

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RAYANDER MARTINS PIMENTA

Aluminização por cementação em caixa de aço AISI 304L

Lorena

2023

RAYANDER MARTINS PIMENTA

Aluminização por cementação em caixa de aço AISI 304L

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Dr. Carlos Angelo Nunes

Coorientador: Dr. Nabil Chaia

Versão Corrigida

Lorena

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pimenta, Rayander Martins

Aluminização por cementação em caixa de aço AISI 304L / Rayander Martins Pimenta; orientador Carlos Angelo Nunes - Versão Corrigida. -Lorena, 2023.

86 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2023

1. AISI304L. 2. Pack cementation. 3. Caldeira de recuperação kraft. 4. Revestimento. I. Título. II. Nunes, Carlos Angelo, orient.

Dedico esta dissertação de mestrado aos meus pais Carlos (*in memorian*) e Inêz, com todo meu amor e gratidão, por tudo que fizeram pela minha formação pessoal e acadêmica ao longo da minha vida. Também dedico à minha avó Onília (*in memorian*) que tanto apoiou meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Escola de Engenharia de Lorena e em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) que durante este período de mestrado me proporcionou grandes momentos como meus conhecimentos, estudos, alegrias, amizades, me ajudando a atingir meus objetivos profissionais e pessoais. Gostaria de agradecer a uma pessoa muito especial, ao Prof. Titular, Dr. Carlos Angelo Nunes por ter aceitado a me orientar. Agradeço também ao Dr. Nabil Chaia por me co-orientar durante esse período. Obrigado, Carlos e Nabil pelo aprendizado que me tornaram um melhor conhecedor da Ciências dos Materiais de uma forma esclarecedora. Gostaria de agradecer também ao Prof. Dr. Luciano Braga Alkmin pela contribuição em minha jornada de pós-graduação no grupo Phase e no Demar, pelos excelentes anos de convívio durante minha graduação, além de trabalhos e conselhos. Só tenho a agradecer pelo excelente acolhimento no grupo Phase desde que cheguei ao DEMAR.

Agradeço, também, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão de bolsa e financiamento do projeto.

Agradeço também aos meus familiares e a família Santos, pela amizade, companheirismo, confiança e apoio durante a pós-graduação. Ao Pedro Henrique Linhares dos Santos, pelo carinho, companhia, dedicação, confiança, apoio incondicional e paciência.

Um agradecimento em especial aos meus pais Carlos Alberto Martins (*in memoriam*) e Inêz Maria Pimenta Martins, por tudo que fizeram durante toda minha trajetória até aqui, pelo apoio incondicional, confiança e que apesar da distância, sempre estiveram presentes nesta etapa importante da minha vida.

RESUMO

PIMENTA, R. M. **Aluminização por cementação em caixa de aço AISI 304L**. 2023. 86p. (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

Este trabalho tem como objetivo a aplicação de revestimentos à base de alumínio para aprimorar a resistência à corrosão da ponta de limpeza (*cleaning tips*) de caldeiras de recuperação Kraft cuja função é desobstruir as portas de fluxo de ar. O processo adotado para a fabricação dos revestimentos foi o *Halide Activated Pack Cementation* (HAPC). As amostras revestidas foram analisadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e microdureza Vickers. O processo de aluminização foi realizado utilizando como doador uma liga de Fe-Al para experimentos em baixa atividade e Al puro para experimentos em alta atividade. A carga inerte responsável pela diluição da mistura de pós foi Al_2O_3 . O transporte na fase gasosa dos elementos formadores do revestimento foi assegurado pelo haleto NH_4Cl . A cinética do processo de cementação foi determinada através de alterações de temperatura e tempo de permanência no forno. Neste trabalho, a aluminização foi realizada em um substrato de aço inox AISI 304L e a morfologia da seção transversal foi analisada após os experimentos nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C por 4, 9 e 16h, para os experimentos em baixa atividade. Já para os experimentos em alta atividade, a morfologia da seção transversal foi analisada nas condições de 700 e 800 °C por 4, 9 e 16h. Também, estudou-se a cinética de crescimento do revestimento, a qual indicou um crescimento parabólico. Para os experimentos em baixa atividade as constantes de crescimento variaram entre 0 e $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e para os experimentos em alta atividade as constantes variaram entre 0 e $9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Os valores de dureza medidas nas camadas foram maiores que do substrato, sendo de aproximadamente entre 2 e 4 vezes maior.

Palavras-chave: AISI304L. Pack Cementation. Caldeira de recuperação Kraft. Revestimento.

ABSTRACT

PIMENTA, R. M. **Aluminization by pack cementation of an AISI 304L steel.** 2023. 86p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

This work has as objective the application of aluminum-based coatings to improve the corrosion resistance of the cleaning tips of Kraft recovery boilers, whose function is to clear the air flow doors. The process adopted for the manufacturing of the coatings was the Halide Activated Pack Cementation (HAPC). The coated samples were analyzed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Vickers microhardness. The aluminization processes were employing as donor a Fe-Al alloy for low activity experiments and pure Al for high activity experiments. The inert filler responsible for the dilution of the powder mixture was Al₂O₃. The transport in the gas phase of the coating-forming elements was ensured by the NH₄Cl halide. The kinetics of the carburizing process was determined through changes in temperature and residence time in the furnace. In this work, the aluminization was performed on an AISI 304L stainless steel substrate and the morphology of the cross section was analyzed at 850, 900 and 950 °C for 4, 9 and 16h, for the experiments at low activity. For the experiments at high activity, the morphology of the cross section was analyzed at 700 and 800 °C for 4, 9 and 16h. Also, the growth kinetics of the coating was studied, which indicated a parabolic growth. For the experiments at low activity the growth constants varied between 0 and $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and for the experiments at high activity the constants varied between 0 and $9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The hardness values measured in the layers were higher than that of the substrate, being approximately between 2 and 4 higher.

Keywords: AISI304L. Pack Cementation. Kraft Recovery Boiler. Coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo simplificado do processo Kraft.....	19
Figura 2 – <i>Cleaning tips</i> produzido pela Advanced Material Handling Ltd.....	22
Figura 3 – Ferrita delta em matriz austenítica do aço inoxidável AISI 304 bruto de fusão. (a) Ataque: ácido oxálico (b) ataque: Glicerégia.....	23
Figura 4 – Localização e movimentação dos <i>cleaning tips</i> nas entradas de ar primário e secundário.....	24
Figura 5 – Representação esquemática do processo HAPC.....	26
Figura 6 – micrografia por MEV da seção transversal da amostra aluminizada no aço AISI 304.....	27
Figura 7 – Curva de oxidação ao ar a 1050 °C para substratos com revestimentos de Al, Ti e Al-Ti e substrato sem revestimento.....	28
Figura 8 – micrografia por MEV da seção transversal do revestimento aluminizado em diferentes temperaturas e tempos de aluminização no aço AISI 316.....	29
Figura 9 – Fluxograma das atividades experimentais executadas.....	31
Figura 10 – Cleaning Tip do estudo.....	32
Figura 11 – Diagrama de fases do sistema Fe-Al com indicação da composição da liga utilizada neste estudo.....	33
Figura 12 – Difractograma da liga doadora utilizada neste trabalho.....	34
Figura 13 – Reator do processo HAPC utilizado neste estudo.....	35
Figura 14 – Micrografia do aço AISI 304L como recebido com aumento de (a) 200x e (b) 3000x.....	37
Figura 15 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre a liga doadora (Fe-Al) e NH ₄ Cl.....	39
Figura 16 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre o Al puro e NH ₄ Cl.....	40
Figura 17 – Micrografia da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 900 °C por 9h.....	41
Figura 18 – MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C (a), 900 °C (b) e 950 °C (c) por 16h.....	41
Figura 19 – Localização dos pontos e caminho de difusão típico para aluminização do aço AISI 304L a partir dos resultados dos experimentos realizados em baixa atividade.....	44

Figura 20 - Perfis de concentração por EDS das seções transversais do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C por (a) 4h, (b) 9h e (c) 16h.	46
Figura 21 – Difratoograma do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C por 16h.	47
Figura 22 - Esquema do revestimento via HAPC em aço inoxidável austenítico 316 a 850 °C durante 25h.	48
Figura 23 – Medidas pontuais a partir da superfície (a) e o perfil de concentração dos elementos no revestimento e no aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 900 °C por 9h (b).	49
Figura 24 - Cinética de crescimento da espessura total do revestimento em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850, 900 e 950 °C.	52
Figura 25 - Valores calculados a partir do K_p e valores experimentais das espessuras em função do tempo para cada temperatura utilizando a cinética de crescimento do revestimento das amostras aluminizadas via HAPC em baixa atividade a 850, 900 e 950 °C.	53
Figura 26 - Cinética de crescimento de cada camada em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a (a) 850, (b) 900 e (c) 950 °C.	53
Figura 27 – Exemplo das indentações realizadas na camada externa (a), camada intermediária (b), camada interna (c) e substrato (d) do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 900 °C por 16h.	55
Figura 28 – Microdureza Vickers (HV) em função da camada de revestimento em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 900 °C por 16h.	56
Figura 29 – MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 700 °C (a) e 800 °C (b) por 16h.	57
Figura 30 - Perfis de concentração por EDS das seções transversais do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade (a) 700 °C/9h e (b) 800 °C/16h.	60
Figura 31 – Difratoograma do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 °C por 16h.	61

Figura 32 – Seção transversal do aço AISI 321 aluminizado a 800 °C em (a) baixa e (b) alta atividade.	62
Figura 33 – Sentido das medidas pontuais a partir da superfície (a) e o perfil de concentração dos elementos no revestimento e no aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 °C por 16h (b).	63
Figura 34 - Cinética de crescimento da espessura total do revestimento em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 700 e 800 °C.	65
Figura 35 - Valores calculados a partir do K_p e valores experimentais das espessuras em função do tempo para cada temperatura utilizando a cinética de crescimento do revestimento das amostras aluminizadas via HAPC em alta atividade a 700 e 800 °C.....	66
Figura 36 - Cinética de crescimento de cada camada em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a (a) 700 e (b) 800 °C.....	67
Figura 37 – Exemplo das indentações realizadas na camada externa de $FeAl_3$ (a), camada externa de $Fe_2Al_5 + Cr_5Al_8 + \tau_2$ (b), camada intermediária (c), camada interna (d) e substrato (e) do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 °C por 16h.	68
Figura 38 – Microdureza Vickers (HV) em função da camada de revestimento em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 °C por 16h.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros dos ensaios das amostras revestidas via HAPC em baixa e alta atividade.	34
Tabela 2 – Composição química dos elementos principais do aço 304L como recebido.	37
Tabela 3 – EDS das fases presentes na camada externa do aço AISI 304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C por 16h.	43
Tabela 4 – Espessuras das camadas do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850, 900 e 950 °C.	51
Tabela 5 – Constantes de crescimento global ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) em função da temperatura para o crescimento do revestimento em aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade.	52
Tabela 6 – Constantes de crescimento aparente ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) em cada camada e seus respectivos R^2	54
Tabela 7 – EDS das fases presentes na camada externa do aço AISI 304L aluminizado via HAPC em alta atividade à 800°C por 16h.	59
Tabela 8 – Espessuras das camadas do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 e 700 °C.	64
Tabela 9 – Constantes de crescimento global ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) em função da temperatura para o crescimento do revestimento em aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade.	66
Tabela 10 – Constantes de crescimento aparente ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) em cada camada.	67

LISTA DE SIGLAS

CVD	Chemical Vapour Deposition (deposição química em fase vapor)
DRX	Difração de raios X
ECF	<i>Elemental Chlorine Free</i>
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia.
HAPC haletos)	<i>Halide Activated Pack Cementation</i> (cimentação em caixa ativado por
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO	Microscopia ótica
PCDC	Pack Cementation Diffusion Coating

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	Processo Kraft	19
2.2	Licor Negro	21
2.3	Cleaning Tips	22
2.4	Cementação em caixa ativado por haletos	24
2.5	Estudos de HAPC	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas	31
3.2	Material	32
3.3	Preparação metalográfica dos cupons	32
3.4	Processo de revestimento via HAPC	33
3.5	Caracterização Microestrutural	35
3.6	Dureza	36
4	RESULTADOS	37
4.1	Caracterização microestrutural do AISI 304L como recebido	37
4.2	Análise termodinâmica do processo de aluminização do aço AISI 304L via HAPC em baixa e alta atividade	38
4.3	Aluminização do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade	40
4.3.1	Revestimento do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade	40
4.3.2	Caracterização dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade	43
4.3.3	Estudo da cinética de crescimento dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade	50
4.3.4	Dureza das camadas dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade	55
4.4	Aluminização do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade	57

4.4.1. Revestimento do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade.....	57
4.4.2. Caracterização dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade.....	58
4.4.3. Estudo da cinética de crescimento dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade.....	64
4.3.4. Dureza das camadas dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade.....	68
5 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS	71
ANEXO A: Caracterização microestrutural do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850, 900 e 950 °C por 4, 9 e16h.	77
ANEXO B: Caracterização microestrutural do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 700 e 800 °C por 4, 9 e16h.....	83

1 INTRODUÇÃO

O setor de papel e celulose, no Brasil, produziu cerca de 19,7 milhões de toneladas de celulose em 2019, sendo o segundo maior produtor mundial, ficando atrás dos Estados Unidos (IBÁ - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2020). Segundo Bajpai (2014), na indústria de celulose e papel, grandes quantidades de biomassa florestal estão sendo utilizadas. Os subprodutos ou resíduos resultantes incluem licor negro, casca e resíduos de extração florestal. Eles podem ser usados para fins energéticos para produzir eletricidade, calor e biocombustíveis. O processo Kraft é responsável por quase 60% de toda a produção de celulose. Lascas de madeira são cozidas em alta temperatura e pressão usando licor branco (mistura de NaOH+Na₂S) para dissolver a lignina. O licor obtido após cozimento, denominado licor negro, contém produtos químicos inorgânicos de cozimento e material combustível. Assim, uma parte integrante do processo Kraft é recuperar produtos químicos de cozimento e energia do licor negro nas caldeiras de recuperação, conhecido como ciclo de recuperação (VAKKILAINEN, 2005).

A finalidade da recuperação do licor negro é de servir de combustível em caldeiras de recuperação química, onde entra em combustão e produz vapor para ser utilizado em turbinas para geração de energia e, na maioria das vezes, é suficiente para abastecer uma fábrica. Também, ao ser queimado, há a possibilidade de resgatar uma alta quantidade dos produtos que são utilizados na etapa do cozimento da celulose. Esses produtos são recuperados na forma de *smelt*, um fundido no fundo da caldeira de recuperação que é levado para um tanque de dissolução e passa por etapas para sua reutilização durante o cozimento, como licor branco (SILVA, 2016).

A corrosão é uma das principais causas que diminuem a vida útil de plantas de geração de vapor, os problemas com corrosão em caldeiras podem custar cerca de bilhões de dólares por ano (HAMAGUCHI; VAKKILAINEN, 2010). A recuperação dos químicos para reuso na produção de celulose acontece mediante a combustão do licor, feita na caldeira de recuperação Kraft. De acordo com Salmenoja (2004), quatro mecanismos principais de corrosão podem ser detectados na caldeira de recuperação Kraft, sendo a oxidação a alta temperatura; oxidação ativa; sulfidação e corrosão a quente. Estes mecanismos podem estar presentes de forma individual ou como uma combinação de dois ou mais mecanismos distintos (HAMAGUCHI;

VAKKILAINEN, 2010).

Tal processo produtivo, em larga escala, exige um acompanhamento permanente das tecnologias de produção disponíveis e da eficiência energética. Desta forma, esta pesquisa irá abordar a otimização de um dispositivo do sistema de limpeza de portas de ar, projetado para operar em conjunto com amortecedores para melhorar a combustão, reduzir as emissões e aumentar o controle do processo de recuperação do licor negro. O dispositivo em questão é a ponta de limpeza, *cleaning tip*, usado para desobstruir as portas de fluxo de ar nas caldeiras. A empresa Advanced Material Handling Ltda (2017), localizada no Canadá, produz este dispositivo utilizando aço inoxidável resistente ao calor pela técnica de fundição por cera perdida.

Pesquisas vêm sendo focadas no desenvolvimento de revestimentos em peças de aço inoxidável, adquirindo resultados de boa resistência ao desgaste e à oxidação. Desta forma, as indústrias estão recorrendo à utilização de revestimentos obtidos por cementação ativada em caixa por haletos (em inglês: *Halide Activated Pack Cementation - HAPC*), por conta de suas propriedades de resistência à corrosão e desgaste mesmo em elevadas temperaturas (DONG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019; PÉREZ *et al.*, 2000, 2002; ZANDRAHIMI *et al.*, 2012).

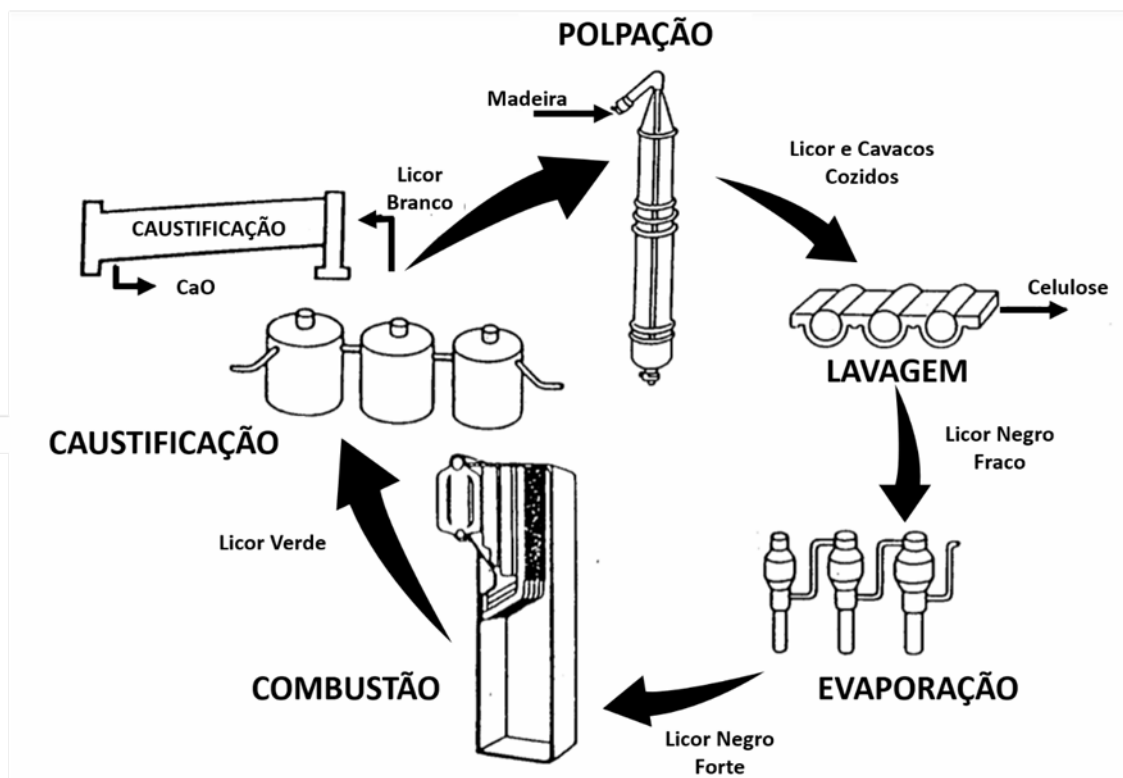
Este trabalho visa a definir as condições de aluminização do aço AISI 304L, usando um reator miniaturizado semi-selado, adaptado para simular condições de deposição na escala industrial do processo de cementação em caixa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo Kraft.

Segundo Silva (2016), o processo para a produção de papel e celulose pode variar de uma indústria a outra, porém, em torno de 96% da produção mundial utiliza o Processo Kraft. Esse processo, que também é conhecido como processo sulfato, foi patenteado no final do século XIX e desenvolvido pelo químico alemão C.F. Dahl em 1987. O termo “Kraft”, em alemão, significa força e esse nome se deu devido a deslignificação mais rápida e a produção de polpas com maior resistência. Desta forma, neste processo as moléculas de hemicelulose e celulose são atacadas de forma menos intensa, o que resulta nas fibras com mais resistência. Então, o processo Kraft foi a modificação do processo Soda (FERRARINI, 2016), a Figura 1, representa de forma simplificada este processo.

Figura 1 – Ciclo simplificado do processo Kraft.



Fonte: Adaptado de (JÄRVENSIVU *et al.*, 2001).

A fábrica de celulose recebe madeiras em toras com cascas e sem casca. A casca proveniente das toras é separada da madeira e encaminhada para uma

caldeira de biomassa que gera vapor, e por sua vez, através das turbinas gera energia elétrica. A primeira transformação da tora é em cavacos de madeira que depois passará pelo cozimento realizado no digestor de cavacos. Nesse processo é acrescentado licor de cozimento, que tem por objetivo individualizar as fibras de celulose dissolvendo a lignina (FIBRIA, 2017).

Ao final do cozimento as fibras de celulose são encaminhadas para os processos de pré-deslignificação e branqueamento, enquanto o licor resultante, chamado de licor negro, que contém lignina dissolvida, é encaminhado para o processo de recuperação química. Esse licor negro é enviado para o processo de recuperação química e queimado em uma caldeira, que permite gerar vapor e energia elétrica suficiente para tornar a unidade autossuficiente em energia. Além disso, pode fornecer energia para as outras indústrias próximas ou ainda injetar a superprodução na rede nacional (FIBRIA, 2017).

Também, 99% do licor negro retorna para o processo de cozimento, para individualizar as fibras de celulose com intuito de dissolver a lignina. Posteriormente, ao passar pelo cozimento, a polpa vai para a depuração, para o pré-branqueamento e branqueamento. No branqueamento é utilizado produtos químicos para ocorrer o alveijamento da polpa, pois as substâncias químicas atuam na estrutura molecular da lignina, modificando e descolorindo a polpa. Todos os produtos químicos utilizados são de alta eficiência e ambientalmente corretos. Através do processo ECF (Elemental Chlorine Free), livre de cloro elementar, o processo ocorre em uma sequência de reatores e lavadores que utilizam água em contracorrente, proporcionando um consumo inteligente de água e seguindo os melhores padrões mundiais de operação. Depois de descolorido o material segue para a secagem e para o enfardamento. A depuração de massa branca é dividida em cinco estágios onde as impurezas que acompanham a fibra são separadas da polpa de celulose (FIBRIA, 2017).

Primeiro, a polpa de celulose é transportada com uma grande quantidade de água que na mesa de formação esta água começa a ser removida junto com a formação da folha. Após ser formada, a folha passa por uma sessão de prensas, dando continuidade na remoção de água. Em seguida, a folha passa pelo secador, que no contato com o ar quente remove a água da folha, deixando-a com 10% de umidade na saída para cortadeira. Na cortadeira, a folha é cortada em fardos de celulose e segue para as linhas de embalagens. A sessão de embalagem é

composta de três linhas, na qual os fardos são prensados e embalados com a própria celulose. Os fardos são empilhados em unidades de dois mil quilos e recebem a identificação da empresa e seguem para a área de logística industrial para serem distribuídos e comercializados. Por fim, a celulose é certificada de acordo com as cadeias de custódia que garantem que a matéria prima é produzida de maneira sustentável (FIBRIA, 2017).

2.2 Licor Negro.

Segundo Pola *et al.* (2021), o licor negro Kraft é uma solução residual alcalina, com pH superior a 10, alta carga orgânica com sólidos em suspensão, baixa biodegradabilidade e concentrações significativas de produtos químicos tóxicos. Tradicionalmente, as fábricas de celulose consideram o licor negro como combustível, concentrando-o e queimando-o para obter energia e recuperar os produtos químicos. Porém, a recuperação é operacionalmente limitada pelas características do licor negro, principalmente sua alcalinidade, viscosidade, alta concentração de sólidos e pela liberação de compostos orgânicos de enxofre, associados a odores desagradáveis ao longo da concentração e das etapas de incineração (BAJPAI, 2017; POLA *et al.*, 2021).

Segundo Vakkilainen (2005), o licor negro possui compostos orgânicos e inorgânicos, tais como, lignina, ácidos xilosacárico, ácidos glucosacárico, hidroxiácidos, ácido fórmico, ácido acético, resinas e ácidos graxos entre outro. Sua composição varia de acordo com o tipo de madeira que o produz, do método empregado em seu cozimento e do processo de polpação utilizado. Ao ser injetado na caldeira de recuperação, sua matéria orgânica é queimada e sua matéria inorgânica dá origem ao fundido, *smelt*, no fundo da caldeira, que irá produzir o sulfeto de sódio e o carbonato de sódio, que serão utilizados na caustificação e na formação de licor branco.

