

Ministério da Educação  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

Influência da Composição do Banho no Crescimento da  
Camada de Intermetálicos Durante Aluminização por  
Imersão a Quente

Aline Bedina

Trabalho de Diplomação

Porto Alegre  
2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO BANHO NO CRESCIMENTO DA CAMADA DE  
INTERMETÁLICOS DURANTE ALUMINIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE

Aline Bedina

Trabalho de Diplomação

Orientadores na UFRGS: Professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Orientadora no OCAS N.V. – OnderzoeksCentrum voor Aanwending van Staal (Research  
Center for the Application of Steel, Gent – Centro de Pesquisas da ArcelorMittal Gent,  
Bélgica), onde o trabalho foi desenvolvido: Cecilia Föjer

Porto Alegre  
2008

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	IV
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	VII
<b>RESUMO</b> .....	VIII
<b>ABSTRACT</b> .....	X
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	4
<b>3 HIPÓTESES</b> .....	10
3.1 Hipóteses Um, Dois e Três .....	10
3.2 Hipótese Quatro .....	12
3.3 Hipótese Cinco .....	13
<b>4 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS</b> .....	15
4.1 Preparação das tiras .....	15
4.2 Preparação do Banho .....	16
4.3 Mergulho das Tiras .....	17
4.5 Temperatura das Amostras .....	19
4.6 Microscopia .....	20
4.7 Técnica ICP-MS (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado) .....	20
4.8 Espectrometria de Emissão Óptica por Descarga Incandescente (GD-OES) ...	21
4.9 Micro-Sonda Eletrônica (EPMA) .....	21

4.10	Difratômetro de raios-X (XRD).....	22
4.11	Microscópio Eletrônico de Varredura.....	22
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>49</b>
<b>9</b>	<b>ANEXO 1.....</b>	<b>51</b>
<b>10</b>	<b>ANEXO 2.....</b>	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	O Tripé de desempenho. ....	2
Figura 1.2	Desenvolvimento do tripé de Alupur. ....	3
Figura 2.1	Diagrama esquemático da interação entre alumínio fundido e ferro sólido (RYABOV 1985). ....	7
Figura 2.2	Padrão de três células unitárias da fase $\eta$ ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ) colocadas uma sobre a outra. ● – átomos de alumínio; ○ – átomos de ferro (RYABOV 1985). ....	8
Figura 3.1	Efeito do silício sobre a formação camada interfacial de ferro-alumínio (ASM 1982). ....	12
Figura 5.1	Variação da espessura da camada com a quantidade de antimônio. ....	26
Figura 5.2	Variação da espessura da camada com a quantidade de titânio. ....	27
Figura 5.3	Variação da espessura da camada com a quantidade de silício. ....	27
Figura 5.4	Variação da espessura com a quantidade adicionada de antimônio, silício e titânio, para 10 segundos de imersão. ....	28
Figura 5.5	Resultado GDO-ES da amostra 1.1C. ....	30
Figura 5.6	Resultado GDO-ES da amostra 1.2 D. ....	30
Figura 5.7	Resultado GDO-ES da amostra 1.3.1 B. ....	31
Figura 5.8	Resultado GDO-ES da amostra 1.3.2 A. ....	31
Figura 5.9	Resultado GDO-ES da amostra 1.3.3 A. ....	32
Figura 5.10	Resultado GDO-ES da amostra 1.3.4 A. ....	32
Figura 5.11	Resultado GDO-ES da amostra 2.1 A. ....	33
Figura 5.12	Resultado GDO-ES da amostra 2.2 A. ....	33
Figura 5.13	Resultado GDO-ES da amostra 2.3 A. ....	34
Figura 5.14	Resultado GDO-ES da amostra 2.4 A. ....	34
Figura 5.15	Resultado GDO-ES da amostra 3.3 A. ....	35
Figura 5.16	Resultado GDO-ES da amostra 3.4 A. ....	35
Figura 5.17	Amostra 3.1 A. Imagem SE do local onde a linha de varredura foi realizada através da camada intermetálica e da camada de Al. ....	36

Figura 5.18	Amostra 3.1 A. Imagem BSE do local onde a linha de varredura foi realizada através da camada intermetálica e da camada de Al. ....	37
Figura 5.19	Resultado da line scan tomada na figura 5.17. ....	37
Figura 5.20	Amostra 3.2 A. Imagem SE do local onde a linha de varredura foi realizada através da camada intermetálica e da camada de Al. ....	38
Figura 5.21	Amostra 3.2 A. Imagem BSE do local onde a linha de varredura foi realizada através da camada intermetálica e da camada de Al. ....	38
Figura 5.22	Resultado da line scan tomada na figura 5.20. ....	39
Figura 5.23	Imagem SE da amostra 1.3.4 D. ....	41
Figura 5.24	Imagem SE da amostra 1.3.4 D. ....	41
Figura 5.25	Imagem SE da amostra 1.3.4 D. ....	42
Figura 5.26	Imagem SE da amostra 1.3.2 D. ....	42
Figura 5.27	Espectro EDX (Al).....	43
Figura 5.28	Espectro EDX (Al, Fe).....	43
Figura 5.29	Espectro EDX (Fe e pequena quantidade de Al). ....	43
Figura 5.30	Espectro EDX (Fe, O, pequena quantidade de Al e Sb e traços de Cr e Ni). ...	44
Figura 5.31	Espectro EDX (Sb, O, Al, Fe). ....	44
Figura 6.1	Formação da camada de revestimento para o banho com adição de Sb. ....	46
Figura 6.2	Formação da camada de revestimento para o banho com adição de Ti.....	47
Figura 6.3	Formação da camada de revestimento para o banho com adição de Si. ....	47
Figura 9.1	Diagrama de equilíbrio de fases Al-Fe. Lê-se porcentagem em peso de alumínio/ferro em weight percentage aluminium/iron e porcentagem atômica de alumínio/ferro em atomic percentage aluminium/iron (ASM 1992).....	51
Figura 9.2	Diagrama de equilíbrio de fases Al-Si. Lê-se porcentagem em peso de silício em weight percentage silicon e porcentagem atômica de silício em atomic percentage silicon (ASM 1992).....	52
Figura 9.3	Projeção liquidus no vértice rico em Al do diagrama ternário Al-Fe-Si. Lê-se porcentagem em peso de ferro/silício em weight percentage iron/silicon (ASM 1992).....	52
Figura 9.4	Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Si. Lê-se porcentagem em peso de silício em weight percentage silicon e porcentagem atômica de silício em atomic percentage silicon (ASM 1992).....	53

Figura 9.5	Diagrama de equilíbrio de fases Al-Ti. Lê-se porcentagem em peso de titânio em weight percentage titanium e porcentagem atômica de titânio em atomic percentage titanium (ASM 1992).....	54
Figura 9.6	Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Ti. Lê-se porcentagem em peso de titânio em weight percentage titanium e porcentagem atômica de titânio em atomic percentage titanium (ASM 1992).....	55
Figura 9.7	Diagrama de equilíbrio de fases Al-Sb. Lê-se porcentagem em peso de antimônio em weight percentage antimony e porcentagem atômica de antimônio em atomic percentage antimony (ASM 1992).....	55
Figura 9.8	Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Sb. Lê-se porcentagem em peso de antimônio em weight percentage antimony e porcentagem atômica de antimônio em atomic percentage antimony (ASM 1992).....	56
Figura 10.1	Exemplos de metalografias escolhidas aleatoriamente dentre as amostras para demonstrar a irregularidade do recobrimento devido, principalmente, ao modo manual de imersão em um forno simples. De cima para baixo, a região cinza mais clara seria o recobrimento de alumínio, a região intermediária a camada de intermetálicos e a inferior, cinza mais escuro, o substrato de aço.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Composição do aço DC06. ....	15
Tabela 4.2	Composição das ligas.....	16
Tabela 4.3	Composição desejada dos banhos.....	17
Tabela 4.4	Organização das amostras.....	18
Tabela 4.5	Amostras e tempo de mergulho. ....	18
Tabela 4.6	Organização das amostras para análise no ICP-MS (espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado). ....	19
Tabela 4.7	Temperatura calculada das amostras. ....	20
Tabela 5.1	Espessura da camada intermediária ( $\mu\text{m}$ ), tempo de mergulho 10 segundos. ...	23
Tabela 5.2	Espessura da camada intermediária ( $\mu\text{m}$ ), tempo de mergulho 5 segundos. ....	24
Tabela 5.3	Espessura da camada intermediária ( $\mu\text{m}$ ), tempo de mergulho 8 segundos. ....	24
Tabela 5.4	Compilação dos resultados das espessuras e temperaturas calculadas para o antimônio.....	25
Tabela 5.5	Compilação dos resultados das espessuras e temperaturas calculadas, para o titânio.....	25
Tabela 5.6	Compilação dos resultados das espessuras e temperaturas calculadas, para o silício. ....	26
Tabela 5.7	Resultados das análises por ICP-MS. ....	29
Tabela 5.8	Os resultados das análises semi-quantitativas. ....	39
Tabela 5.9	Visão geral das fases detectadas. ....	40

## RESUMO

Aluminização é o processo de formação de uma camada de alumínio na superfície do aço. Como resultado do aço aluminizado tem-se aliadas propriedades de elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica. A aluminização por mergulho a quente contínua do aço é o processo de produção industrial mais econômico e que permite atingir os níveis requeridos de propriedades mecânicas.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência dos elementos de liga no banho de alumínio comercial puro (Alupur), reduzindo a quantidade de fase intermetálica de Al-Fe e, desta forma, melhorar a ductilidade do revestimento e manter ou melhorar as suas características superficiais.

Os principais fatores que afetam a taxa de crescimento da camada durante a aluminização são a composição do banho, o tempo e a temperatura de imersão. Esses fatores podem ser controlados durante o processo industrial. No entanto, o tempo e a temperatura de imersão já estão estabelecidos, a fim de proporcionar condições ótimas de produção, levando em conta as características da superfície e as facilidades na produção. Conseqüentemente, a composição do banho é o parâmetro alternativo que permite controlar a camada de crescimento e, desta maneira, a ductilidade do material resultante.

Observou-se que as impurezas contidas no banho de aluminização influenciam na formação da camada de compostos intermetálicos. Portanto, a fim de minimizar esta interferência recomenda-se a utilização de ligas de metais tecnicamente puros na preparação do banho. Os parâmetros que afetam a cinética das reações de difusão no banho de aluminização (tempo e temperatura de mergulho) devem ser bem controlados para se chegar a resultados confiáveis. No presente trabalho, a temperatura de imersão não se manteve constante o que influenciou na precisão das medições, pois o forno utilizado não foi concebido especialmente para testes de imersão, mas para a fusão simples de ligas.

A inserção de silício no banho de aluminização até 2% conduz a uma diminuição da espessura da camada de composto intermetálico de 12,5  $\mu\text{m}$  para 6,5  $\mu\text{m}$ . A influência de antimônio depende do seu conteúdo: até 0,5% de Sb conduz a uma certa diminuição da espessura da camada intermetálica enquanto que um maior conteúdo - 2% - de antimônio

resulta em um aumento de espessura da camada. O titânio promove a redução da camada intermetálica em menor extensão do que quando silício ou antimônio são adicionados.

Os resultados encontrados acerca do silício estão de acordo com a literatura (ASM 1982; RICHARDS et. al. 1994; DENNER 1975; GITTINGS 1950; RYABOV 1985; AKDENIZ 1994). Existe uma rápida diminuição na espessura da camada interfacial para um conteúdo de silício até 2%. A continuação da curva experimental mostraria que o posterior aumento da quantidade de silício não resultaria em grandes alterações da espessura da camada intermetálica. Por isso, o silício é recomendado para uso em Alupur se as propriedades como corrosão, dobramento (flexão) e aspecto visual forem adequadas.

Segundo o diagrama de equilíbrio Al-Si, pequenos acréscimos de silício afetariam a fluidez do banho, que por sua vez, afetaria a formação do revestimento. No entanto, através do aumento da temperatura de fusão, pode-se aumentar a fluidez. Contudo, aumentos de temperatura aumentam a reatividade do Al-Fe resultando em camadas mais espessas de intermetálicos. Isso poderia ser um ponto de partida para uma investigação mais aprofundada.

## ABSTRACT

Aluminizing is the process of formation of aluminium coating on the steel surface. Aluminized steel results in increased corrosion resistance and high strength. Continuous hot-dip aluminizing of steel is the most economical process for industrial production that allows reaching required level of mechanical properties.

The aim of this paper is to study the influence of the alloying elements in the Alupur bath, reducing the amount of Fe-Al intermetallic phase and by this way, improve ductility of the coating and retain or improve its surface characteristics.

The main factors that affect the rate of the layer growth during aluminizing are bath composition, dip time and temperature. These factors can be controlled during the industrial production. However, the dip time and temperature are already set in order to provide optimal production conditions taking into account the surface characteristics and the facilities. Afterwards, the bath composition is the alternative parameter that allows to control the layer growth and, as a consequence, the ductility of resulted material.

It was perceived that to avoid the influence of the impurities in aluminizing bath on formation of intermetallic compounds layer it is recommended to use technically pure metals for alloy preparation. The holding constant parameters that affect kinetic of diffusion reactions in aluminizing bath (dip time and dip temperature) must be well controlled to reach confident results. In the present work, the dip temperature was not kept constant and it influenced the accuracy of the measurements. It happened because the furnace that was used was not designed especially for dip testing, but for ordinary melting of alloys.

The insertion of silicon in aluminizing bath up to 2,0% leads to a decrease of the thickness of the layer of intermetallic compound from 12,5  $\mu\text{m}$  to 6,5  $\mu\text{m}$ . The influence of antimony depends on its contents: up to 0,5% of Sb leads to a certain decreasing of the intermetallic layer thickness whereas higher content - 2% - of antimony results in an increase of the layer thickness. Titanium promotes reduction of the intermetallic layer in less extend than when silicon or antimony are added.

The findings in the results about silicon are in agreement with the literature (AMERICAN SOCIETY FOR METALS 1982; RICHARDS et. al. 1994; DENNER 1975;

GITTINGS 1950; RYABOV 1985; AKDENIZ 1994). There is a rapid decrease in the thickness of the interfacial layer for silicon content up to 2%. If the curve in our experiments is further exponential, less decrease occurs as the silicon content further increases. Therefore, silicon can be recommended to use in Alupur, if properties like corrosion, bending and visual aspect are good enough.

According to Al-Si equilibrium phase diagram, small additions of silicon will affect fluidity of melt and will affect formation of coating. However, by increasing temperature of the melt, we can increase fluidity. However, increases in temperature raise the reactivity of Fe-Al and might give us thicker intermetallic layers. This could be a point for further investigation.

## 1 INTRODUÇÃO

Aluminização é o processo de formação de um revestimento de alumínio sobre a superfície do aço. O aço aluminizado resultará num aumento da resistência à corrosão e elevada resistência mecânica.

Os revestimentos com alumínio podem ser realizados na superfície do aço com o uso de diversas técnicas (ASM 1982; DENNER 1975; GITTINGS 1951). A seleção da técnica adequada depende das propriedades desejadas no produto acabado. Aluminização contínua por mergulho a quente do aço é o processo de produção industrial mais econômico que permite atingir níveis requeridos de propriedades mecânicas (ASM 1982; DENNER 1975; GITTINGS 1951; RICHARDS 1994; RYABOV 1985).

Dois tipos de banhos são utilizados para o processo de aluminização:

- Alupur ®: alumínio comercial puro revestindo o aço;
- Alusi ®: revestimento de liga de Al-Si, perto de composição eutética (cerca de 10% em peso de Si).

Alupur ® e Alusi ® são produtos de marca registrada da ArcelorMittal (companhia de aço mundial). Serão referidos no texto como Alupur e Alusi.

Boa resistência à corrosão e resistência térmica são as propriedades mais importantes do revestimento Alusi. A presença de silício no banho de Alusi reduz a espessura da camada de intermetálicos de ferro-alumínio, a qual aumenta a conformabilidade do material (DENNER 1975). Esta maior conformabilidade pode ser utilizada para a produção de componentes com formas irregulares, por exemplo, tanques de gasolina, trocadores de calor, torradeiras etc (ASM 1982; ArcelorMittal Flat Carbon Europe 2007).

Todavia, Alupur é sugerido como solução mais econômica e ainda apresenta uma maior resistência à corrosão em condições atmosféricas (RICHARDS et al. 1994; DENNER 1975). É utilizado em coberturas, revestimentos, silos, estufas, pórticos, dutos de chaminé, habitação para caldeiras de aquecimento, ventilação e ar condicionado, tanques, sistemas de escape e outros (ASM 1982, ArcelorMittal Flat Carbon Europe 2007).

O objetivo do projeto é desenvolver um produto Alupur com melhor conformabilidade e, desta maneira, aumentar a sua gama de utilização.

Um estudo complexo de processamento, estrutura e propriedades é a chave para a compreensão do desempenho dos materiais estudados no trabalho (Figura 1.1).

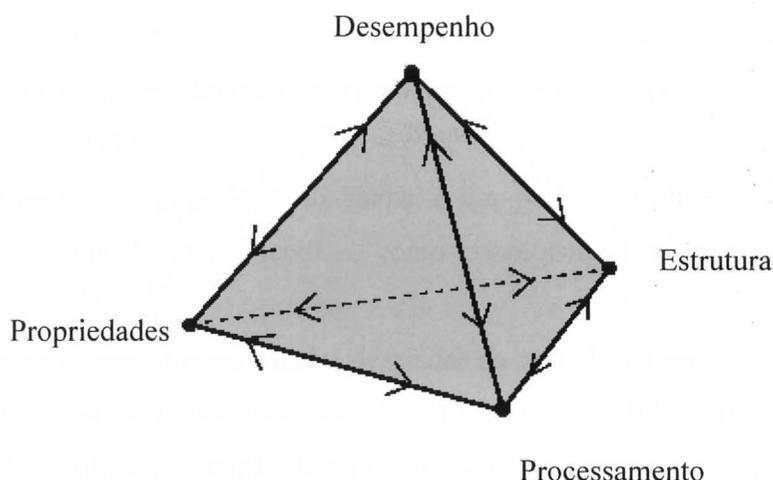


Figura 1.1 O Tripé de desempenho.

Processamento, estrutura e propriedades do revestimento precisam ser adaptados de modo a alcançar o melhor desempenho.

As principais propriedades para atingir o desempenho desejado (conformabilidade) do recobrimento são a ductilidade e aderência. Estas propriedades reduzirão a resistência ao trincamento (rachadura) da camada em operações posteriores no material e, conseqüentemente, diminuirão a oxidação do material após aquecimento (GITTINGS 1951).

A baixa ductilidade da camada Alupur é decorrente da camada intermetálica. Esta camada é controlada pela taxa de difusão do alumínio-ferro e outros elementos de liga. Como conseqüência da reação entre eles, há a formação de uma camada dura e frágil de compostos intermetálicos de Al-Fe. A fragilidade do revestimento aluminizado está associada com a espessura da camada da liga. A diminuição da espessura da camada resultará na diminuição da fragilidade do revestimento (DENNER 1975; GITTINGS 1951; RICHARDS et al. 1994).

Os principais fatores que afetam a taxa de crescimento da camada durante o banho de aluminização são composição, tempo e temperatura de imersão. Esses fatores podem ser

controlados durante a produção industrial. No entanto, o tempo de imersão e a velocidade com que a chapa passa através do banho são parâmetros operacionais específicos que podem ser ajustados para atingir o ponto ótimo de temperatura das folhas, de limpeza superficial e minimização do crescimento da camada (RICHARDS et al. 1994).

A fim de proporcionar condições ótimas de produção, a temperatura deve ser fixada. A melhor condição para inibir o crescimento da camada é aluminizar a temperatura mais baixa possível. Por outro lado, a menor temperatura do banho provoca uma diminuição na fluidez, produzindo um revestimento irregular devido à presença de bolhas de gás (DENNER 1975).

Finalmente, a composição do banho é um parâmetro alternativo que permite o controle da camada de crescimento e, como conseqüência, a ductilidade do material resultante.

A fim de atingir as propriedades desejadas da camada, ou seja, expandir o campo de aplicação do Alupur pelo aprimoramento de sua conformabilidade, a ductilidade tem de ser melhorada. A ductilidade é função da espessura da camada da liga e a espessura da camada é uma função dos compostos do banho. O tripé (Figura 1.2) mostra o desenvolvimento do revestimento Alupur.

