



# ESTUDO DA FORMAÇÃO DA CAMADA INTERMETÁLICA $\text{FeSn}_2$ NA ETAPA DE REFUSÃO DO ESTANHO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOLHAS-DE-FLANDRES<sup>1</sup>

João Carlos Martins do Couto<sup>2</sup>  
Jefferson Fabrício Cardoso Lins<sup>3</sup>  
Tânia M. C. Nogueira<sup>4</sup>

## Resumo

Objetivou-se realizar o estudo da camada intermetálica  $\text{FeSn}_2$  formada na etapa de fusão do revestimento de estanho no processo de fabricação de folhas-de-flandres, impondo-se variações nas condições do substrato de aço e parâmetros do processo. Os eletrodepósitos fundidos foram produzidos num simulador industrial. Foram produzidos dados de espessura de camada em função do tempo, estabelecidos os parâmetros cinéticos do crescimento da liga e quantificado a difusão do estanho no substrato de aço. Numa abordagem qualitativa, o substrato foi submetido à decapagem ácida em diferentes graus de exposição. Sob estas variações foram avaliados comparativamente o nível de proteção contra a corrosão que a camada de liga confere ao substrato de aço. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas para revelar a camada, quantificar e determinar o seu nível de proteção. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar os aspectos quantitativos e qualitativos da liga. Foram definidos fatores para a obtenção de uma camada de liga uniforme com baixa porosidade capacitando a produção de folhas-de-flandres com menor camada de estanho livre de boa eficiência.

**Palavras-chave:** Folhas-de-flandres; Difusão; Decapagem; Porosidade.

## STUDY OF THE FORMATION $\text{FeSn}_2$ INTERMETALIC LAYER IN THE TIN REFLOW STEP DURING THE TINPLATE PRODUCTION PROCESS

### Abstract

Aimed to study the  $\text{FeSn}_2$  intermetallic layer formed in the tin reflow step in the manufacturing process of Tinplate, necessitating changes in the conditions of the steel substrate and process parameters. The electrodeposits were produced in a industrial simulator. Were produced data layer thickness versus time, established the kinetics parameters of growth of the tin alloy and quantified the diffusion of tin in the steel substrate. In an evaluation qualitative, the substrate was subjected to acid pickling in different degrees of exposure. Under these changes was evaluated the level of protection that was given to the steel substrate. Electrochemical techniques were used to reveal the tin alloy, quantify and determine your level of protection. The technique of scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the quantitative and qualitative aspects of the alloy. Factors were defined to obtain a uniform tin alloy layer with low porosity enabling the production of Tinplate with a lower layer of tin-free and good efficiency.

**Key words:** Tinplate; Diffusion; Pickling; Porosity.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, EEIMVR/UFF, Volta Redonda - RJ

<sup>3</sup> Engenheiro Químico Professor Adjunto, EEIMVR/UFF, Volta Redonda - RJ

<sup>4</sup> Engenheiro Químico Professor Adjunto, EEIMVR/UFF, Volta Redonda - RJ



## 1 INTRODUÇÃO

Muitos materiais de embalagens para produtos alimentícios são de folhas de flandres, graças a sua boa proteção contra a corrosão e a reduzida toxicidade do estanho.

O processo de fabricação das folhas de flandres ocorre eletroliticamente, e sobre o aço é eletrodepositado uma fina camada de estanho, seguido de um tratamento térmico que eleva o revestimento acima do ponto de fusão do estanho transformando-o em depósito brilhante. A elevação térmica leva à formação de uma camada de liga  $\text{FeSn}_2$  entre o aço base e o revestimento de estanho. Esta liga confere maior adesão do revestimento de estanho.

A melhoria da qualidade das folhas de flandres através da continuidade da camada de liga necessita de um controle da cinética de formação da liga.<sup>(1)</sup>

A camada intermetálica é uma liga binária  $\text{FeSn}_2$  formada na Torre de Fusão da linha, onde o recente material revestido de estanho é aquecido por uma alimentação elétrica de corrente alternada. Por estas razões é importante o estudo da cinética de crescimento da camada e sua dependência das variáveis do processo.<sup>(2)</sup>

A morfologia resultante e a orientação preferencial do crescimento dos grãos da camada intermetálica  $\text{FeSn}_2$  são fatores importantes no desempenho das folhas-de-flandres na proteção do substrato de aço contra a corrosão.<sup>(3)</sup>

A busca na redução dos custos de produção das folhas-de-flandres tem levado a um interesse cada vez maior na diminuição da camada de estanho e conseqüentemente essas folhas-de-flandres apresentam além de uma baixa quantidade de estanho livre, apresentam maior nível de porosidade acarretando baixa resistência à corrosão. Portanto é necessário um maior controle da camada de liga  $\text{FeSn}_2$ .<sup>(4-6)</sup>

O objetivo deste trabalho consiste no estudo da formação da camada intermetálica  $\text{FeSn}_2$  na etapa de refusão do estanho no processo de fabricação de folhas-de-flandres. A influência das condições do substrato de aço e o efeito dos parâmetros operacionais da etapa de fusão do revestimento sob a formação da camada de liga produzida por um simulador em laboratório foi estudado.

Foram definidos fatores para obtenção de uma camada de liga uniforme com baixa porosidade a fim de proporcionar maior proteção do substrato à corrosão, e que por sua vez possibilitará a obtenção de folhas de flandres com menor massa de revestimento, mas com boa eficiência.

