



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO**

**Efeito da estampagem a quente na resistência
à corrosão do aço ao boro galvanizado**



ALUNA: Bhetina Cunha Gomes
ORIENTADOR: Prof. Dr. Sc. Elivelton Alves
Ferreira

Volta Redonda
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

Bhetina Cunha Gomes

Efeito da estampagem a quente na resistência à corrosão do aço ao boro galvanizado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sc. Elivelton Alves Ferreira

Volta Redonda
2023

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

C633e Gomes, Bhetina Cunha
Efeito da estampagem a quente na resistência à corrosão do
aço ao boro galvanizado / Bhetina Cunha Gomes. - 2023.
111 f. : il.

Orientador: Elivelton Alves Ferreira.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
Redonda, Volta Redonda, 2023.

1. Corrosão. 2. Revestimento Zn-Pb. 3. Aço ao Boro. 4.
Estampagem a quente. 5. Produção intelectual. I. Ferreira,
Elivelton Alves, orientador. II. Universidade Federal
Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de
Volta Redonda. III. Título.

CDD - XXX

Bhetina Cunha Gomes

Efeito da estampagem a quente na resistência à corrosão do aço ao boro galvanizado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Proposta de Dissertação aprovada em 15 de Dezembro de 2023.

Documento assinado digitalmente
gov.br ELIVELTON ALVES FERREIRA
Data: 18/12/2023 18:59:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Professor Dr. Elivelton Alves Ferreira, D. Sc. - Orientador
UFF – Universidade Federal Fluminense



Professor Dr. Roberto Zenhei Nakazato
Unesp – Universidade Estadual Paulista

Documento assinado digitalmente
gov.br GLAUCIO SOARES DA FONSECA
Data: 19/12/2023 08:12:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Professor Dr. Gláucio Soares da Fonseca
UFF – Universidade Federal Fluminense

Volta Redonda

2023

DEDICATÓRIA

Em memória da minha mãe, Thelma Carla da Cunha Gomes.
Ao meu pai Paulo Afonso Ferreira Gomes, meu irmão Adolfo
Cunha Gomes e meu noivo Gabriel Marques da Silva Arieira.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus por ter me dado forças e saúde para seguir em frente.

Aos meus pais Paulo Afonso e Thelma Carla por todo apoio, ensinamentos e educação. Obrigada pelo amor incondicional, sem vocês isso não seria possível. Obrigada por acreditarem em mim.

Ao meu irmão Adolfo Gomes pela compreensão, carinho e apoio.

Ao meu noivo, Gabriel Arieira por estar sempre comigo, me apoiando, me incentivando e ajudando sempre que possível. Por todo carinho que você sempre teve comigo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira, pela dedicação e comprometimento, que fizeram com que esse projeto se tornasse possível. Obrigada pela amizade e pelos conselhos, sempre disposto em ensinar e contribuir para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao meu Gerente Daniel Ximenes, pela proposta do tema e por todo apoio durante a dissertação. Foi essencial para que esse trabalho se concluísse. Obrigada!

Ao meu amigo Thiago Martins, por estar sempre comigo e me ajudar nos momentos mais difíceis. Obrigada pelo suporte técnico e por fazer com que essa trajetória se tornasse mais fácil.

Ao meu fiel escudeiro, Morfeu Gomes por ser meu companheiro de todas as horas e sempre estar comigo.

Aos meus colegas de trabalho, Reginaldo Gomes, Bruno Mudesto e Juan Carlos Sacramento pela auxílio nas análises de MEV.

A Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) por todo o suporte técnico e aos meus colegas de trabalho que me auxiliaram durante essa trajetória.

Ao Centro Universitário de Volta Redonda pela infraestrutura e ao Sandro Correa pelo suporte técnico na realização das análises.

Por fim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a minha trajetória acadêmica.

EPÍGRAFE

Dê-me um ponto de apoio e uma alavanca e eu moverei o mundo.

Arquimedes

RESUMO

Os aços avançados de alta resistência vem sendo utilizado na indústria automobilística devido à sua capacidade de proporcionar resistência mecânica em estruturas leves para atender aos requisitos ambientais de redução das emissões de CO₂. Porém esses aços possuem propriedades mecânicas elevadas e que comprometem as operações de estampagem a frio. Uma solução para essas limitações seria utilizar aços ao boro (22MnB5) com revestimentos galvanizados de ZnFe estampados a quente. No processo de estampagem a quente essas chapas são austenitizadas e posteriormente, estampadas e temperadas simultaneamente. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da estampagem a quente na resistência à corrosão do aço 22MnB5 galvanizados com 45 g/m²/face (ZF45) e 70 g/m²/face (ZF70) de Zn. Foram realizadas as caracterizações dos materiais antes e após a estampagem a quente através de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS) e difração de Raios-X (DRX). Os resultados de MEV/EDS e DRX mostraram que o processo de estampagem a quente proporcionou a transformação dos revestimentos de Zn em ligas de ZnFe, no entanto, no aço galvanizado ZF70, este enriquecimento não foi acentuado devido a maior espessura do revestimento de Zn antes da estampagem. Para avaliar a resistência à corrosão do material foram aplicadas técnicas eletroquímicas como ensaios de potencial em circuito aberto (OCP) em solução de HCl 4% (%mm) para avaliar a dissolução das diferentes fases presentes no revestimento. Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foram realizados ao longo de 11 dias e permitiu avaliar a resistência à corrosão das diferentes amostras revestidas. Os resultados de EIS indicaram que o processo de estampagem a quente afetou o mecanismo de proteção contra corrosão. Nos processos de corrosão iniciais pode-se propor que nos primeiros dias de imersão em solução os mecanismos de proteção dos aços galvanizados ZF45 e ZF70 foram por meio de barreira da camada de Zn enquanto os aços galvanizados e estampados ZF45EQ (ZF45 Estampado a Quente) e ZF70EQ (ZF70 Estampado a Quente) foram por proteção catódica fornecida pelo revestimento de Zn e/ou liga ZnFe. Após longos períodos de imersão os resultados de EIS indicam que as proteções passam ser também por barreira secundária de produtos de corrosão de Zn.

