Pontos de referência baseados na viscosidade	33
Tabela 6 - Tipos de óxidos.	41
Tabela 7 - Características físicas e cristalográficas Hematita, Magnetita e Wustita.	42
Tabela 8 - Coeficiente de expansão térmica e dureza dos óxidos de ferro	49
Tabela 9 - Composição química da liga ASTM F15	52
Tabela 10 - Dados técnicos do Corning Glass Code 7594	52
Tabela 11 - Identificação dos subgrupos	54
Tabela 12 - Tratamentos Térmicos	56
Tabela 13 - Ataque químico para revelação microestrutural.	58
Tabela 14 - Matriz de ensaios	66
Tabela 15 - Resultado de ganho de massa à temperatura de 800°C	68
Tabela 16 - Tamanho de grão ASTM	71
Tabela 17 - Composição química (qualitativa) da região 1	73
Tabela 18 - Composição química (qualitativa) da região 2	74
Tabela 19 - Resumo das espessuras de camada de óxido	92
Tabela 20 - Rugosidade média	115
Tabela 21 - Presença de óxido intergranular – Grupos PM e PQ	126
Tabela 22 - Trincamento na interface óxido-sealing glass – Grupos PM e PQ	128
Tabela 23 - Morfologia Grupos PM e PQ	130

Tabela 24 - EDS da superfície Grupos PM e PQ	132
Tabela 25 - Mapeamento em linha da junção metal-sealing glass– Grupo PM	136
Tabela 26 - Mapeamento em linha da junção metal-sealing glass – Grupo PQ	137
Tabela 27 - Mapeamento Químico da Junção – Grupo PM e PQ	140

Lista de Abreviaturas

ASTM	American Society for Testing and Materials
CR	Como Recebido
DRX	Difração de raio X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
L	Líquido
PM	Polimento Mecânico
PQ	Polimento Químico
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO	Microscopia óptica
S	Sólido
SE	Elétron secundário
EBSD	Elétron retroespalhado
SG	Sealing glass
TG	Tamanho de grão
V	Vapor
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio x

1

Introdução

A utilização do vácuo é extremamente útil numa vasta gama de processos e dispositivos. Seu primeiro uso, depois generalizado, foi a lâmpada incandescente para proteger o filamento da degradação química. A inércia química produzida pelo vácuo também é útil para diferentes processos de soldagem como feixe de elétrons, brasagem entre outros. Ultra-alto-vácuo é usado no estudo de substratos atômicos limpos, uma vez que apenas um vácuo desta magnitude preservaria as superfícies limpas em escala atômica. Este nível de vácuo diminui a ação obstrutiva das moléculas de ar, permitindo que feixes de partículas possam interagir com a superfície dos materiais sem contaminação. As propriedades elétricas do vácuo permitem o funcionamento de microscópios eletrônicos e tubos de vácuo, incluindo tubos de raios catódicos.[1–4]

Diante da possibilidade de se aperfeiçoar o funcionamento de determinados dispositivos que necessitem funcionar num regime de vácuo seja baixo ou alto, surge a necessidade de se realizar o encapsulamento. Este procedimento teve início no ramo da eletrônica, mais especificamente com tubos de vácuo. Os filamentos, placas e eletrodos eram protegidos no interior do tubo de vidro que por sua vez provida proteção contra impactos e contra a ação de agentes ambientais por ocasião do seu manuseio e operação. [5]

Encapsulamentos modernos surgiram com o advento dos dispositivos eletrônicos de estado-sólido (*transistors*). Diante da vasta diversidade de aplicações destes dispositivos eletrônicos e de suas particularidades de funcionamento, o encapsulamento surge como uma solução para isolar circuitos eletrônicos de meios agressivos a sua operação. [5]

O conceito de junção vidro-metálica surge quando se necessita aliar hermeticidade com transferência de eletricidade entre meios que estejam em condições extremas e opostas de exposição a agentes ambientais. Uma típica junção vidro-metálica consiste numa junção hermética entre um vidro duro, cujo coeficiente de dilatação térmica está abaixo de $5,0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ e um metal, ASTM F15, que por sua vez apresenta coeficiente de expansão térmica linear similar ao vidro através de um selante (“*sealing glass*”). Para que esta junção atenda tanto a requisitos de resistência mecânica como requisitos de hermeticidade, faz-se

necessário seguir algumas etapas específicas de tratamentos térmicos e de preparação da superfície do metal. A formação de uma camada de óxido que por sua vez, tem a função de aumentar a molhabilidade da superfície metálica quando na presença de um “*sealing glass*” é de extrema importância neste processo de junção. Tal processo tem que ser minuciosamente conduzido e controlado, de modo a atenuar ao máximo as tensões residuais intra junção provenientes das contrações térmicas de cada material. Neste estudo serão executados alguns tratamentos térmicos em superfícies metálicas com rugosidade diferentes, provenientes de processos distintos, simulando assim a molhabilidade de um *sealing glass* nas respectivas superfícies oxidadas.

2

Revisão Bibliográfica

Devido à natureza estratégica da ligação vidro-metal para selagens herméticas envolvendo a liga ASTM F15, existem poucas publicações na literatura aberta que possam fornecer detalhes relevantes para o desenvolvimento da pesquisa nesta área. Boa parte desta tecnologia permanece ainda a ser desenvolvida por meio de colaboração entre quem detém a tecnologia ou por reengenharia. Devido a esta característica, boa parte desta revisão bibliográfica se deteve a aspectos físicos que envolvem a junção vidro-metal.

2.1.

Energia de superfície, Molhabilidade e Teoria de Adesão.

2.1.1.

Energia de Superfície

Young [6] descreveu a energia de superfície sem apresentar qualquer prova matemática, algo que foi demonstrado muitos anos depois por outros pesquisadores.

A **Figura 1** é uma ilustração esquemática do balanço de forças que define o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida. O ângulo de contato (θ) constante num sistema estático pode ser medido quando em equilíbrio. Num sistema ideal, o ângulo de contato engloba as seguintes condições: a superfície do sólido é homogênea, lisa, plana e rígida. As letras L, S e V referem-se às fases líquida, sólida e vapor, sendo que, γ é usada para indicar as tensões superficiais entre cada fase. O ângulo θ indica o ângulo de molhabilidade de uma gota numa dada superfície. O ângulo de contato constante num sistema estático pode ser medido quando em equilíbrio. [7,8]

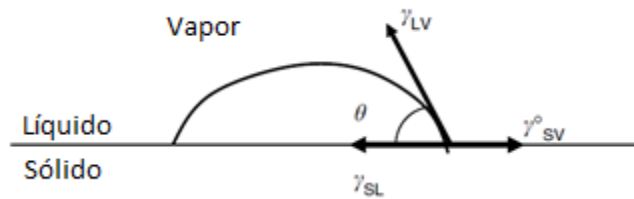


Figura 1 Desenho esquemático de uma gota molhando a superfície.

Adaptado de [9]

A **Equação 1** estabelece a condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces sólido-líquido, líquido-vapor e vapor-sólido, onde o ângulo de contato θ depende da tensão superficial ou energia livre superficial, γ , das três interfaces conforme **Figura 1**. [10]

Equação 1

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos\theta$$

Como representado na **Figura 2**, se o ângulo de contato estiver entre 0° e 90° , diz-se que o líquido molha a superfície do sólido (superfície hidrofílica); quando θ estiver entre 90° e 180° , considera-se que o líquido não molha o sólido (superfície hidrofóbica). Por outro lado, quando o ângulo de contato for 180° , tem-se $\cos \theta = -1$. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases (o líquido não apresenta molhabilidade). [8,11,12]

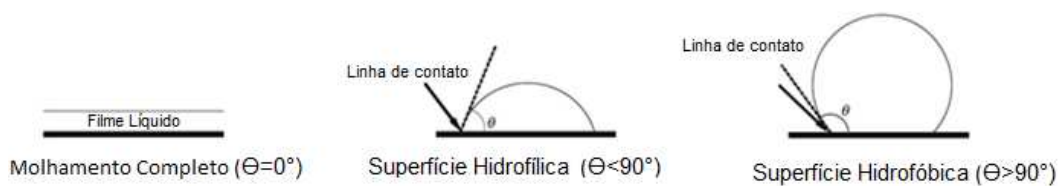


Figura 2 Ângulo de contato.

Adaptado de [11]

Quando $\theta = 0$ considera-se que o líquido se espalhou totalmente sobre a superfície sólida. Consequentemente, esta condição de espalhamento espontâneo permite que:

Equação 2

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$$

ou

Equação 3

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \geq 0$$

Onde:

γ_{SV} é a tensão superficial na interface sólido-vapor;

γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido;

γ_{LV} é a tensão superficial na interface líquido-vapor.

Do desdobramento das equações **Equação 2** e **Equação 3**, tem-se o coeficiente de espalhamento (S). Nesta etapa cabe ressaltar que aspectos geométricos ou condições de processamento, tais como a rugosidade da superfície do sólido e a pressão externa aplicada, restringem a aplicação deste critério. [13]

Compreende-se energia de superfície quando tem-se átomos e moléculas movendo-se livremente tentando encontrar uma condição em que a resultante de todas as forças atrativas e repulsivas é nula, conseqüentemente uma condição de equilíbrio termodinâmico e por sua vez menor energia potencial. Os átomos que se encontram na superfície do material estão sujeitos somente a forças que os atraem para o interior do mesmo como ilustrado na **Figura 3**. [11]

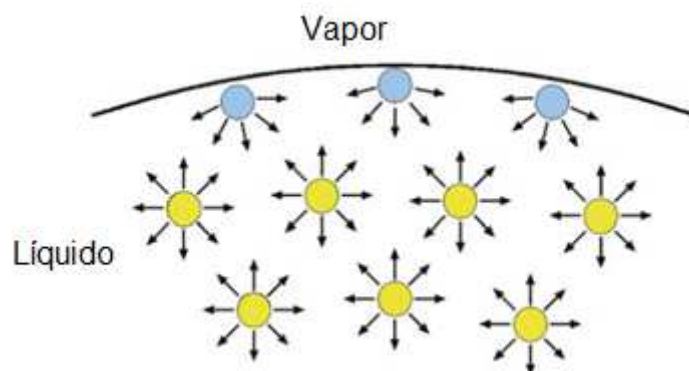


Figura 3 Desenho esquemático das forças atuantes nos átomos.

Adaptado de [11]

A Tensão Superficial é uma propriedade dos líquidos que se caracteriza pela formação de uma membrana elástica na interface entre o líquido e o gás. Esta propriedade também pode ser explicada devido ao resultado do desequilíbrio da força de coesão molecular entre superfície e líquido. As forças de atração entre as moléculas de um líquido são frequentemente mais fortes do que as forças entre as moléculas do líquido e o gás circundante. [11]

A tensão superficial age sobre a superfície do líquido de modo a reduzir a área bruta da superfície. Nestas tensões são consideradas o excesso de energia

que a superfície ou a interface contém. Esta energia é chamada de energia de superfície ou energia de interface. [14]

É mais comum a expressão tensão superficial ser empregada para descrever um comportamento num meio líquido e a expressão energia de superfície é mais utilizado para superfícies sólidas. [15]

As superfícies dos materiais sólidos podem ser divididas em duas categorias: alta e baixa energia de superfície. Podem ser classificados como materiais com alta energia de superfície os metais e compostos inorgânicos tais como óxidos, silicatos, sílica, diamante entre outros. A tensão superficial de materiais de alta energia está na faixa 200-500 dyn/cm. Já materiais de baixa energia são principalmente os compostos orgânicos incluindo os polímeros, na qual sua tensão superficial crítica é inferior a 100 dyn/cm. A **Figura 4** ilustra o comportamento de uma gota de adesivo sobre superfícies com energias superficiais distintas, pode-se observar uma baixa molhabilidade em (b), neste caso a adesão é prejudicada.

Uma superfície limpa e de alta energia exposta ao meio ambiente comum não permanecerá limpa por um longo tempo devido à absorção de água e contaminantes orgânicos na sua superfície. [9]

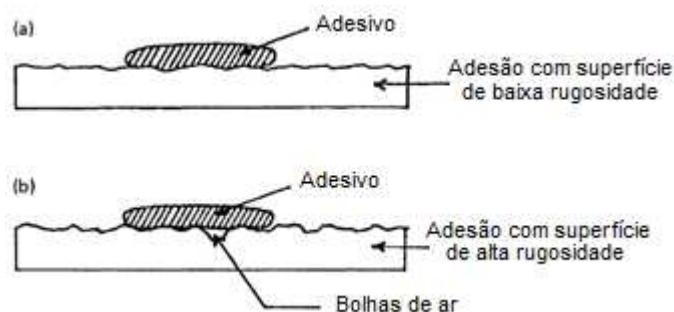


Figura 4 Exemplos de molhamento (a) energia de superfície alta (b) energia de superfície baixa.

Adaptado de [9]

2.1.2. Molhabilidade

A molhabilidade de uma substância é uma propriedade que é muito estudada por ser um conceito que permeia diversos ramos da indústria, seja na seara de semicondutores, de aplicações bélicas, soldagem ou simplesmente no ramo de revestimentos. O molhamento, por definição, é a capacidade de um

líquido em ser espalhado por uma superfície. Esta propriedade é medida pelo ângulo de contato formado entre um sólido e um líquido. [16]

Algumas aplicações requerem uma boa interação entre superfícies (líquido e sólido) como é o caso da união de juntas, enquanto casos em que se deseja o inverso, ou seja, baixo nível de molhamento (repelência), sendo o caso de determinadas pinturas e painéis solares. [17]

2.1.3.

Teorias de adesão e mecanismos de travamento

Forças de Adesão

Considera-se que uma boa adesão entre superfícies está vinculada a uma boa molhabilidade. Existem dois tipos de forças envolvidas na interação entre líquido e sólido: forças adesivas e coesivas. A força adesiva é aquela que faz com que o líquido se espalhe por uma superfície, ou seja é a força de atração entre sólido e líquido. Já a força coesiva, atua na direção de impedir este espalhamento ao longo de uma superfície, a mesma atua na direção de manter as moléculas do líquido atraídas a superfície. O resultado de ambas as forças será mensurado pelo ângulo de contato (θ) entre o sólido e o líquido. [16]

Algumas teorias são postuladas para que se tenha uma compreensão dos mecanismos envolvidos na adesão, sabe-se que estes mecanismos não atuam isoladamente e que a adesão é resultado de vários mecanismos atuando concomitantemente. A combinação de diferentes mecanismos é a forma mais adequada para explicar a ligação de um sistema adesivado. Porém cada mecanismo de adesão pode ter peso diferente para contribuir com este fenômeno de união. [13]

Segue abaixo uma síntese de algumas das principais teorias sobre mecanismos de adesão.

Mecanismos de travamento

Tradicionalmente existem quatro teorias postuladas sobre mecanismos de travamento. A **Tabela 1** resume as teorias propostas.

Tabela 1 Teorias de adesão*Adaptado de [9]*

<i>Teorias de Adesão</i>	<i>Escala de atuação</i>
Mecânica	Microscópica
Eletrostática	Macroscópica
Difusão	Molecular
Molhabilidade	Molecular

Teoria Mecânica

De acordo com esta teoria, a aderência ocorre pela penetração de adesivos em poros, cavidades e outras irregularidades da superfície. Adesivos frequentemente formam ligações mais fortes com superfícies porosas do que superfícies com aspecto mais suaves. No entanto, esta teoria não é universalmente aplicável uma vez que este último tipo de superfície também pode sofrer adesão de qualidade. Alguns procedimentos podem ser adotados para melhorar a ligação entre superfícies a serem unidas por adesivo como limpeza da superfície. Existem estudos que apontam uma contribuição do aumento de rugosidade superficial para com a força de adesão. [13]

Teoria eletrônica

Esta teoria propõe que a adesão ocorre devido a efeitos eletrostáticos entre o adesivo e o aderente. Nesta teoria postula-se a ocorrência de uma transferência de elétrons na interface entre o adesivo e o aderente devido ao resultado contrário das bandas eletrônicas. Forças eletrostáticas, sob a forma de uma dupla camada elétrica, são formadas nesta interface. As mesmas são responsáveis pela resistência à separação. Esta teoria não explica a adesão entre materiais de diferentes naturezas. [9]

Teoria da difusão

Esta teoria sugere que a adesão ocorre devido à interdifusão de moléculas entre o adesivo e o aderente. Esta teoria é aplicável principalmente quando ambas as partes (adesivo e aderente) são polímeros com moléculas de cadeia longa e que possuem uma suscetibilidade ao movimento. A natureza dos materiais e as condições de ligação influenciarão na ocorrência ou não do

fenômeno de difusão. A camada interfacial que difunde pelo sistema, apresenta uma espessura na faixa de 10 – 1000 Å (1 - 100nm). O fenômeno de difusão molecular é considerado no processo de soldagem à quente de materiais termoplásticos. A concentração de tensões na interface não é evidente uma vez que não apresenta descontinuidade das propriedades físicas ao longo da junção. [9]

Teoria da molhabilidade

O contato entre moléculas tanto do material adesivo quanto do aderente permite o surgimento de uma força atrativa entre superfícies. Para que ocorra o molhamento da superfície pelo líquido é necessário que este tenha tensão superficial menor do que a tensão superficial do sólido. A proximidade entre moléculas devido a um bom molhamento da superfície favorece a presença das Forças de Van der Waals. Este tipo de força normalmente é considerado de baixa intensidade quando comparado com outras de naturezas diferentes. Um molhamento imperfeito favorece o aumento de defeitos interfaciais, consequentemente, prejudicando a interação intermolecular interfacial. Diante das variáveis de uma boa adesão entre superfícies é importante selecionar os materiais observando a tensão de superfície de cada componente para que a região interfacial tenha o mínimo de defeitos. [13]

2.1.4. Rugosidade

As irregularidades de uma superfície sejam saliências ou reentrâncias, macroscópicas ou microscópicas são configuradas como rugosidade superficial. Esta característica tem influência direta nas propriedades ópticas, propriedades mecânicas, na retenção de partículas na superfície e na absorção de umidade. [18]

Existe relação entre os efeitos da rugosidade superficial com as forças de união entre superfícies unidas por adesivo. Verificou-se que a rugosidade tem grande importância no desempenho da união da junta, tanto em escala macroscópica quanto em escala microscópica. Quando se estuda a teoria mecânica de adesão percebe-se que ao longo de toda a escala de aumento, que a rugosidade contribui na interação entre superfície e adesivo. [13]

Inicialmente, pode-se compreender dois tipos de molhamento, o estático e o dinâmico. Uma modelagem matemática com teorias simples de análise bidimensional do perfil de rugosidade relaciona a influência da rugosidade com o ângulo de contato. [19,20] Valores medidos de ângulo de contato seriam fortemente afetados pela rugosidade. [21]

Em 1936, Robert N. Wenzel [19], concebeu um modelo de molhamento com o objetivo estipular uma relação entre molhabilidade, energia de superfície e rugosidade em função da energia e da rugosidade da superfície. A característica principal deste modelo é que uma gota de líquido teria a capacidade de penetrar em todas as reentrâncias (rugosidade) de uma superfície sólida. [22,23] O quanto esta superfície molha ou não, tem relação direta com o nível de energia de superfície (γ_s). Consequentemente, como a rugosidade tem correlação com o nível de energia de superfície, logo a rugosidade influencia na molhabilidade[24]. A **Figura 5** ilustra este modelo.



Figura 5 Desenho esquemático do modelo de Wenzel.

Adaptado de [25]

Wenzel [19] atribuiu o fator de rugosidade (r) que é escrito como a razão entre a área total da superfície e a área projetada, como mostra a **Equação 4**.

$$\text{Equação 4} \quad r = \frac{\text{Área projetada}}{\text{Área total}}$$

A área total corresponde a soma de todas as imperfeições da superfície, já a área projetada, por sua vez, pode ser compreendida como a área da superfície sem considerar as respectivas deformações. A **Figura 6** ilustra um desenho esquemático da área total e da área projetada. [19]

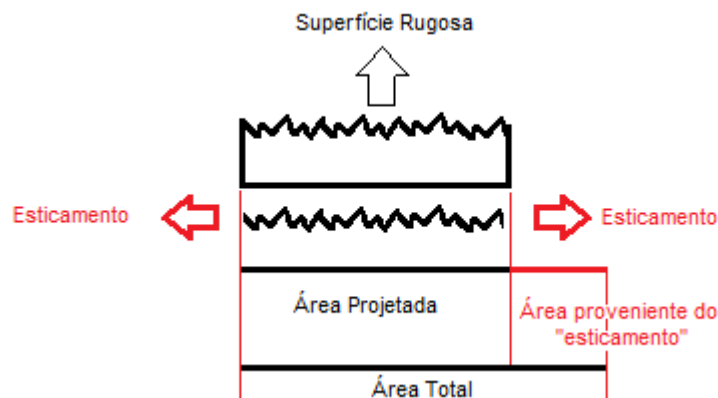


Figura 6 Desenho esquemático da projeção da área rugosa.

Considerando uma superfície perfeita, ou seja sem rugosidade, a área total será representada pela área projetada multiplicada por um fator rugosidade igual à 1.

Da **Equação 4**, compreende-se que um aumento na rugosidade acarreta num aumento da área total e conseqüentemente na diminuição da energia de superfície, que por sua vez resultará num ângulo de contato maior. Este por sua vez é chamado de ângulo de contato aparente Θ_a . [19]

Wenzel [26] parametrizou uma relação entre uma superfície perfeitamente lisa com uma superfície rugosa de modo que esta última possa ser tratada como perfeitamente lisa. Diante disto, as tensões superficiais (sólido-vapor e sólido líquido) também seriam multiplicadas por este fator de rugosidade (r).

Substituindo estas tensões superficiais na Equação de Young, temos que:

Equação 5
$$r\gamma_{SL} = r\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos\theta_a$$

Equação 6
$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta_a = r \cdot (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$$

Equação 7
$$\cos\theta_a = r \cdot (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

Equação 8
$$\cos\theta_a = r \cdot \cos\theta$$

Num experimento prático, quando o ângulo de contato é menor do que 90° observa-se uma boa penetração do líquido nas imperfeições da superfície, porém quando o ângulo de contato é superior a 90° o líquido não penetra nas irregularidades da superfície, e as moléculas de gás na região interfacial ficam retidas e passam a ter um efeito minimizador com relação as forças de adesão. [21]

O modelo de Wenzel, quando observado experimentalmente, possui limitações uma vez que não considera os fatores acima mencionados conforme mencionado por Abraham Marmur. [25]

A interface entre o líquido e o sólido não é contínua e existe uma alternância de sólido-líquido e as interfaces gás-líquido. *Cassie & Baxter* [20] investigaram o fenômeno de molhamento de materiais, e sua teoria aplicada a superfícies ásperas é capaz de descrever o comportamento de ar aprisionado nas asperezas rugosidade.

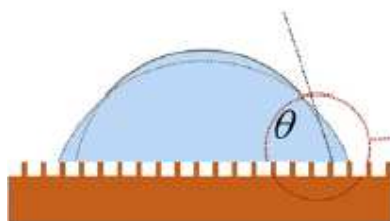


Figura 7 Ângulo de contato numa superfície rugosa usando o modelo de Cassie-Baxter

Adaptado de [27]

Diante da presença de ar entre as fases, conforme ilustrado na **Figura 7**, os pesquisadores *Cassie & Baxter* [20] propuseram uma equação que descreve o ângulo de contato, θ_{CB} , numa superfície heterogênea composta de dois materiais diferentes.

Equação 9 $\cos \theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2$

Equação 10 $f_1 + f_2 = 1$

Combinando as **Equação 8** e **Equação 9** tem-se:

Equação 11 $\cos \theta = r \cdot f_{SL} \cdot \cos \theta - 1 + f_{SL}$

Onde θ_1 e f_1 está associado a fração de superfície sólido-líquido e θ_2 e f_2 estão associados com as frações líquido-vapor.[20]

Conforme se aumenta a rugosidade de uma dada superfície, há uma tendência do líquido em não manter contato perfeito com a superfície sólida. Modelando matematicamente o sistema verifica-se que no modelo de *Cassie-Baxter*, considera em contato somente a parte superior dos picos de rugosidade superficial, assumindo assim que a região interfacial está preenchida por gás. [20]

2.2.

Ligas de baixa expansão térmica

De acordo com Kohl [28], as ligas de baixa expansão térmica normalmente são compostas de ferro, níquel e cobalto, e possuem um coeficiente de expansão térmica semelhante ao vidro duro (borossilicato). Estas características tornam estes materiais especialmente adequados para usos que exigem uma correspondência entre expansões tanto de metais quanto peças de vidro, como por exemplo em pêndulos de compensação e rodas de balanço para relógios; peças móveis que exigem controle de expansão térmica, como pistões de alguns motores de combustão interna; vedações vidro-metal; tiras termoestáticas; vasos e tubulações para armazenamento e transporte de gás natural liquefeito; sistemas supercondutores em transmissões de potência; componentes para rádios e outros aparelhos eletrônicos; componentes estruturais em sistemas de medição ópticos e laser.[28,29]

Estas ligas incluem vários compostos binários de ferro-níquel e várias ligas ternárias de ferro combinados com níquel-cromo, níquel-cobalto, ou cobalto-cromo. Muitas das ligas de baixa expansão são identificadas pelos nomes comerciais.

- **Invar**, é uma liga de Ni - Fe (36% e 64%), com o menor coeficiente de expansão térmica entre ligas de ferro-níquel; [29]

- **Elinvar**, é uma liga de Fe – Ni - Cr (52%, 36% e 12%), que possui um coeficiente termo-elástico nulo (ou seja, um módulo de elasticidade invariável ao longo de uma ampla faixa de temperatura); [29]

- **Super Invar**, que é um Fe – Ni - Co (63%,32% e 5%), possui um coeficiente de expansão térmico menor do que Invar, porém dentro de uma faixa de temperatura menor. [29]

A liga **ASTM F-15**, mais popularmente conhecida com o nome comercial **Kovar** (atualmente fabricada pela *Carpenter Technology Corporation*), é uma liga de expansão controlada. *Kovar* é produzida de modo a garantir boas propriedades de usinagem, bem como um baixíssimo nível de porosidade. Sua característica de baixa expansão térmica permite uma boa combinação com borossilicato, fazendo com que seja uma das mais importantes e populares ligas de expansão controlada para vedação hermética. O Kovar também é conhecido

como ASTM F-15, THERLO, NICOSEAL, SEALVAC, UNS K94610, NILO K, PERNIFER 29182, RODAR1, DILVER P E VACON.[28]

Na **Tabela 2** está mostrada a composição química da liga ASTM F15.

Tabela 2 Composição química estabelecida pela ASTM F15-4(2013), onde Ferro, Níquel, Cobalto tem requisitos nominais.

Adaptado de [30]

Elemento	Composição %
Ferro, nominal	53
Níquel, nominal	29
Cobalto, nominal	17
Manganês, máximo	0.5
Silício, máximo	0.2
Carbono, máximo	0.04
Alumínio, máximo	0.1
Magnésio, máximo	0.1
Zircônio, máximo	0.1
Titânio, máximo	0.1
Cobre, máximo	0.2
Cromo, máximo	0.2
Molibidênio, máximo	0.2

As **Tabela 3** e **Tabela 4** mostram o coeficiente de expansão térmica e outras propriedades respectivamente, da liga ASTM F15

Tabela 3 Coeficiente de expansão térmica

Adaptado de [30]

Faixa de Temperatura, °C	Coeficiente de Expansão Térmica Linear Médio ($\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$)
30 à 400	4.60 à 5.20
30 à 450	5.1 à 5.50

Tabela 4 Propriedades da liga ASTM F15*Adaptado de [28,30]*

Propriedade	Valor nominal
Dureza Brinell	120
Dureza Rockwell B	68
Resistencia a tração máxima(MPa)	517
Limite de Escoamento(MPa)	345
Deformação até ruptura	30
Módulo de Elasticidade(GPa)	138
Coeficiente de Poisson	0,317
Módulo de Cisalhamento(GPa)	51,7
Ponto de Fusão(°C)	1450

2.3. Vidro

Basicamente o vidro é um sólido amorfo e por definição, este estado ocorre quando o material não possui um ordenamento de longo alcance, ou seja quando não há uma regularidade no seu arranjo atômico em grande escala.[31]

O vidro possui sete pontos de referência para temperatura com base na viscosidade, conforme **Tabela 5**. Estes pontos de referência foram escolhidos tendo em vista a importância comercial e tecnológica. A viscosidade é uma medida da resistência de um líquido a deformação por cisalhamento, isto é, uma medida da relação entre a força de cisalhamento aplicada e a taxa de fluxo do líquido. [32,33]

Tabela 5 Pontos de referência baseados na viscosidade*Adaptado de [32]*

Nome da Temperatura de Referência	Viscosidade ($Pa\ s$)
Ponto de Fusão	≈ 1 to 10
Ponto de Trabalho	10^3
Ponto de Amolecimento de Littleton	$10^{6.6}$
Temperatura de Amolecimento Dilatométrico	10^8 to 10^9
Temperatura de Transformação Vítrea	$\approx 10^{11.3}$
Ponto de Recozimento	10^{12} or $10^{12.4}$
Ponto de Tensão	$10^{13.5}$

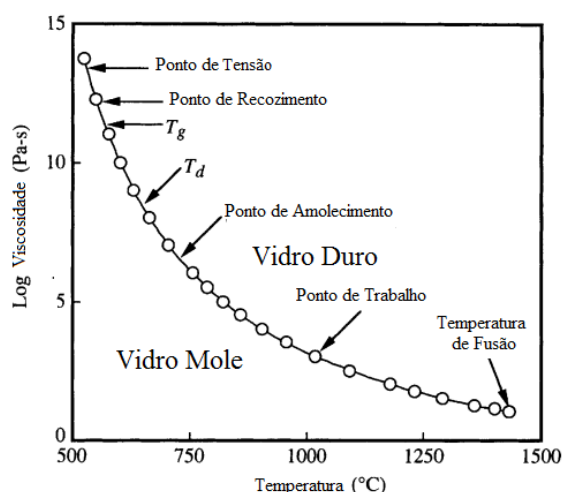


Figura 8 Curva típica para viscosidade em função da temperatura de vidro.

Adaptado de [32]

Os pontos de referência da temperatura podem ser discutidos da seguinte forma:

Temperatura de fusão – esta temperatura se caracteriza quando tem-se a viscosidade menor ou igual a 10 Pa.s, conseqüentemente tem-se uma massa fundida homogênea;

Ponto de trabalho – esta temperatura é atingida quando tem-se a viscosidade em 10^3 Pa.s, específico para trabalhos de sopro e compressão;

Ponto de Amolecimento de Littleton- ponto em que a viscosidade do vidro atinge $10^{6,6}$ Pa.s. Este ponto no qual o vidro se deforma rapidamente e adere a outros corpos;

Temperatura de Amolecimento Dilatométrico, T_d - é obtida a partir de curvas de expansão térmica. Sua viscosidade é de 10^8 à 10^9 Pa.s;

Temperatura de transformação Vítrea, T_g - pode ser determinada a partir de medidas de temperatura em função da capacidade calorífica ou do coeficiente de expansão térmica durante o reaquecimento de um vidro. Sua viscosidade é de $10^{11,3}$ Pa.s;

Ponto de recozimento - temperatura na qual ocorre um grande alívio de tensão interna do vidro, sua viscosidade se encontra entre 10^{12} e $10^{12,4}$ Pa.s;

Ponto de tensão - é definida como a temperatura em que a tensão é substancialmente aliviada em várias horas. A viscosidade neste ponto é de $10^{13,5}$ Pa.s.[32]

A diferença entre o **Ponto de amolecimento** e o **Ponto de trabalho** é chamada de Zona de trabalho. Esta diferença determina faixas que por sua vez classificam os vidros. Faixas pequenas estão associadas a **Vidros curtos** enquanto faixas maiores classificam como **Vidros longos**. Se a Zona de Trabalho ocorre à temperaturas elevadas em relação à zona de trabalho, o vidro é classificado como **Vidro Duro**. Por outro lado, se a zona de trabalho está abaixo, caracterizam assim os **Vidros Moles**. [32]

Na junção vidro-metal, seleciona-se materiais com coeficiente de expansão térmica similares e no caso, utiliza-se os vidros com baixa expansão térmica que são caracterizados como vidros duros.

2.3.1.

Vidro Selantes (*sealing glasses ou solder glasses*)

São vidros formulados para ter baixo ponto de fusão e coeficiente de expansão térmica capaz de unir vários tipos de metais e vidros. Estes tipos de vidro são comumente empregados em junção de sistemas eletrônicos, mais especificamente encapsulamento herméticos. [33]

Existem dois tipos de selantes, vítreos e devitrificante.

Vítreo – A solidificação do selante após o aquecimento tem características similares de viscosidade e temperatura de vidros. Pode-se destacar algumas vantagens, como baixa expansão térmica, rapidez na execução das juntas e permitir retrabalho.

As desvantagens são a alta contração térmica no resfriamento acarretando na formação de tensão residual e pode apresentar falhas a partir de defeitos de superfície.

Cristalizante ou Devitrificante - Este selante apresenta uma cristalização controlada durante o aquecimento produzindo assim uma fina estrutura de ancoramento.

Como vantagens tem-se uma curva expansão térmica/contração mais linear do que o selante do tipo vítreo devido a sua rede de ancoramento, é menos susceptível à falhas na superfície e o mesmo é cristalizado.

Como desvantagens pode-se citar a impossibilidade de executar esta junção de forma rápida.[33]

2.4. Junção Vidro-Metal

A arte de unir metal com vidro reporta há muito tempo atrás, porém a compreensão clara dos mecanismos envolvidos é bastante recente. A junção metal-vidro pode ser realizada pelas seguintes metodologias: junção por chama, por indução, resistência, alta frequência, difusão, sinterização, adesivo, colagem com cloreto de prata. [28]

A combinação de materiais como metal e vidro é importante quando a característica de transparência é necessária para permitir a observação direta de alguma função ou operação que ocorra dentro de um sistema hermeticamente isolado. A porção metálica tem papel estrutural assim como de dissipação de calor. Por exemplo, um sistema eletrônico necessita estar protegido de fatores externos, porém também necessita acessar o meio externo através de janelas fabricadas de material transparente. [34,35]

Para se obter uma junção vidro-metal hermeticamente confiável é preciso que sejam observados os seguintes aspectos:

1. Os materiais a serem selecionados, vidro, metal ou selantes, devem ter seus coeficientes de dilatação térmica próximos, para que não haja, quando submetidos a gradientes de temperatura, a formação de tensões residuais em níveis que comprometam a eficiência da junção. A escolha inadequada destes possibilitaria a fragilização da hermeticidade da junta metal-vidro;
2. Há necessidade de controle da formação de uma camada de óxido adequada na superfície do metal, no que diz respeito uniformidade de espessura assim como o tipo de óxido formado. Camadas de óxidos muito espessas permitem uma boa formação de ligações químicas, porém devido a sua fragilidade, possibilitaria a nucleação de trincas, consequentemente uma baixa resistência mecânica. Camadas de óxido dimensionadas corretamente permitem um equilíbrio entre mecanismos de travamento químico com mecanismos de travamento mecânico;
3. Durante a formação da junta, deve-se controlar rigorosamente o resfriamento da mesma para que não ocorra gradientes bruscos de temperatura, com o cunho de minimizar as tensões térmicas;

4. Observar a geometria das partes a serem seladas para minimizar a presença de concentradores de tensão. [3]

As junções metal-vidro se distribuem em quatro tipos, **Figura 9**, os quais correspondem as seguintes descrições:

a) Selagem combinada: se caracteriza por uma união direta entre vidro e metal sem elementos intermediários. Nesse tipo de união a tensão residual necessita ser controlada através da seleção de materiais com coeficientes de expansão térmica semelhantes;

b) Selagem de materiais que não são compatíveis: Caracteriza-se por uma união metal- vidro que possuem coeficientes de expansão térmica muito distintos. Neste caso, a concentração de tensão surge em níveis elevados e em consequência disto deve-se tomar as seguintes precauções: b.1) Seleciona-se componentes metálicos de dimensão muito inferior aos componentes de vidro **b.2)** Seleciona-se metais com elevada ductilidade b.3) Junta-se vidros com coeficientes de expansão térmica intermediários até atingir aquela do vidro de interesse.

c) Selagem soldada: ocorre quando se adiciona um elemento metálico a uma outra camada de metal a qual por sua vez já foi unida ao vidro.

d) Selagem mecânica: caracteriza-se quando a junção entre o vidro e o metal envolvem somente forças de bloqueio [34]

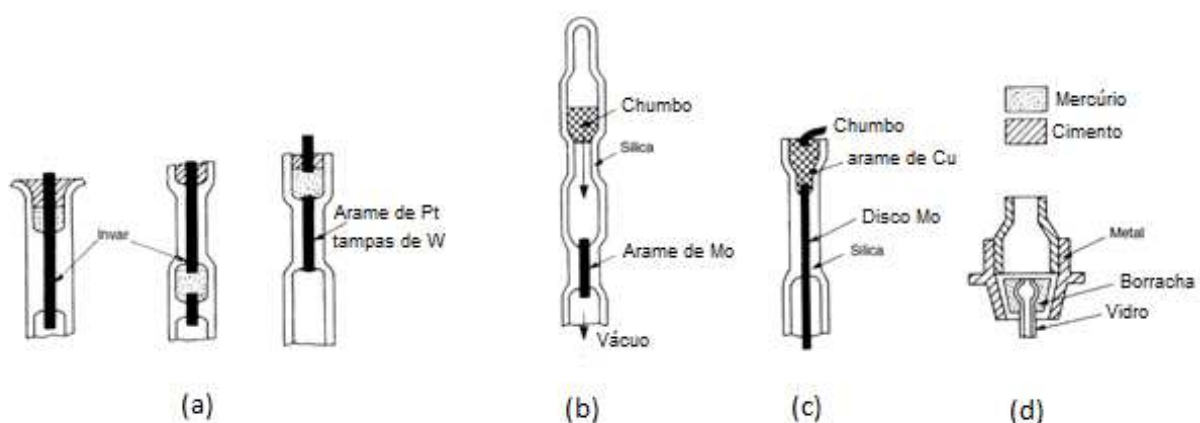


Figura 9 Ilustrações esquemáticas dos quatro tipos básicos de união metal-vidro: (a) Selagem combinada, (b) Selagem de materiais que não são compatíveis: (c) Selagem soldada e (d) Selagem mecânica.

Adaptado de [34]

Inicialmente os estudos sobre junção vidro-metal eram direcionados para otimização de lâmpadas incandescentes e tubos termiônicos onde tentava-se diminuir a tensão residual entre esses materiais, porém ainda não se tinha conhecimento sobre mecanismos de adesão.[1]

Uma das formas mais simples para produzir uma selagem confiável entre vidro e metal, se faz com a presença de uma firme camada de óxido no metal. A confiabilidade desta junção está relacionada a um bom casamento entre coeficientes de expansão térmica de ambos os materiais, isso reduziria a presença de tensões residuais entre o metal e o vidro. [2,36]

A **Figura 10** ilustra o comportamento típico da elongação de uma junção vidro-metal para uma dada faixa de temperatura. Uma junção deve ser projetada de modo a ter uma área mínima (representada pela área hachurada) acarretando na redução da tensão residual.

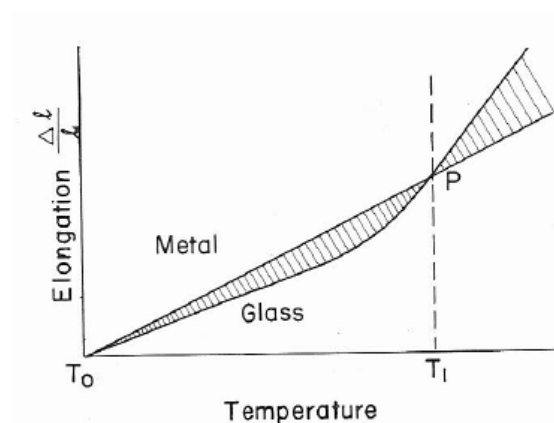


Figura 10 Elongação versus temperatura para um metal e um vidro

Adaptado de [28]

O principal critério para a formação de uma junta livre de tensões residuais está na escolha dos materiais (vidro e metal) de modo que possuam coeficientes de expansão térmica similares numa dada faixa de temperatura. Esta característica está condicionada a composição química de ambos. [37,38]

Segundo Redston & Stanworth [39] inicialmente se utilizavam ligas de Fe e 50%Ni para obter coeficientes de expansão térmica na ordem de $9 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$, o qual por sua vez é da mesma ordem de grandeza dos vidros moles. Porém determinadas aplicações que exigiam elevada resistência ao choque térmico, necessitava de metais que tivessem coeficiente de expansão térmica da ordem de $3,2$ à $4,6 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$, o que seria equivalente aos vidros do tipo borosilicatos.

Em 1930, surge o primeiro estudo relatando as propriedades de ligas FeNiCo que por sua vez mostravam que a adição de cobalto permitia o aumento da temperatura de transição e a diminuição do coeficiente de expansão térmica. [39]

Uma das técnicas mais aplicadas para a formação de juntas de metal e vidro de alta performance hermética foi descrita por Joseph A. Pask.[40] Tal técnica consiste em limpar a superfície metálica, que neste caso era a liga ASTM F15, e oxidar em condições rigorosamente controladas de temperatura e em seguida realizar a selagem com vidro, enquanto este se encontra em alta temperatura. Pask [40] em seu experimento variou tempo e temperatura neste processo e chegou a um parâmetro ótimo de ganho de massa de óxido, que se concentra em torno de $0,3 \text{ mg/cm}^2$ e $0,7 \text{ mg/cm}^2$. [40,41] A **Figura 11** ilustra os resultados deste estudo.

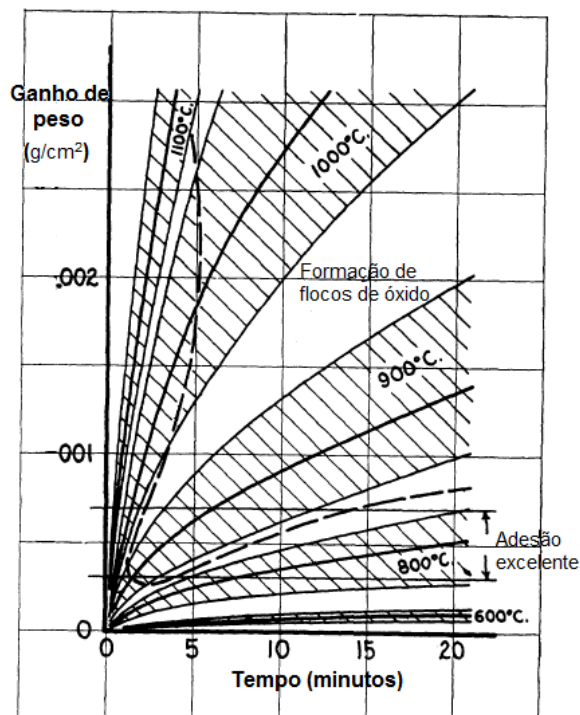


Figura 11 Ganho de massa em diversas faixas de temperatura

Adaptado de [40]

Considerando a selagem combinada, que envolve a união direta, para que ocorra uma boa adesão entre metal e vidro é necessário que se faça uma pré-oxidação do metal de modo controlado para assim se obter uma fina camada de óxido. Esta boa adesão é obtida quando se combinam mecanismos de travamento mecânico e mecanismos de travamento por químico. [42–45]

Parte da camada de óxido se difunde pelo vidro fundido quando este é posto em contato direto com o metal oxidado sob ligeira pressão mecânica. Deste

modo, é formada entre o metal e o vidro uma ponte de ligação pela qual ocorre um forte ancoramento entre superfícies devido a presença de forças atômicas. Se a camada de óxido é espessa demais, a junção poderá entrar em colapso nesta região, mesmo que tenha ocorrido uma difusão satisfatória de material nesta junção. Este processo de união requer um controle extremamente criterioso de temperatura e tempo de modo a se obter uma camada de óxido na medida certa tanto em espessura quanto em textura. Metais com alta taxa de oxidação devem receber uma atenção especial para que não formem uma camada de óxido muito espessa. A natureza dos óxidos depende de fatores como a composição química do metal e do vidro, da presença de impurezas, presença de dióxido de carbono e vapor de água. [3,28]

2.5. Corrosão

Basicamente, a corrosão em materiais metálicos ocorre através de um processo eletroquímico, que por sua vez implica na transferência de elétrons entre espécies químicas. A perda de elétrons de uma espécie configura uma reação de oxidação, enquanto que o ganho de elétrons se configura como uma reação de redução. [46,47]

Existem muitos mecanismos que afetam a formação da camada de óxido da liga ASTM F-15, tanto em aspectos qualitativos quanto quantitativos. Dentre eles pode-se citar: atmosfera oxidante, composição química da liga metálica, temperatura, pressão e condição de superfície do metal oxidado. [48–52]

2.5.1. Óxido de Ferro

O principal produto da oxidação da liga ASTM F15 é o óxido de ferro. Os óxidos de ferro são compostos químicos formados por ferro e oxigênio. [40,50]. As aplicações deste óxido são vastas, permitindo uma pluralidade de linhas de pesquisa que possibilitam benefícios em diversos ramos da ciência. [53]

A **Figura 12** ilustra uma visão panorâmica sobre as diversas áreas que envolvem pesquisas sobre o óxido de ferro.