Desde o início do século XX a massa do revestimento de estanho nas folhas-de-flandres tem sofrido um sensível decréscimo.<sup>(7)</sup> Na década de 1980 o revestimento mais leve era de  $2,8 \text{ g/m}^2$  por face, desde então revestimentos mais leves tem aparecido no mercado. Estas folhas de baixo revestimento são hoje uma realidade no mercado internacional. As novas técnicas de soldagem para fabricação das latas têm possibilitado a redução no revestimento, com a exigência mínima de estanho livre.<sup>(4)</sup> Por outro lado a utilização de outros materiais nas embalagens e atualmente o elevado preço do estanho<sup>(8)</sup> que proporciona maiores custos de produção, forçam o desenvolvimento de folhas-de-flandres mais competitivas no mercado. Portanto a redução do peso do revestimento de estanho necessita de um maior controle da quantidade de camada de liga, pois estas folhas apresentam com maior frequência problemas de porosidade, acarretando baixa resistência à corrosão.<sup>(1-6)</sup>

Este trabalho contribui para o estudo da formação da camada de liga  $\text{FeSn}_2$  nas folhas-de-flandres, a fim de obter uma camada uniforme e conferir ao substrato maior proteção contra a corrosão.

## 1.1 Características das Folhas-de-flandres

A folha-de-flandres é um produto siderúrgico plano, revestido com estanho que atende a todos os requisitos metalúrgicos de fabricação de uma folha de aço baixo carbono, laminado a frio.<sup>(9)</sup> O revestimento de estanho é a base para multiplicidade dos usos, e a quantidade de massa aplicada resultará na folha mais apropriada para embalagens específicas de acordo com a agressividade do produto acondicionado e características do meio externo. Assim, o envase de produtos mais agressivos implica na utilização de folhas com maior massa de estanho.

As folhas-de-flandres são produzidas e fornecidas sob forma de folhas ou em bobinas, segundo os requisitos das importantes normas técnicas NBR 6665,<sup>(10)</sup> ASTM A624,<sup>(11)</sup> ASTM A626,<sup>(12)</sup> EN10202<sup>(13)</sup> e JIS G3303.<sup>(14)</sup> A Figura 1 mostra um esquema de uma seção de uma folha-de-flandres com seus diferentes tipos de camadas e suas espessuras correspondentes.

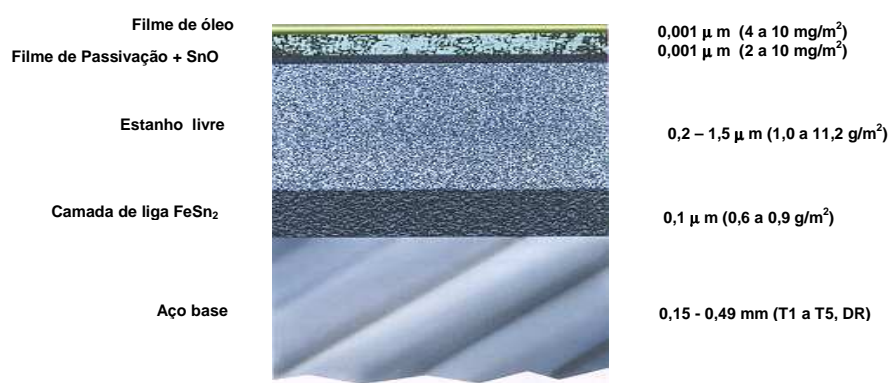


Figura 1 – Esquema da seção de uma folha-de-flandres.<sup>(9)</sup>

## 1.2 Processo de Fabricação de Folhas-de-flandres

Este processo eletrolítico consiste resumidamente em passar o aço em bobina por uma série de tanques e unidades de processamento, colocadas em seqüência, fazendo-se o corte do produto no final da linha, de acordo com os tamanhos desejados, ou procedendo-se o seu bobinamento.<sup>(15-18)</sup> Como em toda a linha, esta se compõe em três seções principais: entrada, processo e saída. A seção do processo consiste em: Limpeza Alcalina, Decapagem, Eletrodeposição de estanho, Torre de Fusão, Tratamento Químico e Oleamento. A Figura 2 mostra um desenho esquemático da seção de fusão do estanho nas linhas de estanhamento eletrolítico, com os constituintes e parâmetros de processo.

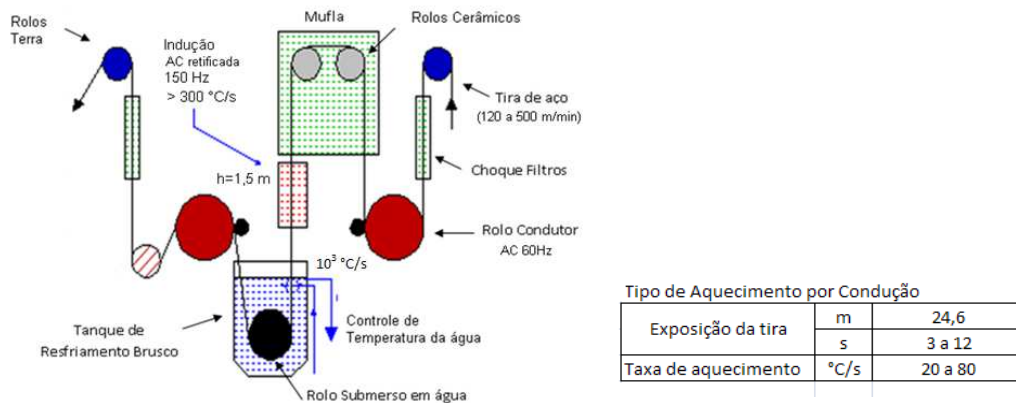


Figura 2 – Esquema da seção de fusão do estanho.