Palavras-chave: Corrosão; Revestimento Zn-Fe; Aço ao Boro; Estampagem a quente.

ABSTRACT

The advanced high-strength steels have been used in the automotive industry due to their ability to provide mechanical strength in lightweight structures, meeting environmental requirements for reducing CO₂ emissions. However, these steels possess elevated mechanical properties that compromise cold stamping operations. A solution to these limitations would be to use boron steels (22MnB5) with hot-dip galvanized coatings of ZnFe. In the hot stamping process, these sheets are austenitized and subsequently stamped and quenched simultaneously. The objective of this study is to evaluate the effect of hot stamping on the corrosion resistance of 22MnB5 steel galvanized with 45 g/m²/face (ZF45) and 70 g/m²/face (ZF70) of Zn. Characterizations of the materials before and after hot stamping were conducted using Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS), and X-ray Diffraction (XRD) techniques. SEM/EDS and XRD results showed that the hot stamping process led to the transformation of Zn coatings into ZnFe alloys. However, in ZF70 galvanized steel, this enrichment was not pronounced due to the greater thickness of the Zn coating before stamping. To assess the material's corrosion resistance, electrochemical techniques such as open-circuit potential (OCP) tests in 4% HCl solution (%wt) were applied to evaluate the dissolution of different phases in the coating. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) tests in 0.1 mol L⁻¹ NaCl solution were conducted over 11 days to assess the corrosion resistance of different coated samples. EIS results indicated that the hot stamping process affected the corrosion protection mechanism. In the initial corrosion processes, it can be proposed that, in the first days of immersion in the solution, the protection mechanisms for ZF45 and ZF70 galvanized steels were through the barrier of the Zn layer, while ZF45HS (Hot Stamped ZF45) and ZF70HS (Hot Stamped ZF70) steels were through cathodic protection provided by the Zn and/or ZnFe alloy coating. After long immersion periods, EIS results indicate that the protections also involve a secondary barrier of Zn corrosion products.

Keywords: Corrosion; Zn-Fe coating; Boron Steel; Hot Stamping.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivo Geral.....	23
2.2. Objetivos Específicos.....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1. Aços AHSS	24
3.1.1. Primeira Geração Aços AHSS.....	25
3.2. Aço ao Boro	26
3.3. Composição química	29
3.4. Aços estampados a quente (PHS).....	30
3.5. Revestimentos	34
3.5.1. Revestimentos para estampagem a quente.....	34
3.5.2. Zn, Zn-Fe.....	35
3.5.2.1. Fragilização por Metal Líquido.....	38
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	44
3.7. Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS).....	46
3.8. Difração de Raios X.....	47
3.9. Técnicas de Análise Eletroquímica	48
3.9.1. Potencial em Circuito Aberto (OCP).....	48
3.9.2. Curva de polarização (CP)	50
3.9.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	51
3.10. Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1. Materiais	55
4.2. Métodos	57
4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)	58
4.2.3. Técnicas Eletroquímicas	59
4.2.3.1. Potencial em Circuito Aberto (OCP)	60
4.2.3.2. Curva de Polarização (CP)	60