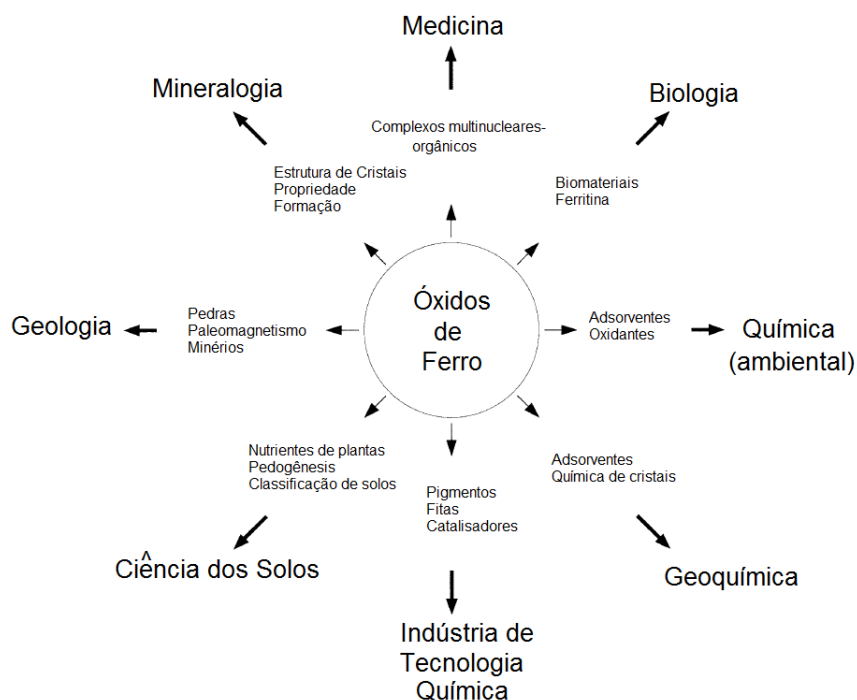


Figura 12 Ramos da ciência que estuda óxido de ferro.

Adaptado de [53]

Existem catalogados um total de 6 tipos de óxidos de ferro, como mostrado na **Tabela 6**, porém este estudo abordará somente 3 tipos, Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) e Wustita (FeO), uma vez que estes são os principais produtos da oxidação da Liga ASTM-F15. [40,50,53,54]

Tabela 6 Tipos de óxidos.

Adaptado de [53]

Óxidos
Hematita($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)
Magnetita(Fe_3O_4)
Maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$)
$\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$
Wustita (FeO)

As principais características da Hematita, Magnetita e Wustita estão mostradas na **Tabela 7** de forma resumida.

Tabela 7 Características físicas e cristalográficas Hematita, Magnetita e Wustita.

Adaptado de [53]

Nome	<i>Hematita</i>	<i>Magnetita</i>	<i>Wustita</i>
	hexagonal romboédrica	cúbico	cúbico
Dimensões da célula (nm)	$a = 0.50356(1)$ $c = 1.37489(7)$	$a = 0.8396$	$a = 0.4302-0.4275$
Átomos por célula Z	6	8	4
Densidade (g cm ⁻³)	5.26	5.18	5.9–5.99
Ocupação Octaédrica	$\frac{2}{3}$	–	–
Cor	vermelho	preto	preto
Dureza	6 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$	5
Tipo de magnetismo	fracamente ferromagnético ou antiferromagnético	ferrimagnético	antiferromagnético
Energia livre de formação ΔG_f^0 (kJ mol ⁻¹)	-742.7	-1012.6	-251
Solubility product (pFe + 3 pOH)	42.2–43.3	40.4	n.k.

O Diagrama de Ellingham – Richardson, conforme **Figura 13** resume as energias livres padrão de formação dos óxidos em função da dissociação correspondentes as pressões dos óxidos e da temperatura. Quando a pressão do oxigênio ambiente for maior do que a pressão de dissociação dos óxidos de ferro, tem-se a formação de camadas de óxido dependendo da temperatura. À temperaturas acima de 570° C, tem-se a formação da Wustita (FeO), uma vez que esta fase é estável acima desta temperatura. À temperatura de 800 ° C, a Wustita é formada, quando a pressão de oxigênio do ambiente excede o valor de aproximadamente de 10⁻¹⁹atm ($\approx 10^{-14}$ Pa). Em pressões maiores, quanto maior a pressão de oxigênio do ambiente, a Wustita oxida mais para formar magnetita a 10⁻¹⁷atm ($\approx 10^{-12}$ Pa) e, em seguida, para a Hematita 10⁻⁹atm ($\sim 10^{-4}$ Pa).[55]

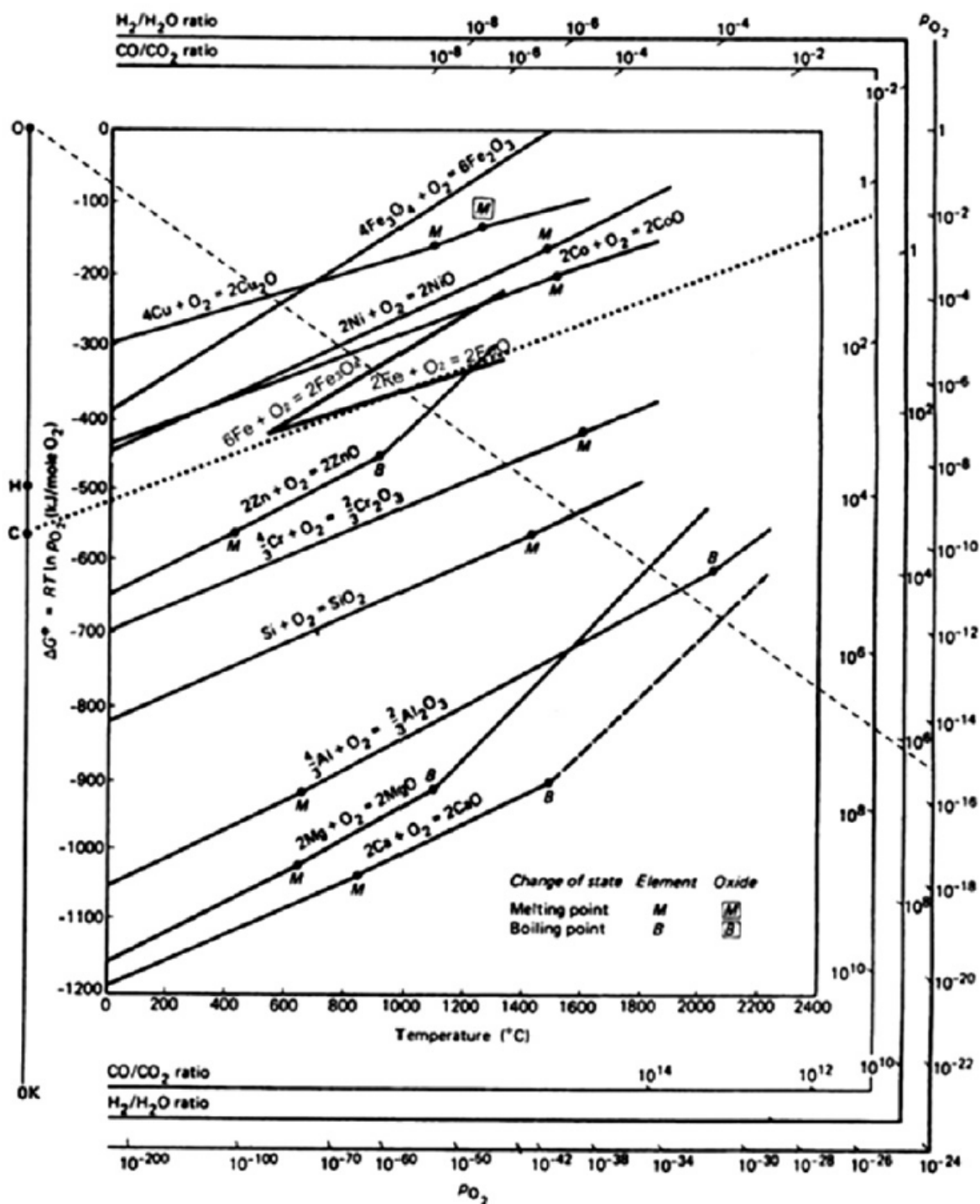


Figura 13 Diagrama de Ellingham – Richardson.

Adaptado de [55]

Durante a formação da camada de óxido de ferro ocorre a diminuição das pressões parciais de oxigênio nas camadas de Wustita e Magnetita devido à formação da camada superior de Hematita, que por sua vez, age como barreira para a difusão de oxigênio, consequentemente reduzindo consideravelmente as

atividades de oxigênio nas subcamadas de Magnetita e Wustita, fazendo com que as pressões parciais de oxigênio nas subcamadas fiquem em valores abaixo de suas pressões de dissociação. [55]

A oxidação do ferro é um processo exotérmico acarretando num aumento das pressões de dissociação conforme se aumenta a temperatura como é preconizado pelo princípio de Le Chatelier.[56]

No entanto, mesmo com aumento da temperatura, a suas pressões de dissociação de oxigênio ainda estão abaixo da pressão de oxigênio da atmosfera ambiente. Consequentemente, na presença de atmosfera ambiente, o ferro forma duas fases em temperaturas abaixo 570°C e três fases de óxido a temperaturas acima 570 ° C, respectivamente.[57]

À temperaturas abaixo de 570 ° C, a Wustita, FeO, é instável e a oxidação do ferro resulta em magnetita, Fe₃O₄. As camadas formadas à temperaturas acima de 570 ° C é composto de uma camada grossa interna de Wustita, uma fina camada intermediária de Magnetita, e uma camada mais externa, extremamente fina, de Hematita. As espessuras de subcamadas distintas são o resultado de diferentes estruturas cristalinas dos óxidos de ferro que influenciam significativamente a taxa de difusão dos íons móveis através da camada de óxido. A **Figura 14** abaixo ilustra as estruturas cristalinas dos óxidos FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃

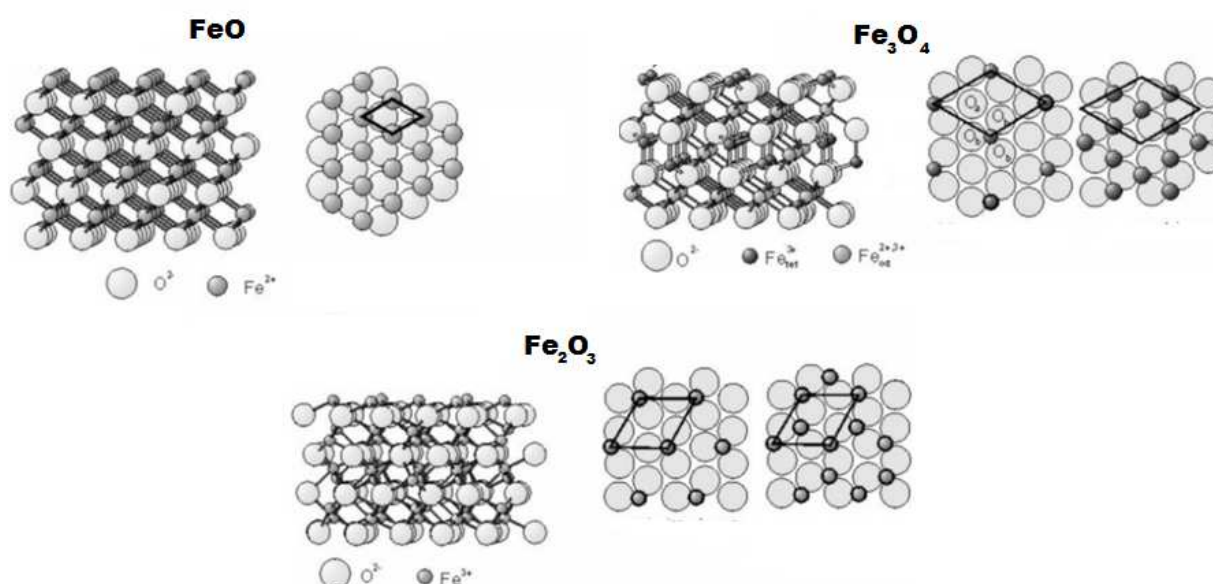


Figura 14 Estruturas Cristalinas de FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

Adaptado de [53]

Sob condições isotérmicas, a reação exotérmica entre o ferro e o oxigênio é caracterizada por um processo inicial de oxidação mais rápida e em seguida por um processo de oxidação mais lento e mais estável seguindo um comportamento parabólico. [58]

Difusão térmica é a taxa determinante do processo numa oxidação parabólica em maiores temperaturas. Deste modo, a desaceleração da cinética de oxidação após a rápida oxidação inicial é devido ao aumento do comprimento da trajetória de difusão e também devido à formação e crescimento de hematita reduzindo, assim, os caminhos de difusão para os reagentes [55].

A oxidação do Fe em temperaturas acima de 570°C em atmosfera ambiente, forma uma camada de óxido com três níveis, consistindo de FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃. Observando o diagrama de fases Fe-O, conforme Erro! Autoreferência de indicador não válida.. A Wustita, FeO, não se forma a temperaturas abaixo de 570°C, consequentemente o Fe oxidado abaixo desta temperatura seria formado apenas de duas camadas (Fe₂O₃ com o Fe₃O₄ próximo ao metal).[58]

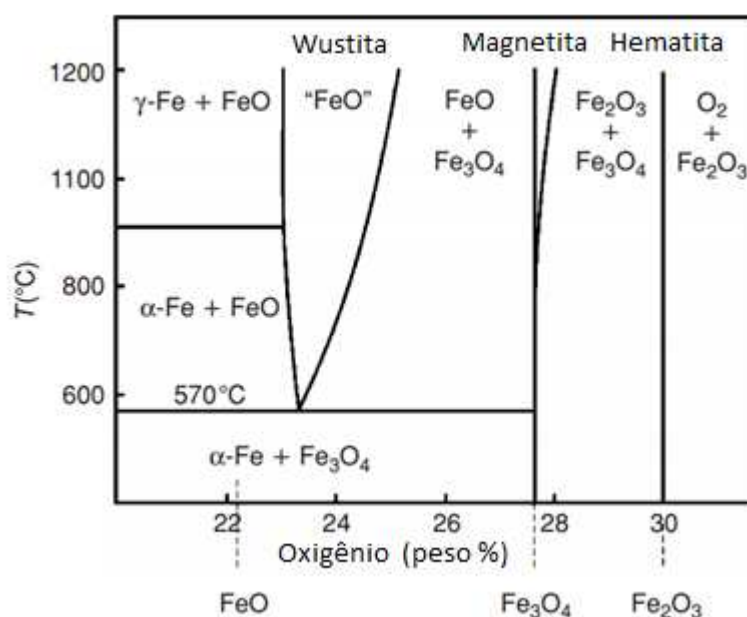


Figura 15 Diagrama de fases Fe-O.

Adaptado de [55]

A Wustita, FeO, possui altas concentrações de vacâncias catiônicas possibilitando assim elevada difusão via estes defeitos.[53]

A Magnetita, Fe_3O_4 , representa um espinélio inverso, que, por conseguinte, tem íons Fe^{2+} , ocupando sítios octaédricos e a outra metade dos íons Fe^{3+} , ocupando sítios tetraédricos. [53]

A Hematita, Fe_2O_3 , apresenta duas formas, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que por sua vez apresenta uma estrutura romboédrica, e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que apresenta estrutura cúbica. No entanto, Fe_3O_4 oxida-se para formar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ acima de 400°C . [53]

A Hematite cristaliza numa estrutura do tipo *corundum* com uma célula unitária hexagonal e um grau baixo de não estequiometria, consequentemente acarretando em excesso de metal. Assim, a difusão dos elementos por esta camada é extremamente lenta conforme pode ser verificado na Figura 16.

Na estrutura romboédrica, os íons de oxigênio estão presentes num arranjo hexagonal com íons de Fe nos interstícios. Tem sido relatado que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ só mostra desordem na subrede do anión fazendo com que apenas os íons de oxigênio tenham mobilidade. Porém há outros estudos, que sugerem que o crescimento de Fe_2O_3 ocorre através da migração de cátions. Com base nisto, a estrutura e propriedades de difusão dos óxidos de ferro, podem ser representadas num mecanismo ilustrado na **Figura 17** [59]

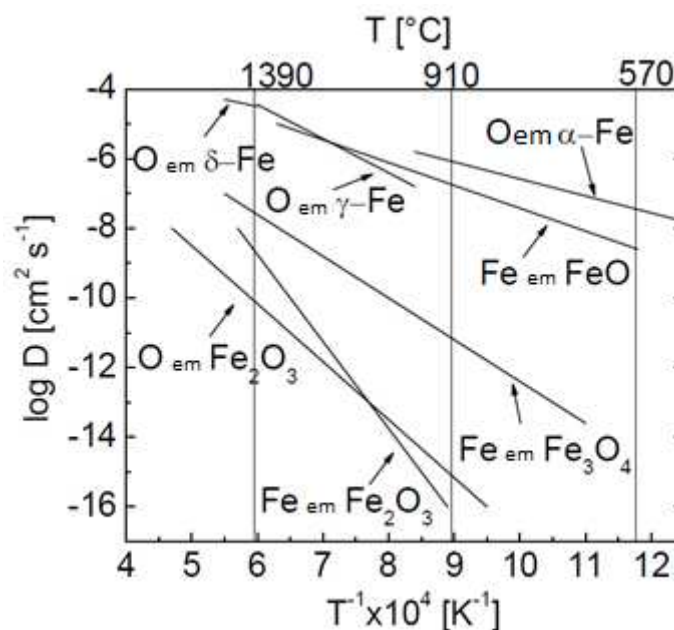


Figura 16 Diagrama de Arrhenius para auto difusão de ferro e oxigênio. Adaptado de [55]

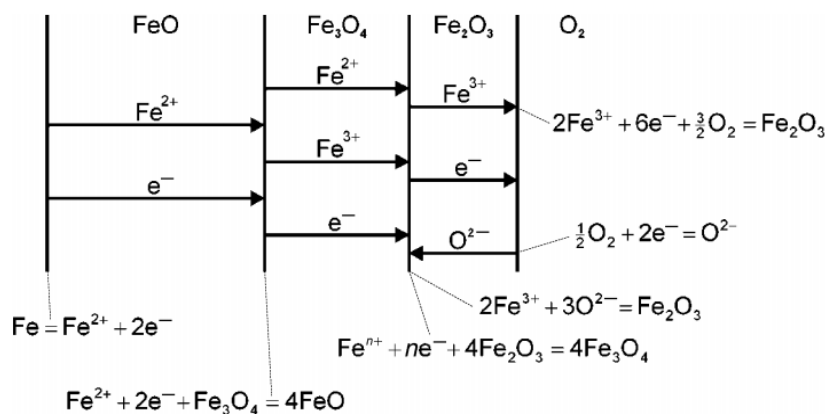


Figura 17 Mecanismo de oxidação.

Adaptado de [59]

Na interface de Fe-FeO, o Fe ioniza conforme a Equação 12:

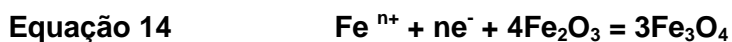


Os íons de ferro e elétrons migram através das vacâncias e dos buracos de elétrons da camada de FeO. Na interface FeO-Fe₃O₄, o Fe₃O₄ é reduzido por íons de ferro e elétrons conforme a **Equação 13**:



Íons de Ferro e elétrons excedentes desta reação migram para fora da camada de Fe₃O₄ através das vacâncias de sítios tetraédricos e octaédricos e buracos de elétrons.

Na interface Fe₃O₄ - Fe₂O₃, o Fe₃O₄ é formado conforme a **Equação 14**:



Sendo que o valor de n pode ser 2 ou 3 para os íons Fe²⁺ ou Fe³⁺, respectivamente.

Se os íons de Fe são móveis no Fe₂O₃, eles migrarão por esta fase sobre as vacâncias do íon Fe, V_{Fe}''' , juntamente com os elétrons, consequentemente Fe₂O₃ será formada na interface de Fe₂O₃-atmosfera de acordo com a **Equação 15**.



Nesta interface também, ocorre a ionização do oxigênio conforme representado pela **Equação 16**:



Como os íons de oxigênio são móveis na camada de Fe_2O_3 , os íons de ferro e os elétrons, em excesso implicaram na redução de Fe_2O_3 em Fe_3O_4 , logo os íons de oxigênio que difundem para o interior, através da camada de Fe_2O_3 sobre vacâncias de oxigênio, novamente formarão Fe_2O_3 , conforme representado na **Equação 17**:



Quando a reação de oxidação do Fe ocorre acima de 570 °C, provoca-se a rápida formação de espessas escamas de óxido. Apesar maior plasticidade da camada de FeO, ocorre a delaminação da camada de óxido que estava em contato com o metal, Com isso perde-se a adesão de uma camada interna porosa de FeO.[57]

As tensões formadas devido formação e crescimento de camadas de óxido de ferro podem ser explicados segundo alguns mecanismos como, trincamento do óxido, escamações do óxido a partir da liga metálica, deformação plástica do metal e deformação plástica do óxido. Os dois primeiros mecanismos acarretam em consequências drásticas pois expõem o metal à atmosfera oxidante.[59]

As escamas de óxido, em muitos casos estão em compressão, uma vez que durante o crescimento, na presença de tensões térmicas, existe uma diferença entre as expansões térmicas durante o arrefecimento do conjunto liga-óxido. [59] A **Tabela 8** ilustra a diferença de coeficientes de expansão térmicas e dureza da Wustita, Hematita e Magnetita.

Tabela 8 Coeficiente de expansão térmica e dureza dos óxidos de ferro. Adaptado de [53,60]

<i>Elemento</i>	<i>CTE</i>	<i>Dureza (Vickers)</i>
FeO	12,2	3.50 GPa
Fe₂O₃	14,9	6.70 GPa
Fe₃O₄	9,0	4.00 GPa

A ruptura da camada de óxido, **Figura 18**, quando na presença de forças compressivas ocorrerá quando a energia de deformação elástica armazenada na camada intacta for maior do que a resistência à fratura (G_c) da interface. Sendo E o módulo de elasticidade, ν o coeficiente de Poisson, h a espessura da camada de óxido e σ como a tensão residual biaxial, a energia de deformação elástica armazenada na camada de óxido por unidade de área é dado pela **Equação 18**. [59]

Consequentemente o critério de falha pode ser escrito da seguinte forma:

Equação 18 $(1 - \nu) \sigma^2 h / E > G_c$

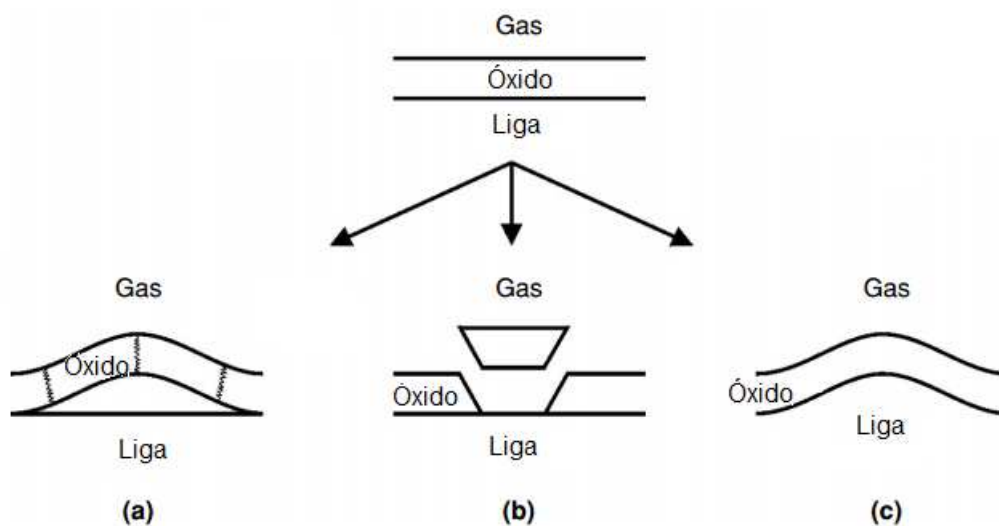


Figura 18 Desenho esquemático da deformação da camada de óxido.

Adaptado de [59]

De acordo com este critério, a camada de óxido desprenderá se o nível de tensão for elevado, ou se a camada é muito espessa ou se a energia livre

interfacial é alta devido ao baixo trabalho de adesão. Decoção de filmes de óxido sob compressão, no entanto, exigem desenvolvimento de flambagem a fim de descamar de acordo com a mecânica elástica. [59]

2.5.2. Oxidação da Liga ASTM-F15

Para a formação de uma junta com as características de hermeticidade, faz-se necessário a oxidação da liga ASTM F15. Esta oxidação sofre influência de vários fatores como, temperatura, temperatura de orvalho, tipo de atmosfera do forno onde se realiza o tratamento térmico, taxa de resfriamento, entre outros. [42,50,52,54,61].

Tanto a espessura da camada de óxido como a sua composição química contribuem com o nível de hermeticidade. [40,50]

Esta camada de óxido permite um acréscimo da energia de superfície fazendo com que ocorra um aumento da molhabilidade. [54]

Três tipos de óxidos são formados quando a liga ASTM F-15 é submetida a temperaturas acima de 900°C, que são, FeO, Fe₃O₄, e Fe₂O₃. [53,54,62,63]

Considera-se que a hematita, Fe₂O₃, é um óxido a ser evitado, uma vez que possui uma elevada porosidade e uma estrutura mais frágil. [54]

Segundo os estudos conduzidos por R. P. Abendroth [50], a Magnetita, Fe₃O₄, apresentou melhores resultados no que se refere a adesão, uma vez que permitia a formação de fortes ligações químicas entre o vidro e o metal. Neste estudo, Abendroth [50] simulou diversas atmosferas oxidantes assim como faixas de temperaturas específicas verificando que o produto da oxidação que melhor se adaptava a esta aplicação é o Fe₃O₄.

Portanto, o problema fundamental da junção vidro-metal é o controle da composição e espessura dos óxidos. Em resumo a predominância de determinados óxidos pode prejudicar a resistência da ligação assim como espessas camadas de óxido desequilibrariam a quantidade ideal de mecanismos de travamento mecânico de mecanismos de travamento químico. [40,54]

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Caracterizar e analisar camadas de óxido na liga ASTM F15 a partir da variação de condições de superfície (polimento mecânico e polimento químico), e de tempos de oxidação.

3.2. Objetivos específicos

Medir e comparar a massa de óxido antes e após tratamentos térmicos das diferentes amostras.

Caracterizar as camadas de óxido no que concerne morfologia e composição química com as técnicas de MEV, DRX e XPS;

Comparar o nível de molhabilidade do sealing glass na superfície do metal, em função das diversas condições de formação da camada de óxido da liga ASTM F15

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Liga Metálica

A liga utilizada para a fabricação da junta metal-vidro foi a liga ASTM F15, de baixa expansão térmica conhecida como **KOVAR** e cuja composição química esta mostrada **Tabela 9**.

Tabela 9 Composição química da liga ASTM F15

<i>Composição Química ASTM F 15</i>						
Fe	Ni	Co	C	Si	Cr	Mn
52.3	28.2	17.7	0.02	0.2	0.2	0.3

Para a determinação da composição química foi utilizado um espectrômetro de emissão ótica da marca Shimadzu, modelo Foundry- Master Pro.

4.1.2. Vidro Selante

Para formar uma junção entre sealing glass e ASTM F15, utilizou-se o Corning glass Code 7594, à base de titanato de chumbo o qual se enquadra na categoria dos selantes devitrificante ou cristalizante. A **Tabela 10** ilustra as características deste material.

Tabela 10 Dados técnicos do Corning Glass Code 7594

<i>Corning Glass Code 7594</i>	
<i>Descrição</i>	Titanato de Chumbo
<i>Densidade(20°C)</i>	$\approx 5.6\text{g/cm}^3$
<i>Expansão térmica (0° - 300°C)</i>	$4.76 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
<i>Expansão térmica (25° - 420°C)</i>	$5.94 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
<i>Temperatura para selagem</i>	580°C por 15 minutos
<i>Ponto de Amolecimento</i>	460°C

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação de corpos-de-prova

A liga ASTM - F15 foi recebida em forma de barra com a dimensão de 58 X 52 X 69 mm conforme ilustrado na **Figura 19 (a)**. Em seguida foi cortado em pastilhas quadradas com dimensões 15 x 15 x 2mm aproximadamente, conforme **Figura 19 (b)**, nas máquinas de corte modelos AROTEC COR 60 e AROTEC COR 120. A

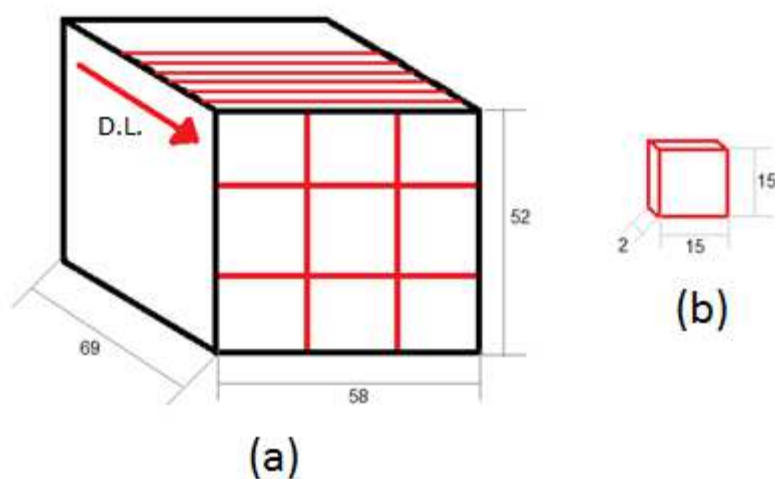


Figura 19 Desenho esquemático da amostragem da barra da liga ASTM F15.

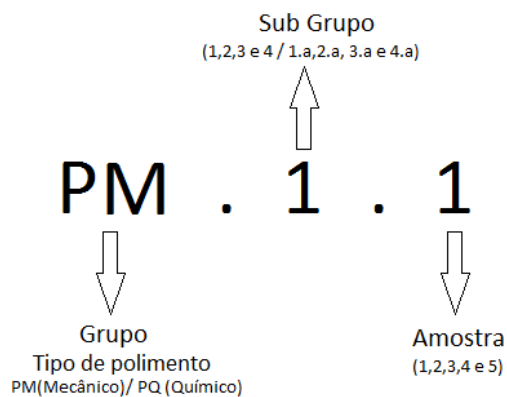
Foram extraídas 40 pastilhas, de modo que todas mantivessem a mesma direção de corte relativa a direção de laminação.

As 40 pastilhas foram identificadas através de puncionamento na face oposta àquela que foi submetida ao *sealing-glass* conforme a **Tabela 11**.

Tabela 11 Identificação dos subgrupos

<i>SG</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>Polimento</i>	<i>Tempo(min)</i>	<i>Legenda</i>
1	800	Mecânico	5	PM.1.1, PM.1.2, PM.1.3, PM.1.4, PM.1.5*
2			10	PM.2.1, PM.2.2, PM.2.3, PM.2.4, PM.2.5*
3			20	PM.3.1, PM.3.2, PM.3.3, PM.3.4, PM.3.5*
4			40	PM.4.1, PM.4.2, PM.4.3, PM.4.4, PM.4.5*
1.a		Químico	5	PQ.1.A.1, PQ.1.A.2, PQ.1.A.3, PQ.1.A.4, PQ.1.A.5*
2.a			10	PQ.2.A.1, PQ.2.A.2, PQ.2.A.3, PQ.2.A.4, PQ.2.A.5*
3.a			20	PQ.3.A.1, PQ.3.A.2, Q.3.A.3, PQ.3.A.4, PQ.3.A.5*
4.a			40	PQ.4.A.1, PQ.4.A.2, PQ.4.A.3, PQ.4.A.4, PQ.4.A.5*

* Amostras não oxidadas

**Figura 20 Legenda explicativa das amostras**

As amostras foram classificadas em grupos que se caracterizaram em aspectos como condições de preparo de superfície e tempos de tratamentos térmicos. Esta classificação segue demonstrada na **Tabela 11**.

4.3. Preparação de superfícies

Para preparação das superfícies, as pastilhas foram submetidas a um processo conforme a sequência abaixo:

4.3.1. Lixamento, Polimento Mecânico e Polimento Químico

Todas as amostras tiveram suas faces lixadas obedecendo a seguinte sequência de granulometria de lixas 220, 400, 600, 1000 e 1200 Mesh. Para o lixamento foi utilizado a Politriz Lixadeira Motorizada Polipan-U.

O polimento mecânico foi realizado com alumina de granulometria de 1μ , numa Lixadeira/Politriz Universal AROPOL-E. Cabe ressaltar que cada pastilha teve todas as suas faces submetidas ao processo de lixamento e polimento.

Para o polimento químico foi utilizado a seguinte sequência:

- 1 min em solução de ácido clorídrico (HCl 37%) diluído em água deionizada na proporção de 1:1 em volume;
- 1min, imersão com agitação moderada, contendo água deionizada;
- 40s, com agitação manual moderada, em uma solução de 300ml peróxido de hidrogênio (H_2O_2 60%) e 6ml de ácido fluorídrico (HF 30%) diluídos em 250ml de água deionizada a temperatura ambiente,
- 1min, imersão com agitação moderada, contendo água deionizada;

4.3.2. Medição de área superficial das pastilhas.

O objetivo desta etapa é calcular a área superficial das pastilhas. Este procedimento foi realizado com o uso de um paquímetro Mitutoyo serie 500, antes de cada conjunto de pastilha sofrer oxidação. A **Figura 21** ilustra este procedimento:

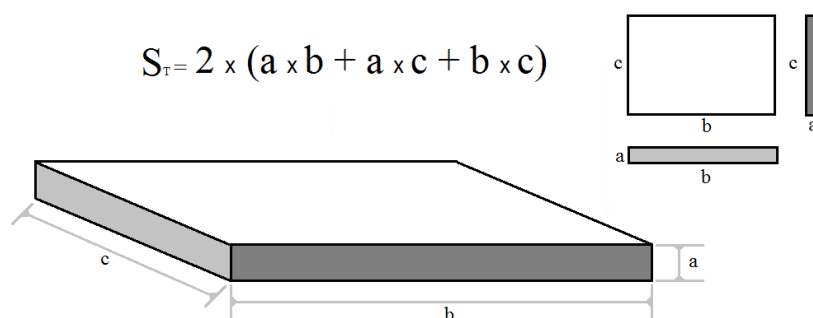


Figura 21 Desenho esquemático para o cálculo de área superficial

4.3.3. Oxidação das pastilhas

Cada conjunto de pastilhas foi submetido a um processo de oxidação, com variação do tempo de permanência no forno. Foi utilizado um forno da marca FortLab modelo MLVC 1100 à atmosfera ambiente, posicionados numa placa de alumina como ilustrado na **Figura 22** seguindo os parâmetros da **Tabela 12**.

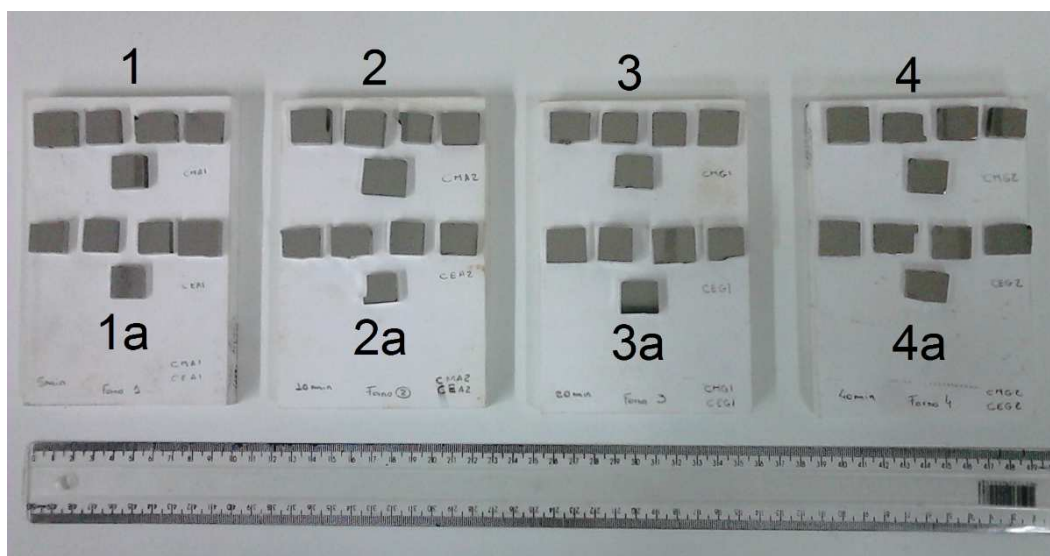


Figura 22 Subgrupos 1, 1a, 2, 2a, 3, 3a, 4 e 4a.

Tabela 12 Tratamentos Térmicos

<i>Subgrupo</i>	<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Tempo(min)</i>		<i>Resfriamento</i>
1	Aproximadamente 800° Atmosfera ambiente	T1	5	Ao Ar Temperatura 23°C Umidade 42%
2		T2	10	
3		T3	20	
4		T4	40	
1.a		T1	5	
2.a		T2	10	
3.a		T3	20	
4.a		T4	40	

A **Figura 23** mostra a curva de temperatura do forno nas respectivas condições de oxidação (com temperaturas T1, T2, T3 e T4 por 5, 10, 20 e 40 minutos respectivamente).

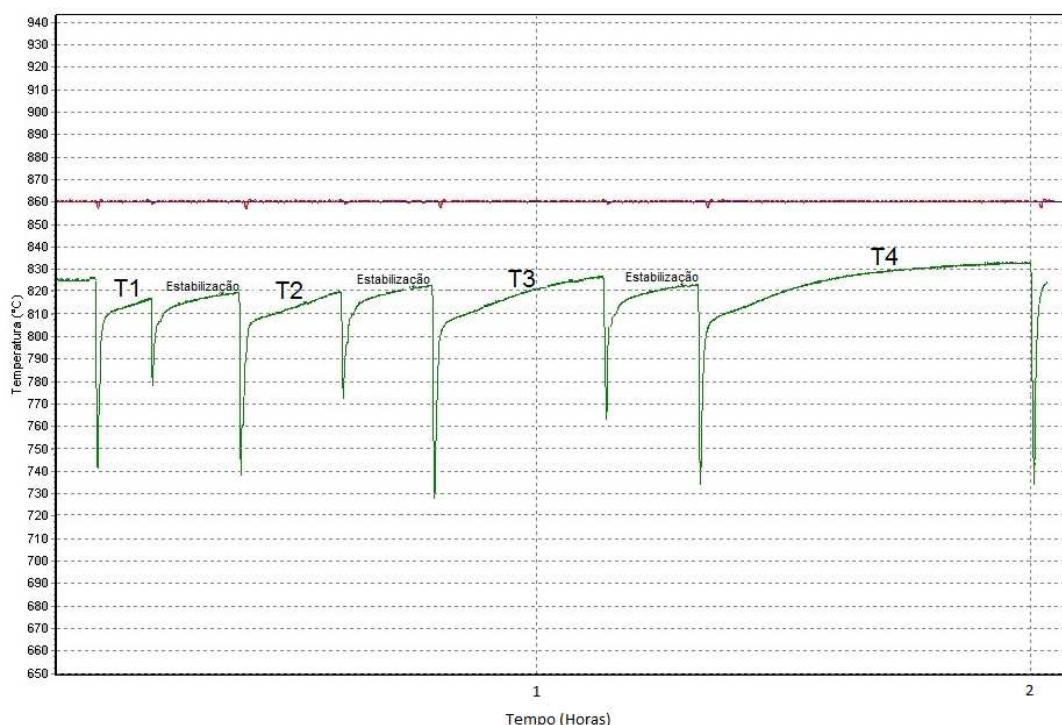


Figura 23 Gráfico com as curvas de T1,T2,T3 eT4 respectivamente

Este forno possui dois termopares para monitoramento e controle de temperatura. O primeiro termopar fica posicionado na amostra e é representado pela curva verde e o segundo fica posicionado próximo a resistência do forno e é representado pela curva vermelha.

Inicialmente foi realizada uma purga do forno para que atenuasse o efeito de elementos contaminantes, tal purga ocorreu em atmosfera de 100 % argônio e se repetiu por três vezes a temperatura de 1000°C num tempo de 30 minutos. Em seguida a temperatura foi estabilizada no patamar de aproximadamente 815°C, de modo que a temperatura do forno, por ocasião dos tratamentos térmicos variasse numa faixa entre 800°C e 830°C. Nesta faixa de temperatura foi realizado os quatro tratamentos térmicos conforme **Tabela 12**. Em seguida inseriu os subgrupos 1 e 5 (T1) no forno para realização do tratamento térmico de 5 minutos na faixa aproximada de 810°C à 815°C. Após este tratamento, retirou-se as amostras que resfriaram ao ar à temperatura ambiente (23°C e 42% umidade do ar conforme termo-higrômetro da marca Incoterm). Em seguida o forno estabilizou sua temperatura por aproximadamente 10 minutos e repetiu-

se o processo para os subgrupos 2 e 6 (T2 – 807°C à 820°C), subgrupos 3 e 7 (T3 – 805°C à 825°C) e subgrupos 4 e 8 (T4 – 808°C à 832°C), observando sempre a estabilização da temperatura do forno entre cada tratamento.

4.3.4. Metalografia

Foi realizada a caracterização microestrutural para cada condição estudada avaliando a seção transversal. A preparação metalográfica seguiu o protocolo usual de lixamento (220-1200 Mesh) e polimento em alumina (1 μ). O ataque químico está descrito na **Tabela 13**.

Tabela 13 Ataque químico para revelação microestrutural.

<i>Reagente</i>	<i>Tempo</i>	<i>Temperatura</i>
1 ml HF 3 ml HCl, 50 ml HNO ₃ 150ml CH ₃ COOH	90 segundos	25° C

4.3.5. Cálculo de ganho de massa por área superficial:

Nesta etapa ocorreu a medição de massa das pastilhas que passaram pelo processo de polimento mecânico e químico antes e após o processo de oxidação. Para isso utilizou-se uma balança analítica de precisão Shimadzu AUW 320.

Com o objetivo de mensurar o ganho de massa de óxido em relação a área superficial das pastilhas, calculou-se o ganho de massa de cada pastilha conforme a **Equação 19**, onde M é a massa da pastilha antes da oxidação, M_o a massa após a oxidação e S_t a área total da pastilha:

$$\text{Equação 19} \quad \text{Ganho de massa} = \frac{M_o - M}{S_t}$$

4.3.6.

Preparação de pastilhas de *sealing glass* para formação de junção

Cada pastilha da Liga ASTM F15 foi submetida a um banho ultrassônico de acetona para retirada de eventuais partículas de sujeira e gordura.

As pastilhas de *sealing glass* (Corning Glass Code 7594) foram obtidas conforme a **Figura 24**. Para preparação e posterior utilização do *sealing glass*, preparou-se um veículo que consiste de 98% de acetato de amila e 2% de nitrocelulose. Após esta preparação, misturou dez partes de *sealing glass* com uma parte do veículo, prensou o material e o colocou sobre a pastilha oxidada de ASTM F15. O conjunto foi levado ao forno, **Figura 25**, por quinze minutos para um preaquecimento à temperatura de 280°C com o objetivo de evaporar o veículo. Este preaquecimento ocorreu em atmosfera ambiente. Em seguida substituiu-se a atmosfera ambiente por uma atmosfera 100% argônio.