### 1.3 Proteção Contra a Corrosão

A Figura 3 mostra um esquema com o mecanismo de corrosão do substrato de aço nas folhas-de-flandres, onde observa-se que o par galvânico formado poderá ser invertido dependendo da composição química dos produtos envasados, denominados eletrólitos, e presença de oxigênio no interior da embalagem. A condição 1 ocorre preferencialmente um desestanhamento e o substrato encontra-se protegido, na condição 2 o substrato é corroído, podendo ocorrer a perfuração da embalagem. A camada de liga  $FeSn_2$  atua como um moderador da corrosão do substrato de aço, sua performance esta relacionado com a uniformidade da microestrutura.<sup>(19)</sup>

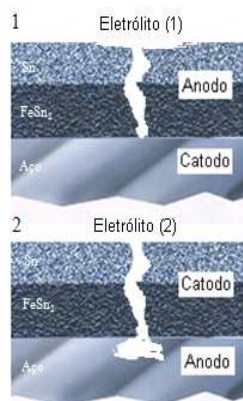


Figura 3 – Esquema da seção de uma Folha-de-Flandres com uma porosidade ou cavidade no revestimento sob ação de dois tipos de eletrólitos.

### 1.4 Cinética e Mecanismo de Crescimento

As transformações de fases em metais e ligas ocorrem por Nucleação e Crescimento. Ativados termicamente a Solidificação e Fusão são controladas por difusão, onde se admite matriz e fase terem diferentes composições.

Os autores Sarafianos e Antonopoulos<sup>(20)</sup> se basearam em medidas de espessura da camada de liga  $FeSn_2$  obtidas em condições isotérmicas e evidenciaram o crescimento difusional. Estudaram também o mecanismo de crescimento de  $FeSn_2$ , utilizando o conceito da difusividade (D), conforme





estabelecido pela equação nº 1, que descreve o fluxo de átomos na interface. Os autores substituíram nesta equação o fluxo de átomos pela massa de camada de liga crescida, denominada de volume difusional, o que permitiu estabelecer parâmetros cinéticos e energia de ativação para o crescimento da liga.

Os autores Gines, Benitez e Egli<sup>(2)</sup> estudaram o crescimento da camada intermetálica FeSn<sub>2</sub> e sua morfologia em função das variáveis do processo de refusão do estanho pós estanhamento tais como: espessura do revestimento do estanho, quantidade inicial de intermetálico, temperatura do quenching e taxa de aquecimento.

Os autores Biber e Harter,<sup>(21)</sup> estudaram o crescimento da camada de liga FeSn<sub>2</sub> na eletrodeposição de estanho sobre o ferro puro com orientação específica. As curvas de crescimento da camada de liga em função do tempo foram obtidas de acordo com as três faces principais do Ferro e nota-se que o crescimento da camada de liga é aumentado rapidamente acima da temperatura de fusão, e que a partir deste tempo, as faces mostram diferentes taxas de crescimento sendo que a face (100) apresenta um crescimento maior que a face (111) e esta maior que a face (110).

## 1.5 Avaliação Qualitativa da Camada de Liga

O teste Alloy-tin-Couple (ATC)<sup>(15)</sup> foi desenvolvido para estimar o desempenho à corrosão das embalagens fabricadas em folhas-de-flandres. Neste teste eletroquímico uma amostra de folha-de-flandres com a camada de liga exposta é colocada numa célula em solução de suco grapefruit junto com um eletrodo de estanho puro, este sistema é mantido sob atmosfera de nitrogênio. Como resultado obtem-se uma densidade de corrente galvânica na ordem de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Um baixo valor de ATC indica boa qualidade da Folha-de-Flandres e o alto valor indica má qualidade. Este ensaio é de execução experimental bastante complicado. Outro teste eletroquímico aceito para a avaliação das Folhas-de-Flandres é Aerated Media Polarization (AMP) de execução simples e produz resultados semelhantes.<sup>(19)</sup>

O teste AMP consiste em realizar uma polarização catódica na amostra de folha-de-flandres com a camada de liga exposta. Essa polarização é efetuada a corrente constante, utilizando como eletrólito uma solução de ácido cítrico a 2%, conseqüentemente, são estabelecidos sobre a superfície da amostra a redução do gás oxigênio e do íon H<sup>+</sup> dissolvido no eletrólito. O desempenho da camada de liga é medido pelo potencial atingido pela amostra após um determinado tempo. Essas reações ocorrem preferencialmente sobre o substrato de aço, e quanto mais uniforme for a camada de liga FeSn<sub>2</sub>, como barreira física e elétrica, mais negativo será o potencial atingido, uma vez que haverá um maior gasto de energia para vencer a barreira imposta pela camada de liga.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparação de Corpos de Prova (CP) Estanhados e Fundidos

#### 2.1.1 Confecção dos CP's (lote 339881-0101 - industrial)

(espessura 0,20mm / grau 2700 (SAE 1006-08) /T4 - 61±3 HR 30T LE408, LR476 Mpa , A 14% / 14 a 24  $\mu\text{inch}$  / 2,8-2,8  $\text{g}/\text{m}^2$  )



## 2.1.2 Preparação das soluções

Tabela 1 - Condições de preparação das soluções

Solução	T°C	Produto	Concentração	
Lavagem Alcalina	Ambiente	NaOH	34	g/l
Lavagem Ácida	Ambiente	H2SO4	100	g/l
Eletrodeposição	45	M.S.A	41	ml/l
		Antioxidante	27	ml/l
		Sn <sup>++</sup> (SnSO <sub>4</sub> )	15	g/l
		Aditivo	50	ml/l

## 2.1.3 Estabelecimento dos parâmetros operacionais dos processos

- Lavagem alcalina (imersão t=10s em becker e agitação manual)
- Lavagem ácida (imersão t=5 e 10s em becker e agitação manual)
- Eletrodeposição do estanho no simulador ( $i = 20 \text{ A/dm}^2$  t=2 s)
- Fusão do revestimento no simulador ( $\epsilon=0,1$  / quenching=água sem agitação)

## 2.2 Quantificação do Revestimento de Estanho e Camada de Liga FeSn<sub>2</sub>

Foi utilizado um equipamento industrial denominado Stannomatic para dissolução das camadas, onde-se impõe uma densidade de corrente de  $14 \text{ mA/cm}^2$  entre o CP estanhado e um contra eletrodo, em solução de HCl 1,8 N, como resultado obtém-se as massas de estanho e da liga em  $\text{g/m}^2$ .