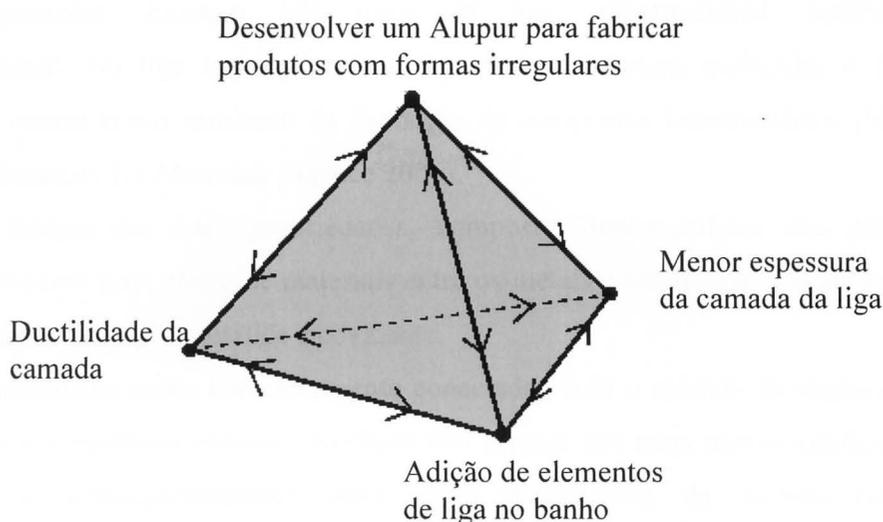


Figura 1.2 Desenvolvimento do tripé de Alupur.

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

Aços revestidos têm características de conformabilidade que são diferentes das dos aços não revestidos. O método utilizado para aplicar o revestimento pode afetar a estrutura metalúrgica do substrato e, por conseguinte, suas propriedades (ASM 1988). Na aluminização de folhas por mergulho a quente a principal propriedade é a ductilidade.

Ductilidade é a capacidade de um metal se deformar plasticamente sem ruptura ou fratura, com coesão suficiente entre as moléculas para mantê-las unidas (TILLEY 2005; The Columbia Encyclopedia 2006). Metais puros, em particular, são macios. Esta propriedade pode ser atribuída à estrutura cristalina dos metais onde há ligação atômica (metálica) com compartilhamento de elétrons. Estes podem facilmente deslizar uns sobre os outros para produzir a deformação. Não existem ligações localizadas fortes a serem rompidas e assim a ligação metálica não impede a deformação (TILLEY 2005). Com a adição de um elemento, tem-se uma liga metálica. Uma liga é uma fase composta de um ou mais componentes. Existem três tipos de liga: substitucional, intersticial e transformacional. Na liga transformacional uma nova estrutura molecular é formada. Geralmente ocorre como resultado da formação de compostos intermetálicos (Shenyang National Laboratory for Materials Science 2006).

Em termos das suas propriedades, compostos intermetálicos são geralmente considerados como uma classe de materiais entre os metais e cerâmicos, que surge a partir de uma mistura de ligação metálica e covalente.

Intermetálicos estão intrinsecamente conectados com o módulo de elasticidade. A forte ligação e a estrutura ordenada também dão origem aos mais baixos coeficientes de autodifusão e, conseqüentemente, uma maior estabilidade de difusão controlada (SAMALLMAN 1999).

Tal como cerâmicos, no entanto, a maior desvantagem dos intermetálicos é a sua baixa ductilidade, particularmente em temperaturas baixas e intermediárias. As razões para a falta de ductilidade variam de compostos para compostos, mas incluem: um número limitado de sistemas de escorregamento fácil; operações de discordâncias com vetores deslocamento largos; escorregamento cruzado limitado, dificuldade de escorregamento

através de contornos de grão; segregação de solutos deletérios para os contornos de grão; ligações covalentes e susceptibilidade do meio.

Devido a estas razões, a espessura da camada intermetálica é importante para determinar a ductilidade do revestimento. A alta espessura da camada intermetálica oferece mais baixa ductilidade para o revestimento. Posteriormente, o controle desta espessura é imperativo para alcançar notável ductilidade do revestimento.

Existem três variáveis do processo que têm maior influência sobre a formação da camada intermetálica, o tempo de mergulho e a temperatura e composição do banho.

A espessura total da camada aumenta com um aumento no tempo de detenção. O segundo fator citado é a temperatura de aluminização. O efeito mais significativo sobre a espessura da camada intermediária ocorre na faixa de 650 °C a 800 °C, aumentando a espessura com a elevação da temperatura. Isso pode ser explicado pelo mecanismo de formação da camada de revestimento (RYABOV 1985).

#### Camada de Revestimento Aluminizada

Com o objetivo de estudar a camada de revestimento aluminizada é necessário rever as informações sobre o sistema de equilíbrio de fases Al-Fe. O diagrama de equilíbrio Al-Fe é mostrado na figura 8.1, no anexo 1.

É relevante examinar o diagrama nas temperaturas de aluminização (670-730 °C). As fases estáveis a essa faixa de temperaturas são as seguintes:

- De 0 a 34% em massa de Al: solução sólida baseada na estrutura CCC do  $\alpha$ -Fe.
- De 34 a 62% em massa de Al: três diferentes compostos intermetálicos,  $\zeta$ -FeAl<sub>2</sub> (monoclínico),  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (ortorrômbico) e  $\theta$ -FeAl<sub>3</sub> (monoclínico). Há uma incerteza sobre as estruturas cristalinas, porém as citadas são as mais aceitas (RICHARDS et al. 1994; RYABOV 1985);
- Mais de 62% em massa de Al: alumínio líquido (RICHARDS et al. 1994).

Existem dois mecanismos limitantes que controlam as taxas nas quais a formação de fases pode acontecer. Eles são chamados usualmente de primeira e segunda fase. No início (primeira fase), o mecanismo é a interação química interfacial onde o crescimento ocorre com dissolução não significativa do substrato no líquido. Esta fase caracteriza-se por um período transitório não-parabólico. Então, no final desta fase (segunda fase), a espessura é suficientemente grande para iniciar o crescimento através do regime de difusão com a expansão dos intermetálicos Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> e FeAl<sub>3</sub> (BOUCHE 1998).

A difusão é o conceito mais importante em todas as reações metálicas de revestimento. Este fenômeno pode ser definido como o transporte termicamente ativado da matéria através da matéria (DENNER 1975). Este transporte provoca uma redução dos gradientes de energia livre e da energia livre global. Na maioria dos casos, este mecanismo também age no sentido de diminuir os gradientes de concentração.

Há duas equações fundamentais de difusão, as leis de Fick. A primeira é aplicada a um estado estacionário, e a segunda a um estado não estacionário. A aluminização é classificada como um estado não estacionário sendo definida pela segunda lei de Fick.

$$dc/dt = d/dx [D \cdot dc/dx] \quad (1),$$

onde  $c$  é a concentração,  $x$  é a distância na direção para o substrato e, conseqüentemente,  $dc/dt$  é o gradiente de concentração.  $D$  é a difusividade e varia exponencialmente com a temperatura:

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2),$$

onde  $D_0$  é um fator de freqüência que varia com, entre outras coisas, a concentração das espécies em difusão,  $Q$  é a energia de ativação do processo,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta (DENNER 1975; SANTOS 2005).

A segunda etapa (difusão controlada) apresenta uma lei parabólica inversa com o tempo de imersão e uma lei parabólica com a temperatura. Vários artigos apresentaram a justificação teórica para a lei de crescimento parabólica (AKUEZUE 1983; DENNER 1975; DENNER 1977; BOUCHE 1998; RICHARDS et al. 1994; RYABOV 1985).

A formação do revestimento de aluminização pode ser dividida nas seguintes etapas:

1. Interação de alumínio fundido e ferro sólido (aço) com o amolecimento de ferro e adsorção de alumínio na superfície;
2. Dissolução de ferrita no banho criando uma superfície áspera;
3. Formação de  $FeAl_3$  e a continuação do crescimento da camada prossegue por difusão dos átomos de alumínio através das moléculas de  $FeAl_3$ ;
4. Nucleação de  $Fe_2Al_5$  na interface aço/  $FeAl_3$ ;
5. Rápido crescimento da fase  $Fe_2Al_5$  devido à alta difusão do  $FeAl_3$  (RYABOV 1985; ArcelorMittal Flat Carbon Europe 2007).

A formação da camada de difusão tem lugar quando o ferro sólido é exposto ao alumínio fundido (Figura 2.1 a). A camada de difusão é formada em cada metal. A concentração de ferro em alumínio aumenta com o tempo e o composto intermetálico  $FeAl_3$  é formado (Figura 2.1 b). Inicialmente, quando o material é mergulhado no banho, a

temperatura local baixa para uma temperatura próxima a do espécime. É bem sabido que a difusão e, conseqüentemente, o crescimento dos compostos diminui quando a temperatura decresce. Ao mesmo tempo, a solução sólida de alumínio aparece no ferro com a formação do composto  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (Figura 2.1 c). No entanto, devido à sua estrutura peculiar (Figura 2.2), os cristais de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  começam a crescer ao longo do eixo c em uma velocidade muito alta, formando uma zona de cristais colunares (RYABOV 1985).

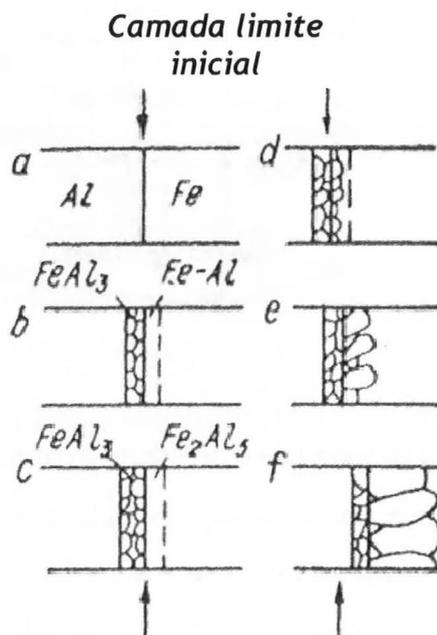


Figura 2.1 Diagrama esquemático da interação entre alumínio fundido e ferro sólido (RYABOV 1985).

Depois disso, o crescimento de cristais colunares começa a ocorrer em direção à base de ferro e o ferro difunde através da camada adjacente de  $\text{FeAl}_3$  com difusão do alumínio. Depois de mais difusão de ferro, o  $\text{FeAl}_3$  interno começa a tornar-se  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (Figura 2.1 d). Devido ao crescimento da fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e ao aumento da taxa de difusão de ferro em alumínio, a zona de solução sólida do alumínio no ferro desaparece (Fig. 2.1 e). Por conseguinte, a difusão de alumínio no ferro é quase exclusivamente determinada pelo comportamento da fase  $\eta(\text{Fe}_2\text{Al}_5)$ , a qual aparece praticamente sozinha durante a interação destes metais (Fig. 2.1 f) (RYABOV 1985).

A fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  possui um tipo ortorrômbico de célula unitária. Tem dois eixos c orientados verticalmente, um situado sobre o outro (Figura 2.2). Este composto apresenta alta deformabilidade e mobilidade dos átomos ao longo do eixo c. Isto se deve à

crystalografia anisotrópica da taxa de difusão e da relativa alta velocidade da interação entre os dois metais (RYABOV 1985).

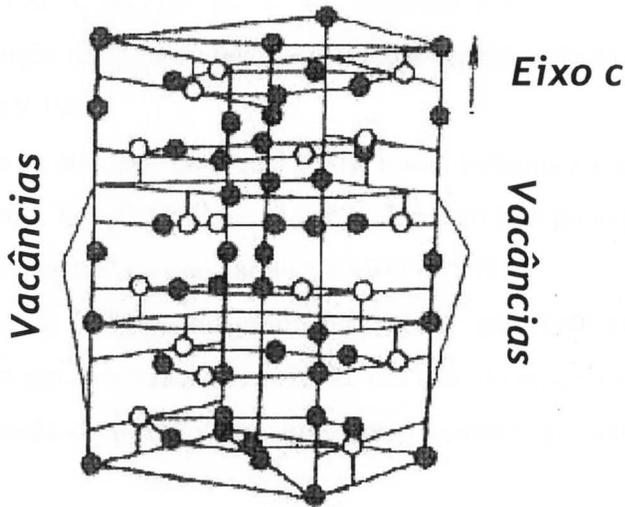


Figura 2.2 Padrão de três células unitárias da fase  $\eta$  ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ) colocadas uma sobre a outra. ● – átomos de alumínio; ○ – átomos de ferro (RYABOV 1985).

A composição da liga de aluminização influencia a espessura e as propriedades da camada de difusão. Alguns elementos reduzem a espessura da camada e outros a aumentam. O silício e o berílio são os elementos mais citados por terem maior influência neste processo. O silício já foi mencionado no processo Alusi e será explicado na hipótese 4. Existe um consenso geral de que a adição de berílio no banho de aluminização é ainda mais eficaz que o silício no controle do crescimento da camada; 0,5% de berílio produz uma inibição equivalente a 9% de silício. No entanto, o berílio tem desvantagens econômicas e elevada toxicidade (DENNER 1975).

Conforme DENNER (1975), cobre e zinco têm comportamentos contraditórios. Para ele, alguns autores relatam que 2,5% de cobre no banho de alumínio resultam em um maior crescimento da camada da liga. Contudo, outros autores observaram que acréscimos de cobre produzem uma redução nesta taxa. Apesar de sua eficácia não ser tão grande quanto a do silício, acréscimos superiores a 3% pioram o comportamento quanto a corrosão. Foram descobertos que acréscimos de zinco até 12% não aumentam o crescimento da liga metálica. No entanto, alguns autores constataram que a adição de zinco produz um drástico aumento da taxa de reação. O aparecimento da camada da liga metálica também foi relatado por ser diferente quando ligas de alumínio-zinco são utilizadas. A

camada intermetálica é observada por ser porosa por natureza, levando a um aumento da taxa de reação.

A liga de alumínio com até 1% de manganês não altera a força da ligação do revestimento a 720-730 °C ou 770-780 °C. Um aumento do conteúdo de manganês até 2% resulta em certa redução da força de ligação, devido à deterioração na qualidade da camada de difusão (RYABOV 1985).

A introdução de até 0,5% de níquel em alumínio aumenta a espessura da camada de 20-30 para 35-50  $\mu\text{m}$  a 720-730 °C. Aumentos maiores no teor de níquel têm pouco efeito sobre a espessura da camada intermediária (RYABOV 1985).

A introdução de 0,5% de magnésio resulta em uma diminuição da espessura da camada de 15-25  $\mu\text{m}$  em comparação com 25-32  $\mu\text{m}$  quando processada em alumínio puro. A espessura da camada de difusão aumenta com o aumento no tempo de aluminização (RYABOV 1985).

A adição de 2% de titânio tem pouco efeito no banho. No entanto, verificou-se um decréscimo de 85% da camada para uma adição de 0,1%. Tem sido relatado que 0,4% de titânio não apresenta essa diminuição e melhora a ductilidade da camada intermetálica, reduzindo a sua dureza. Porém, com o uso de titânio na aluminização, o composto  $\text{TiAl}_3$  pode ser formado e este, sendo insolúvel, pode prejudicar a aparência do revestimento (DENNER 1975).

Adições de até 2,5% em peso de bismuto, cádmio, cobalto, níquel, estanho, estrôncio e antimônio aumentam ligeiramente a espessura da camada da liga metálica. Também se acredita que o cobalto e o níquel ou aumentam ou não têm qualquer efeito sobre a espessura da liga, mas outros autores acreditam que, em concentrações superiores, antimônio, bismuto, cádmio, níquel e cobalto ligeiramente diminuem a espessura da camada de liga (DENNER 1975).

### 3 HIPÓTESES

Como o tempo de mergulho e a temperatura de mergulho são parâmetros já definidos para o processo, desenvolveram-se diversas hipóteses com o intuito de diminuir a camada da liga metálica em produtos aluminizados, a partir de alteração na composição do banho. A análise destas hipóteses mostrou que a quinta hipótese era a mais adequada para a escolha dos elementos a serem adicionados no banho, cumprindo assim o objetivo da pesquisa.

#### 3.1 Hipóteses Um, Dois e Três

Na literatura (ASM 1982; DENNER 1975; GITTINGS 1951) é visto que Cu e Ti parecem ter um melhor efeito sobre a redução da espessura dos compostos intermetálicos. Analisando seus diagramas binários com alumínio, vemos que ambos têm um ponto eutético próximo ao vértice rico em alumínio. Portanto, a primeira idéia foi a de tentar encontrar alguma relação entre esta característica e sua influência sobre a redução da espessura da camada da liga metálica. Para encontrar esta relação, foram examinados primeiramente os diagramas binários Al-X, sendo X qualquer elemento da tabela periódica.

A referência utilizada para os diagramas foi ASM Handbook – Alloy Phase Diagrams (ASM 1992), e alguns diagramas calculados pelo programa Thermo Calc (Foundation of Computational Thermodynamics 2003).

A primeira hipótese era a de utilizar apenas os elementos que, na presença de alumínio, apresentassem um ponto eutético em concentrações elevadas de Al e tentar encontrar alguma relação entre esses elementos e suas propriedades periódicas.

Outras pesquisas foram utilizadas para embasar a segunda e a terceira hipóteses.

De acordo com GITTINGS (1951), a seleção dos elementos no estudo experimental foi limitada àqueles que tinham alguma solubilidade sólida no alumínio. O berílio foi mais eficaz na pesquisa devido ao fato de sua propriedade de tender a neutralizar os efeitos de ferro em ligas de alumínio. Quando berílio é adicionado, a fase  $FeAl_3$  é substituída pela

fase  $\text{Be}_2\text{Fe}$ . AKDENIZ (1998) relatou que se um elemento reduz a taxa de difusão de ferro ou alumínio através da camada, pela formação de soluções sólidas ou pela formação de fase(s) adicional(is), a camada de liga terá sua espessura reduzida. Portanto, na hipótese Dois estudaram-se os diagramas binários com alumínio, a solubilidade dos elementos nos diagramas, os pontos eutéticos a baixa temperatura e as fases intermetálicas (Fe-X).

De acordo com DENNER (1975) e TILLEY (2005), a probabilidade de formação de uma solução sólida entre os dois metais irá depender de uma série de fatores. Um grande número de sistemas de ligas foi investigado por Hume-Rothery, com o objetivo de compreender os princípios que controlam a formação das ligas. Estes fatores que determinam os limites de solubilidade são expressos através de regras formuladas pelas conclusões de Hume-Rothery:

Regra 1: Regra Fator de Tamanho Atômico (a 15%). Extensa solução sólida substitucional ocorre apenas se a diferença relativa entre os diâmetros atômicos das duas espécies é inferior a 15%. Se a diferença for maior que 15%, a solubilidade é limitada.

Regra 2: Regra da Estrutura Cristalina. Para se obter uma apreciável solubilidade sólida, as estruturas cristalinas dos dois elementos devem ser idênticas.

Regra 3: Regra da Valência. Um metal irá dissolver um metal de valência superior mais amplamente que um de valência mais baixa. Os átomos de soluto e solvente deveriam normalmente ter a mesma valência, a fim de obter um máximo de solubilidade.

Regra 4: Regra da Eletronegatividade. Quanto maior a diferença eletroquímica entre o soluto e o solvente, maior é a sua afinidade e tendência a formar fases intermediárias e compostos intermetálicos (TILLEY 2005; Shenyang National Laboratory for Materials Science 2006).

Estas regras mostram que a solubilidade sólida primária será limitada. A diferença eletroquímica é quantificável pelas diferenças na eletronegatividade dos componentes da liga. Muito esforço tem sido empreendido para combinar a regra do Fator de Tamanho e as diferenças de eletronegatividade em mapas Darken-Gurry (DG). Mapas DG são necessários para prever se a solubilidade sólida é baixa ou moderada a alta. No entanto, existem algumas imperfeições nos mapas DG (WANHILL 2000).

Na hipótese Três, combinaram-se as regras Hume-Rothery e os mapas Darken-Gurry para tentar observar se algum elemento poderia dificultar a difusão através da fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ou ocupando as vacâncias nos cristais ou dificultando a difusão, atrasando o crescimento deste intermetálico.

Nenhuma destas três hipóteses nos dá uma clara sugestão do elemento que deve ser adicionado ao banho de Al como elemento de liga.

### 3.2 Hipótese Quatro

O silício é o elemento mais utilizado comercialmente para reduzir a camada interfacial, pois é facilmente solúvel em alumínio (RYABOV 1985). Na quarta hipótese, o processo Alusi foi estudado com o intuito de observar se outros sistemas ternários, Al-Fe-X poderiam se comportar da mesma maneira que Al-Fe-Si. A utilização desta idéia não foi possível uma vez que não se encontrou muita informação acerca de diagramas ternários Al-Fe-X. O processo Alusi será explicado abaixo.