Dos combustíveis industriais, o licor negro apresenta um dos mais baixos valores de aquecimento, devido à porção inorgânica em sua composição. A combustão do licor negro se torna difícil devido ao baixo poder calorífico, alto teor de água e grande quantidade de cinzas. Por meio da evaporação da água do licor negro, ele se torna mais concentrado e com a possibilidade de gerar mais vapor durante a sua combustão. Entretanto, se o teor de água no licor estiver acima de 80%, ele terá um poder calorífico líquido negativo pois todo o calor da combustão

dos produtos orgânicos, presentes no licor, seria gasto na evaporação da água. No início da década de 1950 o licor negro apresentava uma concentração típica de 50% de sólidos secos, mas a partir da década de 1980 as concentrações de sólidos secos aumentaram entre 70 e 80%. Desta forma, com essa concentração, há a produção de grandes quantidades de vapor, bem como a redução da emissão de gases poluentes e o aumento da segurança e eficiência do processo (VAKKILAINEN, 2005).

Entretanto, o licor negro com altas concentrações de sólidos secos pode torná-lo viscoso e pegajoso, fazendo com que haja maior incrustação nas paredes dos equipamentos da caldeira de recuperação, mesmo em temperaturas próximas de 100 °C. Desta forma, as indústrias limitam a operação utilizando licor negro com concentração de sólidos secos na faixa de 72 a 75% (CARDOSO *et al.*, 2000).

2.3 Cleaning Tips.

Devido as características do licor negro ser viscoso, há um sistema de limpeza das portas de entrada de ar. O dispositivo é a ponta de limpeza, usado para desobstruir as portas de fluxo de ar nas caldeiras. A empresa Advanced Material Handling Ltda (2017) produz este dispositivo utilizando aço inoxidável resistente ao calor pela técnica de fundição por cera perdida. Fotos de dois modelos diferentes deste dispositivo são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – *Cleaning tips* produzido pela Advanced Material Handling Ltd.



Fonte: (ADVANCED MATERIAL HANDLING LTD., 2017)

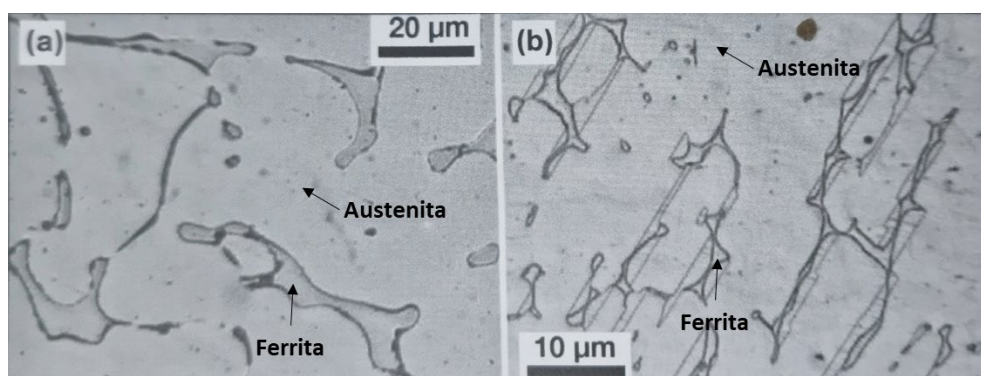
O dispositivo utilizado neste estudo é constituído de aço inoxidável 304L bruto de fusão (*as cast*). Essa liga, “18-8 %m.” cromo-níquel, é a mais utilizada

entre os aços inoxidáveis devido ao baixo custo e versatilidade em aplicações que necessitam de boa performance em ambientes corrosivos. Normalmente, o aço 304L pode ser certificado como 304. A química de baixo carbono do 304L combinado com a adição de nitrogênio permite que o 304L aprimore as propriedades mecânicas do 304. (SANDMEYER STEEL COMPANY, 2013)

Entre a família de aços inoxidáveis, os aços inoxidáveis austeníticos bruto de fusão (as cast) são preferencialmente utilizados em reatores de água, ambientes corrosivos, circuitos primários e dispositivos devido à suas boas propriedades mecânicas e resistência a corrosão. Esses aços apresentam essas propriedades devido às suas características microestruturais constituindo de uma matriz austenítica e δ -ferrita. De acordo com a literatura, obtendo-se a ferrita delta em estrutura solidificada, ela melhora as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, minimizando ocorrência de trincas a quente (*hot cracks*) (AKTAŞ ÇELİK *et al.*, 2017).

Na maioria dos aços inoxidáveis austeníticos, a ferrita delta se forma como fase primária durante a solidificação e em sequência ocorre a solidificação da ferrita-austenita (FA) de acordo com o Cr e Ni equivalente. Também, de acordo com a taxa de resfriamento, há uma mudança na morfologia da ferrita delta podendo ser vermicular, em rede ou celular. A Figura 3 apresenta a ferrita delta em matriz austenítica de um lingote bruto de fusão do AISI 304 comercial (COLPAERT, 2008).

Figura 3 – Ferrita delta em matriz austenítica do aço inoxidável AISI 304 bruto de fusão. (a) Ataque: ácido oxálico (b) ataque: Glicerégia.

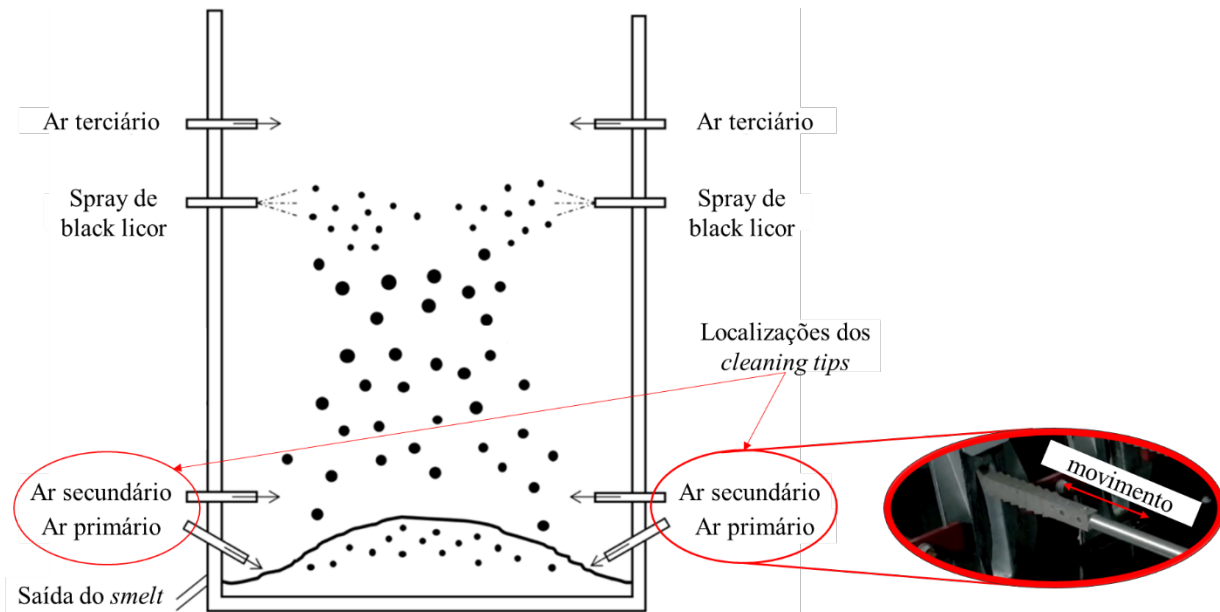


Fonte: (COLPAERT, 2008)

O dispositivo deste estudo sofre corrosão em altas temperaturas devido ao calor e vapor que é produzido no interior das caldeiras de recuperação, e sofre

desgaste abrasivo devido ao movimento para retirar o *smelt* formado nas portas de fluxo de ar (Figura 4) (INDUSTRIES, 2021).

Figura 4 – Localização e movimentação dos *cleaning tips* nas entradas de ar primário e secundário.



Fonte: adaptado de (CHEN, 2017)

Em caldeiras mais antigas de baixa concentração de sólidos, as temperaturas do *smelt* são de 750 – 810°C. Já, nas caldeiras modernas com alto teor de sólidos as temperaturas do *smelt* ficam na faixa de 800 – 850 °C (VAKKILAINEN, 2017).

2.4 Cementação em caixa ativado por haletos.

O processo de *pack cementation* ou HAPC (*Halide Activated Pack Cementation* – cementação em caixa ativado por haletos) consiste na deposição por difusão no estado sólido de um elemento metálico em um substrato. O elemento a ser depositado é transportado em fase gasosa em formato de haletos produzidos durante o processo. Caso as condições termodinâmicas do processo sejam favoráveis, pode ser possível depositar vários elementos somente em uma única etapa.

O processo é bastante utilizado para revestimento de ligas que possuem aplicações em altas temperaturas, pois aumenta a resistência à corrosão e oxidação. A inclusão de elementos como alumínio, cromo ou silício na superfície

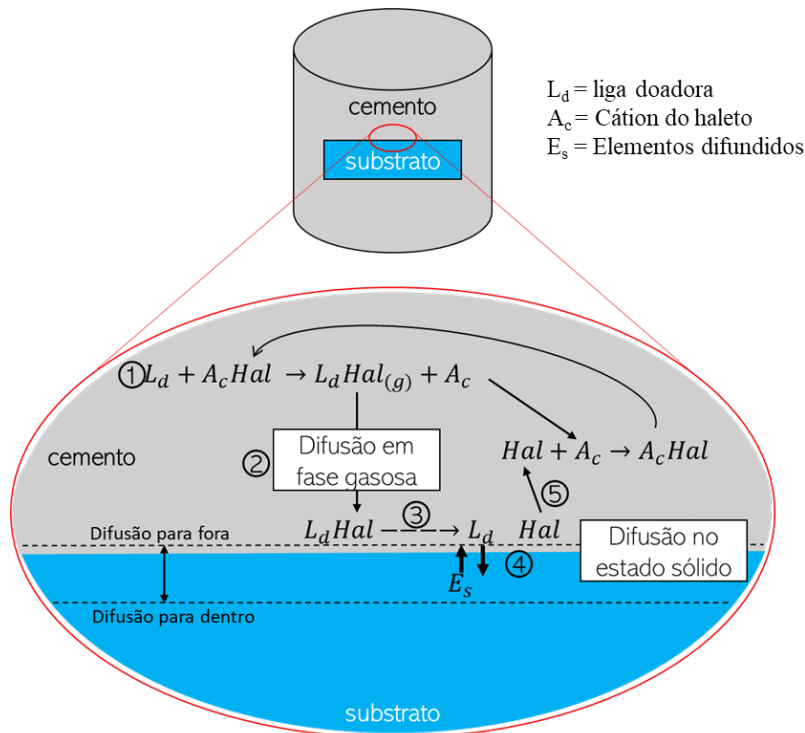
do material altera a composição, melhorando a resistência da liga em ambientes agressivos (KUNG; RAPP, 1989). Os revestimentos ricos em elementos como cromo e alumínio são conhecidos por gerar, em altas temperaturas, camadas de óxidos protetores, como por exemplo a alumina (Al_2O_3) (NAJI *et al.*, 2014).

O processo de cementação em caixa consiste em inserir o substrato a ser revestido em um reator (selado ou semi-selado) junto com uma mistura de pós chamada de cimento. O reator preenchido com o substrato e o cimento é levado ao forno por tempos determinados, garantindo a ocorrência das reações químicas e a formação do revestimento no substrato. Reatores semi-selados são utilizados em fornos com atmosfera protetiva de gás inerte para evitar contaminações que podem afetar a eficiência do processo (SIEGLE, 1984). O processo de HAPC é do tipo CVD (*Chemical Vapour Deposition* – deposição química por fase vapor), podendo ser empregado em aços não ligados, superligas à base de níquel e até mesmo metais refratários (MAIER *et al.*, 2019).

O cimento é constituído de 3 componentes: liga doadora, carga inerte e haleto ativador. A liga doadora contém o elemento que será transportado para a superfície do substrato e depositará formando o revestimento (Al, Si, Cr, entre outros). O material inerte (Al_2O_3) é utilizado como diluente sólido para evitar a sinterização da liga doadora e garantir a distribuição de temperatura no reator (WANG *et al.*, 2015). Já, o haleto ativador consiste, normalmente, em um cloreto ou um fluoreto que reage com a liga doadora e transporta o elemento de revestimento até a superfície do substrato (NH_4Cl , AlF_3 etc.) (NAJI, 2018). A Figura 5 apresenta uma ilustração esquemática do processo de HAPC.

O substrato pode ser um material puro ou uma liga, porém para cada composição de substrato deve-se ter um cimento com composição específica. A adequação da composição do cimento garante a formação eficiente do revestimento com boa adesão ao substrato e evita a formação de fases indesejáveis, perda de propriedades e fragilidade (BIANCO, 1992). A adesão e integração entre substrato e revestimento geralmente é ótima, devido à difusão do elemento do revestimento para a estrutura do substrato e à difusão do elemento do substrato para a estrutura do revestimento (RAVI *et al.*, 2015).

Figura 5 – Representação esquemática do processo HAPC.



Fonte: Próprio autor.

Neste processo, uma série de etapas deve ocorrer para a formação do revestimento:

1. Formação de haleto metálicos devido a reação do elemento de deposição, representado como liga doadora L_d (exemplo: liga Fe-Al) com o ativador, representado como $A_c\text{Hal}$ (exemplo: NH_4Cl).
2. Transporte dos haleto metálicos para superfície do material a ser revestido via difusão em fase gasosa.
3. Dissociação do haleto e deposição do elemento na superfície do substrato.
4. Difusão dos elementos formadores do revestimento, provenientes da L_d , no estado sólido.
5. Transporte dos produtos residuais da reação de volta ao cimento.

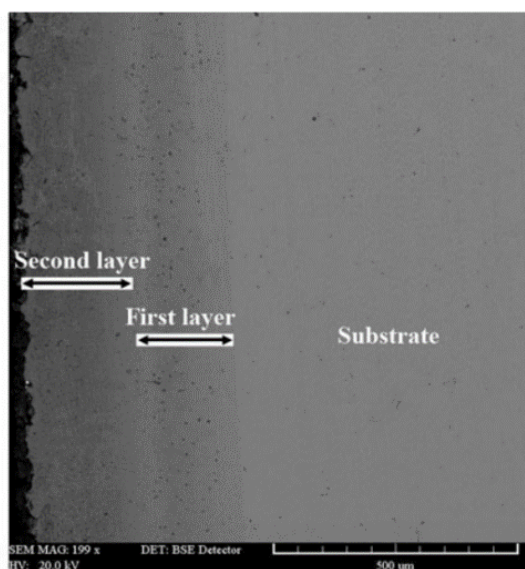
Primeiramente, os haleto metálicos formados a partir do pó se difundem através do cimento até o substrato e em seguida o elemento a ser depositado começa a se difundir para a superfície do material a ser revestido, de modo que haja um crescimento do revestimento. Os haleto do metal se dissociam na superfície do substrato, resultando em átomos de metal livres que se difundem devido ao gradiente de concentração entre o cimento e o substrato. Além da

difusão do elemento ou liga a ser depositado na superfície (*inward* – termo utilizado para se referir a difusão para dentro), também ocorre a difusão dos elementos do substrato para o revestimento (*outward* – termo utilizado para se referir a difusão para fora) (NAJI, 2018).

2.5 Estudos de HAPC.

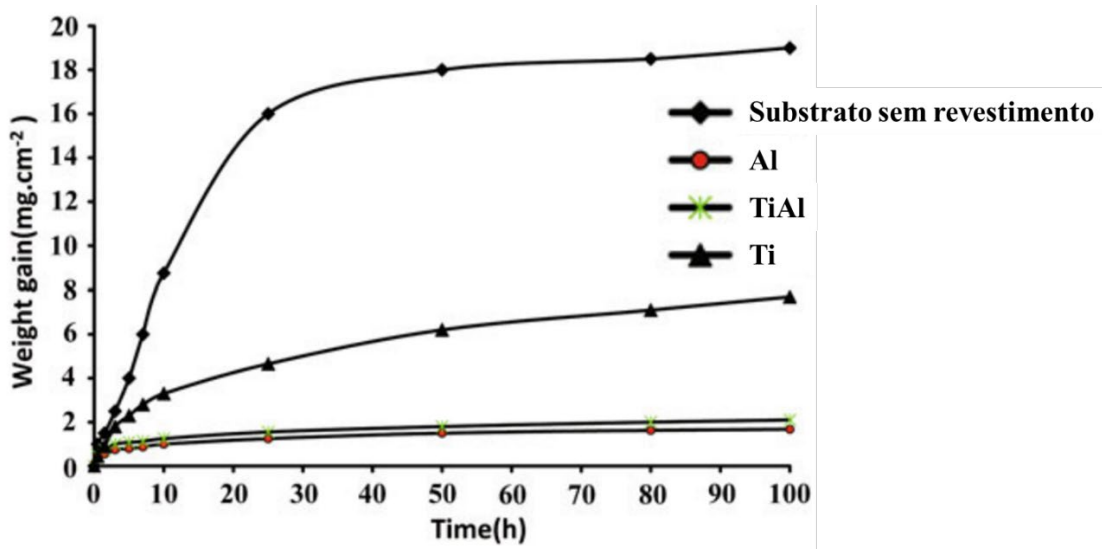
Zandrahimi *et al.* (2012), desenvolveram revestimento à base de alumínio e titânio aplicado por cementação em caixa em um substrato de aço inoxidável AISI 304. As camadas de revestimento foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Os resultados de MEV mostraram que o revestimento consistia em duas camadas, com uma espessura total de 400 μm aproximadamente (Figura 6), aluminizadas a 1000 $^{\circ}\text{C}$. A investigação de DRX dos revestimentos mostrou que o revestimento consistia nas fases AlCr_2 , FeAl e Fe_3Al . Pode-se observar, também que houve a formação de poros que podem ser as manifestações do efeito Kirkendall. Os resultados da oxidação revelaram que a aplicação da camada deste revestimento aumentou a resistência à oxidação das amostras revestidas de AISI 304 em comparação com as não revestidas. A Figura 7 apresenta a curva de oxidação ao ar a 1050 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 6 – micrografia por MEV da seção transversal da amostra aluminizada no aço AISI 304.



Fonte:(ZANDRAHIMI *et al.*, 2012).

Figura 7 – Curva de oxidação ao ar a 1050 °C para substratos com revestimentos de Al, Ti e Al-Ti e substrato sem revestimento.



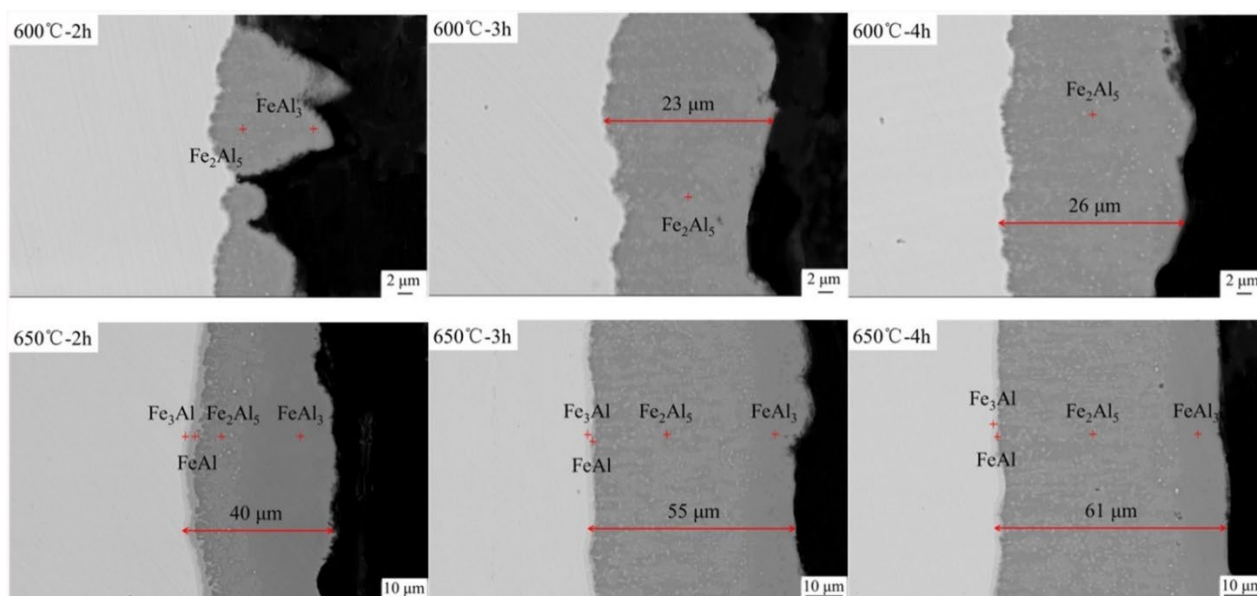
Fonte: adaptado de ZANDRAHIMI *et al.* (2012).

A taxa de oxidação inicial é notavelmente alta para a amostra não revestida. A curva de oxidação dos revestimentos apresenta duas etapas, sendo o primeiro estágio um rápido aumento na oxidação devido à nucleação e formação de uma camada de óxido. Desta forma, como o aumento da camada de óxido há um decréscimo da taxa de oxidação neste segundo estágio, resultando em uma forma parabólica da curva de oxidação. Como visto no gráfico, a amostra aluminizada com Al puro apresentou excelente resistência à oxidação em alta temperatura. Segundo o autor, após 100 h de oxidação isotérmica, uma incrustação de óxido preto se despreendeu da superfície da amostra não revestida. Por outro lado, as amostras aluminizadas apresentaram boa resistência contra fragmentação e trincas após 100 h de tratamento. Evidentemente, a resistência a oxidação do revestimento aluminizado foi maior que aquela do revestimento titanizado, apresentando uma taxa de crescimento parabólico de $8,33 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Outro estudo, realizado por Liu *et al.* (2019), utilizou a tecnologia de cementação em caixa para depositar revestimento à base de Cobalto, para revestir a superfície do aço inox AISI 430. A pesquisa apresentou que o revestimento aumentou extremamente a resistência à oxidação e a condutividade elétrica do aço estudado. Os resultados mostraram que a formação do revestimento de espinélio CoFe_2O_4 aumentou a resistência à oxidação ao inibir a difusão do Cr para fora da matriz e inibiu, também, a difusão dos ânions de oxigênio para dentro do material.

Na pesquisa de Dong *et al.* (2019), foi utilizado o processo de cementação em caixa para revestir o aço inoxidável 316L, por aluminização. O processo a 600 °C por 2h mostrou que o revestimento era descontínuo e havia locais sem revestimento. Os resultados de EDS revelaram que este revestimento consistia nas fases de Fe_2Al_5 e FeAl_3 . Entretanto, à medida que o tempo foi aumentando para 3 e 4h, o revestimento tornou-se contínuo, com uma única fase de Fe_2Al_5 com espessura de 23 e 26 μm , respectivamente. Na temperatura de 650 °C por 2h, a espessura do revestimento era de 40 μm , composto de quatro camadas, sendo elas Fe_2Al_5 , FeAl , Fe_3Al e FeAl_3 . Conforme o tempo aumentou para 4h, a espessura atingiu cerca de 61 μm e a superfície se tornou plana. As micrografias deste estudo podem ser observadas na Figura 8.

Figura 8 – micrografia por MEV da seção transversal do revestimento aluminizado em diferentes temperaturas e tempos de aluminização no aço AISI 316.



Fonte: (DONG *et al.*, 2019).

Outro estudo, conduzido por Lin *et al.* (2019), um revestimento por titanização foi preparado em aço inoxidável AISI 316 (316 SS) usando a técnica de HAPC a 900 °C por 6h. Os resultados mostraram que o revestimento era compacto e uniforme, atingindo espessura de 5 μm e a concentração de titânio exibiu um gradiente ao longo do revestimento. A titanização aumentou a dureza da superfície do 316 SS. Também, o revestimento de titanização exibiu melhores propriedades anticorrosão do que o 316 SS sem revestimento. O tratamento de titanização

também forneceu proteção considerável ao 316 SS em testes de desgaste por atrito. Desta forma, as excelentes propriedades anticorrosão e de resistência ao desgaste do revestimento de titanização foram devido à sua alta estabilidade química, dureza e aderência.