4.2.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	61
4.2.3.4. Densidade de corrente (icor)	61
4.2.4. Espectroscopia de Absorção Atômica	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	63
5.2. Análises de Difratomia de Raios X	73
5.3. Ensaio de corrosão.....	76
5.3.1. Medidas de Potencial em Circuito Aberto	76
5.3.1.1 Em solução de HCl 4% (m/m)	76
5.3.2 Curva de Polarização	81
5.3.3 Experimentos de EIS em função do tempo de imersão.....	84
5.4 Análise do eletrólito por Espectroscopia de Absorção Atômica...99	99
5.5 Mecanismos de proteção contra corrosão do aço ao boro, com e sem estampagem a quente.....100	100
6 CONCLUSÕES	103
7. REFERÊNCIAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico resistência mecânica versus alongamento dos aços convencionais e os AHSS.....	25
Figura 2 - Efeito do boro no diagrama Ferro-Carbono.	27
Figura 3 - Curva TTT - Sem adição de boro (esquerda) e com adição de boro (direita) –(A)- Austenita, (F) – Ferrita e (C) Cementita.	28
Figura 4 - Efeito da adição de boro na nucleação da ferrita.....	28
Figura 5 - Peças automotivas produzidas por estampagem a quente.....	31
Figura 6 - Diagrama de CCT (Continuous Cooling Transformation) do aço ao boro...32	
Figura 7 - (a) Processo de estampagem a quente (b) Gráfico de temperatura versus tempo do aço com as respectivas microestruturas	33
Figura 8 - Diagrama Fe-Zn.....	36
Figura 9 - Representação esquemática da formação da camada de fases Fe-Zn em um banho de galvanização	37
Figura 10 - Esquema ilustrando o mecanismo de transformação do LME no PHS revestido com Zn.(a) Início da trinca em alta temperatura em um limite de grão α -Fe (Zn) na camada superficial da liga. (b) Difusão de Zn ao longo do limite de grão γ e transformação da região do limite de grão difundida com Zn γ em α -Fe (Zn). (c) Propagação de trincas através da camada limite de grão α -Fe (Zn). (d) Propagação de fissuras por repetição das etapas de transformação-difusão (b) e (c). (e) Após o resfriamento, a distribuição de Zn líquido em alta temperatura é refletida na distribuição de Γ -Fe ₃ Zn ₁₀ . A ausência de transformação da martensita γ para α permite a identificação da camada de difusão de Zn nas proximidades da ponta da trinca.	39
Figura 11 – Micrográfias de MEV mostram a fragilização por metal líquido.....	40
Figura 12 - Esquema do microscópio óptico (esquerda) e um microscópio eletrônico de varredura (direita).....	45
Figura 13 - Geração de raios X ocorrendo e duas fases, A) geração da camada interna e B) preenchimento da vacância de uma camada superior com raios X.	46

Figura 14 - Esquema da difração de raios-x por átomos.....	47
Figura 15 - Difratoograma para uma amostra de ferro.	48
Figura 16 - Esquema para realização das curvas de polarização.	49
Figura 17 – Diagrama de OCP do aço inoxidável AISI 304 em solução de ácido nítrico 5%. (1) Amostra lixada e exposto à atmosfera por 1,5 horas; (2) Amostra lixada e exposto à atmosfera por 170 horas. (3) Amostra passivada e exposta à atmosfera por 170 horas.	50
Figura 18 - Curva de polarização obtida em um potenciostato para um caso de corrosão simples	51
Figura 19 - (a)Célula de três eletrodos onde: (1) Contra-eletrodo (2) Eletrodo de referência e (3) Eletrodo de trabalho. (b) Circuito de Randles representando a interface eletrodo/eletrólito. (c) Diagrama de Nyquist (d) Diagrama de bode.....	52
Figura 20 - Diagrama esquemático do funcionamento do AAS.....	54
Figura 21 - Peça B-Pillar estampada a quente antes do corte para o aço revestidos com ZF45.	56
Figura 22 - A) Amostra ZF45 antes da estampagem a quente B) ZF45 após a estampagem a quente C) ZF70 antes da estampagem a quente e D) ZF70 após a estampagem a quente	57
Figura 23 - Equipamento MEV FEI Company, modelo Quanta 3D com filamento de FEG com EDS.....	58
Figura 24 - Difratoômetro LabX XDR 6100 da Shimadzu.....	58
Figura 25 - Célula eletroquímica do tipo Tait de 3 eletrodos ligados ao potenciostato. 1- Eletrodo de Ag AgCl KCl sat , 2 – Eletrodo de Platina e 3 – Eletrodo de trabalho (amostra).....	59
Figura 26 - Potenciostato VersaStat4.....	60
Figura 27 - Extrapolação de Tafel para encontrar o i_{corr}	61
Figura 28 - Espectrômetro de Absorção Atômica Agilent modelo 240 FS.....	62
Figura 29 – Micrografia da amostra de ZF45, antes da estampagem a quente.	64

Figura 30 - Micrografia da amostra ZF45 após a estampagem a quente. São mostrados também os pontos (PT) em que foram realizadas as análises semiquantitativas de EDS.	65
Figura 31 - Micrografia da amostra ZF70 antes da estampagem a quente. São mostrados também os pontos (PT) em que foram realizadas as análises semiquantitativas de EDS.	67
Figura 32 - Micrografia da amostra ZF70, após a estampagem a quente. São mostrados também os pontos (PT) em que foram realizadas as análises semiquantitativas de EDS.	68
Figura 33 – Micrografias de topo da amostra ZF45 realizadas no MEV com ampliações de (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 2.500x e (d) 20.000x	69
Figura 34 - Micrografias de topo da amostra ZF45EQ realizadas no MEV com ampliações de (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 2.500x e (d) 20.000x	70
Figura 35 - Micrografias de topo da amostra ZF70 realizadas no MEV com ampliações de (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 2.500x e (d) 20.000x	71
Figura 36 - Micrografias de topo da amostra ZF70EQ realizadas no MEV com ampliações de (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 2.500x e (d) 20.000x	72
Figura 37 - Difratogramas das amostras ZF45, antes da estampagem (A) e após estampagem a quente (B).....	73
Figura 38 - Difratogramas das amostras ZF70, antes da estampagem (A) e após estampagem a quente (B).....	75
Figura 39 – Curva de OCP em função do tempo para os sistemas ZF45 (A) e ZF70 (B) com (EQ) e sem estampagem a quente imersas em solução de HCl 4% (m/m).	78
Figura 40 - Medidas de OCP em função do tempo para os sistemas ZF45 (A) e ZF70 (B) com (EQ) e sem estampagem a quente imersas em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	80
Figura 41 – Curvas de polarização obtidas para as amostras ZF45 com (EQ) e sem estampagem a quente imersas em solução de NaCl 0,1 mol/L	82

