

Influência do bismuto, níquel, estanho e alumínio na espessura da camada dos revestimentos galvanizados

DE LIMA, Graziela; GUESSER, W.L.; MASIERO, I.

Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Santa Catarina – UDESC Joinville– S.C., Brasil
e-mail: graziela@tupy.com.br, wguesser@tupy.com.br, imasiero@tupy.com.br

RESUMO

Conexões de ferro fundido maleável preto foram galvanizadas em dezesseis diferentes banhos de zinco, cada qual composto por concentrações e combinações variadas de bismuto (0,06 e 0,1%), níquel (0,003 e 0,05%), estanho (0,3 e 0,5%) e alumínio (0,01 e 0,14%). Os revestimentos obtidos foram estudados através de medidas de espessura de camada, análise metalográfica utilizando microscopia ótica e microanálise utilizando espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS). Obtiveram-se algumas variações na espessura e na morfologia do revestimento com as diferentes ligas, onde cada elemento químico interferiu de uma forma, contribuindo ou não para a formação de um revestimento menos espesso. O bismuto influenciou na fluidez do banho de zinco, o estanho na formação dos compostos intermetálicos e o alumínio através da formação do composto Fe_2Al_5 inibiu a reação do zinco com o ferro. Entretanto, o níquel não interferiu positivamente na reatividade, não participando então da redução do revestimento galvanizado. Os elementos adicionados ao banho de galvanização apresentaram-se efetivos na diminuição da espessura do revestimento proporcionando assim uma economia de zinco, sendo ainda uma boa alternativa para substituir o chumbo, um elemento químico considerado nocivo ao meio ambiente.

Palavras chaves: galvanização por imersão a quente, espessura de camada, compostos intermetálicos zinco-ferro.

Bismuth, nickel, tin and aluminium influence on galvanized coating thickness

ABSTRACT

Black malleable cast iron fittings were galvanized at sixteen different zinc baths, each bath was made with different concentrations and combinations of bismuth (0,06 - 0,10%), nickel (0,003 - 0,05%), tin (0,3 - 0,5%) and aluminium (0,01 - 0,14%). The coatings obtained were studied by thickness measurements, metallographic observation and scanning electron microscopy associated with energy-dispersive spectroscopy microanalysis. Some changes have been observed in the morphology of the galvanized coating with the different alloys, where each element played different role in reduction or not the zinc coating thickness. Bismuth improved bath fluidity, tin influenced on intermetallic compounds formation and aluminium, by the Fe_2Al_5 formation, inhibited the reaction between zinc and iron. On the other hand, nickel didn't alter the reactivity and didn't participate of the coating galvanized reduction. The elements added to the galvanizing bath were effective on coating thickness reduction providing a zinc saving and can be considered a very good alternative to substitute lead, a chemical element considered detrimental to the environment.

Keywords: Hot-dip galvanizing, coating thickness, zinc-iron intermetallic compounds.

1 INTRODUÇÃO

A galvanização por imersão a quente consiste em imergir o substrato com superfície preparada e limpa em um banho de zinco fundido o qual reage com o ferro formando uma camada protetiva. Esta camada é composta de: (1) revestimento externo de zinco e; (2) uma camada interfacial entre o revestimento externo

e o substrato de aço contendo uma série de compostos intermetálicos. O desenvolvimento destes compostos intermetálicos é governado pelo fenômeno de difusão do zinco puro no substrato de aço e a formação da camada mais externa, composta praticamente de zinco puro, é função da tensão superficial do banho [2, 12].

Quando o ferro é imerso no zinco fundido na típica temperatura de galvanização (450°-490°C), de acordo com o diagrama de fase Fe-Zn, as seguintes camadas se formam: fase gama (Γ), fase gama₁ (Γ_1), fase delta (δ), fase zeta (ξ), e a fase eta (η). A nucleação seqüencial das fases Fe-Zn ocorre na interface ferro-zinco começando com (1) fase zeta (ξ), seguida por (2) fase delta (δ) e depois de um tempo, (3) fase gama (Γ). Não há aparente demora na formação das fases zeta (ξ) ou delta (δ), ambas formam uma camada contínua depois de 5 segundos de imersão. Por outro lado, a fase gama (Γ) só é encontrada após 30 segundos de imersão e em microscópio óptico a camada é tão pequena que se considera conter ambas as fases Γ e Γ_1 [17].

As características do produto dependem da presença e distribuição desses compostos intermetálicos zinco/ferro no revestimento e o desenvolvimento de cada um dos compostos pode ser afetado pelo tempo de imersão, temperatura, taxa de resfriamento e composição química do banho e do substrato de aço [7, 17].

A espessura do revestimento para peças em geral varia de 75 a 125 μ m [1] sendo os mínimos especificados para o peso do revestimento equivalentes as espessuras de 40 a 80 μ m de acordo com a espessura da peça. Entretanto, as espessuras reais da cobertura são muitas vezes maiores do que as mínimas especificadas, dependendo da composição do metal-base e da aspereza da superfície [19].

A estrutura e a espessura dos compostos intermetálicos zinco/ferro formados no revestimento são principalmente determinados pela presença ou ausência de silício no metal a ser galvanizado. A presença de silício em certos níveis (acima de 0,3% em peso) nos aços conhecidos como aços reativos pode resultar em um rápido crescimento das camadas de compostos zinco/ferro, produzindo um revestimento de espessura excessiva (200 a 300 μ m), com aparência acinzentada e com pobre aderência [10, 25, 13, 8].

Os revestimentos em aços com alto silício são caracterizados por uma espessa e descontínua fase zeta (ξ) e esta descontinuidade é a causa básica para o rápido crescimento. Ocorre ainda a formação de um grande número de pequenos cristais da fase ξ livres no revestimento e estes cristais livres permitem o contato da fase delta (δ) com o líquido. Estas duas fases são termodinamicamente incompatíveis resultando portanto, em aumento da velocidade da reação. Dois métodos são adotados para eliminar a reatividade do silício: um método é galvanizar a temperaturas acima da temperatura peritética de zeta (ξ), onde a fase delta (δ) entra em equilíbrio de fase com o líquido e por isso cresce a uma taxa normal; a outra alternativa é adicionar elementos químicos ao banho de zinco que diminuam a reatividade deste com o aço [23, 6]. A primeira alternativa possui um inconveniente, pois ao utilizar temperaturas altas há um aumento do ataque à cuba de zinco devido ao superaquecimento, favorecendo a formação de trincas e falhas prematuras.

Além da eliminação da reatividade do silício, adições especiais de elementos químicos reduzem a espessura do revestimento, aumentam a ductilidade, melhoram as propriedades mecânicas, influenciam no comportamento em condições corrosivas e no ataques das cubas de galvanização e reduzem o consumo do zinco [2, 12].

O chumbo é um elemento químico freqüentemente adicionado aos banhos de galvanização. A sua adição é realizada para aumentar a fluidez do banho (devido à redução da tensão superficial), reduzir o ataque do zinco ao substrato de aço e proteger a cuba contra ataque excessivo do zinco, impedindo o seu desgaste prematuro [11, 24]. O chumbo ainda favorece a formação de espessuras de camada menores, auxiliando no controle do crescimento dos compostos intermetálicos nos aços reativos e reduzindo o consumo de zinco, levando assim a benefícios financeiros importantes para a indústria de galvanização [22]. Entretanto, o chumbo é considerado nocivo ao meio ambiente, sendo além disso um elemento acumulativo no organismo humano, aumentando sua concentração até alcançar níveis tóxicos. Em alguns países o seu uso não é permitido [11] e a pressão de legislações quanto ao não uso do chumbo vem crescendo, a fim de estimular o estudo de alternativas melhores para o meio ambiente e saúde do ser humano [14].

O banho de zinco com pequenas adições de bismuto tem a mesma propriedade de tensão superficial de um banho de zinco com adições de chumbo, portanto o bismuto está sendo proposto para substituir o uso do chumbo na galvanização. O bismuto aumenta a fluidez do banho proporcionando peças galvanizadas sem excesso de zinco e tem a vantagem de não ser nocivo ao meio ambiente [11, 4, 27].