## 2.3 Dissolução Química para Revelar a Camada FeSn<sub>2</sub> para Observação no MEV

Imergir o CP estanhado e fundido em solução de KIO<sub>3</sub> 0,05 M / NaOH 1,25 M, durante 5 minutos, lavar com água destilada e secar em ar.

## 2.4 Avaliação da Porosidade da Camada de Liga FeSn<sub>2</sub>

Voltametria Anódica para dissolução da camada e determinação da massa de estanho, utilizando célula de acrílico a três eletrodos, sendo eletrodo de referência de Calomelano normal (1,0M KCl) e auxiliar de platina, em solução NaOH 3,0M. Varredura de -1,35 a -1,0 V.

Polarização Catódica no CP com a camada de liga exposta, utilizando célula de acrílico a três eletrodos, sendo eletrodo de referência de Calomelano normal (1,0M KCl) e auxiliar de platina, em solução NaCl 0,1 M / HCl  $10^{-2}$  M. Varredura de -0,59 a -2,0 V.

Voltametria Anódica para dissolução da camada e determinação da massa de FeSn<sub>2</sub>, utilizando célula de acrílico a três eletrodos, sendo eletrodo de referência de Calomelano normal (1,0M KCl) e auxiliar de platina, em solução HCl 1,0M. Varredura de -0,6 a -0,35 V.

## 2.5 Equipamentos

### 2.5.1 Companhia Siderúrgica Nacional (CSN)

- Simulador Industrial de produção de folhas-de-flandres;
- Termovisor Raytek para as tomadas de temperaturas dos CP's;
- Aparelho industrial medidor de camada de revestimento Stannomatic;
- Rugosímetro Mitutoyo SJ-201;

### 2.5.2 Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda - UFF

- Potenciostato PAR 273-A e conversor de sinal Spider 8 – software Catman 4.5;
- Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss modelo EVO MA-10A (Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica - LMME)
- Difrátômetro de Raios X modelo LAB XRD6000 para determinação das fases presentes das camadas obtidas (Laboratório Multiusuário de DRX)

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização da Folha-de-flandres Comercial

A Tabela 2 mostra os resultados de medidas de rugosidade de folha-de-flandres produzidas industrialmente. Objetivou-se conhecer as condições topográficas do material comercial e conseqüentemente do aço base dos experimentos propostos neste trabalho. A rugosidade média apurada no material revestido foi de 17,9  $\mu$ inch, na camada de liga FeSn<sub>2</sub>, após a remoção química do estanho livre, apresentou o resultado de 20,7  $\mu$ inch, no aço base a rugosidade foi da ordem de 21,4  $\mu$ inch. Nota-se que o substrato de aço não possui uma superfície nivelada trata-se de um perfil rugoso com a presença de picos e vales e que as camadas crescidas sobre o aço base diminuem a profundidade entre eles. Os resultados de R<sub>p</sub> revelam que a altura máxima dos picos está na ordem de três vezes maior que a média, o que pode promover o aparecimento de poros no revestimento. A tabela 3 mostra os resultados da determinação da massa de estanho livre e na liga, média (M) e desvio padrão (SD), depositados industrialmente, e que esta na ordem de 1,92 g/m<sup>2</sup> e 0,64 g/m<sup>2</sup> respectivamente, medidos no equipamento Stonnomatic.

**Tabela 2** - Resultados das medidas de rugosidade referente a caracterização do lote industrial 339881/0101

Parâmetro	Aço				Sn+FeSn <sub>2</sub>				FeSn <sub>2</sub>			
	DT		DL		DT		DL		DT		DL	
	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD
R <sub>a</sub> $\mu$ inch	21,4	1,00	19,2	0,61	17,9	0,66	15,8	0,78	20,7	0,96	16,7	1,29
R <sub>p</sub> $\mu$ inch	72,1	4,72	48,8	4,65	56,1	2,90	41,2	3,80	70,6	2,55	46,8	8,12
PC inch	426,0	36,21	259,9	55,47	227,3	5,17	134,9	18,92	470,0	25,06	245,6	25,90

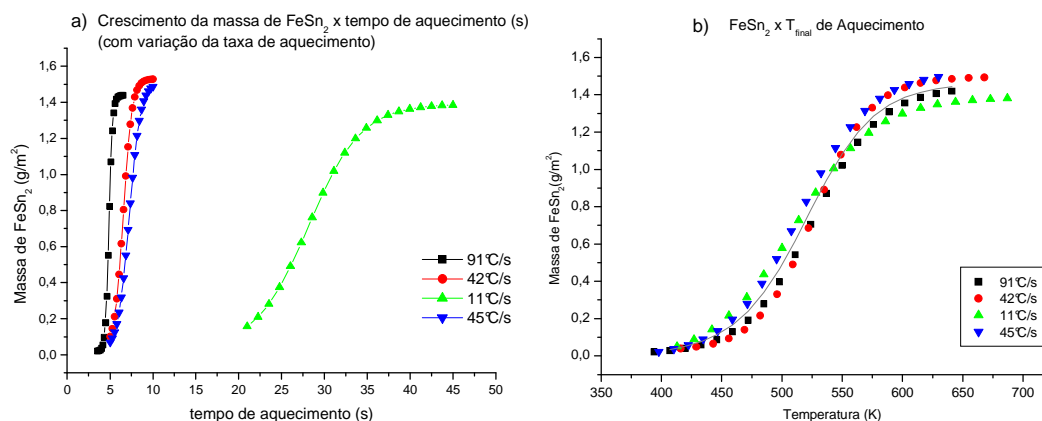


**Tabela 3** - Resultados das medidas de revestimento referente a caracterização do lote industrial 339881/0101 em Stannomatic