O primeiro estudo sistemático de adição de elementos no banho de aluminização foi realizado por GITTINGS (1951). Eles observaram a espessura da camada interfacial e expressaram seus resultados como um aumento/diminuição da espessura em uma escala percentual. Na maioria dos casos eles observaram um efeito pequeno, mas para adições de silício eles encontraram uma diminuição de 75% da espessura da camada de liga para um banho com 5% de silício. Vários outros autores já confirmaram estes resultados (DENNER 1975).

A espessura da camada da fase intermetálica diminui drasticamente quando até 6% de silício é adicionado no banho (Figura 3.1). Aumentos maiores de silício não têm qualquer efeito significativo (RYABOV 1985). No processo Alusi é utilizada um percentual em torno de 10, mais do que o montante que influencia no crescimento, pois a fluidez nessa concentração é a mesma que a fluidez do alumínio puro.

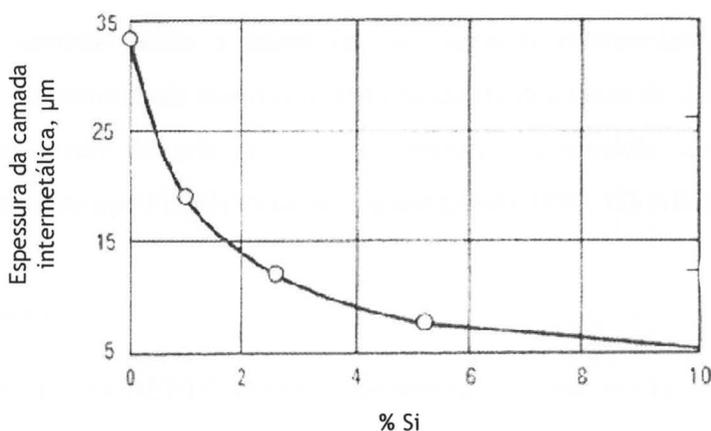


Figura 3.1 Efeito do silício sobre a formação camada interfacial de ferro-alumínio (ASM 1982).

O diagrama de fases alumínio-silício é mostrado na figura 8.2 do anexo 1. O sistema binário Al-Si é muito simples, consistindo de um eutético em 11,7% de Si a 577°C. A solubilidade do silício em alumínio atinge um máximo de 1,65% a temperatura eutética (BERANGER 1996).

O diagrama de equilíbrio Al-Fe-Si (figura 8.3 do anexo 1) indica a presença de pelo menos quatro fases intermetálicas ternárias;  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$  ou fase H (hexagonal),  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$  ou fase M (monoclínico),  $\text{FeSiAl}_3$  ou fase N (monoclínico) e  $\text{FeSi}_2\text{Al}_4$ . Três dessas fases estão em equilíbrio com o líquido a baixas temperaturas (BERANGER 1996).

Existem diferentes explicações de como o silício reduz a espessura da camada da liga durante a aluminização por mergulho a quente. A explicação aceita é a de que os átomos de silício ocupam as vacâncias estruturais da fase  $\eta$  ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ) (sobre o eixo c), que tem altas possibilidades de difusão de átomos de alumínio no estado (binário) puro e onde, no banho de alumínio contendo silício, são obtidas fases intermetálicas ( $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ ), crescendo mais lentamente do que a fase  $\eta$ .

A redução do crescimento com a adição de pequenas quantidades de Si é atribuída à primeira explicação. Para maiores acréscimos de silício ( $> 2,5\%$ ), a natureza das fases formadas é modificada. A fase ternária H é geralmente detectada ao longo das camadas de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e  $\text{FeAl}_3$  para aluminização em banhos com 2,5% de Si. Quando o teor de silício atinge 8%, os dois compostos binários podem ser substituídos totalmente pela fase H. O mecanismo do processo Alusi que utiliza 8-10% de Si é explicado por este último. No processo Alusi, quando a chapa já está submersa, é possível constatar que a camada de alumínio é modificada com a adição do silício. Em ambas as explicações, a presença de silício resulta em um estado sólido de crescimento mais lento (BERANGER 1996; EGGELER 1986).

O silício também afeta a estrutura das camadas intermediárias. No lugar da estrutura peculiar, desenvolvida como resultado de diferentes taxas de difusão do alumínio ao longo dos contornos de grão e no seu interior, a disposição anisotrópica inicial desaparece e a interface aço/ $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  torna-se regular (ASM 1992; RYABOV 1985).

### 3.3 Hipótese Cinco

No artigo de AKDENIZ (1998) apresentou-se uma teoria baseada na teoria termodinâmica estatística de ligas com multicomponentes combinada com a teoria eletrônica na aproximação pseudopotencial, para controlar a formação e evolução da

camada de difusão aluminizada. Com esta teoria, explicaram-se as relações interfaciais em nível atômico na interface Fe-Al.

O estudo mostrou que a combinação dessas duas teorias pode ser aplicada com sucesso para quaisquer operações metalúrgicas nas quais Fe e Al estão em contato a elevadas temperaturas. A análise dos campos de interações interfaciais tem resultados satisfatórios no controle da formação e evolução da camada de difusão aluminizada na interface Al-Fe. Dependendo do tipo e do teor dos elementos que tornam a liga impura, o valor do coeficiente de atividade de átomos de Al em ligas  $\alpha\text{-Fe}_{0,95}(\text{Al}_{1-n}\text{X}_n)_{0,05}$  (sendo X = Si, Ti, Ge, Sb, Mg, Cu, Ca, Ag, Cd, Cr, Co, Zn, Mn, Ni, Pb ou Bi; considerados até 1 % atômico), tem uma forte influência sobre a formação e cinética de crescimento das camadas de difusão interfacial. Os resultados dos cálculos mostram que estes elementos, em relação ao seu efeito sobre o coeficiente de atividade de átomos de Al em ligas de  $\text{Fe}_{0,95}(\text{Al}_{1-n}\text{X}_n)_{0,05}$ , podem ser classificados em dois grupos (AKDENIZ 1998):

- I – grupo  $X_I = \text{Si, Ti, Ge, Sb, Mg, Cu, Ca, Ag, Cd}$  ou Cr, para o qual  $\varepsilon_{\text{Al}}^{(3)} < 0$ , que diminuem o coeficiente de atividade de átomos de Al em  $\alpha\text{-Fe}$ , para reduzir a espessura da camada intermetálica na interface.
- II – grupo  $X_{II} = \text{Co, Zn, Mn, Ni, Pb}$  ou Bi, para o qual  $\varepsilon_{\text{Al}}^{(3)} > 0$ , que aumentam o coeficiente de atividade de átomos de Al, tendendo a aumentar a espessura da camada de difusão na interface Fe-Al.

Os resultados dos cálculos teóricos são apenas de caráter qualitativo. Entretanto, demonstrou-se no estudo que existe paralelismo direto entre as variações do coeficiente de atividade dos átomos de Al e a espessura da camada intermetálica, estando a análise de acordo com os resultados experimentais relatados na literatura (AKDENIZ 1998).

Analisando o primeiro grupo, escolheram-se os quatro primeiros elementos que obtiveram os melhores resultados nos cálculos de AKDENIZ (1998). Em relação à diminuição da espessura, os elementos indicados foram: titânio, silício, germânio e antimônio.

Dentre os indicados, excluiu-se o germânio por ser inviável economicamente e por causar danos à saúde. Os demais elementos foram utilizados em pequenas porcentagens nos experimentos, para que estivessem de acordo com a teoria da hipótese. Os diagramas binários correspondentes podem ser vistos no anexo 1: figura 8.4, diagrama Fe-Si; figura 8.5, diagrama Al-Ti; figura 8.6, diagrama Fe-Ti; figura 8.7, diagrama Al-Sb e figura 8.9, diagrama Fe-Sb.

## 4 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Para o desenvolvimento experimental da hipótese Cinco, utilizou-se o procedimento descrito a seguir.

### 4.1 Preparação das tiras

Para que fosse possível realizar os mergulhos no banho, uma chapa de aço foi cortada em tiras pequenas, de 300x20x1,8 mm. O aço utilizado foi o DC06 cuja composição está na tabela 4.1. As amostras foram preparadas antes da imersão, seguindo a seguinte seqüência de preparo: desgorduramento, decapagem, secagem, fluxagem, secagem e posteriormente, mergulho. Esta preparação foi realizada na faixa de comprimento correspondente ao nível do banho, em torno de 100 mm. O comprimento restante da tira serviu como fixação para o mergulho, ficando fora do forno.

Tabela 4.1 Composição do aço DC06.

Elemento	Composição (%)
C	< 0,100
Mn	< 0,250
P	< 0,020
S	< 0,020
Si	< 0,030
Al	-
Ti	< 0,150

As tiras foram desgorduradas com um lenço de papel embebido em acetona. Após a retirada das substâncias oleosas pela acetona, as tiras foram decapadas, com uma solução 6N de HCl (50%), 50% de água Miliqui (destilada) e 2,5 g de HTMA (hexametilenotetramina). Este procedimento é utilizado para limpar a superfície da amostra e prepará-la para a etapa de fluxagem.

As tiras foram então colocadas na solução de decapagem, e permaneceram no ultra-som por 60 minutos. Em seguida, foram lavadas com água Miliq (para remover o excesso de solução), secas com jato de ar frio pressurizado e colocadas no fluxo já aquecido (a uma temperatura de aproximadamente 70 °C).

A etapa de fluxagem é fundamental para evitar a oxidação da amostra e para promover a reação entre o alumínio fundido e o aço. A composição do fluxo que constitui este processo foi estabelecida de acordo com dados descritos na literatura, não interferindo no processo de aluminização (European patent nº 1 209 245 A1, 29 maio 2002). A solução foi preparada com 75% de  $ZnCl_2$ , 17% de  $NH_4Cl$ , 6% de  $NaCl$  e 2% de  $KCl$  com uma concentração de 500 mg/L. As tiras foram retiradas da solução após 5 minutos, lavadas com água Miliq para remover o excesso de fluxo e secas com jato pressurizado de ar frio. Posteriormente foram mergulhadas no banho.

#### 4.2 Preparação do Banho

O banho foi preparado em um pequeno forno para laboratório da marca Nabertherm, modelo K4/13, número de série 185371, fabricado em 2006. O forno possui as seguintes características: atinge temperatura máxima de 1300 °C; tem capacidade para 7 kg de alumínio, com desempenho de 8 kg/h de fundição de Al a 700 °C; potência de 5,5 kW. As dimensões externas são: 700 mm de comprimento, 630 mm de largura e 670 mm de altura.

O cadinho tem as seguintes dimensões: altura externa 180 mm, diâmetro externo do fundo 110 mm e diâmetro externo do topo 155 mm, com uma capacidade de 1,5 L ou 8 kg de Cu. As ligas (Al-Sb/Ti/Si) foram fundidas no cadinho.

Um instrumento de aquisição de dados calibrado da marca Pico e seu software foram utilizados para registrar a temperatura.

Os experimentos foram divididos em três banhos: primeiro, segundo e terceiro. A tabela 4.3 mostra a composição desejada dos banhos. Os banhos foram feitos com alumínio comercial puro, as ligas Al-Sb/Ti/Si e o ferro (com uma pureza de 99,5%, contendo pequenas quantidades de Mn, P, S, N, Al, Ti e C). A composição do ferro no banho foi suposta constante, em torno do percentual de saturação no alumínio (2,5% a 700 °C). A composição das ligas é mostrada na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Composição das ligas.

Ligas	% de Fe	% de Si	% de Ti	% de Sb
Al Puro	0,900	-	-	-
Liga AlTi	0,373	0,060	5,55	-
Liga AlSb	0,290	0,045	-	9,040
Liga AlSi	0,090	10,7	0,027	-

Tabela 4.3 Composição desejada dos banhos.

Banho	Amostras	Composição do Banho
Primeiro	1.1	Al puro
	1.2	Al + Fe
	1.3.1	Al + Fe + 0,05% Sb
	1.3.2	Al + Fe + 0.5% Sb
	1.3.3	Al + Fe + 1% Sb
Segundo	1.3.4	Al + Fe + 2% Sb
	2.1	Al + Fe + 0,05% Ti
	2.2	Al + Fe + 0.5% Ti
	2.3	Al + Fe + 1% Ti
	2.4	Al + Fe + 2% Ti
Terceiro	3.1	Al + Fe + 0,05% Si
	3.2	Al + Fe + 0.5% Si
	3.3	Al + Fe + 1% Si
	3.4	Al + Fe + 2% Si

#### 4.3 Mergulho das Tiras

Todas as amostras foram mergulhadas manualmente. O forno tem um orifício (cerca de 2 centímetros de diâmetro) no centro da tampa. O orifício foi utilizado para a imersão das amostras, com perda mínima de calor.

Logo que possível após o término do preparo das amostras, as tiras foram mergulhadas, e os tempos foram contados com um temporizador. Depois disso, as tiras recobertas foram resfriadas em água a temperatura ambiente.

Quatro amostras foram mergulhadas em cada banho, A, B, C, D. No primeiro banho, duas amostras extras foram mergulhadas, E, F. A tabela 4.4 mostra como as amostras foram organizadas. Por exemplo, quando a amostra 2.1 for citada, sabe-se que o banho correspondente é o de alumínio, ferro e 0,05% de antimônio.

As amostras foram mergulhadas de acordo com a tabela 4.5. No início não houve um padrão de tempo de mergulho, portanto para saber o tempo de mergulho correspondente a cada amostra basta localizá-la na tabela. A partir do banho 1.3.2, seguiu-se um padrão: amostras A e D foram mergulhadas durante 5 segundos, amostras B durante 10 segundos e amostras C durante 8 segundos.

Tabela 4.4 Organização das amostras.

Banhos	Amostras					
1.1 - Al puro	A	B	C	D	E	F
1.2 - Al + Fe	A	B	C	D		
1.3 - Al + Fe + Sb						
1.3.1 - 0,05%	A	B	C	D		
1.3.2 - 0,5%	A	B	C	D		
1.3.3 - 1%	A	B	C	D		
1.3.4 - 2%	A	B	C	D		
2 - Al + Fe + Ti						
2.1 - 0,05%	A	B	C	D		
2.2 - 0,5%	A	B	C	D		
2.3 - 1%	A	B	C	D		
2.4 - 2%	A	B	C	D		
3 - Al + Fe + Si						
3.1 - 0,05%	A	B	C	D		
3.2 - 0,5%	A	B	C	D		
3.3 - 1%	A	B	C	D		
3.4 - 2%	A	B	C	D		

Tabela 4.5 Amostras e tempo de mergulho.

Amostras	Tempo total de mergulho (s)	Amostras	Tempo total de mergulho (s)	Amostras	Tempo total de mergulho (s)
1.1 A	10	1.3.3 C	8	2.4 B	10
1.1 B	15	1.3.3 D	5	2.4 C	8
1.1 C	5	1.3.4 A	5	2.4 D	5
1.1 D	10	1.3.4 B	10	3.1 A	5
1.1 E	15	1.3.4 C	8	3.1 B	10
1.1 F	25	1.3.4 D	5	3.1 C	8
1.2 A	20	2.1 A	5	3.1 D	5
1.2 B	10	2.1 B	10	3.2 A	5
1.2 C	15	2.1 C	8	3.2 B	10
1.2 D	5	2.1 D	5	3.2 C	8
1.3.1 A	10	2.2 A	5	3.2 D	5
1.3.1 B	5	2.2 B	10	3.3 A	5
1.3.1 C	5	2.2 C	8	3.3 B	10
1.3.1 D	5	2.2 D	5	3.3 C	8
1.3.2 A	5	2.3 A	5	3.3 D	5
1.3.2 B	10	2.3 B	10	3.4 A	5
1.3.2 C	8	2.3 C	8	3.4 B	10
1.3.2 D	5	2.3 D	5	3.4 C	8
1.3.3 A	5	2.4 A	5	3.4 D	5
1.3.3 B	10				

#### 4.4 Amostras para Análise da Composição Química do Banho

A fim de conhecer a composição do banho, amostras para análise em ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer – espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado) foram retiradas do banho. As amostras foram retiradas diretamente no banho líquido por sucção com a ajuda de um tubo de cerâmica (800 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro) e uma pêra de sucção. Uma amostra foi retirada com um filtro de cerâmica colado na extremidade do tubo e uma bomba de vácuo. O filtro foi usado para evitar precipitados (intermetálicos) na amostra. Esta amostra foi comparada com uma amostra do mesmo banho retirada sem filtro. A tabela 4.6 exhibe a organização das amostras para análise no ICP-MS, onde  $\alpha$  corresponde à amostra retirada depois do mergulho e  $\beta$  antes do mergulho das tiras.

Tabela 4.6 Organização das amostras para análise no ICP-MS (espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado).

Amostras $\beta$ – antes do mergulho	Amostras $\alpha$ – depois do mergulho
1.2 $\beta$	1.1 $\alpha$
1.3.1 $\beta$	1.2 $\alpha$
1.3.2 $\beta$	1.3.1 $\alpha$
1.3.3 $\beta$	1.3.2 $\alpha$
1.3.4 $\beta$	1.3.3 $\alpha$
2.1 $\beta$	1.3.4 $\alpha$
2.2 $\beta$	1.3.4 $\alpha$ com filtro
2.3 $\beta$	2.1 $\alpha$
2.4 $\beta$	2.2 $\alpha$
3.1 $\beta$	2.3 $\alpha$
3.2 $\beta$	2.4 $\alpha$
3.3 $\beta$	3.1 $\alpha$
3.4 $\beta$	3.2 $\alpha$
	3.3 $\alpha$
	3.4 $\alpha$

#### 4.5 Temperatura das Amostras

Devido à impossibilidade de saber a temperatura exata da amostra durante a imersão, uma aproximação foi feita. As temperaturas foram registradas antes da imersão da primeira amostra e depois da imersão da última (antes da A e depois da D). Considerou-se que o calor utilizado para aumentar a temperatura de cada amostra foi apenas uma função de sua massa e o calor específico do banho não variou com a temperatura. Também foi considerado que não havia perda de calor para o meio. As temperaturas foram estimadas com base em tais considerações. A tabela 4.7 mostra as temperaturas calculadas. Para as

amostras em 1.1 as temperaturas só foram medidas após o último mergulho, portanto não foram calculadas.

Tabela 4.7 Temperatura calculada das amostras.

Amostras	Temperatura (°C)			
	A	B	C	D
1.2	695	691	687	683
1.3.1	700	695	690	685
1.3.2	685	682	679	677
1.3.3	701	697	693	690
1.3.4	701	698	695	692
2.1	705	701	697	693
2.2	701	698	696	693
2.3	694	691	688	686
2.4	689	687	685	683
3.1	702	699	695	691
3.2	700	697	694	691
3.3	698	695	693	690
3.4	699	696	694	691

#### 4.6 Microscopia

Uma vez que o resultado final após o mergulho da superfície das amostras foi heterogêneo, as regiões que tiveram melhor aspecto visual foram escolhidas para análise metalográfica. As amostras foram seccionadas, embutidas e preparadas para análise metalográfica utilizando técnicas convencionais de metalografia. Foram atacadas com Nital 2% durante 5 segundos. As amostras foram analisadas no microscópio óptico.

#### 4.7 Técnica ICP-MS (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado)

A técnica de ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado) é utilizada para determinação multielementar, geralmente com detecção para elementos em baixas concentrações. É baseada na separação e posterior contagem de íons formados quando o aerossol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de argônio.

Pequenos pedaços de amostra foram produzidos. Em torno de 0.2 g desses pedaços foram colocadas em frascos volumétricos de 100 mL com adição de 3 mL de HCl e 1 mL de HNO<sub>3</sub>.

As amostras que continham Sb necessitaram a adição de mais HCl para serem dissolvidas. Nas amostras contendo Si, HF foi adicionado.

As soluções foram diluídas dez vezes e medidas com o ICP-MS da marca Thermo Scientific, do tipo Finnigan, Element II (resolução média).

#### 4.8 Espectrometria de Emissão Óptica por Descarga Incandescente (GD-OES)

Espectrometria de emissão óptica por descarga incandescente (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry – GD-OES) é uma técnica que permite a análise química em perfis de profundidade da maioria dos elementos de materiais condutores e materiais não condutores. Quando a descarga incandescente é aplicada entre ânodo e cátodo (amostra), uma luz característica é emitida. O comprimento de onda de luz é a característica do elemento, considerando que a intensidade da luz está correlacionada com a concentração elementar.