O níquel é adicionado ao banho de zinco por proporcionar um revestimento liso e brilhante. Com a utilização de níquel não é obtido excesso de revestimento, resultando em uma economia de zinco e tornando as fases contínuas e compactas [16, 6]. A adição de níquel retarda o crescimento da fase delta (δ) e previne o rápido crescimento da fase zeta (ξ), inibindo assim, a formação das fases intermetálicas zinco/ferro e reduzindo a espessura de camada. Com adições de níquel a camada zeta (ξ) torna-se enriquecida com níquel no limite com a camada eta (η) e este enriquecimento impede a difusão do ferro da camada zeta (ξ) para o interior do zinco tornando o crescimento das diversas camadas zinco/ferro mais lento [8, 26, 28, 21, 25].

Adições de níquel ainda podem levar à formação de siliceto de níquel pela substituição do ferro no composto siliceto de ferro (FeSi), reduzindo portanto, a influência do silício no crescimento da fase zeta (ξ) [6].

O objetivo da adição de estanho é obter cristais de zinco maiores e aumentar o brilho. Os cristais da camada zeta (ξ) apresentam-se maiores que o usual tornando esta camada menos espessa e mais compacta. Entretanto, o estanho não afeta a formação da fase delta (δ) [15, 2].

A adição de alumínio ao zinco inibe o ataque deste sobre o ferro e resulta em um revestimento menos espesso, possuindo pouca ou nenhuma camada de fases intermetálicas. Basicamente, a ação do alumínio é a de produzir inicialmente sobre a superfície do aço uma fina camada de uma fase ferro-alumínio, que foi identificada como Fe_2Al_5 [1]. Esta camada de Fe_2Al_5 inibe a difusão durante o estágio inicial da galvanização prevenindo a interação ente o ferro e o zinco fundido, inibindo a formação dos compostos intermetálicos zinco/ferro [20].

Verifica-se assim que existem diferentes alternativas de adição ao banho de zinco, cada qual diminuindo a velocidade de formação das camadas zinco/ferro por diferentes mecanismos.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do bismuto, níquel, estanho e alumínio na espessura do revestimento galvanizado em ferro fundido maleável preto bem como a influência destes elementos na formação dos compostos intermetálicos.

Este arquivo modelo busca fornecer ao autor de artigos científicos um modelo completo de todos os formatos e estilos utilizados na formatação padrão da revista Matéria, de maneira simples, clara e utiliza a metodologia do modelo para exemplificar cada um dos estilos padrões. Para os autores que não possuem conhecimento suficiente deste editor de texto, bastará seguir as instruções contidas neste arquivo modelo. Os autores que já tenham conhecimento poderão dispensar tais comentários.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados como corpos-de-prova conexões de $\frac{3}{4}$ " (19,05 mm) fabricadas em ferro fundido maleável preto, cuja composição está mostrada na tabela 1:

Tabela 1: Composição do ferro fundido maleável preto

Elemento Químico	Carbono	Silício	Enxofre	Fósforo	Cromo	Delta Manganês	Cobre
Concentração (%)	2,70 – 3,0	1,38 – 1,66	0,10 – 0,20	0,03 – 0,10	0,03 – 0,13	0,18 – 0,38	0,10 - 0,40

As experiências foram realizadas em uma linha piloto de galvanização, imergindo as peças em uma cuba de 7 toneladas de zinco (zinco SHG – Special High Grade – pureza de 99,99%). A cuba era provida de aquecimento elétrico, e foi mantida durante as experiências em uma temperatura que variou de 445 a 455°C.



Figura 1: Linha Piloto de Galvanização



Figura 2: Corpos-de-prova na gancheira no momento da imersão na cuba de zinco

Foram adicionados ao banho de zinco os seguintes elementos químicos: bismuto (concentração de 0,06 e 0,10%), níquel (concentração de 0,003 e 0,05%), estanho (concentração de 0,3 e 0,5%) e alumínio (concentração de 0,01 e 0,14%). Estes elementos foram adicionados seguindo a combinação mostrada na tabela 2:

Tabela 2: Seqüência de adições dos elementos químicos

Experiência	Designação	Bismuto (%)	Níquel (%)	Estanho (%)	Alumínio (%)
1	Zinco Puro	-	-	-	-
2	Zinco com 1,0% de chumbo	-	-	-	-
3	600Bi – 30Ni	0,06	0,003	-	-
4	600Bi – 500Ni	0,06	0,05	-	-
5	1000Bi – 30Ni	0,10	0,003	-	-
6	1000Bi – 500Ni	0,10	0,05	-	-
7	600Bi – 30Ni – 3000Sn	0,06	0,003	0,3	-
8	1000Bi – 30Ni – 3000Sn	0,10	0,003	0,3	-
9	1000Bi – 500Ni – 3000Sn	0,10	0,05	0,3	-
10	600Bi – 30Ni – 5000Sn	0,06	0,003	0,5	-
11	1000Bi – 30Ni – 5000Sn	0,10	0,003	0,5	-
12	1000Bi – 500Ni – 5000Sn	0,10	0,05	0,5	-
13	600Bi – 30Ni – 5000Sn – 100Al	0,06	0,003	0,5	0,01
14	1000Bi – 30Ni – 5000Sn – 100Al	0,10	0,003	0,5	0,01
15	1000Bi – 500Ni – 5000Sn – 100Al	0,10	0,05	0,5	0,01
16	600Bi – 30Ni – 5000Sn – 1400Al	0,06	0,003	0,5	0,14
17	1000Bi – 30Ni – 5000Sn – 1400Al	0,10	0,003	0,5	0,14
18	1000Bi – 500Ni – 5000Sn – 1400Al	0,10	0,05	0,5	0,14

Após a adição dos elementos, uma amostra do zinco fundido foi analisada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica para que houvesse a confirmação dos valores de concentração de cada elemento adicionado.

Para realização da imersão na liga preparada, os corpos-de-prova foram decapados em uma solução de ácido muriático (34,02%), ácido fluorídrico (1,78%) e inibidor (2,96%) por aproximadamente 25 minutos. Após a decapagem os corpos-de-prova seguiram para um tanque de enxágüe e para um tanque contendo uma solução de cloreto de zinco e cloreto de amônio por um período de 1 a 2 minutos (processo de fluxagem).

Depois da fluxagem os corpos-de-prova foram galvanizados. As ações de imersão e retirada das peças do tacho foram realizadas manualmente e o tempo de imersão foi estipulado em 60 segundos.

Após a retirada da gancheira contendo os corpos-de-prova, o excesso de zinco foi removido das peças mediante vibração e em seguida resfriados rapidamente em água a uma temperatura de 90°C. O tempo decorrido entre a retirada do banho de zinco e o resfriamento foi de no máximo 30 segundos.

As medidas da espessura de camada foram realizadas utilizando o equipamento Deltascope MP2, o qual usa como princípio de ensaio a indução eletromagnética. Para cada experiência foram utilizadas dez amostras e para cada amostra a média dos valores foi calculada a partir de dez medidas de espessura. O equipamento possui uma faixa de medição de 0 a 1 mm e incerteza de 0,0062 mm, segundo o certificado de calibração emitido pelo Laboratório de Metrologia da Tupy Fundições em junho de 2006.

As diversas camadas de compostos intermetálicos que compõem o revestimento de zinco foram visualizadas utilizando microscopia ótica com aumento de 400x e a análise química foi determinada utilizando espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A média da espessura do revestimento encontrada nas amostras galvanizadas em um banho contendo zinco puro foi 113 μm . Já para as amostras galvanizadas em um banho de zinco contendo chumbo a média apresentou um valor de 109 μm . As morfologias dos revestimentos podem ser observadas através da figuras 3 e 4 respectivamente. O revestimento apresentado na figura 3 não possui as fases eta (η) e zeta (ξ) definidas, além disso, os cristais da fase eta (η) não estão bem formado e a fase delta (δ) apresentou-se espessa. Na figura 4 observou-se a influência do chumbo no banho de zinco, que proporcionou ao revestimento a formação de fases intermetálicas mais contínuas e definidas.