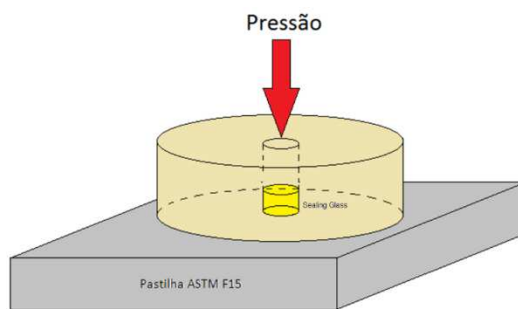
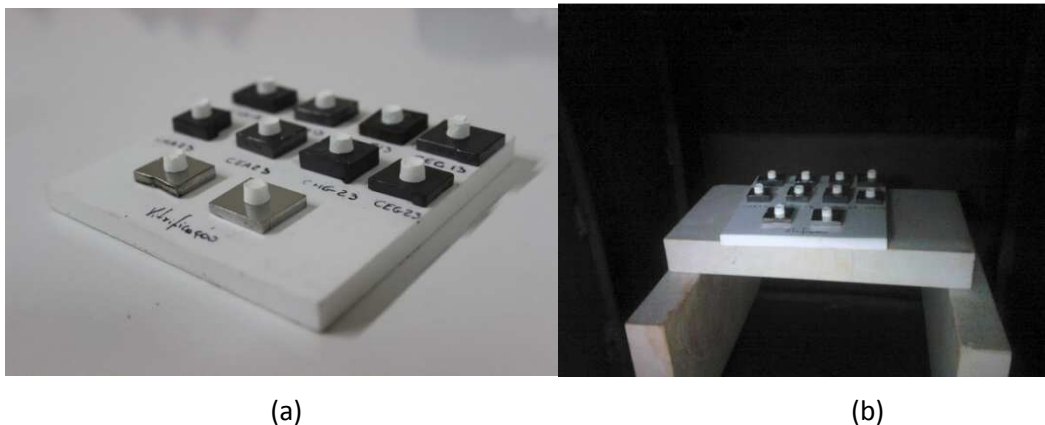


Figura 24 Desenho esquemático da prensagem do *sealing glass* sobre a pastilha de ASTM F15



(a)

(b)

Figura 25 Conjunto *sealing glass* – ASTM F15 (a) antes do pré-aquecimento e (b) posicionado no interior do forno

Na etapa de mudança de atmosfera ambiente para argônio, manteve-se a temperatura estável em 280°C do forno, fez-se vácuo na câmara, pelo tempo de dez minutos aproximadamente, para retirada de eventuais gases provenientes da evaporação do veículo, e em seguida injetou-se argônio até que a pressão interna do forno igualasse a pressão ambiente, estabelecendo assim uma atmosfera 100% argônio e estática. Esta, por sua vez, teve como objetivo atenuar a ação da oxidação do metal.

Após o estabelecimento da atmosfera 100% argônio, iniciou-se o processo de amolecimento do sealing glass, elevando-se a temperatura do forno à temperatura de 600°C pelo tempo de quinze minutos tendo como resultado uma calota esférica sobre a superfície metálica, conforme ilustrado na **Figura 26**.



Figura 26 Sealing glass após submetido a temperatura de amolecimento.

Após esta etapa resfriou-se o forno numa taxa máxima de 2°C/min, para evitar a formação de tensões térmicas na junção, até que se atingisse a temperatura ambiente.

4.3.7.

Preparação de amostras para análise da junção.

Esta etapa consistiu na observação da molhabilidade e a interação da camada de óxido com o vidro formando a junção vitro-metálica. O conjunto foi embutido em baquelite utilizando uma embutidora modelo metalográfica Auto EM 40D Teclago. Foi realizado corte transversal na máquina de corte modelo AROTEC COR 60 com disco de corte diamantado B0D20 da Struers de modo a permitir a observação da seção transversal, conforme as **Figura 27** e **Figura 28**.

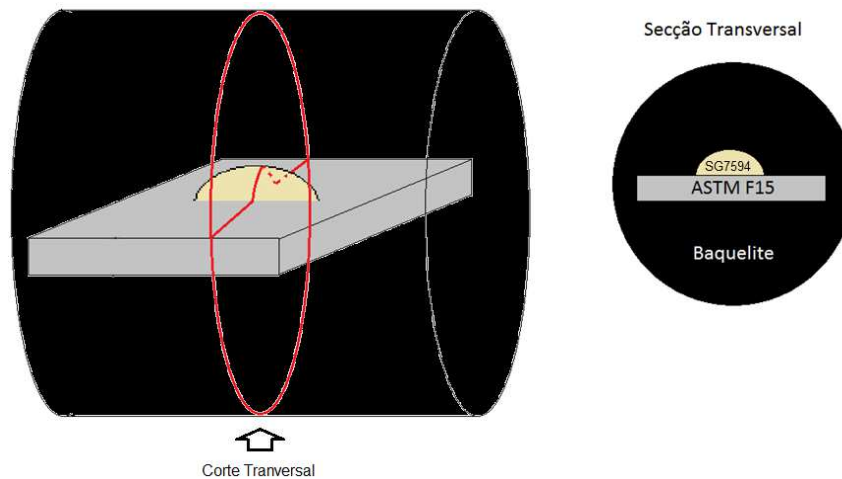


Figura 27 Desenho esquemático do embutimento do conjunto Sealing Glass – ASTM F15



Figura 28 Conjunto Baquelite - Sealing glass – ASTM F15

4.3.8.

Lixamento e Polimento do conjunto baquelite-metal-sealing glass.

Esta etapa teve como finalidade nivelar e uniformizar a superfície do conjunto sealing glass - metal e retirar os riscos provenientes da etapa de corte. Para tal foi utilizado uma Politriz Lixadeira Motorizada Polipan-U com uma lixa 1000 Mesh. O polimento mecânico foi realizado com pasta de diamante de granulometria de 1 μ , numa Lixadeira/Politriz Universal AROPOL-E.

4.3.9.

Análise Por Meio de Microscopia Ótica e Eletrônica

Com o objetivo de obter imagens da seção transversal da gota de sealing glass sobre o metal utilizou-se um Microscópio Óptico(MO) Imager.Mmm-Axio Carl Zeiss. Para análise da morfologia do óxido assim como a espessura de camada utilizou-se um microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo FEI Quanta FEG 250 para obtenção de imagens de Elétron Secundário(SE) e Elétrons retro espalhados (BSE) assim como a utilização da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para realização do mapeamento de composição química da junção. A medição da espessura da camada de óxido foi obtida com o software que compõe o microscópio eletrônico de varredura.

4.3.10.

Análise por meio de difração de raio X (DRX).

A superfície oxidada da pastilha da liga ASTM F15 foi analisada por meio da técnica de incidência rasante por difração de raios X. Os padrões de difração foram obtidos no difratômetro D8 Discover, marca Bruker com os seguintes parâmetros: Passo 0,02°, 2 θ variando entre 10° e 80°, discriminador para Fe, voltagem 40 Kv e 40 mA, Tubo de Cu e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

Para a análise dos difratogramas foi utilizado o software X`Pert HighScore Plus.

4.3.11. Técnicas de XPS

Para analisar a composição da superfície da camada de óxido utilizou-se a técnica de espectroscopia de fótons de raio-X, com o equipamento de XPS utilizando um analisador hemisférico da VG Thermo Alpha 110. Os espectros foram obtidos com uma fonte de raios-X de Al (K α =1486,4eV) e o ângulo de ejeção dos elétrons foi de 90 graus.

4.3.12. Rugosidade

Foram medidas as rugosidades das superfícies oriundas dos dois tipos de polimento (mecânico e químico) em duas direções perpendiculares na superfície da amostra não oxidada com o Rugosímetro Taylor Hobson série 50.

4.3.13. Medida de Tamanho de grão

Esta etapa teve como referência a norma ASTM E112, e que fornece o método de interceptos, este por sua vez preconiza em sobrepor três círculos concêntricos na imagem metalográfica e a partir daí mapeia-se o número de interseções entre os círculos e contornos de grão. Para tornar o processo mais confiável utilizou-se o software ImageJ da Fiji para o processamento da imagem metalográfica.

A metalografia revelou estruturas de grãos não equiaxiais e presença de uma estrutura maclada. Diante disto, através do software ImageJ da Fiji adotou-se o seguinte procedimento.

- a) Abertura da imagem metalográfica no Fiji;
- b) Preparação da imagem, aplicando quatro vezes, alternadamente os comandos “Sharpen” e “Smooth” de modo que o primeiro comando aumentou o contraste e conseqüentemente ressaltou os contornos de grão enquanto o comando “Smooth” diminuiu o contraste e suavizou os contornos das pequenas partículas de forma mais efetiva do que os contornos de grão;
- c) Aplicou-se o comando “Make a Binary”, que transforma a imagem que está em tons de cinza numa imagem binária (preto e branco);

- d) Eliminou-se o ruído da imagem excluindo as pequenas partículas através do plugin “Particle Remover”;
- e) Aplicou-se o comando “Skeletonize” no qual converteu os contornos de grão, que por sua vez apresentaram espessura irregular de 1 a 20 pixels, em uma espessura uniforme de 1 pixel;
- f) De posse de uma imagem binária padrão de três círculos concêntricos com dimensões estabelecidas pela norma ASTM E112, subtraiu a imagem proveniente da etapa **e)** resultando numa imagem sobreposta dos contornos de grão e dos círculos concêntricos num padrão de 32 bits.
- g) A partir desta imagem resultante percebeu-se que seu histograma apresentava três intensidade de pixels e que as interseções apresentavam um pixel preto (intensidade 0).
- h) Utilizando o comando “Brightness/Contrast”, regulou a barra de “máximo” de modo a excluir os pixels cinza e a imagem passou a ter um padrão binário.
- i) Contou-se o número de pixels pretos nesta imagem resultante através do comando Analyze Particles

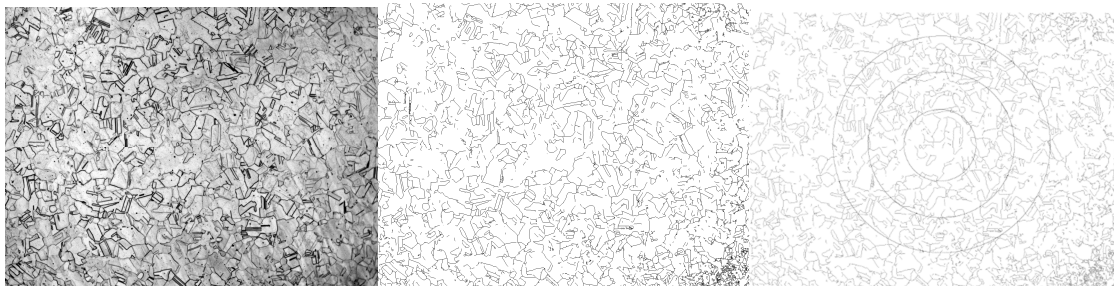


Figura 29 Imagem original, imagem binária dos contornos de grão e imagem sobreposta aos círculos concêntricos.



Figura 30 Imagem com pixels resultantes da interseção.

Para o cálculo do tamanho de grão utilizou-se o método das linhas circulares conforme a norma ASTM E112. Primeiramente determinou-se o valor (D) conforme a **Equação 20** abaixo:

Equação 20 $D = \text{Comprimento do Círculo} / (\text{Número de Interceptos} \times \text{Aumento})$

De posse deste resultado aplica-se o mesmo da **Equação 21** abaixo:

Equação 21 $G = 3,2877 - 6,6439 \cdot \log(D)$

Onde G é o tamanho de grão ASTM.

O método dos três círculos sugerido por Abrams foi adotado na norma ASTM E112. Este método consiste na aplicação das regras de interseção de Heyn utilizando três círculos concêntricos com diâmetros iguais a 79,58mm, 53,05mm e 26,53mm, tendo como soma um comprimento total de 500mm. Deve-se observar um número de interseções suficiente para não subestimar o valor do intercepto linear médio.

4.4. Matriz de ensaios

Para avaliar o comportamento da liga ASTM F15 diante das condições de superfície e oxidação, foi estabelecida uma matriz de ensaios na **Tabela 14**.

Tabela 14 Matriz de Ensaio

Sub Grupo	Amostras	Ensaio	Sub Grupo	Ensaio	Amostras	Ensaio	Amostras	Ensaio
1	PM.1.1	(1),(2), (3), (4), (5), (11)	PM.1.2	(1),(2), (3), (4), (5), (8), (11)	PM.1.3	(1),(2), (3), (4), (5), (7) (10), (11)	PM.1.4	(1),(2), (3), (4), (5), (9), (11)
2	PM.2.1		PM.2.2		PM.2.3		PM.2.4	
3	PM.3.1		PM.3.2		PM.3.3		PM.3.4	
4	PM.4.1		PM.4.2		PM.4.3		PM.4.4	
1.a	PQ.1.A.1		PQ.1.A.2		PQ.1.A.3		PQ.1.A.4	
2.a	PQ.2.A.1		PQ.2.A.2		PQ.2.A.3		PQ.2.A.4	
3.a	PQ.3.A.1		PQ.3.A.2		PQ.3.A.3		PQ.3.A.4	
4.a	PQ.4.A.1		PQ.4.A.2		PQ.4.A.3		PQ.4.A.4	

(1) Análise Química – para determinação dos elementos de liga do ASTM F15;

(2) Dimensionamento antes da oxidação – Para posterior cálculo de ganho de massa;

(3) Pesagem antes da oxidação – Para posterior cálculo de ganho de massa;

(4) Pesagem após oxidação – Para posterior cálculo de ganho de massa;

(5) Metalografia após oxidação – Para comparação da microestrutura após tratamento térmico;

(6) Rugosidade – Para verificar a diferença de rugosidade entre polimento mecânico e químico;

(7) MEV/EDS – Para determinação de morfologia, espessura de camada de óxido e mapeamento de elementos de liga;

(8) DRX – Para determinação de padrões de difração de raio X na superfície do metal oxidado;

(9) XPS – Para determinação da composição química da superfície da camada de óxido;

(10) Embutimento – Para posterior corte do conjunto sealing glass – metal;

(11) Tamanho de grão ASTM – Para verificação de mudança de tamanho de grão após tratamento térmico;

(12) Metalografia antes da oxidação – Para caracterizar o metal como recebido.

5. Resultados

5.1. Ganho de Massa Superficial

O ganho médio de massa de óxido superficial obtido em cada grupo de pastilhas foi calculado por meio da pesagem das amostras antes e após a oxidação e do cálculo da área destas superfícies. Esta metodologia foi adotada para todas as condições estudadas. A **Tabela 14** mostra o resultado desta etapa:

Tabela 14 Resultado de ganho de massa à temperatura de 800°C

<i>SG</i>	<i>Polimento</i>	<i>Tempo(min)</i>	<i>Legenda</i>	<i>Ganho de massa médio (mg/mm²)</i>
1	Mecânico	5	PM.1.1, PM.1.2, PM.1.3, PM.1.4	0,361
2		10	PM.2.1, PM.2.2, PM.2.3, PM.2.4,	0,935
3		20	PM.3.1, PM.3.2, PM.3.3, PM.3.4	1,521
4		40	PM.4.1, PM.4.2, PM.4.3, PM.4.4	2,853
1.a	Químico	5	PQ.1.A.1, PQ.1.A.2, PQ.1.A.3, PQ.1.A.4	0,104
2.a		10	PQ.2.A.1, PQ.2.A.2, PQ.2.A.3, PQ.2.A.4	0,118
3.a		20	PQ.3.A.1, PQ.3.A.2, PQ.3.A.3, PQ.3.A.4	0,893
4.a		40	PQ.4.A.1, PQ.4.A.2, PQ.4.A.3, PQ.4.A.4	2,246

5.2. Caracterização microestrutural.

Nesta etapa foi realizada a caracterização microestrutural da liga ASTM F15 através de metalografia convencional. Foi utilizada a sequência de lixas 220, 400, 600, 1000 e 1200 Mesh, e polimento com alumina de granulometria de 1μ , e em seguida submetendo as pastilhas ao ataque químico. As **Figuras 31** à **Figura 35** mostram a micrografia obtida nas condições de “como recebido” e dos subgrupos 1, 2, 3, 4, 1.a, 2.a, 3.a, e 4.a. As imagens em microscopia óptica foram obtidas no modo campo claro com aumento de 100 vezes. Em todas as condições estudadas foi observada a estrutura de grãos não equiaxiais e grande quantidade de maclas.

A **Figura 31**, mostra a microestrutura maclada típica da liga ASTM F15 e as **Figura 32** à **Figura 35** comparam as microestruturas obtidas a diferentes tempos de tratamento térmico e tipos de polimento, indicando uma uniformidade microestrutural, e variando apenas a condição da superfície.

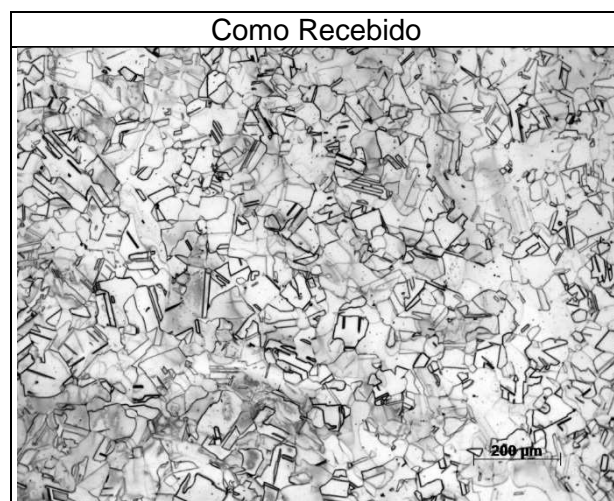


Figura 31 Material como recebido. (Campo Claro - 100x)

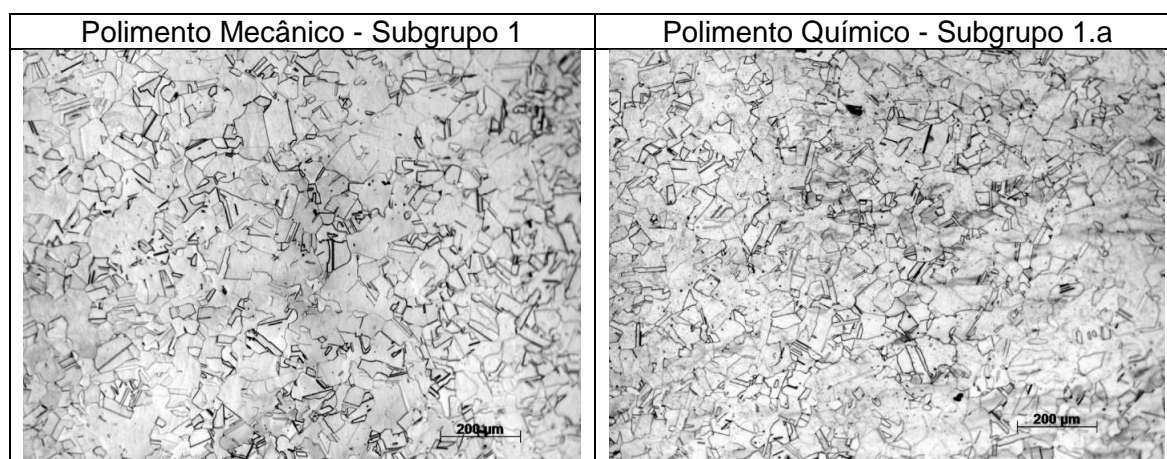


Figura 32 Tratamento térmico de 5 minutos à 800°C. (Campo Claro - 100x)

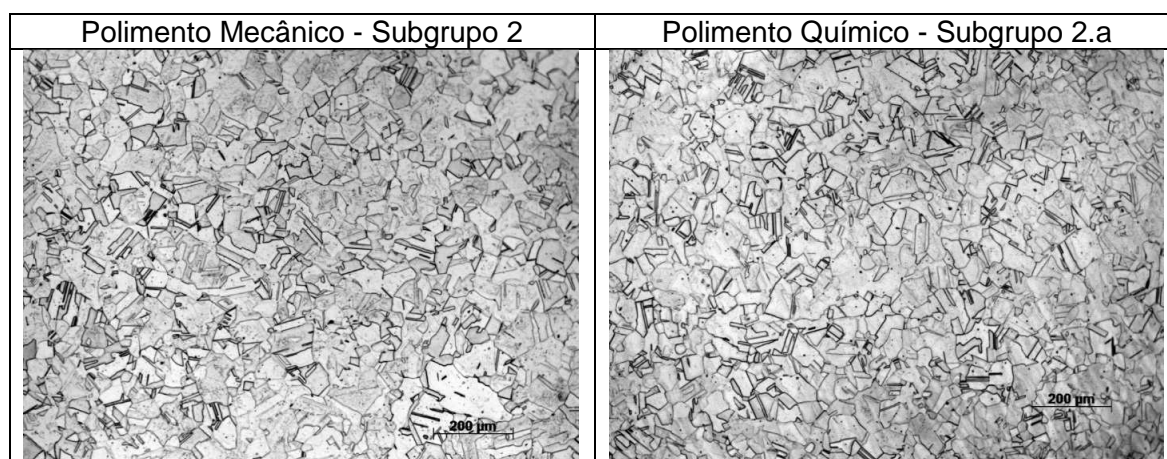


Figura 33 Tratamento térmico de 10 minutos à 800°C. (Campo Claro - 100x)

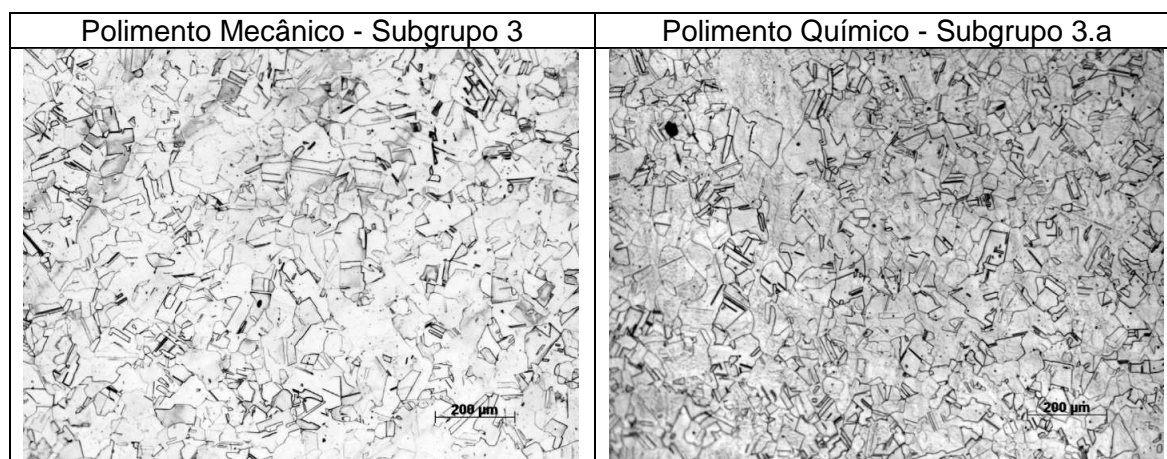


Figura 34 Tratamento térmico de 20 minutos à 800°C. (Campo Claro - 100x)

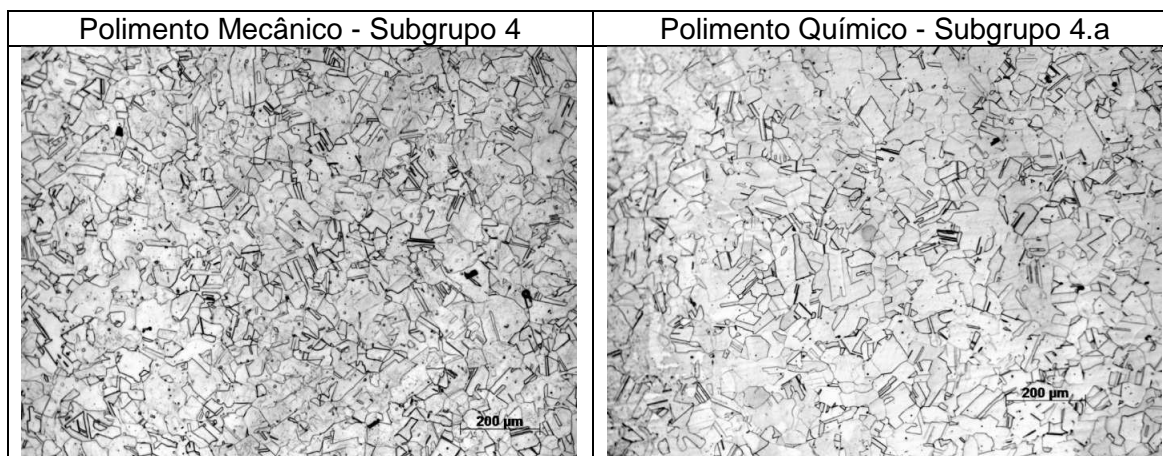


Figura 35 Tratamento térmico de 40 minutos à 800°C. (Campo Claro 100x)

5.3. Tamanho de Grão ASTM

O tamanho de grão ASTM foi calculado com base na norma ASTM E112. Foi utilizado o método das interseções e foram analisadas 5 áreas por amostra. A **Tabela 15** mostra o resultado obtido, o qual ilustra o número de interseções, sendo este a média das cinco áreas analisadas:

Tabela 15 Tamanho de grão ASTM

Grupo	Subgrupo	Número de interseções médio	Tamanho de Grão ASTM(G)
	C R	217	6
PM	1	153	7
	2	167	6
	3	179	6
	4	170	6
PQ	1.a	185	6
	2.a	174	6
	3.a	173	6
	4.a	167	6

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

5.4.1. Características do Sealing Glass

Todos os subgrupos de partilhas da liga ASTM F15 foram submetidas a um processo de selagem com o sealing glass Corning Code 7594, pelo qual, após serem submetidos à temperatura de 600°C por 15 minutos numa atmosfera 100% argônio, o sealing glass formou uma calota esférica sobre a superfície metálica. Após a solidificação, o sealing glass apresentou a formação de duas fases conforme ilustrado na imagem de oriunda de elétron retroespalhado da **Figura 36**

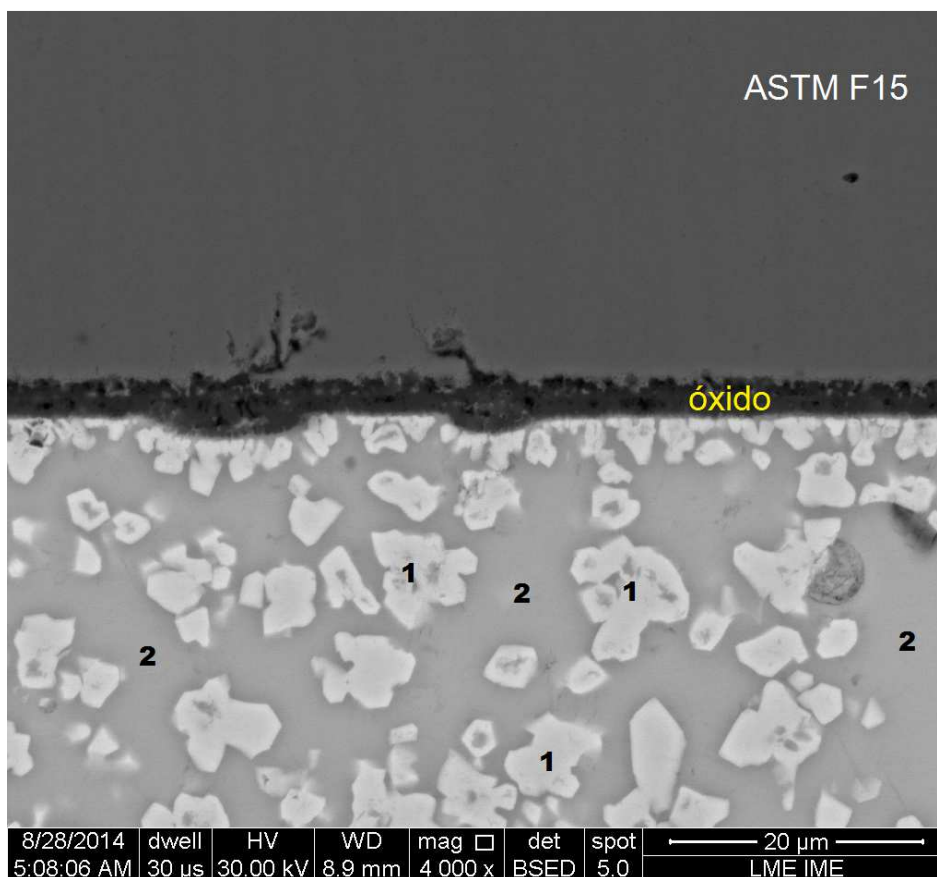


Figura 36 Fases presentes no sealing glass, numeradas como 1 e 2.

Estas fases foram caracterizadas com relação aos seus elementos químicos por EDS. As regiões observadas foram definidas neste trabalho como (1) partícula e (2) matriz.

A **Figura 37** mostra o espectro obtido para a região 1, indicando qualitativamente a presença de um composto rico em Pb com 38,56%, 24,94% de Ti e 35,04% de O (**Tabela 16**).

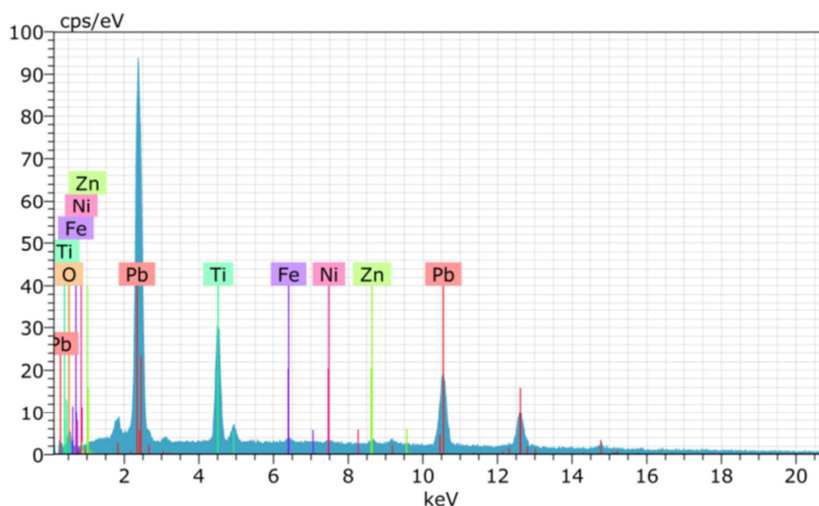


Figura 37 Resultado EDS região 1

Tabela 16 Composição química (qualitativa) da região 1

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	K-series	4.69	5.70	35.04	3.06
Titanium	K-series	9.99	12.14	24.94	0.94
Iron	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Nickel	K-series	0.11	0.14	0.23	0.11
Zinc	K-series	0.67	0.82	1.23	0.17
Lead	L-series	66.84	81.21	38.56	5.18
Total:		82.31	100.00	100.00	

A região 2 (matriz) apresentou espectro de composição química similar a região 1 porém com menor percentual de titânio (1,98%) e chumbo (27,20%) e maior percentual de oxigênio (54,50%). Neste espectro se observa a presença de ferro (2,19%), silício (6,98%) e maior quantidade de zinco (7,16%) (**Tabela 17** e **Figura 38**).

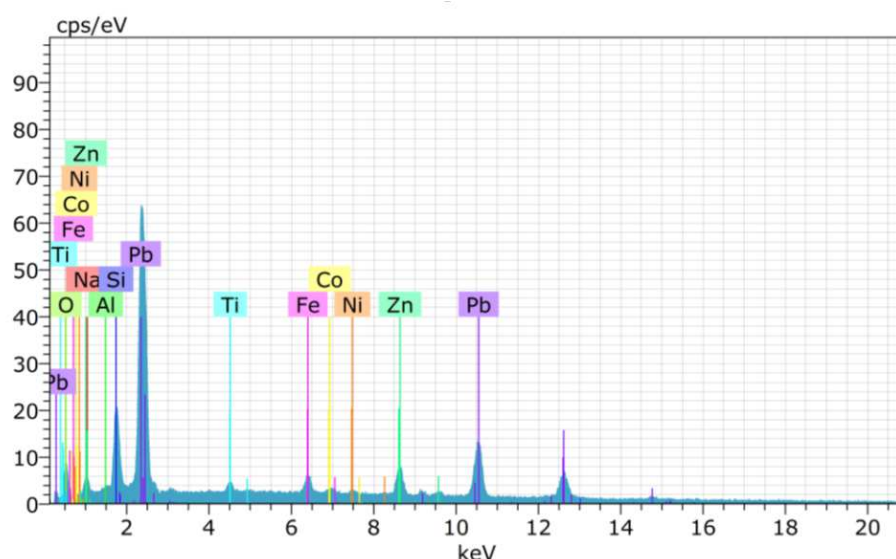


Figura 38 EDS da região 2

Tabela 17 Composição química (qualitativa) da região 2

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	K-series	6.40	11.80	54.50	3.42
Sodium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Aluminium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Silicon	K-series	1.44	2.65	6.98	0.29
Titanium	K-series	0.69	1.28	1.98	0.16
Iron	K-series	0.90	1.65	2.19	0.17
Cobalt	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Nickel	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Zinc	K-series	3.44	6.34	7.16	0.37
Lead	L-series	41.34	76.27	27.20	3.26
Total:		54.20	100.00	100.00	

5.4.2.

Aspectos da Camada de Óxido da Liga ASTM F15

As pastilhas oxidadas da liga ASTM F15 tiveram sua superfície analisada em MEV com imagens geradas por elétrons secundários, com o objetivo de verificar possíveis mudanças na morfologia da camada de óxido tendo em vista terem sido submetidas a preparações superficiais distintas além de terem sido submetidas a tempos diferentes.

Caracterização da camada de óxido das superfícies tratadas com Polimento Mecânico – Grupo PM

Subgrupo 1 - superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 5 minutos à 800°C

A superfície oxidada da amostra pertencente ao subgrupo 1 apresentou um aspecto uniforme como pode ser verificado na **Figura 39**, quando observada de topo. No entanto a seção transversal desta camada de óxido, **Figura 40** apresentou uma estrutura não uniforme ao longo da superfície.

Neste grupo não foi evidenciado a presença de óxidos intergranulares. A espessura média da camada de óxido foi de 0,703 μm .

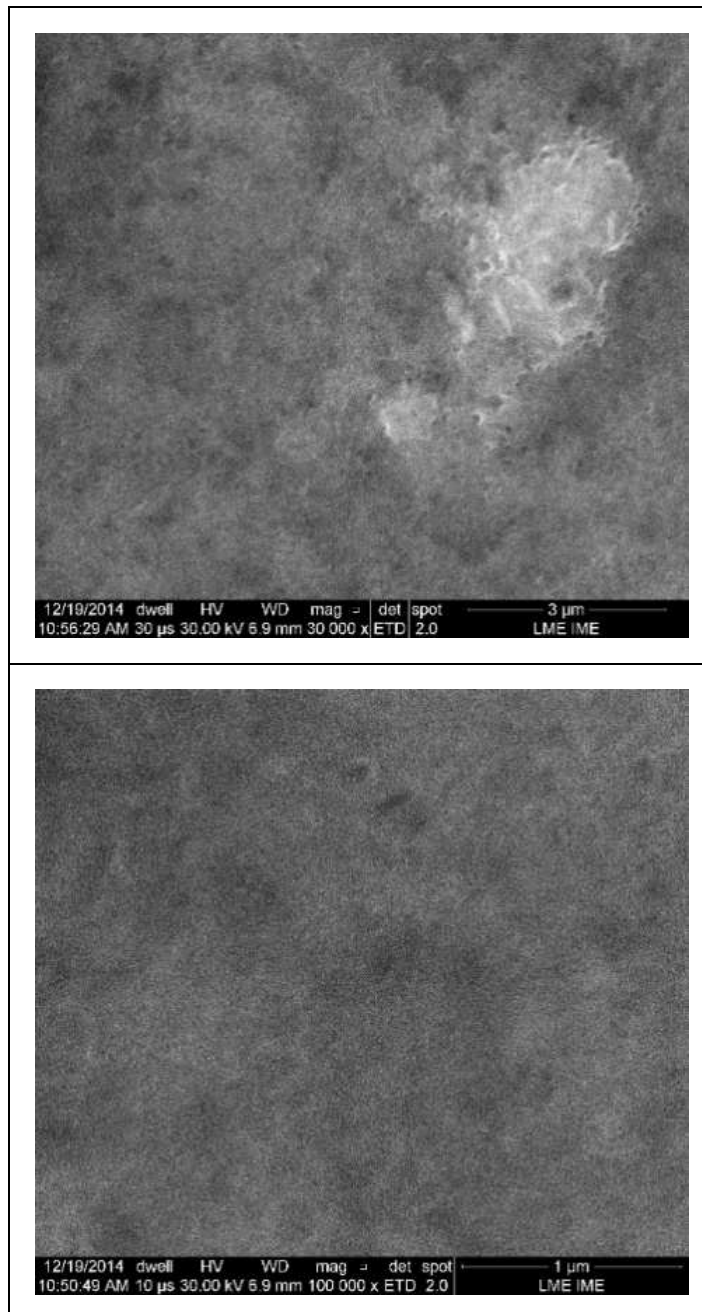


Figura 39 Imagens da superfície da amostra do subgrupo 1 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 5 minutos).

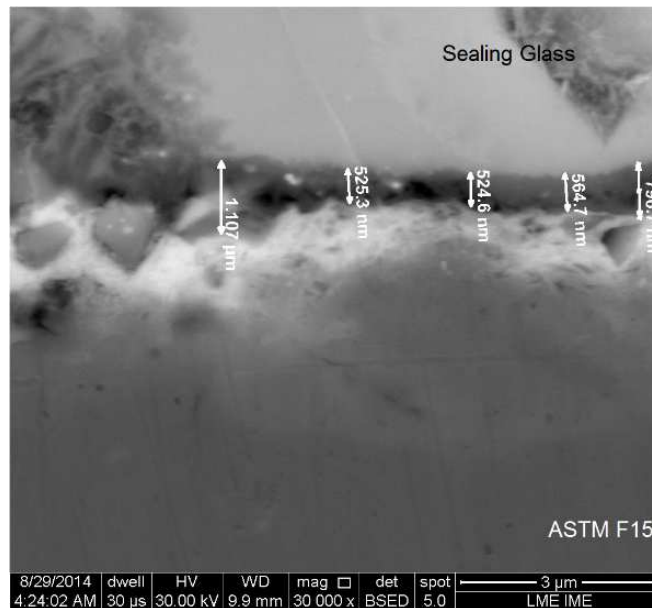


Figura 40 Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 1 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 5 minutos).

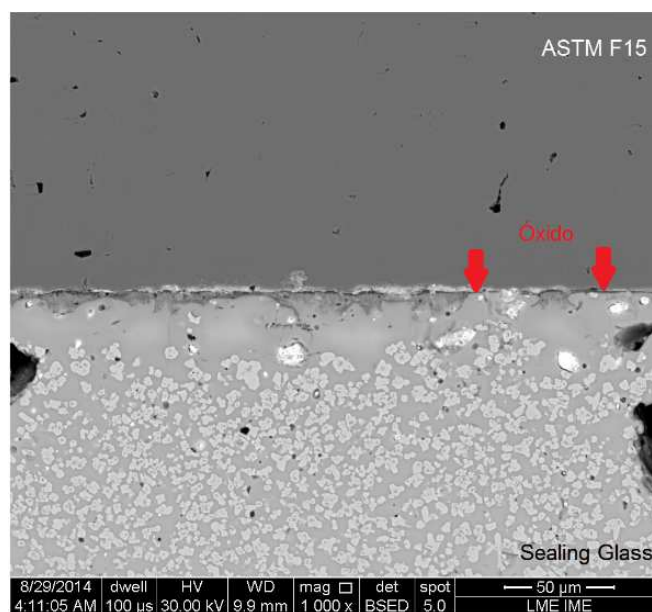


Figura 41 Subgrupo 1, aspecto irregular da camada de óxido, sem presença de segunda fase de sealing glass na interface óxido-sealing glass

Na **Figura 41** percebe-se que a interface sealing glass-óxido não tem a presença da segunda fase (partícula). Este subgrupo não apresentou desprendimento de camada de óxido ou trincamento na interface.

Subgrupo 2 - superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 10 minutos à 800°C

No subgrupo 2 percebe-se uma morfologia mais grosseira quando comparada com o subgrupo 1, conforme a **Figura 42**. A seção transversal, **Figura 43**, apresentou uma camada de óxido uniforme, com espessura média de camada de óxido de 1,382 μm . Neste subgrupo não foi detectado óxido intergranular.

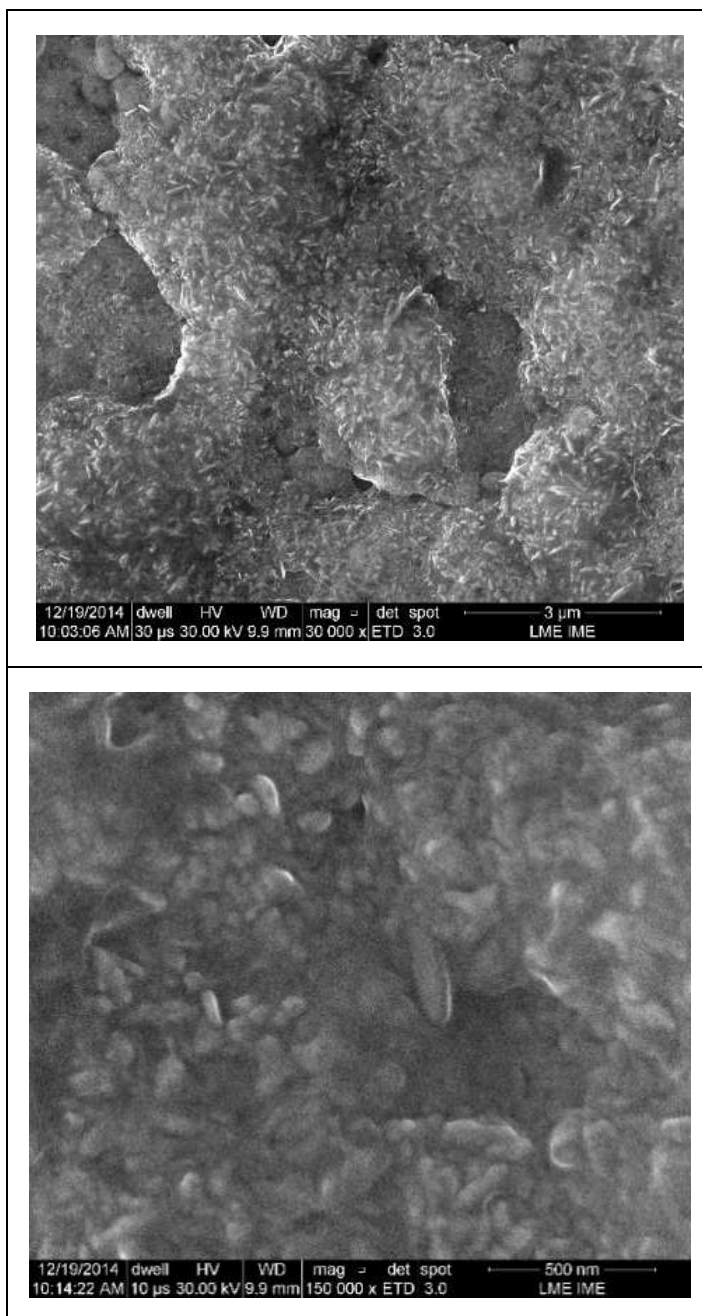


Figura 42 Imagens da superfície da amostra do subgrupo 2 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 10 minutos).

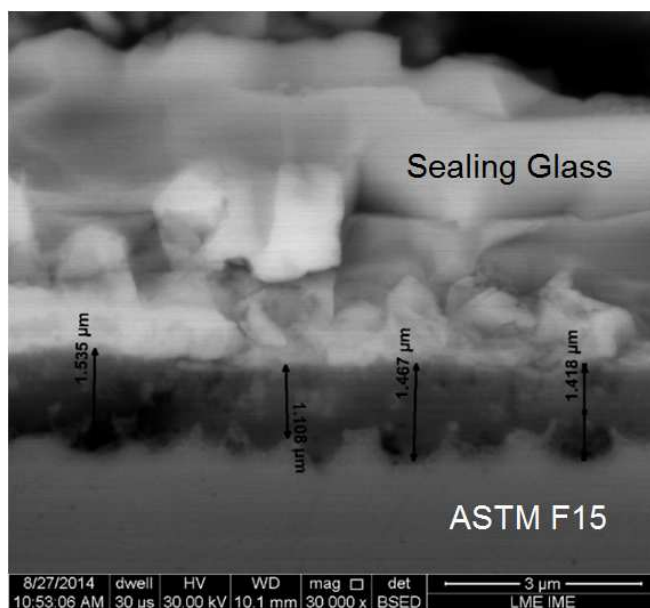


Figura 43 Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 2 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 10 minutos).