Estanho livre		Estanho na camada de liga FeSn <sub>2</sub>		Estanho total	
(g/m <sup>2</sup> )		(g/m <sup>2</sup> )		(g/m <sup>2</sup> )	
M	SD	M	SD	M	SD
1,92	0,047	0,64	0,079	2,57	0,103

### 3.2 Avaliação Quantitativa da Camada de Liga FeSn<sub>2</sub> Produzida no Simulador Industrial

O gráfico da Figura 4(a) mostra os resultados obtidos nos testes de crescimento da camada de liga FeSn<sub>2</sub> em função do tempo de aquecimento da amostra revestida. Sob quatro diferentes condições de taxas de aquecimento foram obtidas curvas de crescimento do tipo sigmoidal. Os dados dos experimentos foram ajustados segundo uma curva típica sigmoidal (equação de Boltzmann). As taxas de aquecimento impostas se assemelham as linhas industriais. A taxa de crescimento g/m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> cresce com o aumento da taxa de aquecimento. No gráfico da Figura 4(b) no qual foi plotado a massa de FeSn<sub>2</sub> em função da temperatura final de aquecimento observa-se que as diferentes taxas de aquecimento aplicadas não altera a dependência do crescimento com a temperatura e que existem três estágios de crescimento em referência a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), o primeiro quando T << T<sub>m</sub>, um terceiro quando T >> T<sub>m</sub>, ambos mais lentos que o segundo estágio de crescimento da liga FeSn<sub>2</sub>.



**Figura 4** – Gráfico (a) Crescimento da massa de FeSn<sub>2</sub> em função do tempo de aquecimento; Gráfico (b) Massa de FeSn<sub>2</sub> x Temperatura final do aquecimento.

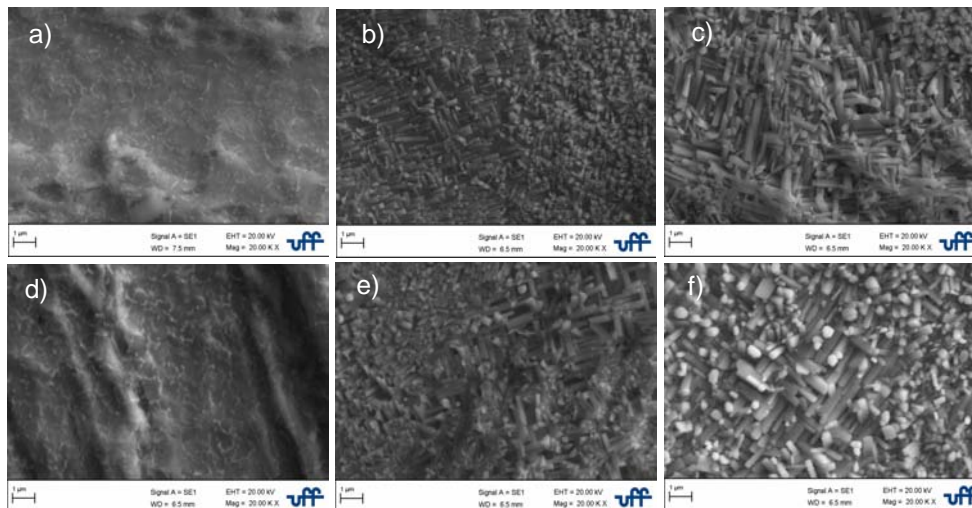
O crescimento da camada de liga FeSn<sub>2</sub> é precedido por difusão de contorno de grão, região de alta difusividade em baixas temperaturas, e depois da nucleação a camada cresce por duas possibilidades: difusão rápida ao longo da superfície do substrato e lenta através do reticulado da camada. Quando T >> T<sub>m</sub> a difusividade do estanho é menor e esta associado com a barreira difusional dos precipitados contínuos da liga.<sup>(2,20,22)</sup>

A Figura 5 mostra as micrografias obtidas em MEV e referem-se às taxas de aquecimento β=42°C/s e β=11°C/s e massas de FeSn<sub>2</sub> referentes aos três estágios de crescimento. Nas Figuras 5(a)(d) observa-se a nucleação dos cristais da fase FeSn<sub>2</sub> uniformemente distribuídos na superfície do substrato de aço. Nas





Figuras 5(b)(e) aparecem cristais maiores com uma morfologia colunar que aparentam ter diferentes orientações, e revelam a superfície do substrato de aço. Nas Figuras 5(c)(f) o substrato esta completamente coberto por cristais colunares ainda maiores e preferencialmente num arranjo ortogonal. Nestas condições, a temperatura final de aquecimento foi relevante na formação da camada e não existem diferenças em função das variações na taxa de aquecimento.



**Figura 5** – Morfologia da camada  $FeSn_2$  em diferentes taxas de aquecimento. a)  $\beta$  42°C/s 0,14  $g/m^2$ ; b)  $\beta$  42°C/s 0,48  $g/m^2$  c)  $\beta$  42°C/s 1,32  $g/m^2$  d)  $\beta$  11°C/s 0,15  $g/m^2$  e)  $\beta$  11°C/s 0,52  $g/m^2$  f)  $\beta$  11°C/s 1,28  $g/m^2$

Baseado no crescimento da camada de liga  $FeSn_2$  ser dependente da temperatura, conforme mostra a Figura 4(b), pode-se correlacionar os dados produzidos pela curva dinâmica do simulador industrial com os resultados publicados do mecanismo de difusão sobre condições isotérmicas.<sup>(2,20-22)</sup> Com os dados produzidos no simulador, e utilizando a abordagem dos autores Sarafianos e Antonopoulos<sup>(20)</sup> onde os mesmos utilizaram o conceito da difusividade, fluxo de átomos na interface, e substituíram por volume difusional, foi estabelecido a energia de ativação  $Q$  para o segundo estágio de crescimento quando  $T < T_m$  e  $T > T_m$ .