Perfis GD-OES foram feitos no modo DC (Direct Connect – ligação direta) a 1000 V e 25 mA e com o método Alupur e um ânodo com um diâmetro de 4 milímetros.

Não foi possível analisar as amostras 3.1 A e 3.2 A porque a superfície estava muito áspera e o vácuo necessário não foi obtido para a ignição do plasma.

#### 4.9 Micro-Sonda Eletrônica (EPMA)

Das amostras 3.1A e 3.2A uma pequena secção foi cortada, embutida e polida. Em seguida uma camada de Au foi depositada sobre os diferentes cortes transversais e as amostras embutidas foram inseridas no EPMA (electron probe micro analyzer – micro-sonda eletrônica analisadora) para uma investigação adicional. Com a micro-sonda eletrônica diferentes tipos de informações podem ser obtidas da superfície analisada, além da composição química:

- Imagens SEM (secondary electron images – imagens eletrônicas secundárias, produzidas também pelo microscópio eletrônico de varredura): dão informações visuais sobre a morfologia da superfície analisada;
- Imagens BSE (backscattered electrons – reflexão de sinais de volta para a direção de onde vieram): dão informações visuais sobre a variação na composição da superfície analisada
- Espectro de WDX (wavelength-dispersive X-ray – Comprimento de onda de raios-X dispersores): permite análises quantitativas dos elementos presentes a serem medidos localmente.

#### 4.10 Difratômetro de raios-X (XRD)

Possibilita a determinação de vários aspectos estruturais importantes no entendimento das ligações químicas, como estrutura cristalina dos materiais, ângulos de ligação, distâncias interatômicas e outros.

As medições por difração de raios-X (X-ray diffractometer XRD) foram realizadas na interface isolada entre o ferro e alumínio de duas amostras:

- Amostra 1: 1.3.4 D - após a remoção do alumínio com NaOH por 2 horas. O resultado é um substrato de aço coberto pela camada intermetálica.
- Amostra 2: 1.3.2 D - após a remoção do aço por HNO<sub>3</sub>. O resultado é o revestimento de Al em cima da camada intermetálica.

Amostras "D" foram escolhidas em vez de amostras "A" devido à impossibilidade de encontrar bons pedaços e de uma melhor aparência superficial (amostras A foram cortadas para analisar no microscópio óptico e GD-OES).

A varredura foi feita entre 2 theta 10 ° e 120 ° no modo theta/2theta com um degrau (stepsize) de 0,02 ° e 4sec/step e fenda de 0,6 mm.

#### 4.11 Microscópio Eletrônico de Varredura

Técnica de análise de superfície em que diferentes tipos de informações podem ser obtidas da superfície analisada:

- Imagens SEM (secondary electron images – imagens eletrônicas secundárias): dão informações visuais sobre a morfologia da superfície analisada;
- Espectro de energia dispersiva por raios-X (EDX-spectrum): detecção dispersiva de energia dos raios-X característicos da superfície analisada. Esta técnica leva a detecção qualitativa dos elementos inorgânicos com uma resolução de alguns µm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fotos das amostras A, B, C, D foram feitas através do microscópio óptico (exemplos no anexo 2). O programa image J foi usado para medir a camada intermetálica presente nas micrografias. A metodologia utilizada para realizar as medições é resumida nas seguintes etapas:

- Escolha das cinco imagens mais representativas (todas com o mesmo aumento);
- Medição da área da camada intermediária com o programa Image J (em pixels);
- Cálculo da espessura média em pixels (conhecendo o tamanho das imagens, e a dimensão da barra de magnificação em pixels);
- Cálculo da espessura média de  $\mu\text{m}$ ;
- Cálculo da espessura média entre as 5 fotos, e o desvio padrão com um intervalo de confiança de 95%.

As tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as médias de cada amostra em  $\mu\text{m}$ .

Tabela 5.1 Espessura da camada intermediária ( $\mu\text{m}$ ), tempo de mergulho 10 segundos.

Amostra	Al puro	Al + Fe		
1.1 A	13,8			
1.1 D	11,1			
1.2 B		18,4		
Al + Fe + Sb	0,05%	0,5%	1%	2%
1.3.1 A	16,5			
1.3.2 B		13,4		
1.3.3 B			19,2	
1.3.4 B				20,6
Al + Fe + Ti	0,05%	0,5%	1%	2%
2.1 B	28,8			
2.2 B		20,5		
2.3 B			18,2	
2.4 B				17,0
Al + Fe + Si	0,05%	0,5%	1%	2%
3.1 B	15,9			
3.2 B		14,1		
3.3 B			11,6	
3.4 B				11,1

Tabela 5.2 Espessura da camada intermediária ( $\mu\text{m}$ ), tempo de mergulho 5 segundos.

Amostra	Al puro	Al + Fe		
1.1 C	13,1			
1.2 D		10,1		
Al + Fe + Sb	0,05%	0,5%	1%	2%
1.3.1 B	14,2			
1.3.1 D	7,7			
1.3.2 A		6,9		
1.3.2 D		8,0		
1.3.3 A			18,3	
1.3.3 D			9,2	
1.3.4 A				13,0
1.3.4 D				9,9
Al + Fe + Ti	0,05%	0,5%	1%	2%
2.1 A	15,0			
2.1 D	15,4			
2.2 A		18,9		
2.2 D		16,9		
2.3 A			12,9	
2.3 D			13,0	
2.4 A				10,3
2.4 D				14,8
Al + Fe + Si	0,05%	0,5%	1%	2%
3.1 A	12,3			
3.1 D	10,1			
3.2 A		10,1		
3.2 D		10,3		
3.3 A			9,0	
3.3 D			8,5	
3.4 A				6,7
3.4 D				6,7

Tabela 5.3 Espessura da camada intermediária ( $\mu\text{m}$ ), tempo de mergulho 8 segundos.

Al + Fe + Sb	0,05%	0,5%	1%	2%
1.3.2 C		12,1		
1.3.3 C			20,0	
1.3.4 C				16,9
Al + Fe + Ti	0,05%	0,5%	1%	2%
2.1 C	19,8			
2.2 C		18,4		
2.3 C			14,8	
2.4 C				15,2
Al + Fe + Si	0,05%	0,5%	1%	2%
3.1 C	14,5			
3.2 C		11,1		
3.3 C			9,2	
3.4 C				9,6

As tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 mostram a compilação da espessura para os banhos de Al-Sb, Al-Ti e Al-Si, respectivamente.

Tabela 5.4 Compilação dos resultados das espessuras e temperaturas calculadas para o antimônio.

Tempo de imersão (s)	% Sb	T °C	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
5	0,05	695	14,2
5	0,05	685	7,7
5	0,5	685	6,9
5	0,5	677	8,0
5	1	701	18,3
5	1	690	9,2
5	2	701	13,0
5	2	692	9,9
8	0,5	679	12,1
8	1	693	20,0
8	2	695	16,9
10	0,05	700	16,5
10	0,5	682	13,4
10	1	697	19,2
10	2	698	20,6

Tabela 5.5 Compilação dos resultados das espessuras e temperaturas calculadas, para o titânio.

Tempo de imersão (s)	% Ti	T °C	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
5	0,05	705	15,0
5	0,05	693	15,4
5	0,5	701	18,9
5	0,5	693	16,9
5	1	694	12,9
5	1	686	13,0
5	2	689	10,3
5	2	683	14,8
8	0,05	697	19,8
8	0,5	696	18,4
8	1	688	14,8
8	2	685	15,2
10	0,05	701	28,8
10	0,5	698	20,5
10	1	691	18,2
10	2	687	17,0

Tabela 5.6 Compilação dos resultados das espessuras e temperaturas calculadas, para o silício.

Tempo de imersão (s)	% Si	T °C	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
5	0,05	702	12,3
5	0,05	691	10,1
5	0,5	700	10,1
5	0,5	691	10,3
5	1	698	9,0
5	1	690	8,5
5	2	699	6,7
5	2	691	6,7
8	0,05	695	14,5
8	0,5	694	11,1
8	1	693	9,2
8	2	694	9,6
10	0,05	699	15,9
10	0,5	697	14,1
10	1	695	11,6
10	2	696	11,1

Com as tabelas acima, foram feitos quatro gráficos. As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram a variação da espessura com a quantidade do elemento de liga para um tempo de mergulho de 5 segundos, pois para cada composição, dois testes (imersões) foram realizados. Os resultados são apresentados para os testes que apresentaram maior e menor temperatura. A figura 5.4 foi construída com os dados a partir de 10 segundos de imersão.

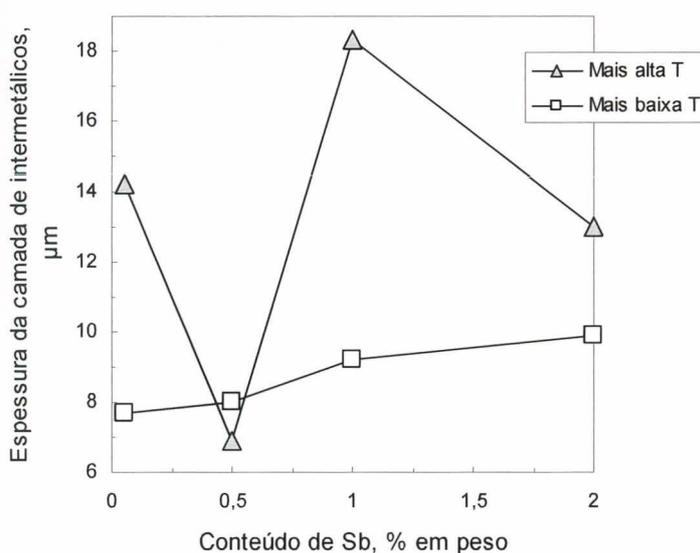


Figura 5.1 Variação da espessura da camada com a quantidade de antimônio.

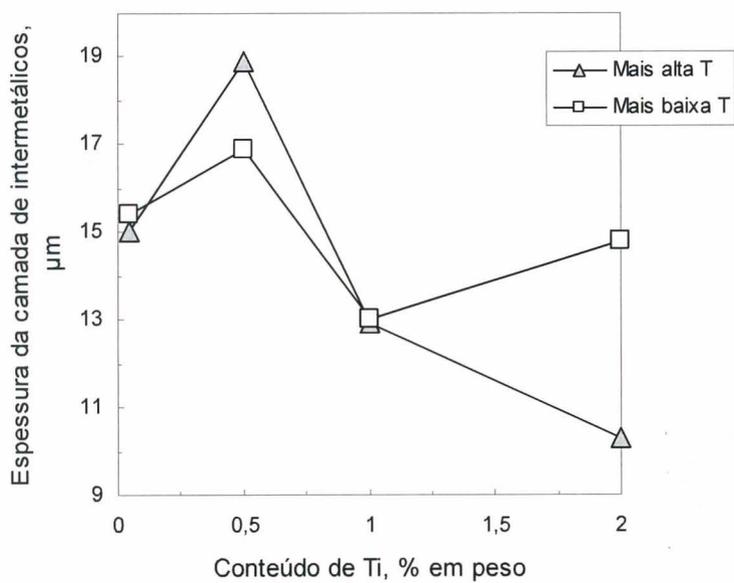


Figura 5.2 Variação da espessura da camada com a quantidade de titânio.

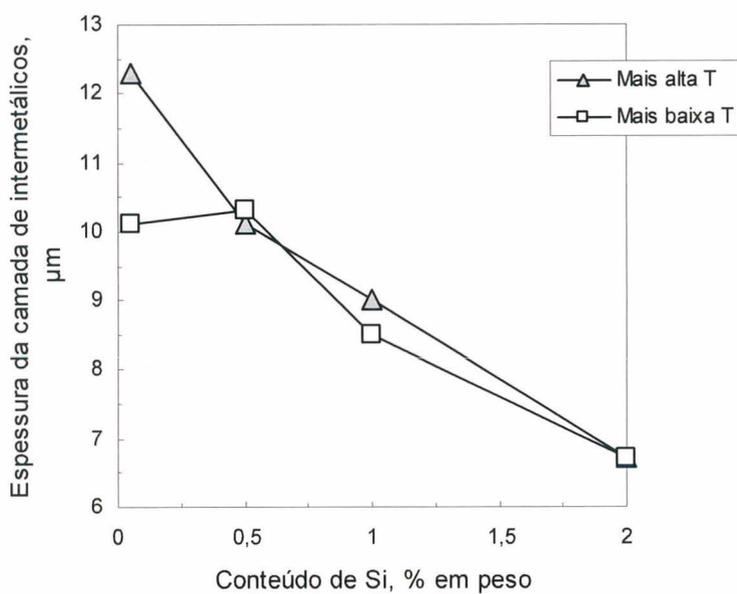


Figura 5.3 Variação da espessura da camada com a quantidade de silício.

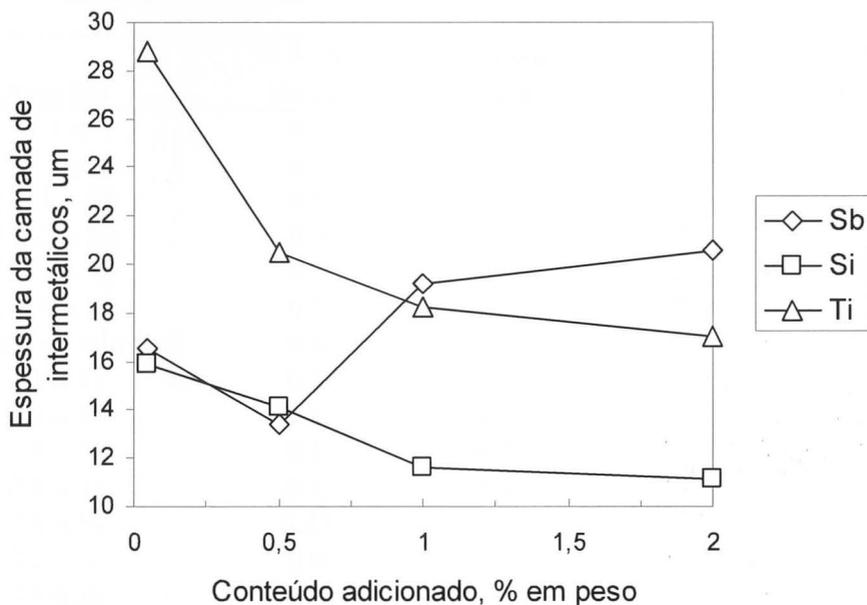


Figura 5.4 Variação da espessura com a quantidade adicionada de antimônio, silício e titânio, para 10 segundos de imersão.

Os resultados das medições ICP-MS são apresentados na tabela 5.5.

Quase todos os resultados das análises ICP-MS estão de acordo com a composição desejada.

O titânio apresenta diferentes quantidades e pode ser devido à saturação muito baixa a 700°C, menor que 0,5%. Uma explicação para isso é de que houve a precipitação do titânio, não estando presente na amostra que foi analisada, devido ao tamanho do precipitado (dimensão grande para o tubo de cerâmica utilizado para a tomada das amostras).

O teor de ferro da amostra filtrada e a amostra do mesmo banho retirada sem filtro é o mesmo. Isso significa que não há um conteúdo de Fe acima da saturação.

Tabela 5.7 Resultados das análises por ICP-MS.

Amostra	% Si em massa	% Ti em massa	% Fe em massa	% Sb em massa
1.1 $\alpha$	0.5		1	
1.2 $\alpha$	0.6		3	
1.3.1 $\alpha$ Sb	0.6		2	0.03
1.3.2 $\alpha$ Sb	0.5		3	0.4
1.3.3 $\alpha$ Sb	0.5		2	1
1.3.4 $\alpha$ Sb	0.5		3	2.6
1.3.4 $\alpha$ com filtro Sb	0.5	0.01	3	2.4
2.1 $\alpha$ Ti	0.1	0.04	2	0.01
2.2 $\alpha$ Ti	0.1	0.2	3	
2.3 $\alpha$ Ti	0.1	0.2	3	
2.4 $\alpha$ Ti	0.1	0.4	3	
3.1 $\alpha$ Si	0.23		3	
3.2 $\alpha$ Si	0.6		3	
3.3 $\alpha$ Si	1		3	
3.4 $\alpha$ Si	2		2	
1.2 $\beta$	0.5		2	0.00
1.3.1 $\beta$ Sb	0.5		3	0.04
1.3.2 $\beta$ Sb	0.5		2	0.5
1.3.3 $\beta$ Sb	0.5		5	1
1.3.4 $\beta$ Sb	0.6		4	3.5
2.1 $\beta$ Ti	0.1	0.05	3	
2.2 $\beta$ Ti	0.1	0.5	3	
2.3 $\beta$ Ti	0.1	0.2	2	
2.4 $\beta$ Ti	0.1	0.2	2	
3.1 $\beta$ Si	0.30		3	
3.2 $\beta$ Si	0.7		3	
3.3 $\beta$ Si	1		3	
3.4 $\beta$ Si	2		2	

Os resultados do GD-OES são mostrados abaixo.

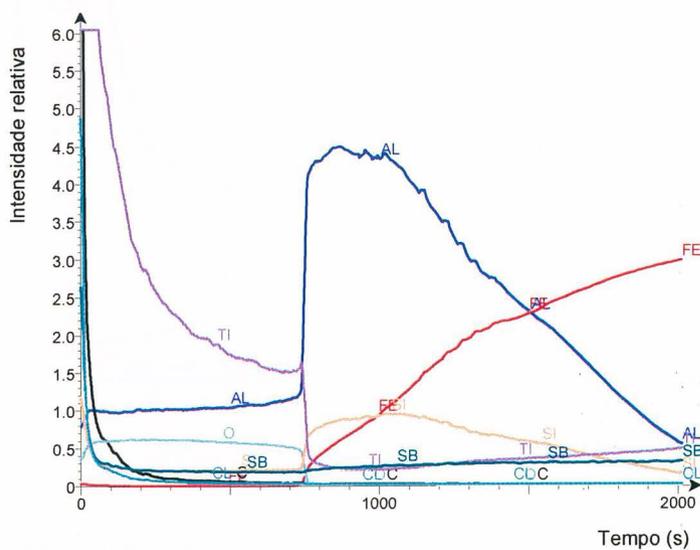


Figura 5.5 Resultado GDO-ES da amostra 1.1C.

A amostra 1.1 C (figura 5.5) é muito rugosa. A interface entre Al e Fe não é de formato agudo o que poderia indicar a presença de uma camada intermetálica. A linha do Si segue a linha do Al.

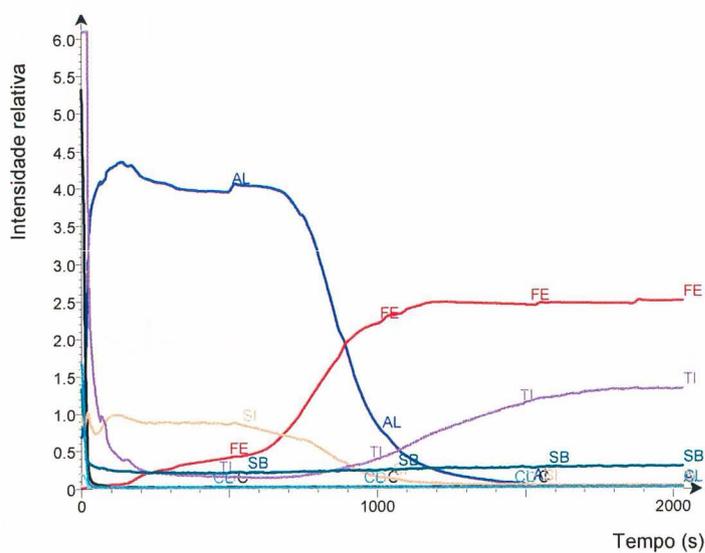


Figura 5.6 Resultado GDO-ES da amostra 1.2 D.

A amostra 1.2 D (figura 5.6) revela a presença de Fe na camada de Al (camada intermetálica). O Si segue a linha do Al, e o Ti não está presente na camada de Al.

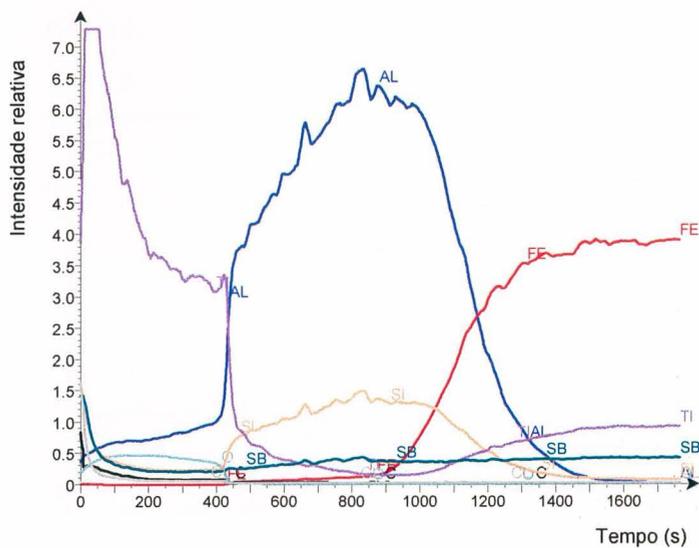


Figura 5.7 Resultado GDO-ES da amostra 1.3.1 B.