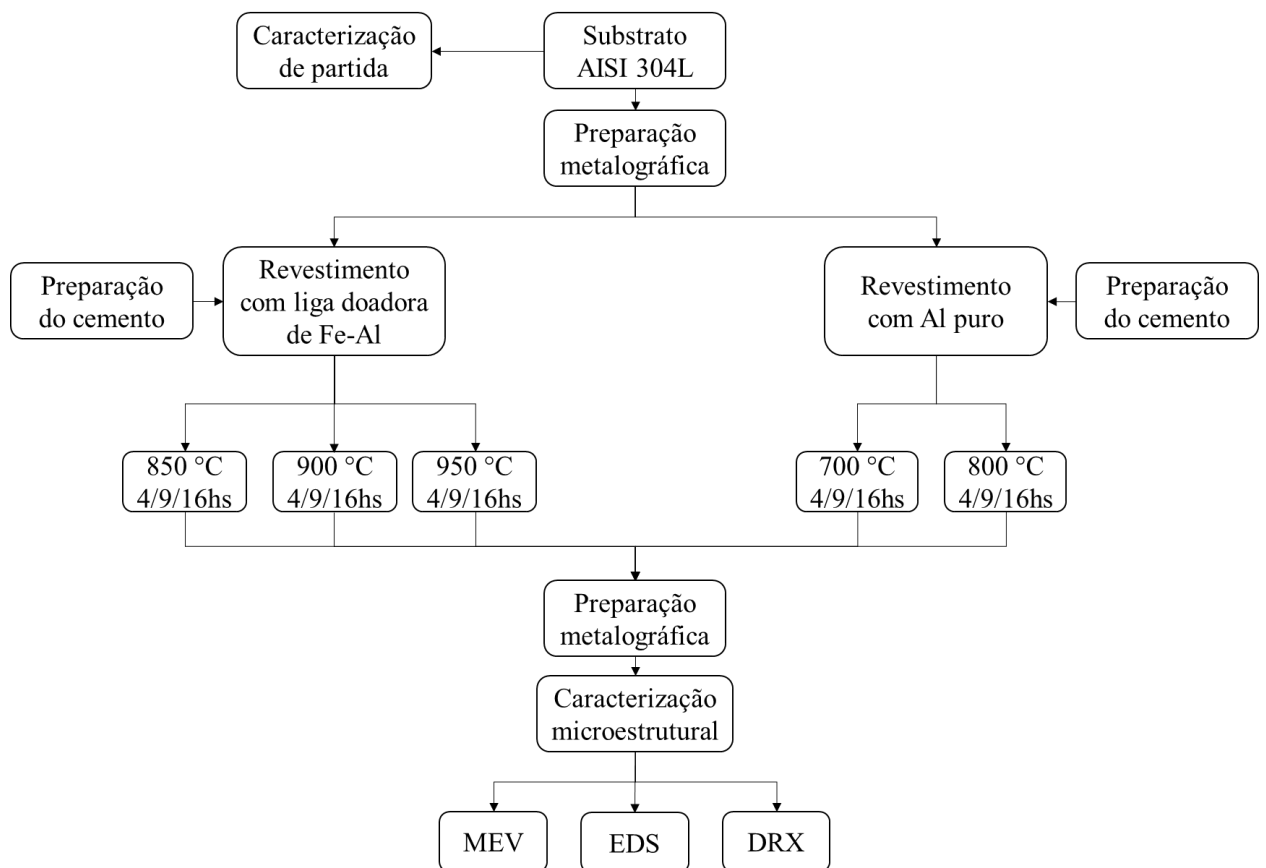
O estudo de Shen *et al.* (2016), utilizou o HAPC em aço de médio carbono em um cimento contendo pós de Zn e Al com NH_4Cl como ativador. Uma camada de FeZn foi formada primeiro durante o processo. As fases FeAl foram formadas localmente na superfície da camada FeZn. Com a reação contínua, uma camada completa de FeAl foi formada e cresceu às custas da camada de FeZn. O FeZn era compacto, mas a camada de FeAl era porosa. A camada de FeAl teve melhor resistência à oxidação em alta temperatura, enquanto a camada de FeZn teve melhor resistência à corrosão em solução de cloreto. Como resultado, o revestimento formado a 420 e 460 °C por 2 h compreendia exclusivamente uma camada intermetálica de FeZn e apresentou uma espessura de 35 e 100 μm , respectivamente. Já a espessura da camada de FeAl foi de 16 μm e 20 μm formada a 420 °C e 460 °C, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas

Na Figura 9 são apresentadas as atividades experimentais executadas, em formato de fluxograma, com intuito de facilitar o leitor no melhor entendimento das etapas do projeto.

Figura 9 – Fluxograma das atividades experimentais executadas.



Fonte: Próprio autor.

Essas temperaturas foram utilizadas para garantir o estudo de cinética de crescimento dos revestimentos em faixas próximas às encontradas na literatura para a aluminização de aços. As temperaturas, também, foram selecionadas com base na literatura (DONG *et al.*, 2019; ZANDRAHIMI *et al.*, 2012).

3.2 Material

Neste trabalho foram utilizadas amostras do aço AISI 304L para serem revestidas via cementação em caixa. A Figura 10 mostra o dispositivo *cleaning tip* fabricado deste aço e usado neste projeto. Para a realização dos experimentos de aluminização, cupons na forma de paralelepípedos com dimensão aproximada de 10x10x2 mm foram cortados a partir desta peça utilizando uma cortadeira de precisão ISOMET 5000.

Figura 10 – *Cleaning Tip* do estudo.



Fonte: Próprio autor.

A microestrutura da liga, como recebida, foi caracterizada seguindo a norma ASTM 262 utilizando ataque eletrolítico com uma solução de ácido oxálico a 10% em volume e densidade de corrente de 1,0 A.cm⁻². Em seguida foi realizada a análise por MO e MEV.

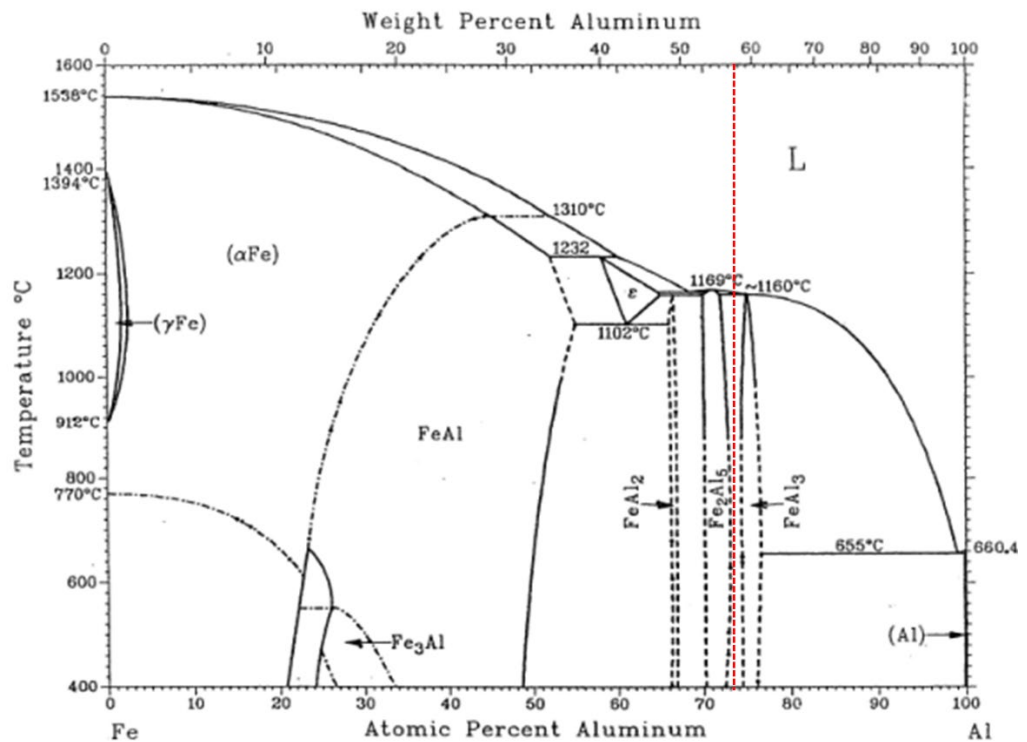
3.3 Preparação metalográfica dos cupons

Antes do processo de aluminização, os cupons passaram por um processo de preparação metalográfica padronizado. Utilizou-se para o lixamento lixas de SiC com sequência de #P80; #P120; #P400; #P500; #P600. As arestas dos cupons foram arredondadas para reduzir o efeito de borda. Após esta etapa, os cupons foram lavados com água corrente para a remoção de artefatos da preparação metalográfica e secas com jatos de ar.

3.4 Processo de revestimento via HAPC

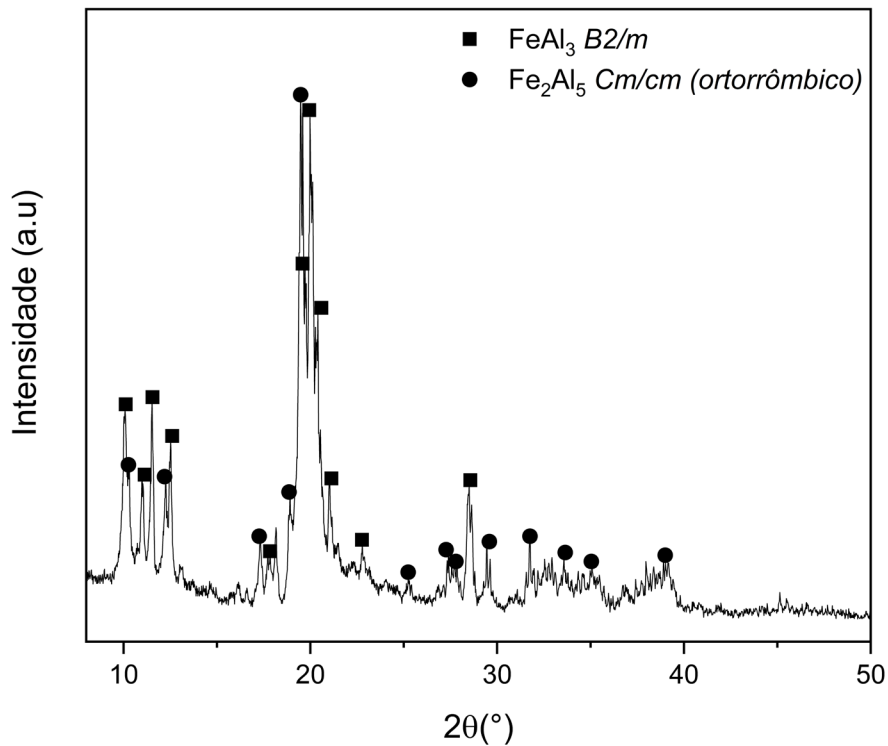
O cimento constituiu-se de uma mistura de pós de NH_4Cl , alumina, liga doadora de Fe-Al e alumínio puro. A composição da liga doadora é de 57%p Al e 43%p Fe (72% at. Al – 28% at. Fe), que se encontra na região bifásica $\text{FeAl}_3/\text{Fe}_2\text{Al}_5$ como mostra o diagrama de fases do sistema Fe-Al (Figura 11). Também, foi realizada análise por difração de raios X (DRX) para confirmar as fases presentes na liga doadora (Figura 12).

Figura 11 – Diagrama de fases do sistema Fe-Al com indicação da composição da liga utilizada neste estudo



Fonte: Adaptado de (MURRAY, 1992)

Figura 12 – Difratograma da liga doadora utilizada neste trabalho



Fonte: Próprio autor.

Para as amostras revestidas com a liga doadora de Fe-Al, foram realizados ensaios com um cimento composto de 67,33%p de liga Fe-Al, 29,70 %p de Al_2O_3 , 1,98%p de Al puro e 0,99 %p NH_4Cl . Esta mistura foi designada como cimento de baixa atividade. Também, foram realizados ensaios com cimento composto de 19,31 %p. Al, 79,70 %p. de Al_2O_3 e 0,99 %p de NH_4Cl . Neste caso, a mistura foi designada como cimento de alta atividade. Os parâmetros dos experimentos são informados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros dos ensaios das amostras revestidas via HAPC em baixa e alta atividade.

Substrato	Atividade	Composição do Cimento	Temperatura	Tempo
304L	baixa	67,33 %p [Fe-Al] 29,70 %p Al_2O_3 1,98 %p Al puro 0,99 %p NH_4Cl	850 °C	4h; 9h; 16h
			900 °C	4h; 9h; 16h
			950 °C	4h; 9h; 16h
	alta	19,31 %p Al puro 79,70 %p Al_2O_3 0,99 %p NH_4Cl	700 °C	4h; 9h; 16h
			800 °C	4h; 9h; 16h

Fonte: Próprio autor.

Os constituintes do cimento foram misturados mecanicamente para obter uma mistura de pós homogênea. Então, em um reator de aço inox 304 (Figura 13) de 60x30mm, foram colocados o cimento e a amostra a ser revestida. Para tentar manter uma boa reprodutibilidade, um cuidado particular foi tomado para manter os cupons sempre posicionados no meio da altura do reator. O cimento foi colocado de tal maneira a preencher completamente o espaço inteiro do reator e assim evitar presença de ar residual que pode causar a oxidação do cimento e do substrato. O reator foi selado com uma tampa de aço inox antes de partir para o forno para o tratamento de cementação. Os reatores foram enfiados em várias condições de temperatura, e mantidos em diferentes durações para determinar a cinética de crescimento dos revestimentos. Os reatores foram colocados no forno e aguardou 15 minutos para uniformizar a temperatura e começou a contabilizar o tempo de ensaio. Após completar o tempo, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas até a temperatura ambiente.

Figura 13 – Reator do processo HAPC utilizado neste estudo.



Fonte: Próprio autor.

3.5 Caracterização Microestrutural

Após o processo de cementação, as superfícies das amostras foram levemente limpas por escova para tirar o cimento residual. Posteriormente, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), na face de maior área, com o equipamento Panalytical Empyrean, utilizando uma radiação de $\text{Mo K}\alpha = 0.71 \text{ \AA}$, uma faixa angular de varredura entre $2\theta = 10^\circ$ e 60° , um passo angular de $0,02^\circ$ e um tempo de contagem de 150 segundos.

Para a preparação metalográfica, as amostras foram embutidas a quente em baquelite, lixadas até 2000 mesh e polidas com uma suspensão de alumina submicrométrica de 0,5 μm . As preparações metalográficas, bem como as análises, foram realizadas nas seções transversais das amostras.

O revestimento foi analisado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando o modo de imagem de elétrons retroespalhados utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV em um equipamento Hitachi Tabletop Microscope TM 3000 SEM. A composição das fases presentes e os perfis de concentração nas seções transversais foram determinados por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).

3.6 Dureza

Para a determinação da dureza do substrato e de cada camada do revestimento, foi utilizado um durômetro modelo DuraScan 50 DS-50 (EMCOTEST), com microindentador empregando a escala HV 0.2 (1,96133 N). As distâncias da borda da amostra e entre cada indentação foram empregadas de acordo com a recomendação da Norma Vickers EN ISO 6507m, para evitar o efeito da deformação plástica da medida anterior.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização microestrutural do AISI 304L como recebido

A composição química do material como recebido foi determinada pela técnica de EDS em microscopia eletrônica de varredura. A Tabela 2, apresenta a composição química do material trabalhado e a Figura 14 apresenta as micrografias realizadas no MO e MEV da amostra como recebida. A composição química dos elementos principais se encontra dentro das especificações da norma ASTM.

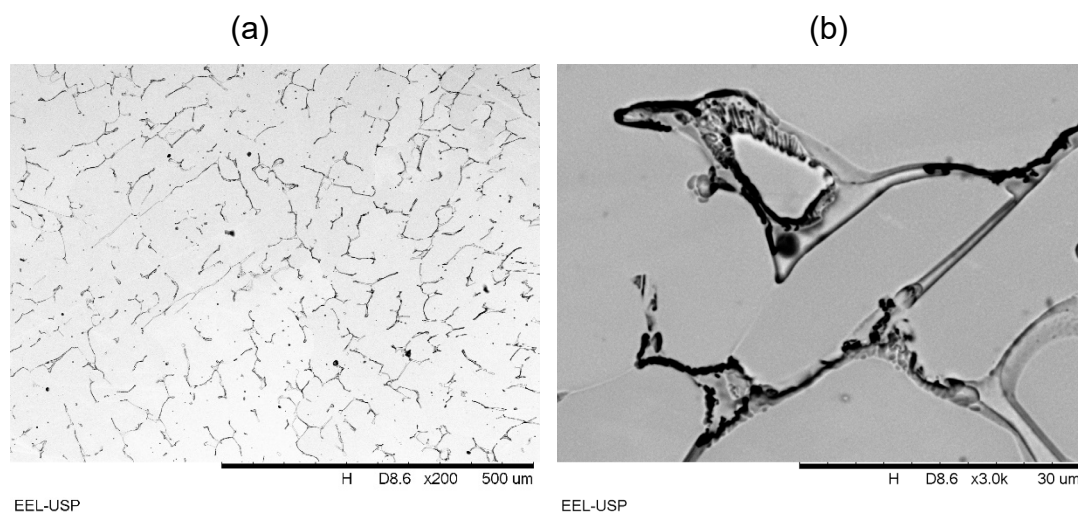
Tabela 2 – Composição química dos elementos principais do aço 304L como recebido.

Material	Técnica	Fe	Cr	Ni	Si	Mn
AISI 304L estudado	EDS	bal.	19,6 %at.	8,8 %at.	2,9 %at.	0,9 %at.
		bal.	18,7 %m.	9,4 %m.	1,5 %m.	0,9 %m.
AISI 304L literatura (ASTM, 2020)	*	bal.	17 – 21 %at.	8 – 12 %at.	máx. 2 %at.	máx. 1,5 %at.
		bal.	16 – 20 %m.	9 – 13 %m.	máx. 0,6 %m.	máx. 1,5 %m.

* desconhecida

Fonte: Próprio autor.

Figura 14 – Micrografia do aço AISI 304L como recebido com aumento de (a) 200x e (b) 3000x.



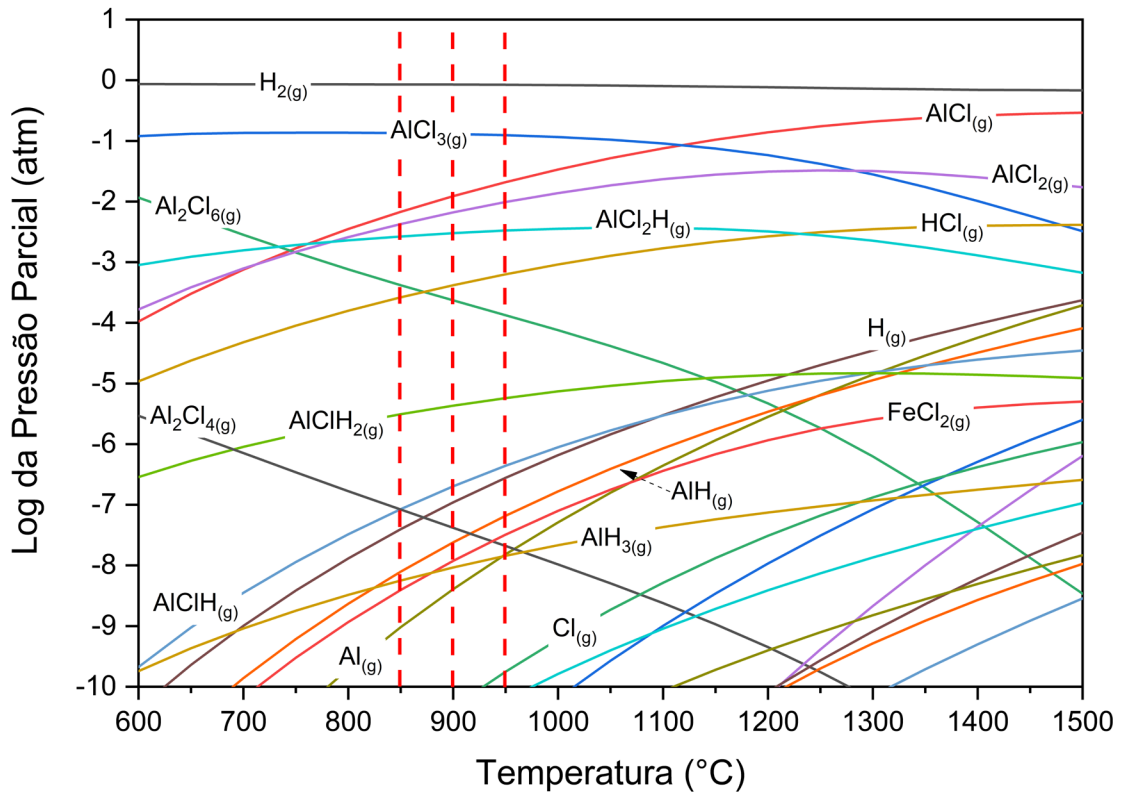
Fonte: Próprio autor.

As microestruturas dos aços inoxidáveis austeníticos, de amostras bruta de fusão, geralmente são formadas por uma matriz austenítica, com a distribuição aleatória da ferrita. Nestas micrografias a ferrita foi atacada e está representada pela região preta. A fração volumétrica de ferrita na amostra foi analisada utilizando ImageJ e a média obtida foi de $8,70\% \pm 0,05$. No estudo de Shankar *et al.* (2012) o valor da fração volumétrica da ferrita vermicular foi entre 6 e 12 %.

4.2 Análise termodinâmica do processo de aluminização do aço AISI 304L via HAPC em baixa e alta atividade

Para a realização das análises termodinâmica da composição do gás no processo de aluminização, não foi considerada a presença da alumina (Al_2O_3) no pack, pois este composto é termodinamicamente estável e não reage com os outros componentes do pack. Para análise do processo de aluminização foram consideradas somente as espécies com atividades superiores à 10^{-10} atm, pois as espécies com pressões parciais abaixo desse valor, presentes no gás com, não possuem, geralmente, influência no resultado. A composição da fase gasosa calculada para a cementação via HAPC em baixa atividade, considerando o equilíbrio termodinâmico entre a liga doadora Fe-Al (72% at. Al – 28% at. Fe) e o ativador NH_4Cl , se encontra na Figura 15.

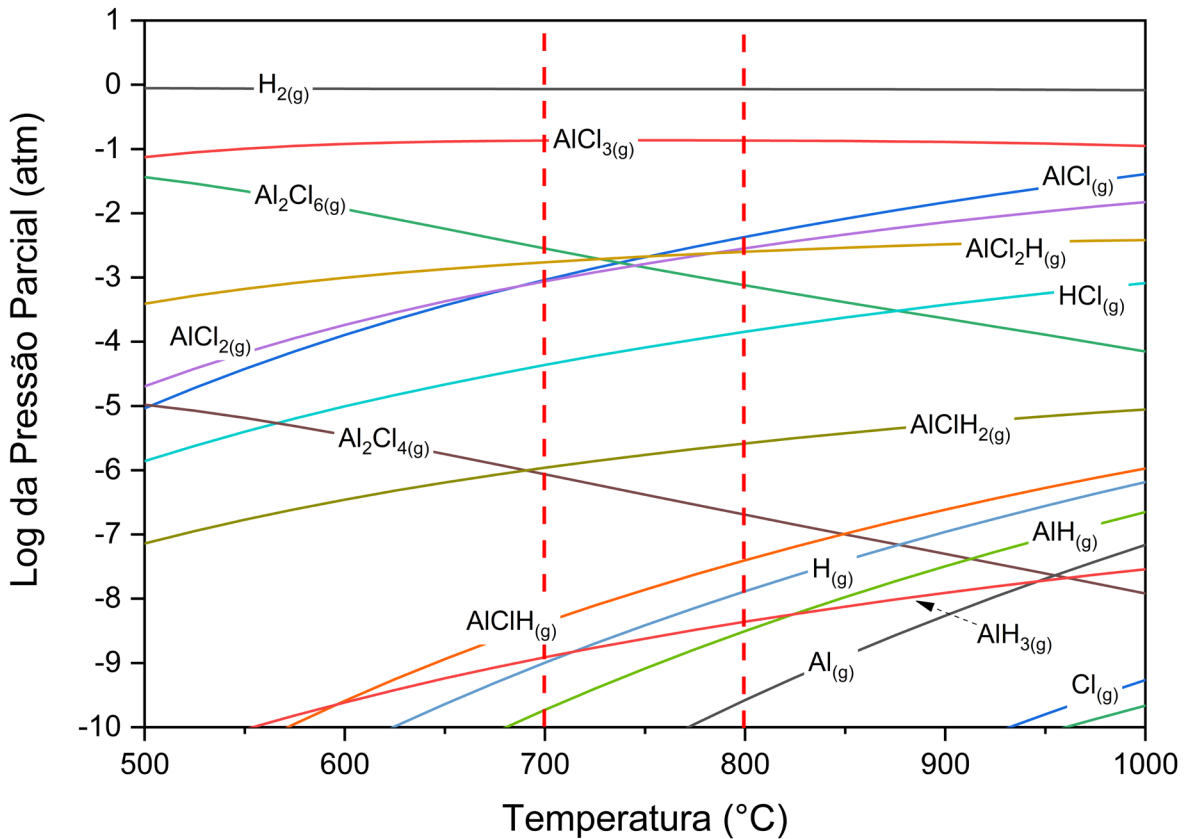
Figura 15 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre a liga dodadora (Fe-Al) e NH_4Cl



Fonte: Próprio autor.