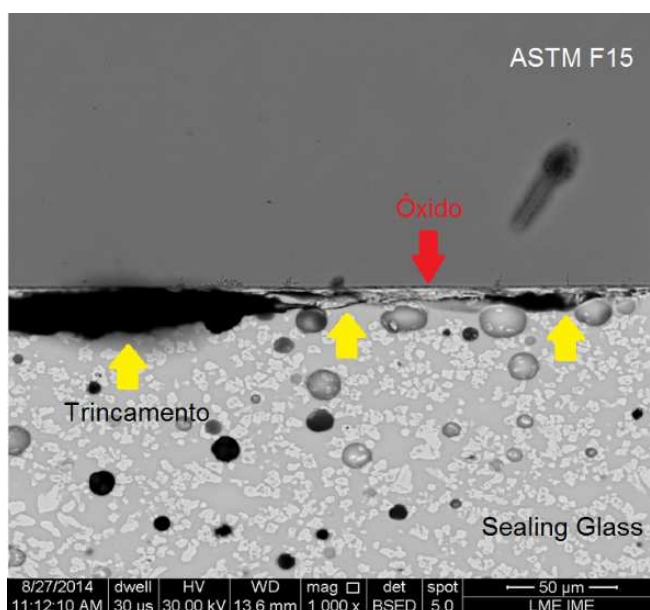


Figura 44 Subgrupo 2, aspecto uniforme da camada de óxido e trincamento por toda a extensão da interface óxido-sealing glass

Este subgrupo, **Figura 44**, apresentou trincamento por toda a extensão da interface, assim como foi constatada a formação de segunda fase no sealing glass na camada de óxido. Verifica-se também a presença de bolhas de óleo proveniente das trincas. As mesmas surgiram após submeter a amostras embutida ao vácuo da câmara do MEV. Os pontos pretos na imagem são bolhas de ar proveniente do tratamento térmico de amolecimento do sealing glass.

Subgrupo 3 - superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 20 minutos à 800°C

A superfície da camada de óxido do subgrupo 3 apresentou aspecto irregular em relação aos grupos 1 e 2 conforme mostrado na **Figura 45**. A seção transversal da camada de óxido, **Figura 46**, apresentou espessura média de 2,333 μm , assim como formação de nódulos de óxido intergranular.

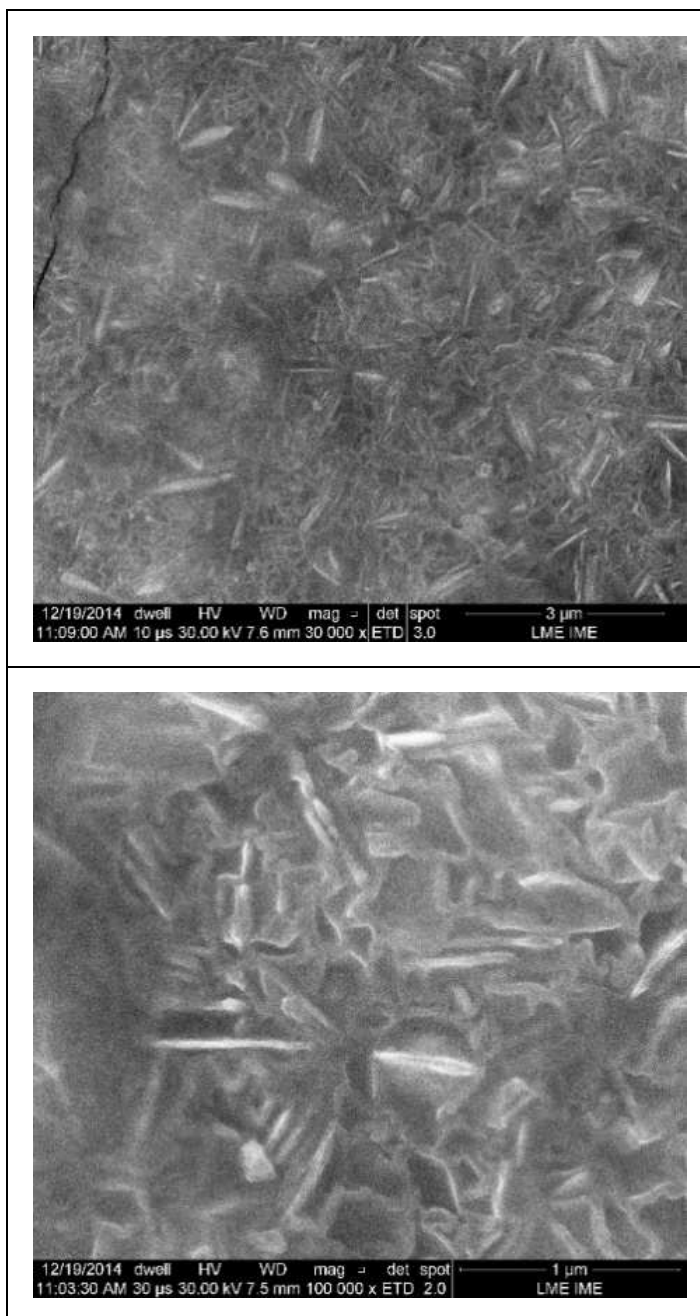


Figura 45 Imagens da superfície da amostra do subgrupo 3. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 20 minutos)

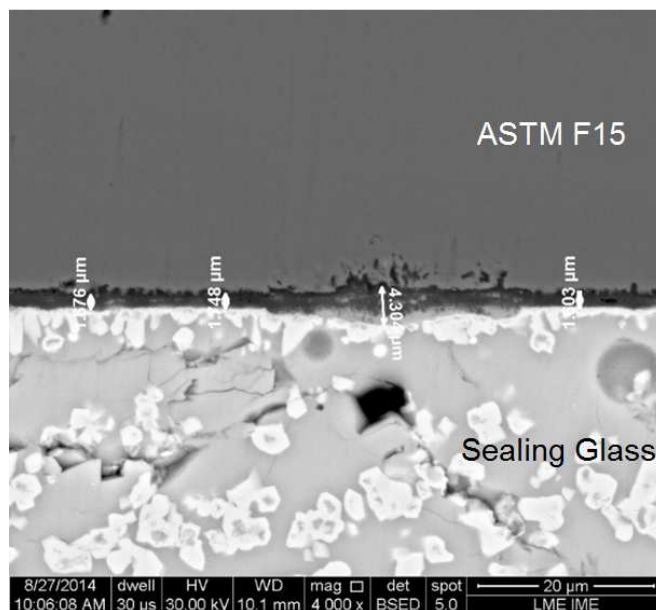


Figura 46 Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 3 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 20 minutos).

Pode-se observar, **Figura 47**, a formação de segunda fase na interface sealing glass- óxido (1) assim como formação de nódulos de óxido intergranular(2).

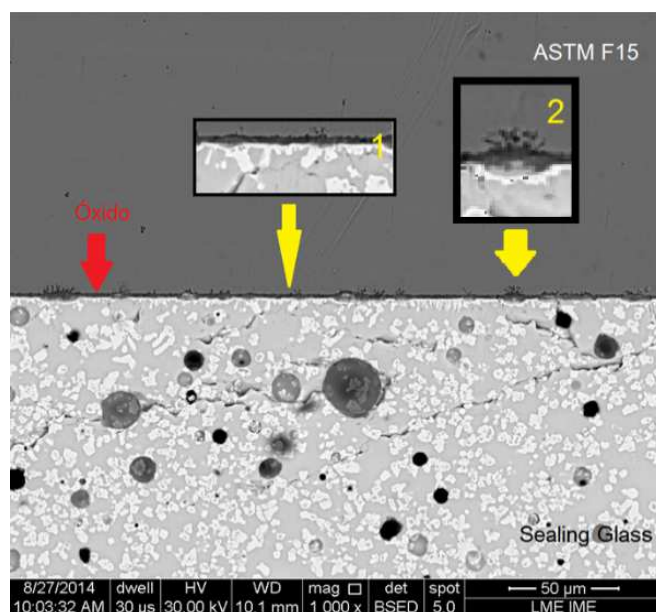


Figura 47 O subgrupo 3, aspecto uniforme da camada de óxido,(1) presença de segunda fase na interface, (2) formação de nódulos de óxido intergranular.

Subgrupo 4 - superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 40 minutos à 800°C

A **Figura 48** mostra a morfologia da superfície da amostra do subgrupo 4, a qual apresenta uma estrutura irregular similar a estrutura do subgrupo 3. Na seção transversal da camada de óxido, **Figura 49**, pode ser observada a uniformidade da camada de óxido assim como presença acentuada de óxido intergranular. A espessura média de camada de óxido neste grupo foi de 8,873 μm .

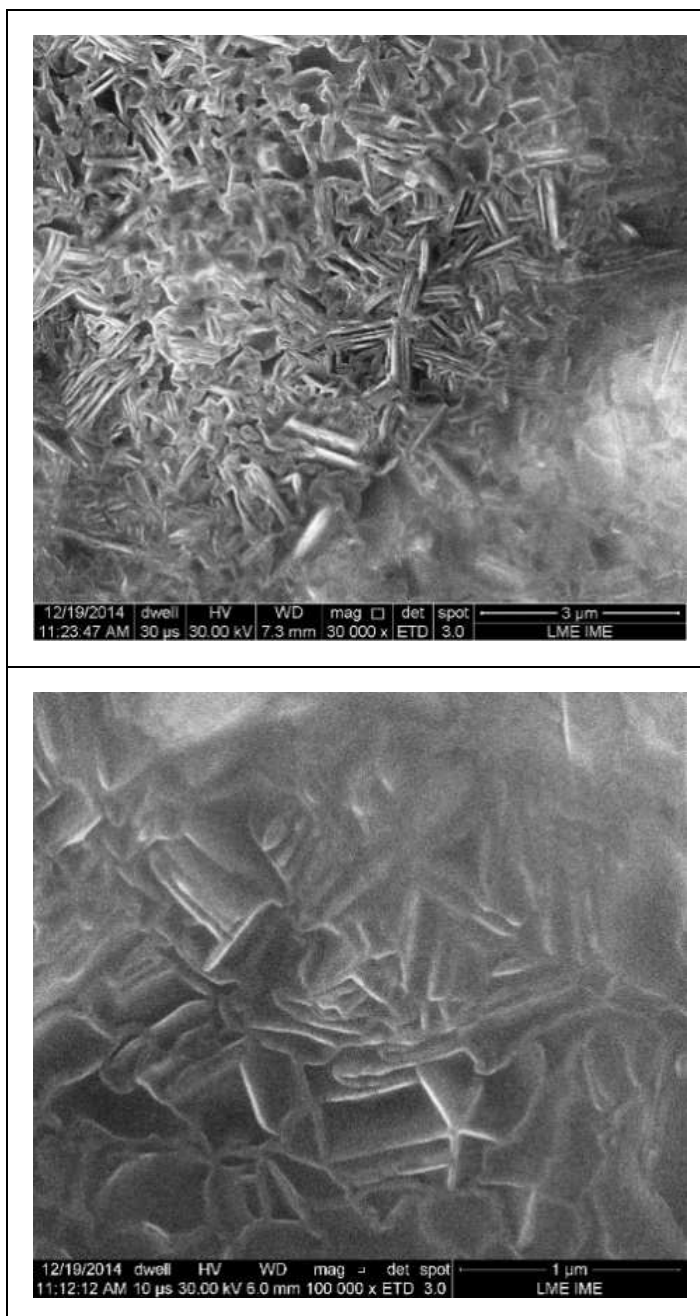


Figura 48 Imagens da superfície da amostra do subgrupo 4 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 40 minutos).

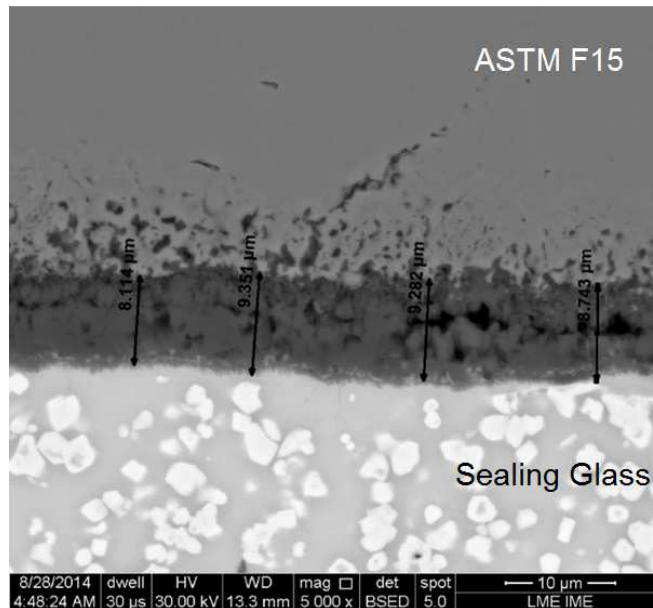


Figura 49 Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 4 (superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 40 minutos).

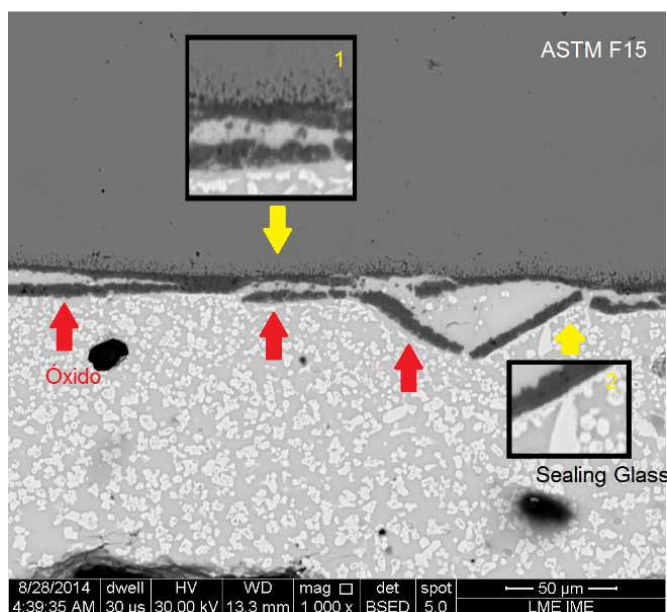


Figura 50 Subgrupo 4, Camada de óxido desprendida por toda a extensão da mesma, (1) formação de óxido intergranular por toda extensão (2) presença de segunda fase do sealing glass na interface.

Outro aspecto a ser referenciado na **Figura 50** é o desprendimento de camadas de óxido ao longo da superfície do metal. Percebe-se a presença de segunda fase de sealing glass nas camadas descoladas (2), assim como acentuada formação de óxido intergranular.

Caracterização da camada de óxido das superfícies tratadas com Polimento Químico – Grupo PQ

Subgrupo 1.a - superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 5 minutos à 800°C

A superfície da amostra do subgrupo 1.a, **Figura 51**, mostra aspecto uniforme, no entanto não é possível observar a camada de óxido pela técnica de microscopia, conforme ilustrado pela **Figura 52**. É possível verificar um afastamento entre sealing glass e o metal, conforme percebe-se na **Figura 53**, indicando a formação de uma junção fraca.

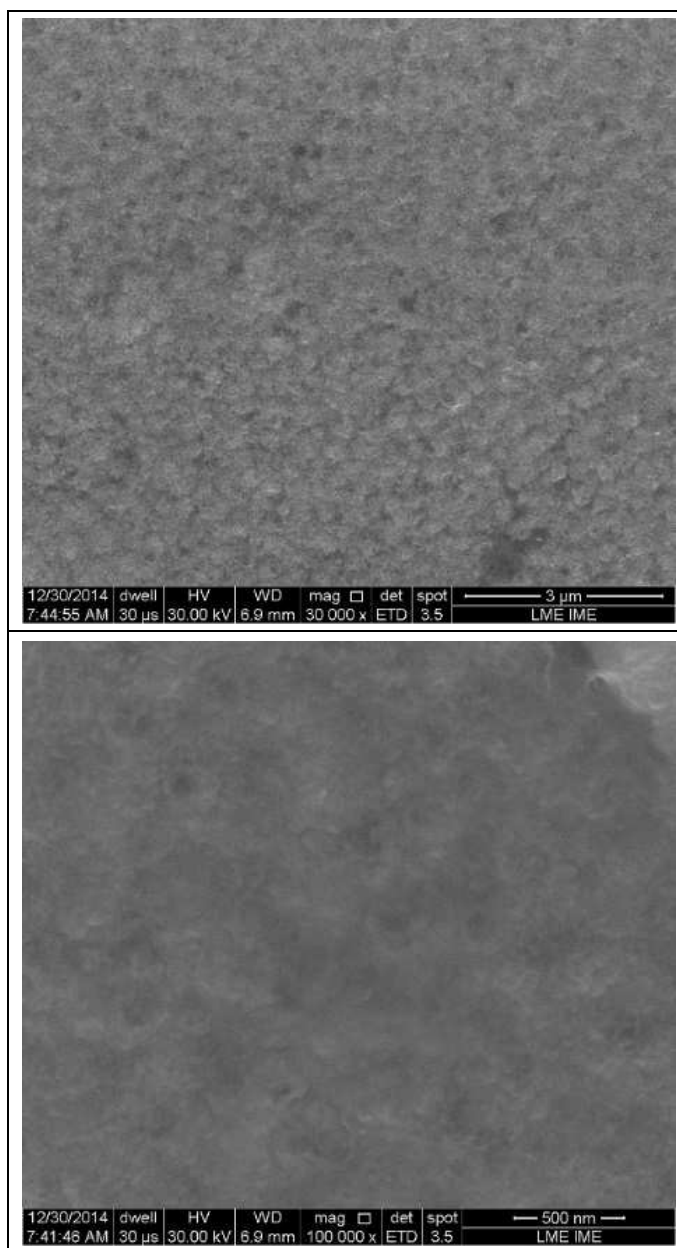


Figura 51 Imagens da superfície da amostra do subgrupo 1.a. (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 5 minutos)

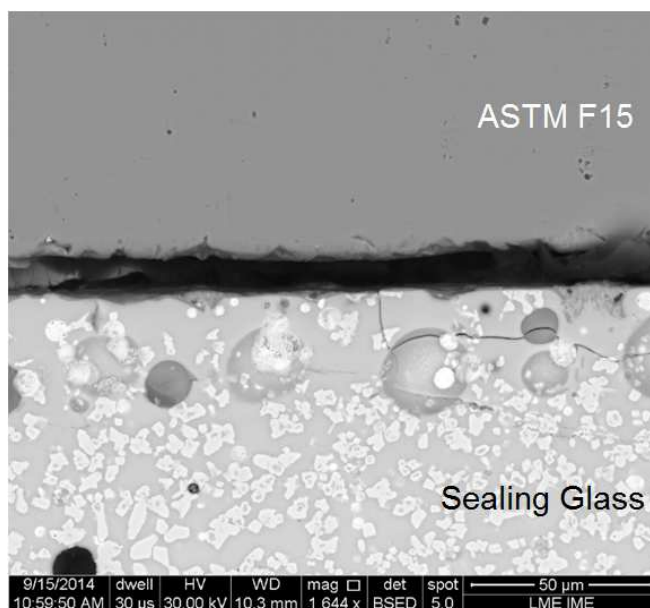


Figura 52 Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 1.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 5 minutos).

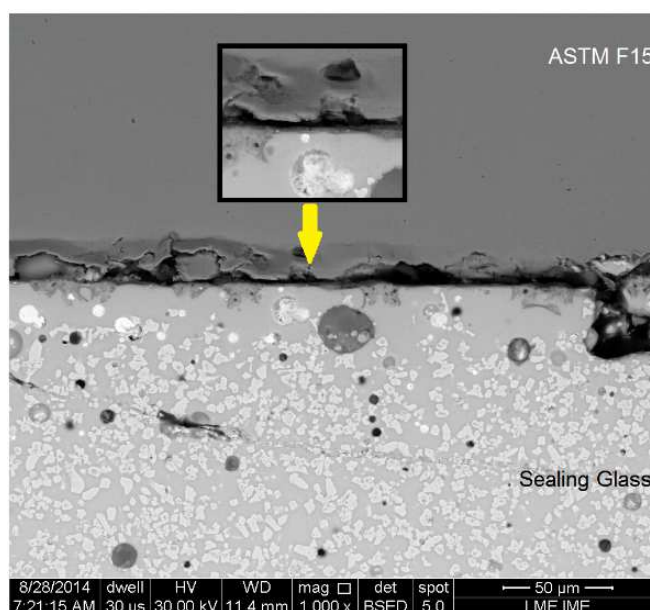


Figura 53 Subgrupo 1.a, presença não detectada de camada de óxido, descolamento entre sealing glass e ASTM F15.

Subgrupo 2.a - superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 10 minutos à 800°C

A **Figura 54** ilustra o aspecto uniforme da superfície da camada de óxido. A seção transversal da camada de óxido apresentou aspecto uniforme ao longo da área analisada, conforme **Figura 55**, com espessura média—de 0,840 μm . Observa-se a formação da segunda fase na interface sealing glass-óxido assim como trincamento por toda a extensão da junção, **Figura 56**.

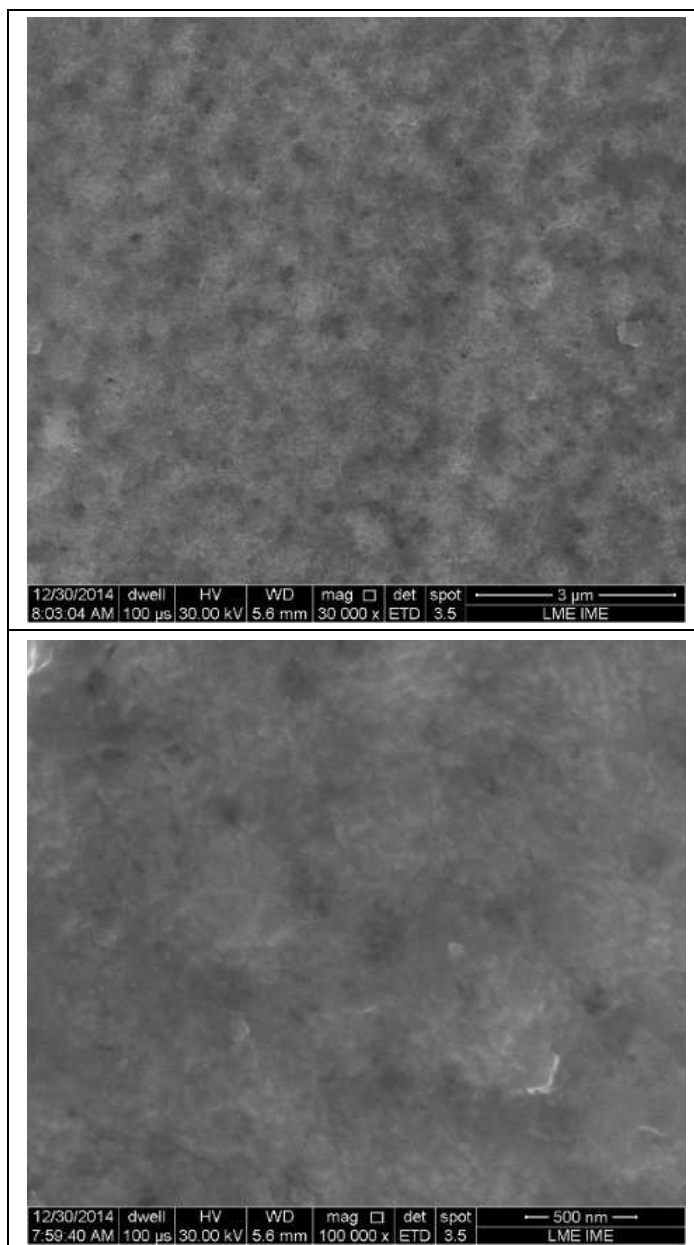


Figura 54 Imagens da superfície da amostra do subgrupo 2.a. (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 10 minutos).

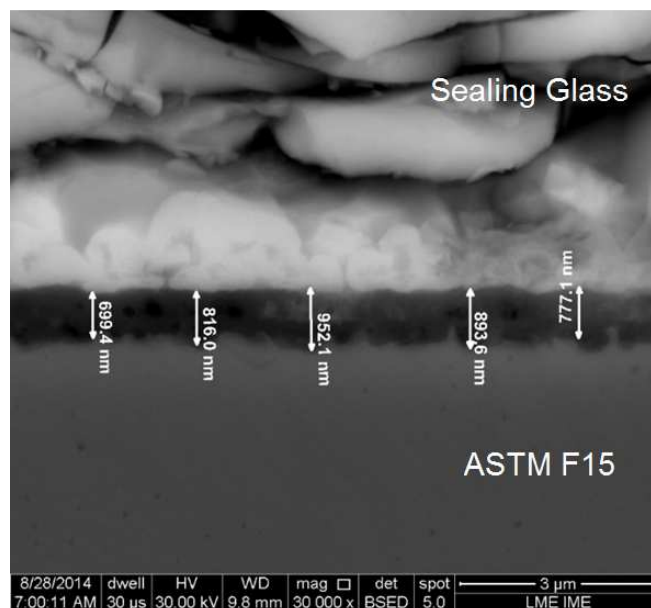


Figura 55 Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 2.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 10 minutos).

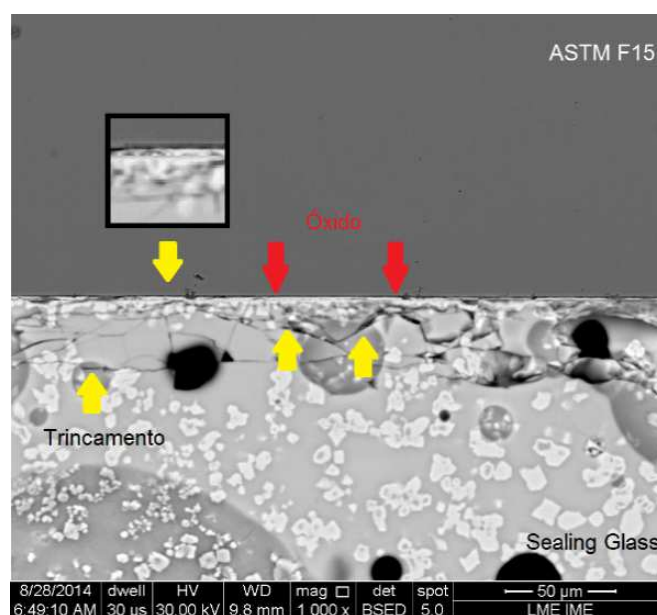


Figura 56 Subgrupo 2.a, camada de óxido uniforme, trincamento por toda a extensão do sealing glass e presença de segunda fase na interface óxido sealing-glass.

Subgrupo 3.a - superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 20 minutos à 800°C

A morfologia da superfície da amostra do subgrupo 3.a apresentou aspecto rugoso, conforme mostrado na **Figura 57**. A camada de óxido **Figura 58** apresentou um aspecto ondulado com variação de espessura, porém se manteve uniforme ao longo de toda a extensão da amostra, apresentando uma espessura média de 0,870 μm . Conforme a **Figura 59**, percebe-se a presença de trinca no sealing glass, próximo à camada de óxido.

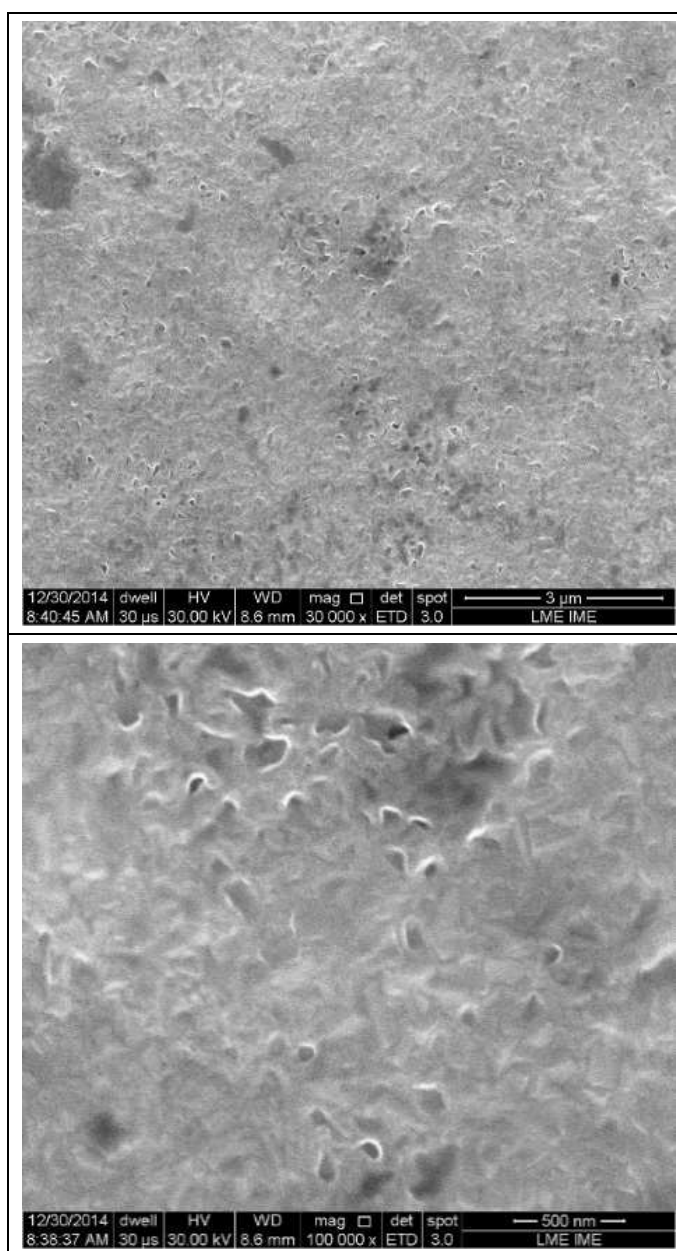


Figura 57 Imagens da superfície da amostra do subgrupo 3.a. (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 20 minutos).

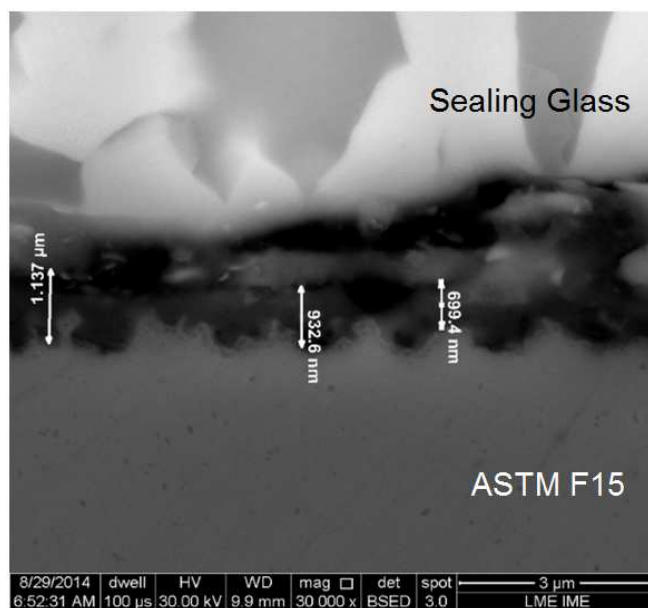


Figura 58 Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 3.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 20 minutos).

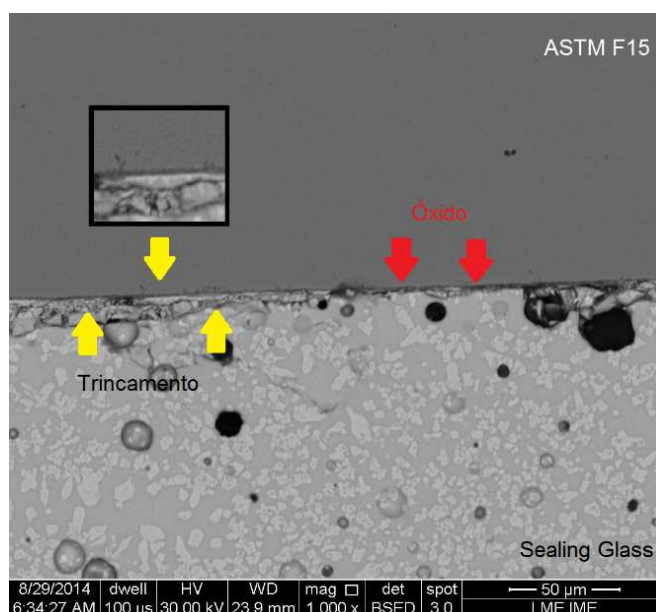


Figura 59 Subgrupo 3.a, camada de óxido uniforme, trincamento por toda a extensão da interface sealing glass-óxido e presença de segunda fase.

Subgrupo 4.a - superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 40 minutos à 800°C

A **Figura 60** mostra um aspecto rugoso da superfície oxidada da amostra pertencente ao subgrupo 4.a. A espessura média da camada de óxido foi de 3,516 μm (**Figura 61**). A **Figura 62** ilustra a camada de óxido a qual apresentou uniformidade ao longo da sua extensão, porém com presença mais acentuada de óxido intergranular.

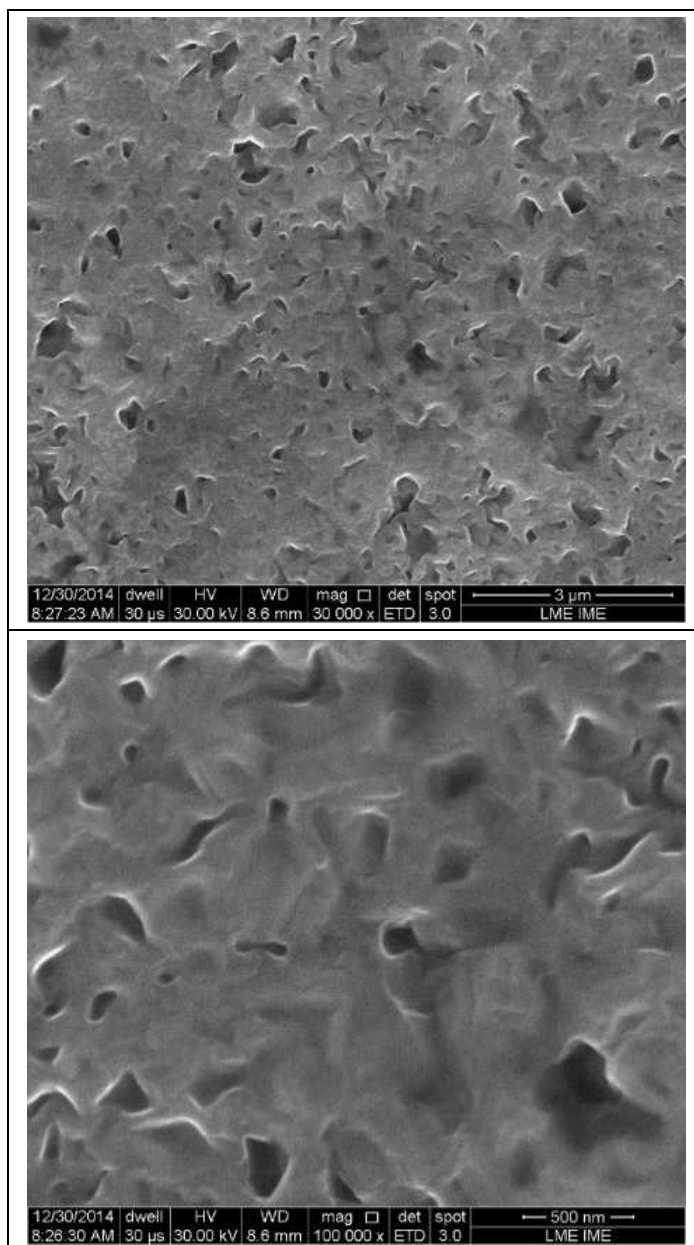


Figura 60 Imagens da superfície da amostra do subgrupo 4.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 40 minutos).

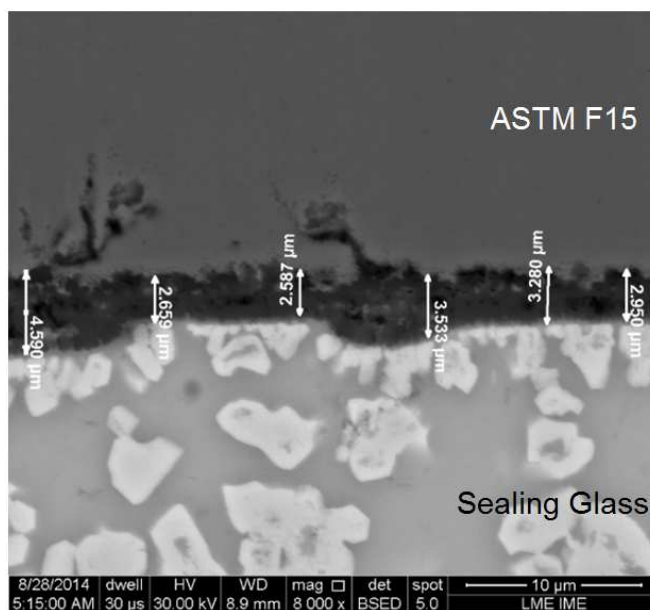


Figura 61 Medição da espessura de camada de óxido do subgrupo 4.a (superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 40 minutos).

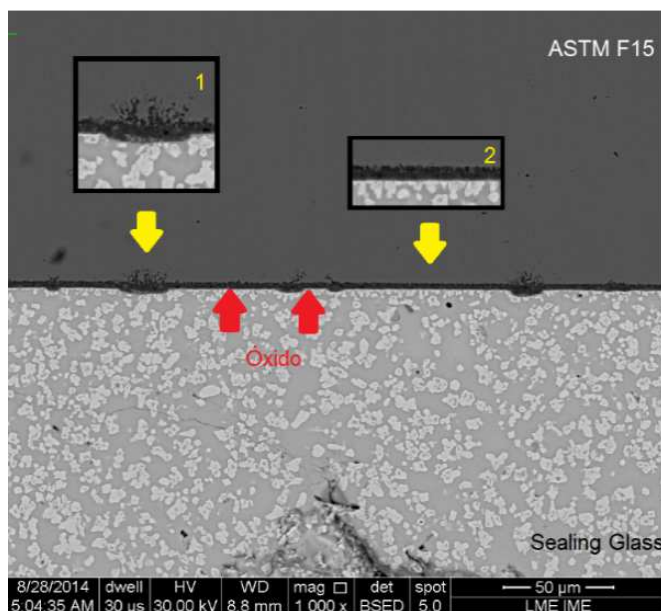


Figura 62 Subgrupo 3.a, camada de óxido uniforme, (1) formação de nódulos de óxido intergranular (2) presença de segunda fase na interface.

A **Tabela 18** e a **Figura 63** apresentam um resumo das espessuras médias de camada de óxido dos subgrupos 1, 2, 3, 4, 1.a, 2.a, 3.a e 4.a.

Tabela 18 Resumo das espessuras de camada de óxido

Grupo	Subgrupo	Espessura de camada de óxido (μm)
PM	1	0,703
	2	1,382
	3	2,333
	4	8,873
PQ	1.a	Não detectada
	2.a	0,840
	3.a	0,870
	4.a	3,516

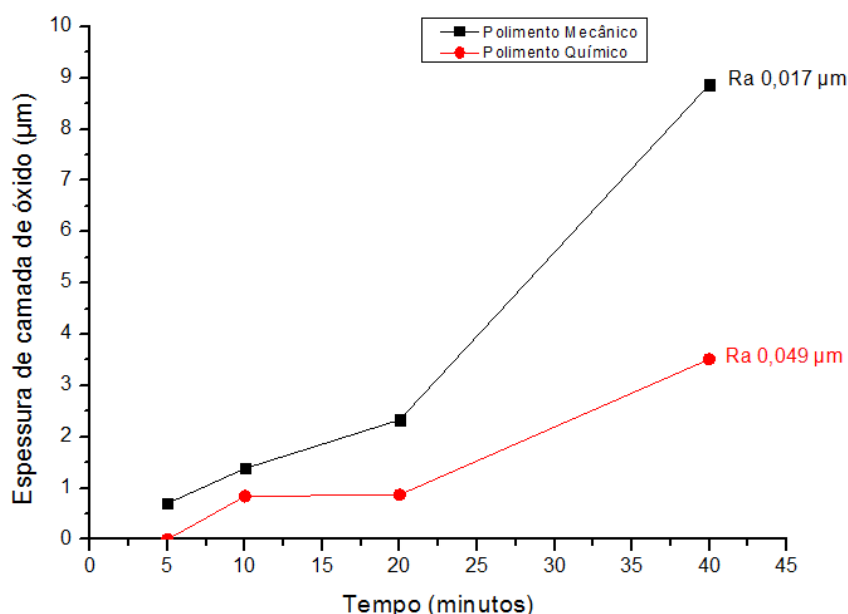


Figura 63 Gráfico representando as espessuras de camada de óxido para o polimento mecânico e químico

Pode ser observado que a espessura da camada de óxido aumenta com o tempo de exposição a temperatura de 800°C. O tipo de superfície parece ter influência sobre a formação da camada sendo o polimento mecânico a condição que fornece a camada de óxido mais espessa.

5.4.3. EDS

Foram realizadas análises por EDS na superfície das pastilhas oxidadas com o objetivo de identificar os elementos químicos na camada de óxido. Também foi realizado um mapeamento em linha na seção transversal de uma pastilha unida a uma gota de sealing glass, com o objetivo de verificar a variação da composição química na região da interface.

5.4.3.1.

EDS da superfície da pastilha e mapeamento químico em linha da junção metal-sealing glass – Grupo PM

As análises por EDS mostram a presença de Fe, Co e Ni nas amostras do subgrupo 1 e 2 – PM, enquanto que nas amostras dos subgrupos 3 e 4 é mais evidente somente a presença dos elementos Fe e Co na superfície oxidada (**Figura 64**). Este resultado indica que pode ter ocorrido difusão de elementos de liga para a camada de óxido.