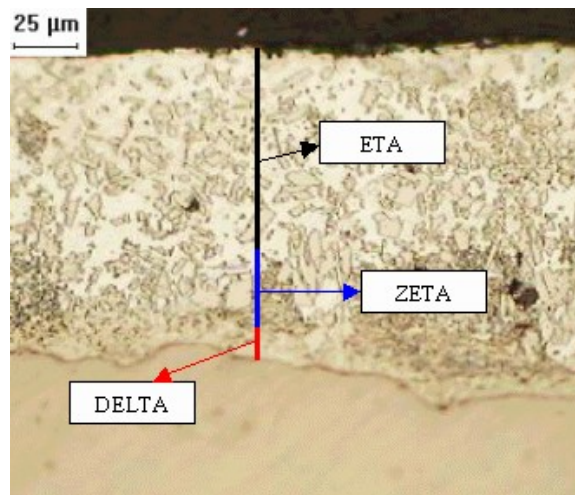


Figura 3: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado em zinco puro

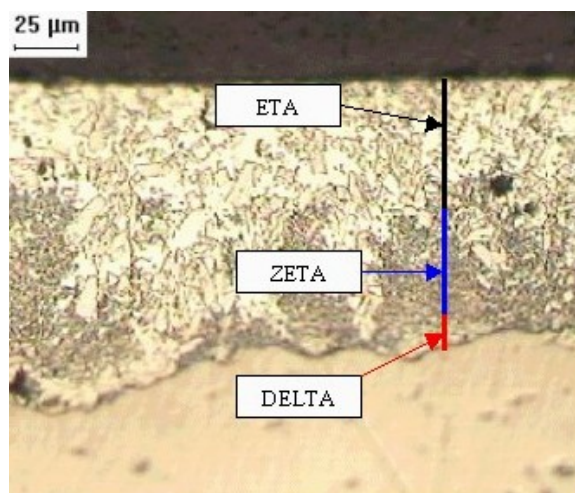


Figura 4: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado em zinco contendo 1,0% de chumbo

As médias obtidas nas experiências subsequentes foram plotadas nos gráficos que se seguem para melhor visualização da influência dos elementos adicionados na espessura do revestimento galvanizado.

A figura 5 apresenta os resultados de espessura de camada com a adição de bismuto, constando nas figuras 6 a 8 as microestruturas destas camadas.

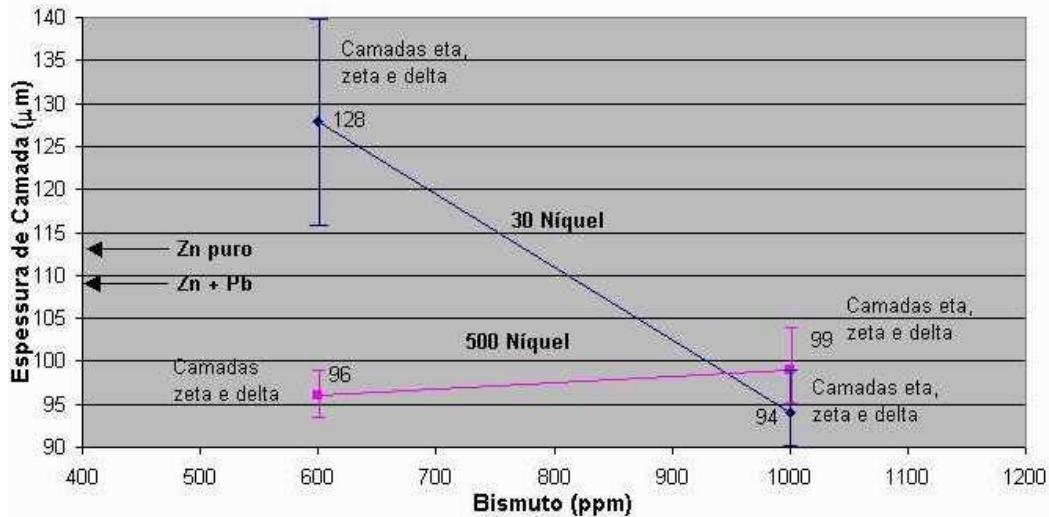


Figura 5: Influência do Bismuto na espessura do revestimento

Todos os banhos de zinco compostos por bismuto e níquel resultaram em revestimentos com espessura de camada menor quando comparadas à espessura formada na galvanização em um banho contendo zinco puro e na galvanização em um banho contendo zinco e chumbo, exceto para o revestimento galvanizado no banho composto por 600 ppm de bismuto e 30 ppm de níquel. Neste caso a espessura apresentou-se alta: 128μm, enquanto os revestimentos obtidos nos outros banhos apresentaram espessura abaixo de 100μm.

A camada formada pelo banho contendo 600 ppm de bismuto e 30 ppm de níquel tornou-se mais espessa pela maior reação do zinco com o ferro que favorece a formação de uma grande quantidade de fases delta (δ) e zeta (ξ), como pode ser visualizado na figura 6. A princípio, a adição destas quantidades de bismuto e níquel não deveria aumentar a reatividade do zinco com o ferro, no máximo, estas condições manteriam os valores próximos aos valores encontrados para o zinco puro. Não foi encontrada uma explicação para estes valores, mas variáveis como preparação dos corpos-de-prova e rugosidade da superfície podem explicar o resultado.

Com a utilização de 1000 ppm de bismuto houve uma diminuição da camada (figuras 7 e 8). Portanto, esta concentração de bismuto pode ter proporcionado melhor fluidez ao banho, confirmando os resultados obtidos na literatura [4, 11, 27]. Segundos estes autores, o bismuto não altera a reatividade do zinco com o ferro, mas reduz a tensão superficial aumentando a fluidez, tendo como consequência espessuras de camada mais uniforme.