A pressão parcial do alumínio gasoso elementar é muito baixa ($7,18\text{E}-8$ atm) na faixa de temperatura de 850 a 950 °C, o que aponta que o transporte do alumínio até a superfície do substrato ocorre através do transporte desse elemento pelos haletos (Al_xCl_x). As pressões parciais dos cloretos de alumínio AlCl_3 , AlCl , AlCl_2 e Al_2Cl_6 são muito maiores do que do cloreto de ferro FeCl_2 , indicando que a codeposição de Fe no substrato não é possível nessas condições. A condição de codeposição de elementos exige, geralmente, pressões parciais próximas dos gases dos elementos a serem depositados por cementação em caixa, como relatado na literatura por vários autores (BIANCO; RAPP, 1993; CHAIA *et al.*, 2020).

Também, foram realizadas análises termodinâmicas para a cementação via HAPC em alta atividade, pode ser observada na Figura 16.

Figura 16 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre o Al puro e NH₄Cl

Fonte: Próprio autor.

Da mesma forma, não foi considerada a presença da alumina (Al₂O₃) no pack. Também, para análise do processo de aluminização foram consideradas somente as espécies com atividades superiores à 10⁻¹⁰ atm. A composição da fase gasosa calculada para a cementação via HAPC em baixa atividade, considerando o equilíbrio termodinâmico entre o Al puro e o ativador NH₄Cl. O composto FeCl₂ não foi formado, já que no cimento não havia Fe na composição.

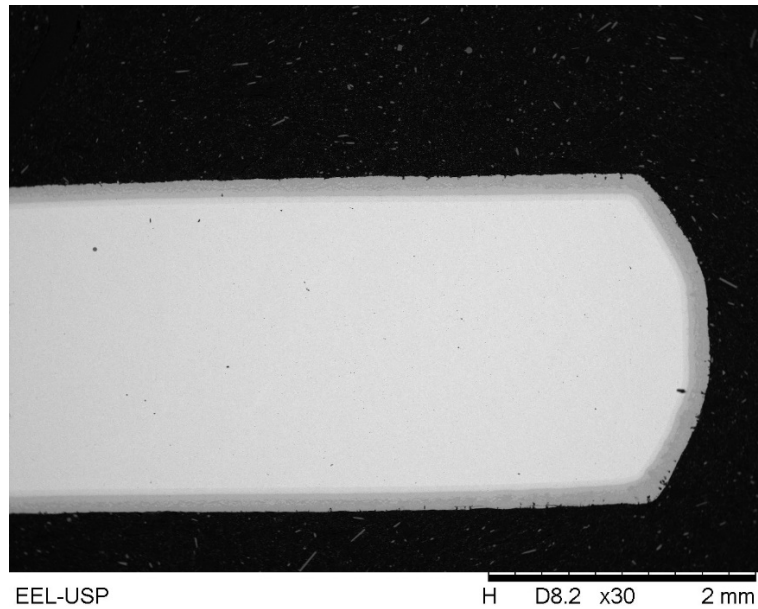
4.3 Aluminização do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade

4.3.1. Revestimento do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade

Nesta seção, serão apresentados os resultados do aço AISI304L aluminizado com o cimento contendo 0,99 %m NH₄Cl; 29,70 %m Al₂O₃, 67,33 %m da liga Fe-Al (mistura de FeAl₃ e Fe₂Al₅) e 1,98 %p Al puro. Entretanto, em todos os experimentos houve um depósito uniforme do revestimento cobrindo toda

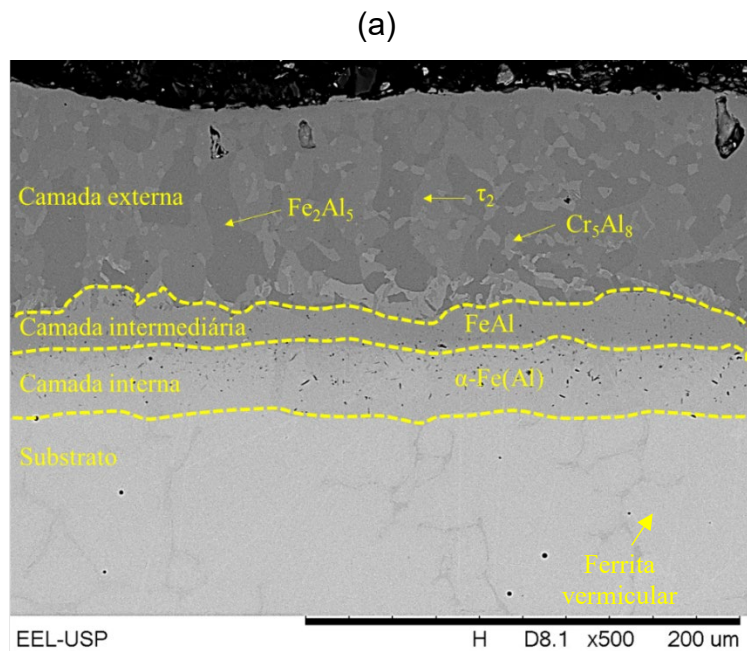
superfície do substrato com uma superfície quase uniforme (Figura 17). Também, As análises da seção transversal dos revestimentos produzidos a 850, 900 e 950 °C por 16h são apresentados na Figura 18

Figura 17 – Micrografia da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 900 °C por 9h



Fonte: Próprio autor.

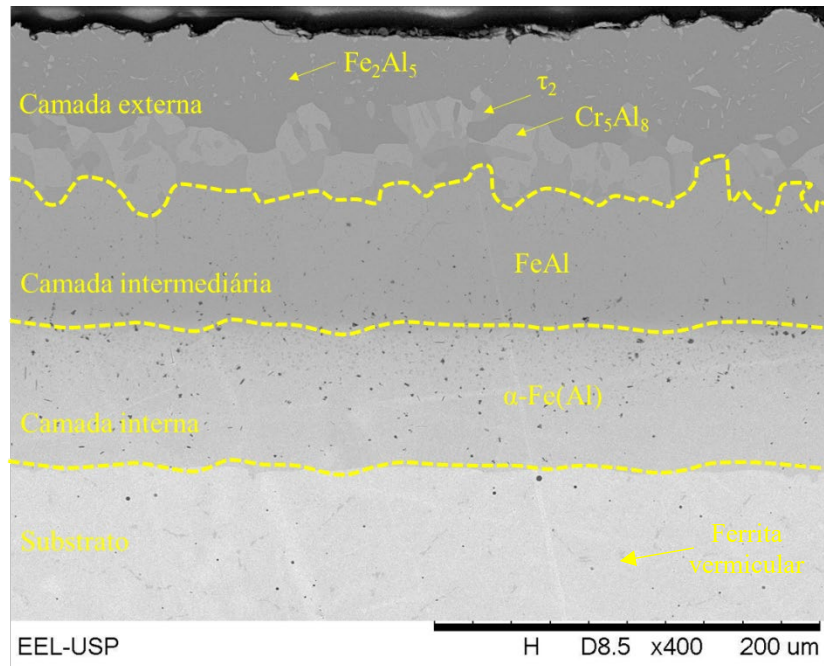
Figura 18 – MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C (a), 900 °C (b) e 950 °C (c) por 16h.



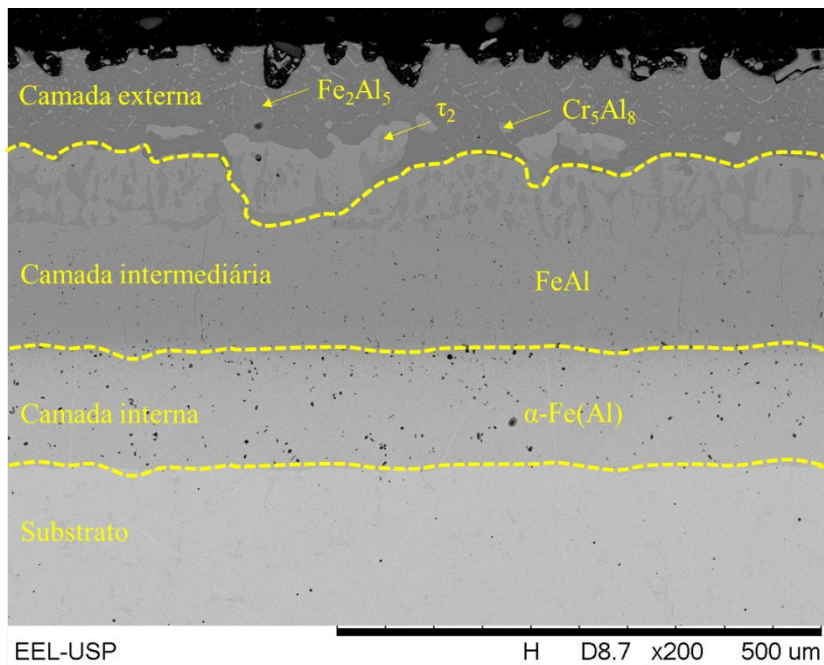
continua

conclusão

(b)



(c)



Fonte: Próprio autor.

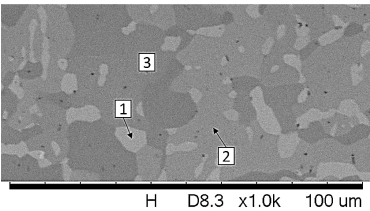
Em todos os experimentos, os revestimentos das amostras apresentaram um revestimento de multicamada contendo uma camada externa, uma camada intermediária e uma camada interna. Ao analisar as micrografias, pode-se observar

que, ao aumentar a temperatura do processo os revestimentos apresentaram maiores valores de espessura total. Foi observado, também, que as camadas apresentaram porosidade. Essa porosidade pode ser devido a difusão dos elementos no estado sólido. Essa difusão pode gerar vacâncias quando há o transporte dos elementos do substrato em direção à fase gasosa. Esse efeito é conhecido como efeito de Kirkendall, o mesmo encontrado nos estudos de Zandrahimi *et al.* (2012). As micrografias dos outros experimentos com a variação do tempo podem ser observadas no ANEXO A.

4.3.2. Caracterização dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade

Para a determinação das fases, foram realizados ensaios de EDS e DRX, e confrontado com a literatura. Ao analisar a Figura 18, pode-se observar que na camada externa estão presentes duas fases que podem ser identificadas através do EDS e nas isotermas dos diagramas de fases ternários de Fe-Cr-Al e Fe-Cr-Ni. Os valores de EDS estão apresentados na Tabela 3.

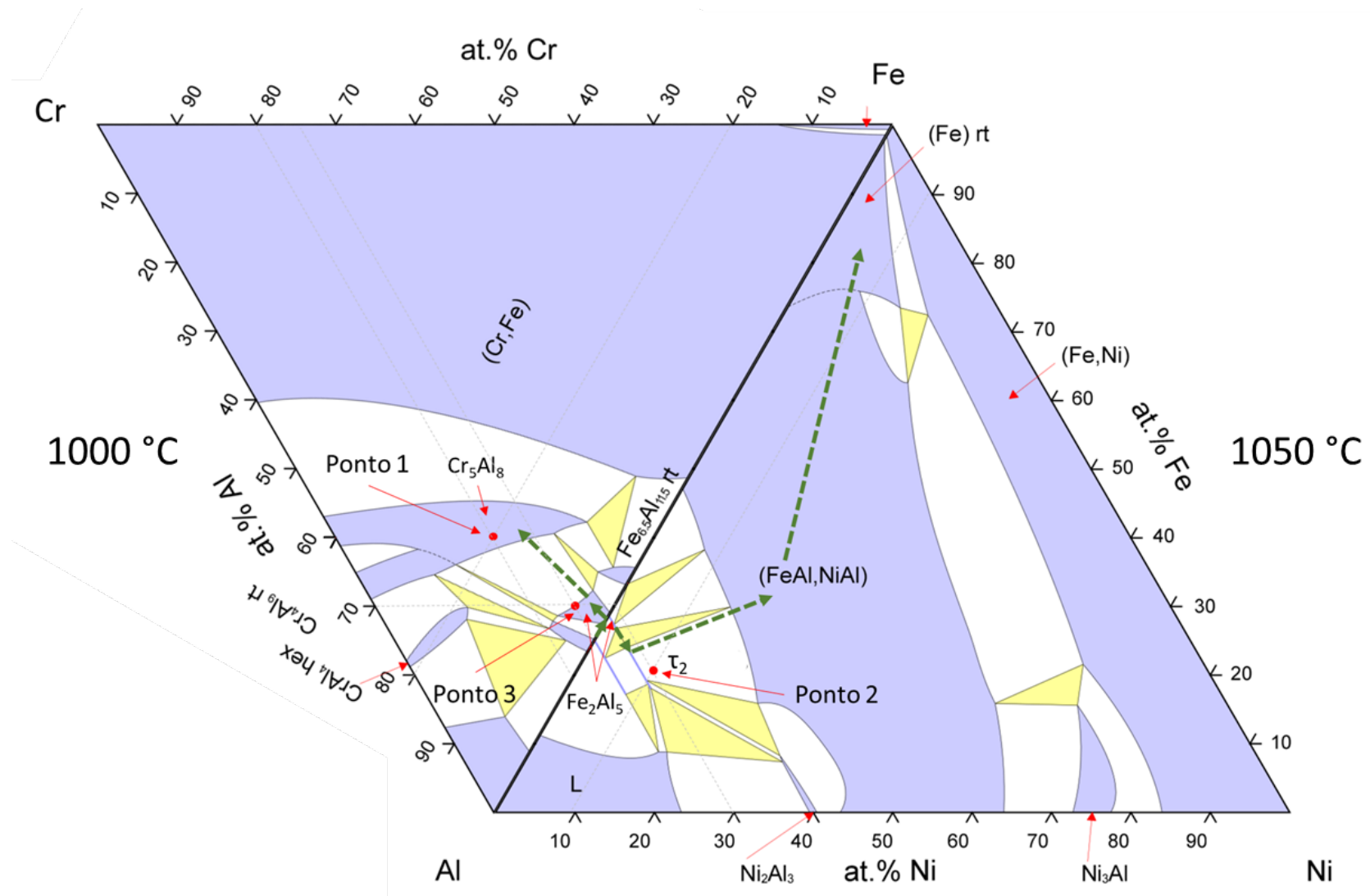
Tabela 3 – EDS das fases presentes na camada externa do aço AISI 304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C por 16h.

	Pontos	Al (% at.)	Fe (% at.)	Cr (% at.)	Ni (% at.)
	Cr ₅ Al ₈ (Ponto 1)	57,82 ± 0,21	20,71 ± 0,06	19,60 ± 0,20	0,66 ± 0,73
	T ₂ (Ponto 2)	68,79 ± 0,16	22,17 ± 0,18	4,21 ± 0,02	4,84 ± 0,02
	Fe ₂ Al ₅ (Ponto 3)	70,78 ± 0,30	26,01 ± 0,13	2,12 ± 0,11	1,0,9 ± 0,13

Fonte: Próprio autor.

As isotermas dos diagramas Fe-Cr-Al e Fe-Ni-Al foram utilizadas para determinação das fases presentes. Também, nessas isotermas foi plotado o caminho de difusão dos elementos, para a formação das fases. Essas isotermas podem ser visualizadas na Figura 19 que foram extraídas da literatura em 1000 e 1050 °C e não de cálculo termodinâmico.

Figura 19 – Localização dos pontos e caminho de difusão típico para aluminização do aço AISI 304L a partir dos resultados dos experimentos realizados em baixa atividade. 44



Fonte: Adaptado de (PALM, 1997) e (ZHANG e DU, 2007).

Ao analisar a Figura 19, percebe-se que o ponto 1 se encontra dentro do campo representado pela fase Cr_5Al_8 . Já o ponto 2 encontra-se na fase τ_2 e o ponto 3 se refere a fase Fe_2Al_5 . Há uma pequena variação na composição do ponto 2 devido a precisão de EDS, pois a composição não se encontra dentro do campo de τ_2 . A camada intermediária, apresentou no EDS, em toda sua extensão, $50,71 \pm 0,81$ %at Al. Assim, ao traçar essa composição na isoterma da Figura 19, confirmase que representa a fase (FeAl).

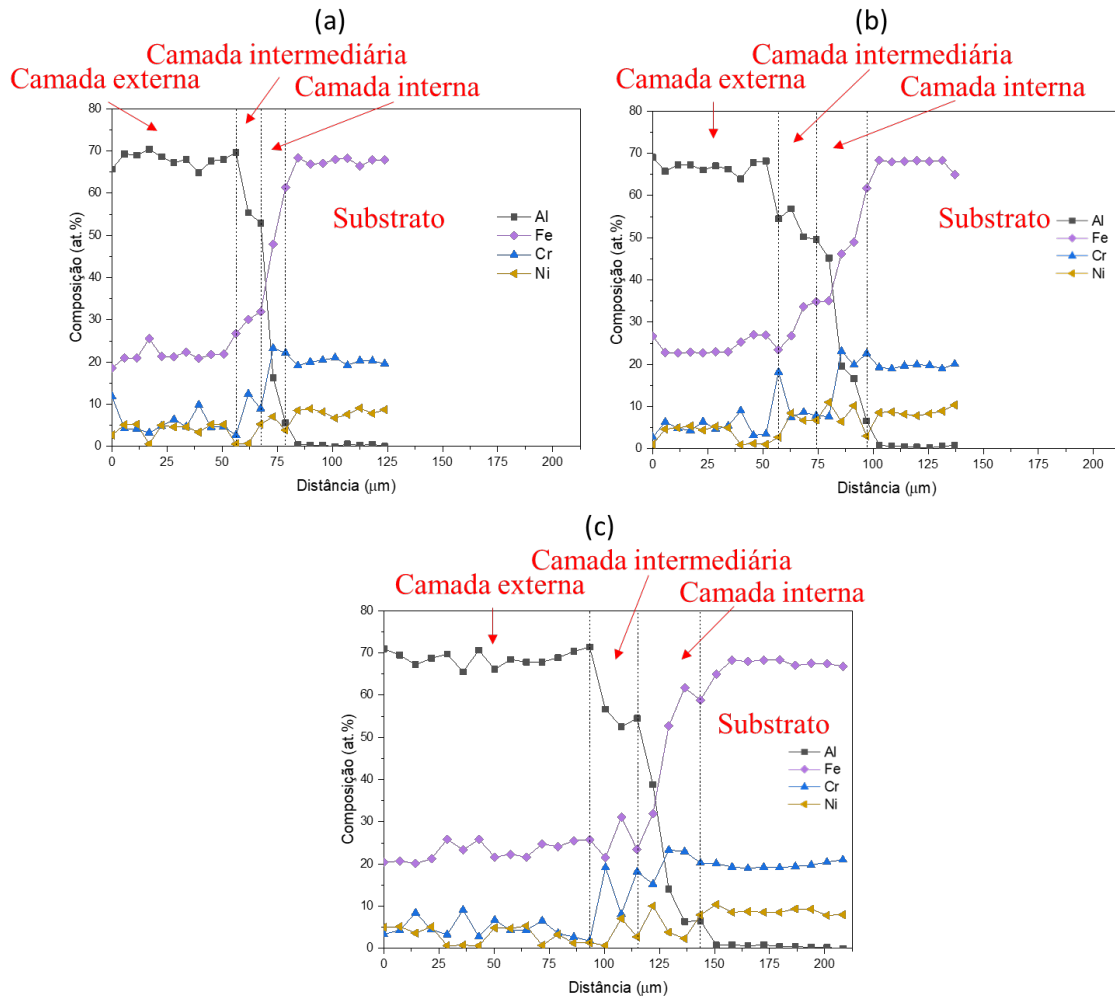
Ao traçar as linhas de composição, do ponto 2, percebe-se que a porcentagem atômica de Ni está em torno de 9 %at., porém, o EDS apresenta $4,84$ %at. $\pm 0,02$. Já para o Cr o EDS apresenta $4,21$ %at. $\pm 0,02$. Isso se dá, pois o Ni e Cr podem formar solução sólida, porque o Cr possui um limite de solubilidade em torno de 38 %at. a 850 °C no Ni. Assim, a soma da porcentagem atômica de Cr ($4,21$ % $\pm 0,02$) e Ni ($4,84$ % $\pm 0,02$), resulta em aproximadamente 9 %at.

Continuando a análise, a fase τ_2 se encontra em equilíbrio com Fe_2Al_5 e (FeAl). Entretanto, a fase Cr_5Al_8 não está em equilíbrio com (FeAl). Sendo assim, os precipitados da fase Cr_5Al_8 não podem tangenciar a fase (FeAl) que representa a camada intermediária. Com isso, percebe-se que a fase Cr_5Al_8 não está em equilíbrio com a camada intermediária. Entretanto, ela está em equilíbrio com a fase τ_2 .

Desta forma, foi plotado o caminho de difusão dos elementos para a formação das fases utilizando as isotermas dos diagramas de Fe-Cr-Al e Fe-Ni-Al, o que é mostrado na Figura 19 representado pelas setas verdes. Assim, a primeira fase sólida a ser formada no revestimento foi de Fe_2Al_5 , e depois ficará oscilando entre as duas fases Cr_5Al_8 (ponto 1) e τ_2 (ponto 2) que estão em equilíbrio com Fe_2Al_5 . Após a formação da primeira camada com esses precipitados, o caminho de difusão segue para FeAl e, subsequente, para a camada interna de $\alpha\text{-Fe(Al)}$. Em seguida, o caminho de difusão seguirá para o substrato.

Os perfis de concentração das seções transversais desses revestimentos produzidos no aço 304L são apresentados na Figura 20. Eles consistem, principalmente, das fases discutidas no gráfico do caminho da difusão.

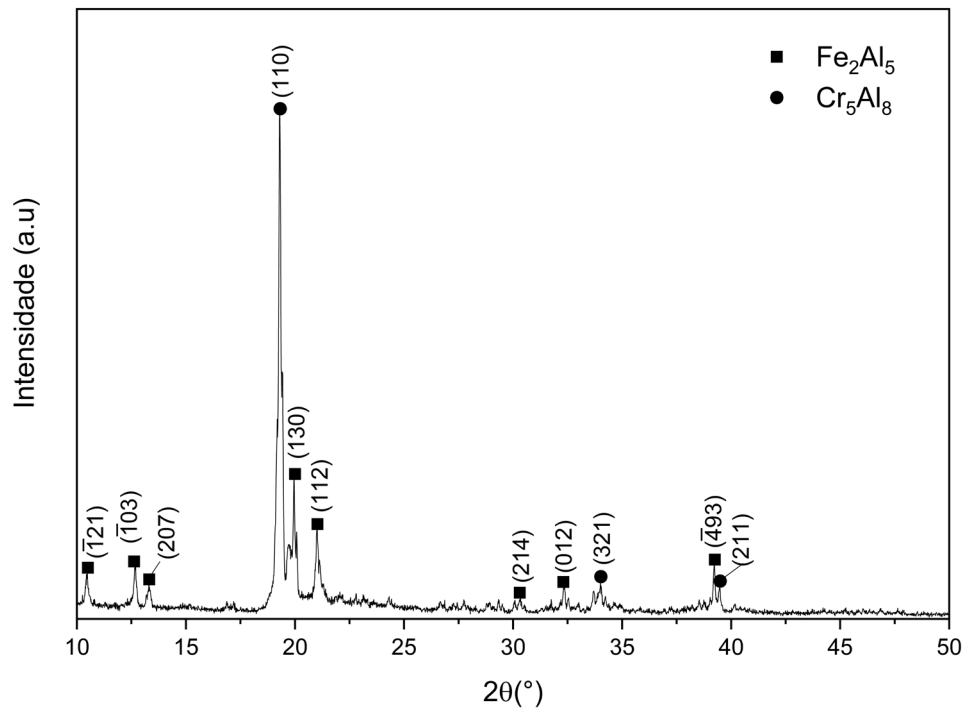
Figura 20 - Perfis de concentração por EDS das seções transversais do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C por (a) 4h, (b) 9h e (c) 16h.