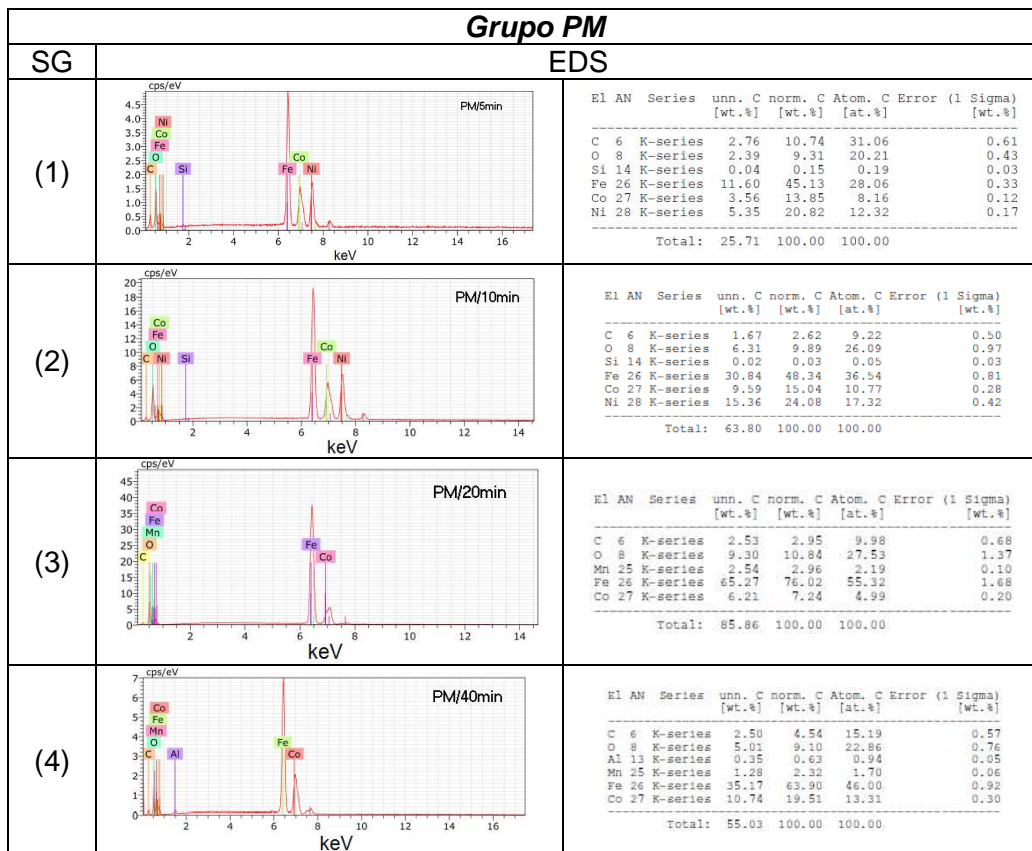
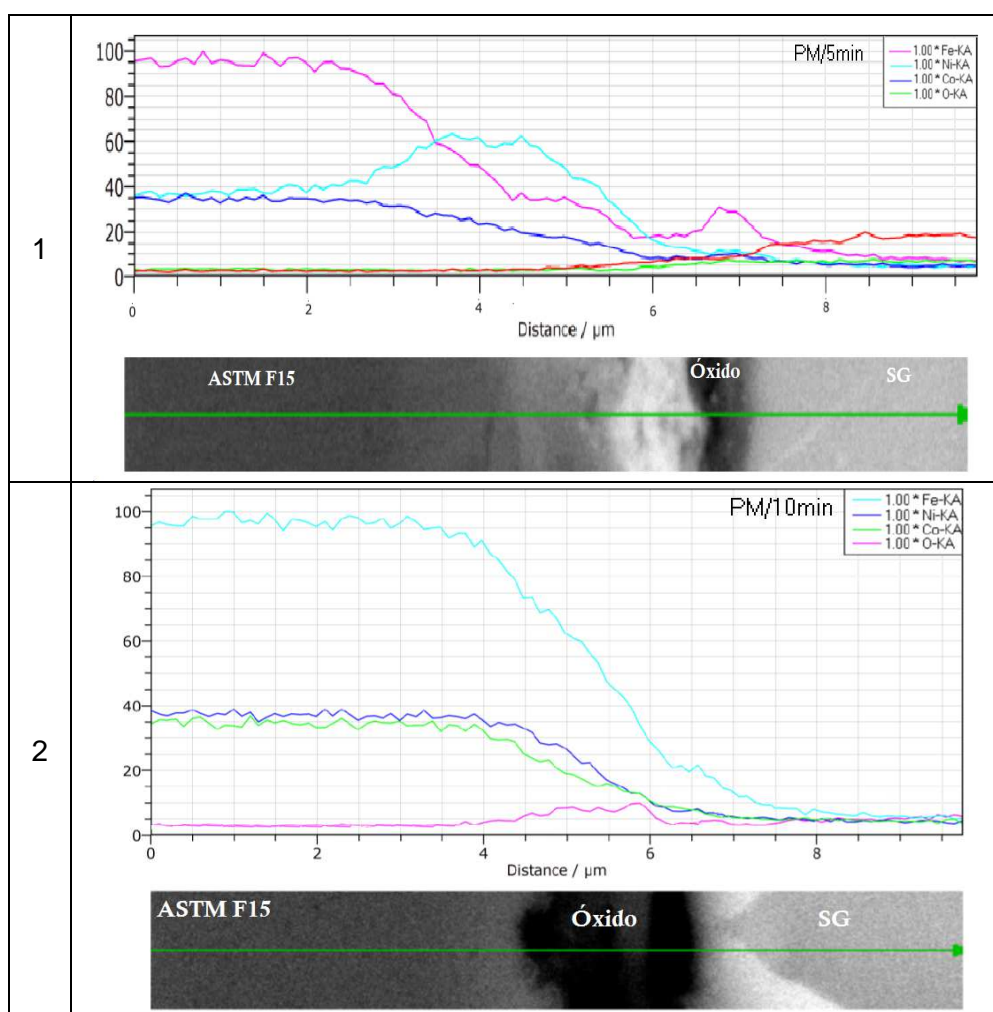


Figura 64 Resultado do EDS da superfície – Grupo PM

De modo a compreender o mecanismo de formação da junção metal – óxido foi realizado o mapeamento em linha na interface metal sealing glass. Nos subgrupos 1,2 e 3 – PM o perfil de concentração do elemento Fe mostrou um decaimento desde a liga metálica até a camada de óxido e se estendendo pelo sealing glass(SG). No entanto, no subgrupo 4 - PM ocorre decaimento na região da liga metálica, seguido de um aumento na região do óxido e um decaimento na região do sealing glass (**Figura 65**).

O elemento Ni apresentou um decaimento nos subgrupos 2 e 3 – PM na região da liga e se estendendo até a região do sealing glass, porém nos subgrupos 1 e 4 - PM ocorreu um aumento na concentração deste elemento próximo a interface metal-óxido e em seguida um decaimento entre o óxido e o sealing glass (Figura 65).

O elemento Co apresentou um decaimento em sua concentração desde região da liga metálica até o sealing glass nos subgrupos 1, 2, 3 e 4– PM. (Figura 65)



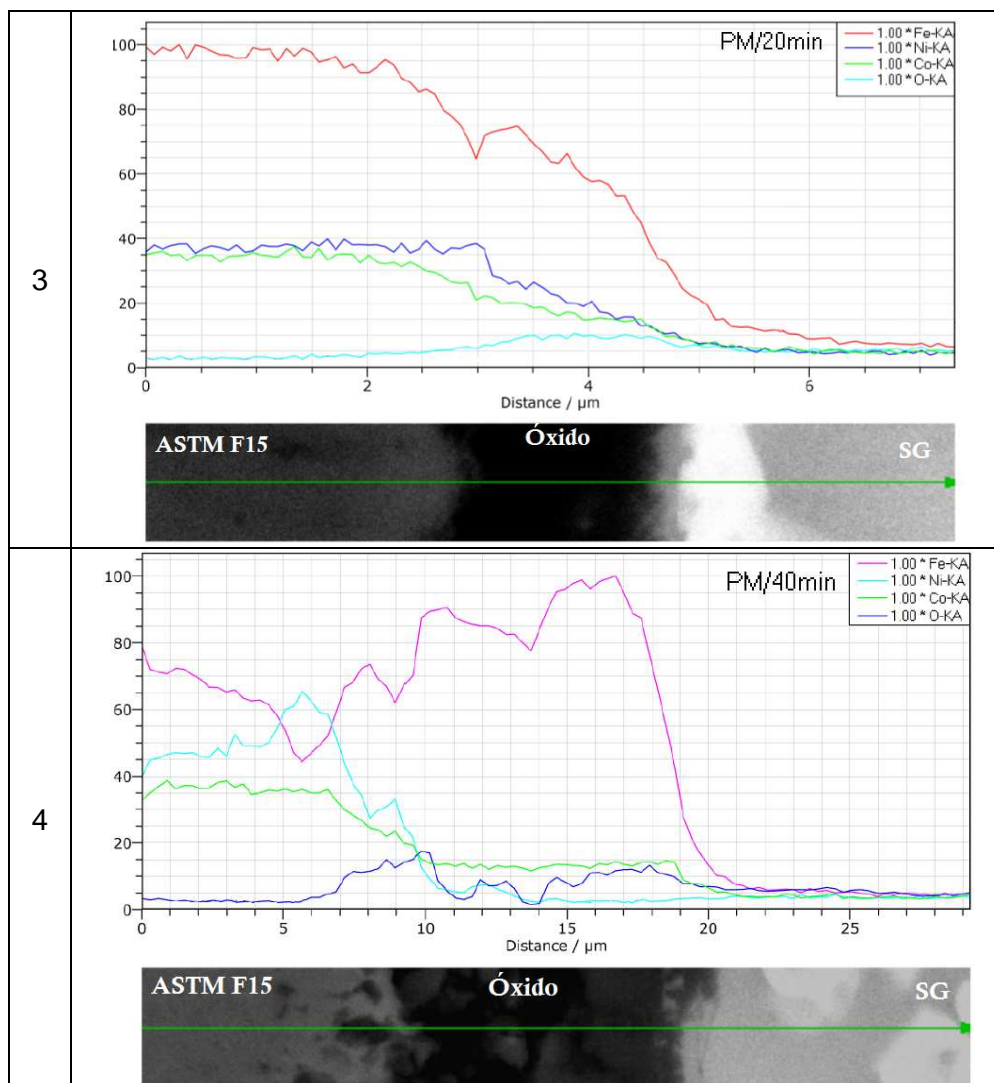


Figura 65 Resultado EDS em linha na seção transversal com polimento mecânico (interface metal - óxido – sealing glass).

5.4.3.2.

EDS da superfície da pastilha e mapeamento químico em linha da junção metal-sealing glass – Grupo PQ

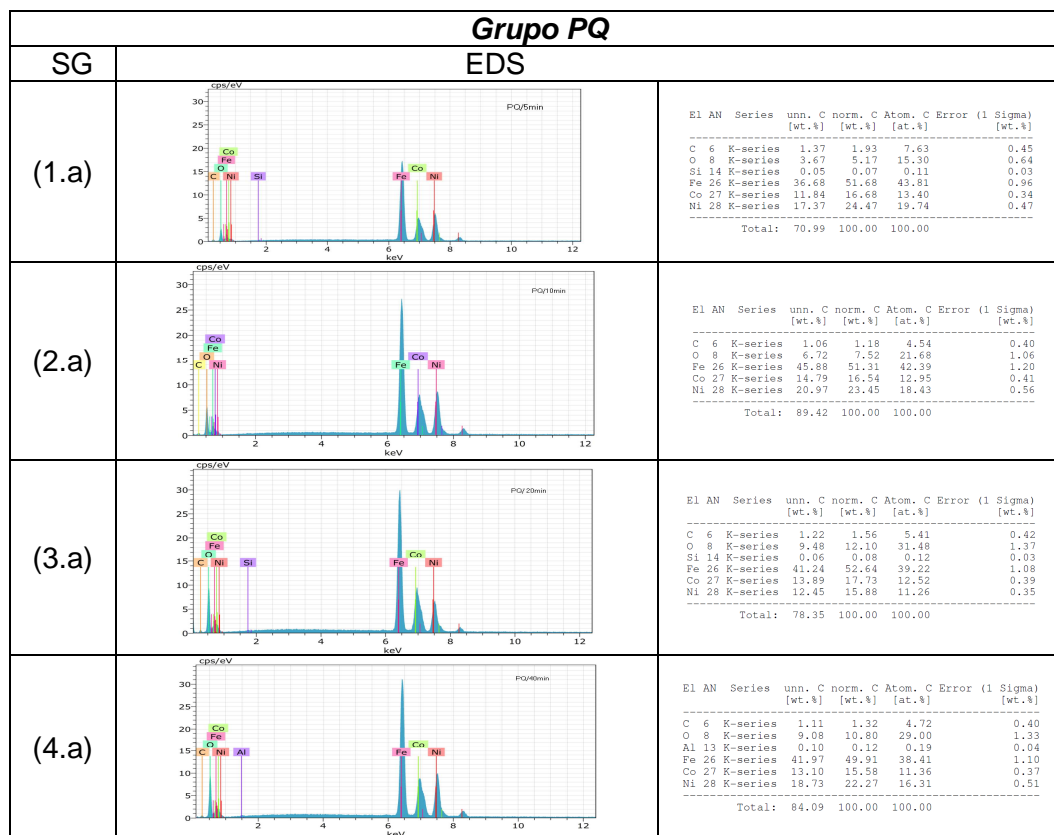
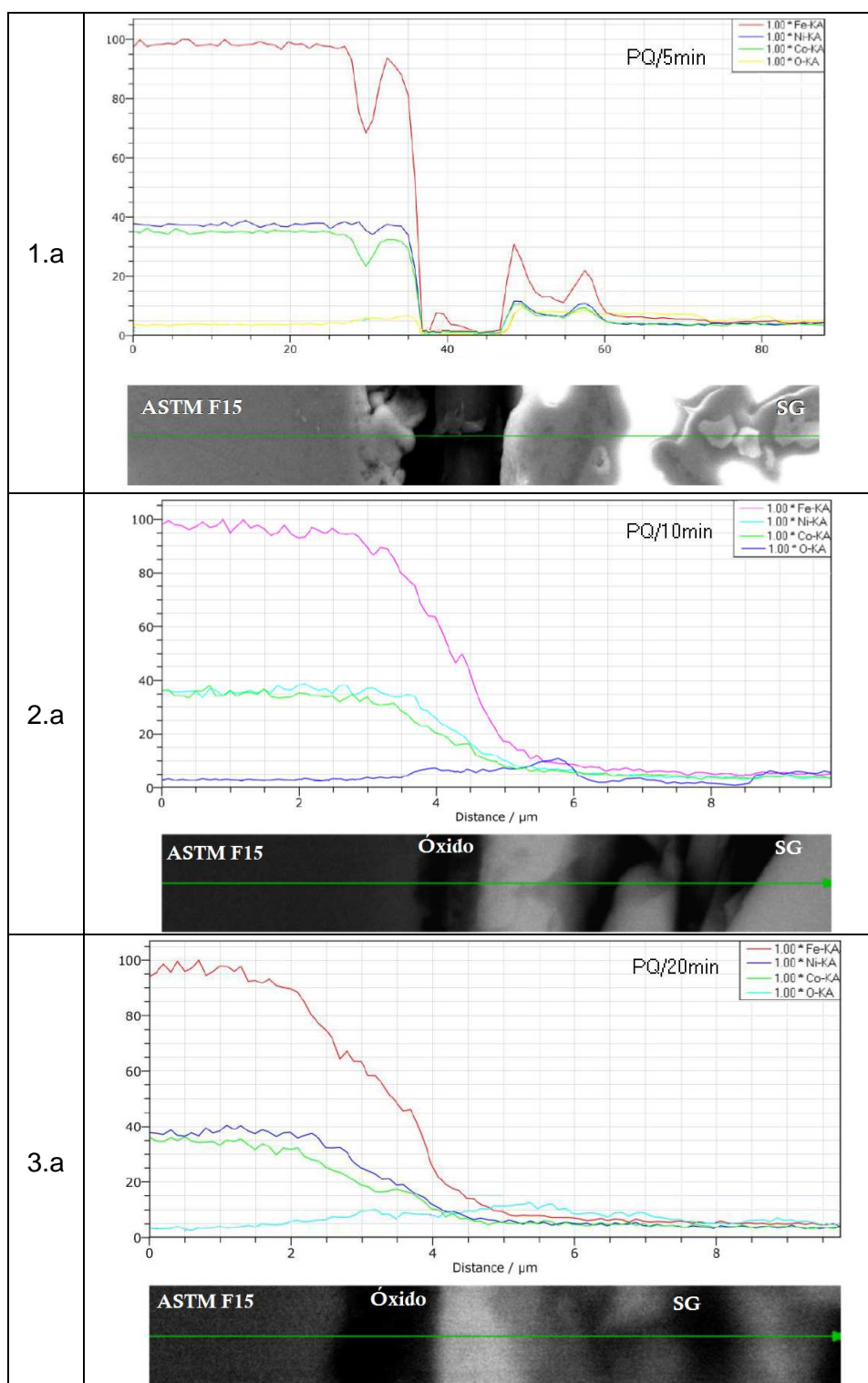


Figura 66 Resultado EDS superfície amostras com polimento químico.

Percebe-se a presença de Fe, Co e Ni nas amostras do subgrupo 1.a, 2.a, 3.a e 4.a - PQ, indicando que ocorreu maior detecção de elementos de liga na camada de óxido em relação ao Grupo PM (**Figura 66**).



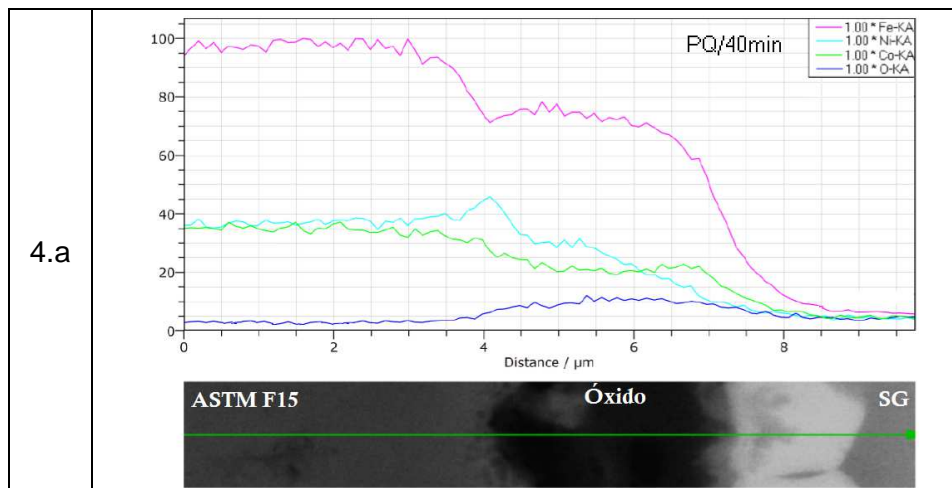


Figura 67 Resultado EDS transversal amostras com polimento químico. (interface metal - óxido – sealing glass).

O mapeamento em linha na interface metal-óxido evidenciou um decaimento abrupto dos elementos Fe, Ni e Co no subgrupo 1.a-PQ na região da liga metálica devido ao desprendimento do sealing glass da camada de óxido (**Figura 67**). O elemento Fe apresentou um decaimento nos subgrupos 2.a e 3.a – PQ na região da liga metálica se estendendo até a região do sealing glass, porém no subgrupo 4.a ocorre um decaimento na região da liga, em seguida uma região de concentração mais estável (óxido) e posteriormente ocorre um decaimento maior próximo a região do sealing glass (**Figura 67**). O elemento Ni apresentou um decaimento no subgrupo 2.a que inicia na região metálica e se estende até a região do sealing glass. Porém nos subgrupos 3.a e 4.a apresentou um aumento da concentração deste elemento na região metálica próximo a interface metal óxido e em seguida um decaimento que se estende desde a região do óxido até o sealing glass. O elemento Co apresentou um decaimento nos subgrupos 2.a, 3.a e 4.a entre a região metálica e se estendendo até a o sealing glass (**Figura 67**). O elemento O apresentou um aumento na concentração na camada de óxido nos grupos 1.a, 2.a, 3.a e 4.a.

Percebe-se que, em ambos os Grupos PM e PQ, a difusão de elementos da Liga ASTM F15, através da camada de óxido, ocorreu no sealing glass, indicando a formação de mecanismo de travamento químico entre estes materiais.

5.4.4. Mapeamento

De modo a compreender o mecanismo de formação da camada de óxido as juntas metal-sealing glass foram submetidas a um mapeamento de área para identificar os elementos químicos e verificar a distribuição dos principais elementos presentes.

Nesta análise foram mapeados os elementos ferro, níquel e cobalto para a liga ASTM F15 e os elementos chumbo, titânio, zinco, oxigênio e silício para o sealing glass.

5.4.4.1. Mapeamento de área da junção metal-sealing glass – Grupo PM

Subgrupo 1 - superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 5 minutos à 800°C

No subgrupo 1, **Figura 68**, o mapeamento revelou uma distribuição uniforme de ferro na liga ASTM F15, porém com uma fina concentração deste elemento na interface próximo a camada de óxido. O níquel também apresentou distribuição semelhante ao ferro com maior concentração de níquel na interface. O cobalto apresentou distribuição uniforme em toda a área analisada. O sealing glass apresentou uniformidade na distribuição dos elementos chumbo, zinco, oxigênio e silício. Porém maior concentração de titânio nas partículas distribuídas pelo sealing glass.

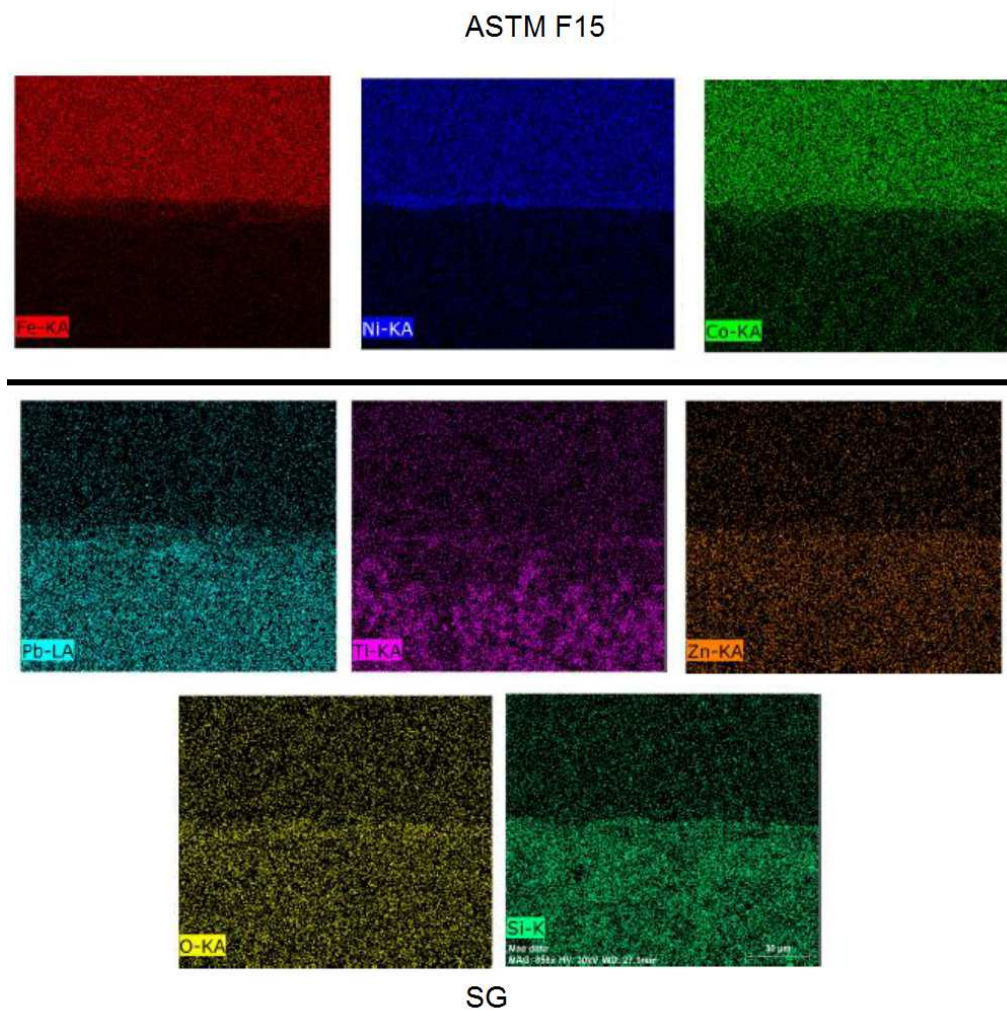


Figura 68 Mapeamento da junta selada subgrupo 1. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 5 minutos)

Subgrupo 2 - superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 10 minutos à 800°C

No subgrupo 2, **Figura 69**, os elementos Fe, Ni e Co estão igualmente distribuídos na área mapeada da liga ASTM F-15. Os elementos Pb, Zn, O e Si também estão distribuídos homogeneamente, porém, com relação ao elemento Ti ocorre concentração deste elemento nas partículas do sealing glass. Podemos

observar que as partículas estão distribuídas em toda a área analisada e principalmente na interface entre o sealing glass e o óxido.

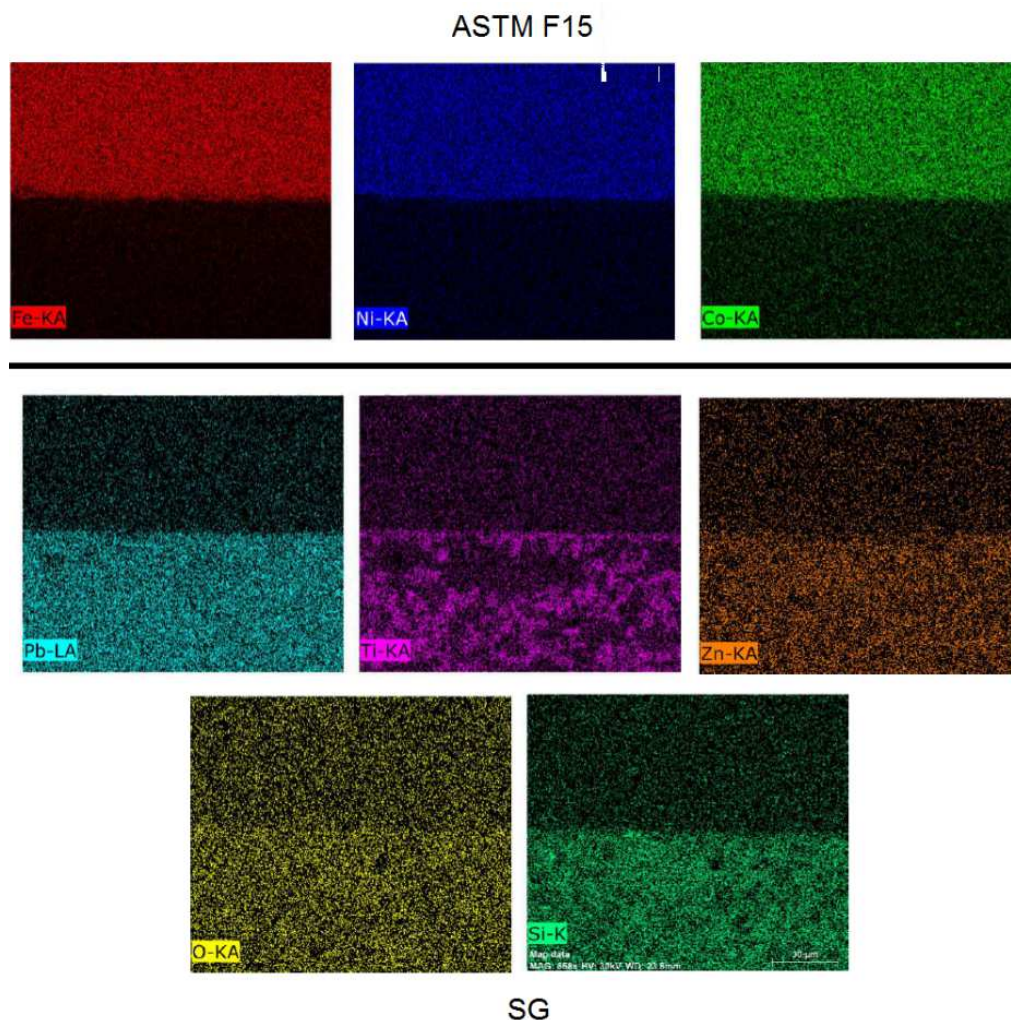


Figura 69 Mapeamento da junta selada subgrupo 2. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 10 minutos)

Subgrupo 3 - superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 20 minutos à 800°C

No subgrupo 3, **Figura 70**, os elementos de liga Fe, Ni e Co estão uniformemente distribuídos ao longo da área metálica. No sealing glass essa situação se repete com os elementos Pb, Zn, O e Si, e fica evidenciado a concentração de Ti nas partículas que compõem o sealing glass. Nesta amostra verifica-se a formação de partículas na interface óxido-sealing glass.

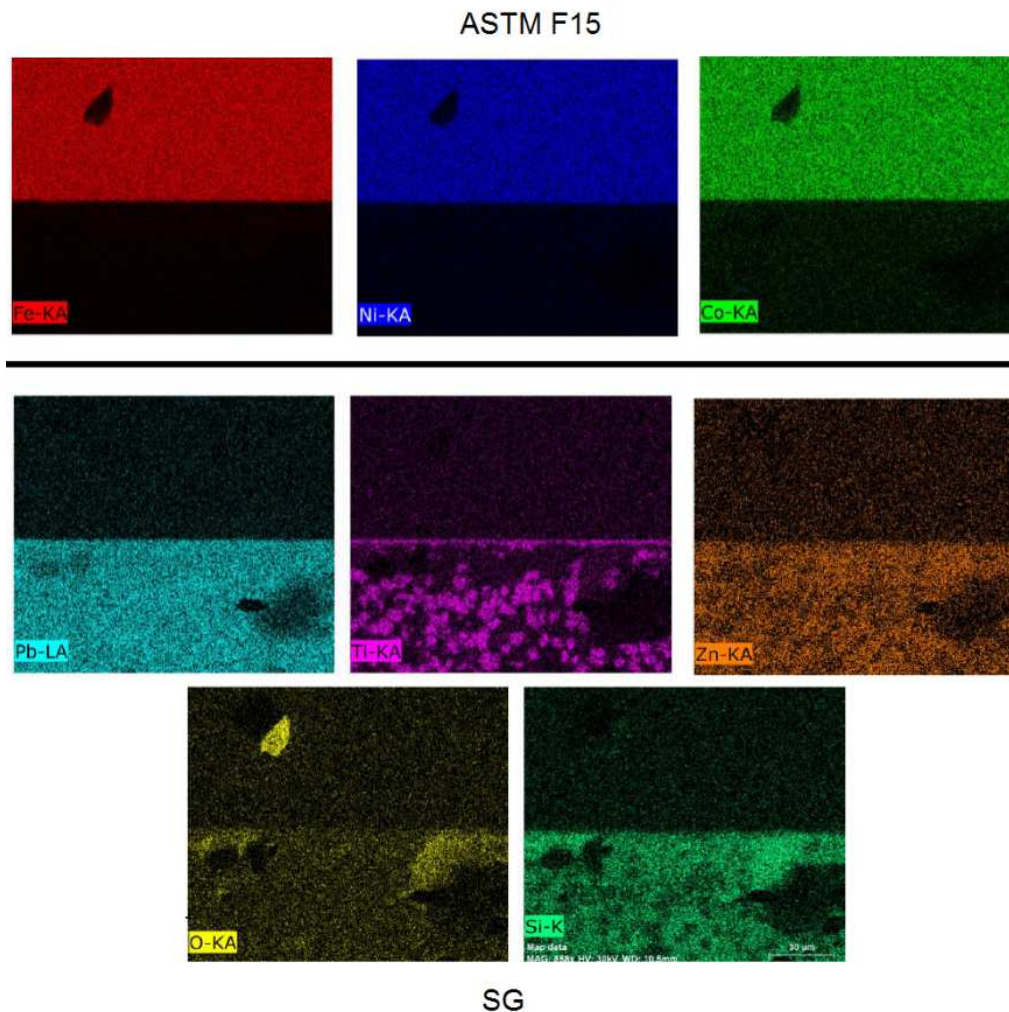


Figura 70 Mapeamento da junta selada subgrupo 3. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 20 minutos)

Subgrupo 4 - superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 40 minutos à 800°C

No subgrupo 4, **Figura 71**, na região metálica percebe-se uma diminuição na concentração do elemento Fe próximo a camada de óxido. Nesta última, verifica-se maior concentração deste elemento. Em contrapartida ocorre um aumento de concentração de Ni e Co próximo a interface metal-óxido. O sealing glass apresentou uniformidade de distribuição de dos elementos Pb, Zn e Si e O, porém o elemento Ti concentra-se nas partículas do sealing glass. Verifica-se a formação de partículas em contato com a camada de óxido desprendida. A camada de óxido desprendida apresenta maior concentração do elemento O.

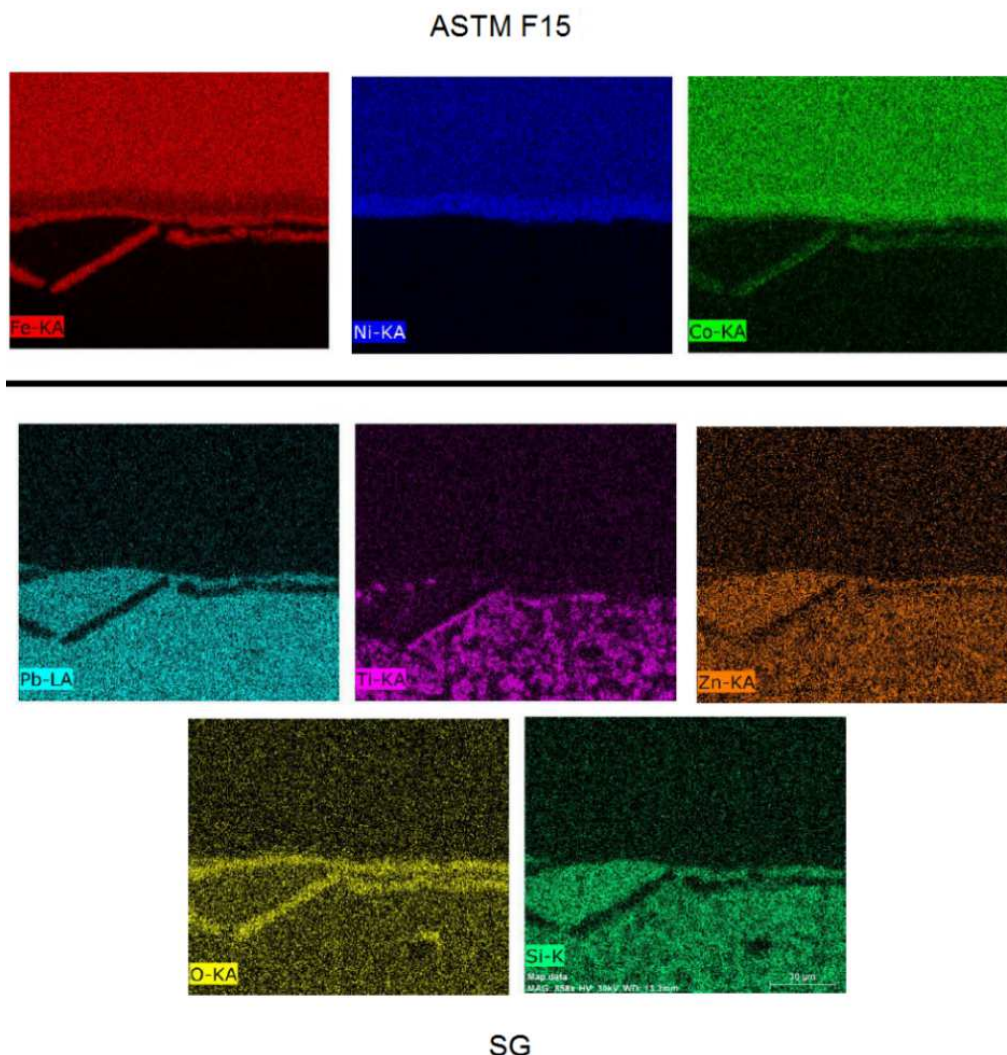


Figura 71 Mapeamento da junta selada subgrupo 4. (Superfície polida mecanicamente e tratamento térmico de 40 minutos)

5.4.4.2.

Mapeamento de área da junção metal-sealing glass – Grupo PQ

Subgrupo 1.a - superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 5 minutos à 800°C

No subgrupo 1.a os elementos de liga Fe, Ni e Co estão uniformemente distribuídos ao longo da área metálica, no entanto é possível verificar uma fina camada destes três elementos na região do sealing glass. No sealing glass os elementos Pb, Zn, O e Si apresentam distribuição uniforme por toda a sua extensão, e fica evidenciado a concentração de Ti nas partículas que compõem o sealing glass conforme ilustrado na **Figura 72**.

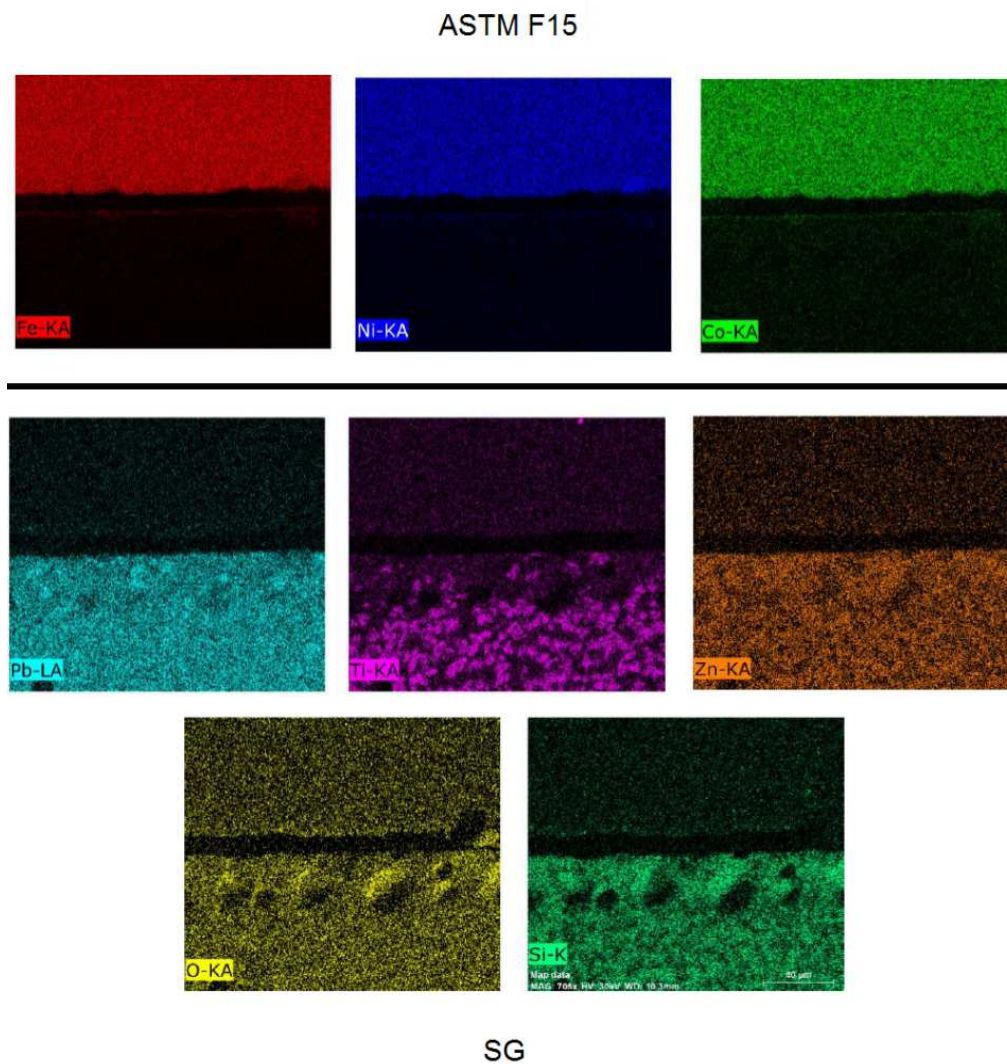


Figura 72 Mapeamento da junta selada subgrupo 1.a. (Superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 5 minutos)

Subgrupo 2.a - superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 10 minutos à 800°C

No subgrupo 2.a ocorre uma distribuição uniforme dos elementos Fe, Ni e Co na superfície metálica analisada. O mesmo pode ser observado no sealing glass com respeito aos elementos Pb, Zn e Si. Pode-se observar na interface oxidada, uma fina camada com concentração de oxigênio. O Ti está concentrado nas partículas do sealing glass, e estas estão dispersas pela região mapeada. Percebe-se também que as partículas se formaram na interface do óxido conforme ilustrado na **Figura 73**.

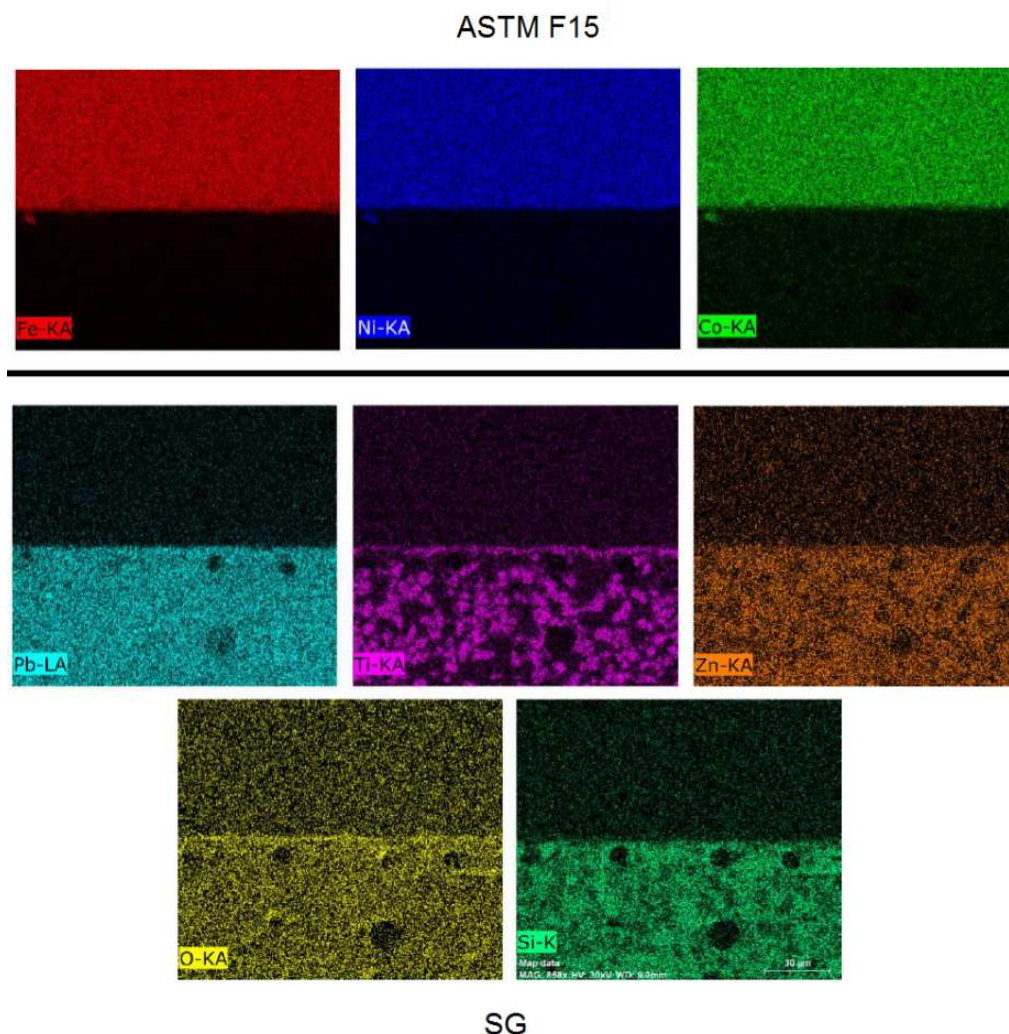


Figura 73 Mapeamento da junta selada subgrupo 2.a. (Superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 10 minutos)

Subgrupo 3.a - superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 20 minutos à 800°C

No subgrupo 3.a, **Figura 74**, percebe-se a distribuição uniforme dos elementos Fe, Ni e Co, porém com diminuição de concentração dos elementos Fe e Co na interface metal-óxido. No sealing glass verifica-se uniformidade na distribuição dos elementos Pb, Si, O e Zn, ao longo da superfície analisada, porém o oxigênio apresenta maior concentração na região oxidada. O Ti se apresenta concentrado nas partículas e estas formaram preferencialmente junto a interface óxido-sealing glass.