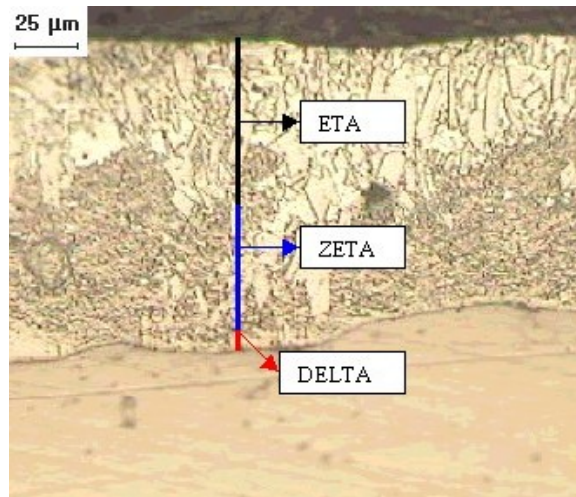


Figura 6: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 600 Bi – 30 Ni

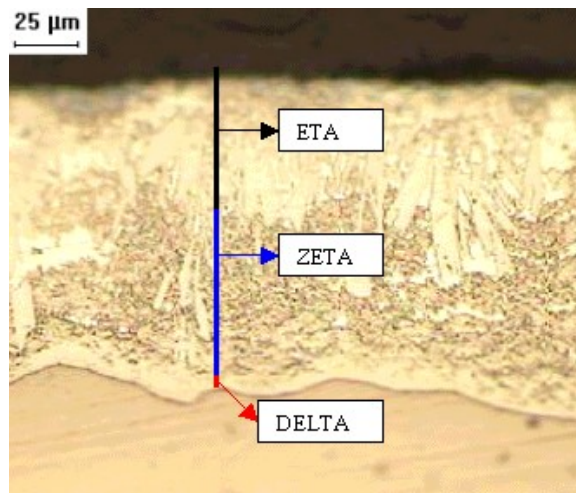


Figura 7: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 500 Ni

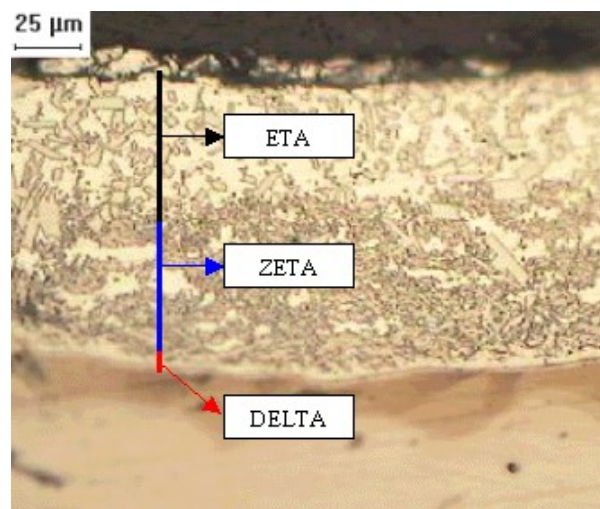


Figura 8: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 30 Ni

O bismuto deveria estar localizado somente na fase eta (η). Entretanto, como apresentado na tabela 3, mesmo em concentrações baixas o bismuto foi encontrado nas fases eta (η), zeta (ξ) e delta (δ) em quantidades apreciáveis. Para 1000 ppm, também foram encontradas concentrações altas de bismuto nas três fases formadas.

Tabela 3: Concentração de Bismuto nos revestimentos formados. Análise por EDS.

Experiência	Concentração de Bismuto (%)		
	Fase Eta (η)	Fase Zeta (ξ)	Fase Delta (δ)
600 Bi – 30 Ni	4,0	8,0	7,0
600 Bi – 500 Ni	-	14,0	10,0
1000 Bi – 30 Ni	3,0	8,0	7,0
1000 Bi – 500 Ni	12,0	7,0	3,0

Provavelmente, o bismuto esteja livre nas fases ou adsorvido na superfície.

O bismuto é um dos metais que apresenta a menor tensão superficial quando no estado líquido, valor este menor do que a tensão superficial do chumbo que é o elemento químico comumente utilizado para reduzir a fluidez do banho do zinco. Portanto, o uso do bismuto pode realmente favorecer a fluidez do banho de zinco, provavelmente devido sua baixa tensão superficial. Na tabela 4 estão os valores de tensão superficial do bismuto, do chumbo e do zinco.

Tabela 4: Tensão superficial dos elementos químicos (Metals Handbook, 1985)

Elemento químico	Tensão superficial (N/m)
Bismuto	376
Chumbo	440
Zinco	824

O efeito do níquel na espessura do revestimento pode ser visto na figura 9, para os dois teores de bismuto.

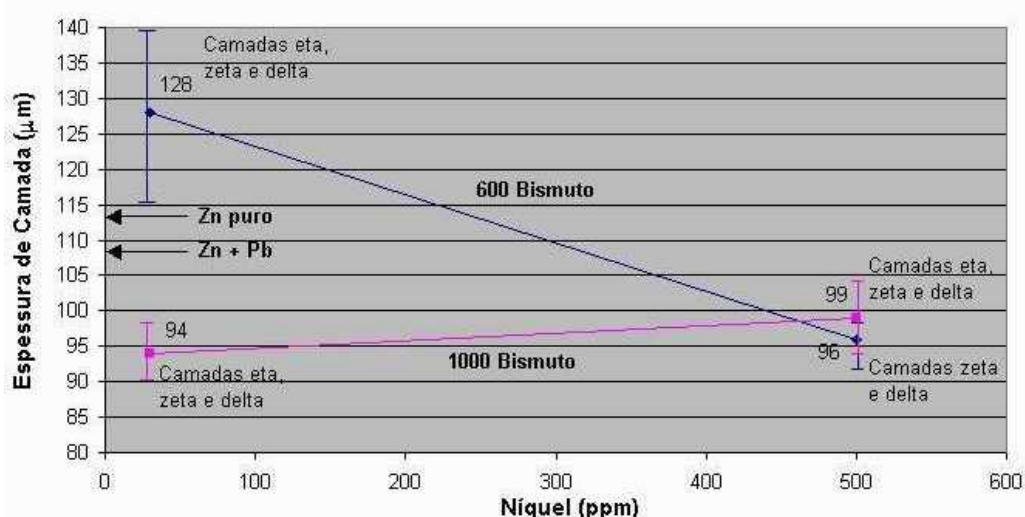


Figura 9: Influência do Níquel na espessura do revestimento

O níquel influenciou a espessura do revestimento quando a concentração de bismuto continuava baixa (600 ppm), verificando a diminuição da espessura da camada com o aumento do teor de níquel. Nesta

situação houve o desaparecimento da fase eta (η), como pode ser visto na figura 10. Aumentando a concentração de bismuto houve novamente a formação das três fases e a espessura manteve-se baixa (figura 7).

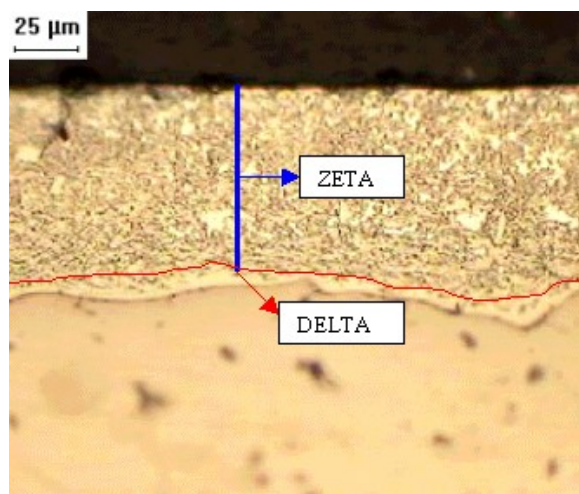


Figura 10: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 600 Bi – 500 Ni

No caso mostrado na figura 10, o revestimento é composto praticamente por cristais da fase zeta (ξ). A redução da camada não ocorreu devido a uma menor reação do zinco com o ferro mas sim porque a fase eta (η) não apareceu. O níquel não interferiu na reação, pois as fases zeta (ξ) e delta (δ) apresentaram-se espessas. Portanto, o crescimento da fase zeta (ξ) não foi inibido com adição de níquel no banho.

Isto provavelmente aconteceu porque em aços de alto silício, adições de níquel podem não ser eficientes, intensificando a formação dos compostos intermetálicos e promovendo a formação de camadas fragmentadas. Segundo a literatura, o níquel não tem efeito significativo no revestimento de aços contendo 0,38% de silício [6] e de aços reativos hiper-Sandelin ($\text{Si} > 0,07\%$), não modificando a espessura excessiva [25]. Por isso, o níquel pode também não ter efeito sobre a camada na galvanização de ferro fundido maleável preto (1,38 – 1,66%Si).

Para que a velocidade de crescimento das fases zinco/ferro fosse controlada e as fases se tornassem compactas, o níquel deveria estar concentrado na fase zeta (ξ) [3] e/ou o composto NiSi formar-se-ia em quantidades significativas [6]. Entretanto, não foi encontrado níquel nas fases intermetálicas e o composto NiSi foi encontrado somente em pequenas concentrações nas fases eta (η), zeta (ξ) e delta (δ), como mostrado na tabela 5.

Tabela 5: Concentração de Níquel e NiSi nos revestimentos formados. Análise por EDS.

Experiência	Concentração de Níquel (%)			Concentração de NiSi (%)		
	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta
600Bi-30Ni	0,1	0	0	0,1	0,3	0,2
600B-500Ni	-	0	0	-	0,2	0,4
1000Bi-30Ni	0,1	0	0	0,2	0,1	0,1
1000Bi-500Ni	0	0	0	0,3	0,2	0,5

Talvez em concentrações mais altas o níquel poderia substituir o ferro no composto FeSi para a formação do composto intermetálico NiSi, diminuindo assim a influência do silício na reação.