Fonte: Próprio autor.

As amostras revestidas foram caracterizadas por difração de raios X. Para todas as temperaturas e nos três tempos de processamento os pontos apresentados foram similares, já que as camadas externas de todas as amostras apresentaram as mesmas fases. A Figura 21 apresenta o difratograma obtido pelas análises dos revestimentos.

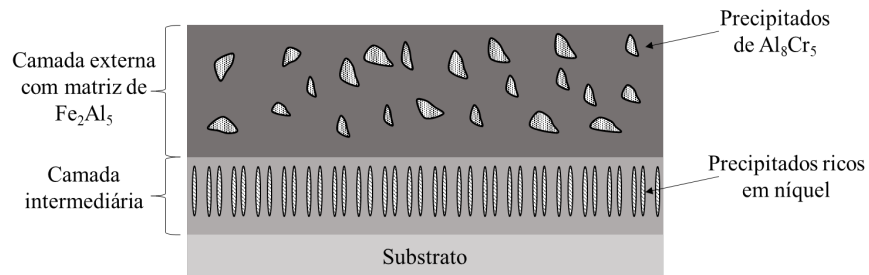
Figura 21 – Difratoograma do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C por 16h.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados deste trabalho foram similares ao reportado por Majundar *et al.* (2017), que avaliaram a aluminização via HAPC na temperatura de 900 °C durante 6h no substrato de aço AISI316. Também, outro estudo de aluminização por HAPC em aços inoxidáveis austeníticos foi utilizado por Bangaru e Krutenat (1984) na temperatura de 850 °C durante 25 horas. Neste estudo, os autores apresentam a formação e a morfologia dos revestimentos. Entretanto, os revestimentos depositados nos aços AISI310 e AISI316, nessas condições, apresentaram duas camadas conforme a Figura 22.

Figura 22 - Esquema do revestimento via HAPC em aço inoxidável austenítico 316 a 850 °C durante 25h.

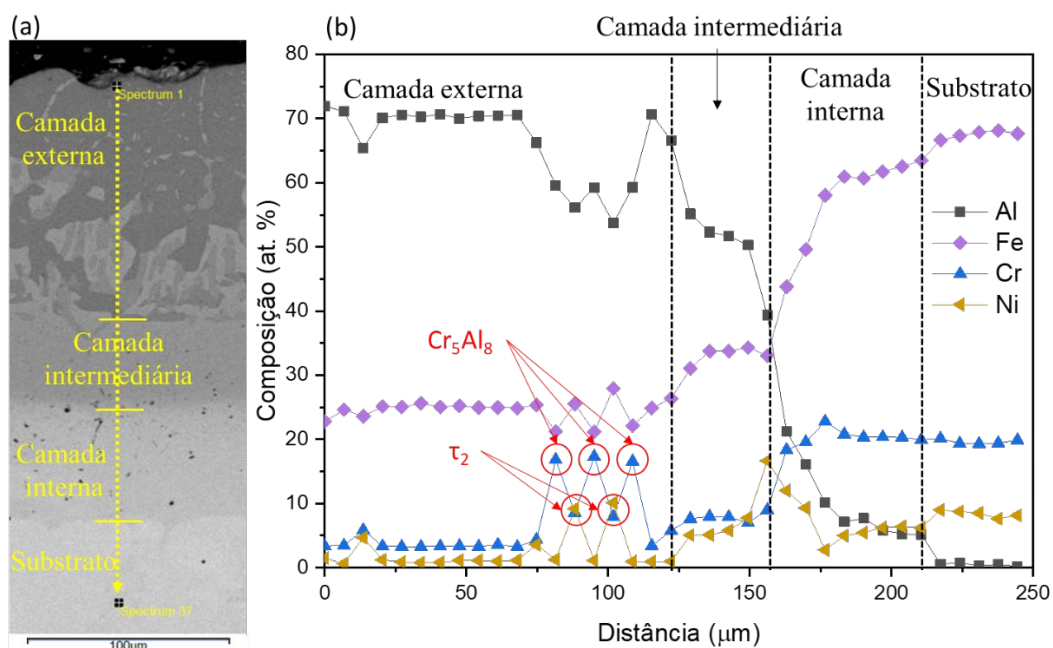


Fonte: Adaptado de (BANGARU; KRUTENAT, 1984).

Já nos estudos de Majumdar *et al.* (2017), a morfologia do revestimento foi de múltiplas camadas de aluminetos de ferro para temperaturas acima de 700 °C. Houve formação de uma camada externa composta pela fase Fe₂Al₅ com precipitados de Al₈Cr₅. Essa precipitação ocorre devido à baixa solubilidade do Cr no Fe₂Al₅ (PAVLYUCHKOV *et al.*, 2014). Também, formou-se uma camada intermediária da fase FeAl e uma camada interna que se refere ao substrato de Fe com Al em solução sólida.

As camadas mais internas podem ser confirmadas no detalhamento da seção transversal dessa região juntamente com o perfil de concentração por EDS dos elementos principais. Esse detalhamento será da seção da amostra que passou pelo processamento via HAPC em baixa atividade a 900 °C durante 9h, cuja morfologia é a mesma das amostras apresentadas nas temperaturas de 850 e 950 °C (Figura 23).

Figura 23 – Medidas pontuais a partir da superfície (a) e o perfil de concentração dos elementos no revestimento e no aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 900 °C por 9h (b).



Fonte: Próprio autor.

Ao longo da linha vertical amarela (Figura 23 - a), foram identificados três patamares de composição de alumínio no perfil realizado por EDS. Cada patamar no EDS faz referência a uma camada do revestimento, até atingir o substrato. O primeiro patamar é referente à camada externa, composta por uma matriz de Fe_2Al_5 e os picos observados indicam que o EDS apresentou o precipitado de Cr_5Al_8 e τ_2 .

De acordo com os estudos de Palm (1997) e Pavlyuchkov *et al.* (2014) a fase Fe_2Al_5 pode dissolver cerca de 4,1 – 6,2 %at. Cr e a concentração de Fe na fase Cr_5Al_8 é de aproximadamente 19,31 – 31,0 %at. Fe. Neste estudo o patamar subsequente representa a camada intermediária de uma única fase, que é contínua e sem precipitados. Nos seus estudos de aluminização via HAPC no aço AISI316, Majumdar *et al.* (2017) identificaram essa camada como FeAl por meio do EDS. Pode-se verificar na Figura 23 que a composição de alumínio na segunda camada é consistente com a fase FeAl, sendo que a média da concentração foi de $50,71 \pm 0,81$ %at Al.

A camada interna, apresenta uma redução significativa da porcentagem atômica de alumínio, sugerindo que esta camada representa o substrato de ferro com alumínio em solução sólida α -Fe(Al). Desta forma, a morfologia e a

microestrutura geral do revestimento se assemelha com as microestruturas do estudo de Majumdar *et al.* (2017) em um aço AISI316 com parâmetros similares, sugerindo que o revestimento é composto por três camadas com a sequência de fases Fe_2Al_5 ; FeAl ; $\alpha\text{-Fe(Al)}$ e substrato, respectivamente.

4.3.3. Estudo da cinética de crescimento dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade

Com os dados da Tabela 4 é possível determinar a cinética de crescimento dos revestimentos e determinar os coeficientes de interdifusão. Assim, serão apresentados os resultados para os experimentos realizados nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C.

As constantes de crescimento da espessura total da camada são obtidas diretamente das medidas de espessuras nas seções transversais em cada condição. Como as espessuras das camadas são geralmente muito pequenas, sua medição foi realizada com auxílio do MEV. A Tabela 4 apresenta os valores de cada camada do revestimento em função do tempo e temperatura. A camada total representa o tamanho das três camadas.

Tabela 4 – Espessuras das camadas do aço AISI304I aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850, 900 e 950 °C.

Temperatura	Espessura (µm)	4h	9h	16h
850 °C	Camada externa	55,32 ± 1,69	59,93 ± 1,09	92,67 ± 1,67
	Camada intermediária	7,86 ± 0,77	15,86 ± 0,56	20,17 ± 1,01
	Camada interna	14,50 ± 0,56	23,91 ± 0,44	30,27 ± 0,62
	Camada total	78,45 ± 0,96	98,87 ± 0,48	142,3 ± 1,10
900 °C	Camada externa	25,0 ± 0,61	48,46 ± 2,90	54,10 ± 3,35
	Camada intermediária	28,97 ± 0,79	65,43 ± 2,48	87,52 ± 2,73
	Camada interna	28,31 ± 0,32	51,47 ± 0,64	75,20 ± 0,49
	Camada total	84,34 ± 0,61	175,30 ± 0,86	216,70 ± 1,82
950 °C	Camada externa	63,63 ± 1,68	73,94 ± 1,24	87,94 ± 3,27
	Camada intermediária	96,01 ± 1,43	113,10 ± 1,02	207,70 ± 2,48
	Camada interna	62,94 ± 2,04	97,08 ± 0,66	123,60 ± 0,68
	Camada total	226,40 ± 0,60	305,70 ± 0,99	418,10 ± 3,82

Fonte: Próprio autor.

Assumindo que o processo de crescimento das camadas é regido unicamente pela difusão no estado sólido, a variação de espessura de cada camada deve seguir uma lei parabólica, descrita pela equação abaixo:

$$\Delta x^2 = k_p t$$

Onde:

Δx : variação da espessura da camada de revestimento;

K_p : constante de velocidade parabólica

t : tempo.

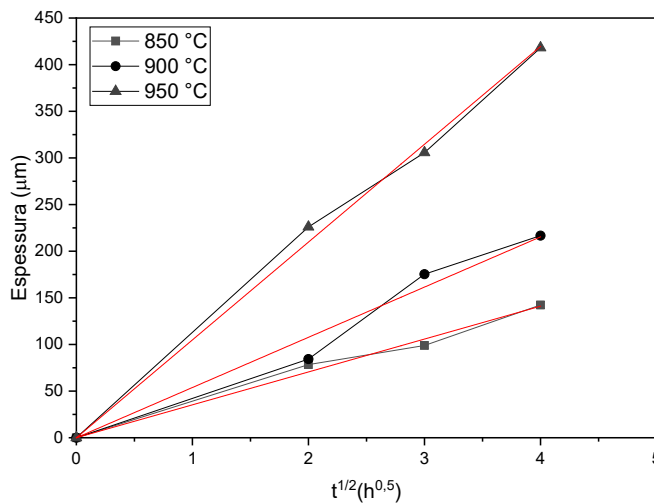
Para a linearização e determinar o coeficiente angular da reta, a equação pode ser escrita da seguinte maneira.

$$\Delta x = \sqrt{K_p} \cdot \sqrt{t}$$

Desta forma, para este estudo, a determinação da constante parabólica se dá na consideração de $\Delta x = 0$ quando inicia o processo ($t = 0$). Plotando o gráfico,

tem-se que a constante angular é definida por $\sqrt{k_p}$, o eixo das abcissas é \sqrt{t} e o eixo y a variação da espessura. A Figura 24 apresenta os resultados correspondentes à aluminização do aço AISI304L nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C.

Figura 24 - Cinética de crescimento da espessura total do revestimento em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850, 900 e 950 °C.



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser visto na Figura 24, a espessura total do revestimento teve um comportamento crescente conforme o aumento da temperatura e tempo de revestimento. Qualquer que seja a temperatura, a cinética de crescimento global é regida pela lei parabólica. As constantes da taxa de crescimento global foram calculadas e estão dispostas na Tabela 5. Cada um dos valores das constantes é obtido através da regressão linear com base em três pontos. Esses pontos representam uma média aritmética das espessuras medidas para aluminizações realizadas por 4, 9 e 16 horas.

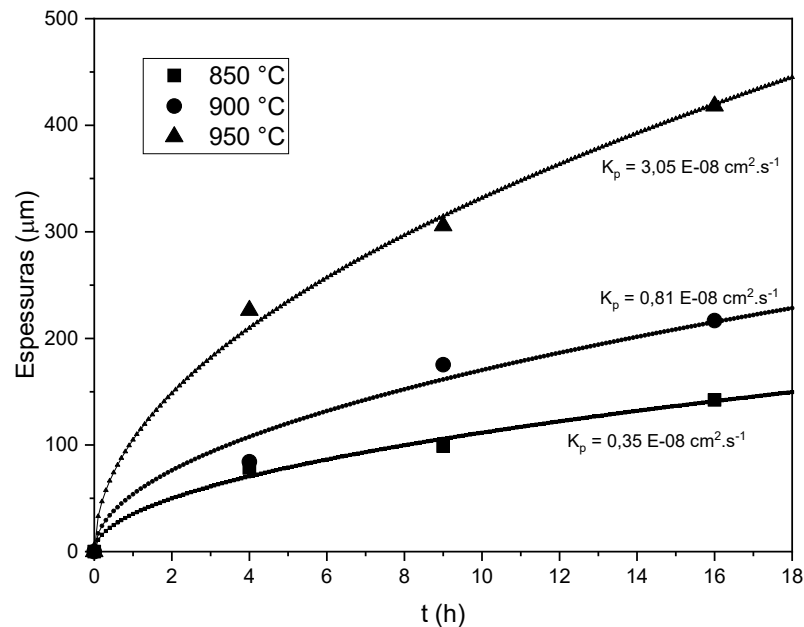
Tabela 5 – Constantes de crescimento global ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) em função da temperatura para o crescimento do revestimento em aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade.

Temperatura	K_p ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	R^2
850 °C	0,35 E-08	0,996
900 °C	0,81 E-08	0,983
950 °C	3,05 E-08	0,998

Fonte: Próprio autor.

Os valores das constantes de crescimento do revestimento variam entre 0 e $3.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ na faixa de temperatura 850 – 950 °C. Desta forma, foram calculadas as espessuras em diferentes tempos para cada temperatura. Estes valores podem ser observados na Figura 25 com os pontos dos valores experimentais.

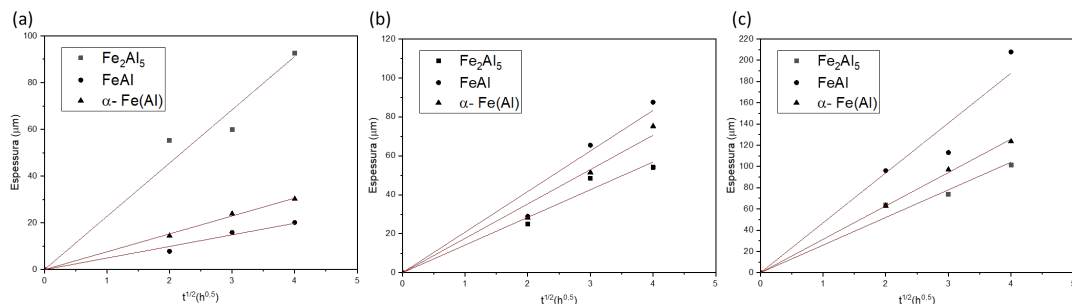
Figura 25 - Valores calculados a partir do K_p e valores experimentais das espessuras em função do tempo para cada temperatura utilizando a cinética de crescimento do revestimento das amostras aluminizadas via HAPC em baixa atividade a 850, 900 e 950 °C.



Fonte: Próprio autor.

Da mesma forma, foi analisado a taxa de crescimento de cada camada do revestimento, conforme a Figura 26.

Figura 26 - Cinética de crescimento de cada camada em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a (a) 850, (b) 900 e (c) 950 °C.



Fonte: Próprio autor.

Da mesma forma, para qualquer temperatura, a cinética de crescimento dos diferentes compostos é regida pela lei parabólica e todos os dados estão apresentados na Tabela 6. Essas constantes serão chamadas de constantes aparentes no restante deste trabalho. Também, os valores obtidos foram através de uma regressão linear com base em 3 pontos, sendo eles obtidos pela média aritmética das espessuras nos tempos apresentados na Figura 26. Da mesma forma, o R^2 de cada regressão é apresentado ao lado da respectiva camada na tabela seguinte.

Tabela 6 – Constantes de crescimento aparente ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) em cada camada e seus respectivos R^2 .

Temperatura	$\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{Cr}_5\text{Al}_8+ \tau_2$	R^2	FeAl	R^2	$\alpha - \text{Fe}(\text{Al})$	R^2
850 °C	1,44 E-09	0,988	6,85 E-11	0,992	1,63 E-10	0,995
900 °C	5,61 E-10	0,990	1,21 E-09	0,985	8,65 E-10	0,992
950 °C	1,88 E-09	0,991	6,13 E-09	0,982	2,74 E-09	0,999

Fonte: Próprio autor.

A cinética do crescimento da fase Fe_2Al_5 foi, também, investigada por alguns autores utilizando diferentes parâmetros para aluminização de substratos distintos. Os valores das constantes de crescimento serão apresentados a seguir:

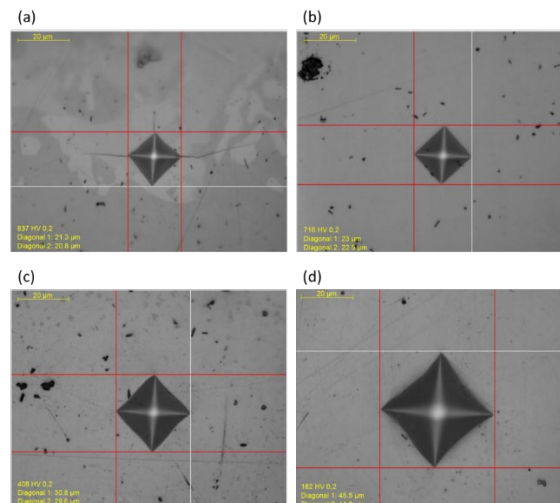
- (a) Yutanorm e Juijerm (2016) estudaram o crescimento da fase Fe_2Al_5 no substrato do AISI 304 utilizando cimento com 25 %m. de uma master alloy contendo alumínio, 65 %m. de Al_2O_3 e 10 %p. do ativador NH_4Cl . O processo de aluminização foi realizado usando um forno elétrico com atmosfera de argônio na temperatura de 550 °C por 2 – 8h e resfriado ao ar. A constante de crescimento da fase Fe_2Al_5 apresentou o valor de $2,91 \text{ E-}10 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.
- (b) Son *et al.* (2015) estudaram o crescimento da fase Fe_2Al_5 no substrato do AISI 4130 nas temperaturas entre 500 e 700 °C nos tempos de 6, 12 e 24 horas utilizando um cimento com 30 %m. Al, 65 %m. de Al_2O_3 e 5% m. do ativador AlCl_3 . O processo de HAPC foi realizado em um forno com atmosfera de argônio e resfriado ao ar. Os valores das constantes de crescimento foram estimados em $2,57\text{E-}10$, $6,62\text{E-}10$ e $1,43 \text{ E-}9 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ para temperaturas de crescimento de 500, 600 e 700 °C, respectivamente.
- (c) Kumar *et al.* (2021) estudaram o crescimento da fase Fe_2Al_5 no substrato do aço P91 na temperatura de 600 °C variando de 2 a 16h. A composição do

comento foi 10Al-4NH₄Cl-86Al₂O₃ (em %m.). O processo de HAPC foi conduzido em um forno com atmosfera de argônio. A constante de crescimento da fase Fe₂Al₅ apresentou o valor de 3,0 E-9 cm².s⁻¹.

4.3.4. Dureza das camadas dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em baixa atividade

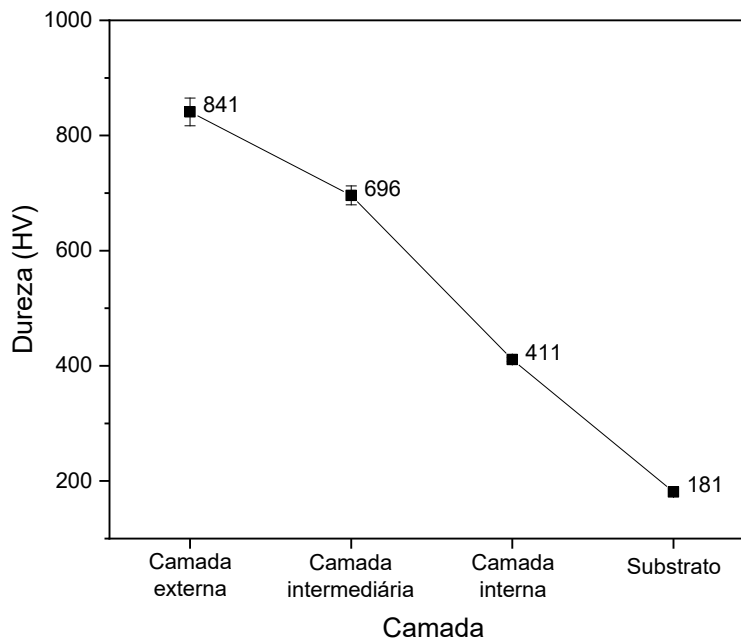
Para caracterização das camadas, também foi realizado o ensaio de micro dureza Vickers na amostra processada via HAPC a 950 °C por 16h. A escolha da amostra se deu pois, em todas as temperaturas, as fases presentes são as mesmas em uma dada camada e as espessuras das amostras processadas a 950 °C são maiores em relação às amostras processadas a 850 e 900 °C. Desta forma, em cada tempo 10 indentações foram realizadas em cada camada. Na Figura 27 pode ser visto um exemplo das indentações realizadas em cada camada. Assim, foi possível plotar um gráfico de microdureza em função de cada camada (Figura 28).

Figura 27 – Exemplo das indentações realizadas na camada externa (a), camada intermediária (b), camada interna (c) e substrato (d) do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 900 °C por 16h.



Fonte: Próprio autor.

Figura 28 – Microdureza Vickers (HV) em função da camada de revestimento em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 900 °C por 16h.



Fonte: Próprio autor.

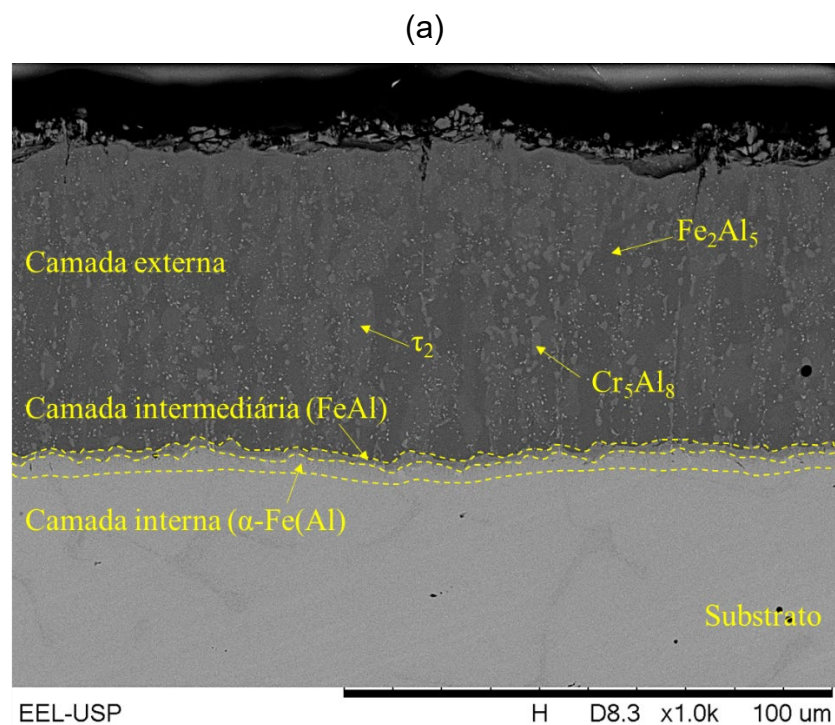
A média da microdureza Vickers da camada mais externa, apresentou o valor de 841 ± 24 HV. Este valor se assemelha com os encontrados por Tsukahara *et al.* (2016) e Chen *et al.* (2018), sendo 815 HV e entre 800 – 1000 HV, respectivamente. Nos estudos de Matsik *et al.* (2015), encontraram valores do intermetálico FeAl na faixa de 408 – 510 HV. Entretanto, a camada intermediária de FeAl, neste trabalho, apresentou um valor de microdureza Vickers em torno de 695 ± 16 HV. Isso pode ser devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida, já que a camada de FeAl apresenta Cr e Ni dissolvidos nesta fase, como pode ser visto no perfil de concentração da Figura 23. Já o valor da dureza da camada interna de α -Fe(Al) foi de $411 \pm 3,42$ HV, valor similar ao estudo de (WANG *et al.*, 2019), na faixa de 357 – 509 HV. O substrato do AISI 304L apresentou valores de microdureza Vickers de 181 ± 4 HV, valor similar ao encontrado por Li *et al.* (2021) de 203 HV.