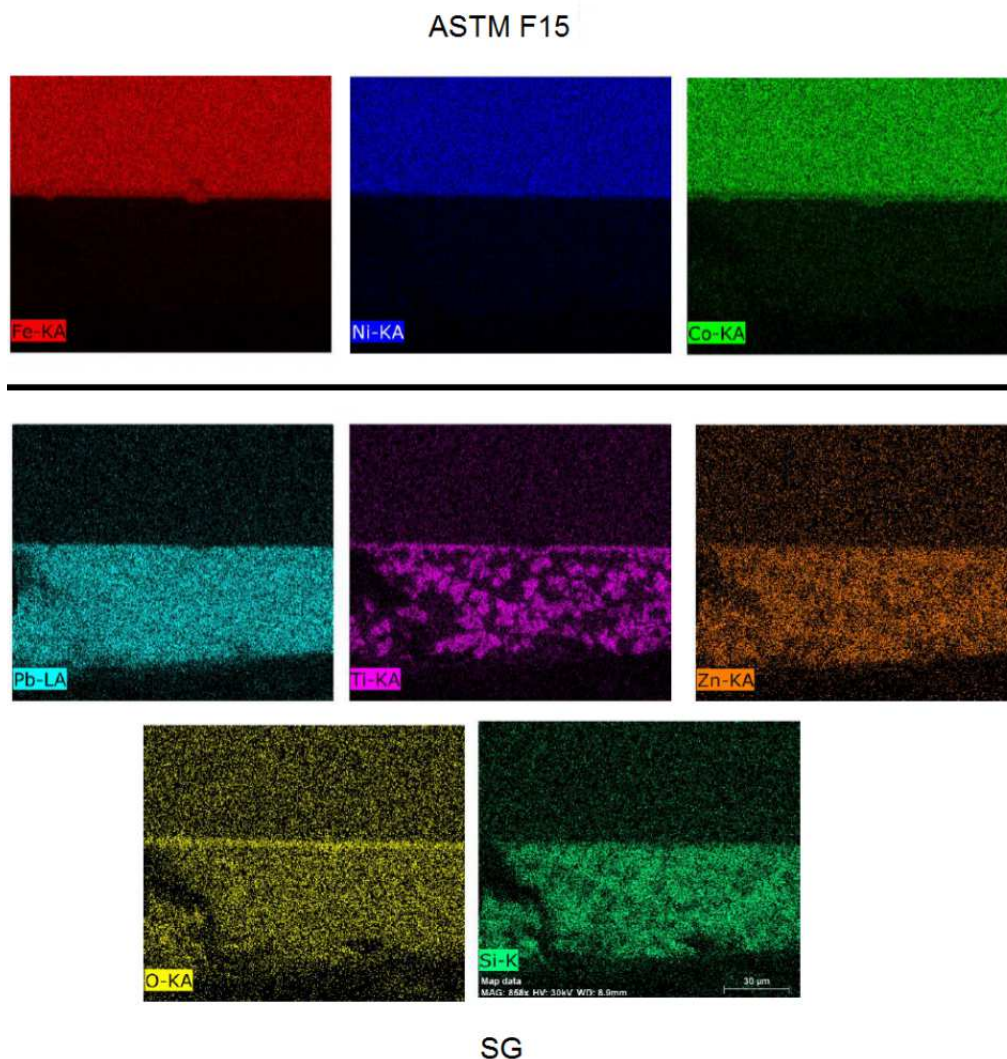
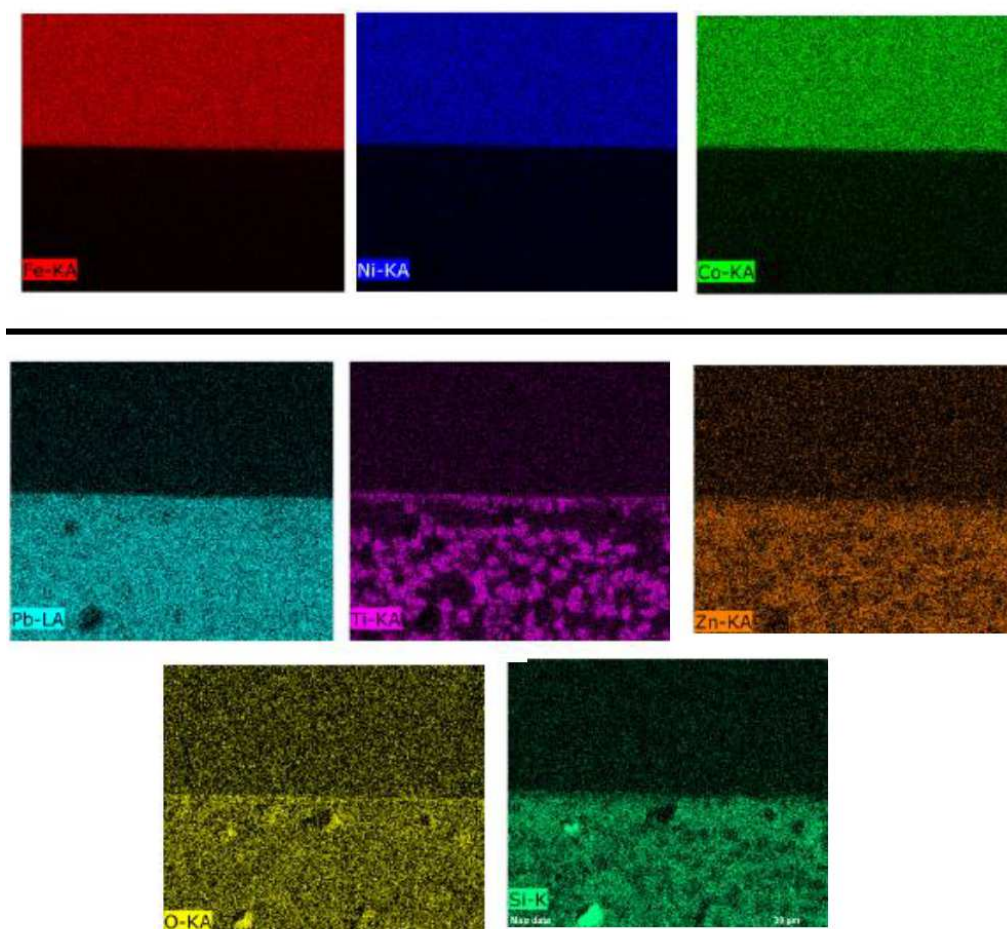


Figura 74 Mapeamento da junta selada subgrupo 3.a. (Superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 20 minutos)

Subgrupo 4.a - superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 40 minutos à 800°C

No subgrupo 4.a, **Figura 75**, percebe-se a distribuição uniforme dos elementos Fe, Ni e Co. No sealing glass verifica-se uniformidade na distribuição dos elementos Pb, Si, e Zn, ao longo da superfície analisada. O elemento oxigênio apresenta maior concentração na região oxidada. O Ti se apresenta concentrado nas partículas e assim como no subgrupo 3.a, formou preferencialmente junto à interface de óxido-sealing glass.

ASTM F15



SG

Figura 75 Mapeamento da junta selada subgrupo 4.a. (Superfície polida quimicamente e tratamento térmico de 40 minutos)

5.5. Resultado do DRX

O objetivo desta análise foi identificar os produtos de oxidação que compõem a camada oxidada das pastilhas da superfície metálica, uma vez que a composição química da camada de óxido tem importância fundamental na qualidade estrutural da junção a ser formada entre metal e sealing glass.

5.5.1. DRX das pastilhas oxidadas – Grupo PM

Na **Figura 76** são apresentados difratogramas das amostras dos subgrupos 1, 2, 3 e 4, analisadas pelo método de incidência rasante. Estes

difratogramas apresentaram como principais fases a Hematita (Fe_2O_3) e a Magnetita(Fe_3O_4).

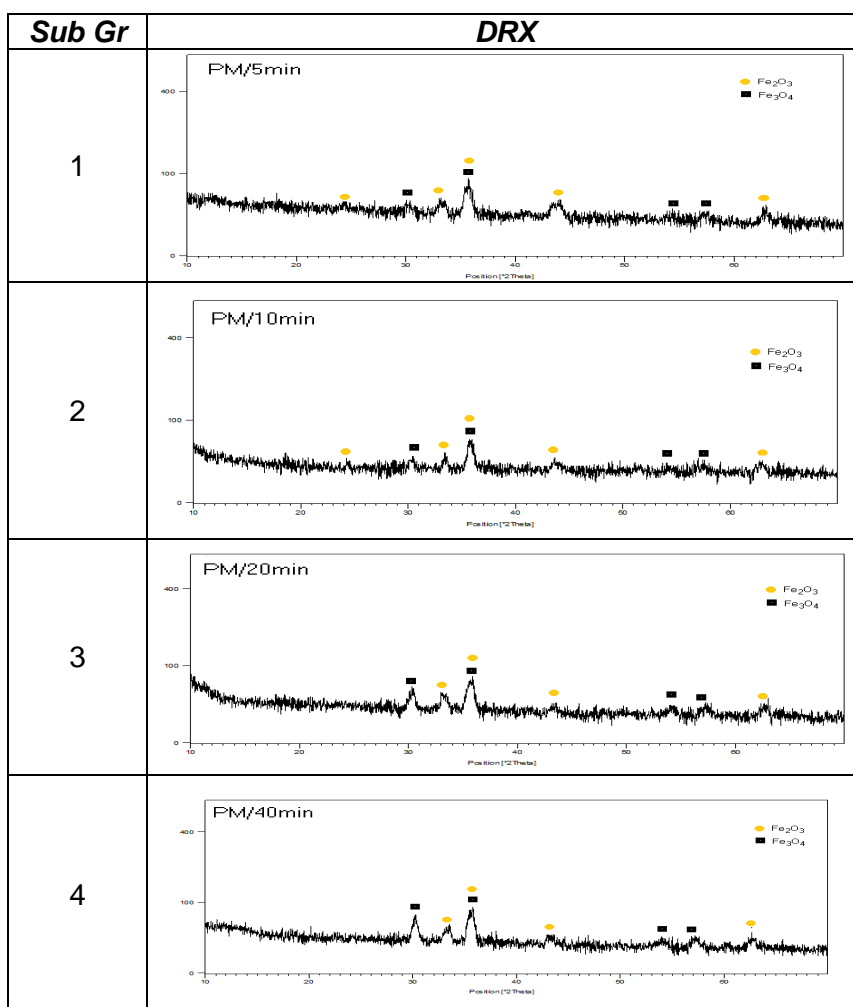


Figura 76 Difratoograma dos subgrupos 1, 2, 3 e 4

5.5.2. DRX das pastilhas oxidadas – Grupo PQ

Na **Figura 77** são apresentados os difratogramas dos subgrupos 1.a, 2.a, 3.a e 4.a, analisadas pelo método de incidência rasante. Estes difratogramas mostram que as fases formadas foram a Hematita(Fe_2O_3), Magnetita(Fe_3O_4) e a Taenita (FeNi).

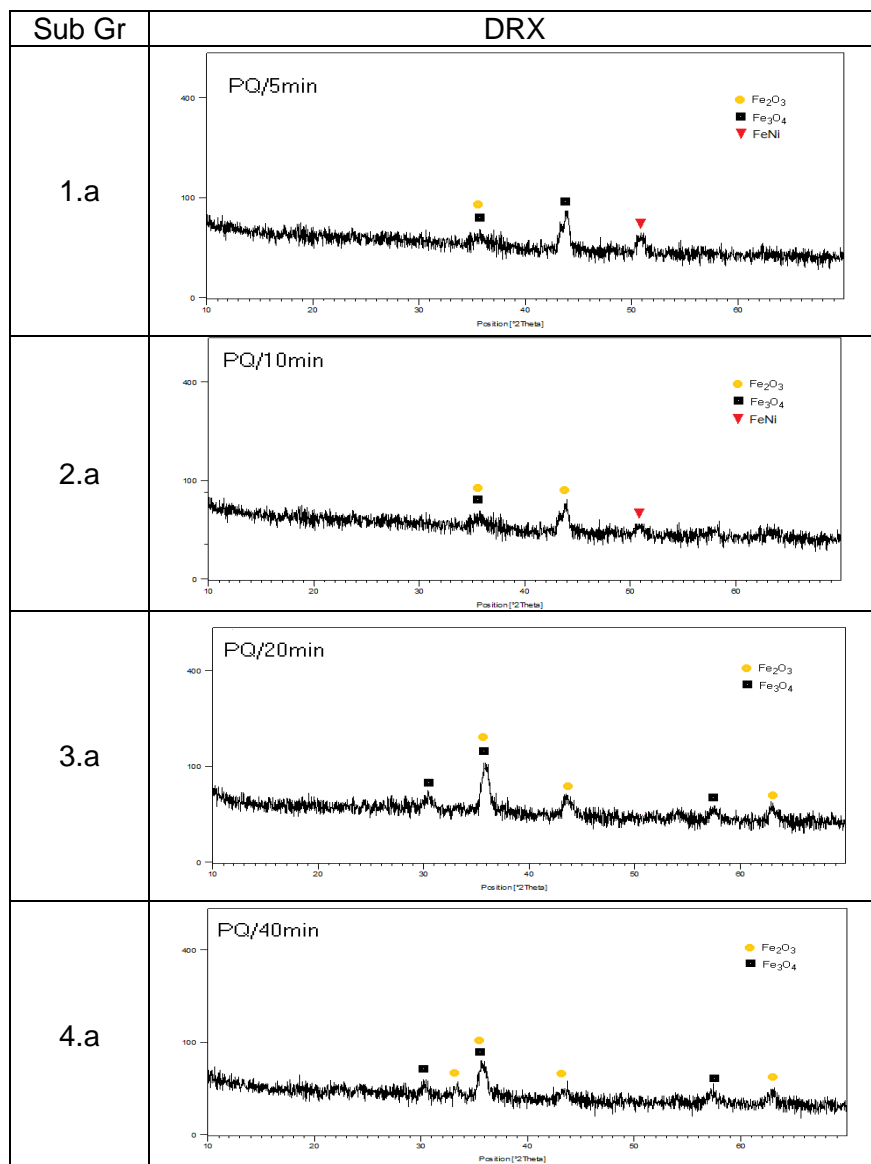


Figura 77 Difratoograma dos subgrupos 1.a, 2.a, 3.a e 4.a

5.6. Resultado do XPS

O objetivo desta análise foi identificar qual óxido se formou na superfície em contato com o ar.

5.6.1. XPS do Grupo PM

As **Figura 78** à **Figura 81**, ilustram o espectro da superfície obtidos pelas técnicas de XPS para os subgrupos 1, 2, 3 e 4. Pode ser observado que todas as superfícies apresentam o mesmo padrão de oxidação para todas as condições estudadas.

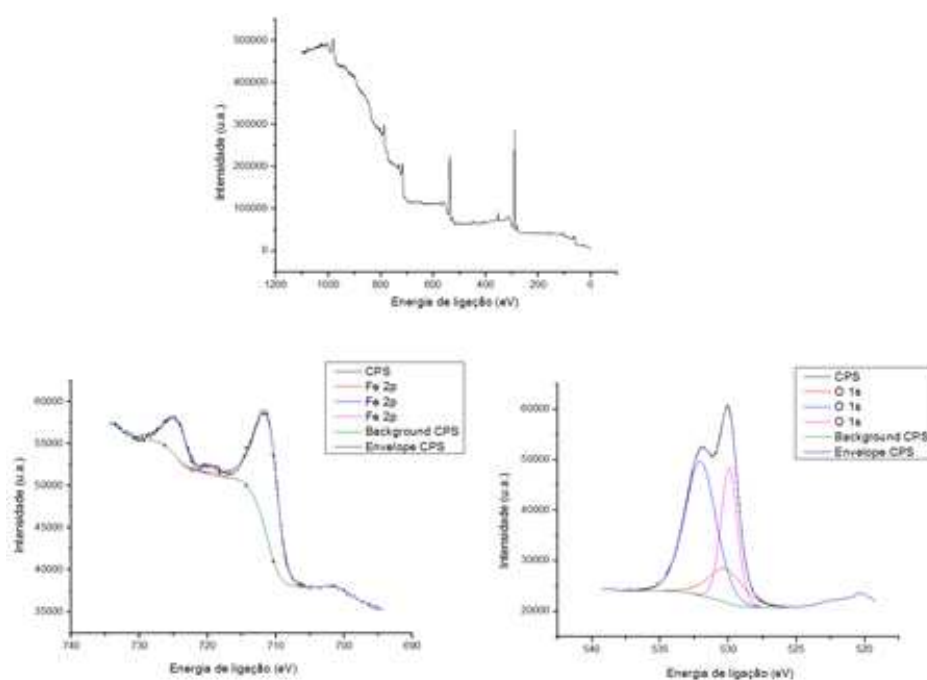


Figura 78 Resultado XPS subgrupo 1

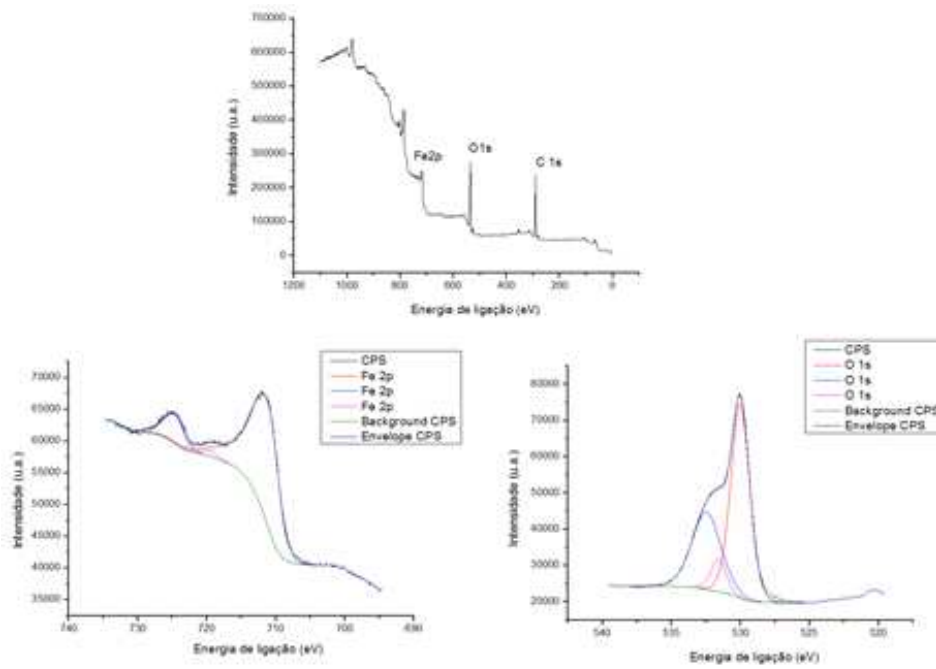


Figura 79 Resultado XPS subgrupo 2

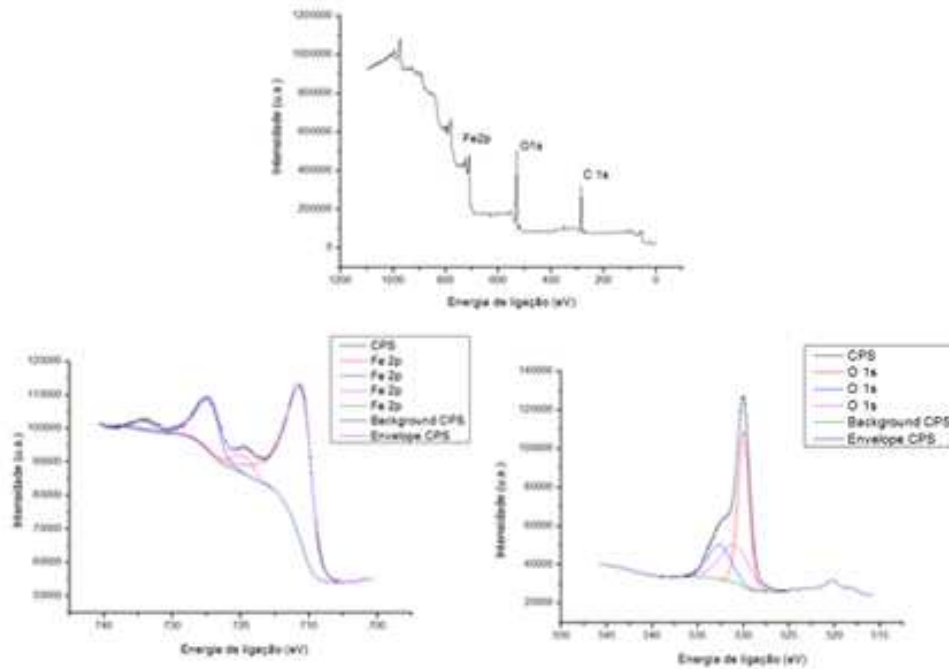


Figura 80 Resultado XPS subgrupo 3

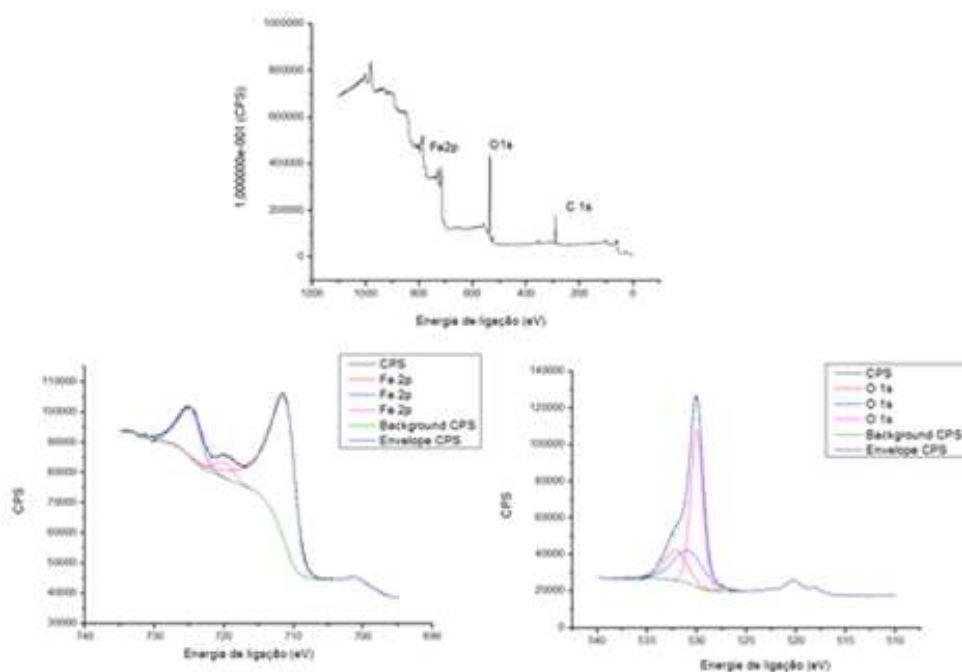


Figura 81 Resultado XPS subgrupo 4

5.6.2. XPS do Grupo PQ

As **Figura 82** à **Figura 85** ilustram o espectro da superfície obtidos pelas técnicas de XPS para os subgrupos 1.a, 2.a, 3.a e 4.a. Pode ser observado que todas as superfícies apresentam o mesmo padrão de oxidação para todas as condições estudadas.

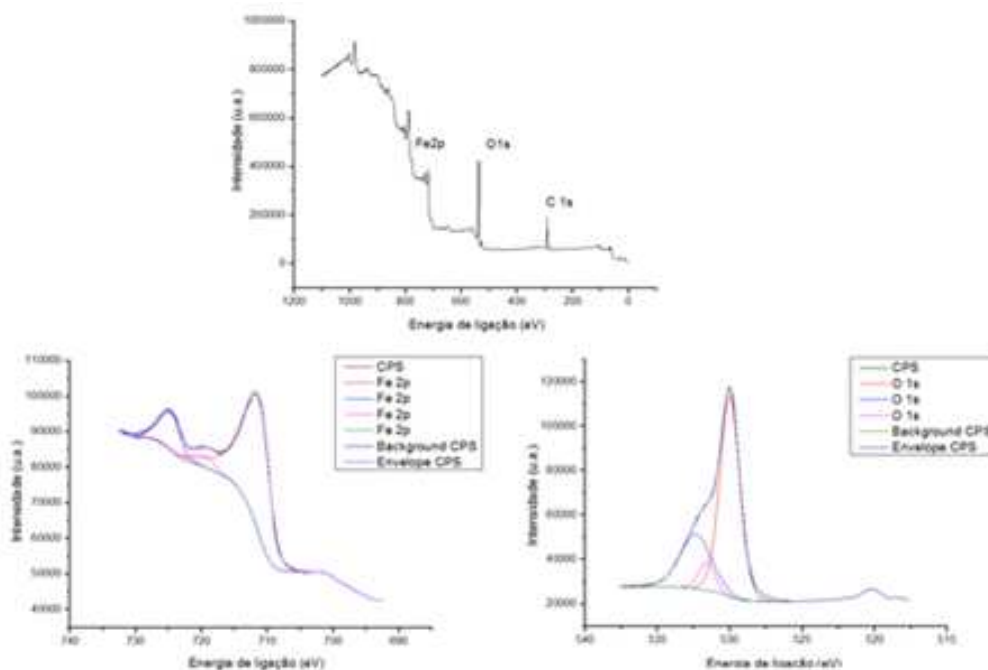


Figura 82 Resultado XPS subgrupo 1.a

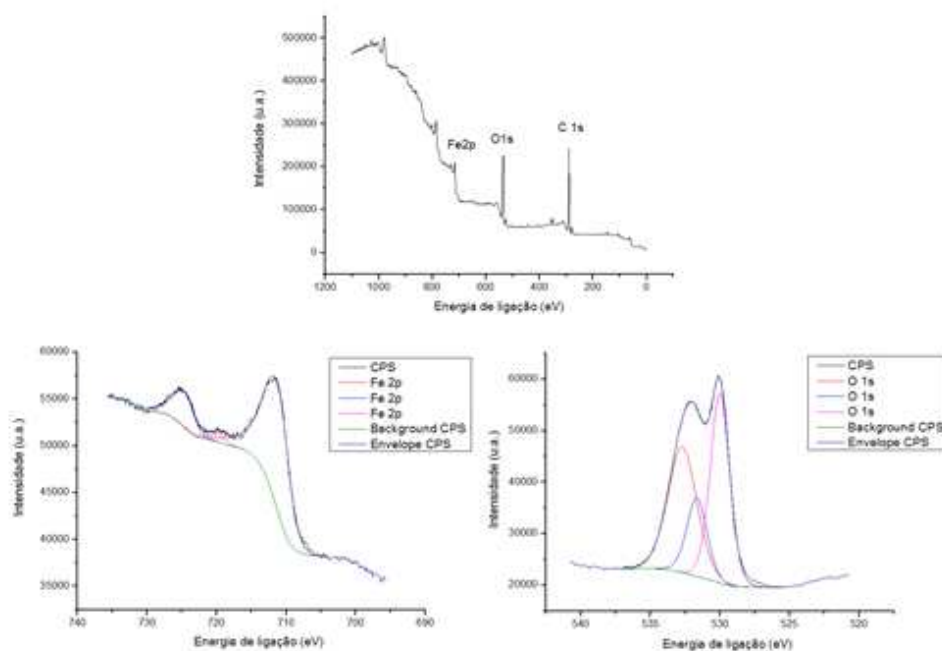


Figura 83 Resultado XPS Grupo 2.a

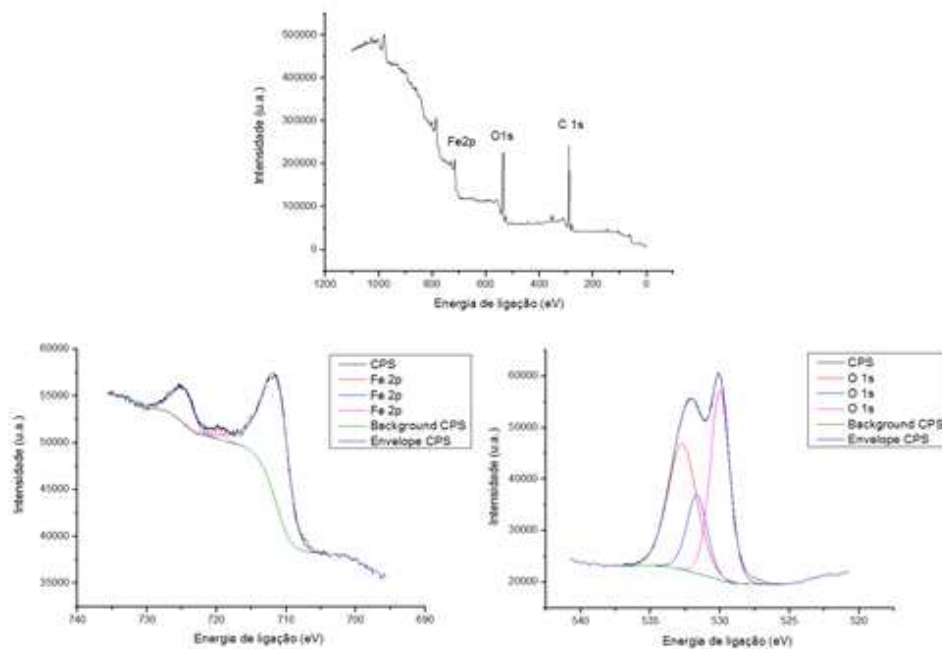


Figura 84 Resultado XPS subgrupo 3.a

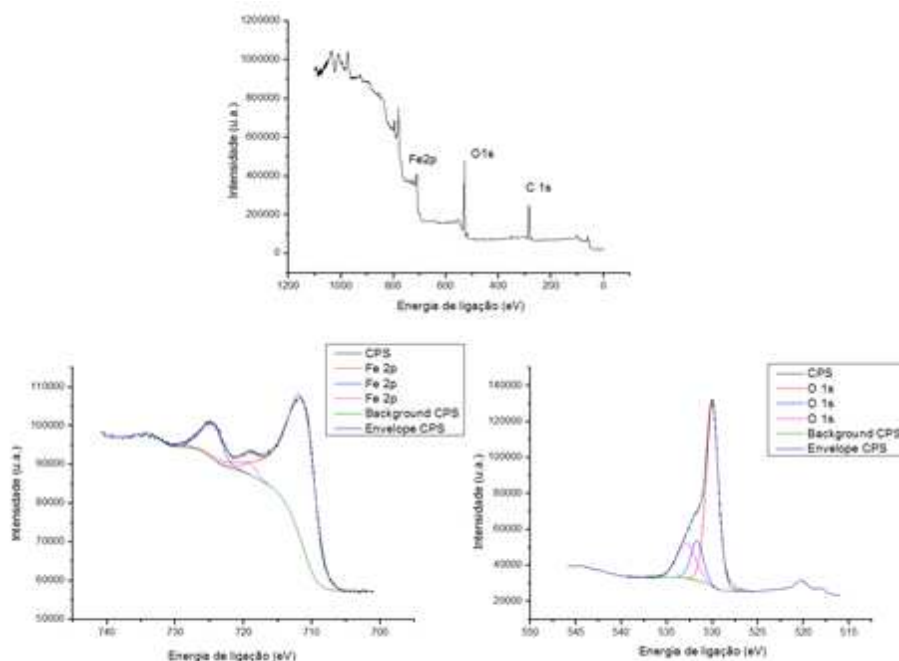


Figura 85 Resultado XPS subgrupo 4.a

5.7. Resultado da Rugosidade

Este ensaio teve como objetivo medir o nível de rugosidade da superfície metálica de amostras polidas mecanicamente e quimicamente sem terem sido oxidadas. O nível de rugosidade superficial tem influência no ganho de massa de óxido consequentemente afetando a qualidade da junção vidro-metal.

O resultado da medição da rugosidade na superfície metálica do Grupo PM está apresentado na **Figura 86**. Foram realizadas 6 medições de rugosidades em pastilhas aleatórias do Grupo PM e como resultado observa-se a uniformidade da superfície nesta condição de preparo.

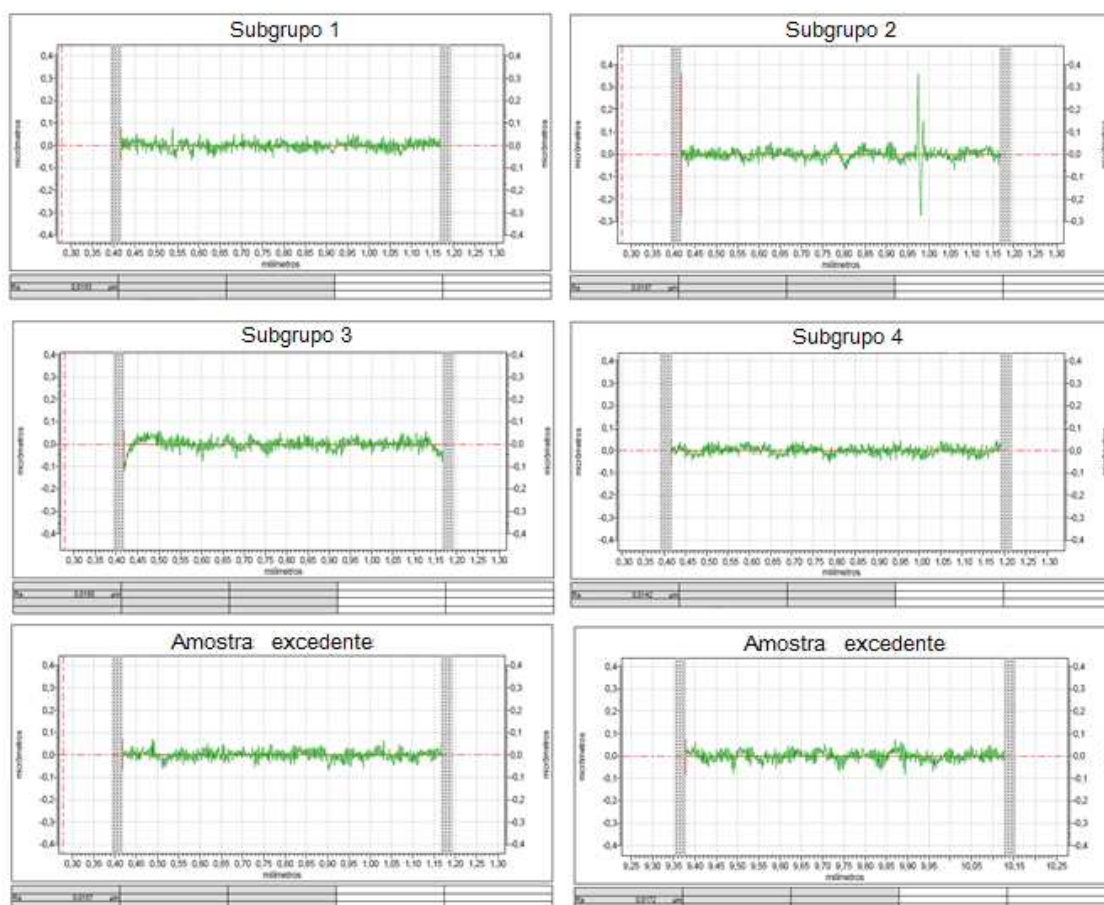


Figura 86 Perfil de rugosidade de amostras submetidas a polimento mecânico

O resultado da medição da rugosidade na superfície metálica do Grupo PQ está apresentado na **Figura 87**. Similar ao Grupo PM, foram realizadas 6 medições de rugosidades em pastilhas aleatórias do Grupo PQ porém a superfície não apresentou a mesma uniformidade quando comparada com o Grupo PM.

O Grupo PM apresentou rugosidade de $0,017\mu\text{m}$ e o Grupo PQ apresentou rugosidade média de $0,049\mu\text{m}$, ou seja, um valor aproximado 2,9 vezes maior do que o Grupo PM (**Tabela 19**).

Tabela 19 Rugosidade média

Rugosidade (Ra)	
Polimento Mecânico	$0,017\mu\text{m}$
Polimento Químico	$0,049\mu\text{m}$

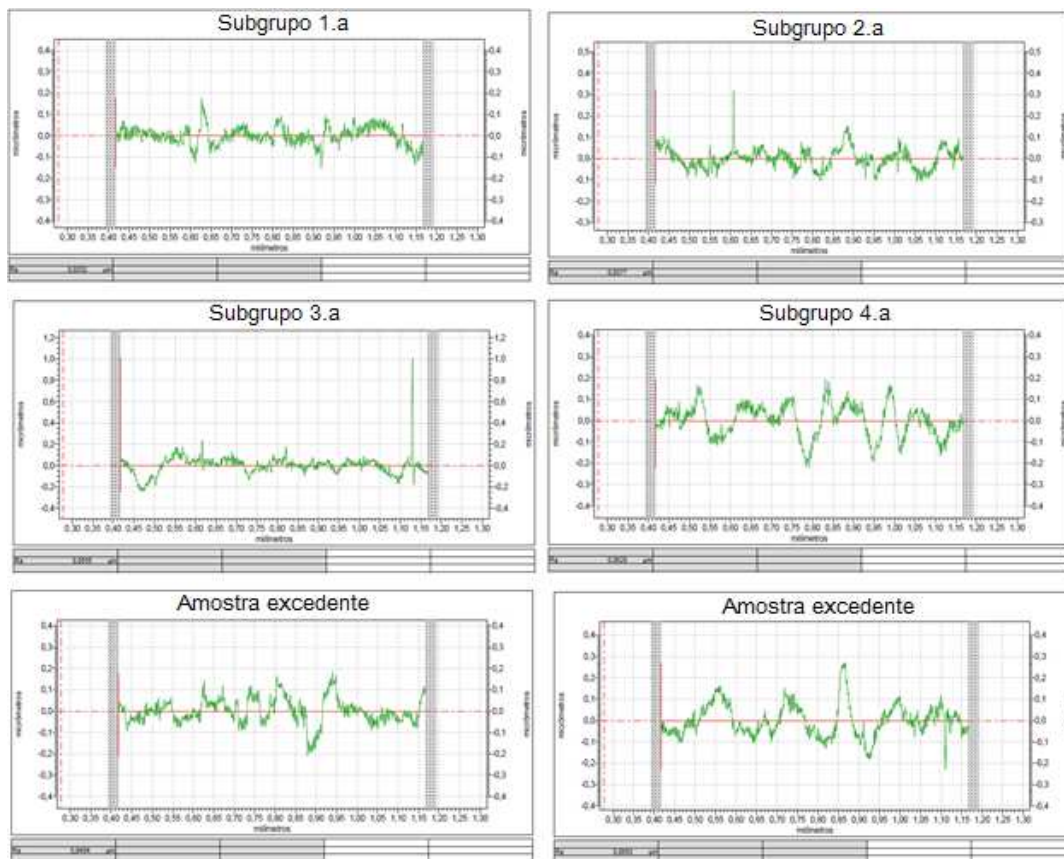


Figura 87 Perfil de rugosidade de amostras submetidas a polimento químico

5.8. Resultado do Aspecto do Molhamento

Este ensaio teve como objetivo comparar a molhabilidade da gota de sealing glass sobre as diferentes superfícies oxidadas dos Grupo PM e PQ. A gota de sealing glass apresentou um “adoçamento” no ponto triplo (sólido-líquido-gasoso) sobre a superfície oxidada, fazendo com que seu aspecto seja diferente de uma gota de água sobre uma superfície. Esta formação ocorre devido a diferença de viscosidade da gota entre a região da interface e o seu interior. Diante desta condição, a medição do ângulo de contato não foi possível, sendo assim comparou-se através de processamento de imagens digitais os diversos subgrupos.

5.8.1. Molhamento Grupo PM

A sequência de imagens referenciadas na **Figura 88** mostra o aspecto do molhamento entre o sealing glass e a liga ASTM F15. O ponto de interseção

entre baquelite, sealing glass e ASTM F15 foi o ponto de referência para comparação qualitativa entre amostras. Percebe-se que os subgrupos 1, 2 e 3 apresentaram um aspecto similar no padrão de molhamento. No subgrupo 4 o ponto triplo apresentou um aspecto mais espalhado, se estendendo por uma área maior quando comparado com os demais subgrupos do Grupo PM.

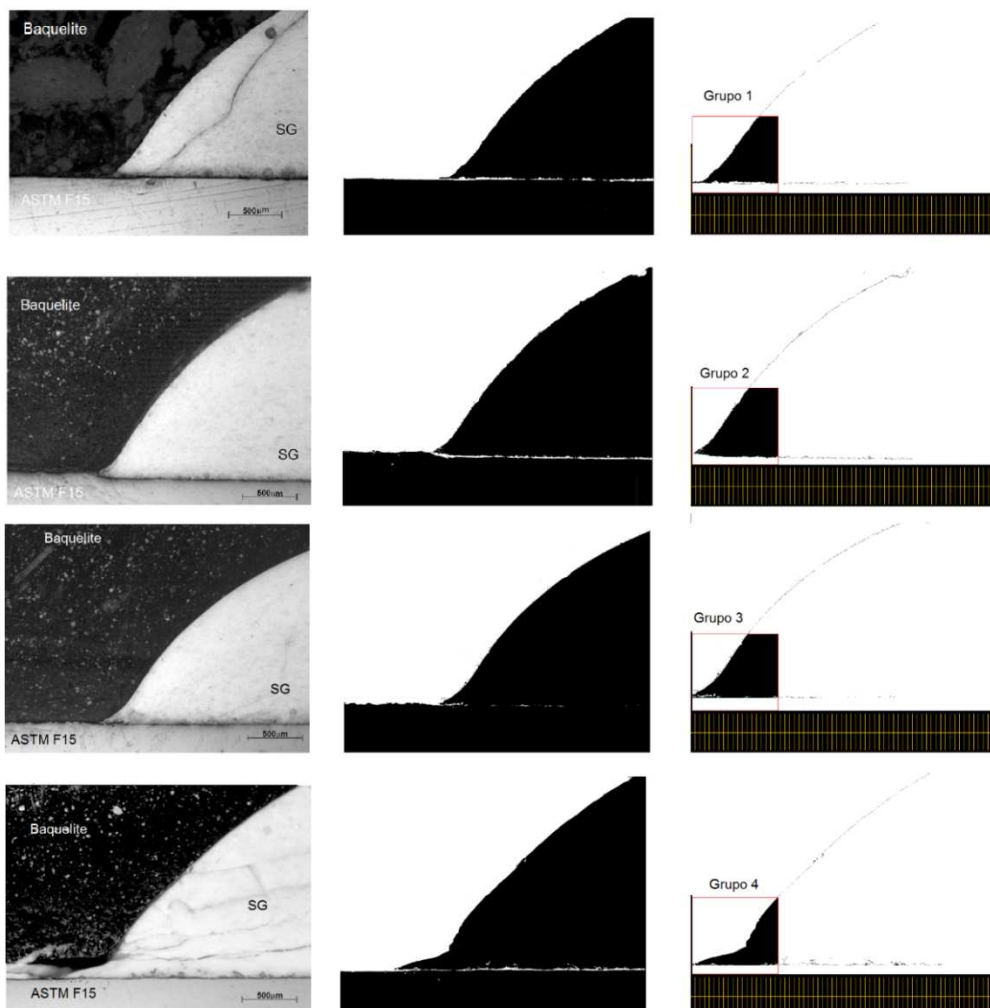


Figura 88 Comparação dos molhamentos dos subgrupos 1,2,3 e 4.

5.8.2. Molhamento Grupo PQ

Percebe-se que os subgrupos 1.a, 2.a e 3.a apresentaram um aspecto similar ao padrão de molhamento do Grupo PM. Para a amostra do subgrupo 4.a, a curvatura também foi mais pronunciada na região próxima ao final da gota de sealing glass como indicado na **Figura 89**.

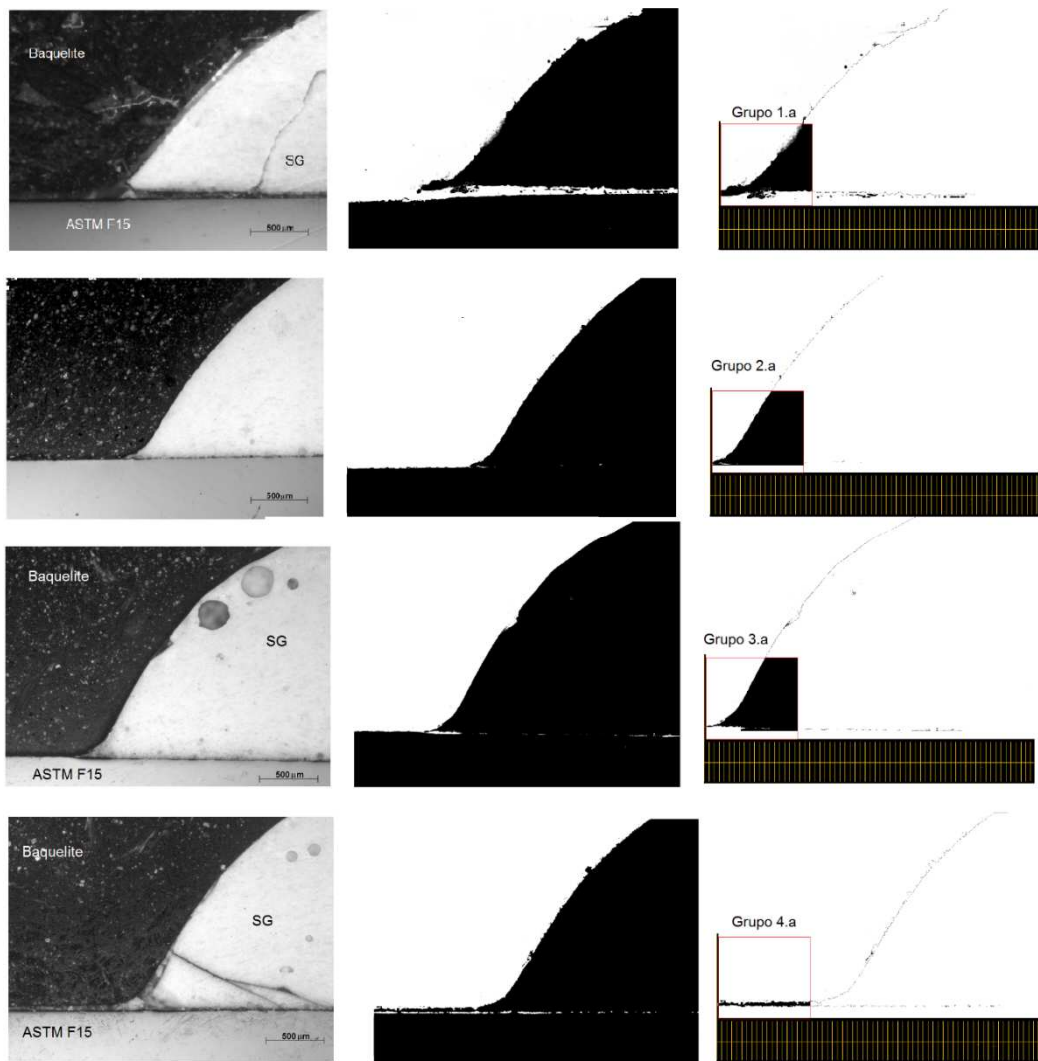


Figura 89 Comparação dos molhamentos dos subgrupos 1.a, 2.a, 3.a e 4.a

6. Discussão

Para realizar a discussão dos resultados será analisada a formação de camadas de produtos de oxidação em atmosfera ambiente em amostras que foram submetidas ao polimento mecânico (Grupo PM/ Subgrupos 1, 2,3 e 4) e ao polimento químico (Grupo PQ/ Subgrupos 1.a, 2.a ,3.a e 4.a), à temperatura de 800°C, variando-se o tempo de tratamento térmico em 5, 10 ,20 e 40 minutos , comparando a morfologia da superfície, espessura e composição química da camada de óxido.