A Figura 6 mostra os gráficos com a curva média sigmoidal representativa do crescimento da camada de liga  $FeSn_2$  delineado o segundo estágio e a curva logarítmica. Com base nestes gráficos, e utilizando a equação 1 do conceito de difusividade, determinou-se a energia de ativação  $Q$  para os dois trechos da curva logarítmica. A equação 2, trata-se da linearização da equação nº 1. Sendo  $D$  (difusividade),  $D_0$  (difusividade padrão),  $R$  (constante dos gases) e  $Y$  (massa de  $FeSn_2$  em  $g/m^2$ ).

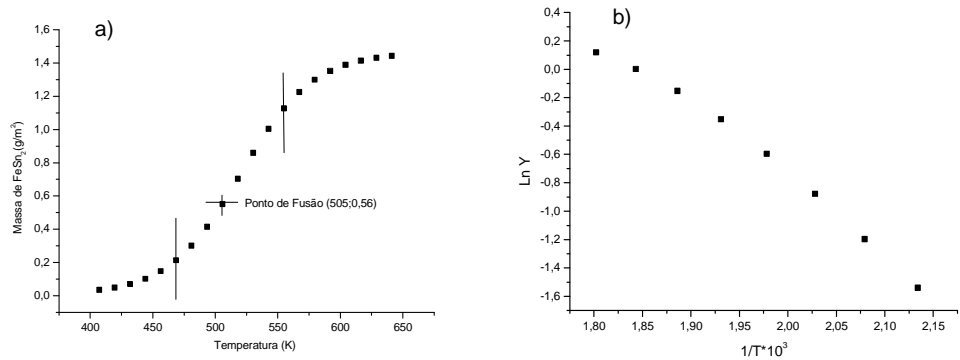


Figura 6 – Gráfico (a) curva média do crescimento da massa de FeSn<sub>2</sub> em função da temperatura.

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (\text{equação nº 1})$$

$$\ln Y = \ln Y_0 - \left(\frac{Q}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (\text{equação nº 2})$$

com as equações das curvas obtém-se para  $T < T_m$ ,  $Q_{T < T_m} = 12,08$  Kcal/mol ( $R=99,9$ ) e para  $T > T_m$ ,  $Q_{T > T_m} = 7,25$  Kcal/mol ( $R=99,5$ )

Nota-se que mesmo com uma menor energia de ativação quando  $T > T_m$  o crescimento da massa de FeSn<sub>2</sub> é diminuído devido a menor difusividade padrão, o inverso ocorre quando  $T < T_m$ , isto está relacionado com a barreira difusional devido aos precipitados contínuos da liga.

A figura 7 mostra os resultados de composição superficial obtidos nas microanálises das camadas de liga FeSn<sub>2</sub> em MEV-EDS, para  $\beta=42^\circ\text{C/s}$  e massa 0,78 e 1,32 g/m<sup>2</sup>. A percentagem de estanho contido no volume analisado corresponde ao estanho difundido e os elementos encontrados foram Fe e Sn.

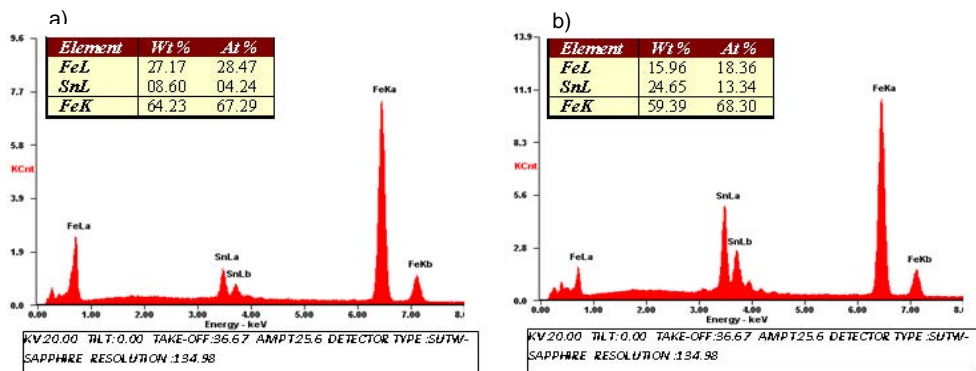


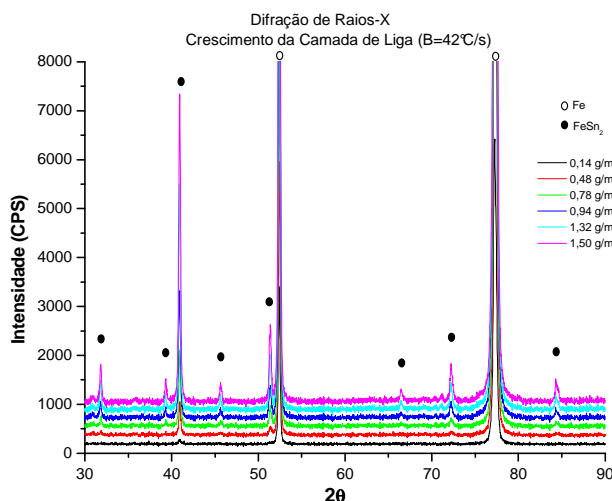
Figura 7 – Microanálise da camada de liga FeSn<sub>2</sub> para  $\beta=42^\circ\text{C/s}$ . a) Massa de FeSn<sub>2</sub> 0,78 g/m<sup>2</sup> b) 1.32 g/m<sup>2</sup>

A Tabela 4 mostra os resultados das microanálises das camadas de liga FeSn<sub>2</sub>, para a taxa de aquecimento  $\beta=42^\circ\text{C/s}$ . Os valores de massa em g/m<sup>2</sup> foram obtidos através do método galvanostático. Observa-se correlação entre os métodos.