Figura 42 - Curva de polarização obtidas para as amostras ZF70 com (EQ) e sem estampagem a quente imersas em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	83
Figura 43 - Diagramas de Bode (log Z versus log f (A) e -θ versus log f (B)) para o revestimento ZF45 imerso em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ por 11 dias.....	85
Figura 44 - Circuito Elétrico Equivalente do tipo Randles	86
Figura 45 - Diagrama de Nyquist para o revestimento ZF45 imerso em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ por 11 dias.....	87
Figura 46 – Macrografia da amostra ZF45 após 11 dias de imersão em solução salina.	88
Figura 47 - Diagramas de Bode (log Z versus log f (A) e -θ versus log f (B)) para o revestimento ZF45EQ imerso em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ por 11 dias.....	89
Figura 48 - Diagrama de Nyquist para o revestimento ZF45EQ imerso em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ por 11 dias.....	90
Figura 49 - Macrografia da amostra ZF45 EQ após 11 dias de imersão em solução salina.....	91
Figura 50 - Diagramas de Bode (log Z versus log f (A) e -θ versus log f (B)) para amostra ZF70 ao longo de 11 dias.....	92
Figura 51 - Diagrama de Nyquist para amostra de ZF70 imerso em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ por 11 dias.....	93
Figura 52 - Macrografia da amostra ZF70 com corrosão após 11 dias de imersão em solução salina.	94
Figura 53 - Diagramas de Bode (log Z versus log f (A) e -θ versus log f (B)) para amostra ZF70 ao longo de 11 dias.....	95
Figura 54 - Diagrama de Nyquist para amostra ZF70EQ imerso em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ por 11 dias.....	96
Figura 55 - Macrografia da amostra ZF70 EQ após 11 dias	97
Figura 56 – Variação do Z obtido na frequência 10 mHz em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	98

Figura 57 – Concentrações de íons Fe e Zn após imersão das amostras ZF45EQ e ZF70EQ por 11 dias em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	99
Figura 58 – Mecanismo de proteção contra corrosão nos instantes iniciais de imersão dos aços galvanizados em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	101
Figura 59 - Mecanismo de proteção contra corrosão após longos períodos (depois de 4 dias) de imersão dos aços galvanizados em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições químicas para aços utilizados no processo de estampagem a quente.	29
Tabela 2 - Comparação dos diferentes tipos de revestimento para aplicação da estampagem a quente	34
Tabela 3 - Composição química do aço ao boro em percentual de massa.....	55
Tabela 4 - Parâmetros da estampagem a quente	56
Tabela 5 - Porcentagem de Fe e Zn obtidas por meio das análises de EDS na amostra ZF45 antes da estampagem a quente.	64
Tabela 6 - Porcentagem de Fe e Zn nos pontos 1, 2 e 3 obtidas por meio das análises de EDS da amostra ZF45, após a estampagem a quente.	66
Tabela 7 - Porcentagem de Fe e Zn nos pontos 1 e 2 obtidas por meio das análises de EDS da amostra, ZF70, antes da estampagem a quente.	67
Tabela 8 - Porcentagem de Fe e Zn nos pontos 1 e 2 obtidas por meio das análises de EDS da amostra, ZF70 após a estampagem a quente.	68
Tabela 9 - Icorr para as diferentes amostras.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AC₁	Temperatura de início do campo bifásico (Diagrama Fe-C)
AC₃	Temperatura final do campo bifásico (Diagrama Fe-C)
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
AHSS	Advanced High Strength Steel
Al	Alumínio
Al-Si	Alumínio-Silício
B	Boro
BN	Nitreto de Boro
BSED	Electron Backscattering Diffraction
C	Carbono
CFB	Carbide Free Bainitic
CP	Curva de Polarização
CP	Complex Phase
Cr	Cromo
CT	Contra-eletrodo
DP	Dual Phase
DRX	Difração de Raios-X
EAC	Environmentally-assisted Cracking
EDS	Espectroscopia de Dispersiva de Energia
EIS	Spectroscopy Impedance Electrochemical
EQ	Estampagem a Quente

ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
FB	Ferrite-Bainite
Fe	Ferro
FEG	Field Emission Gun
GA	Aço Galvanizado Recozido
GES	Galvanostatic Electrochemical Stripping
GI	Aço Galvanizado
HCl	Ácido Clorídrico
HSLA	High Strength Low Alloy Steels
ia	Corrente anódica
ic	Corrente Catódica
IMCS	Compostos Intermetálicos Estáveis
KCl	Cloreto de Potássio
kV	Kilovolt
LME	Liquid Metal Embrittlement
Log	Logaritmo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	Manganês
MPa	Mega Pascal
Ms	Martensítico
NaCl	Cloreto de Sódio
Ni	Níquel
OCP	Potencial em Circuito Aberto
PHS	Press Hardend Steel