Amostra 1.3.1B (figura 5.7) é muito rugosa. Há uma pequena quantidade de Sb presente na camada de Al e o Si segue a linha do Al.

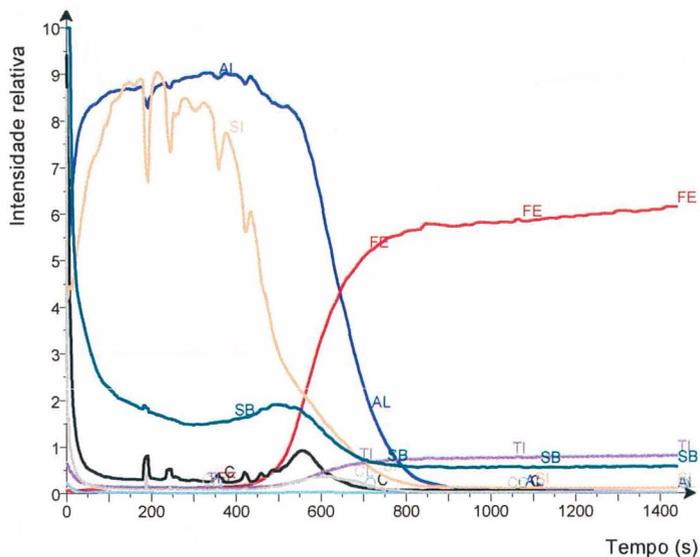


Figura 5.8 Resultado GDO-ES da amostra 1.3.2 A.

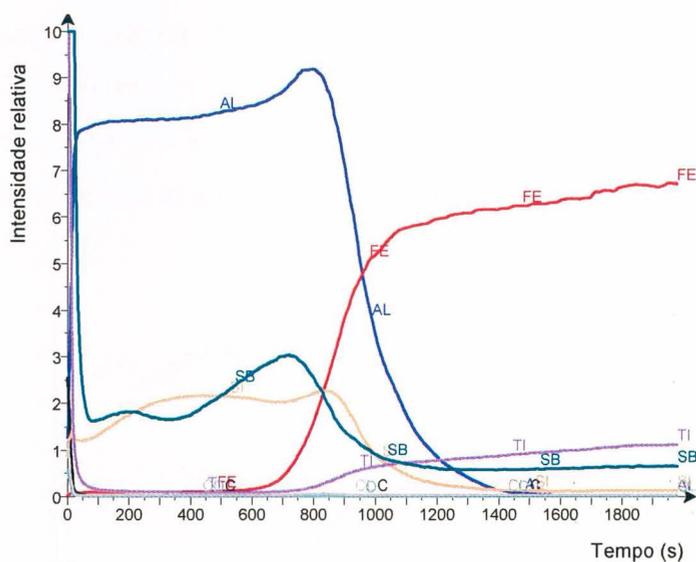


Figura 5.9 Resultado GDO-ES da amostra 1.3.3 A.

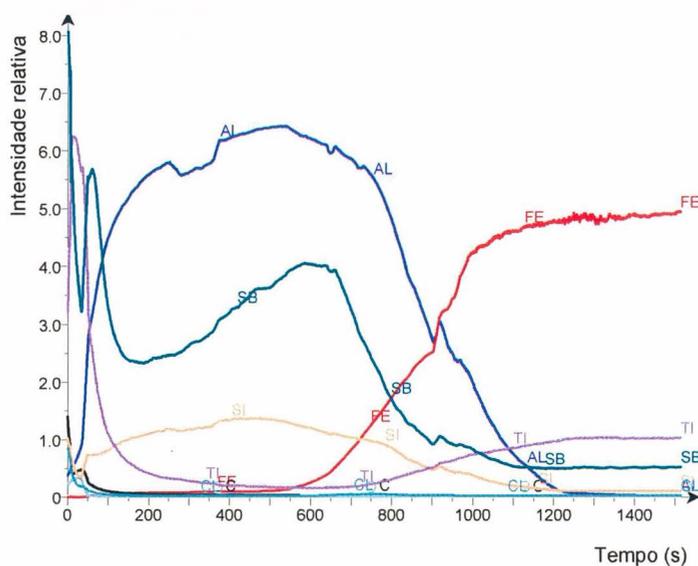


Figura 5.10 Resultado GDO-ES da amostra 1.3.4 A.

As amostras 1.3.2 A, 1.3.3 A e 1.3.4 A (figuras 5.8, 5.9 e 5.10) têm um aumento da quantidade de Sb na camada de Al. Amostra 1.3.2A (com 2% Sb) tem uma segregação de Sb e C na interface. O carbono observado na interface é um resquício da etapa de limpeza da superfície do aço antes da imersão. É um bom marcador da superfície inicial que se torna uma interface. O perfil do Si cai quando o Fe começa a aumentar e quando o Sb começa a enriquecer. Logo abaixo do enriquecimento de Sb, Al começa a diminuir,

enquanto Fe continua a crescer. Note que a interface Al-Fe está posicionada onde a contaminação de C é detectada.

As amostras 1.3.3A e 1.3.4A tem mais Sb o qual é segregado apenas acima da interface. O perfil Si de ambas as amostras segue a camada de Al.

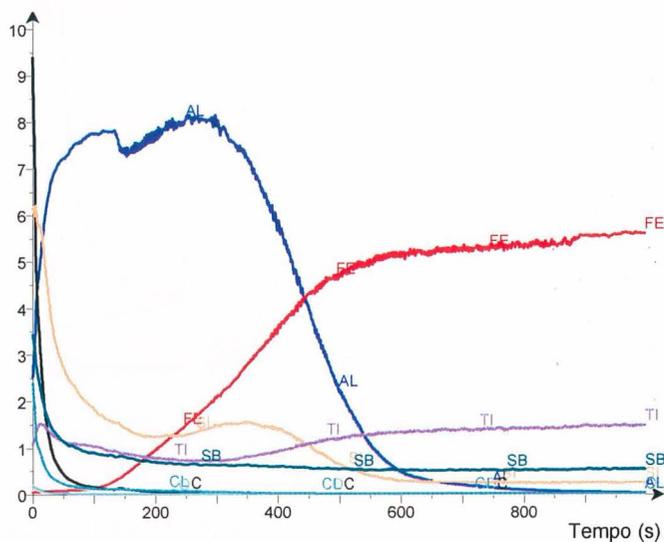


Figura 5.11 Resultado GDO-ES da amostra 2.1 A.

A amostra 2.1A (figura 5.11) parece ter uma pequena quantidade de Ti, na camada de Al.

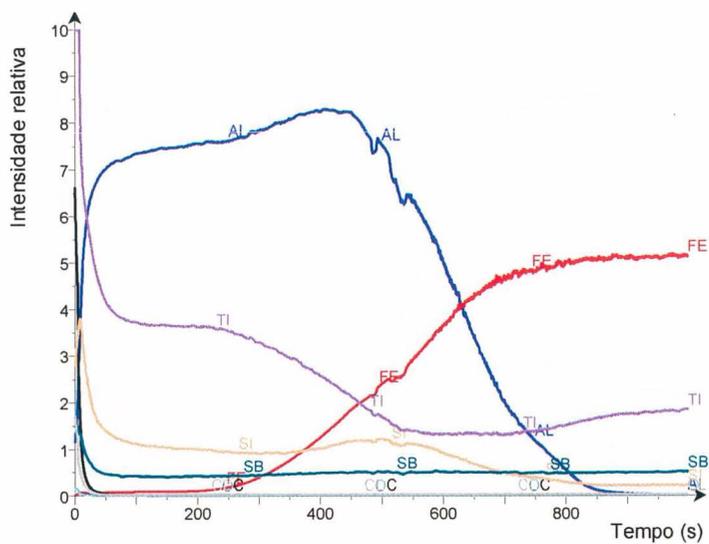


Figura 5.12 Resultado GDO-ES da amostra 2.2 A.

A amostra 2.2 A (figura 5.12) tem mais Ti na camada de Al. O Ti é suprimido pelo Si na interface. O Si é segregado na interface.

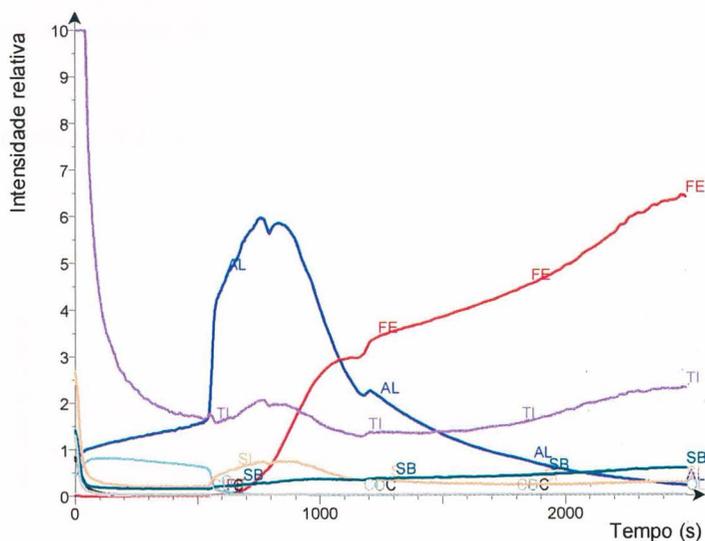


Figura 5.13 Resultado GDO-ES da amostra 2.3 A.

A amostra 2.3 A (figura 5.13) é muito rugosa. O sinal do Ti e do Si seguem a linha do Al.

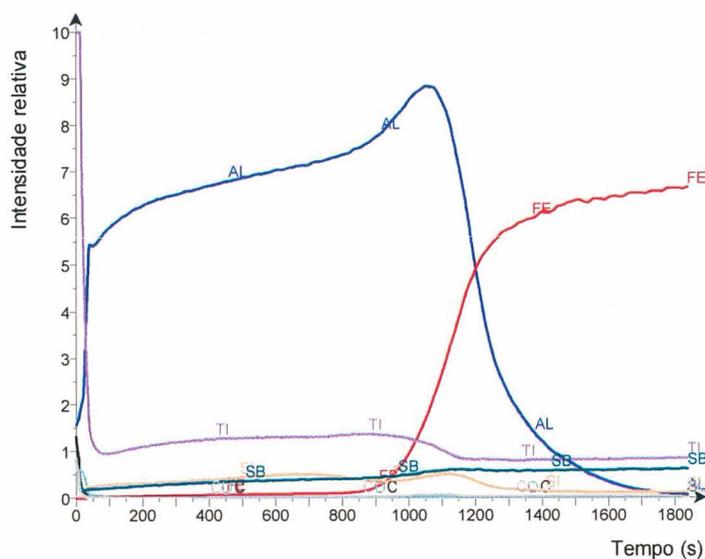


Figura 5.14 Resultado GDO-ES da amostra 2.4 A.

O Ti da amostra 2.4 A (figura 5.14) segue a linha do Al.

A inclinação para as amostras 2.1A, 2.2A e 2.3A não é tão inclinada que possa indicar a presença de uma camada intermetálica.

A inclinação para a amostra 2.4A (2% Ti) é acentuada e, por isso não há possibilidade de uma camada intermetálica, ou apenas uma pequena camada. Uma explicação pode ser a presença de uma concentração crítica de Ti bloqueando a reação de difusão do Al-Fe.

Para as amostras 2.1 A até 2.4 A, uma fina camada superficial rica em Ti é observada.

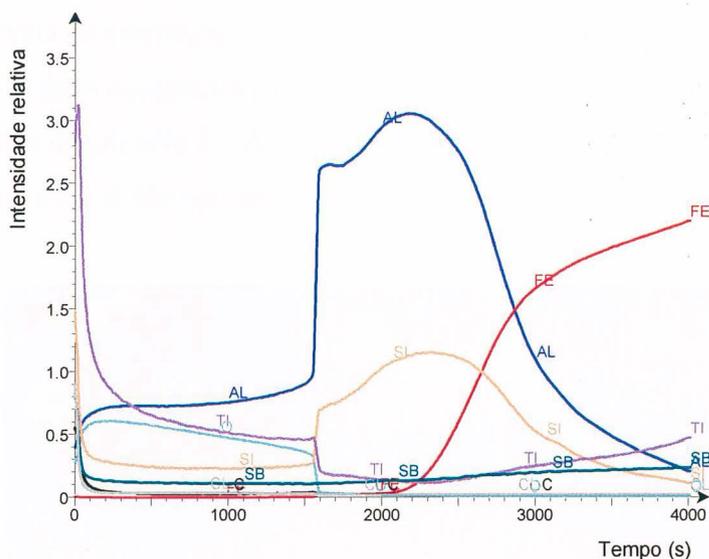


Figura 5.15 Resultado GDO-ES da amostra 3.3 A.

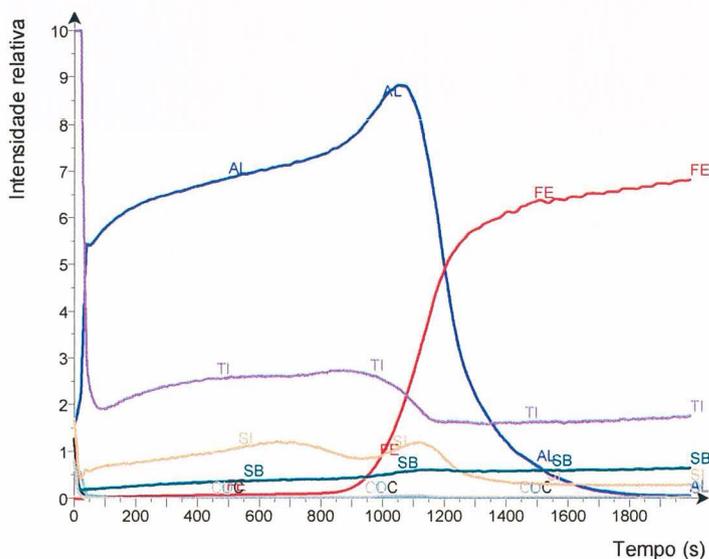


Figura 5.16 Resultado GDO-ES da amostra 3.4 A.

A inclinação para a amostra 3.3 A e 3.4 A (figuras 5.15 e 5.16) é acentuada e, por isso, não há possibilidade de uma camada intermetálica formada, ou apenas uma pequena camada formada. O Si segue a camada de Al, enquanto que o Ti da amostra 3.4 A é suprimido pelo Si na interface.

As amostras 3.1 A e 3.2 A não puderam ser analisados por GDOES, conseqüentemente foram analisados por EPMA. Foi realizada uma linha de varredura e análises semi-quantitativas. De cada amostra, algumas imagens SE e BSE foram tiradas. Além disso, uma linha de varredura de cada camada de ambas as amostras foi realizada. As linhas de varredura foram executadas para os elementos Al, Fe, Si, Ti, C e O.

Os resultados da amostra 3.1 A são apresentados nas figuras 5.17, 5.18 e 5.19 e os resultados da amostra 3.2 A são apresentados nas figuras 5.20, 5.21 e 5.22.

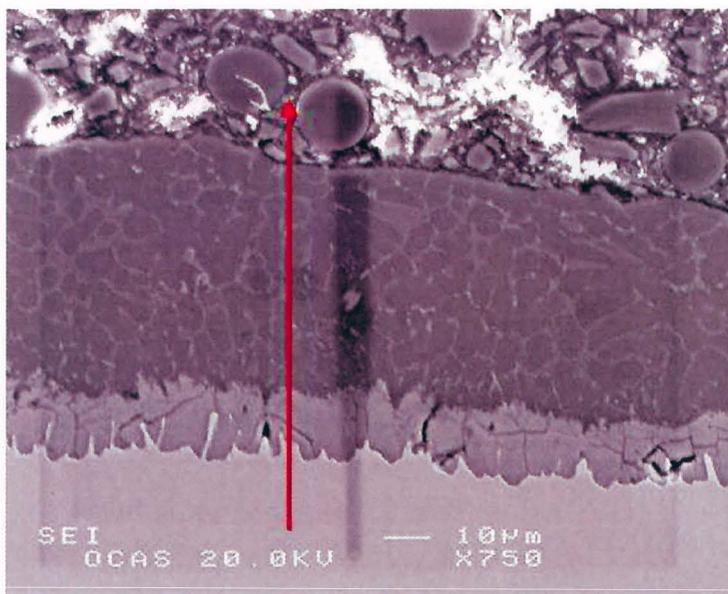


Figura 5.17 Amostra 3.1 A. Imagem SE do local onde a linha de varredura foi realizada através da camada intermetálica e da camada de Al.

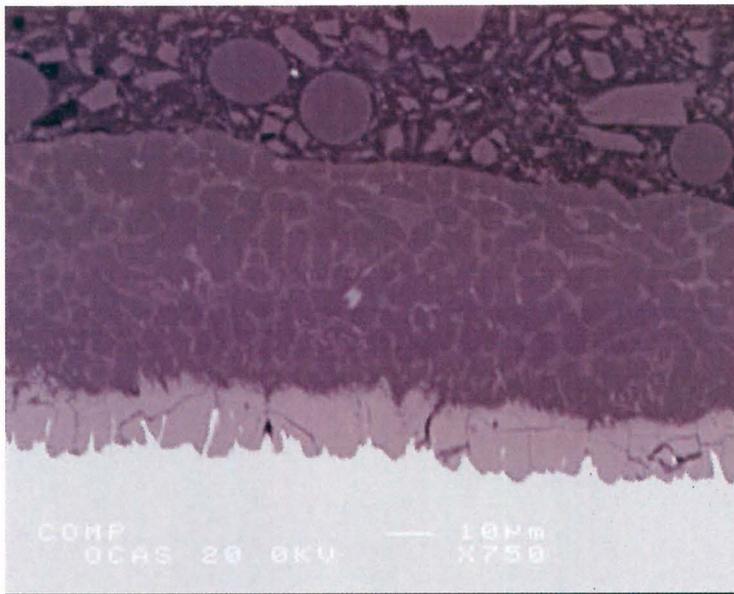


Figura 5.18 Amostra 3.1 A. Imagem BSE do local onde a linha de varredura foi realizada através da camada intermetálica e da camada de Al.

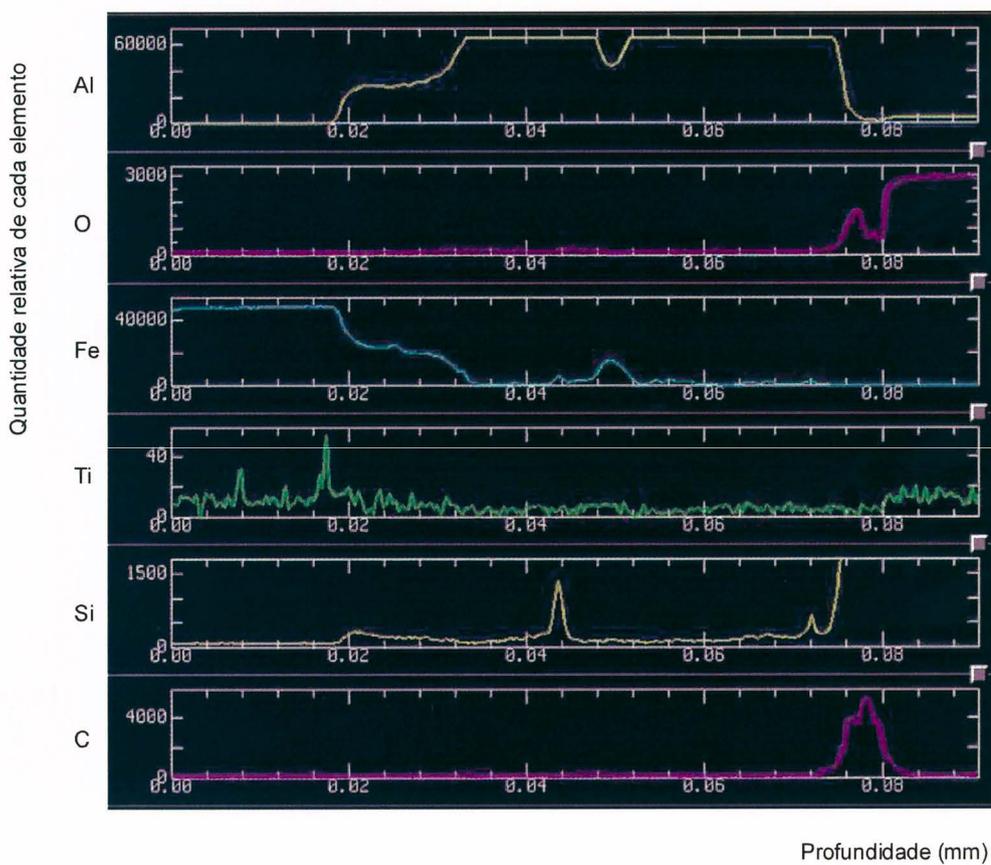


Figura 5.19 Resultado da line scan tomada na figura 5.17.