4.4 Aluminização do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade

4.4.1. Revestimento do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade

Nesta seção, serão apresentados os resultados do aço AISI304L aluminizado com o cimento contendo 0,99 %m NH_4Cl ; 79,70 %m Al_2O_3 e 19,31 %p Al puro. Em todos os experimentos houve um depósito uniforme do revestimento cobrindo toda superfície do substrato com uma superfície quase uniforme. As análises da seção transversal dos revestimentos produzidos a 700 e 800 °C por 16h são apresentados na Figura 29.

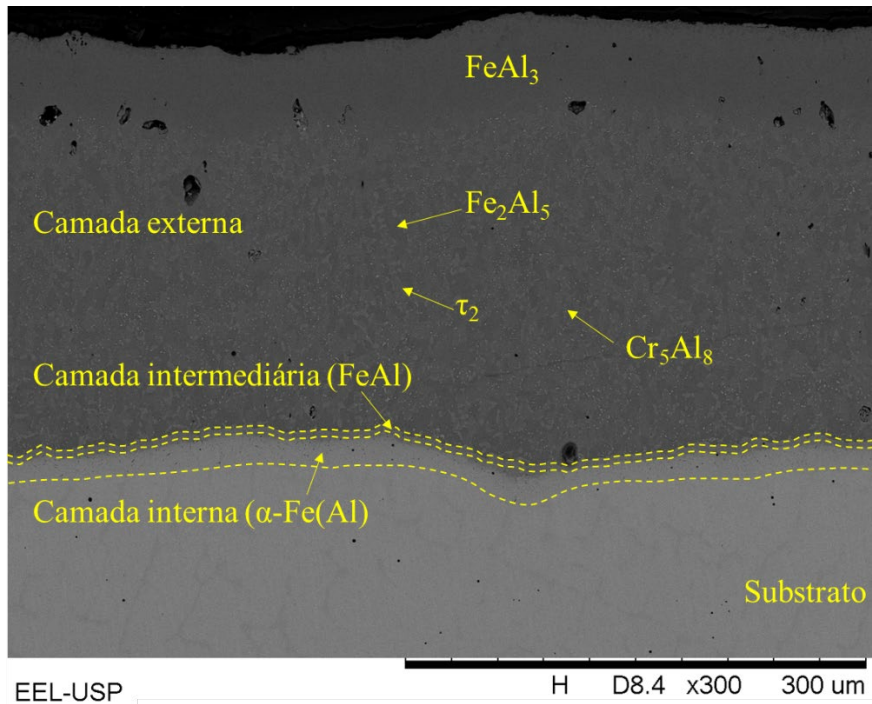
Figura 29 – MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 700 °C (a) e 800 °C (b) por 16h.



continua

conclusão

(b)



Fonte: Próprio autor.

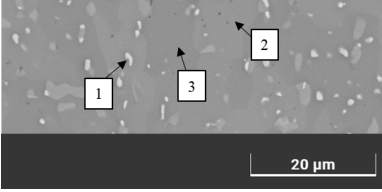
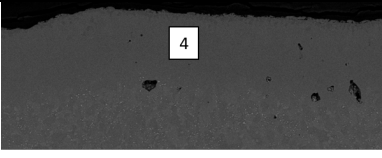
Em todos os experimentos, os revestimentos das amostras apresentaram um revestimento de multicamada contendo uma camada externa, uma camada intermediária e uma camada interna. Entretanto, na amostra a 800 °C a camada externa apresentou uma nova fase de FeAl_3 . Ao analisar as micrografias, pode-se observar que, ao aumentar a temperatura do processo os revestimentos apresentaram maiores valores de espessura total. Foi observado, também, que os revestimentos não apresentaram partículas de alumina. As micrografias dos outros experimentos com a variação do tempo podem ser observadas no ANEXO B.

4.4.2. Caracterização dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade

Para a determinação das fases, foram realizados ensaios de EDS e DRX, e confrontado com a literatura. Ao analisar a Figura 29, pode-se observar que na camada externa do revestimento processado a 700 °C estão presentes três fases que podem ser identificadas através do EDS e nas isotermas dos diagramas de fases ternários de Fe-Cr-Al e Fe-Cr-Ni. Já para os experimentos realizados a 800

°C, a camada externa apresenta quatro fases distintas. Os valores de EDS estão apresentados na Tabela 7 .

Tabela 7 – EDS das fases presentes na camada externa do aço AISI 304L aluminizado via HAPC em alta atividade à 800°C por 16h.

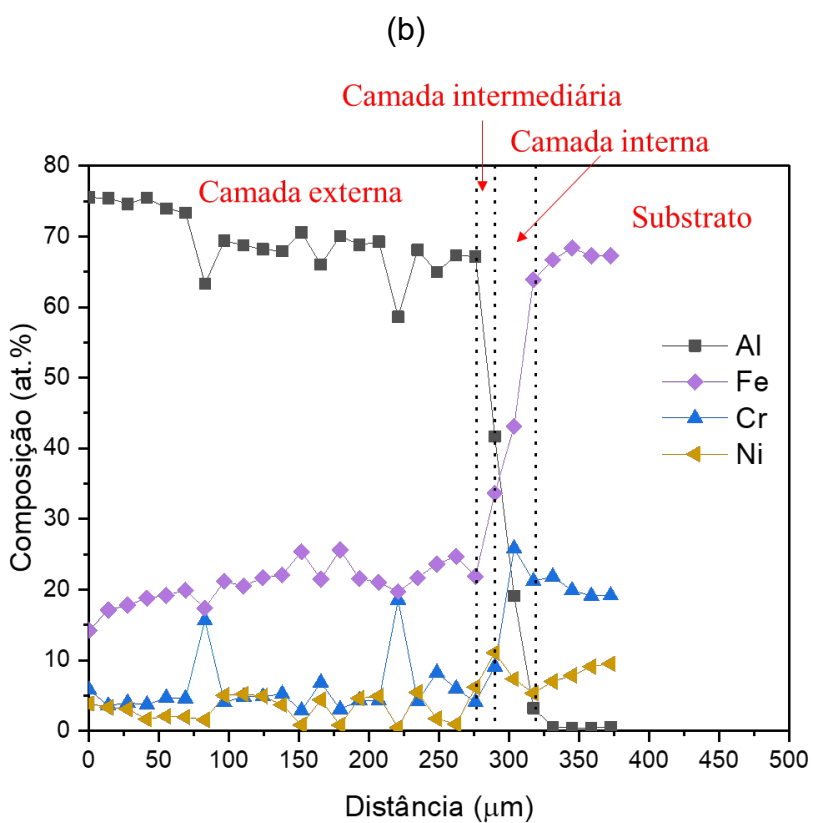
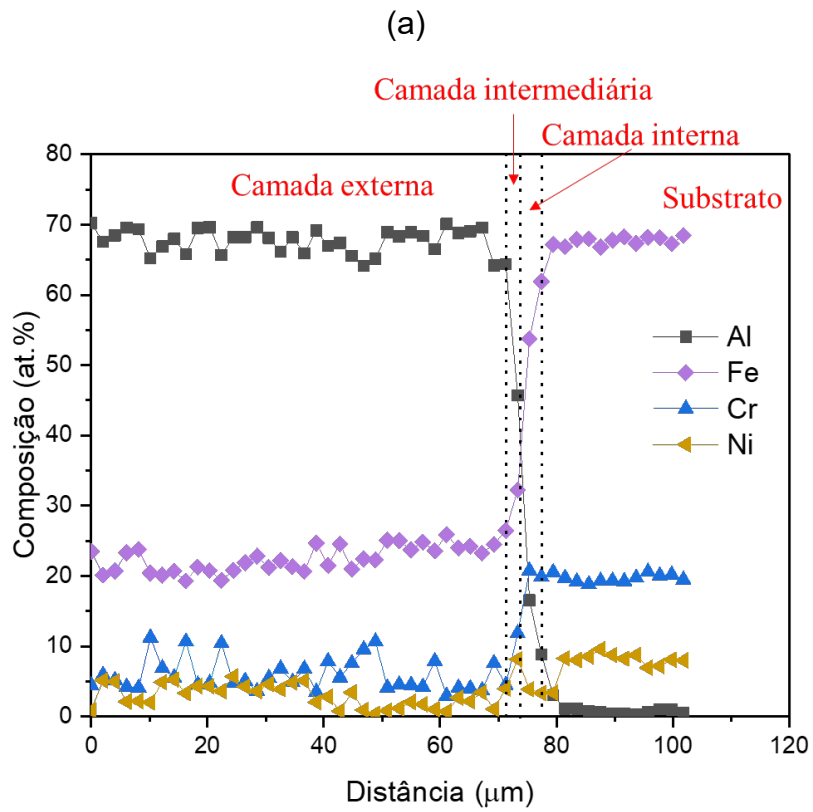
	Pontos	Al (% at.)	Fe (% at.)	Cr (% at.)	Ni (% at.)
	1	59,01 ± 0,23	20,65 ± 0,09	19,53 ± 0,17	0,32 ± 0,55
	2	69,09 ± 0,13	21,53 ± 0,21	3,61 ± 0,04	5,34 ± 0,03
	3	69,96 ± 0,30	25,74 ± 0,13	2,87 ± 0,11	0,98 ± 0,13
	4	75,52 ± 0,59	14,24 ± 0,85	5,81 ± 0,26	3,87 ± 0,42

Fonte: Próprio autor.

As isotermas dos diagramas Fe-Cr-Al e Fe-Ni-Al foram utilizadas para determinação das fases presentes. De acordo com os dados do EDS, as mesmas fases para as amostras revestidas a 700 °C em alta atividade são as que foram encontradas nas amostras revestidas a 850 °C em baixa atividade. Desta forma, as isotermas e os caminhos de difusão são iguais da amostra revestida em baixa atividade que podem ser observadas na Figura 19. Entretanto, a amostra revestida a 800 °C em alta atividade apresentou uma nova fase, partido do caminho de difusão do Al puro para $FeAl_3$ e depois para Fe_2Al_5 .

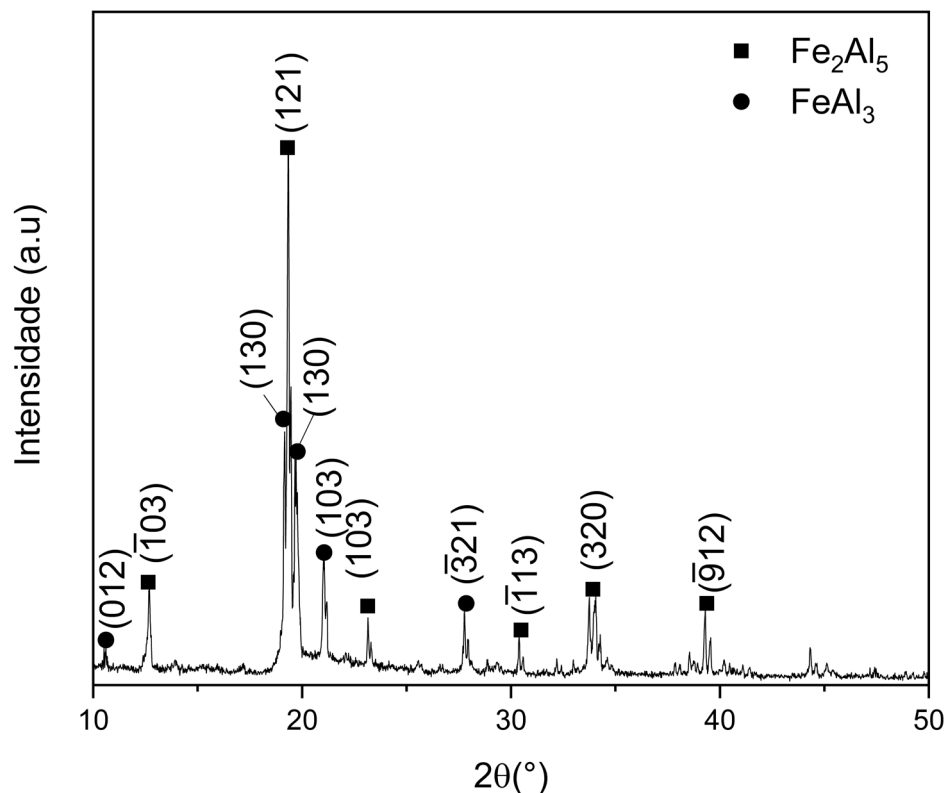
Os perfis de concentração das seções transversais desses revestimentos produzidos no aço 304L são apresentados na Figura 30. Eles consistem, principalmente, das fases discutidas no gráfico do caminho da difusão.

Figura 30 - Perfis de concentração por EDS das seções transversais do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade (a) 700 °C/9h e (b) 800 °C/16h.



As amostras revestidas foram caracterizadas por difração de raios X. Para as amostras revestidas a 700 °C nos três tempos, o difratograma apresentou resultados similares aos experimentos realizados em baixa atividade (Figura 21). Já para 800 °C em alta atividade, novos picos foram encontrados. Para os três tempos de processamento a 800 °C os pontos apresentados foram similares, já que a camada externa de todas as amostras apresentou as mesmas fases. A Figura 31 apresenta o difratogramas obtido por análise do revestimento.

Figura 31 – Difratograma do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 °C por 16h.

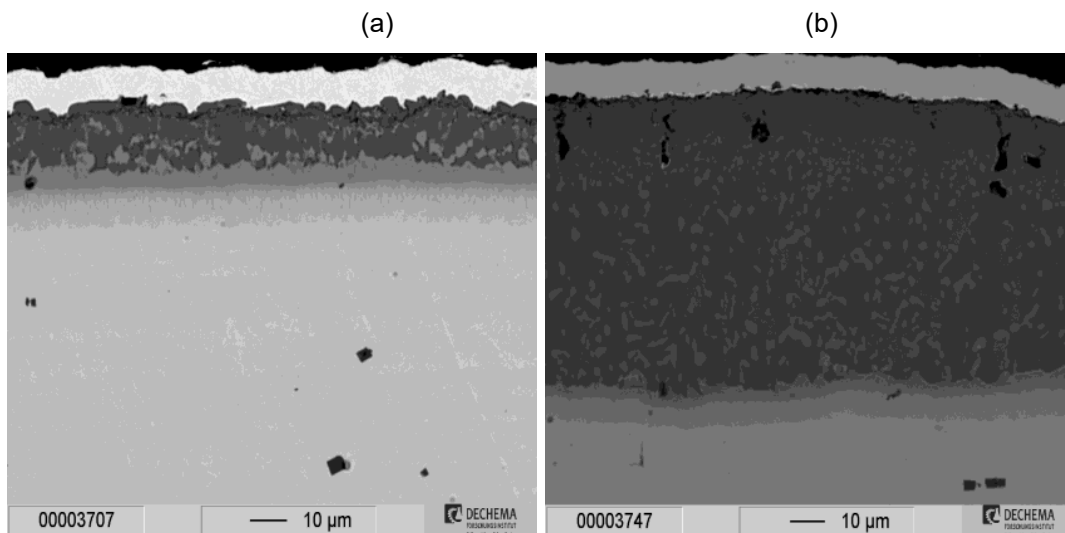


Fonte: Próprio autor.

Estudo realizado por Naji (2018) apresenta dados de HAPC variando a atividade de alumínio no cimento. A força motriz para o transporte gasoso do elemento de deposição (exemplo, Al) até a superfície do substrato, durante o processo de HAPC, é o gradiente de atividade de Al entre o material a ser revestido e o cimento (pressão parcial total dos haletos transportadores de Al). Também, este conceito pode ser aplicado à difusão no estado sólido do elemento a ser depositado, onde sua força motriz é o gradiente de atividade de Al entre o

revestimento e o substrato. No estudo de Naji (2018) foram desenvolvidos revestimentos em ligas à base de Fe (AISI 321) por deposição de Al a 800 °C. A composição do cimento no experimento de baixa atividade foi 1 %m. Al, 1% m. NH₄Cl e 98 %m. Al₂O₃. Já, a composição do cimento em alta atividade foi 10 %m. Al, 1% m. NH₄Cl e 89 %m. Al₂O₃. A Figura 32 apresenta a seção transversal das amostras de aço AISI 321 revestidas por HAPC.

Figura 32 – Seção transversal do aço AISI 321 aluminizado a 800 °C em (a) baixa e (b) alta atividade.

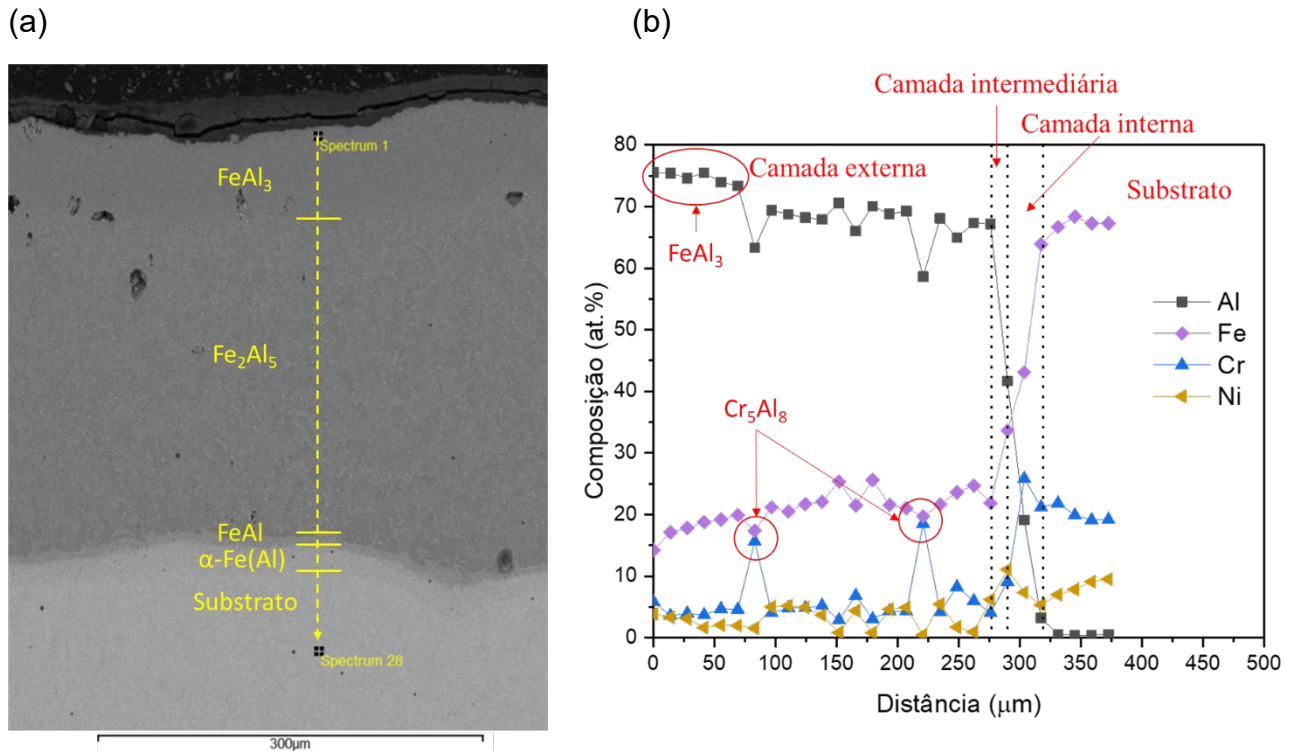


Fonte: (NAJI, 2018)

Neste estudo pode-se observar que houve a formação de três camadas na amostra aluminizada em baixa atividade e quatro camadas na amostra aluminizada em alta atividade. A sequência da camada mais externa para mais interna do experimento em baixa atividade segue o seguinte caminho de difusão: Fe₂Al₅ → FeAl₂ → FeAl → substrato. Já o experimento em alta atividade segue o seguinte caminho de difusão: FeAl₃ → Fe₂Al₅ → FeAl₂ → FeAl → substrato.

As camadas dos revestimentos, deste trabalho, podem ser confirmadas no detalhamento da seção transversal dessa região juntamente com o perfil de concentração por EDS dos elementos principais. Esse detalhamento será da seção da amostra que passou pelo processamento via HAPC em alta atividade a 800 °C durante 16h, cuja morfologia é a mesma das amostras apresentadas nos tempos de 4 e 9h (Figura 33).

Figura 33 – Sentido das medidas pontuais a partir da superfície (a) e o perfil de concentração dos elementos no revestimento e no aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 °C por 16h (b).



Fonte: Próprio autor.

Ao longo da linha vertical amarela (Figura 33 - a), foram identificados quatro patamares de composição de alumínio no perfil realizado por EDS. Cada patamar no EDS faz referência a uma camada do revestimento, até atingir o substrato. O primeiro patamar é referente à camada externa composta por $FeAl_3$ e o segundo patamar referente a camada externa é composta por uma matriz de Fe_2Al_5 e os picos observados indicam que o EDS captou o precipitado de Cr_5Al_8 .

Pode-se verificar que a composição de alumínio no primeiro patamar da camada externa é consistente com a fase $FeAl_3$ do diagrama de fases Fe-Al (Figura 11), sendo que a média da concentração foi de $75 \pm 0,59$ %at. Al. Pode-se verificar que, nesta região não houve precipitação de outras fases como no patamar subsequente.

Já o segundo patamar da camada externa é consistente com a fase Fe_2Al_5 , com média de $70 \pm 0,30$ %at. Al. De acordo com os estudos de Palm (1997) e Pavlyuchkov *et al.* (2014) a fase Fe_2Al_5 pode dissolver cerca de 4,1 – 6,2 %at. Cr e a concentração de Fe na fase Cr_5Al_8 é de aproximadamente 19,31 – 31,0 %at. Fe.

O terceiro patamar (camada intermediária) é composta pela fase Fe-Al, com aproximadamente, $49,95 \pm 0,61$ %at. Al. No próximo patamar, devido à redução significativa da porcentagem atômica de alumínio, sugere-se que esta camada representa o substrato de ferro com alumínio em solução sólida α -Fe(Al). Sendo assim, pode-se sugerir que, o revestimento do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade é composto por quatro camadas com a sequência de fases FeAl_3 ; Fe_2Al_5 ; FeAl; α -Fe(Al) e substrato, respectivamente.

4.4.3. Estudo da cinética de crescimento dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade

Assim como no item 4.3.3 para o aço AISI 304L aluminizado via HAPC em baixa atividade, a estrutura de cálculo e o modo de apresentação dos dados de cinética de crescimento do revestimento seguem da mesma forma para o aço AISI 304L aluminizado via HAPC em alta atividade.

Com os dados Tabela 8 é possível determinar a cinética de crescimento dos revestimentos e determinar os coeficientes de interdifusão. Assim, serão apresentados os resultados para os experimentos realizados nas temperaturas de 700 e 800 °C.

Tabela 8 – Espessuras das camadas do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 e 700 °C.