QP	Quenching and Partition
Si	Silício
TBF	Steel Trip- Assisted Bainitic Ferrite
TEM	Microscópio Eletrônico de Transmissão
Ti	Titânio
TRIP	Transformation Induced Plasticity
TWIP	Twinning Induced Plasticity
Z	Impedância
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância Imaginária
ZF45	Amostra com revestimento 45 g/m ² /face
ZF70	Amostra com revestimento 70 g/m ² /face
Zn	Zinco
Zn_{liq}	Zinco Líquido
Zn-Fe	Zinco-Ferro
Zn-Ni	Zinco-Níquel

1. INTRODUÇÃO

Os aços avançados de alta resistência (AHSS) vêm sendo utilizado na indústria automobilística por oferecerem maior resistência mecânica e redução de massa em peças estampadas. Devido ao rigor das legislações ambientais vigentes, que controlam a emissão de gases do efeito estufa e visam aumentar a segurança veicular, a demanda por este material tem crescido significativamente. No entanto, os aços de alta resistência possuem propriedades mecânicas superiores que comprometem as operações de estampagem a frio, apresentando conformabilidade reduzida, maior retorno elástico, fraturas de borda e desgastes excessivos das ferramentas em aplicações de conformação a frio AUTENGRUBER, LUCKENEDER e HASSEL, 2012. A solução para essas limitações é a realização do processo de estampagem a quente no qual há diminuição na resistência à conformação mecânica e aumento da ductilidade. No processo de estampagem a quente os esboços são primeiro austenitizados e posteriormente, estampados e temperados simultaneamente MATAYOSHI, 2016 CORDEIRO, ROSIAK, *et al.*, 2021.

Os aços de baixo carbono ao boro são classificados como AHSS que são capazes de gerar uma microestrutura totalmente martensítica após a conformação a quente. Para que ocorra essa transformação, é necessário que a taxa de resfriamento seja superior ou igual a 27°C/s durante o processamento CORDEIRO, ROSIAK, *et al.*, 2021. As adições de elementos de liga aumentam a temperabilidade do aço ao retardarem as transformações de austenita em bainita e ferrita. CORDEIRO, ROSIAK, *et al.*, 2021 BORSETTO, GHOTTI e BRUSCHI , 2009

O aço quando submetido à estampagem a quente fica susceptível a oxidação em altas temperaturas de aquecimento. Com objetivo de inibir essa oxidação, as indústrias propuseram novos revestimentos, principalmente Al-Si e a base de Zn são amplamente utilizados para a proteção do substrato através da imersão a quente BORSETTO, GHOTTI e BRUSCHI , 2009.

Os revestimentos a base de Zn são amplamente utilizados em chapas de aços galvanizados Zn (GI) e o aço ao boro recozido galvanizado Zn-Fe (GA). Estes fornecem proteção catódica e reduzem o custo de produção quando comprado com outros revestimentos. Contudo, a conformabilidade de aços ao boro revestidos à base

de zinco no processo de estampagem a quente pode ser afetada pelo fenômeno de fragilização induzida por metal líquido (LME). CHEN, CHEN, *et al.*, 2021

O LME inicia-se durante o aquecimento da chapa metálica (aproximadamente 900°C) e encharque no forno. A temperatura de fusão do zinco é de 419°C e ao longo do aquecimento e estampagem a quente, uma parte do zinco líquido entra em contato com o substrato e se difunde pelos contornos de grão onde podem se fragilizar e servir como sítios de nucleação de trinca quando é conformado. O desafio da aplicação deste revestimento é encontrar o valor ideal do percentual de Fe na camada de Zn no revestimento. Aumentando o percentual de Fe na camada de Zn há redução da probabilidade de ocorrência de LME, porém a capacidade de resistência à corrosão galvânica diminui XIMENES, MOREIRA, *et al.*, 2020 . Além disso, para melhorar o desempenho do aço galvanizado contra corrosão é necessário a combinação de três mecanismos distintos: a ação de barreira da camada de zinco, a ação de barreira secundária dos produtos de corrosão do zinco e a proteção catódica fornecida pela interação galvânica com o zinco mesmo quando o aço é exposto em meio corrosivo PADILLA e ALFANTAZI, 2014 MARDER, 2000.

A fim de obter um material que não obtivesse esse tipo de fratura, XIMENES, 2018 estudaram diversos parâmetros para evitar o LME. Estes autores observaram que os aços revestidos industrialmente com 45 g/m²/face e 70 g/m²/face de zinco por imersão a quente, após a estampagem a quente, não apresentaram LME.

Nesta dissertação foi proposto avaliar a resistência à corrosão destes revestimentos de zinco desenvolvidos industrialmente, antes e após o processo de estampagem a quente, com diferentes espessuras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da estampagem a quente na resistência à corrosão do aço ao boro 22MnB5 galvanizado com 45 g/m²/face (ZF45) e 70 g/m²/face (ZF70) de Zn.

2.2. Objetivos Específicos

Realizar a caracterizações morfológicas dos revestimentos, antes e após a estampagem a quente, por meio Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Caracterizar semi-quantitativamente os elementos químicos dos revestimentos através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Determinar as fases presentes nos revestimentos por difratometria de Raios-X (DRX).