6.1. Ganho de massa superficial

Estudos mostram que para a obtenção de uma junção metal-vidro com excelentes propriedades de hermeticidade e resistência mecânica, é necessário que se observe parâmetros como ganhos de massa superficial, espessura de camada de óxido e composição química [61].

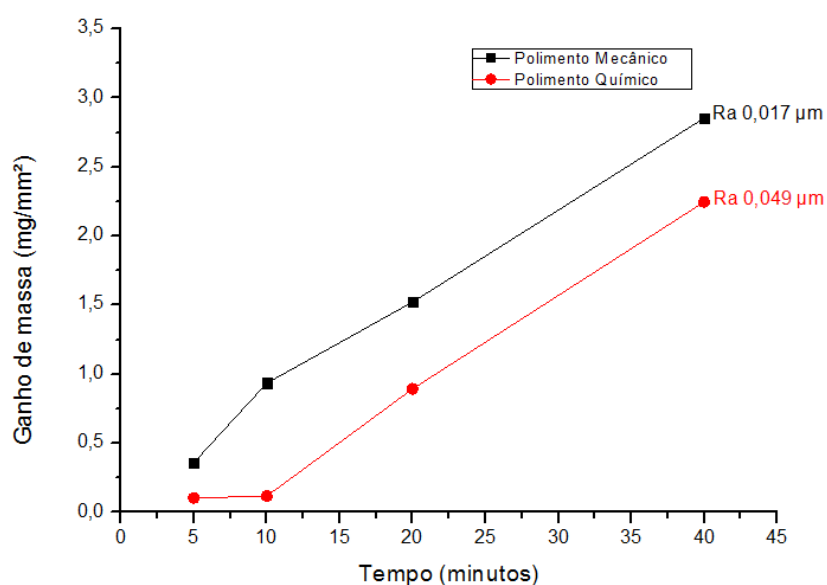


Figura 90 Ganho de massa superficial

O Grupo PM (Polimento Mecânico), representado pela curva de cor preta, conforme **Figura 90**, apresentou ganho de massa crescente conforme foram submetidas à tempos maiores de tratamento térmico. Tal tendência também foi observada por outros pesquisadores que se propuseram a gerar superfícies oxidadas na liga ASTM F15 para formação de juntas metal-vidro [40,52,54]. A curva de ganho de massa deste estudo apresentou cinética de oxidação seguindo uma curva parabólica, similar às observadas por Pask [40], Piscitelli [52], e Abendroth[50] ao oxidarem a liga ASTM F15. Este tipo de curva foi descrita pela teoria de Wagner pelo qual define que o crescimento do filme de óxidos sobre uma superfície metálica é controlado por um processo difusional (passagem de íons metálicos e oxigênio através da camada de óxido), e a cinética de oxidação apresenta uma dependência parabólica com o tempo [64,65].

O Grupo PQ (Polimento Químico), representado pela curva vermelha da **Figura 90** também apresentou ganhos de massa de óxido crescentes com relação ao tempo de exposição ao tratamento térmico.

No entanto, os dois tipos de polimentos geraram superfícies com níveis de rugosidade distintos, 0,017 μm para as amostras do Grupo PM e 0,049 μm para o Grupo PQ.

A superfície resultante do polimento químico apresentou um nível de rugosidade médio superior em cerca de 2,9 vezes ao nível de rugosidade médio da superfície polida mecanicamente. O nível de oxidação tem relação direta com o nível de rugosidade de uma superfície metálica. Uran et al [66], observaram o efeito da rugosidade gerada por diversas granulometrias de pasta de polimento, na oxidação da liga Fe-5Cr-16Al tratada à 900°C por 2 horas ao ar. Foi observado que a camada de óxido era mais espessa em superfícies com maiores níveis de rugosidade. Comportamento similar foi observado por Roy et al [67] que variou os parâmetros de rugosidade da superfície e obteve resultado similar. Taylor et al [68] em seus estudos com U_3O_8 também verificou comportamento análogo diante da variação de rugosidade.

Porém, a metodologia de geração de rugosidade também influencia na formação da camada de óxido no que diz respeito a composição química e ganho de massa. Técnicas de preparação superficial como, usinagem, lixamento polimento mecânico ou polimento químico inserem tensão residual de maneira distinta na superfície do metal [69]. Conforme verificado por Grabke [69], as técnicas de polimento químico, polimento mecânico, lixamento e jateamento, proporcionam, nesta ordem, ganhos de massa de óxido diferentes, sendo o

menor ganho atribuído ao polimento químico e o maior para o jateamento da superfície. Segundo Grabke [69], o polimento químico é a técnica de preparação de superfície que proporciona menores níveis de tensão residual. Superfícies polidas mecanicamente apresentam maiores níveis de tensão residual. Grabke [69] mencionou que um dos principais efeitos da preparação da superfície é o acúmulo de discordâncias próximo à mesma.

Nos primeiros instantes da oxidação, as discordâncias funcionam como atalhos para uma difusão mais rápida de elementos de liga que formarão parte da camada de óxido. Se a temperatura de oxidação for superior à temperatura de recristalização, os fenômenos de recuperação e recristalização ocorrerão, acarretando na formação de uma estrutura com granulometria fina na interface metal-óxido. Esta camada com grãos finos tem grande densidade de contornos de grão que por sua vez, num segundo estágio da oxidação, passa a atuar como caminhos de difusão rápida para formação de óxidos [69].

Percebe-se nas curvas do gráfico da **Figura 90** que as superfícies apresentaram ganhos de massa maiores para níveis de rugosidade menores, isto porque tem-se que considerar a natureza do polimento. Os maiores ganhos de massa estão relacionados com o Grupo PM e menores ganhos de massa para o Grupo PQ.

Processos mecânicos, à temperatura ambiente, em que ocorre deformação plástica da superfície devido a interação entre uma superfície metálica e uma ferramenta ou partícula abrasiva, acarretam em tensão residual na superfície. Consequentemente, quanto maior o nível de deformação plástica, maior o nível de tensão residual [70]. Processos de corte, lixamento e polimento mecânico acarretam em deformação plástica de superfícies fazendo com que as amostras tenham níveis de tensão residual diferentes [69].

Diante disto, se faz necessário considerar o processo de extração das pastilhas da barra metálica, uma vez que as mesmas também estão sobre os efeitos dos processos de corte e lixamento que inserem tensão residual na superfície.

Possivelmente o polimento químico deve ter sido mais eficiente no retirado de camadas de tensão residual provenientes da etapa de corte, lixamento e polimento das amostras do Grupo PQ.

O polimento mecânico também pode ter retirado camadas de tensões residuais mais superficiais oriundas do processo de corte e lixamento, porém as características intrínsecas deste tipo de polimento promovem deformação

plástica na superfície e consequentemente inserem certo grau de tensão residual na superfície das amostras do Grupo PM.

Como constatado anteriormente, a oxidação no Grupo PQ foi menos intensa. Isto pode ter ocorrido devido ao fato de que, durante a preparação da superfície das amostras, que por sua vez, foi cortada, lixada e polida mecanicamente, teve muito provavelmente inserida tensão residual, no entanto, quando exposta ao reagente químico, as camadas de material encruado foram removidas, reduzindo assim a atividade da superfície e consequentemente reduzindo o ganho de massa na etapa de oxidação.

6.2.

Tamanho de Grão (TG)

A **Figura 91**, mostra que o tamanho de grão, medido pelo método das interseções [71] e classificado conforme a norma ASTM E112, apresentou TG 6 para a amostra no estado “Como recebido”, TG 7 para amostras do subgrupo 1-PM e TG 6 para os demais subgrupos dos Grupos PM e PQ. Segundo Stephens [72], a liga ASTM F15 possui uma cinética de crescimento de grão à 800°C muito lenta, sendo necessário uma exposição acima de 30 horas à esta temperatura para que se observe mudanças significativas no tamanho de grão. Em seus estudos, Stephens [72] verificou que a liga ASTM F15 apresenta TG entre 4 e 5 para o material na condição de “como recebido”. No caso deste trabalho, praticamente não ocorreu variação de TG como mostrado nas **Figura 91** e **Figura 92**.

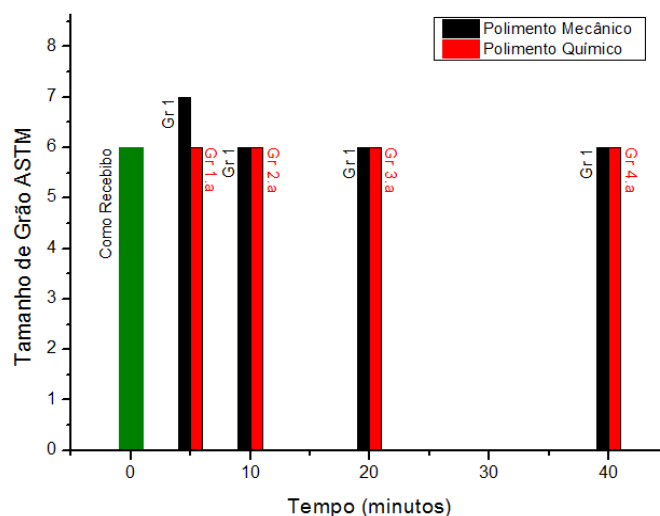


Figura 91 Variação de Tamanho de Grão

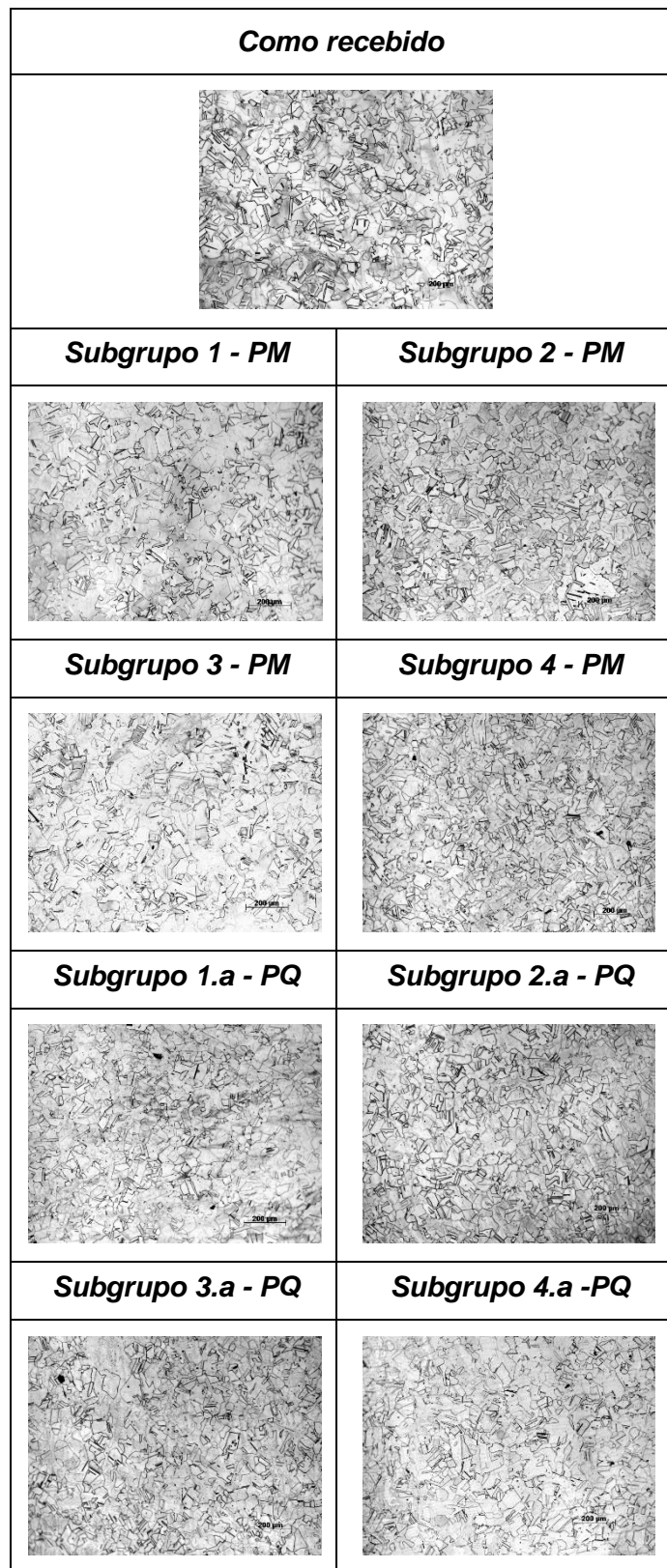


Figura 92 Micrografias dos Grupos PM e PQ

Conforme a **Figura 92** verifica-se uma microestrutura com grãos não-equiaxiais e com presença de maclas por toda sua extensão, comum em ligas

com alto teor em níquel [73]. Observa-se que, mesmo de forma qualitativa, o TG da liga ASTM F15 submetida à todas as condições de temperatura de oxidação, é similar em todas as amostras.

6.3.

Espessura da camada de óxido

A **Figura 93** ilustra a variação de espessura de camada de óxido em relação ao tempo de tratamento térmico. Os dados foram extraídos das medições de espessura de camada de óxido realizadas no MEV.

O Grupo PM, representado pela curva preta da **Figura 93**, apresentaram tendência crescente na espessura de camada de óxido com relação ao tempo de exposição ao tratamento térmico. A mesma tendência pode ser observada nas amostras do Grupo PQ. É interessante observar que o aumento de espessura segue a mesma tendência de ganho de massa apresentada na **Figura 90**, como era de se esperar.

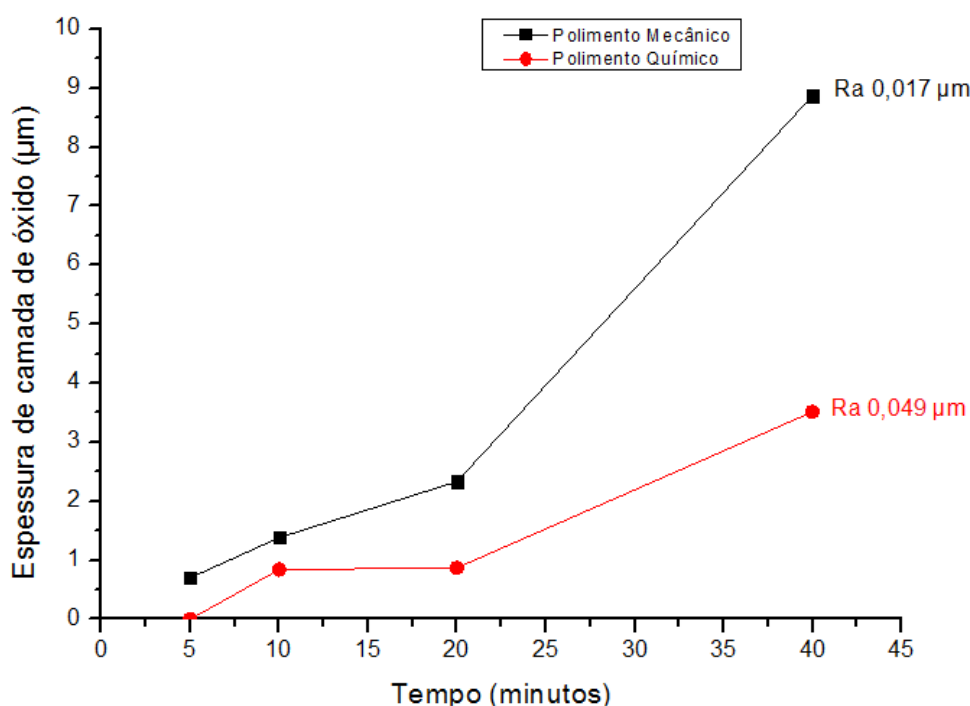


Figura 93 Espessura de camada de óxido

A diferença de espessura de camada de óxido entre os Grupos PM e PQ ocorre pelos mesmos mecanismos associados ao ganho de massa superficial discutido no tópico 6.1. Porém as curvas da **Figura 93** apresentaram

sinuosidade diferente das curvas da **Figura 90**. Os resultados obtidos no ganho de massa superficial se referem a uma abordagem tridimensional da camada de óxido, e a abordagem de espessura de camada de óxido é uma abordagem unidimensional uma vez que é analisado apenas uma pequena região da seção transversal da junção metal-sealing glass. Esta forma de abordagem incorre em maior variação de resultados pois análise se dá num trecho da junção, consequentemente com menor representatividade em relação ao todo. No entanto, a similaridade é indiscutível e corroboram a tendência observada do aumento de espessura com o tempo, sendo a maior espessura e ganho para as amostras do Grupo PM.

6.4. Óxido Intergranular

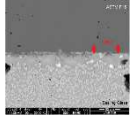
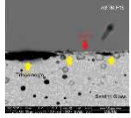
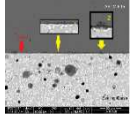
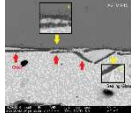
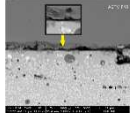
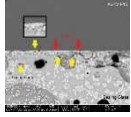
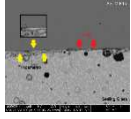
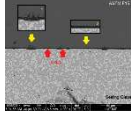
A análise da seção transversal, por microscopia eletrônica das amostras do Grupo PM com sinal de elétrons retroespalhados, mostrou que o subgrupo 1 - PM não apresentou a formação de óxido intergranular.

Segundo McCornick [74], a formação de óxido intergranular em ligas de ASTM F15 está relacionada com temperatura e tempo e D.W.Luo [54] verificou que a diferença de pressão de oxigênio $p[O_2]$ [54] entre a camada de óxido e a atmosfera oxidante é a força motriz para a formação de óxido intergranular. De um modo geral, os contornos de grão são o caminho de menor energia para a difusão de ferro e oxigênio até o sistema entrar em equilíbrio e consequentemente a camada reduzir a sua cinética de crescimento, permitindo assim que o óxido se forme no contorno de grão da superfície do metal.

Observando-se o gráfico de ganho de massa superficial, **Figura 90** e o gráfico de espessura de camada de óxido, **Figura 93**, percebe-se que o tempo de 5 minutos foi insuficiente para a formação de uma camada de óxido espessa e consequentemente para a formação de óxido intergranular.

Walter F. Yext [75] estudando a formação de óxido intergranular na liga ASTM F15 verificou que os mesmos são muito importantes na constituição de mecanismos de travamento mecânico e químico nas interfaces metal-vidro. Luo [54] mostrou que a quantidade de óxido intergranular era diretamente proporcional ao ganho de massa e consequentemente à espessura de camada de óxido.

Tabela 20 Presença de óxido intergranular – Grupos PM e PQ

Subgrupo		Descrição		Presença de óxido intergranular	
1		Polimento Mecânico (PM)	Tempo (min)	5	Não
2				10	Sim
3				20	Sim
4				40	Sim
1.a		Polimento Químico (PQ)	Tempo (min)	5	Não
2.a				10	Sim
3.a				20	Sim
4.a				40	Sim

Os subgrupos 2, 3 e 4 - PM (**Tabela 20**) apresentaram óxido intergranular ao longo da área analisada. Estes subgrupos correspondem a 10, 20 e 40 minutos de tempo de tratamento térmico, o que permitiu a formação de óxido intergranular.

Comparando os Grupos PM e PQ, percebe-se que a formação de óxido intergranular foi mais evidente no conjunto de amostras que foi submetido ao polimento mecânico. Uma possível explicação para este resultado é a forma de de preparação de superfície. Uma superfície com maior deformação plástica, acarreta em maiores níveis de tensão residual, potencializando a cinética de formação de óxido intergranular.[76,77]

6.5. Integridade da junção

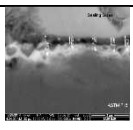
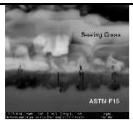
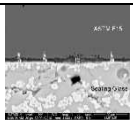
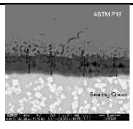
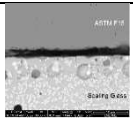
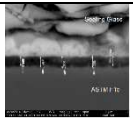
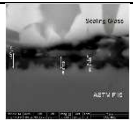
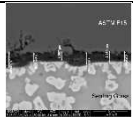
A interface óxido - sealing glass foi analisada em microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados para verificação da formação de trinca durante o processo de formação da junta. Esta etapa consiste em verificar a eficiência da adesão entre óxido - sealing glass tendo em vista as camadas de óxidos resultantes dos tempos de oxidação de 5, 10, 20 e 40 minutos. A presença de trincas nesta interface está associada à baixa adesão entre os dois materiais.

O subgrupo 1 – PM não apresentou trincamento na interface e o ganho de massa de superficial foi de $0,361 \text{ mg/cm}^2$. Pask [40], em seus estudos sobre ganho de massa de óxido para formação de uma junta com boas propriedades mecânicas, sugere que valores entre $0,3$ e $0,7 \text{ mg/cm}^2$ permitem um equilíbrio adequado entre mecanismos de travamento mecânico e mecanismos de travamento químico.

Yext [75] em seu estudo, afirma que o óxido intergranular contribui com a formação de juntas metal-vidro com boas propriedades mecânicas, desde que este tipo de óxido tenha uma profundidade num intervalo de $2 \text{ }\mu\text{m}$ à $10 \text{ }\mu\text{m}$. Com relação a presença de óxido intergranular, a sua ocorrência não foi detectada no subgrupo 1- PM.

O subgrupo 2 - PM apresentou trincamento na interface de óxido-sealing glass, o qual apresentou ganho de massa de $0,935 \text{ mg/cm}^2$. Este ganho de massa é superior ao estabelecido por Pask [40], e de acordo com esta teoria haverá uma má adesão. A ocorrência de óxido intergranular foi detectada de forma pontual e dispersa ao longo da amostra, esta morfologia não proporcionou travamento mecânico e químico satisfatórios.

Tabela 21 Trincamento na interface óxido-sealing glass – Grupos PM e PQ

Subgrupo		Descrição		Trincamento na interface sealing glass	
1		Polimento Mecânico (PM)	Tempo (min)	5	Não
2				10	Sim
3				20	Não
4				40	Não
1.a		Polimento Químico (PQ)	Tempo (min)	5	Sim
2.a				10	Sim
3.a				20	Sim
4.a				40	Não

Os subgrupos 3 e 4 - PM (**Tabela 21**) não apresentaram trincamento na interface e o ganho de massa superficial ficou entre 1,521 mg/cm² e 2,853 mg/cm² respectivamente e consequentemente acima do ganho de massa sugerido por Pask [40]. No entanto, as camadas apresentaram espessura de óxido intergranular dentro do intervalo sugerido por Yext [75], sugerindo que estas camadas podem promover boa adesão.

O subgrupo 4 - PM apresentou decoesão da camada de óxido quando em contato com o sealing glass. Percebe-se que este penetrou através da camada fragmentada e aderiu a camada interna de óxido (Figura 50)

Diante disto, em algumas regiões em que ocorreu decoesão de camada de óxido a profundidade real de óxido intergranular passa a ser ficar no intervalo de 2 μm à 10 μm . Uma possível causa para a decoesão de camada de óxido observada no subgrupo 4 - PM se deve ao fato de que as camadas de óxido apresentam coeficiente de dilatação térmica diferentes. Durante o processo de resfriamento, a camada de óxido fica sujeita a tensões compressivas e se a energia de deformação elástica armazenada na camada intacta exceder a tensão a fratura, a camada de óxido sofre ruptura. [78]

O subgrupo 1.a - PQ apresentou descolamento na interface óxido-sealing glass. Neste caso o ganho de massa foi de 0,104 mg/cm^2 e não foi observada a presença de óxido intergranular. Estas características não estão em acordo com aquelas sugeridas por Pask [40] e Yext [75], e deste modo acarretam em uma junção fraca.


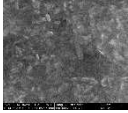
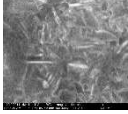
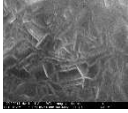
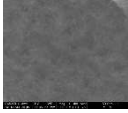
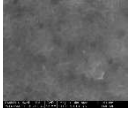
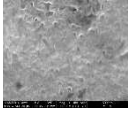
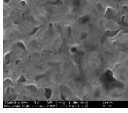
Os subgrupos 2.a e 3.a - PQ apresentaram ganho de massa de 0,118 mg/cm^2 e 0,893 mg/cm^2 , e pouca incidência de óxido intergranular, acarretando numa junção com presença de trincas.

O subgrupo 4.a - PQ apresentou ganho de massa de 2,246 mg/cm^2 , fora do intervalo de Pask [40], e profundidade de óxido intergranular dentro do intervalo de 2 μm à 10 μm , não apresentando trincamento na interface.

6.6. Morfologia da Superfície

A morfologia da superfície tem importância fundamental quando se avalia o nível de espalhamento de um líquido sobre a mesma. A energia de uma superfície é modificada quando ocorre mudanças microscópicas da superfície afetando assim a forma como o líquido penetrará nas reentrâncias do sólido. A morfologia da superfície dos grupos PM e PQ, analisadas por microscopia eletrônica de varredura estão mostradas na **Tabela 22**.

Tabela 22 Morfologia Grupos PM e PQ

Subgrupo		Descrição		Aspecto da superfície de óxido	
1		Polimento Mecânico (PM)	Tempo (min)	5	Liso e homogêneo
2				10	Estrutura com grânulos
3				20	Estrutura similar à “nano lâminas”
4				40	Estrutura similar à “nano lâminas”
1.a		Polimento Químico (PQ)	Tempo (min)	5	Liso e homogêneo
2.a				10	Liso e homogêneo
3.a				20	Estrutura com grânulos
4.a				40	Estrutura com grânulos maiores

Foram observados três tipos de morfologia de camada. O subgrupo 1 – PM apresentou uma camada de óxido com estrutura regular e uniforme, enquanto o

subgrupo 2 - PM apresentou uma estrutura em grânulos e irregular e os subgrupos 3 e 4 - PM apresentaram nano estruturas similares as estruturas conhecidas como “nano lâminas”. [79]

As nano lâminas foram mencionadas no trabalho de Lu Yuan [79], e corresponde a um tipo de morfologia formada em Fe_2O_3 , hematita. Esta estrutura também é conhecida como “nano flores” [80]. O estudo de Lu Yuan mostrou que a formação dessa morfologia ocorreu quando uma superfície rica em Fe (99,99%) é submetida a um processo de jateamento por micropartículas de vidro e em seguida oxidada a altas temperaturas (600 °C) em atmosfera com pressão de oxigênio elevada. O jateamento da superfície tem como objetivo induzir tensão residual na amostra, e quanto maior o tempo de jateamento, maiores os níveis de tensão residual, acarretando em maior formação de “nano lâminas”. A oxidação realizada por Lu Yuan teve como produtos 3 camadas de óxido composta de FeO (próximo ao metal), Fe_3O_4 (magnetita) e Fe_2O_3 (hematita) (esta última em contato com a atmosfera). Segundo Lu Yuan estas nano estruturas são específicas do Fe_2O_3 e são induzidas por tensão residual na superfície do metal.

Variações de tempo, temperatura e rugosidade podem provocar mudanças na morfologia das superfícies metálicas oxidadas. [67,81].

Tanto o grupo PQ, como o grupo PM mostraram diferentes morfologias da superfície conforme submetido à tempos crescentes de tratamento térmico. No entanto percebe-se que as mudanças de morfologia são menos visíveis quando comparadas com as amostras do Grupo PM.

Esta diferença de morfologia, possivelmente se deve ao fato de haver um nível de tensão residual menor na superfície metálica submetida ao polimento químico do que àquelas polidas mecanicamente. Como consequência, ocorre menor difusão de elementos de liga, resultando em uma camada de óxido com estrutura mais fina e mais compacta.

A morfologia observada nos subgrupos 3.a e 4.a - PQ é similar ao início da nucleação de um tipo de morfologia denominada “nano fios” [82]. A formação desta morfologia está associada ao alívio de tensão entre camadas de óxido como sugerido por Lu Yuan [82].

Comparando os grupos PM e PQ, percebe-se que a presença de tensão residual, intrínseca ao processo de preparação de superfícies, pode ter influenciado a morfologia da camada de óxido. Quando compara-se os Grupos PM e PQ verifica-se que o Grupo PM apresentou uma morfologia mais grosseira e o Grupo PQ apresentou uma estrutura mais compacta.

6.7. EDS da Superfície da Camada de Óxido

Os Grupos PM e PQ foram submetidos a análise de EDS em suas superfícies, conforme ilustrado na

Tabela 23

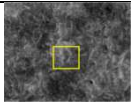
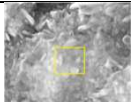
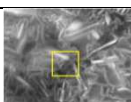
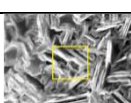
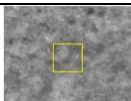
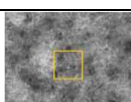
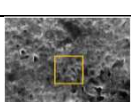
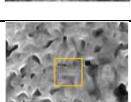
Subgrupo		Descrição		Principais elementos (EDS Superfície)	
1		Polimento Mecânico(PM)	Tempo (min)	5	Fe, Ni e Co
2				10	Fe, Ni e Co
3				20	Fe e Co
4				40	Fe e Co
1.a		Polimento Químico(PQ)	Tempo (min)	5	Fe, Ni e Co
2.a				10	Fe, Ni e Co
3.a				20	Fe, Ni e Co
4.a				40	Fe, Ni e Co

Tabela 23 EDS da superfície Grupos PM e PQ

Os espectros obtidos para os subgrupos 1 e 2 – PM apresentaram os elementos Fe, Ni e Co nos principais picos. Segundo os estudos de Piscitelli [52], Abendroth [50] e Stephens [72], embora a camada de óxido da liga tenha como principais elementos constituintes Fe e O, devido a maior difusividade do Fe quando comparados com Co e Ni, também ocorre a difusão de elementos de liga do metal para a camada de óxido. No entanto, as camadas de óxido deste

grupo apresentaram espessura de 0,703 μm e 1,382 μm respectivamente, e a técnica de EDS possui uma resolução espacial da ordem de microns (1 μm - 5 μm) [83]. Em consequência o resultado referente a este tipo de análise sugere que os dados extraídos da amostra podem ter sido influenciados pelo substrato metálico.

Para os subgrupos 3 e 4 - PM, os principais picos foram obtidos para os elementos Fe e Co, não acusando a presença de Ni.

A difusão do Fe e do Co na camada de óxido é mais rápida do que a do Ni, fazendo com que o Co difunda para camadas mais superficiais de óxido. [50,52,72] Este fato permitiria a detecção do elemento Co mais facilmente do que o Ni neste tipo de análise. Cabe ressaltar que as espessuras foram de 2,333 μm e 8,873 μm para os subgrupos 3 e 4 - PM respectivamente. Portanto, a probabilidade de se encontrar Ni em camadas mais espessas é menor devido a sua difusão mais lenta.

O Grupo PQ apresentou picos de Fe, Ni e Co em todas as análises. Observando os resultados dos subgrupos 1.a, 2.a e 3.a - PQ pode-se depreender que, o sinal observado foi provavelmente da superfície metálica. Isto ocorre porque as espessuras da camada de óxido para este grupo variaram entre "Não detectada" para o subgrupo 1.a - PQ, 0,840 μm para o subgrupo 2.a - PQ e 0,870 μm para o 3.a - PQ. Estando portanto abaixo do limite inferior da capacidade de penetração da técnica de EDS.

No entanto, o caso do subgrupo 4.a - PQ, onde os três picos, Fe, Ni e Co estão evidenciados no EDS, a espessura de camada foi superior, medindo 3,516 μm . Este subgrupo foi submetido a um tratamento térmico de 40 minutos e consequentemente possui maior espessura de camada de óxido quando comparado com a amostra do subgrupo 3. O fato do Fe, Ni e Co ter sido detectado pode estar associado não exatamente com a espessura, mas com o maior tempo de tratamento térmico e portanto com a difusão do Ni ao longo da camada de óxido.

A **Figura 94** representa a relação entre espessura de camada de óxido e difusão de elementos de liga para cada subgrupo em cada região

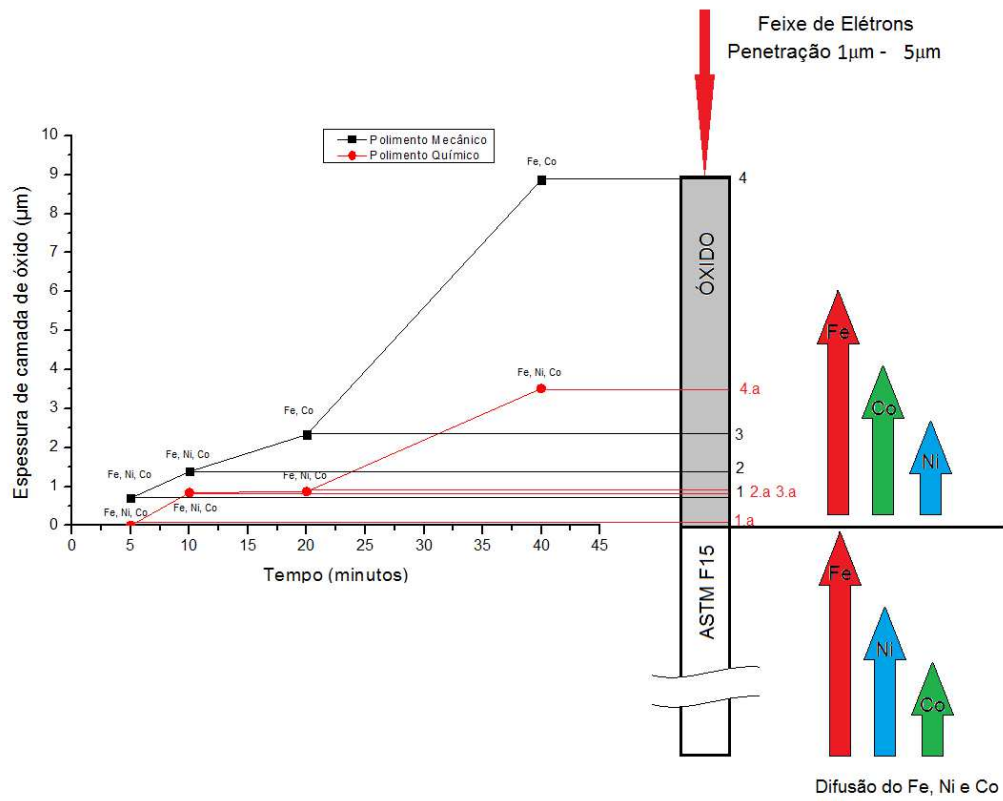


Figura 94 Relação entre espessura de camada de óxido e difusão de elementos de liga.

6.8.

Mapeamento em linha de elementos de liga na Junção ASTM F15 – Sealing glass

As junções metal – sealing glass dos Grupos PQ e PM foram submetidas a um mapeamento em linha para observação da concentração dos elementos Fe, Ni e Co ao longo da trajetória selecionada, conforme apresentado nas **Tabela 24** e **Tabela 25**.

O Grupo PM apresentou uma inclinação ascendente dos elementos de liga Ni e Co quando observado na região metálica (**Tabela 24**), sugerindo que os mesmos tenham difundido para a superfície do metal durante o tratamento térmico. No caso do Fe esta inclinação é inversa formando assim uma região próximo a superfície do metal empobrecida deste elemento. Conforme constatado por alguns pesquisadores, a difusão do Fe é maior do que a difusão do Ni e por sua vez maior do que a difusão do Co quando o solvente é o Fe na faixa de temperatura de 800°C. [84,85]

Zanchetta [42] constatou que os elementos Ni e Co migraram para a superfície da liga ASTM F15 com difusividade muito inferior ao elemento Fe. Neste estudo, as curvas obtidas por Zanchetta [42] apresentaram similaridade com as curvas deste trabalho em que ocorre uma migração dos elementos Ni e Co para a superfície do metal, formando assim uma região rica destes elementos.

A maior afinidade do Fe com O, aliado a maior difusividade deste metal na liga, faz com que a formação dos óxido de ferro seja preferencial em relação a formação dos óxidos de cobalto e de níquel. [63] Em consequência disto a superfície da liga forma uma região empobrecida do elemento Fe e com maiores concentrações em Ni e Co. [63]

Cabe ressaltar que as amostras passaram por um processo de corte mecânico e em seguida tiveram suas superfícies polidas mecanicamente fazendo com que os níveis de tensão residual superficial estivessem mais elevados como mencionado anteriormente.

Outro aspecto a ser considerado é o aumento da difusão de elementos de liga diante da presença de tensão residual que foi observado nos trabalhos de Grabke .[69]

Tabela 24 Mapeamento em linha da junção metal-sealing glass–
Grupo PM

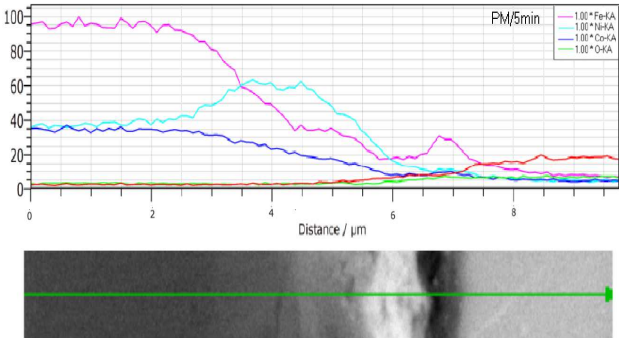
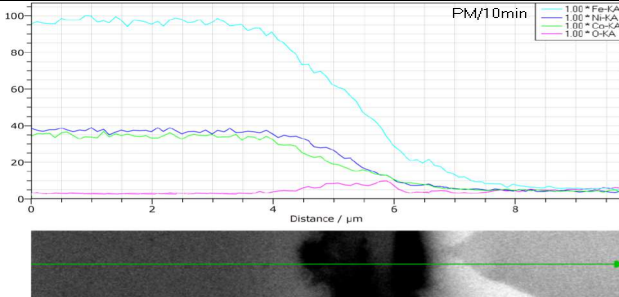
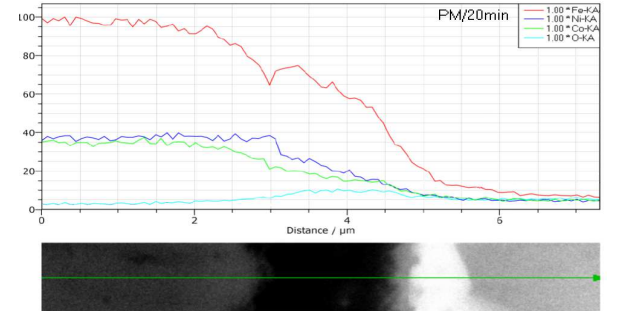
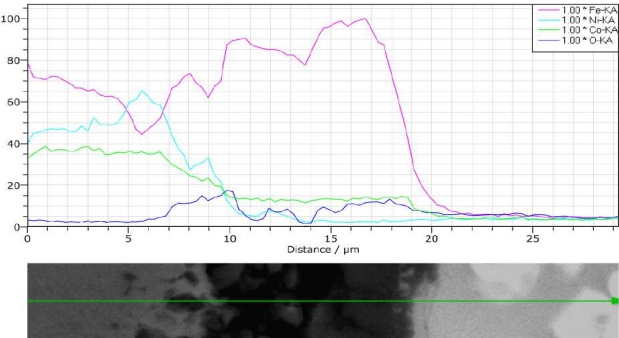
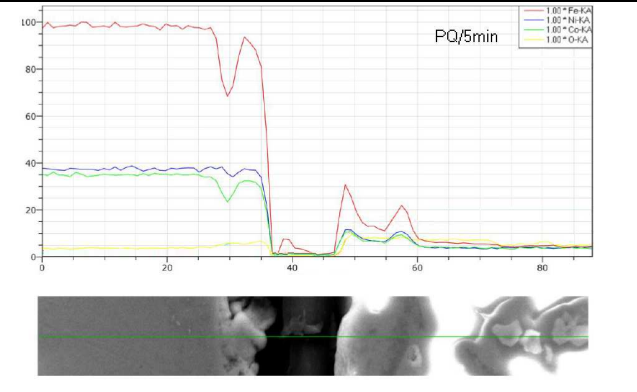
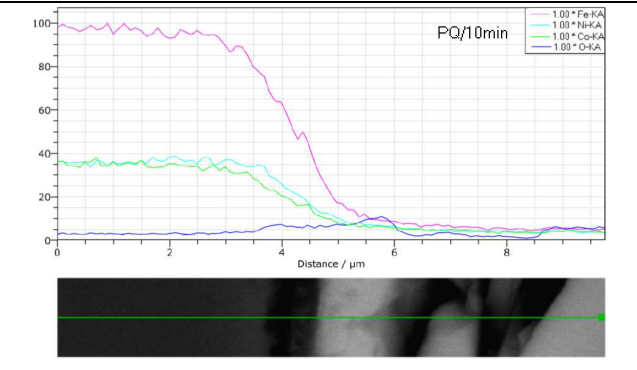
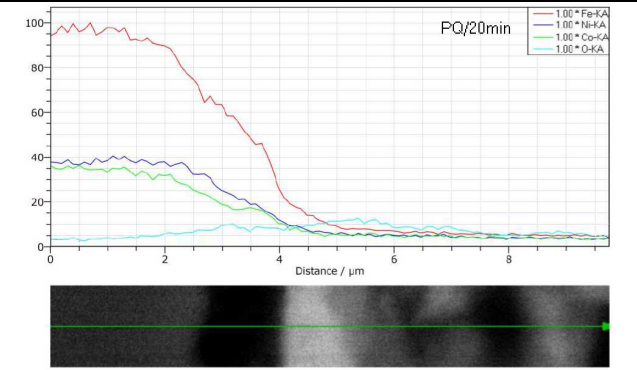
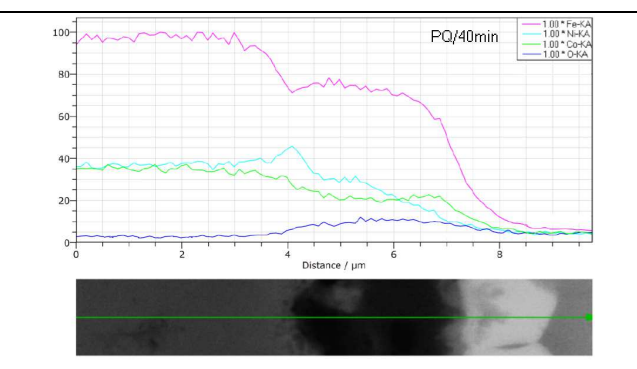
Grupo PM		Descrição		
1		Polimento Mecânico(PM)	Tempo (min)	5
2				10
3				20
4				40

Tabela 25 Mapeamento em linha da junção metal-sealing glass – Grupo PQ

Grupo PQ		Descrição		
1.a		Polimento Químico(PQ)	Tempo (min)	5
2.a				10
3.a				20
4.a				40

Segundo Piscitelli [52], na interface entre o metal e a atmosfera oxidante, ocorre a formação de FeO, NiO e CoO, que rapidamente reagem e formam uma estrutura em espinélio de $[(Fe)(Fe,Ni,Co)_2O_4]$. Esta estrutura é estável em uma vasta gama de proporções entre cátions e ânions. A difusividade dos elementos Fe, Ni e Co variam consideravelmente[52] tanto que as proporções de cátions mudaram com o aumento da espessura da camada de óxido. Smeltzer [86] em seu estudos sobre crescimento difusional de camadas de óxido, estabeleceu relações entre difusividade de elementos de liga em que $D_{Fe} / D_{Co} = 1.6$ em (Co,Fe)O à 1200°C e $D_{Fe} / D_{Ni} = 3$ em (Ni,Fe)O à 1000°C. Abendroth [50] constatou que difusividade do Fe na camada de óxido é maior do que o Co e por sua vez maior do que a do Ni numa faixa de temperatura de 750° a 900° na camada de óxido e a diferença relativa entre difusividade aumenta conforme diminui a temperatura de oxidação.

Observando-se os Gráficos do Grupo PM, percebe-se que a difusividade relativa entre Ni e Co varia de acordo com o meio, seja metálico ou óxido. Quando se compara os resultados de EDS obtidos da superfície com o mapeamento em linha (seção transversal -**Tabela 24**), verifica-se que o Co difundiu até a camada de óxido mais externa do que o Ni, corroborando os estudos acima mencionados.