**Tabela 4** - Microanálises das camadas FeSn<sub>2</sub> submetidas a  $\beta=42^\circ\text{C/s}$ 

$\beta$ ( $^\circ\text{C/s}$ )	t (s)	T <sub>final</sub> ( $^\circ\text{C}$ )	Sn+FeSn <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> )	FeSn <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> )	Microanálise por EDS	
					Fe <sub>total</sub> (wt%)	Sn <sub>L</sub> (wt%)
42	5,3	185	2,59	0,14	98,7	1,4
	6,0	239	2,41	0,48	94,7	5,4
	6,5	254	2,47	0,78	91,4	8,6
	6,8	274	2,78	0,94	85,4	14,6
	7,5	296	2,68	1,32	75,4	24,7
	9,5	347	2,71	1,50	72,4	27,6

A Figura 8 mostra a caracterização por difração de raios X das camadas de FeSn<sub>2</sub>, para a taxa de aquecimento  $\beta=42^\circ\text{C/s}$ . Nota-se que os resultados obtidos mostram a presença de duas fases, Fe- $\alpha$  e FeSn<sub>2</sub>, o que comprova que a camada de liga é constituída essencialmente desta fase de acordo com os autores.<sup>(2,3,20-23)</sup> A contagem aumenta na medida em que a massa de FeSn<sub>2</sub> aumenta. A estrutura cristalina do composto intermetálico FeSn<sub>2</sub> é do tipo C16 CuAl<sub>2</sub>.<sup>(24)</sup>

**Figura 8** – Caracterização por Difração de raios X das camadas de liga FeSn<sub>2</sub> submetidas à  $\beta=42^\circ\text{C/s}$ .

### 3.3 Avaliação Qualitativa da Camada de Liga FeSn<sub>2</sub> Produzida no Simulador Industrial

Em geral as folhas-de-flandres com baixo peso de revestimento de estanho apresentam além de uma baixa quantidade de estanho livre, apresentam maior nível de porosidade acarretando baixa resistência à corrosão.<sup>(4-6)</sup> A camada de liga FeSn<sub>2</sub> atua como um moderador da corrosão do substrato de aço, sua performance esta relacionado com a uniformidade da microestrutura.<sup>(19)</sup>

Para a avaliação qualitativa das amostras produzidas no simulador industrial, conforme mostra a tabela 5, foi realizado um pré-tratamento no substrato de aço, as quais foram submetidas a quatro diferentes graus de exposição em decapagem ácida, os eletrodepósitos de estanho foram constantes na ordem de 2,8 g/m<sup>2</sup> e para cada condição de ataque ácido foram produzidas seis amostras com massas de camada de liga FeSn<sub>2</sub> diferente face a temperatura final de aquecimento atingida na seção de fusão do simulador.



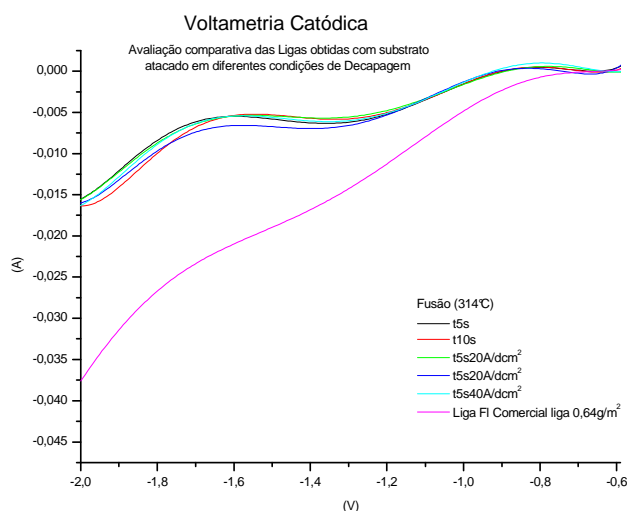
**Tabela 5** - Condições de produção das camadas FeSn<sub>2</sub> para avaliação qualitativa

Ataque 100 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Taxa de aquecimento	T°C média final
5 s	$\beta=70^{\circ}\text{C/s}$	210
10s		227
5s 20 A/dm <sup>2</sup> catódica		252
5s 40 A/dm <sup>2</sup> catódica		272
		314
		330

As técnicas eletroquímicas normalmente utilizadas para a avaliação de performance da liga na proteção do substrato, são os testes: Alloy-tin-Couple (ATC)<sup>(15)</sup> e o Aerated Media Polarization (AMP),<sup>(19)</sup> o ATC é de execução experimental bastante complicado, e o AMP apresenta como resultados os potenciais entre a amostra e o eletrodo de referência, e podem ocorrer falhas de informações caso ocorra instabilidade no eletrodo. O método desenvolvido trata-se de uma voltametria catódica, pois a dissolução anódica não seria aconselhável devido a pequena faixa de potencial de corrosão entre o aço e a camada de liga FeSn<sub>2</sub>. A liga promove um efeito barreira contra as reações de desprendimento de hidrogênio.

O gráfico da Figura 9 mostra os voltamogramas obtidos das amostras atacadas sob as quatro condições de decapagem e fundidas até atingir a temperatura de 314°C e posterior resfriamento brusco. As curvas apresentam dois processos, o primeiro devido a redução oxigênio dissolvido e o segundo devido ao desprendimento de hidrogênio. Os resultados mostram que as amostras produzidas no simulador com massa de FeSn<sub>2</sub> na ordem de 1,2 g/m<sup>2</sup> apresentaram melhor desempenho que a folha-de-flandres comercial, nota-se que quanto maior o sobrepotencial catódico maior a corrente. O substrato de aço seria a condição de maior porosidade e, portanto teria valores mais elevados de corrente catódica.

Quanto a avaliação da influência do ataque ácido no desempenho da camada de liga, nestas condições, nada foi observado e o melhor desempenho da camada de FeSn<sub>2</sub> foi diretamente relacionado com o aumento da massa recobrimo a superfície do substrato de aço.