Avaliar a dissolução dos revestimentos em solução de HCl 4 % (m/m) por meio da técnica de potencial em circuito aberto (OCP);

Avaliar resistência à corrosão utilizando-se as técnicas eletroquímicas de OCP, Curvas de Polarização Potenciostáticas (CP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) dos revestimentos em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Foram realizadas também a quantificação dos teores de Zn e Fe na solução durante o processo de corrosão por Espectroscopia de Absorção Atômica (AA).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços AHSS

A formação de aços de alta resistência (AHSS) evoluíram devido a demanda por níveis de resistências maiores do que os aços de alta resistência e baixa liga (HSLA). Os aços AHSS foram desenvolvidos a partir de demandas por maior desempenho de colisão, reduzindo simultaneamente a massa e o custo. Eles podem ser classificados em grupos diferentes de aços. O primeiro grupo tem como propriedades níveis de resistência mais alto com maior conformabilidade e absorção de energia em colisão quando comparados aos aços HSLA. Nesta classe abrange os aços da linha Dual Phase (DP), Transformation Induced Plasticity (TRIP), Ferrite-Bainite (FB) e Twinning Induced Plasticity (TWIP) WORLD AUTO STEEL, 2021.

O segundo grupo inclui os aços que possuem resistência maior que o disponível nos graus HSLA que inclui os aços Complex Phase (CP) e os aços martensíticos. Porém com os aumentos progressivos no rendimento e resistência à tração surge problemas de conformação, já vistos em HSLA convencionais. Devido à alta resistência das peças convencionais endurecidas por prensagem após a moldagem as operações como aparar, cortar e perfurar o equipamento devem ser evitadas. WORLD AUTO STEEL, 2021

Os AHSS possuem uma microestrutura multifásica contendo uma ou mais fases diferentes de ferrita, perlita ou cementita, como por exemplo, bainita, austenita e austenita retida

Os aços AHSS podem ser classificados em 3 gerações:

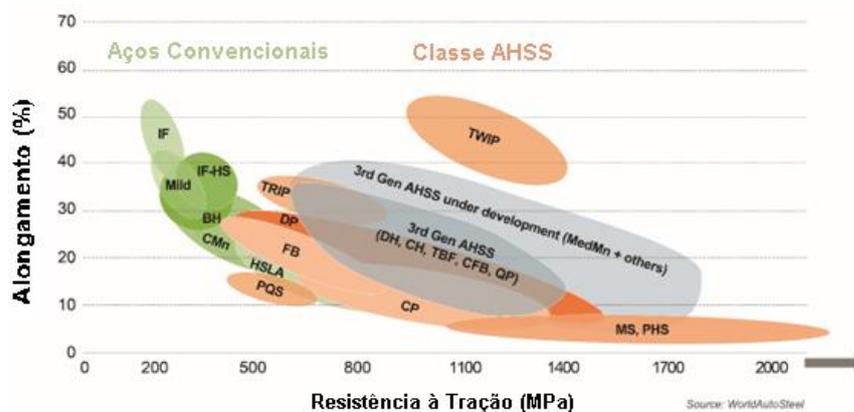
1º Geração – Aços Dual Phase (DP), Transformation Induced Plasticity (TRIP), Complex Phase (CP), Martensite (MS) e Press Hardened Steels (PHS).

2º Geração – Aços Twinning Induced Plasticity (TWIP)

3º Geração - Aços Trip- Assisted Bainitic Ferrite (TBF), Carbide Free Bainitic (CFB), Quenching e Partitioning (Q&P) ou (QP) e Aço Manganês médio.

A figura 1 apresenta um gráfico de banana de resistência mecânica versus alongamentos comparando os aços avançados e os AHSS. WORLD AUTO STEEL, 2021

Figura 1- Gráfico resistência mecânica versus alongamento dos aços convencionais e os AHSS



Fonte: Modificado WORLD AUTO STEEL, 2021

3.1.1. Primeira Geração Aços AHSS

Os aços AHSS de primeira geração são formados em uma matriz de ferrita para ductilidade de linha de base e possuem outros componentes microestruturais como martensita, bainita e austenita retida, com isso, proporciona resistência e ductilidade a esses materiais. Comparando esses materiais com os das outras gerações podemos observar que eles possuem uma maior conformabilidade global, porém em algumas aplicações podem surgir alguns desafios devido a diferenças de dureza entre os componentes microestruturais.

Fazem parte da primeira geração os aços Dual Phase (DP) que possuem uma matriz ferrita com ilhas de martensitas com fase secundária que podem ser produzidos pelo resfriamento controlado a partir da fase austenita ou da fase ferrita mais austenita. Devido a microestrutura dos aços DP, eles são uma combinação de resistência e capacidade. MACHIDA, 2021

Os aços com plasticidade induzida por transformações de fases (TRIP) possuem uma microestrutura com matriz ferrítica com fases bainíticas e austenita retida, sendo a austenita retida a responsável pela propriedade do aço capaz de sofrer deformação plástica. MACHIDA, 2021

Os aços complex phase (CP) são aços multifásicos que são constituídos de ferrita fina, martensita e bainita e uma pequena quantidade de austenita retida. São feitos através de tratamentos isotérmicos com temperaturas intermediárias formando estruturas finas de ferritas. DIAS, 2014

Os aços martensíticos (MS) possuem uma microestrutura principalmente martensita e contém pequenas quantidade de ferrita ou bainita. Esses aços possuem maior resistência à tração e são submetidos ao revenimento pós-têmpera para melhorar a ductilidade. A adição de carbono aumenta a temperabilidade e fortalece a martensita assim como o manganês, silício, cromo, molibdênio e entre outros. Na criação dos aços MS, a austenita que existe durante a laminação a quente é transformada quase que inteiramente em martensita durante a têmpera no resfriamento da linha de recozimento contínuo WORLD AUTO STEEL, 2021.