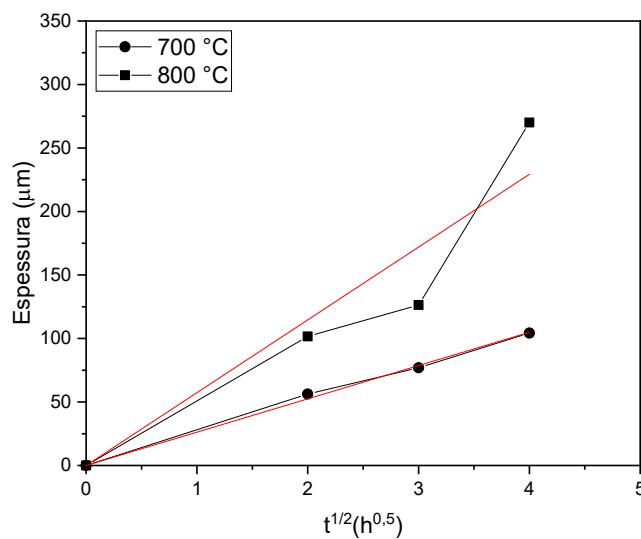
Temperatura	Espessura (μm)	4h	9h	16h
700 °C	Camada externa	$48,30 \pm 3,94$	$60,38 \pm 3,40$	$102,54 \pm 3,97$
	Camada intermediária	$1,60 \pm 0,39$	$1,75 \pm 0,51$	$0,80 \pm 0,21$
	Camada interna	$4,32 \pm 1,38$	$3,07 \pm 0,53$	$1,73 \pm 0,11$
	Camada total	$56,27 \pm 2,87$	$66,98 \pm 1,46$	$104,30 \pm 4,60$
800 °C	Camada externa	$82,19 \pm 3,53$	$104,61 \pm 7,26$	$266,90 \pm 8,76$
	Camada intermediária	$4,78 \pm 1,40$	$8,69 \pm 2,82$	$6,96 \pm 2,04$
	Camada interna	$13,56 \pm 0,82$	$13,3 \pm 2,50$	$16,55 \pm 1,41$
	Camada total	$101,62 \pm 6,80$	$128,4 \pm 2,56$	$270,30 \pm 6,18$

Fonte: Próprio autor.

Assumindo que o processo de crescimento das camadas é regido unicamente pela difusão no estado sólido, a variação de espessura de cada camada deve seguir uma lei parabólica.

Desta forma, para este estudo, a determinação da constante parabólica se dá na consideração de $\Delta x = 0$ quando inicia o processo ($t = 0$). Plotando o gráfico, tem-se que a constante angular é definida por $\sqrt{k_p}$, o eixo das abcissas é \sqrt{t} e o eixo y a variação da espessura. A Figura 34 apresenta os resultados correspondentes à aluminização do aço AISI304L nas temperaturas de 700 e 800°C.

Figura 34 - Cinética de crescimento da espessura total do revestimento em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 700 e 800 °C.



Fonte: Próprio autor.

Da mesma forma, como pode ser visto na Figura 24 (experimentos em baixa atividade) e Figura 34, a espessura total do revestimento teve um comportamento crescente conforme o aumento da temperatura e tempo de revestimento. Qualquer que seja a temperatura, a cinética de crescimento global é regida pela lei parabólica. As constantes da taxa de crescimento global foram calculadas e estão dispostas na Tabela 9

Tabela 5. Cada um dos valores das constantes é obtido através da regressão linear com base em três pontos. Esses pontos representam uma média aritmética das espessuras medidas para aluminizações realizadas por 4, 9 e 16 horas.

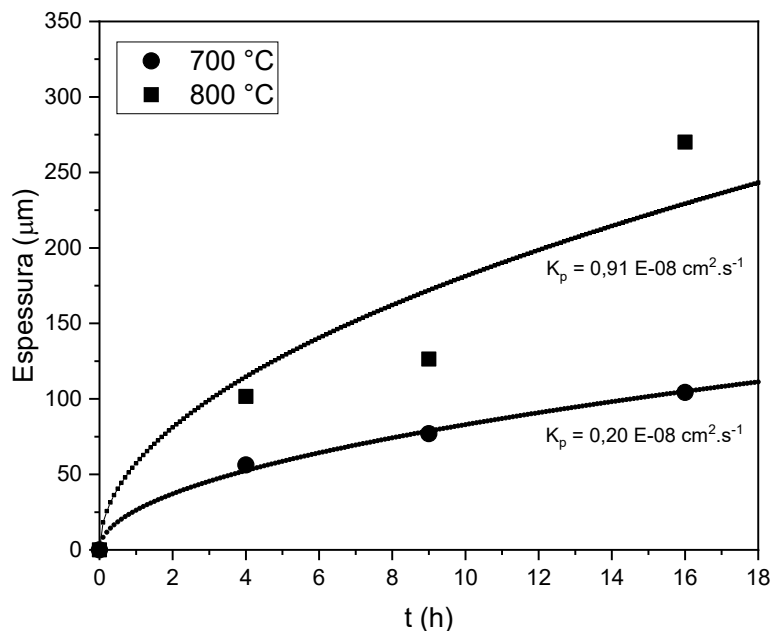
Tabela 9 – Constantes de crescimento global ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) em função da temperatura para o crescimento do revestimento em aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade.

Temperatura	K_p ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	R^2
700 °C	0,20 E-08	0,999
800 °C	0,91 E-08	0,961

Fonte: Próprio autor.

Os valores das constantes de crescimento do revestimento variam entre 0 e $0,9.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ na faixa de temperatura 700 – 800 °C. Desta forma, foram calculadas as espessuras em diferentes tempos para cada temperatura. Estes valores podem ser observados na Figura 35 com os pontos dos valores experimentais.

Figura 35 - Valores calculados a partir do K_p e valores experimentais das espessuras em função do tempo para cada temperatura utilizando a cinética de crescimento do revestimento das amostras aluminizadas via HAPC em alta atividade a 700 e 800 °C.



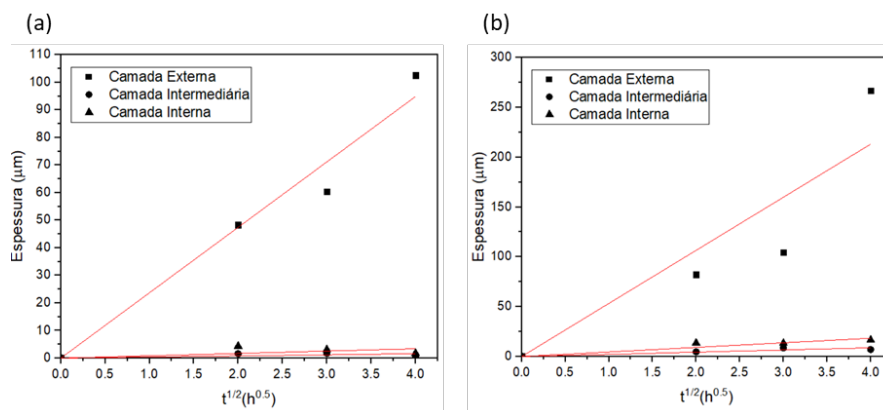
Fonte: Próprio autor.

A cinética de crescimento também foi investigada no estudo de Naji (2018). Ele estudou o crescimento da camada total, via pack cementation em alta atividade de Al, no substrato AISI 321 utilizando um cimento com 10 %m. Al, 1% m. NH_4Cl e 89 %m. Al_2O_3 . O processo de deposição foi realizado na temperatura de 800 °C

por 2 – 16h e resfriado ao ar. A constante de crescimento da camada total apresentou o valor de $0,15 \text{ E-}08 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, valor próximo ao encontrado neste estudo.

Da mesma forma, foi analisado a taxa de crescimento de cada camada do revestimento, conforme a Figura 36.

Figura 36 - Cinética de crescimento de cada camada em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a (a) 700 e (b) 800 °C.



Fonte: Próprio autor.

Da mesma forma, para qualquer temperatura, a cinética de crescimento dos diferentes compostos é regida pela lei parabólica e todos os dados estão apresentados na Tabela 10. Também, os valores obtidos foram através de uma regressão linear com base em 3 pontos, sendo eles obtidos pela média aritmética das espessuras nos tempos apresentados na Figura 36.

Tabela 10 – Constantes de crescimento aparente ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) em cada camada.

Temperatura	Camada Externa	Camada intermediária	Camada interna
700 °C	1,56 E-09	4,44 E-13	2,06 E-12
800 °C	7,89 E-9	1,32 E-11	5,85 E-11

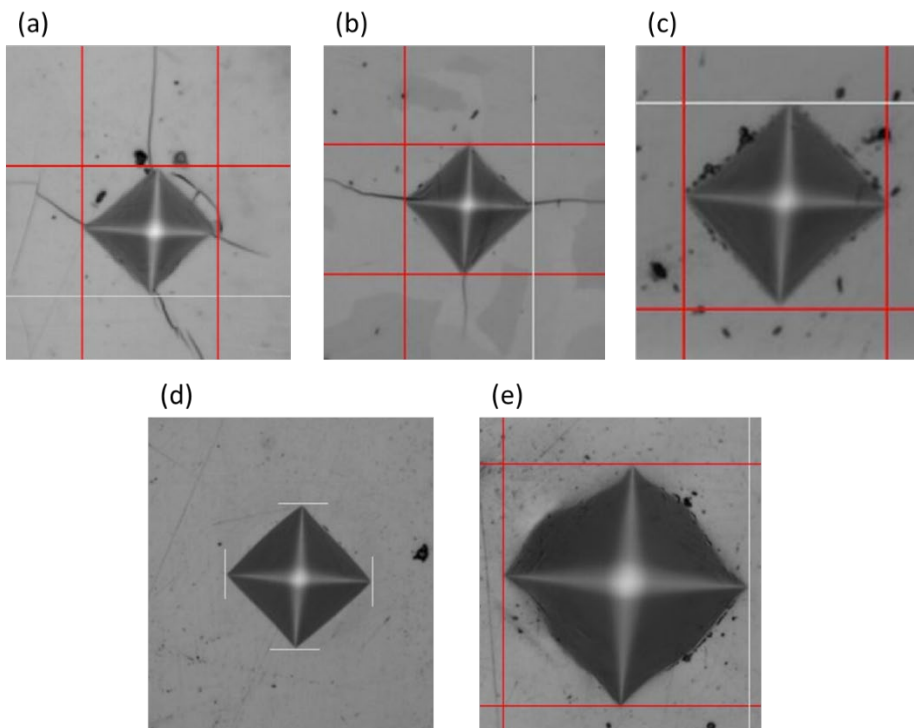
Fonte: Próprio autor.

Podemos identificar que a 700 °C a constante de crescimento aparente da camada interna foi maior do que a da camada intermediária. Da mesma forma a 800 °C a constante de crescimento aparente da camada interna foi maior do que a da camada intermediária.

4.3.4. Dureza das camadas dos revestimentos do aço AISI 304L via HAPC em alta atividade

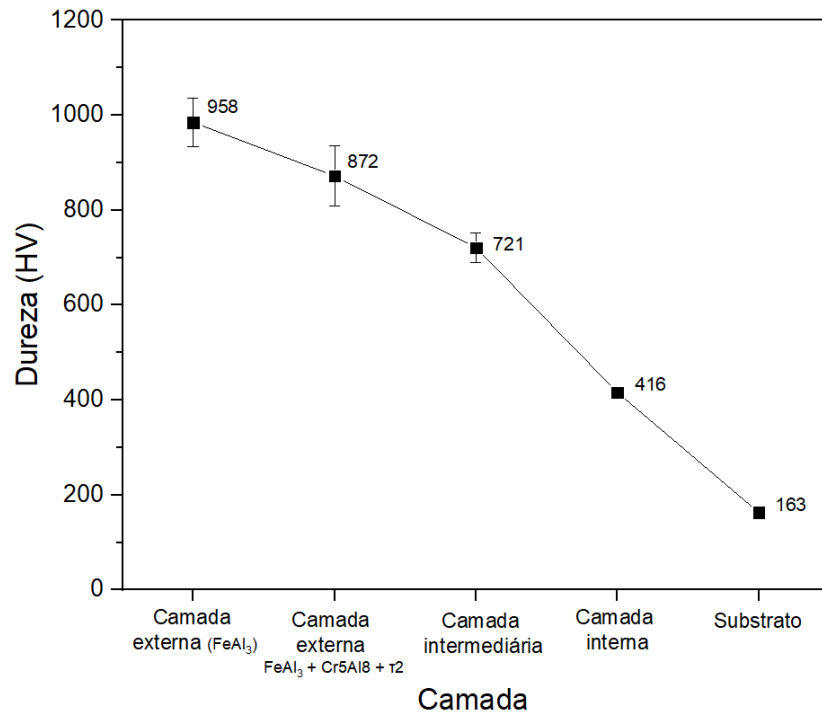
Para caracterização das camadas, também foi realizado o ensaio de micro dureza Vickers na amostra processada via HAPC a 800 °C por 16h. A escolha da amostra se deu pois, em todas as temperaturas, as fases presentes são as mesmas em uma dada camada e as espessuras das amostras processadas a 800 °C são maiores em relação às amostras processadas a 700 °C. Desta forma, em cada tempo 10 indentações foram realizadas em cada camada. Na Figura 37 pode ser visto um exemplo das indentações realizadas em cada camada. Assim, foi possível plotar um gráfico de microdureza em função de cada camada (Figura 38).

Figura 37 – Exemplo das indentações realizadas na camada externa de FeAl_3 (a), camada externa de $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Cr}_5\text{Al}_8 + \tau_2$ (b), camada intermediária (c), camada interna (d) e substrato (e) do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 °C por 16h.



Fonte: Próprio autor.

Figura 38 – Microdureza Vickers (HV) em função da camada de revestimento em um substrato de aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 800 °C por 16h.



Fonte: Próprio autor.

A média da microdureza Vickers da camada mais externa composta por FeAl₃, apresentou o valor de 958 ± 51,0 HV. Já a camada externa composta por Fe₂Al₅ + Cr₅Al₈ + τ₂, 872 ± 62,8 HV. Este valor se assemelha com os encontrados por Tsukahara *et al.* (2016) e Chen *et al.* (2018), sendo 815 HV e entre 800 – 1000 HV, respectivamente. Nos estudos de (Matsik *et al.*, 2015), encontraram valores do intermetálico FeAl na faixa de 408 – 510 HV. Entretanto, a camada intermediária de FeAl, neste trabalho, apresentou um valor de microdureza Vickers em torno de 721 ± 31,2 HV. Isso pode ser devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida, já que a camada de FeAl apresenta Cr e Ni dissolvidos nesta fase. Já o valor da dureza da camada interna foi de 416 ± 7,3 HV, valor similar ao estudo de (WANG *et al.*, 2019), na faixa de 357 – 509 HV. O substrato do AISI 304L apresentou valores de microdureza Vickers de 163 ± 12,4 HV.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho o processo de HAPC foi aplicado em amostras do aço AISI 304L em ambiente com baixa atividade e alta atividade de Al puro. Os resultados foram, de forma geral, satisfatórios e estão de acordo com a literatura sobre o tema. Assim, com os resultados podemos concluir:

- Foram formados revestimentos densos, uniforme e poucas fissuras para todas as amostras aluminizadas a 850, 900 e 950 °C em baixa atividade e para todas as amostras aluminizadas a 700 e 800 °C em alta atividade.
- A morfologia das fases presentes nos experimentos realizados em baixa atividade e em alta atividade a 700 °C em cada revestimento foram as mesmas seguindo o caminho de difusão $\text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl} \rightarrow \alpha\text{-Fe(Al)} \rightarrow \text{substrato}$. Já nas amostras aluminizadas em alta atividade a 800 °C uma nova fase na camada externa se formou seguindo o caminho de difusão $\text{FeAl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl} \rightarrow \alpha\text{-Fe(Al)} \rightarrow \text{substrato}$.
- A cinética de formação do revestimento aumentou de acordo com o aumento da temperatura de tratamento. A cinética de crescimento para todos os parâmetros apresentou um comportamento parabólico. O valor da constante parabólica de crescimento para os casos estudados segue uma proximidade com a literatura para casos de difusão no estado sólido.
- A dureza do revestimento se apresenta muito superior à do substrato e da camada interna de aluminetos, indicando uma possível melhora em propriedades mecânicas e aumento da vida útil do material em aplicação industrial. Devido, também, a uma deposição contínua dos aluminetos, os resultados indicam uma melhora na resistência a oxidação do material.

REFERÊNCIAS

ADVANCED MATERIAL HANDLING LTDA. **Port Rodder Tips**. Disponível em: <https://advancedmaterial.ca/wear-components/port-rodder-tips/>. Acesso em: 16 fev. 2022.

AKTAŞ ÇELİK, G. *et al.* **Microstructural and Mechanical Characterization of Solidified Austenitic Stainless Steels**. Archives of Foundry Engineering, v. 17, n. 3, p. 163–167, 1 Sept 2017.

ASTM. **A240/A240M – 20a - Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**, 2020.

BAJPAI, Pratima. **Black Liquor Gasification**. London: Elsevier, 2014.

BAJPAI, Pratima. **Properties, Composition, and Analysis of Black Liquor**. London: Elsevier, 2017. p. 25–38.

BANGARU, N. V.; KRUTENAT, R. C. Diffusion coatings of steels: Formation mechanism and microstructure of aluminized heat-resistant stainless steels. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena**, v. 2, n. 4, p. 806–815, 1 Oct 1984.

BIANCO, R. The development and performance of chromium/reactive element-modified aluminide diffusion coatings by chloride-activated pack cementation, Nebraska, **Journal of The Electrochemical Society**, v.140, n.4,1993.

BIANCO, Robert; RAPP, Robert A. Pack Cementation Aluminide Coatings on Superalloys: Codeposition of Cr and Reactive Elements. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, n. 4, p. 1181, 1993.

CARDOSO, Marcelo *et al.* Caracterização do licor negro de eucalipto proveniente da indústria de papel. In: **CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSE Y PAPEL**, 4., 2000. p. 1997.

CHAIA, N *et al.* Growth Kinetics of TiAl₃ Diffusion Coating by Pack Cementation on Beta 21-S. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 41, n. 3, p. 181–190, 2020.

CHEN, Cheng-Gang. **Combustion behavior of black liquors: droplet swelling and influence of liquor composition**. Ylistönrinne: Universidade de Jyväskylä, 2017.

CHEN, Nannan *et al.* Microstructural and mechanical evolution of Al/steel interface with Fe₂Al₅ growth in resistance spot welding of aluminum to steel. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 34, p. 424–434, 2018.

COLPAERT, HUBERTUS. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2008.

DONG, Jian; SUN, Yanhui; HE, Feiyu. Formation mechanism of multilayer aluminide coating on 316L stainless steel by low-temperature pack cementation. **Surface and Coatings Technology**, v. 375, p. 833–838, 2019.

FERRARINI, Renzo da Silva. **Comparação de Abordagens Termoeconômicas : Aplicação a um Sistema De Cogeração Do Setor De Papel e Celulose**. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.

FIBRIA. **Relatório - Infográfico Modelo de Geração de Valor**. Disponível em: www.fibria.com.br/r2017. Acesso em: 20 fev. 2022.

HAMAGUCHI, Marcelo; VAKKILAINEN, Esa. **Corrosão em tubos de superaquecedor de caldeiras de recuperação: um desafio**. O Papel, v. 71, n. 6, p. 57–71, 2010.

IBÁ - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Brazilian Tree Industry Annual Report - base year 2019**. Associação Brasileira de Árvores, 2020.

INDUSTRIES, Clyde. **Limpadores automáticos de bocais do ar de combustão (APC)/ Automatic Port Cleaners (APC)**. Disponível em: <https://clyde-industries.com/products-and-solutions/port-cleaners?lang=pt-br>. Acesso em: 04 jul. 2021.

JÄRVENSIVU, M; SAARI, K; JÄMSÄ-JOUNELA, S. Intelligent control system of an industrial lime kiln process. **Control Engineering Practice**, v. 9, n. 6, p. 589–606, 2001.

KUMAR, Shubham *et al.* Kinetics of formation of pack aluminized coating on 9Cr1Mo steel and interdiffusional behaviour of iron aluminides at intermediate temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 426, p. 127794, 2021.

KUNG, Si-Cheng; RAPP, Robert A. Analyses of the gaseous species in halide-activated cementation coating packs. **Oxidation of Metals**, v. 32, n. 1, p. 89–109, 1989.

LI, Ying *et al.* Hardening behavior of selective laser melted 304L stainless steel under Xe irradiation. **Vacuum**, v. 192, p. 110453, 2021.

LIN, Naiming *et al.* Preparation of titanizing coating on AISI 316 stainless steel by pack cementation to mitigate surface damage: Estimations of corrosion resistance and tribological behavior. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 129, p. 387–400, 2019.

LIU, Kun *et al.* Manufacture of Co-containing coating on AISI430 stainless steel via pack cementation approach for SOFC interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 57, p. 30328–30338, 2019.

MAIER, Hans Jürgen; NIENDORF, Thomas; BÜRCEL, Ralf. **Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik**. 6th ed. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature, 2019.

MAJUMDAR, Sanjib *et al.* Formation of Al₂O₃ / Fe-Al layers on SS 316 surface by pack aluminizing and heat treatment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 31–37, 1 Abr 2017.

MATYSIK, Peter; JOZWIAK, Stanislaw; CZUJKO, Tomasz. Characterization of Low-Symmetry Structures from Phase Equilibrium of Fe-Al System—Microstructures and Mechanical Properties. **Materials**, v. 8, p. 914–931, 4 Mar 2015.

MURRAY, J L. Fe–Al binary phase diagram. Alloy Phase Diagrams. ASM International. OH-USA. **Materials Park**, v. 54, 1992.

NAJI, A; GALETZ, M C; SCHÜTZE, M. Design model for diffusion coatings formed via pack cementation. **Materials and Corrosion**, v. 65, n. 3, p. 312–318, 1 Mar 2014.

NAJI, Ammar. **Design of Al Diffusion Coatings for Fe-based and Ni-based Alloys**. 2018. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2018.

PALM, Martin. The Al–Cr–Fe system–Phases and phase equilibria in the Al-rich corner. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 252, n. 1, p. 192–200, 1997.

PAVLYUCHKOV, D *et al.* Al–Cr–Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at% Al. **Calphad**, v. 45, p. 194–203, 2014.

PÉREZ, F. J. *et al.* Adhesion properties of aluminide coatings deposited via CVD in fluidized bed reactors (CVD-FBR) on AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 133–134, p. 338–343, 2000.

PÉREZ, F. J. *et al.* Silicon/silicon oxide coating on AISI 304 stainless steel by CVD in FBR: Analysis of silicides and adherence of coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 160, n. 1, p. 87–92, 2002.

POLA, Lucía *et al.* Characterisation of the wet oxidation of black liquor for its integration in Kraft paper mills. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p. 126610, 2021.

RAVI, V; NGUYEN, T K; NAVA, J. **Aluminizing of steel to improve high temperature corrosion resistance**. London: Elsevier, 2015.

SALMENOJA, K. Superheater corrosion in modern recovery boilers. In: **INTERNATIONAL RECOVERY BOILER CONFERENCE**, Porvoo, 2004.

SANDMEYER STEEL COMPANY. **Specification Sheet: Alloy 304/304L**. Disponível em: <https://www.sandmeyersteel.com/images/Alloy304-304L-APR2013.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2022.

SHANKAR, A Ravi *et al.* Microstructural Characterization and Corrosion Behavior of Activated Flux Gas Tungsten Arc-Welded and Multipass Gas Tungsten Arc-Welded Stainless Steel Weld Joints in Nitric Acid. **Corrosion**, v. 68, n. 8, p. 762–773, 2012.

SHEN, Tsung-Han; TSAI, Cheng-Yang; LIN, Chao-Sung. Growth behavior and properties of Zn–Al pack cementation coatings on carbon steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 306, p. 455–461, 2016.

SIEGLE, Leslie L. Thermodynamics and Kinetics of Pack Cementation Processes BT - Surface Engineering: Surface Modification of Materials. **Dordrecht Springer**, Netherlands, 1984. p. 345–369.

SILVA, Rodrigo Moretto Da. **Estudo de aumento de eficiência e produção de uma Caldeira de Recuperação Química**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

SON, Y I *et al.* Kinetics of Fe₂Al₅ phase formation on 4130 steel by Al pack cementation and its oxidation resistance. **Metals and Materials International**, v. 21, n. 1, p. 1–6, 2015.

TSUKAHARA, Tadashi *et al.* Mechanical Properties of Fe₂Al₅ and FeAl₃ Intermetallic Phases at Ambient Temperature. **Tetsu-to-Hagane**, v. 102, p. 29–35, 1 Feb 2016.

VAKKILAINEN, Esa K. Kraft recovery boilers - Principles and practice. **Suomen Soodakattilayhdistys r.y**, Lappeenranta, 2005.

VAKKILAINEN, Esa Kari. **11 - Recovery Boiler**. Steam Generation from Biomass, 2017. p. 237–259.

WANG, Haoren *et al.* Design, fabrication and characterization of FeAl-based metallic-intermetallic laminate (MIL) composites. **Acta Materialia**, v. 175, p. 445–456, 2019.

WANG, Hong-xing *et al.* High temperature oxidation resistance and microstructure change of aluminized coating on copper substrate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 1, p. 184–190, 2015.