A figura 11 apresenta o efeito do estanho na espessura do revestimento.

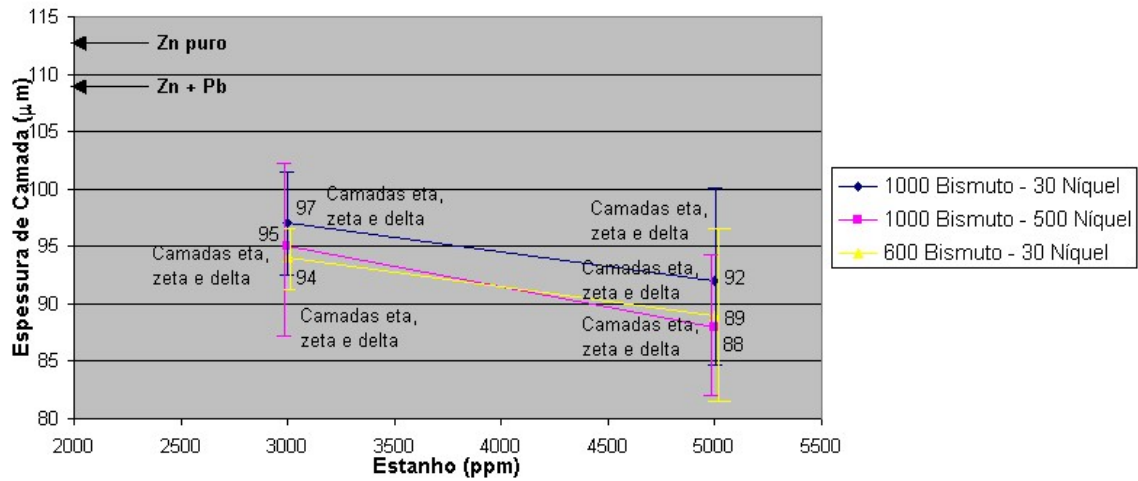


Figura 11: Influência do Estanho na espessura do revestimento

Com adições de 3000 ppm de estanho a camada manteve-se abaixo de 100μm, mantendo valores próximos aos encontrados em algumas adições de bismuto e níquel. Entretanto, adições de 5000 ppm proporcionaram espessuras de camada menores.

No caso do banho composto por 600 ppm de bismuto, 30 ppm de níquel e 3000 ppm de estanho, a adição de estanho tornou a camada zeta (ξ) mais compacta (figura 12), fazendo com que o revestimento ficasse muito semelhante ao revestimento formado através da liga composta por 1000 ppm de bismuto e 500 ppm de níquel (figura 7).

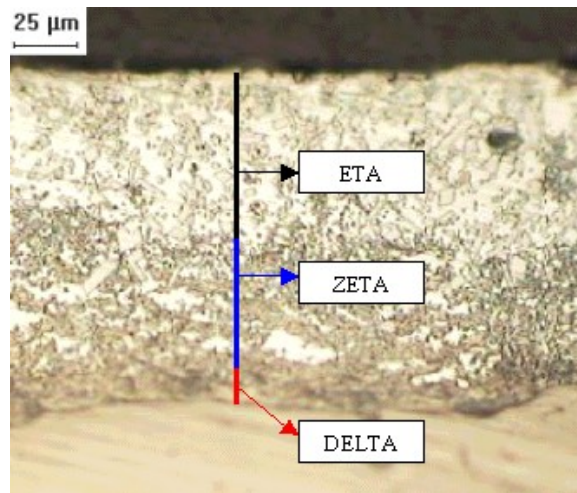


Figura 12: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 600 Bi – 30 Ni – 3000 Sn

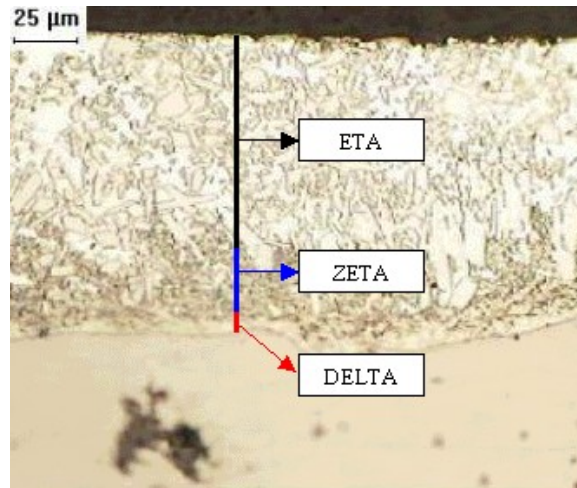


Figura 13: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 30 Ni – 3000 Sn

Nos revestimentos formados a partir da galvanização no banho composto por 1000 ppm de bismuto, 30 ppm de níquel e 3000 ppm de estanho e no banho composto por 1000 ppm de bismuto, 500 ppm de níquel e 3000 ppm de estanho, a camada zeta (ξ) também se apresentou mais compacta. Para 1000 ppm de bismuto, 30 ppm de níquel e 3000 ppm de estanho não se teve um controle da camada eta (η), tornando a camada zeta (ξ) muito pequena (figura 13). Com 1000 ppm de bismuto, 500 ppm de níquel e 3000 ppm de estanho as camadas apresentaram-se mais compactas e controladas (figura 14).