O PHS (press hardening steel) são os aços estampados a quente formados pela liga carbono-manganês-boro. São aços que possuem microestrutura ferrítico-perlítico, limite de escoamento de 300 a 600 MPa e resistência a tração de 450 a 750 MPa. Após o material ser prensado a quente, possui um escoamento mínimo de 950 MPa e resistência à tração de 1300 a 1650 MPa WORLD AUTO STEEL, 2021. Esse tipo de aço revestido industrialmente com zinco por imersão a quente foi o estudado neste trabalho.

3.2. Aço ao Boro

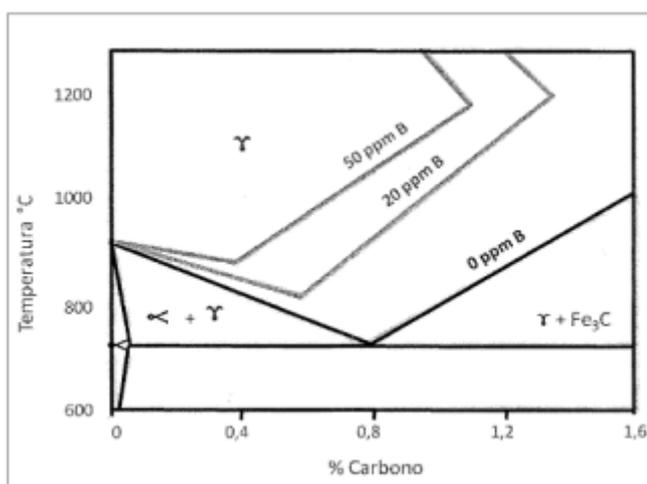
O Boro é adicionado ao aço com intuito de reduzir a formação de perlita e de ferrita poligonal e com isso afasta a curva de transformação bainítico. O boro torna o aço temperável pois segrega o contorno de grão e aumenta a resistência à decoesão HWANG , SUHB e KIMA, 2011. A adição de boro ao aço traz benefícios como a melhora na temperabilidade, ductilidade, deformabilidade e principalmente a redução de defeitos como trincas após o tratamento térmico REIS, 2009.

A temperabilidade do aço é a capacidade em transformar austenita em martensita que é obtida através da têmpera do material. A têmpera é um tratamento térmico que consiste no aquecimento do material até a temperatura onde a fase no diagrama de equilíbrio esteja totalmente homogênea e em seguida o material é resfriado rapidamente, fora das condições de equilíbrio. CHIAVERINI, 2002 NUNES e KREISCHER, 2010. A temperabilidade máxima dos aços ao boro ocorre em temperaturas onde há a solubilização dos borocarbonetos.

Através da adição dos elementos no aço as faixas de temperatura se alteram e no caso do boro resultará no aumento da temperatura de transição e da faixa de

temperatura na qual a ferrita é estável além disso, haverá a redução do campo austenítico. Desta forma a adição de boro ao aço é representado na figura 2 onde podemos verificar a variação da temperatura quando comparamos o diagrama de ferro carbono puro.

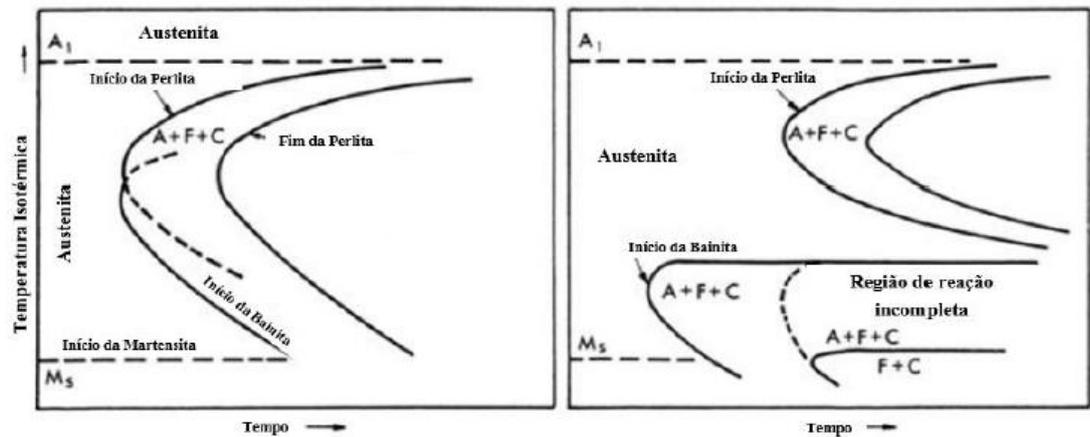
Figura 2 - Efeito do boro no diagrama Ferro-Carbono.