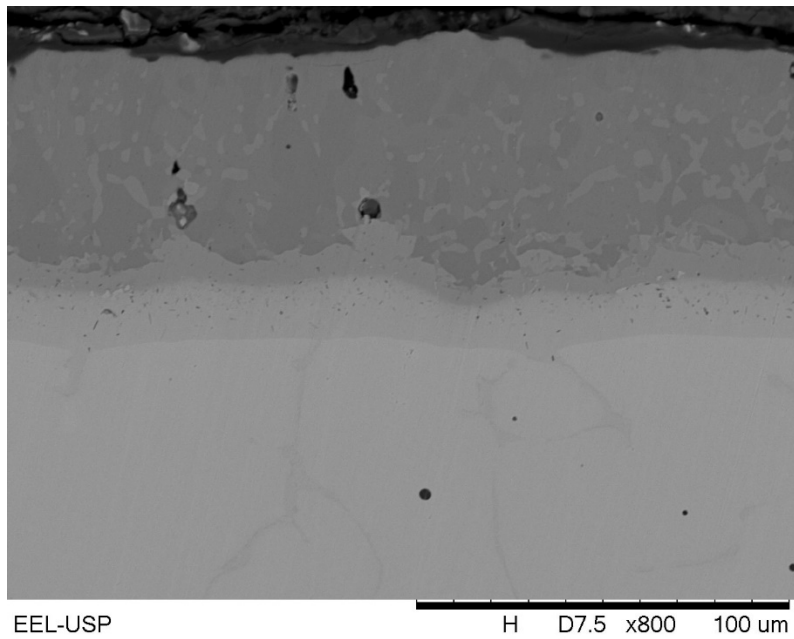
YUTANORM, W; JUIJERM, Patiphan. Diffusion enhancement of low-temperature pack aluminizing on austenitic stainless steel AISI 304 by deep rolling process. **Metallic Materials**, v. 54, p. 227–232, 1 Jan 2016.

ZANDRAHIMI, Morteza; VATANDOOST, Javad; EBRAHIMIFAR, Hadi. Pack cementation coatings for high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 10, p. 2074–2079, 2012.

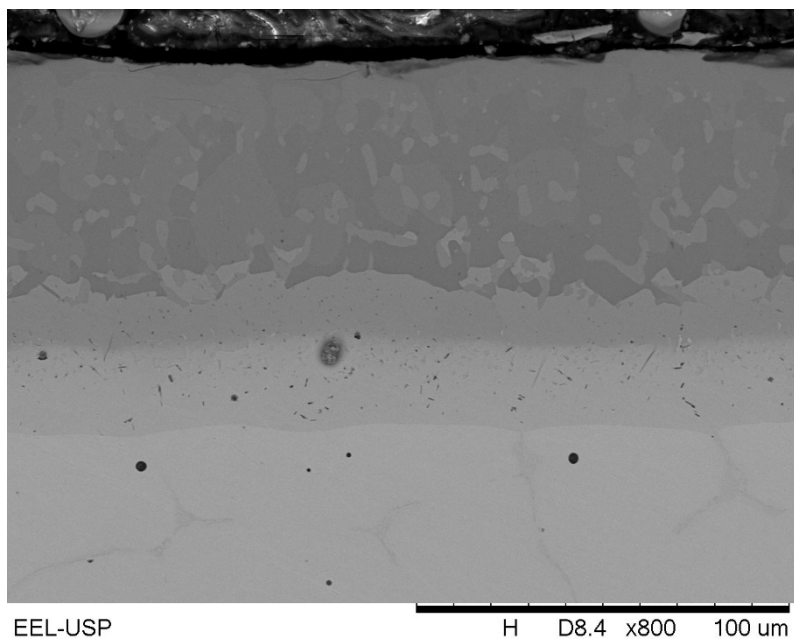
ZHANG, Lijun; DU, Yong. Thermodynamic description of the Al–Fe–Ni system over the whole composition and temperature ranges: Modeling coupled with key experiment. **Calphad**, v. 31, n. 4, p. 529–540, 2007.

ANEXO A: Caracterização microestrutural do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850, 900 e 950 °C por 4, 9 e 16h.

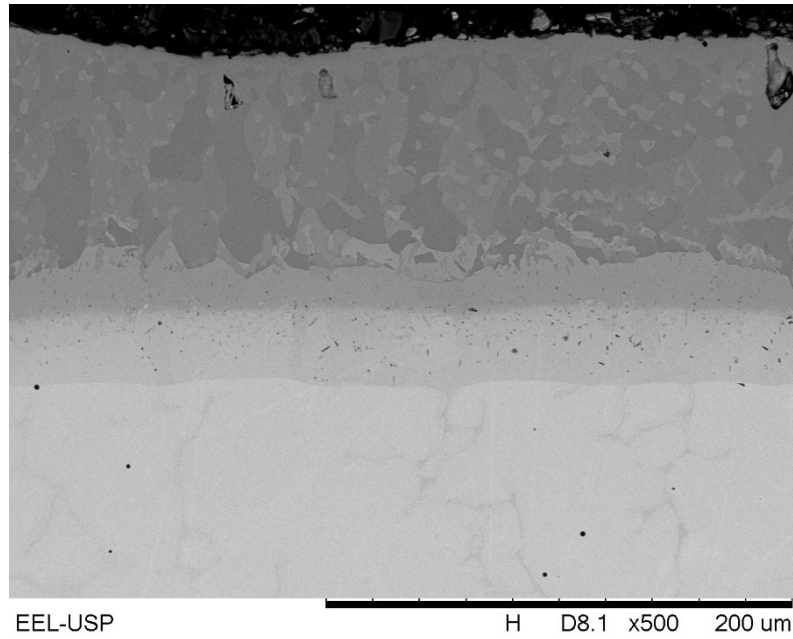
MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C/4h.



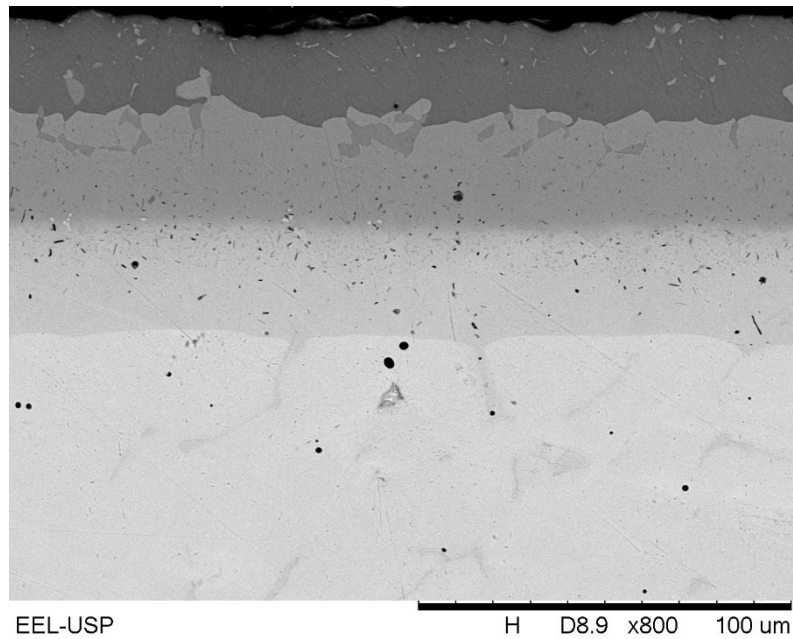
MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa atividade a 850 °C/9h.



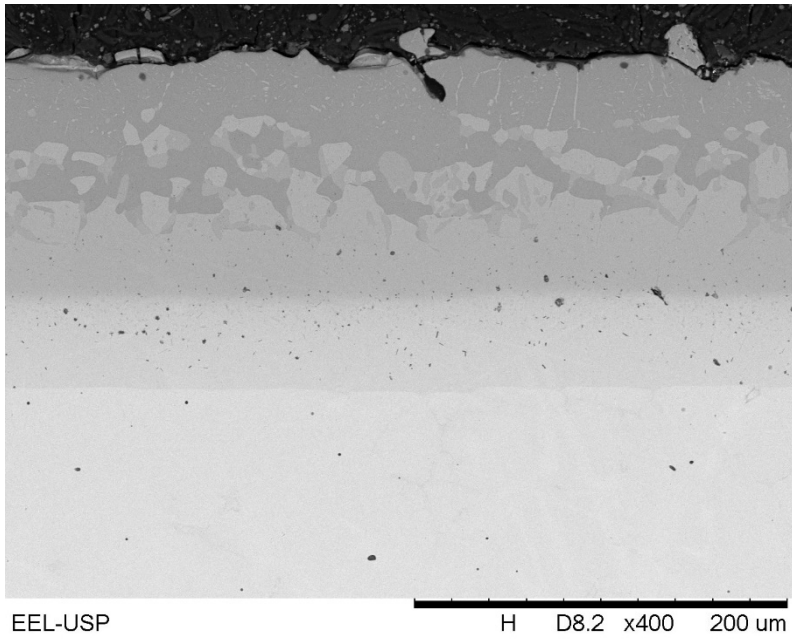
MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa
atividade a 850 °C/16h.



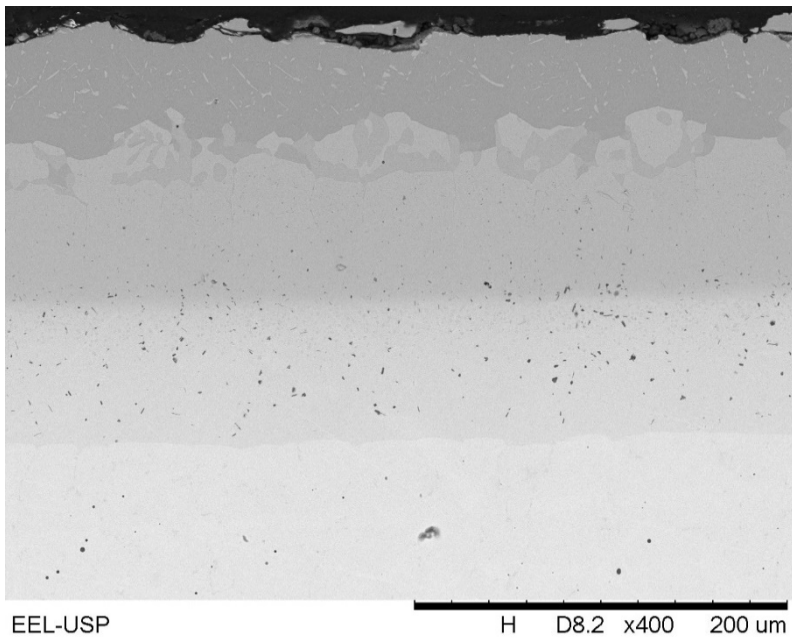
MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa
atividade a 900 °C/4h.



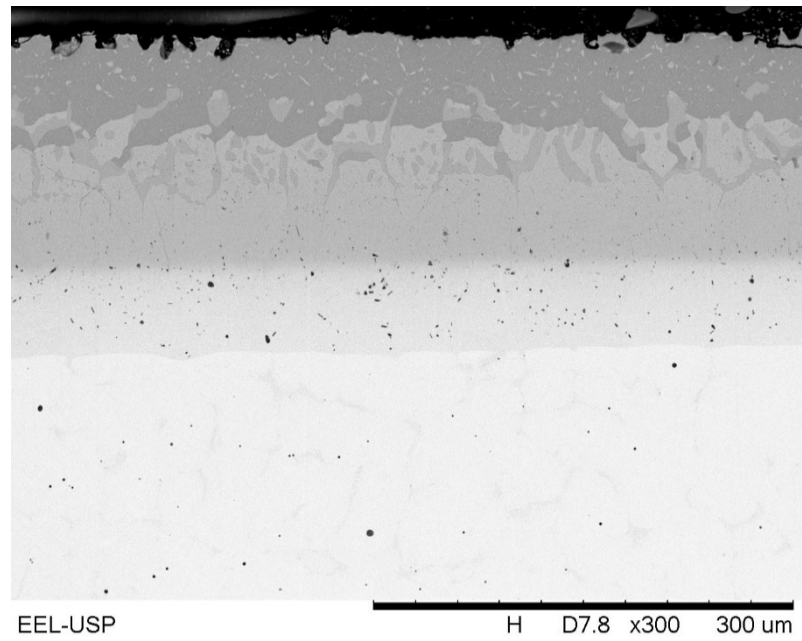
MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa
atividade a 900 °C/9h.



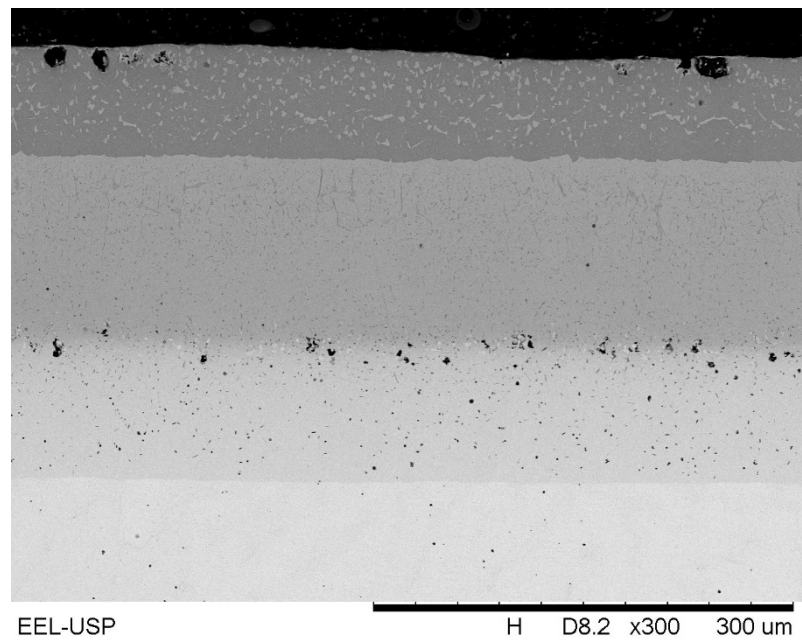
MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa
atividade a 900 °C/16h.



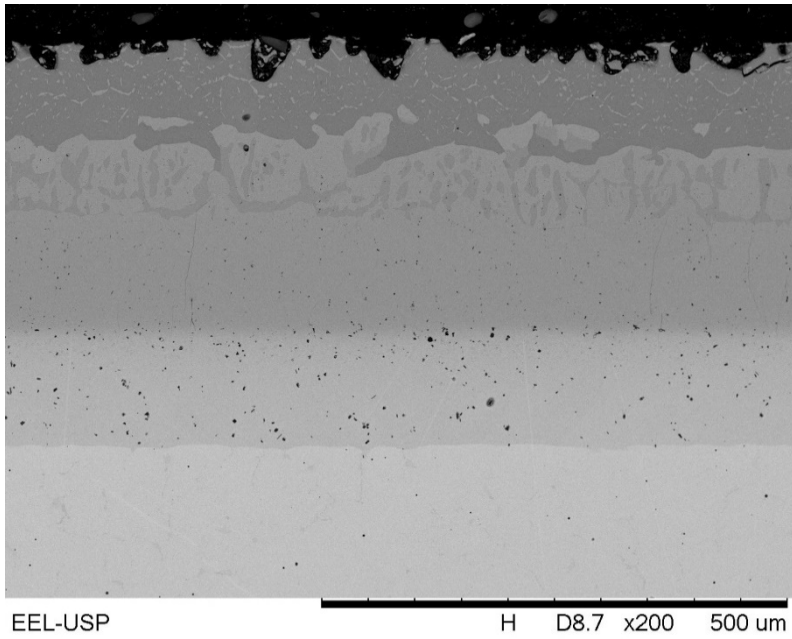
MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa
atividade a 950 °C/4h.



MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa
atividade a 950 °C/9h.

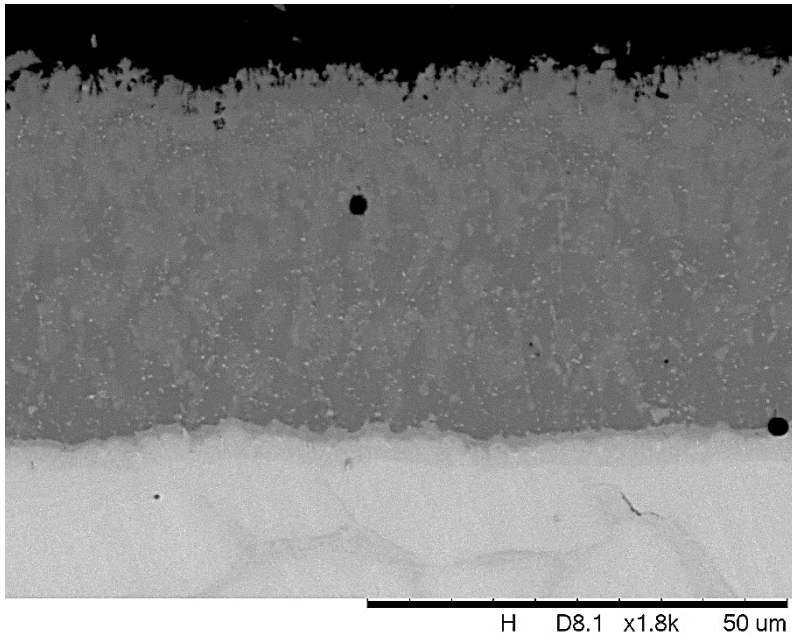


MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em baixa
atividade a 950 °C/16h.



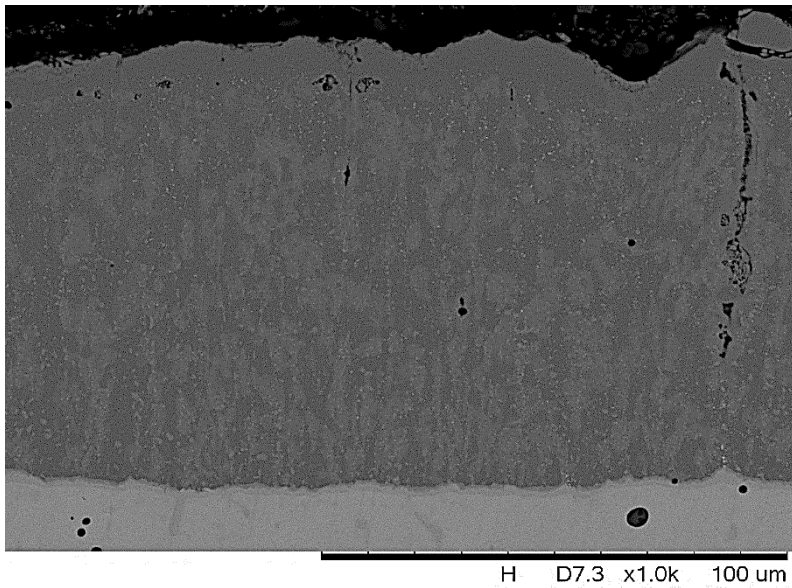
ANEXO B: Caracterização microestrutural do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta atividade a 700 e 800 °C por 4, 9 e 16h.

MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta
atividade a 700 °C/4h



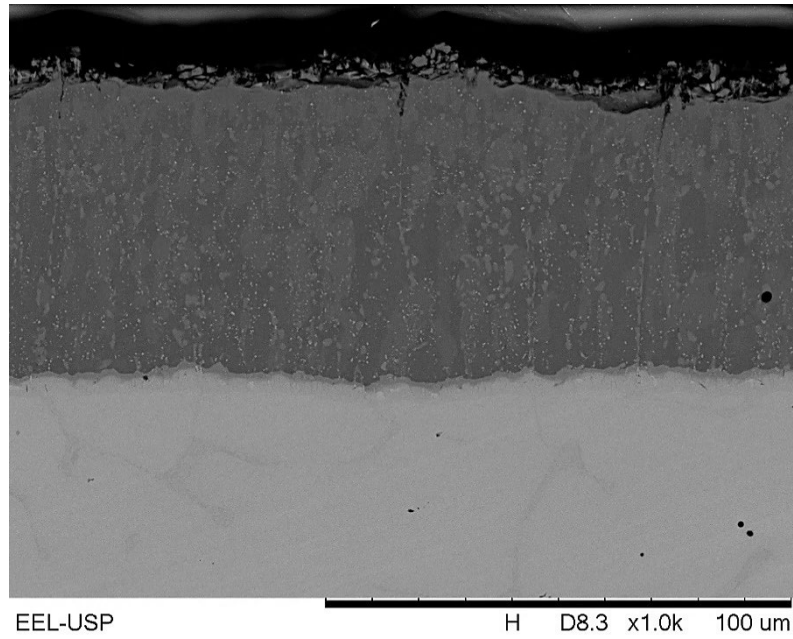
EEL-USP

MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta
atividade a 700 °C/9h

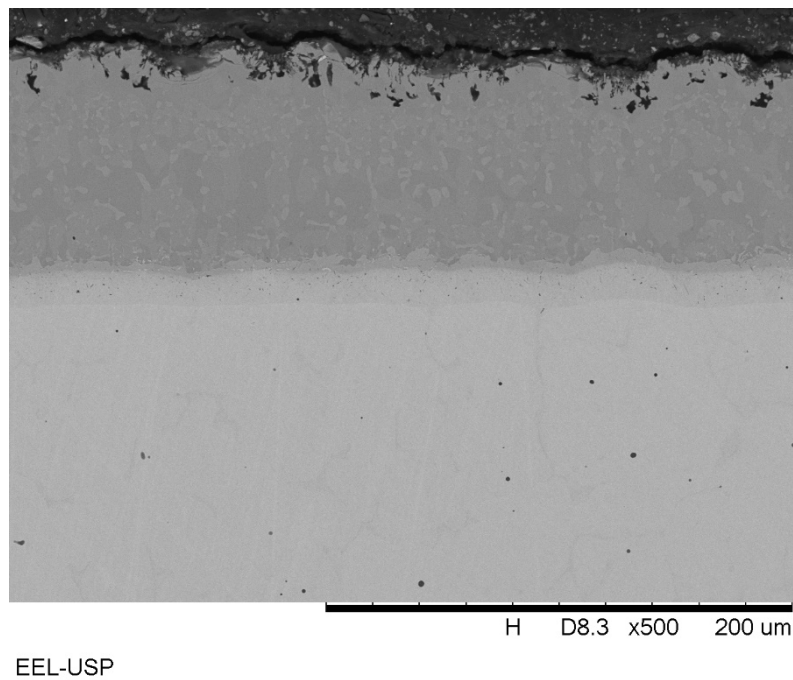


EEL-USP

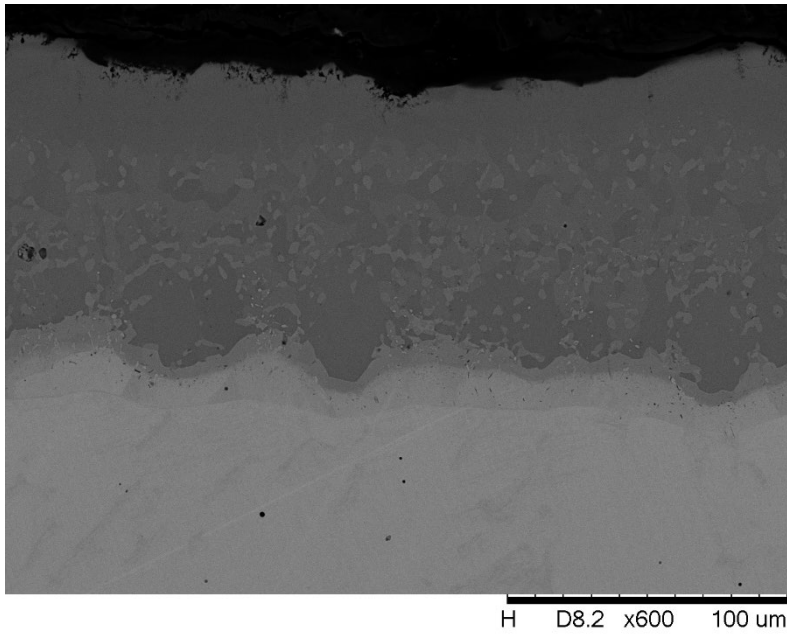
MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta
atividade a 700 °C/16h



MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta
atividade a 800 °C/4h



MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta
atividade a 800 °C/9h



EEL-USP

MEV da seção transversal do aço AISI304L aluminizado via HAPC em alta
atividade a 800 °C/16h