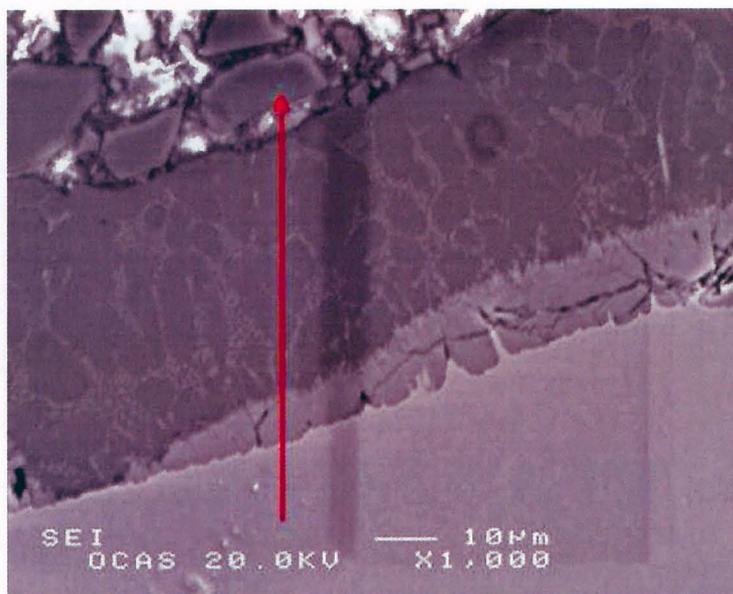


Figura 5.20 Amostra 3.2 A. Imagem SE do local onde a linha de varredura foi realizada através da camada intermetálica e da camada de Al.

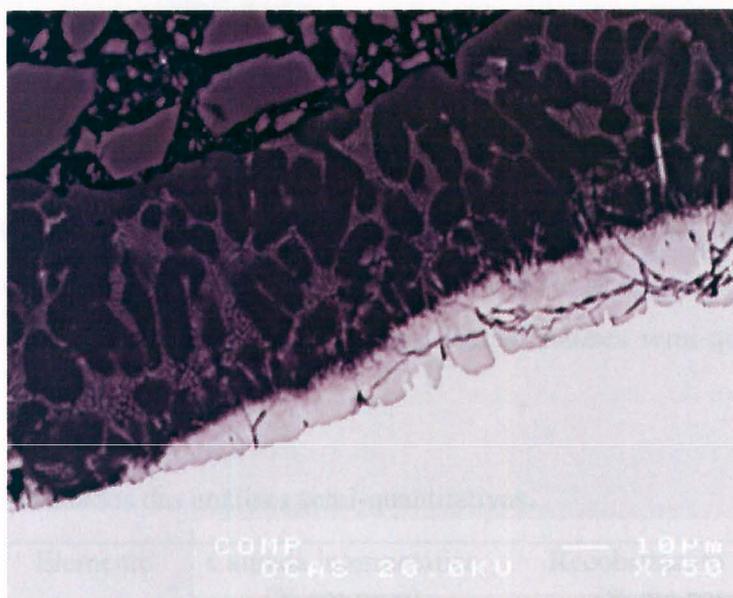


Figura 5.21 Amostra 3.2 A. Imagem BSE do local onde a linha de varredura foi realizada através da camada intermetálica e da camada de Al.

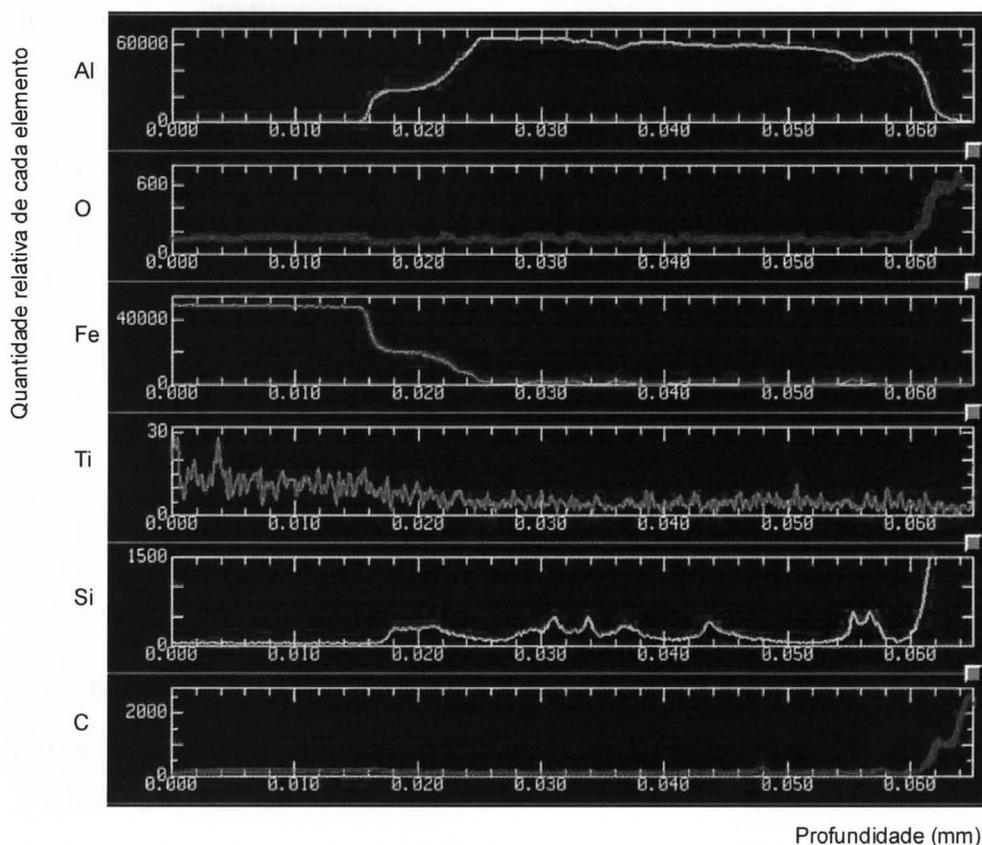


Figura 5.22 Resultado da line scan tomada na figura 5.20.

Na camada intermetálica e na camada de revestimento de Al, medições semi-quantitativas foram feitas para os elementos Al, Fe e Si sobre as amostras 3.1 A e 3.2 A (figuras 5.17 e 5.20). Na tabela 5.6 os resultados dessas análises semi-quantitativas são mostrados.

Tabela 5.8 Os resultados das análises semi-quantitativas.

Amostra	Elemento	Camada intermetálica (% em peso)	Recobrimento de Al (% em peso)
3.1 A	Fe	62	6
	Al	37	93
	Si	1	1
3.2 A	Fe	63	5
	Al	37	94
	Si	0	1

Para verificar a possibilidade de análise dos compostos intermetálicos após a remoção do aço ou do alumínio (ver procedimento de remoção em 4.3), medições por difração de raios-X foram realizadas sobre a interface da amostra 1.3.2 D e 1.3.4 D. Estas

amostras foram escolhidas por possuir uma boa aparência superficial. Na tabela 5.7, é dada uma visão geral das fases observadas nas amostras 1.3.4 D e 1.3.2 D.

Tabela 5.9 Visão geral das fases detectadas.

Amostra	Fases
1.3.4 D	Fe (do substrato)
	Sb
	Al(OH) <sub>3</sub>
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Al <sub>86</sub> Fe <sub>14</sub>
1.3.2 D	AlSb
	Al (proveniente do recobrimento)
	AlFe <sub>3</sub>
	Al <sub>86</sub> Fe <sub>14</sub>
	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>

As figuras 5.23 a 5.26 são imagens SE da superfície sobre a qual as medições por difração de raios-X foram realizadas.

Algumas análises EDX foram realizadas localmente em ambas as faces. Nas áreas escuras da superfície da amostra 1.3.2 D, Al (proveniente do revestimento) foi detectado, enquanto nas zonas cinzentas, a presença de Al e Fe com traços de Si foram detectados.

Sobre a superfície da amostra 1.3.4 D, Fe (proveniente do substrato), com traços de Al, foi detectado na área onde figura 5.24 foi tomada. A superfície da amostra 1.3.4 D se parece mais com a imagem que é dada na figura 5.25. Muitos cristais foram encontrados. E um espectro EDX foi tomado desses cristais. Neste espectro EDX (figura 5.31) a presença de Sb, O e Al é detectada. Entre estes cristais e o substrato, uma camada (interface entre Fe e Al) foi observada. Com o EDX, a presença de Fe, Al e O foi detectada nesta camada.

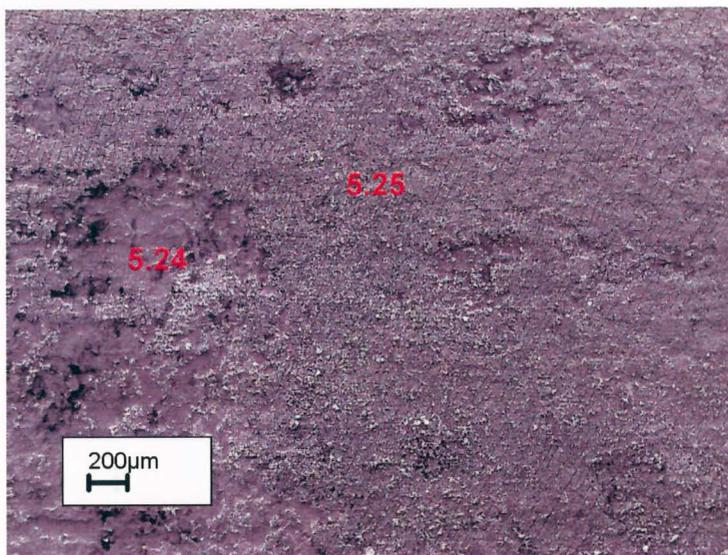


Figura 5.23 Imagem SE da amostra 1.3.4 D.

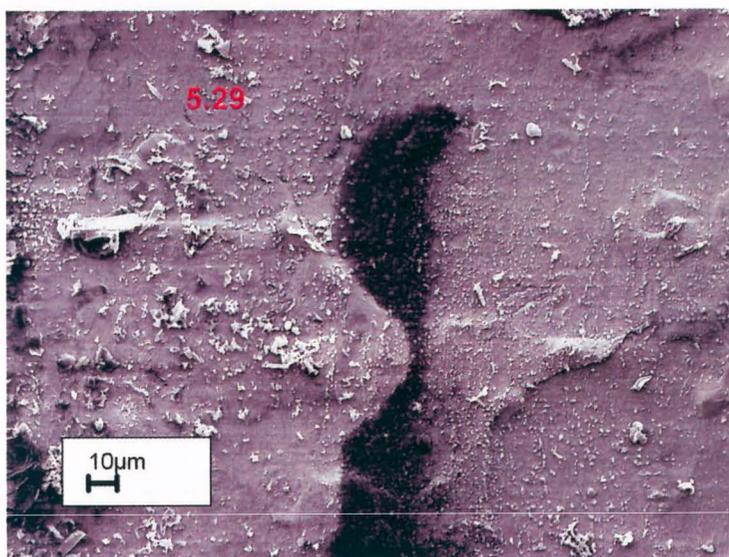


Figura 5.24 Imagem SE da amostra 1.3.4 D.

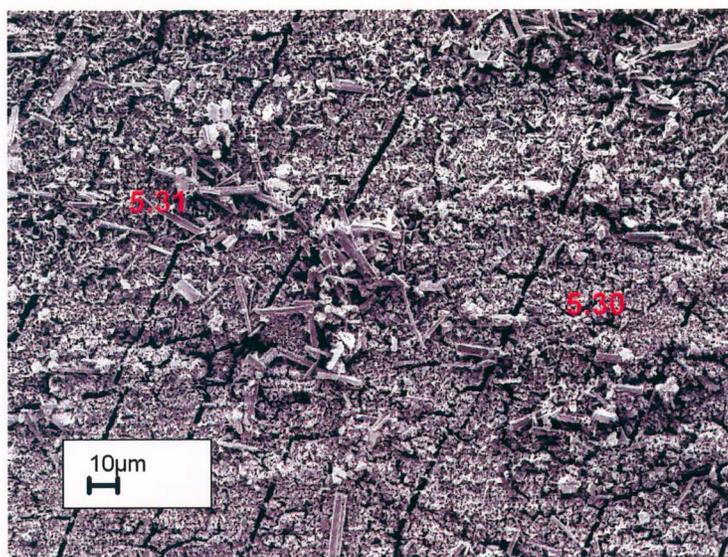


Figura 5.25 Imagem SE da amostra 1.3.4 D.

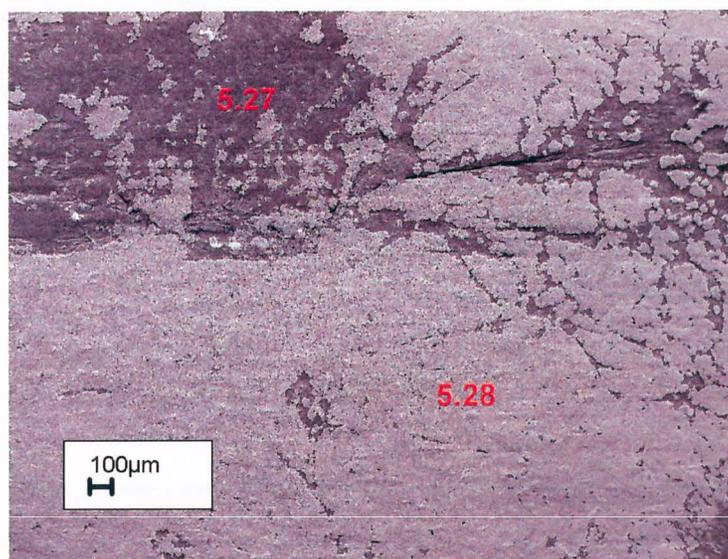


Figura 5.26 Imagem SE da amostra 1.3.2 D.

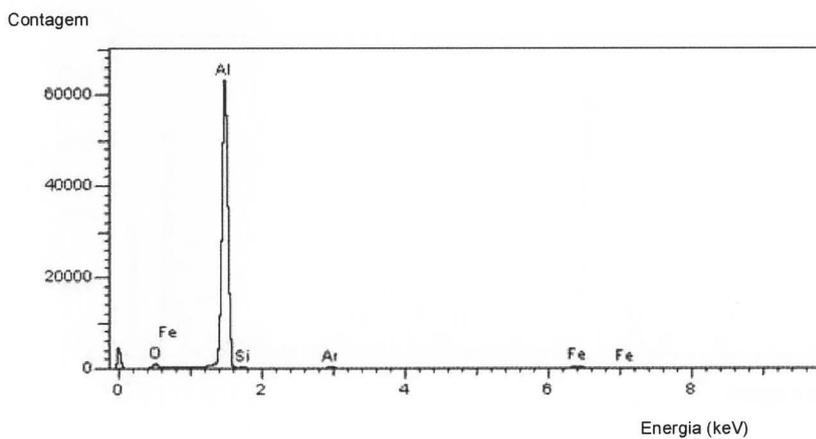


Figura 5.27 Espectro EDX (Al).

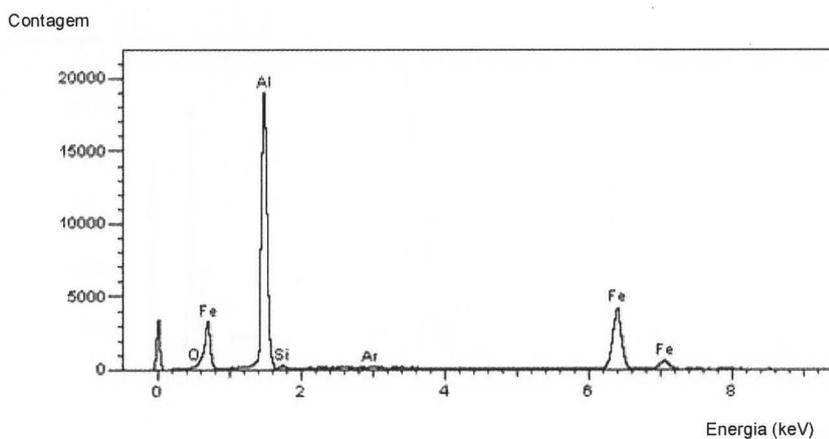


Figura 5.28 Espectro EDX (Al, Fe)

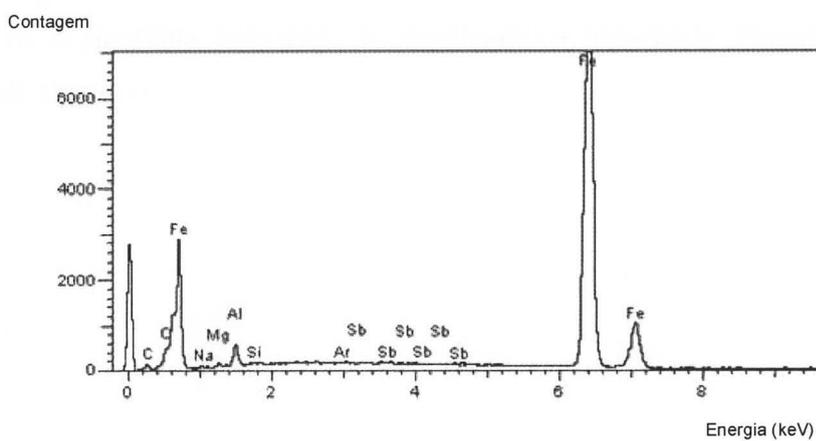


Figura 5.29 Espectro EDX (Fe e pequena quantidade de Al).

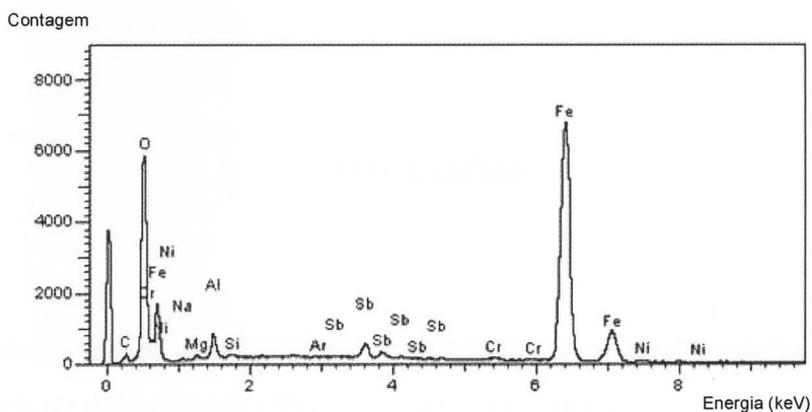


Figura 5.30 Espectro EDX (Fe, O, pequena quantidade de Al e Sb e traços de Cr e Ni).

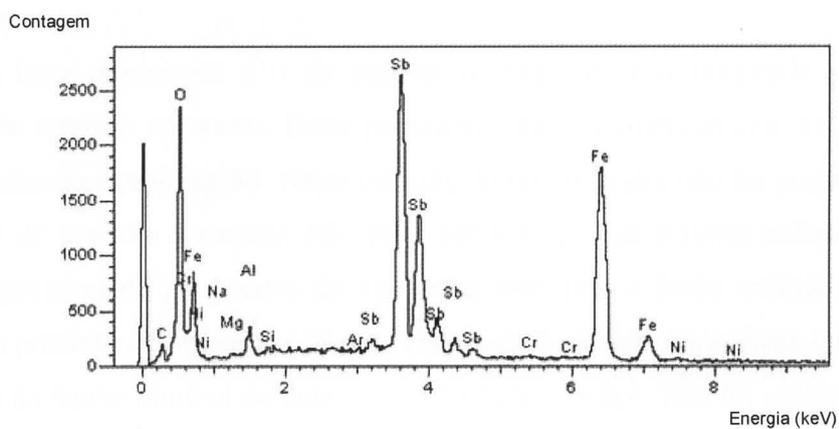


Figura 5.31 Espectro EDX (Sb, O, Al, Fe).