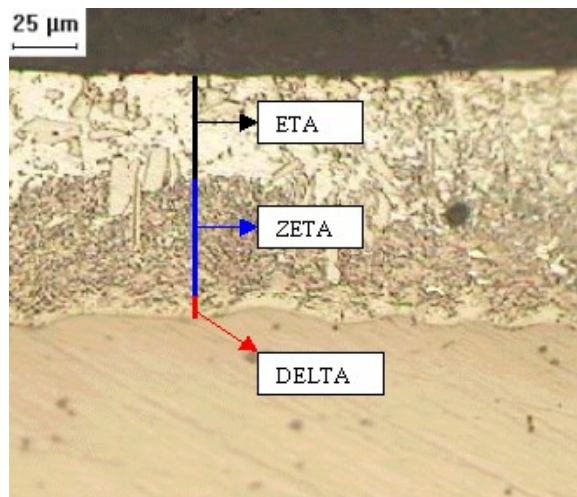


Figura 14: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 500 Ni – 3000 Sn

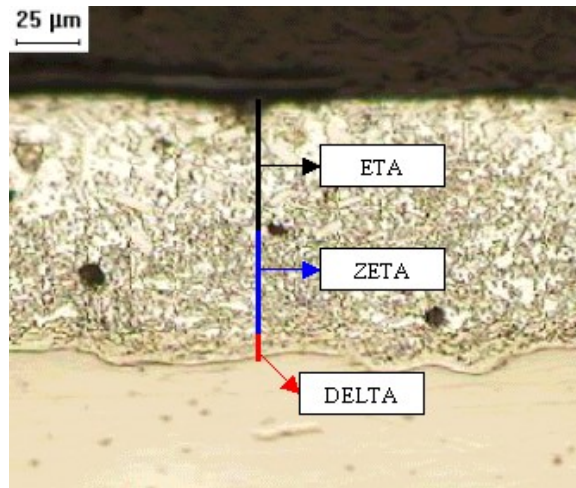


Figura 15: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 500 Ni – 5000 Sn

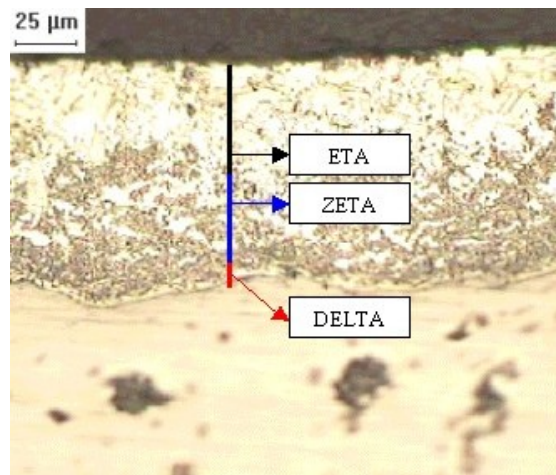


Figura 16: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 30 Ni – 5000 Sn

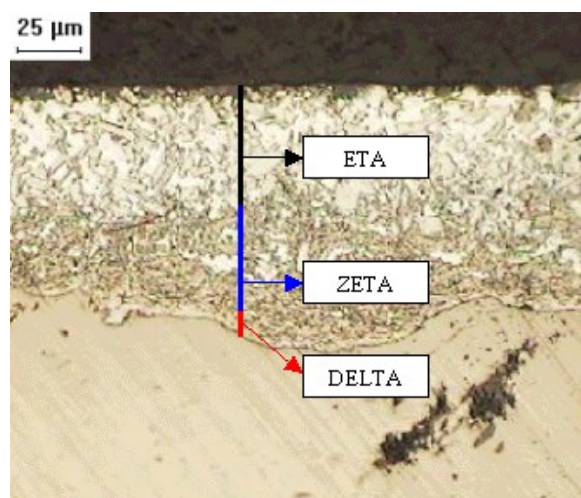


Figura 17: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 600 Bi – 30 Ni – 5000 Sn

O menor valor obtido foi para o revestimento galvanizado no banho composto por 1000 ppm de bismuto, 500 ppm de níquel e 5000 ppm de estanho. Nos três casos onde se utilizou 5000 ppm de estanho houve um controle no crescimento da fase delta (δ) e zeta (ξ) e uma fase eta (η) compacta e uniforme (figura 15, figura 16 e figura 17).

Na literatura diz-se que o estanho não afeta o crescimento da fase delta (δ) [15], mas com a combinação de bismuto e níquel isto não se confirmou. O estanho modificou a formação da fase delta (δ) e da fase zeta (ξ). Os cristais de zeta (ξ) mostraram-se maiores que o usual tornando esta camada menos espessa e mais compacta.

Apesar do estanho apresentar baixas solubilidades nas fases sólidas zinco/ferro [9], ele aparece em todas as fases intermetálicas, indicando a participação na formação dos compostos intermetálicos. A concentração do estanho nas fases esta ilustrada na tabela 6:

Tabela 6: Concentração de Estanho nos revestimentos formados. Análise por EDS.

Experiência	Concentração de Estanho (%)		
	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta
1000Bi – 500Ni – 3000Sn	0,4	0,5	0,4
1000Bi – 500Ni – 5000Sn	0,3	1,2	0,6
1000Bi – 30Ni – 3000Sn	0,3	0,7	0,5
1000Bi – 30Ni – 5000Sn	0,3	1,1	0,2
600Bi – 30Ni – 3000Sn	0,3	0,7	0,5
600Bi – 30Ni – 5000Sn	0,2	1,0	0,7

Além disso, foi observada a presença do bismuto em altas concentrações e a presença de níquel em baixas concentrações nas fases intermetálicas, como mostra a tabela 7

Tabela 7: Concentração de Bismuto e Níquel nos revestimentos formados. Análise por EDS.

Experiência	Concentração de Bismuto (%)			Concentração de Níquel (%)		
	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta
1000Bi – 500Ni – 3000Sn	11,0	10,0	8,0	0,3	0,3	0,6
1000Bi – 500Ni – 5000Sn	11,0	13,0	9,0	0,4	0,3	0,3
1000Bi – 30Ni – 3000Sn	7,0	13,0	6,0	0,1	0,1	0,2
1000Bi – 30Ni – 5000Sn	7,0	8,0	10,0	0,1	0,1	0,3
600Bi – 30Ni – 3000Sn	5,0	11,0	9,0	0	0,2	0,2
600Bi – 30Ni – 5000Sn	14,0	8,0	3,0	0	0,2	0,4

A figura 18 mostra o efeito do alumínio sobre a espessura do revestimento. Verifica-se que há uma relação linear entre o aumento dos teores de alumínio e a redução da espessura da camada para todas as combinações de bismuto, níquel e estanho.

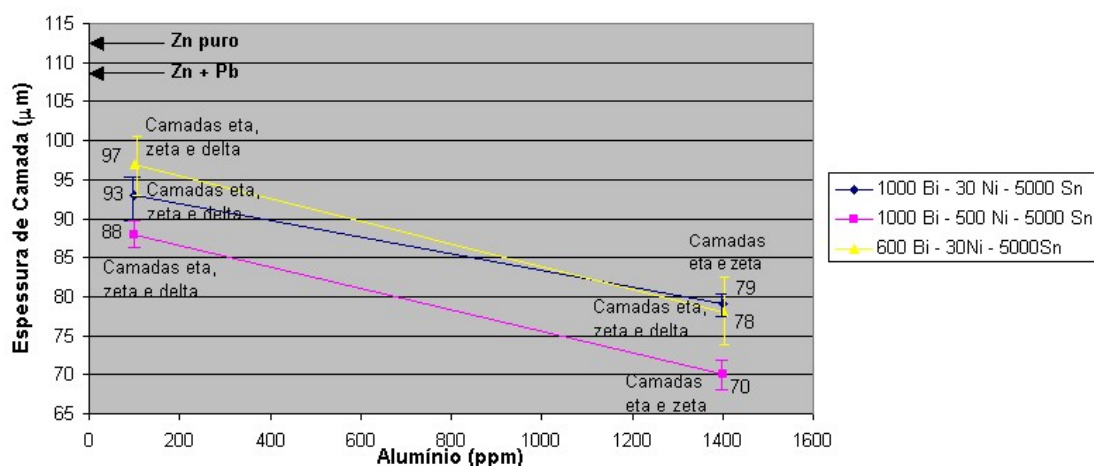


Figura 18: Influencia do Alumínio na espessura de camada

As espessuras de camada para os revestimentos galvanizados nos banhos compostos por 1000 ppm de bismuto, 500 ppm de níquel e 5000 ppm de estanho foram menores comparadas com as espessuras de camada para os revestimentos galvanizados no banho composto por 1000 ppm de bismuto, 30 ppm de níquel e 5000 ppm de estanho e para os revestimentos galvanizados no banho composto por 600 ppm de bismuto, 30 ppm de níquel e 5000 ppm de estanho tanto para a concentração de 100 ppm de alumínio como para a concentração de 1400 ppm de alumínio.

A baixa adição de alumínio não modificou a formação e a morfologia das fases em relação aos revestimentos formados nos casos em que se utiliza somente bismuto, níquel e estanho (figura 15 comparada com a figura 19, figura 16 comparada com a figura 20 e figura 17 comparada com a figura 21).