**Figura 9** – Curvas de polarização catódica em NaCl 0,1M+HCl 0,01M, 5mV/s, de amostras fundidas à 314°C  $\beta=70^{\circ}\text{C/s}$  em diferentes ataques ácidos.



## 4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

A superfície do aço base consiste de um perfil rugoso com a presença de picos e vales e as camadas de estanho e liga crescidas sobre o aço base diminuem a profundidade entre eles, porém certamente contribui para o nível de porosidade das folhas-de-flandres, isto sugere uma avaliação da influência da rugosidade no desempenho das folhas-de-flandres;

O crescimento da camada de liga  $\text{FeSn}_2$  na etapa de Refusão de estanho do processo produtivo das folhas-de-flandres pode ser descrito pelos mecanismos de difusão sob condições isotérmicas;

A quantidade de liga formada varia fortemente com a temperatura final de aquecimento. A variação na taxa de aquecimento não altera o crescimento da liga, e pode-se correlacionar com as variações de velocidades dos equipamentos industriais. Isto sugere a possibilidade de automação do setor industrial de fusão fazendo um sistema fechado com os dados medidos de temperatura;

Na interface entre o substrato de aço e o revestimento de estanho é formada essencialmente por uma camada intermetálica de  $\text{FeSn}_2$  ;

O método eletroquímico desenvolvido mostrou-se eficiente para a avaliação do nível de porosidade das folhas-de-flandres e de simples execução;

Diante das variações impostas, o melhor desempenho da camada de  $\text{FeSn}_2$  está diretamente relacionado com o aumento da massa. Isto sugere futuros trabalhos promovendo outras alterações no processo a fim de buscar outros fatores para melhoria da qualidade da camada de liga  $\text{FeSn}_2$  consequentemente das folhas-de-flandres.

## REFERÊNCIAS

- 1 Tissier, F - Contribution a l'étude de la Germination et la croissance de l'alliage  $\text{FeSn}_2$  du Fer-Blanc, Conservatoire Nacional Des Arts Et Metiers, France 1976.
- 2 M.J.L.Gines, G.J.Benitez, W.Egli, J.L.Zubimendi e T.Pérez – Formation of a Fe-Sn Intermetallic Layer during the Reflow Process after Tin Plating - Plating & Surface Finishing, October, 2003.
- 3 T.M.C. Nogueira – Eletrodeposição e Dissolução de Estanho sobre platina em meio alcalino, UFSC, 1996.
- 4 E.C.Vieira e T.M.C. Nogueira – Caracterização de Depósitos de Estanho sobre Aço com Formação de Camada de Liga  $\text{FeSn}_2$  por Voltametria de Dissolução Anódica, UFF, 2000.
- 5 M.Almeida e T.M.C. Nogueira – Caracterização de Folhas de Aço Eletroliticamente Estanhadas com Baixos Pesos de Revestimento por Técnicas de Dissolução Eletroquímica, UFF, 1999.
- 6 Y.C.A Maia e T.M.C. Nogueira – Eletrodeposição de Camadas de Estanho de Baixa Espessura sobre Aço a Partir de Banhos Alcalinos de Sn II – UFF, 1998.
- 7 Lempereur. J, Renard. L - 3th International Tinplate Conference – p.185, London, 1984.
- 8 LME – The World Centre for Non-Ferrous Metal Trading. Price Graphs, 2007.
- 9 CSN – Catálogo de Aço para Embalagens - Folhas Metálicas, 2008.
- 10 ABNT NBR 6665 - Folhas laminadas de aço-carbono revestidas eletroliticamente com estanho ou cromo ou não revestidas – Especificação, São Paulo, Março, 2006.
- 11 ASTM A624/A624M, 2008 - Standard Specification for Tin Mill Products, Electrolytic Tin Plate, Single Reduced, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/A0624\_A0624M-03, www.astm.org.



- 12 ASTM A626/A626M, 2008 – Standard Specification for Tin Mill Products, Electrolytic Tin Plate, Double Reduced, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/A0626\_A0626M-03, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- 13 BS EN 10202 - Cold reduced tin mill products. Electrolytic tinplate and electrolytic chromium/chromium oxide coated steel, BRITISH STANDARD, 2001.
- 14 JIS G 3303 - Tinplate and blackplate, Japanese Standards Association, 2008.
- 15 U.S.S Corporation - Operating Manual for the Electrotinning Line, EUA, Abril, 1970.
- 16 ROHM and HAAS – Electronic Materials – Ronastan TP-SR with Stannguard Antioxidant, EUA September, 2005.
- 17 Federmean, G – The Effect of Organic Additives on Operating Window and Characteristics of tin Deposits from MSA Eletrolyte.
- 18 Yau, Yung-Heng – A Comparative Study of Halogen and MSA Process.
- 19 Santos, JLC, Ataíde, O.A e Santos, NF – Desenvolvimento de Metodologia eletroquímica para a avaliação do desempenho da camada de liga de Folhas-de-Flandres para latas “brancas”, GPD 015/2002, V.Redonda, Rio de Janeiro, Janeiro/2002.
- 20 Sarafianos, N and Antonopoulos, J.G – Kinetics and Mechanism of FeSn<sub>2</sub> diffusion growth on electrolytic tinplate steel – Material Research Bulletin, volume 22, pp. 1613-1621, 1987.
- 21 Biber, H.E and Harter W.T – The Growth of FeSn<sub>2</sub> Layers on Specifically Oriented Iron Single Crystals, Applied Research Laboratory USS, Monroeville, Pennsylvania, 1966.
- 22 Sarafianos, N and Barlas, K – Diffusion measurements of tin coatings on iron – Surface and Coating Technology, 34, 149 – 154, 1988.
- 23 Huang XQ, Li N, Jiang LM – Effect of black plate on corrosion resistance of T5, Journal of Iron and Steel Research INT, Mar 2006.
- 24 Massalski B. T – Binary alloy phase diagram, 2<sup>a</sup> Edição – MaterialsPark, Ohio, 1992.