O anexo 2 apresenta exemplos de metalografias mostrando irregularidades no recobrimento de alumínio.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados das medições e suas análises, é possível constatar que alguns parâmetros devem ser definidos para obter precisão e confiança.

A fim de evitar a influência de outras impurezas no banho de aluminização na formação da camada de compostos intermetálicos recomenda-se a utilização de metais tecnicamente puros para preparação das ligas. Todos os banhos têm outros elementos de liga incorporados.

Outro fator importante é o de realizar os experimentos mantendo o tempo e temperatura de imersão constante. Estes parâmetros afetam cineticamente as reações de difusão no banho de aluminização. Neste trabalho de investigação, não foi possível manter a temperatura de imersão constante. Não pôde ser feito porque o forno utilizado não foi concebido especialmente para testes de mergulho, mas para a fusão ordinária de ligas, obtendo baixa precisão nas medições. A temperatura do forno não era estável. Obviamente, a temperatura do banho diminui durante a imersão da tira de aço. Não foi possível detectar exatamente como a transferência de calor influenciou na distribuição de temperatura no banho, pois não foi possível deixar um termopar permanentemente no banho devido às reações entre o mesmo e o material do termopar.

A introdução de silício no banho de aluminização de até 2,0% conduz a uma diminuição da espessura da camada de compostos intermetálicos de 12,5  $\mu\text{m}$  para 6,5  $\mu\text{m}$ . A influência de antimônio depende do seu conteúdo: adição de até 0,5% de Sb conduz a uma certa diminuição da espessura da camada de intermetálicos enquanto que maior teor de antimônio (2%) resulta em um aumento de espessura da camada. Titânio promove a redução da camada intermetálica em menor extensão do que quando silício ou antimônio são adicionados.

A maneira manual de mergulhar as amostras também pode influenciar nos resultados, por exemplo, o controle do tempo de imersão. O número de segundos foi definido por um temporizador. Quando o sinal sonoro é emitido, a amostra é retirada. Cada uma das amostras pode ter pequenas diferenças de tempo de imersão. Entretanto, adicionalmente com outros fatores, pode se tornar um grande erro. Em experiências

científicas de pequena escala, tudo o que afeta os resultados deve ser levado em conta. Outro exemplo que pode influenciar os resultados é o recobrimento superficial irregular, com bolhas e pedaços solidificados de alumínio. Isto pode, por exemplo, piorar a condição de plasma nas medições por GDOES.

As conclusões sobre os resultados de silício estão de acordo com a literatura (AMERICAN SOCIETY FOR METALS 1982; RICHARDS et. al. 1994; DENNER 1975; GITTINGS 1950; RYABOV 1985; AKDENIZ 1994). Existe uma rápida diminuição na espessura da camada interfacial para um conteúdo de silício até 2%. A continuação da curva experimental mostraria que o posterior aumento da quantidade de silício não resultaria em grandes alterações da espessura da camada intermetálica. Por isso, o silício é recomendado para uso em Alupur. Segundo o diagrama de equilíbrio de fases Al-Si, pequenos acréscimos de silício afetariam a fluidez do banho afetando a formação de revestimento. Ao aumentar a temperatura do banho, pode-se aumentar fluidez. No entanto, aumentos de temperatura aumentam a reatividade de Fe-Al e poderia resultar em mais espessas camadas intermetálicas. Isso poderia ser um ponto de uma investigação mais aprofundada.

Sobre a estrutura da camada de intermetálicos, pode-se concluir que as amostras com adição de Sb têm uma camada rica de intermetálicos de Al-Fe, um enriquecimento de Sb e um revestimento de Al com Si e Sb. O silício não deveria aparecer aqui, mas ter aparecido devido à impureza da liga adicionada ao banho (figura 6.1).

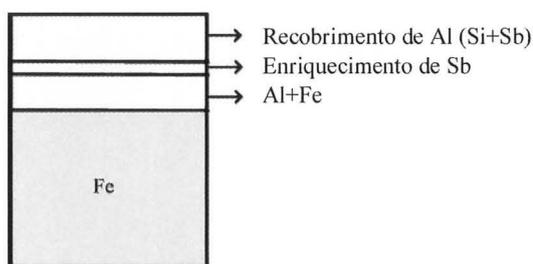


Figura 6.1 Formação da camada de revestimento para o banho com adição de Sb.

As amostras com adição de Ti têm uma camada rica de intermetálicos de Al-Fe com Si, e um revestimento de Al com Ti e enriquecimento de Ti na superfície. O silício pode ser ter sido também uma contaminação a partir das ligas de Al (figura 6.2).

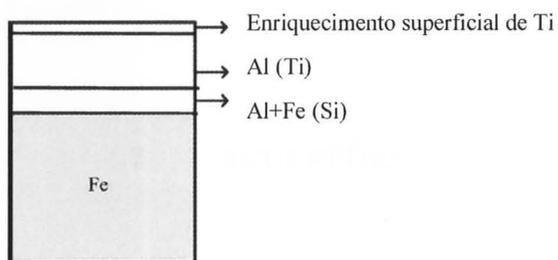


Figura 6.2 Formação da camada de revestimento para o banho com adição de Ti.

As amostras com adição de Si têm uma camada rica de intermetálicos de Al-Fe com Si, e um revestimento de Al com Si e Ti e um enriquecimento de Ti à superfície. O titânio pode ser oriundo das impurezas das ligas de Al (figura 6.3).

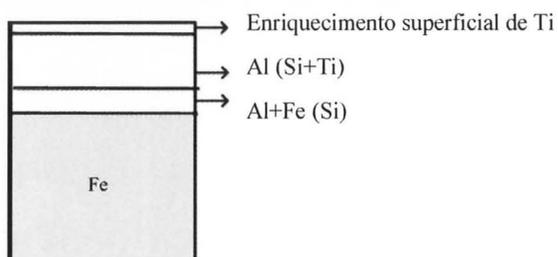


Figura 6.3 Formação da camada de revestimento para o banho com adição de Si.

## 7 SUGESTÕES

Outras idéias para novos trabalhos:

Análise das propriedades de flexão chapas de aço revestidas com Al e pequenas quantidades de Ti, Sb e Si;

Estudo de outros elementos de liga como Cu e Mg (AKDENIZ 1998);

Executar a imersão no simulador de imersão a quente tipo Rhesca - uma máquina que simula mergulhos a quente nas unidades de produção, de uma forma mais controlada.

## 8 REFERÊNCIAS

ARCELORMITTAL Flat Carbon Europe. **Product Calalogue Industry: E50 - Steels with aluminium-silicon coating Alusi<sup>®</sup>; E60 - Steels with aluminium coating Alupur<sup>®</sup>**. Disponível em: <[http://www.arcelormittal.com/fce//prg/new\\_web\\_list.pl](http://www.arcelormittal.com/fce//prg/new_web_list.pl)>. Acesso em: 11 jan. 2007.

AKDENIZ, M.V.; MEKHRABOV, A.O. **The Effect of Substitutional Impurities on the Evolution of Fe-Al Diffusion Layer**. In: Acta Materiala, v. 46, n. 4, 1185-1192, 1998.

AKDENIZ, M. V.; MEKHRABOV, A. O.; YILMAZ, T. **The Role of Si-Addition on the Interfacial Interaction in Fe-Al-Diffusion Layer**. In: Scripta Metallurgica et Materialia, v. 31 n. 12, p. 1723-1728, 1994.

AKUEZUE, H. C.; WHITTLE, D. P. **Interdiffusion in Fe-Al System: Aluminizing**. In: Metal Science, v. 17, p. 27-31, Jan. 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook: Surface Cleaning, Finishing and Coating**. ASM, vol. 5, p. 333-340, 1982.

\_\_\_\_\_. **Metals Handbook: Forming and Forging**. ASM, vol. 14, 1988.

\_\_\_\_\_. **Alloy Phase Diagrams**. ASM, vol. 3, 1992. 1012 p.

BERANGER, G.; HENRY, G.; SANZ, G. **The Book of Steel**. SOLLAC, p. 603-625, 1996.

BOUCHE, K.; BARBIER, F.; COULET, A. **Intermetallic Compound Layer Growth between Solid Iron and Molten Aluminium**. In: Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure, v. 249, n. 1-2, p. 167-175, 1998.

DENNER, S. G.; JONES, R. D. **Kinetic Interactions between Aluminium (liquid) and Iron/Steel (solid) for Conditions Applicable to Hot-Dip Aluminizing**. In: Metals Technology, p. 167-174, Mar. 1977.

DENNER, S.G.; JONES, R.D.; THOMAS, R.G. **Hot-Dip Aluminizing of Steel Strip**. In: Iron and Steel International, p. 241-252, June 1975.

EGGELER, G.; AUER, W.; KAESCHE, H. **On the Influence of Silicon on the Growth of the Alloy Layer During Hot Dip Aluminizing**. In: Journal of Materials Science, v. 21, p. 3348-3350, Nov. 1986.

**FLUX and its Use in Hot Dip Galvanization Process**. European patent n° 1 209 245 A1, 29 maio 2002, bulletin 2002/22.

FOUNDATION of Computational Thermodynamics. **Thermo-Calc – Users' Guide**. Version P. Stockholm, Sweden, 2003.

GITTINGS, D.O.; ROWLAND, D.H.; MACK, J.O. **Effect of Bath Composition on Aluminium Coatings on Steel**. In: Transactions of the American Society for Metals, v. 43, p. 587-610, 1951.

RICHARDS, R.W.; JONES, R.D.; CLEMENTS, P.D.; CLARKE, H. **Metallurgy of Continuous Hot Dip Aluminizing**. In: International Materials Reviews, v. 39, n. 5, p. 191-212, 1994.

RYABOV, V.R. **Aluminizing of Steel**. Oxonian Press PVT Ltd, New Delhi, 1985.

SAMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering: Metals and Materials**. 6th ed. Elsevier Technology & Industrial Arts, 1999. 438 p.

SANTOS, D. B. **Metalurgia Física I**. Apostila de aulas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2005.

SHENYANG National Laboratory for Materials Science. **Metals and alloys: Hume-Rothery rules**. Disponível em: <[www.synl.ac.cn/org/non/zu1/knowledge/Hume-Rothery-rules.pdf](http://www.synl.ac.cn/org/non/zu1/knowledge/Hume-Rothery-rules.pdf)>. Acesso em: 28 out. 2006.

THE COLUMBIA Encyclopedia. **Ductility**. 3th ed. 2006. Disponível em: <<http://www.encyclopedia.com/doc/1E1-ductilit.html>>. Acesso em: 23 jan. 2007.

TILLEY, R. J. D. **Understanding Solids: The Science of Materials**. John Wiley & Sons Incorporated, p. 155-159, 2005.

WANHILL, R. J. H. **Microstructural Embrittlement of Gold and Silver**. Nationaal Lucht- en Ruimtevaartlaboratorium. National Aerospace Laboratory NLR, 2000.

## 9 ANEXO 1

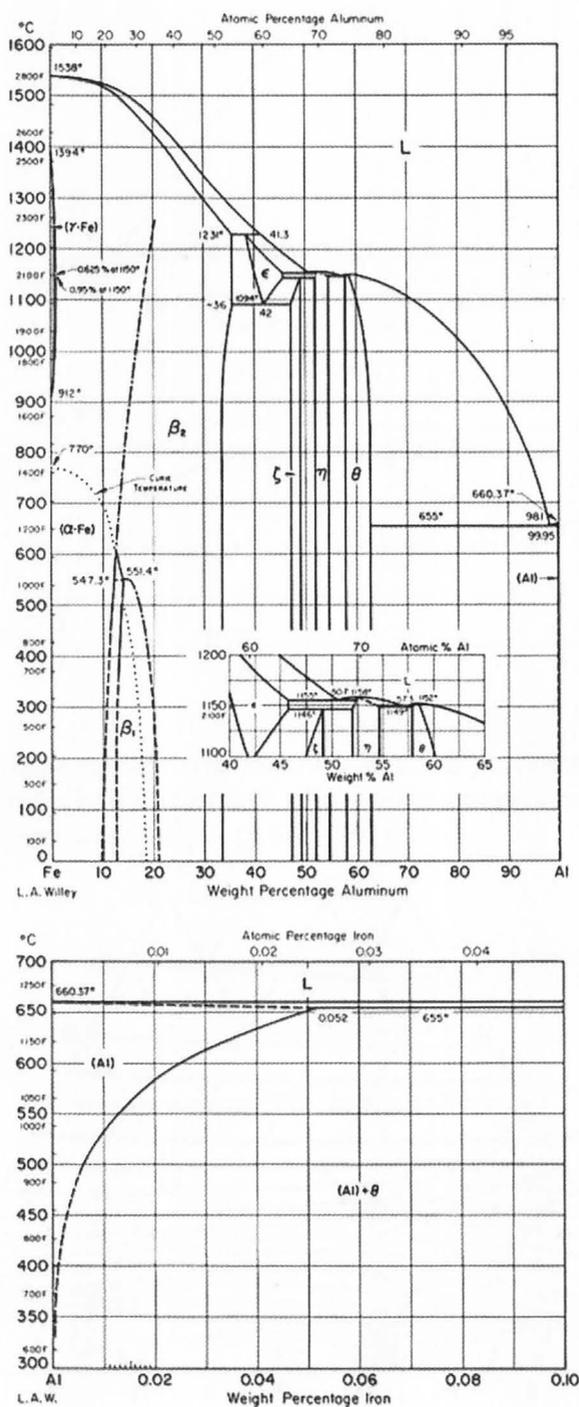


Figura 9.1 Diagrama de equilíbrio de fases Al-Fe. Lê-se porcentagem em peso de alumínio/ferro em weight percentage aluminium/iron e porcentagem atômica de alumínio/ferro em atomic percentage aluminium/iron (ASM 1992).

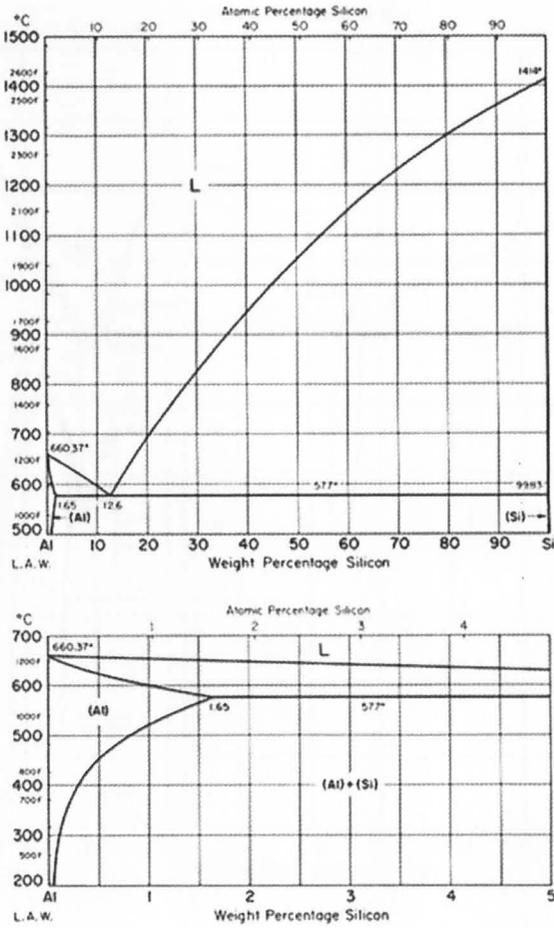


Figura 9.2 Diagrama de equilíbrio de fases Al-Si. Lê-se porcentagem em peso de silício em weigth percentage silicon e porcentagem atômica de silício em atomic percentage silicon (ASM 1992).

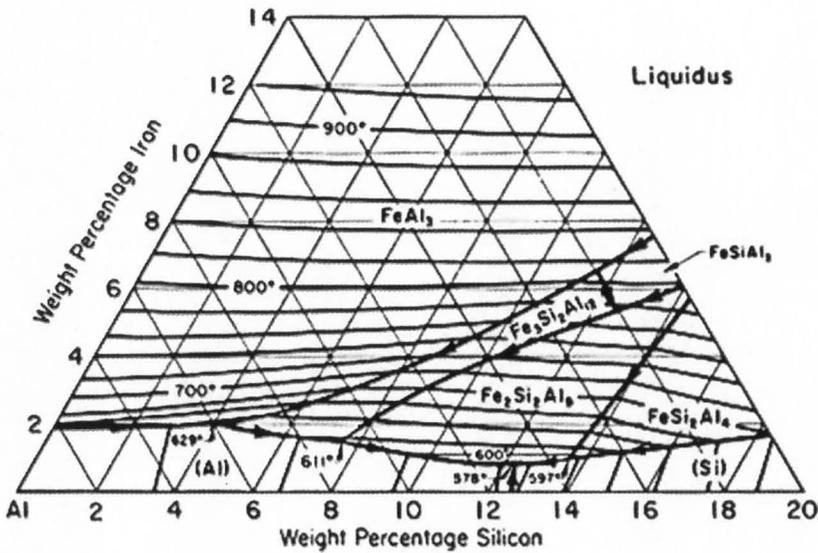


Figura 9.3 Projeção liquidus no vértice rico em Al do diagrama ternário Al-Fe-Si. Lê-se porcentagem em peso de ferro/silício em weigth percentage iron/silicon (ASM 1992).

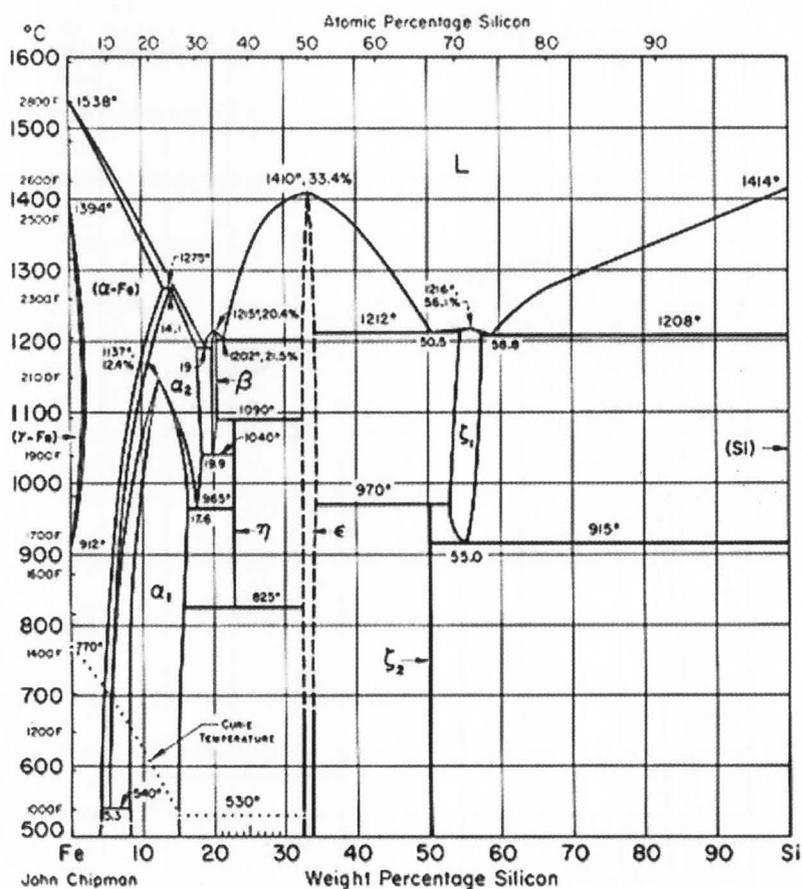


Figura 9.4 Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Si. Lê-se porcentagem em peso de silício em weigth percentage silicon e porcentagem atômica de silício em atomic percentage silicon (ASM 1992).