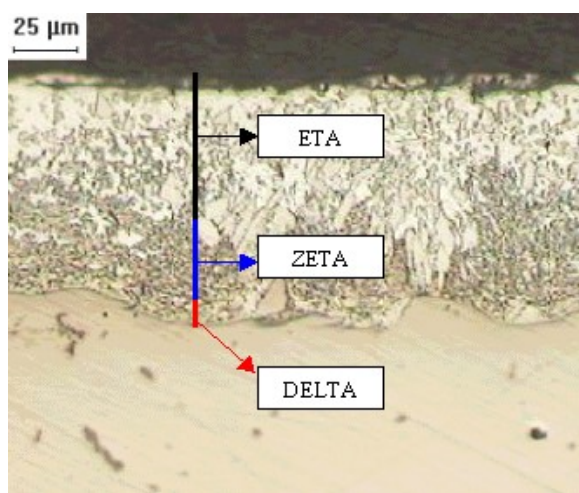


Figura 19: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 500 Ni – 5000 Sn – 100 Al

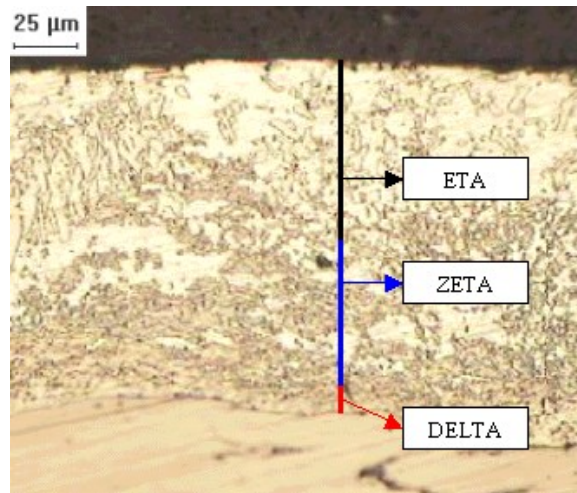


Figura 20: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 30 Ni – 5000 Sn – 100 Al

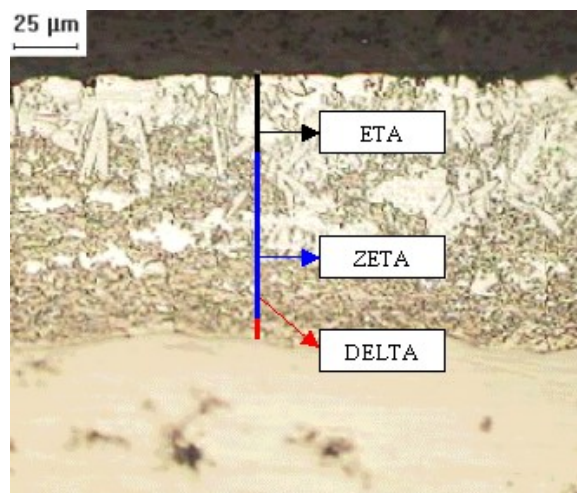


Figura 21: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 600 Bi – 30 Ni – 5000 Sn – 100 Al

Só houve uma redução considerável de camada e uma diferenciação na estrutura do revestimento para uma maior concentração de alumínio (figura 22, figura 23 e figura 24).

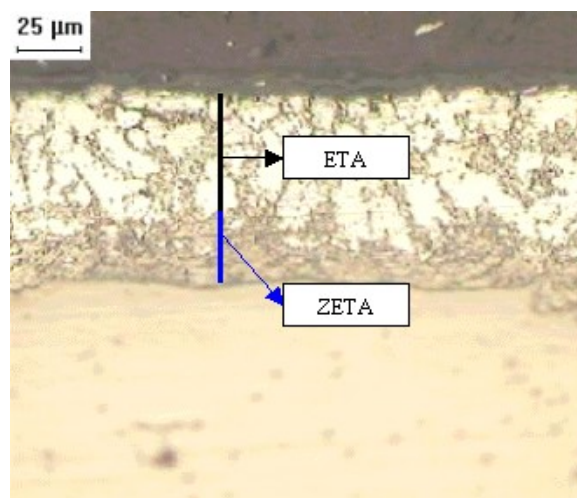


Figura 22: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 500 Ni – 5000 Sn – 1400 Al

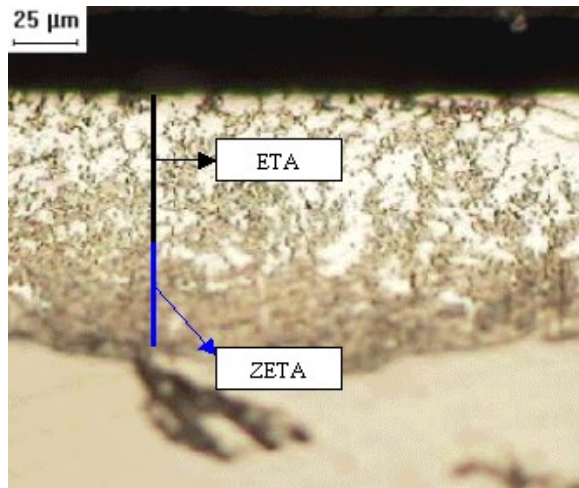


Figura 23: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 1000 Bi – 30 Ni – 5000 Sn – 1400 Al

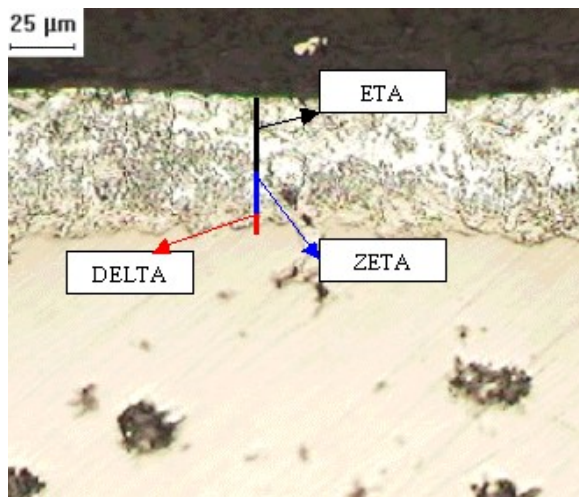


Figura 24: Metalografia do corpo-de-prova galvanizado na liga 600 Bi – 30 Ni – 5000 Sn – 1400 Al

Para 1400 ppm de alumínio houve o desaparecimento da fase delta (δ) e os cristais da fase eta (η) tornaram-se maiores (figura 22 e figura 23). Com esta quantidade de alumínio o revestimento apresentou-se com reduzidas fases intermetálicas, possuindo somente a fase zeta (ζ). Esta quantidade portanto, foi efetiva para inibir a reação entre o zinco e o ferro e assim, permitir um menor desenvolvimento dos compostos intermetálicos.

Para 600 ppm de bismuto, 30 ppm de níquel e 5000 ppm de estanho (figura 24) houve o surgimento da fase delta (δ), mas mesmo assim o revestimento apresentou menor formação dos compostos intermetálicos. Os cristais da fase eta (η) neste caso, apresentaram-se menores.

MECDEVITT (1998) [18] observou uma camada de inibição Fe_2Al_5 apenas para concentrações acima de 1000 ppm, em banhos contendo 700 ppm nenhuma camada foi observada. Provavelmente, 100 ppm de alumínio não seja suficiente para a formação do composto Fe_2Al_5 responsável pela inibição da difusão do zinco, diminuindo assim a interação do zinco com o ferro.

As análises químicas do revestimento confirmam que para 100 ppm de alumínio houve pouca formação do composto Fe_2Al_5 ; já para a concentração de alumínio de 1400 ppm, observou-se maiores valores do composto. A tabela 8 apresenta os diversos teores de Fe_2Al_5 em cada fase da camada de zinco para teores de alumínio de 100 e 1400 ppm, respectivamente.

Tabela 8: Concentração de Alumínio e Fe₂Al₅ nos revestimentos formados. Análise por EDS.

Experiência	Concentração de Alumínio (%)			Concentração Fe ₂ Al ₅ (%)		
	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta
1000Bi – 500Ni – 5000Sn – 100Al	0	0	0	0	0	0,2
1000Bi – 30Ni – 5000Sn – 100Al	0,5	0	0	0,9	4,0	7,0
600Bi – 30Ni – 5000Sn – 100Al	0,6	0,6	0,7	1,0	1,0	1,0
1000Bi– 500Ni – 5000Sn – 1400Al	0,5	0	-	10,0	11,812	-
1000Bi – 30Ni – 5000Sn – 1400Al	5,0	5,0	-	10,0	9,0	-
600Bi – 30Ni – 5000Sn – 1400Al	0,7	5,0	7,0	1,2	9,0	13,0

O bismuto, níquel e estanho também estavam presentes nas concentrações mostradas na tabela 9:

Tabela 9: Concentração de Bismuto, Níquel e Estanho nos revestimentos formados. Análise por EDS.