O subgrupo 1.a – PQ praticamente não apresentou camada de óxido detectável na região analisada. Estes dados estão em acordo com a queda abrupta dos elementos de liga observada na interface conforme mostrado na **Tabela 25**.

De um modo geral, a baixa difusão dos elementos de liga do subgrupo 1.a quando comparado com os subgrupos 2.a, 3.a e 4.a - PQ, pode estar associada a ausência de tensão residual em virtude do polimento químico, além do fato de que o tempo de 5 minutos de tratamento térmico foi insuficiente para que fosse mais evidente um gradiente de concentração de elementos de liga ao longo da área analisada.

A difusão de elementos de liga na junção metal-vidro em direção ao vitrificante foi estudada por Zanchetta [42], que por sua vez verificou comportamento similar na concentração de elementos de liga (Fe, Ni e Co) na interface do metal.

O mapeamento em linha das amostras dos subgrupos 2.a e 3.a – PQ não apresentaram gradiente de concentração significativa dos elementos Ni e Co na superfície. Isto pode estar associado aos baixos níveis de tensão residual da superfície metálica, que por sua vez seria um agente potencializador do

processo de difusão. O elemento Fe nestes subgrupos apresentou queda na concentração próxima a superfície metálica, corroborando com o fato de possuir maior difusividade do que Ni e Co. Diante disto, os gráficos destes subgrupos na **Tabela 25** sugerem que, embora as difusividades de Fe, Ni e Co na camada de óxido, tenham comportamento similar ao observado por Piscitelli [52], Abendroth [50] e Smeltzer [86], não houve um gradiente de concentrações destes elementos de forma mais evidente em direção a interface metal óxido quando comparado com o grupo PM.

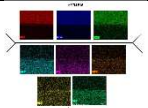
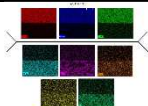
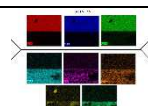
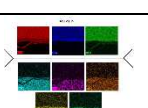
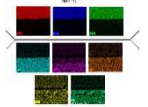
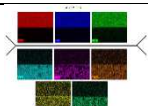
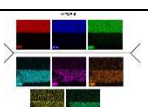
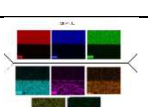
O subgrupo 4.a - PQ foi tratado termicamente por 40 minutos e consequentemente ocorreu maior difusão de elementos de liga na direção da interface metal-óxido, mostrando comportamento similar às curvas obtidas para o grupo PM, o qual mostra (**Tabela 24**) um gradiente de concentração dos elementos Ni e Co em direção a superfície metálica e inversão de taxa de difusão entre estes elementos na camada de óxido.

Comparando os dados dos grupos PM e PQ, e correlacionando com os resultados de ganho de massa superficial, morfologia da superfície e o mapeamento químico em linha, percebe-se que a tensão residual é um fator controlador e pode ter influenciado a difusão dos elementos de liga para constituição da camada de óxido.

6.9. Mapeamento Químico da Junção

Observou-se a formação de partículas (cristais) na interface entre sealing glass e a camada de óxido. Para tal foi realizado um mapeamento de elementos químicos na junção metal-sealing glass, apresentado na **Tabela 26**.

Tabela 26 Mapeamento Químico da Junção – Grupo PM e PQ

Subgrupo		Descrição			Formação de partículas na interface óxido-sealing glass
1		Polimento Mecânico(PM)	Tempo (min)	5	Sim
2				10	Sim
3				20	Sim
4				40	Sim
1.a		Polimento Químico(PQ)	Tempo (min)	5	Não
2.a				10	Sim
3.a				20	Sim
4.a				40	Sim

O subgrupo 1 – PM apresentou o menor ganho de massa superficial dentre todos os subgrupos submetidos ao polimento mecânico, e o mapeamento químico não detectou a formação de partículas (cristais) na interface óxido-sealing glass. Os demais subgrupos (2, 3 e 4 - PM), apresentaram a formação de cristais na interface. O sealing glass utilizado neste estudo é do tipo cristalizante (ou devitrificante) e uma de suas características é a formação de partículas que possuem a função de ancoragem da junção [87]. Outra característica deste sealing glass, é a exigência de que possua uma camada prévia de óxido sobre a superfície da liga ASTM F15 para que ocorra uma adesão satisfatória. [88]

O mapeamento químico destes cristais de ancoramento mostra que os mesmos são ricos em Ti e a partir de um determinado valor de ganho de massa superficial as mesmas tendem a se formar na interface do óxido.

O Grupo PM apresentou formação de partículas em todos os subgrupos. O ganho de massa deste grupo foi de 0,361 mg/cm², 0,935 mg/cm², 1,521 mg/cm² e 2,853 mg/cm² para os subgrupos 1, 2, 3 e 4 - PM respectivamente.

Não houve formação de cristais de ancoramento na interface óxido-sealing glass no Grupo PQ subgrupo 1.a, com ganho de massa de 0,104 mg/cm². Os subgrupos 2.a, 3.a e 4.a - PQ apresentaram ganho de massa de 0,118 mg/cm², 0,893 mg/cm² e 2,246 mg/cm² respectivamente e nestes, ocorreu a formação de partículas de sealing glass na interface óxido-sealing glass.

A formação da junta óxido-sealing glass seguiu os mesmos parâmetros de tempo e temperatura para ambos os Grupos PM e PQ. Comparados os dois Grupos observa-se que a formação de partículas na interface ocorreu para ganhos de massa acima de 0,118 mg/cm², sugerindo que a formação dos cristais de ancoramento está diretamente associado a quantidade de óxido na superfície do metal. Cabe ressaltar que ambos os grupos PM e PQ apresentaram em sua superfície Fe₂O₃ (Hematita), sugerindo assim que a formação preferencial dos cristais na interface óxido-sealing glass ocorreu devido a quantidade de óxido na superfície.

6.10. DRX

As análises por difração de raio X foram realizadas pela técnica de incidência rasante. Para o Grupo PM foram identificados os picos de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 e o Grupo PQ foram identificados Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeNi conforme ilustrado na **Figura 95**.

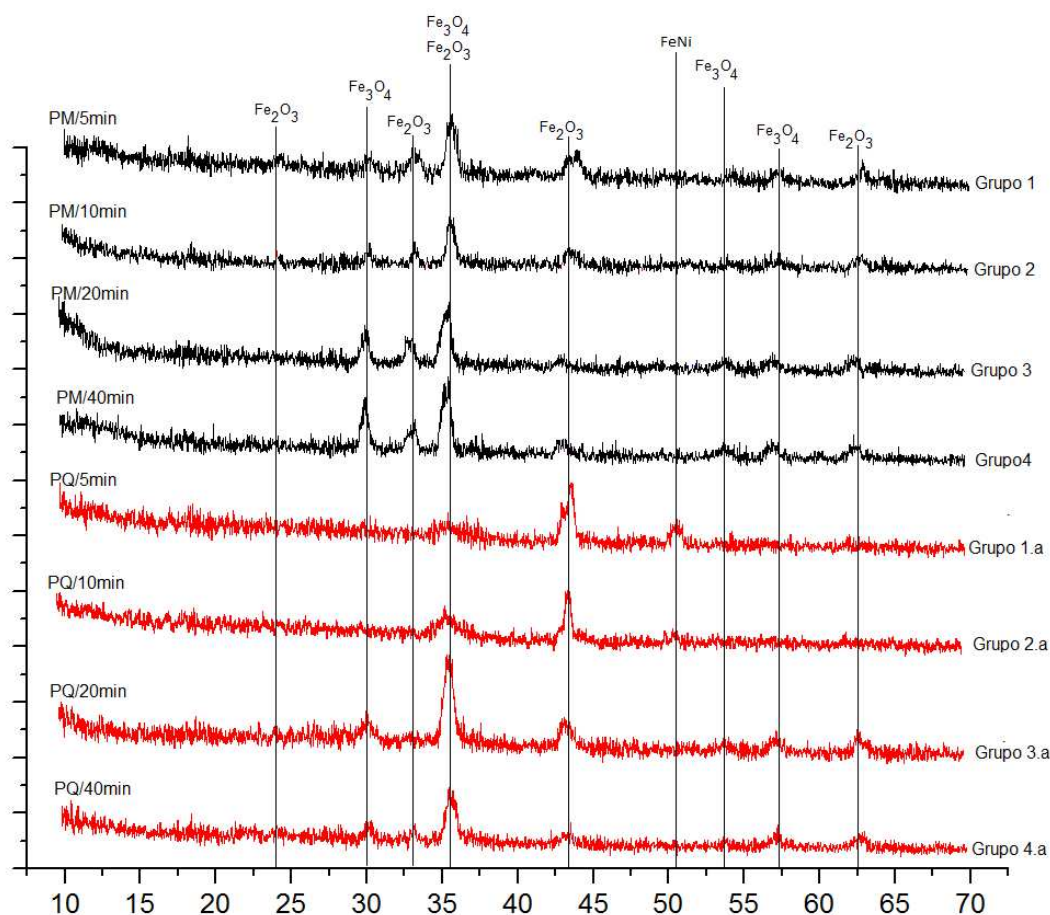


Figura 95 DRX dos Grupos 1, 2, 3, 4 e 1.a, 2.a, 3.a, 4.a

A oxidação em alta temperatura da liga ASTM F15 em atmosfera ambiente e resfriamento ao ar forma os óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Estes óxidos foram detectados nas mesmas condições por Abendroth [50]. A oxidação da liga ASTM F15 abaixo de 900°C acarreta na formação deste dois óxidos (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) e acima desta temperatura ocorreria a formação de FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 sucessivamente.[63] A formação de Taenita (FeNi), também foi detectada no presente trabalho e está em acordo com os resultados obtidos por outros pesquisadores [54,89].

Segundo Zanchetta [62,63], ocorre uma mudança de fase na camada de óxido devido a difusão de Fe. A fase Fe_2O_3 é em seguida a fase Fe_3O_4 são reduzidas e as reações (a) $\text{Fe} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 \text{Fe}_3\text{O}_4$ e (b) $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 4\text{FeO}$ seriam as reações principais nesta faixa de temperatura, explicando assim a diminuição dos parâmetros de rede de Fe_2O_3 e aumentando os do Fe_3O_4 . Estas reações ajudam a justificar a formação de uma camada mais interna e mais espessa de Magnetita(Fe_3O_4) e uma mais externa e mais fina de Hematita (Fe_2O_3)

No Grupo PM, com o aumento de tempo de tratamento térmico, o processo de difusão de Fe e O favoreceu o crescimento da fase Fe_3O_4 , isto pode ser verificado através da diminuição da intensidade dos picos de Fe_2O_3 e o aumento da intensidade dos picos de Fe_3O_4 conforme indicado na **Figura 95**, em acordo com os resultados obtidos por Zanchetta. [63]

Resultados similares foram encontrados para o Grupo PQ, onde ocorreu o mesmo processo de redução da intensidade dos picos para Fe_2O_3 e aumento para Fe_3O_4 .

Como mencionado anteriormente, a camada de óxido mais externa, neste caso é de Fe_2O_3 e, segundo Zanchetta [63], este óxido nunca contém em sua rede a presença de cobalto, dado este que são confirmados nos resultados discutidos no tópico 6.12 de XPS.

O padrão de difração do Grupo PQ apresentou em seu espectro de DRX a Taenita (FeNi) como indicado na **Figura 95**. Nos momentos iniciais da oxidação, na região da interface que está empobrecida de Fe próximo a superfície do metal, ocorre a formação de FeNi, porém, a medida que a temperatura aumenta, ocorre a decomposição deste composto. [63]

Neste trabalho, o pico de FeNi está presente no grupo submetido ao polimento químico, para 5 e 10 minutos de tratamento térmico, para tempos mais longos este pico não está presente. No grupo submetido a polimento mecânico o pico de Taenita não foi detectado em nenhuma condição estudada. Uma possível razão se deve a presença de tensão residual na superfície do metal que, por sua vez, contribui para aumentar a difusão de elementos de liga nesta região.

Como a difusão dos elementos de liga em interfaces com polimento mecânico é maior, é possível que o tempo de 5 minutos para tratamento térmico seja o suficiente para formar e decompor o FeNi à temperatura de 800°C, não sendo assim detectado o pico deste elemento nestas condições. Nas amostras do Grupo PQ, a difusão dos elementos é mais lenta, uma vez que os níveis de

tensão residual superficial são menores do que no Grupo PM, sendo assim, possível detectar o FeNi para tratamentos térmicos de 5 minutos. Para o Grupo PQ é possível verificar que a decomposição do FeNi ocorreu completamente a partir de 20 minutos de tratamento térmico.

6.11. Molhabilidade

A **Figura 96** ilustra o padrão de molhabilidade das amostras dos Grupos PM e PQ.

Estudos sobre a molhabilidade de Sn-Bi num substrato de $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9\text{O}$, mostrou que o ângulo de contato de equilíbrio entre gota e substrato não diminui monotonicamente com o aumento da temperatura. Este ângulo só aumenta a partir do momento em que é promovida, através do aumento de temperatura uma diminuição da resistência na interface entre gota e superfície, devido a gota aumentar a sua viscosidade e se acomodar gradativamente sobre as superfícies. De forma similar à junção utilizada neste trabalho, os materiais envolvidos no trabalho de G.F. Ma [90], formaram partículas de segunda fase na interface entre a gota e substrato proporcionando um ancoramento entre os mesmos.

A reação de cristalização na interface fornece uma força motriz adicional para o processo de espalhamento, e ocorre em três fases. [90] Na primeira fase a gota fundida forma uma calota esférica, na segunda fase, o ângulo de contato muda rapidamente e o espalhamento fica limitado pelo processo de reação química e também pelo processo de difusão que ocorre na interface. Na terceira fase, o ângulo de contato apresenta pequenas mudanças.

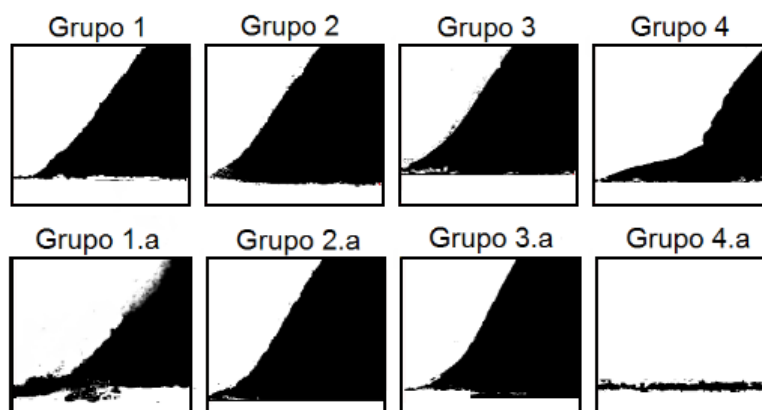


Figura 96 Aspecto da molhabilidade e espalhamento da gota de sealing glass sobre a superfície oxidada

Comportamento similar foi observado [61] para uma gota de borossilicato fundido sobre uma superfície oxidada de ASTM F15, onde a mudança de viscosidade na gota modifica conforme a difusão do Fe ocorre para o interior da mesma. Este mecanismo gera um gradiente de composição química da interface para o interior da gota promovendo um gradiente de viscosidade, com isso a gota assume um formato não convencional no ponto triplo (gás-liquido-sólido).

No presente trabalho pode ser observado que a gota de sealing glass sobre a superfície oxidada da liga ASTM F15 apresentou comportamento similar aos apresentados nos estudos de G.F Ma [90] e Dawei Luo [61] sendo que a camada mais externa é de Fe_2O_3 , como verificado no resultado do XPS.

O sealing glass apresentou o mesmo padrão de espalhamento na superfície tanto para os subgrupos 1, 2, e 3 - PM quanto nos subgrupos 1.a, 2.a e 3.a - PQ. Uma possível explicação para este comportamento foi devido ao fato que as mudanças morfológicas ocorridas na superfície não foram suficientes para modificar o espalhamento, assim como a difusão de elementos de liga em ambos os Grupos PQ e PM para o interior da gota foram similares em termos de alcance. O padrão de concentração dos elementos de liga no mapeamento em linha, na direção do sealing glass, conforme ilustrado na **Tabela 25** e **Tabela 26** mostram que esta difusão foi similar.

Os subgrupos 4 - PM e 4.a - PQ apresentaram maior espalhamento quando comparado com os outros subgrupos. E quando comparados entre si, o subgrupo 4.a - PQ apresentou espalhamento maior do que o subgrupo 4 - PM.

Esta diferença de espalhamento entre os subgrupos 4 e 4.a pode estar associada a diferença de morfologia da superfície. Conforme apresentado na **Tabela 25** e **Tabela 26**, o padrão de difusão dos elementos de liga para o interior do sealing glass são similares entre estes subgrupos no que diz respeito ao alcance dos elementos de liga no interior da gota, no entanto os mesmos apresentam diferenças morfológicas na superfície significativas.

6.12. XPS

A análise de superfície por DRX mostrou a presença de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeNi . O ensaio por XPS busca identificar se existe diferença entre os óxidos formados, uma vez que este tipo de análise pode identificar os valores de energia de ligação dos compostos formados.

Tanto o Grupo PM como o PQ apresentaram o mesmo padrão espectral de XPS, sugerindo a mesma forma de existência do Fe e do O, conforme ilustrado na **Figura 97 (a) e (b)**.

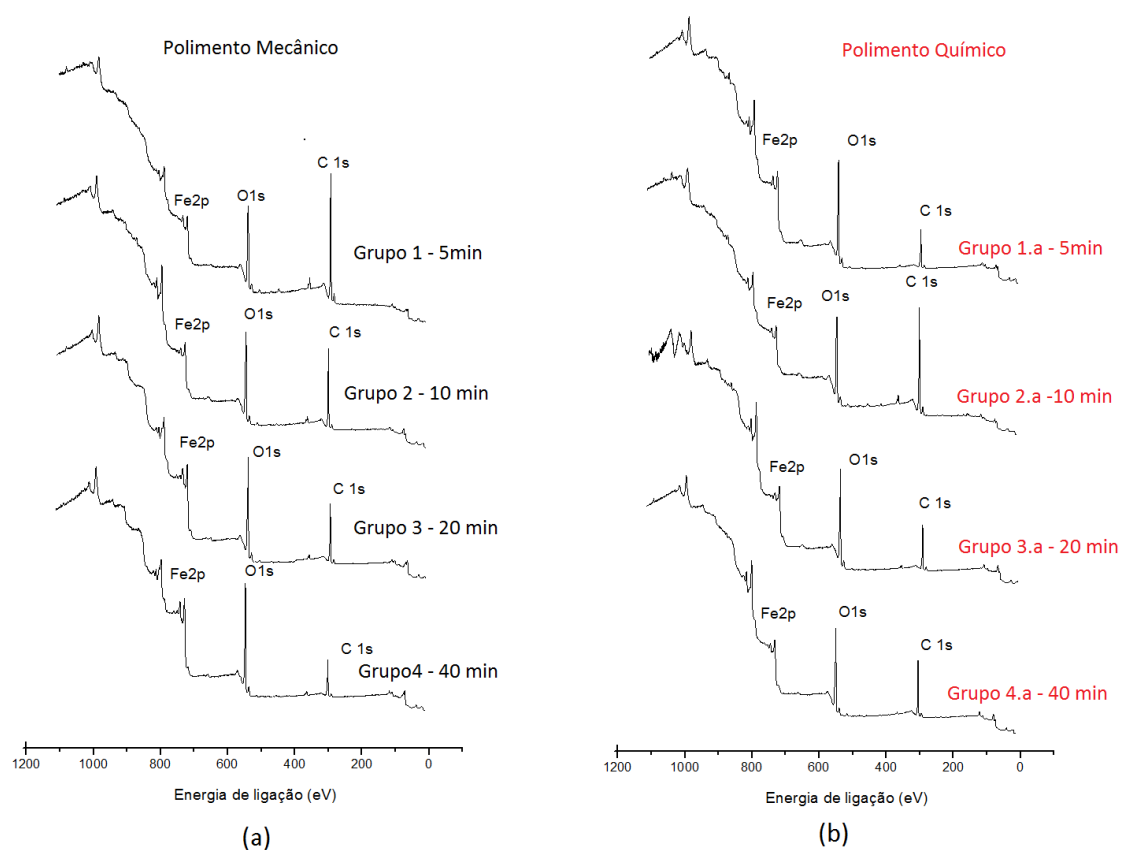


Figura 97 XPS - (a) Grupo PM; (b) Grupos PQ

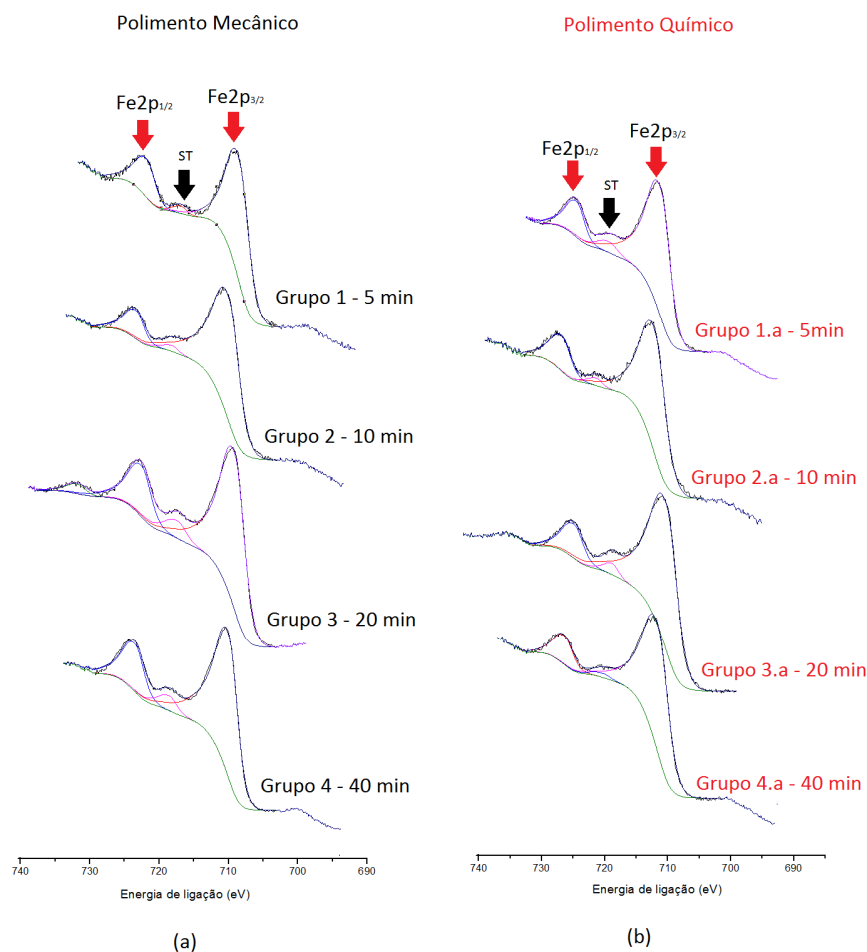


Figura 98 Fe 2p - (a) Grupo PM e (b) Grupo PQ

Conforme observado por Peter C.J Graat [91] e por C.S. Kuivila [92], o espectro de XPS do Fe_2O_3 é bem definido e possui valores de energia de ligação de Fe 2p_{1/2} 724,3 eV, Fe 2p_{3/2} 711,2 eV respectivamente. Outra característica intrínseca do cátion Fe^{3+} é a presença de picos satélites ao redor do pico de maior energia de ligação Fe 2p_{1/2} com destaque para a posição de energia de ligação de 719,5 eV. Diante disto percebe-se que todas as amostras apresentaram o pico Fe2p_{1/2} e o pico Fe 2p_{3/2} dentro dos valores encontrados por Peter C.J Graat[91] e por C.S. Kuivila [92], assim como a presença do pico satélite na posição de 719,5eV conforme ilustrado na **Figura 98**

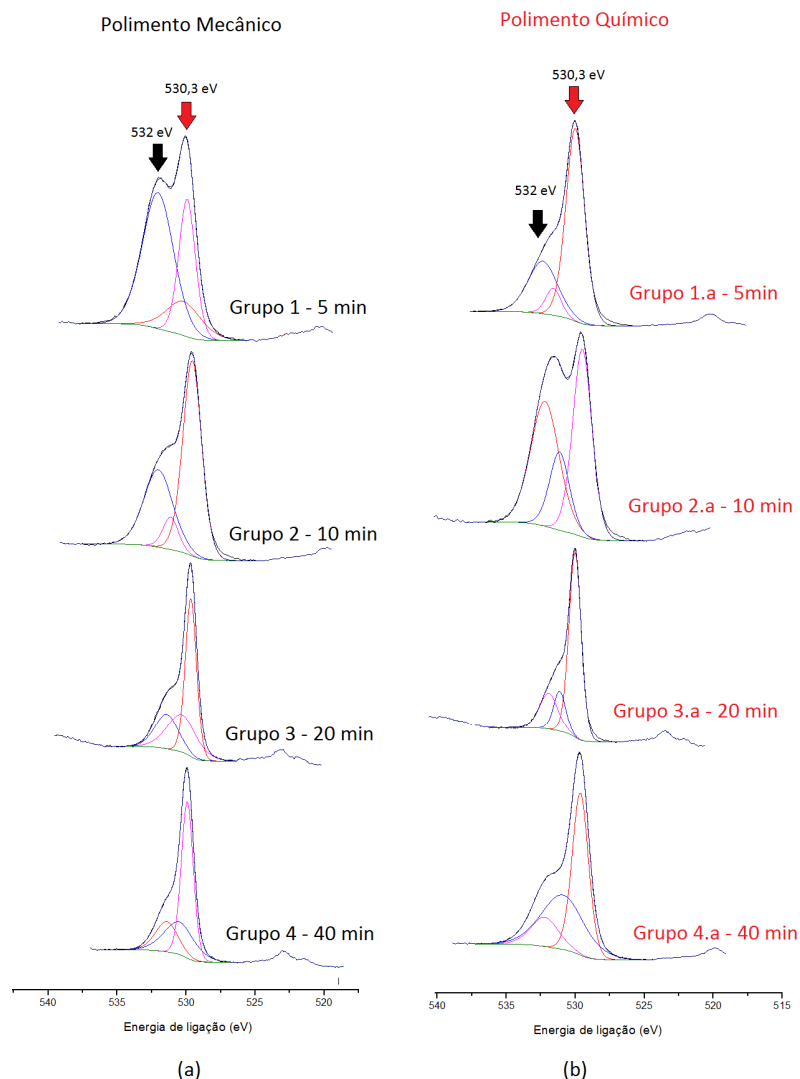


Figura 99 O1s - Grupos Polimento Mecânico(a) e Polimento Químico(b)

Conforme Kuivila [92] e Yuan [82], a curva O1s confirma o estado de oxidação de O^{2-} e o pico de energia de ligação tem valor de 530,3 eV para todos os óxidos (FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4). Quando este valor de energia é de aproximadamente 532 eV significa que houve adsorção de OH. Conforme mostrado na **Figura 99**, todas as amostras apresentaram pico de energia de ligação em torno de 530,3 eV corroborando com os resultados de Kuivila e Yuan. Observa-se também que todas as amostras apresentaram algum grau de adsorção de OH tendo em vista a presença do pico de energia de ligação de aproximadamente 532eV.

A presença de Fe_2O_3 na superfície da camada de óxido segundo o ensaio de XPS corrobora com a termodinâmica de formação de camada de óxido em temperaturas abaixo de 900°C apresentada por Zanchetta [63], e com os resultados obtidos por Abendroth [50] ao oxidar a liga ASTM F15 em atmosfera ambiente e em temperaturas de 750°C e 850°C .

Estes resultados permitem concluir que as diferentes condições de superfície não influenciaram o tipo de óxido formado na camada mais externa.

7. Conclusões

Através da metodologia empregada e de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

1. O ganho de massa das amostras que foram submetidas ao polimento químico e ao polimento mecânico, para a faixa de temperatura de 800°C apresentou comportamento parabólico. O tipo de preparação superficial influenciou o ganho de massa do óxido sendo este maior para o polimento mecânico do que para o polimento químico em todas as condições avaliadas. Tanto o nível de rugosidade como a forma como a mesma foram geradas, influenciaram no ganho de massa do óxido
2. Os tratamentos térmicos à temperatura de 800°C nos tempos de 5, 10, 20 e 40 minutos não foram suficientes para modificar de forma significativa o tamanho de grão da liga ASTM F15. No entanto, a presença de óxido intergranular na interface metal-óxido foi mais evidente para os tempos de tratamento térmico de 10, 20 e 40 minutos.
3. A difusão foi mais intensa para o Grupo PM devido ao maior nível de tensões residuais nesta preparação.
4. Foi detectado maior presença de óxido intergranular no Grupo PM do que o Grupo PQ nas amostras submetidas a tratamento térmico nos tempos de 10, 20 e 40 minutos;
5. O Grupo PM apresentou menor incidência de trincamento na interface quando comparado com o Grupo PQ. O Grupo PM apresentou a morfologia da superfície da camada de óxido mais grosseira do que o Grupo PQ para os tempos 10, 20 e 40 minutos.

A formação de partículas cristalizadas de sealing glass na interface óxido-sealing glass foi mais evidente nas amostras que tiveram maior ganho de massa de óxido.

6. A oxidação da liga ASTM F15 obteve como produtos a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4) e a taenita (FeNi) havendo no entanto aumento destes compostos com o tempo de oxidação. Estas camadas foram similares em composição química como identificado por XPS. Da análise do XPS, todas as amostras apresentaram o mesmo nível de oxidação na camada mais externa de óxido (Fe_2O_3) e que a preparação superficial só influenciou na morfologia desta camada.
7. Da análise da molhabilidade, verifica-se que o sealing glass apresentou maior espalhamento para amostras com maiores ganhos de massa de óxido. Dentre estes, verificou-se que o maior espalhamento ocorreu para as amostras que foram submetidas a polimento químico(PQ). Tal resultado está relacionado com a morfologia da superfície da camada de óxido, que no caso do Grupo PQ, apresentou uma estrutura que possivelmente favoreceu ao espalhamento.

Sugestões para trabalhos futuros

1. Realizar estudo de oxidação da Liga ASTM F15 em temperaturas acima de 800°C em atmosfera ambiente;
2. Analisar a formação de camadas de óxidos em superfícies submetidas à jateamento com microesfera de vidro;
3. Analisar a molhabilidade de borossilicatos comerciais em superfície oxidadas de ASTM F15;
4. Analisar a integridade estrutural de juntas vidro-metal através de ensaios de choque térmico, ensaio de tração e ensaios de ciclagem térmica.

8. Referências Bibliográficas

- [1] HOUSKEEPER, W. G. The Art of Sealing Base Metals Through Glass. p. 870–877, 1922.
- [2] HULL, A. W. e BURGER, E. E. Glass-to-Metal Seals Physics, v. 5, n. 12, p. 384, 1934.
- [3] A. ROTH. **Vacuum Sealing Techniques**. 1. ed, Pergamon Press, p. 1–8, 1966.
- [4] W. J. SCOTT. Glass-to-Metal Seal Design. v. 193, p. 193, 1946.
- [5] HARPER, C. A. **Eletronic Packaging And Interconnectation Handbook**, 1 ed, McGraw-Hill Handbooks, 2004.
- [6] P. G. GENNES. Wetting: Statics And Dynamics.p 828- 861, 1985.
- [7] SVEIN STØLEN, T. G. **Chemical Thermodynamics of Materials - Macroscopic and Microscopic Aspects**. 1. Ed, John Wiley & Sons Inc, p. 172, 2004.
- [8] ADAMSON, A. W. and A. P. G. **Physical chemistry of surface**. 6. ed: Jhon Wiley & Sons, 1997.
- [9] EBNESAJJAD, S. ED, **Adhesives Technology Handbook**. 2. Ed, William Andrew Inc, p. 25, 2008.
- [10] FINCH, J.A., SMITH, G. W. “Contact Angle and Wetting”, Minerals Science Engineering, 1979.
- [11] DONGQING LI. **Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics**. p. 2188, 2011.
- [12] KUBIAK, K. J. Dynamics of Contact Line Motion During the Wetting of Rough Surfaces and Correlation With Topographical Surface Parameters. v. 33, p. 370–377, 2011.
- [13] MITTAL, K. L. **Handbook of Adhesive Technology**. 2. Ed, p. 13, 2003.
- [14] NISHIZAWA, T. **Thermodynamics of Microstructures**, 2008.
- [15] FOWKES, F. M. Attractive Forces At Interfaces. The Interface Symposium, 1964.
- [16] MARTINEZ, N. Wettability of Silicon, Silicon Dioxide, and Organosilicate Glass, 2009.

- [17] BHAGAWATH, P. e PRABHU, K. N. Wetting Behavior of Reactive and Non – Reactive Wetting of Liquids on Metallic Substrates. p. 978–981, 2013.
- [18] PARRA, B. S. et al. Rugosidade Superficial de Revestimentos Cerâmicos. p. 15–18, 2006.
- [19] WENZEL, R. M. Resistance Of Solid Surfaces. p. 988–994, 1936.
- [20] BAXTER, C. A. S. Wettability of Porous Surface. n. 5, p. 546–551, 1944.
- [21] KUBIAK, K. J. et al. Wettability Versus Roughness Of Engineering Surfaces, p. 8–10, 2009.
- [22] WHYMAN, G.; BORMASHENKO, E. e STEIN, T. The Rigorous Derivation Of Young, Cassie–Baxter And Wenzel Equations And The Analysis Of The Contact Angle Hysteresis Phenomenon. Chemical Physics Letters, v. 450, n. 4-6, p. 355–359, 2008.
- [23] YOSHIMITSU, Z. et al. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. Langmuir, v. 18, n. 15, p. 5818–5822, 2002.
- [24] ROACH, P., SHIRTCLIFFE, N. J., NEWTON, M. I. Progress In Superhydrophobic Surface Development, 2008.
- [25] MARMUR, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? Langmuir, v. 19, n. 20, p. 8343–8348, 2003.
- [26] MCHALE, G. Cassie and Wenzel: Were They Really so Wrong? Langmuir, 2008.
- [27] SHIRTCLIFFE, N. J. et al. An introduction to superhydrophobicity. Advances in colloid and interface science, v. 161, n. 1-2, p. 124–38, 2010.
- [28] KOHL, W. H. **Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices**. 1. ed, p. 390, 1967.
- [29] T.P. WANG. **Metals Handbook Vol 2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, 1990.
- [30] ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS –ASTM-F15 – 04 Standard Specification for Iron-Nickel-Cobalt Sealing Alloy, 2013.
- [31] DOREMUS, R. **Glass Science**. John Wiley, 1 ed., p.1, 1994.
- [32] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2 ed, v. 40, p. 111–115, 2005.
- [33] **Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses**, ASM international Vol 4, 1991.
- [34] ROBERT W. MESSLER, J. **Joining of Materials and Structures**. Elsevier Butterworth–Heinemann, 2004.

- [35] K. VAFAI. A survey of heat transfer phenomena in glass-to-metal seals. v. 18, p. 161–169, 1991.
- [36] LITTLETON, J. T. The Effect Of Temperature Treatment On Glass-To-Metal Seals. Journal of the American Ceramic Society, v. 18, n. 1-12, p. 239–245, 1935.
- [37] HULL, a. W.; BURGER, E. E. e NAVIAS, L. Glass-to-Metal Seals. II, Journal of Applied Physics, v. 12, n. 9, p. 698, 1941.
- [38] DONALD, I. W, Review Preparation, Properties And Chemistry Of Glass- And Glass-Ceramic-To-Metal Seals And Coatings. Journal Of Materials Science, v. 28, 1993.
- [39] REDSTON, B. Y. G. D.; TECH, B. S. e STANWORTH, J. E. Iron-Nickel-Cobalt Alloy for Sealing to Glass Iron-Nickel-Cobalt Alloy for Sealing to Glass. v. 53, 1945
- [40] PASK, J. A. Techniques in Glass-to-Metal. p. 286–289, 1947.
- [41] GIFFORD, F. E. e DOLENGA, A. Direct Glass-Metal Seals. Review of Scientific Instruments, v. 35, n. 5, p. 591, 1964.
- [42] ZANCHETTA, A. et al. Thermal Expansion and Adhesion of Ceramic to Metal Sealings : Case of Porcelain-Kovar Junctions. v. 15, p. 233–238, 1995.
- [43] MICHALEK, R. C. Improved Glass-to-Metal Sealing Through Furnace Atmosphere Composition Control. p. 455–459, 1984.
- [44] TOMSIA, a P. e PASK, J. a. Chemical reactions and adherence at glass/metal interfaces, v. 2, n. 1, p. 10–6, 1986.
- [45] KOZLOVSKII, S. F. et al. Strength Of Glass-To-Metal Seal In The Clamping. n. 8, p. 24–26, 1991.
- [46] WILLIAM D. CALLISTER, J. **Ciência e Engenharia dos Materiais - Uma Introdução**. 7. ed, p. 456–471, 2008.
- [47] PEREZ, N. **Electrochemistry And Corrosion Science**, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [48] YASEMIN DÜNDARA, B. et al. Electropolishing of Kovar Alloy for Vacuum Applications. ECS Transactions, 2014.
- [49] WALLIS, G. Field Assisted Glass Sealing. ElectroComponent Science and Technology, v. 2, n. 1, p. 45–53, 1975.
- [50] R.P. ABENDROTH. Oxide Formation And Adherence On An Iron Co,Ni Glass Sealing Alloy, 1965.
- [51] MARCUS P. BORON AND JOSEPH A. PASK. Role of “Adherence Oxides” In The Development Of Chemical Bonding At Glass. v. 49, n. 1, p. 1–6, 1966.
- [52] PISCITELLI, R. A. Oxidation Of FeNiCo Alloy, 1976.

- [53] R.M CORNELL, U. S. **The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2. ed, 2003.
- [54] LUO, D. e SHEN, Z. Oxidation Behavior Of Kovar Alloy In Controlled Atmosphere. *Acta Metallurgica Sinica*, v. 21, n. 6, p. 409–418, 2008.
- [55] DAVID JOHN YOUNG. **High Temperature Oxidation And Corrosion Of Metals**. ELSEVIER, 2008.
- [56] VICENTE GENTIL. Corrosão, LTC, p. 117–133, 1996
- [57] KRZYZANOWSKI, M.; BEYNON, J. H. e FARRUGIA, D. C. J. Oxide Scale Behaviour in High Temperature Metal Processing. 1. ed, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 29–40, 2010.
- [58] CHEN, R. Y. e YUEN, W. Y. D. Review Of The High-Temperature Oxidation Of Iron And Carbon Steels In Air Or Oxygen. v. 59, n. 1, 2003.
- [59] NEIL BIRKS, GERALD H. MEIER, F. S. P. **Introduction To The High-Temperature Oxidation Of Metals**. 2. Ed, Cambridge University Press, p. 83–86, 2006.
- [60] TAKEDA, M. et al. Physical Properties of Iron-Oxide Scales on Si-Containing Steels at High Temperature. *Materials Transactions*, v. 50, n. 9, p. 2242–2246, 2009.
- [61] LUO, D. e SHEN, Z. Wetting And Spreading Behavior Of Borosilicate Glass On Kovar. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 477, n. 1-2, p. 407–413, 2009.
- [62] ZANCHETTA A., P. L. Approche De L'oxydation Du Kovar Dans L'air. v. 210, p. 247–253, 1994.
- [63] ZANCHETTA, A., LORTHOLARY, P. e LEFORT, P. Ceramic To Metal Sealings: Interfacial Reactions Mechanism In A Porcelain-Kovar Junction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 228, n. 1, p. 86–95, 1995.
- [64] CRAIG, B. D. **Fundamental Aspects Of Corrosion Films In Corrosion Science**. 1. Ed, p. 75–78, 1990.
- [65] HAUFFE, K. **Oxidation Of Metals**. 1. Ed, p. 87–91, 1965.
- [66] URAN, S. et al. Effect Of Surface Roughness On Oxidation: Changes In Scale Thickness, Composition, And Residual Stress. v. 54, p. 73–85, 2000.
- [67] ROY, M.; RAY, K. K. e SUNDARARAJAN, G. The Influence of Erosion-Induced Roughness on the Oxidation Kinetics of Ni and Ni ± 20Cr Alloys. v. 51, 1999.
- [68] TAYLOR, P. et al. The Influence Of Specimen Roughness On The Rate Of Formation Of U_3O_8 On UO_2 In Air At 250 ° C. v. 256, p. 8–12, 1998.

- [69] OSTWALD, C. e GRABKE, H. J. Initial Oxidation And Chromium Diffusion. I. Effects Of Surface Working On 9–20% Cr Steels. *Corrosion Science*, v. 46, n. 5, p. 1113–1127, 2004.
- [70] TADEUSZ BURAKOWSKI, T. W. **Surface Engineering of Metals - Principles, Equipament**, Technologies. 1. Ed, Press, CRC, 1999.
- [71] FAZANO, C. A. Determinando-se o tamanho de grãos em ligas de cobre-zinco através da análise de imagem. 2007.
- [72] J. J. STEPHENS, F. A. GREULICH, and L. C. B. High Temperature Grain Growth And Oxidation Of Fe-29Ni-17Co, 1993.
- [73] W.L. MANKINS. Metallography and Microstructures of Nickel and Nickel-Copper Alloys, *Metallography and Microstructures*, ASM Handbook, ASM International, p. 816–819, 2004
- [74] MCCORMICK, J. e ZAKRAYSEK, L. A Metallographic Test For Glass-To-Metal Seal Quality. v. 75, 1979.
- [75] WALTER F. YEXT, BRUCE J SHOK, WAYNE S. KATZEMBERGER, MICHALEK, R. C. Improved Glass-to-Metal Sealing Through Furnace Atmosphere Composition Control. p. 455–459, 1984.
- [76] MINO, KAZUAKI AKIRA OHTOMO, Y. S. Effect Of Stressing On The Intergranular Oxidation Of Inconel 617. p. 1397–1403, 1680.
- [77] SHIDA, Y. et al. Development Of Preferential Intergranular Oxides In Nickel-Aluminum Alloys At High Temperatures. *Oxidation of Metals*, v. 18, n. 3-4, p. 93–113, 1982.
- [78] NEIL BIRKS, GERALD H. MEIER, F. S. P. Introduction To The High Temperature Oxidation Of Metals. 2. Ed, Cambridge University Press, 2006. p. 156–158
- [79] YUAN, L. et al. Morphological Transformation Of Hematite Nanostructures During Oxidation Of Iron. *Nanoscale*, v. 5, n. 16, p. 7581–8, 2013.
- [80] BORIS I. KHARISOV, O. V. K. e ORTIZ-MÉNDEZ, U. Handbook of Less-common Nanostructures. 1. Ed, p. 195–198, 2012
- [81] LUO, D. e SHEN, Z. Oxidation Behavior Of Kovar Alloy In Controlled Atmosphere. *Acta Metallurgica Sinica*, v. 21, n. 6, p. 409–418, 2008.
- [82] YUAN, L. et al. The Origin Of Hematite Nanowire Growth During The Thermal Oxidation Of Iron. *Materials Science And Engineering: B*, v. 177, n. 3, p. 327–336, 2012.
- [83] NEWBURY, D. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 62, 2003.

- [84] R. J. BORG, E. Y. F. L. The Diffusion Of Gold, Nickel, And Cobalt A Study Of The Effect Of Ferromagnetism. v. 11 , 1963.
- [85] J.R. MAC EWAN, J.U. MACEWAN, L. Y. Diffusion Of Ni In Iron, Cobalt, Nickel, And Two Iron-Nickel Alloys. 1969.
- [86] W.W. SMELTZER. Defects And Transport In Oxides. 1. Ed, SPRINGER SCIENCE, LLC, p.475–494, 1993.
- [87] **Engineered Materials Handbook**. 1. ed, SPRINGER SCIENCE, LLC, v. 33p. 1069–1073, 1991.
- [88] Data Sheet Corning - Applications Information - Corning Glass Code 7594.
- [89] CHANMUANG, C. et al. Microscopy And Strength Of Borosilicate Glass-To-Kovar Alloy Joints. Materials Science and Engineering, v. 474, n. 1-2, p. 218–224, 2008.
- [90] MA, G. F. et al. Wetting Of Molten Bi–Sn Alloy On Amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉. Journal of Alloys and Compounds, v. 456, n. 1-2, p. 379–383, 2008.
- [91] GRAAT, P. C. J. e SOMERS, M. A. J. Simultaneous Determination Of Composition And Thickness Of Thin Iron-Oxide Films From XPS Fe 2p Spectra. Applied Surface Science, v. 100, p. 36–40, 1996.
- [92] C.S. KUIVILA, J. B. B. and P. C. S. *. Characterization Of Surface Species On Iron Synthesis Catalysts By X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Applied Surface Science, v. 32, p. 99–121, 1988.