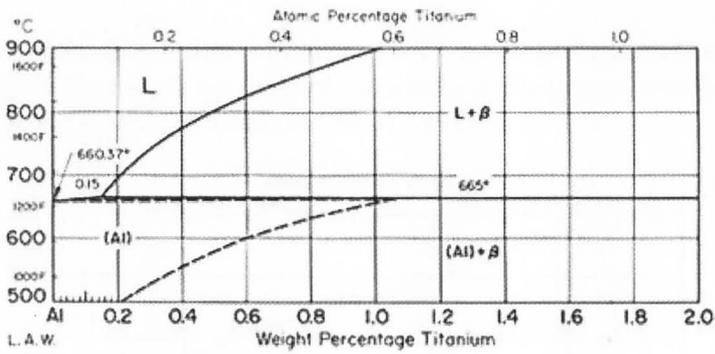
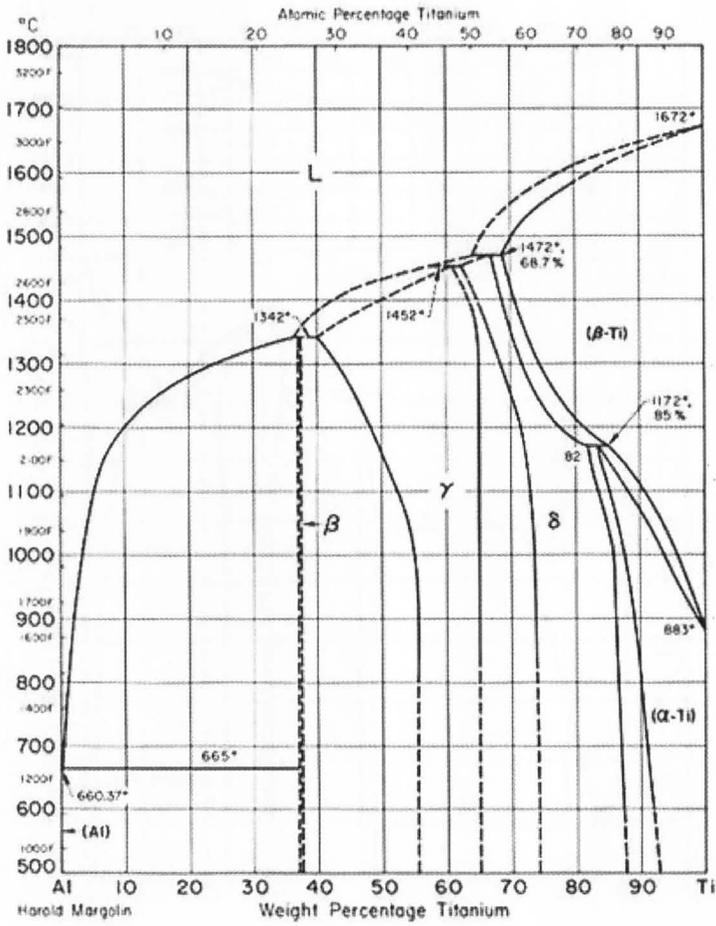


Figura 9.5 Diagrama de equilíbrio de fases Al-Ti. Lê-se porcentagem em peso de titânio em weigth percentage titanium e porcentagem atômica de titânio em atomic percentage titanium (ASM 1992).

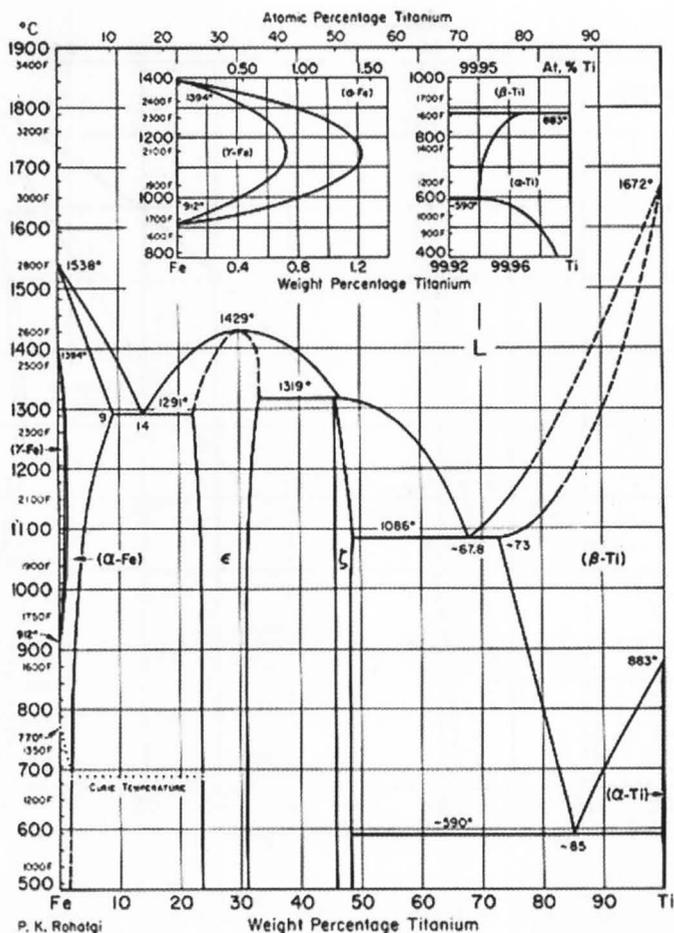


Figura 9.6 Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Ti. Lê-se porcentagem em peso de titânio em weigth percentage titanium e porcentagem atômica de titânio em atomic percentage titanium (ASM 1992).

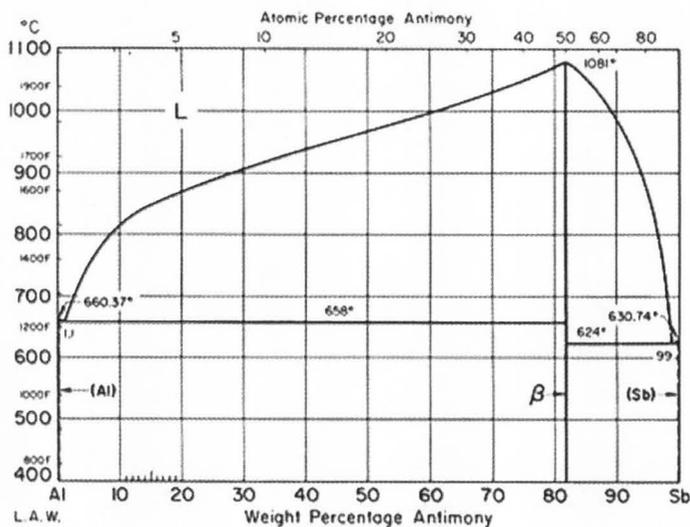


Figura 9.7 Diagrama de equilíbrio de fases Al-Sb. Lê-se porcentagem em peso de antimônio em weigth percentage antimony e porcentagem atômica de antimônio em atomic percentage antimony (ASM 1992).

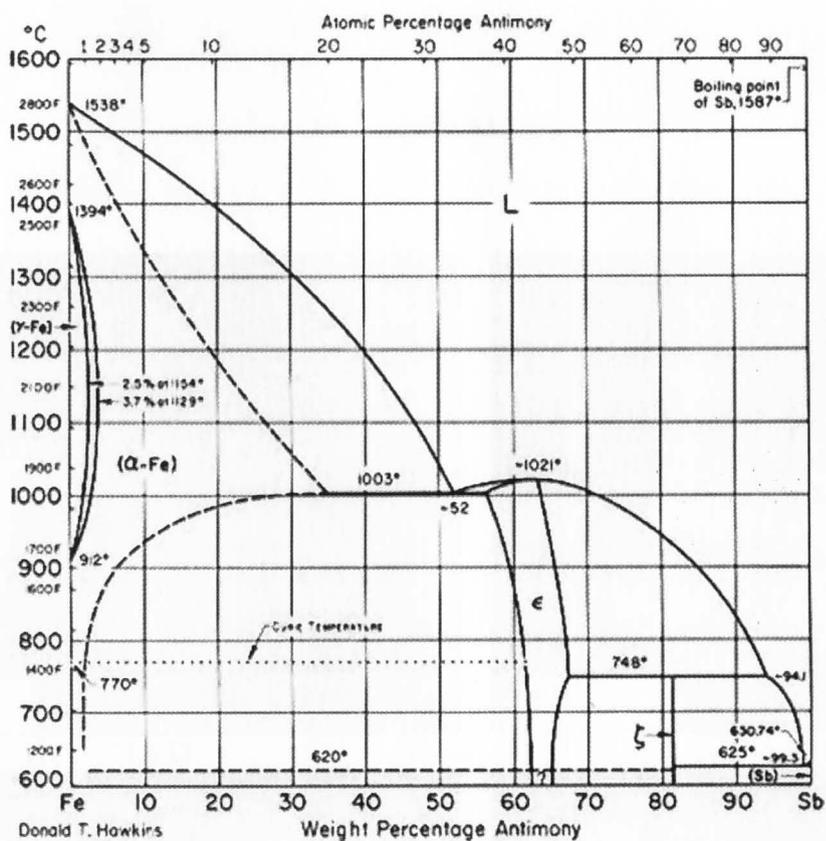
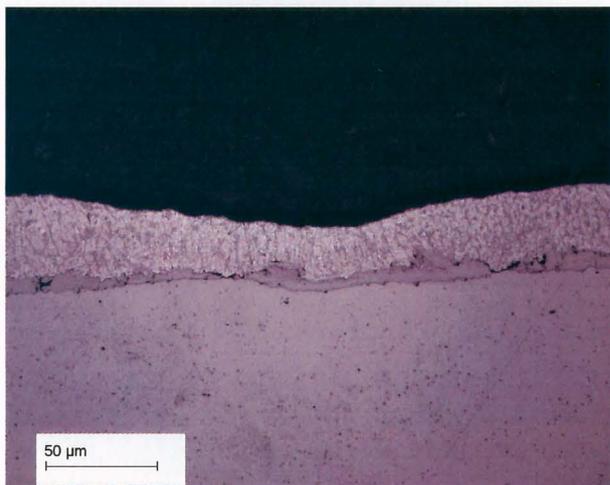
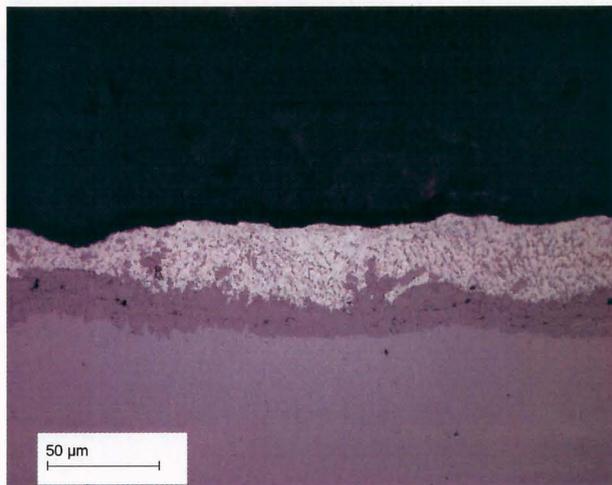


Figura 9.8 Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Sb. Lê-se porcentagem em peso de antimônio em weigth percentage antimony e porcentagem atômica de antimônio em atomic percentage antimony (ASM 1992).

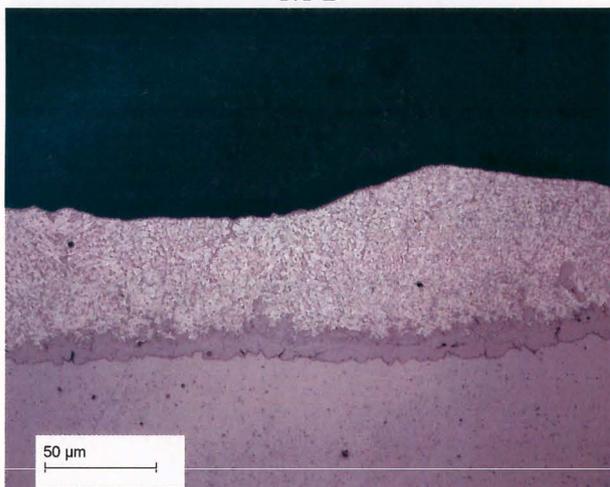
## 10 ANEXO 2



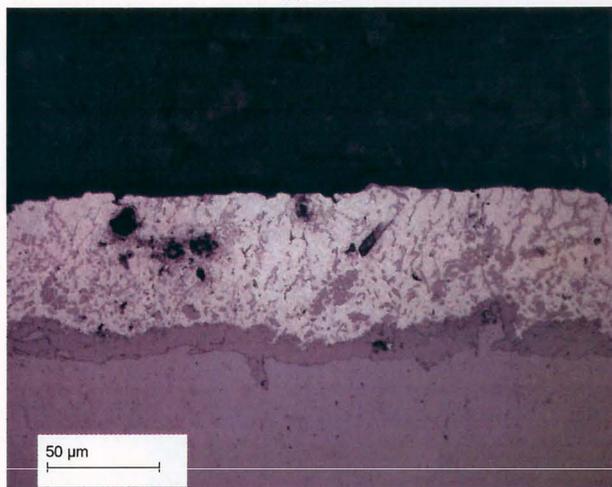
1.1 D



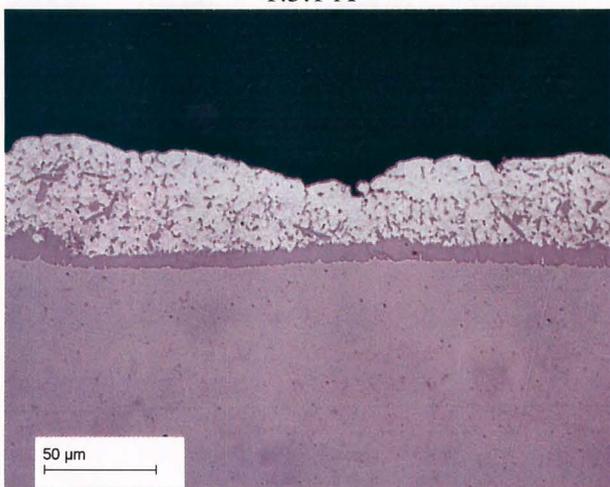
1.2 B



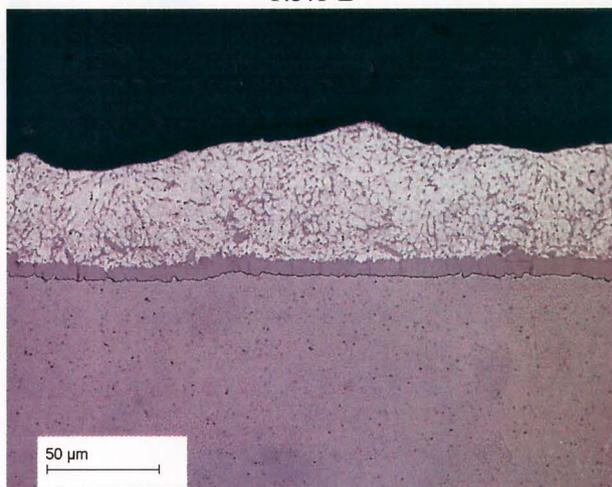
1.3.1 A



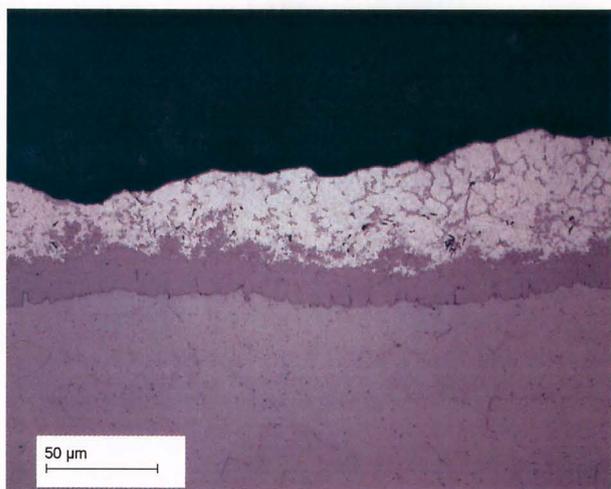
1.3.1 B



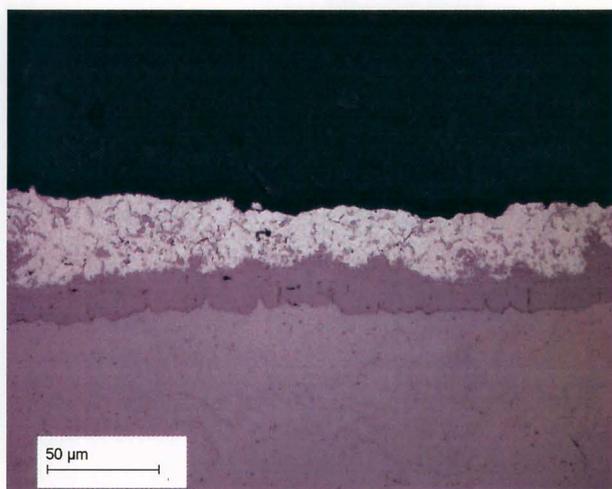
1.3.1 D



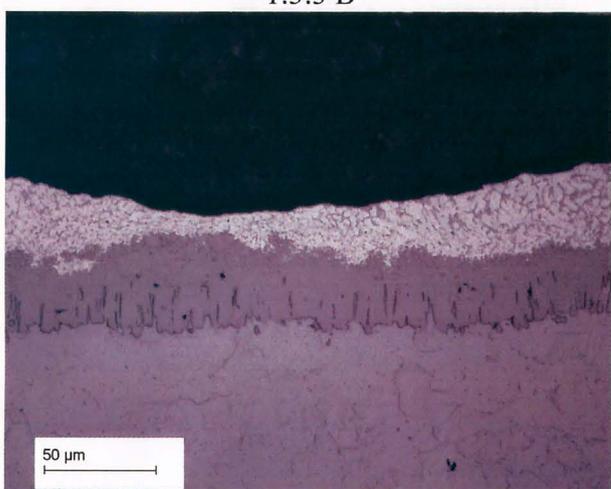
1.3.2 D



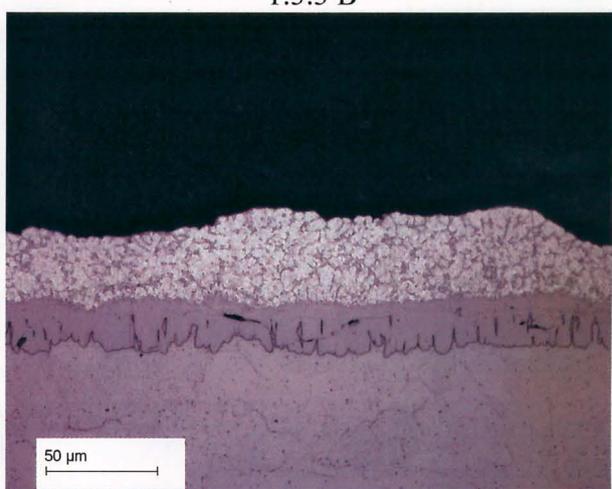
1.3.3 B



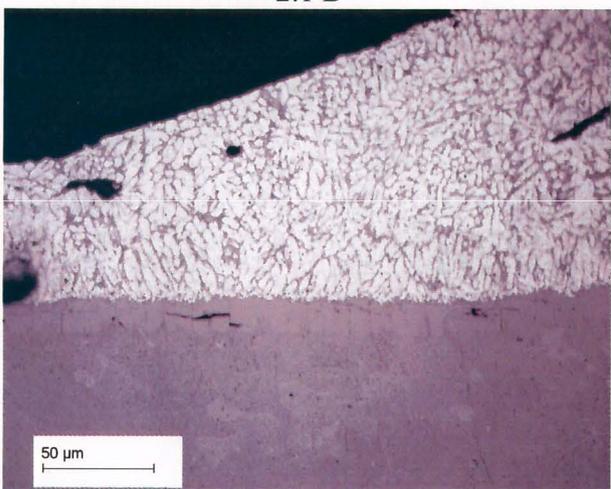
1.3.3 B



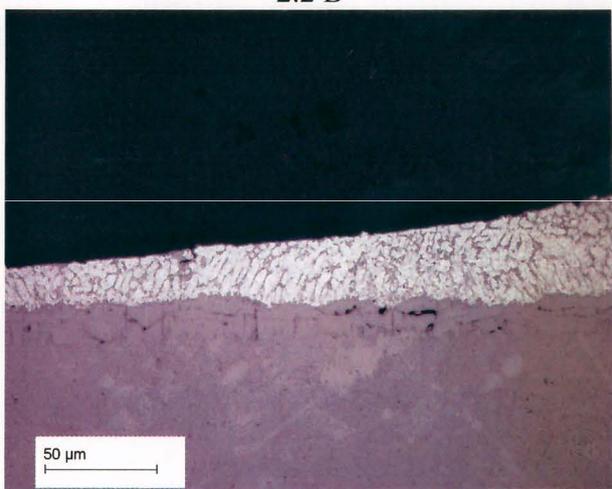
2.1 B



2.2 B



3.1 C



3.1 C