Experiência	Concentração de Bismuto (%)			Concentração de Níquel (%)			Concentração de Estanho (%)		
	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta	Fase Eta	Fase Zeta	Fase Delta
1000Bi-500Ni-5000Sn-100Al	27,0	19,0	13,0	0	0,4	0,3	0,4	0,9	0,5
1000Bi-30Ni-5000Sn-100Al	6,0	16,0	8,0	0	0,1	0,2	0,2	0,7	0,4
600Bi-30Ni-5000Sn-100Al	3,0	4,0	11,0	0,1	0,4	0,3	6,0	0,3	0,8
1000Bi-500Ni-5000Sn-1400Al	11,0	5,0	-	0,1	0,2	-	0,4	0,3	-
1000Bi-30Ni-5000Sn-1400Al	10,0	3,0	-	0,2	0,2	-	0,6	0,7	-
600Bi-30Ni-3000Sn-1400Al	11,0	9,0	8,0	0	0,1	0,2	0,4	0,4	1,0

Verifica-se assim que, com adições combinadas de bismuto, níquel, estanho e alumínio aos banhos de galvanização, pode-se obter espessuras de revestimentos em torno de 90 a 100µm, espessuras com valores próximos a 90µm ou ainda obter revestimento de espessuras entre 70 e 80µm.

Aparentemente a adição de níquel não é necessária e a redução da camada do revestimento ocorre pelo uso do bismuto, estanho e alumínio, uma vez que o níquel não deve influenciar na reatividade do ferro com o zinco.

4 CONCLUSÕES

As experiências realizadas permitem concluir que:

- O bismuto afeta a espessura de camada galvanizada por reduzir a fluidez do banho de zinco.
- O níquel não diminui a intensidade de reação zinco/ferro, possivelmente devido ao alto teor de silício no substrato de ferro. Esta constatação é confirmada pela baixa quantidade de níquel encontrado nas diversas fases do revestimento, bem como pela baixa quantidade do intermetálico NiSi formado.
- O estanho influenciou a formação das fases delta (δ) e zeta (ξ) e participou da reação zinco/ferro estando presente nas diversas fases, sendo que a concentração maior de estanho proporcionou menores espessuras de revestimentos.
- O alumínio em adições de 1400 ppm foi efetivo para a formação do composto Fe₂Al₅ permitindo assim espessuras de camada mais compactas e um controle no crescimento das fases intermetálicas zeta (ξ) e delta (δ)
- O uso conjunto do bismuto, estanho, níquel e alumínio utilizado no presente trabalho proporcionou menores espessuras de camada e controle no crescimento dos compostos intermetálicos zinco/ferro como pôde ser visto nas morfologias dos revestimentos. A diminuição da espessura do revestimento proporciona a economia de zinco e os elementos adicionados não são prejudiciais ao meio ambiente.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] ABM–Associação Brasileira de Metais, *Curso de Zincagem por imersão a Quente*, Serra Negra/SP, 1976.
- [2] BABLIK, H., *Galvanizing (Hot Dip)*, 3 ed., p. 157-239, New York, 1950.
- [3] BELLEZZE, T., FRATESI, R., “Distribution of alloying elements in hot dip galvanized coatings”, In: *21st International Galvanizing Conference*, pp. 11-17, Naples, 2006.
- [4] BROWN, R., BISMUTH, U.S., “Geological survey minerals yearbook”, *U.S Bureau of Mines Bulletin*, v. 675, pp. 12.1–12.6, 1999.
- [5] BOYER, H.E., GALL, T.L., *Metals handbook*, Desk Edition, Ohio: Metals Park, 1985.
- [6] CHEN, Z.W., KENMON, N.F., “Technigalva and other developments in batch ho-dip galvanizing”, *Journal of Metals*, v.44, p. 22-26, 1992.
- [7] CULCASI, J.D., SERÉ, P.R., “Control of the growth of zinc-iron phases in the hot-dip galvanizing process”, *Surface & Coatings Technology*, v. 122, pp. 21-23, 1999.
- [8] DISCUSSION GROUP, “Galvanizing of silicon killed steels”, In: *14th International Galvanizing Conference*, pp. 6/21–6/25, Monique, 1985.
- [9] FÈNOËL, A., REUMONT, G., “The effect of tin on the reactivity of silicon-containing steels”, In: *21st International Galvanizing Conference*, pp. 1-9, Naples, 2006.
- [10] FERRIER, A., GALDON, F., “A fundamental study of the iron-zinc compounds formed during hot dip galvanizing of steel”, In: *12th International Galvanizing Conference*, pp. 99-102, Paris, 1979.
- [11] FRATESI, R., RUFFINI, N., “Contemporary use of Ni and Bi in hot dip galvanizing”, *Surface & Coatings Technology*, v.157, pp. 34-39, 2002.
- [12] GALVANIZING ASSOCIATION, *General Galvanizing Practice*, London: White Friars Press Ltda, 1965.
- [13] JINTANG, L., CHUNSHAN, C., “Influence of silicon on the α -Fe/ Γ interface on hot dip galvanizing steels”, *Surface and Coatings Technology*, www.sciencedirect.com, acessado em 2005.
- [14] JONES, W.N., *Inorganic Chemistry*, Philadelphia: Blakinton, capítulo 31, 1999.
- [15] KATIFORIS, N., PAPADIMITRIOU, G., “Influence of copper, cadmium and tin additions in the galvanizing bath on the structure, thickness and cracking behaviour of the galvanized coatings”, *Surface & Coatings Technology*, v. 78, pp. 185-195, 1996.
- [16] LEWIS, G.P., PEDERSEN, J., “Optimizing the nickel-zinc process for hot dip galvanizing”, www.cominco.com, Acessado em 2004.
- [17] MARDER, A.R., “The metallurgy of zinc-coated steel”, *Progress in Materials Science*, v. 45, pp. 191-271, 2000.
- [18] MCDEVITT, E.T., MORIMOTO, “Microstructural evolution during galvannealing. Part 1: Formation and breakdown of the Fe-Al inhibition layer”, In: *4th Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*, pp. 153-160, Japan, 1998.
- [19] MELHEM, D., *Manual de Galvanização*, 1 ed. Joinville, 1979.
- [20] MORIMOTO, Y., MCDEVITT, E., “Characterization of the inhibition layer formed in the initial stages of hot dip galvannealing”, *ISIJ International*, v. 37, pp. 906-913, 1997.

- [21] NOTOWIDJOJO, B.D., KENNON, N.F., “Zinc Nickel Coating a New Galvanizing Technology”, *The Australasian Corrosion Association, The Australasian Institute to Metal Finishing, and The Institute of Metal and Materials Australia*, pp. 623-632, 1989.
- [22] PAVLIDOU, E., PISTOFIDIS, N., “Modification of the Growth-Direction of the Zinc Coatings Associated with Element Additions to the Galvanizing Bath”, *Materials Letters*, v. 59, pp. 1619-1622, 2005.
- [23] PENG F., YIN F., “560°C isothermal section of Zn-Fe-Ni system at the Zn-rich corner”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 402, pp. 124-129, 2005.
- [24] PENHA, F., “O Zinco e suas aplicações. apresentação da Votorantim Metais”, *Tupy Fundições*, 2005.
- [25] REUMONT, G., PERROT, P., “Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn-0,1%Ni bath”, *Journal of Materials Science*, v. 33, pp. 4759-4768, 1998.
- [26] SHIBLI, S.M., MANU, R., “Process and performance improvement of hot dip zinc coating by dispersed nickel in the under layer”, *Surface & Coatings Technology*, v. 197, pp. 103-108, 2005.
- [27] SMITH, A.P., “Bismuth gains role as galvanizing alloy”, *American Metal Market*, 2001. www.amm.com, acessado em 2006.
- [28] WU, P., “Correlation of chemical element properties and additive behaviors of ternary zinc compounds”, *Calphad*, v. 26, pp. 55-62, 2002.