Fonte: SANTOS, 2021

Outra característica predominante do elemento boro ao aço é que ele atua como agente endurecedor, aumentando a temperabilidade. Isso ocorre pois com a adição do boro há um deslocamento da curva TTT (Temperatura – Tempo – Transformação) devido ao retardamento da formação de ferrita pro-eutetóide e com isso a taxa de resfriamento para ocorrência da têmpera tornar-se o processo viável. A figura 3 mostra a curva TTT antes e após a adição de boro (deslocamento para direita) SANTOS, 2021 .

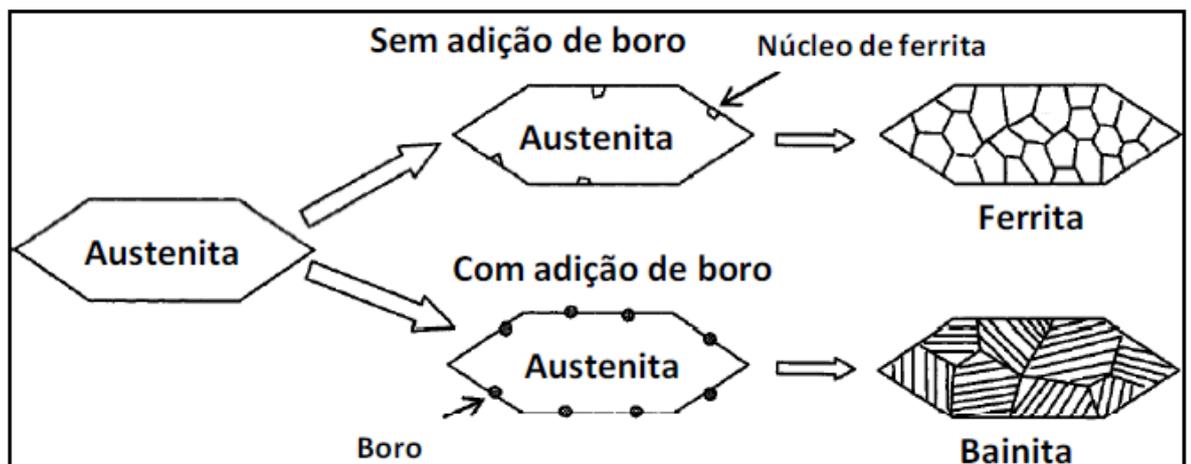
Figura 3 - Curva TTT - Sem adição de boro (esquerda) e com adição de boro (direita) –(A)- Austenita, (F) – Ferrita e (C) Cementita.



Fonte: SANTOS, 2021

Com a adição do boro, ocorre um atraso na nucleação da ferrita, deslocando a formação da ferrita, e com isso expõe o campo bainítico em alguns aços. O boro pode ser utilizado para aplicações que visam a obtenção de bainita por resfriamento contínuo. A figura 4 mostra um esquema do efeito de adição de boro na microestrutura do aço. COSTA, 2019

Figura 4 - Efeito da adição de boro na nucleação da ferrita



Fonte: COSTA, 2019

3.3. Composição química

De acordo com KARBASIAN e TEKKAYA, 2010, em aços estampagem a quente, adição de elementos de liga, como o boro, podem aumentar a temperabilidade. A tabela 1 apresenta a composição química e as propriedades mecânicas das amostras. É possível observar a influência dos elementos de liga na temperatura de início da transformação martensítica, onde amostras com maior teor de elementos de liga, como boro, silício, cromo ou titânio, apresentam uma temperatura mais baixa para iniciar a transformação martensítica.

Tabela 1 – Composições químicas para aços utilizados no processo de estampagem a quente.

Aço	Al(%)	B(%)	C(%)	Cr(%)	Mn(%)	N(%)	Ni(%)	Si(%)	Ti(%)
20MnB5	0,04	0,001	0,16	0,23	1,05	-	0,01	0,40	0,034
22MnB5	0,03	0,002	0,23	0,16	1,18	0,005	0,12	0,22	0,040
8MnCrB3	0,05	0,002	0,07	0,37	0,75	0,006	0,01	0,21	0,048
27MnCrB5	0,03	0,002	0,25	0,34	1,24	0,004	0,01	0,21	0,042
37MnB4	0,03	0,001	0,33	0,19	0,81	0,006	0,02	0,31	0,046

Aço	Temperatura MS (°C)	Taxa de resfriamento crítica (K/s)	Limite de Escoamento (MPa)		Limite de Resistência (MPa)	
			Fornecido	Tratado	Fornecido	Tratado
20MnB5	450	30	505	967	637	1354
22MnB5	410	27	457	1010	608	1478
8MnB5	--	--	447	751	520	882
27MnC4B5	400	20	478	1097	638	1611
37MnB4	350	14	580	1378	810	2040

Fonte: Modificado (KarbAsian & Tekkaya, 2010)

Entre os materiais descritos na tabela 1, o aço 22MnB5 é o mais empregado para o processo de estampagem a quente na área automotiva. O aço 22MnB5 possui inicialmente uma microestrutura composta por ferrita e perlita e uma resistência

mecânica de 600 MPa. Após a estampagem a quente e o tratamento térmico, o aço apresenta uma microestrutura composta de 100% martensita e com isso pode apresentar resistência de 1500 MPa. CERQUEIRA, 2018

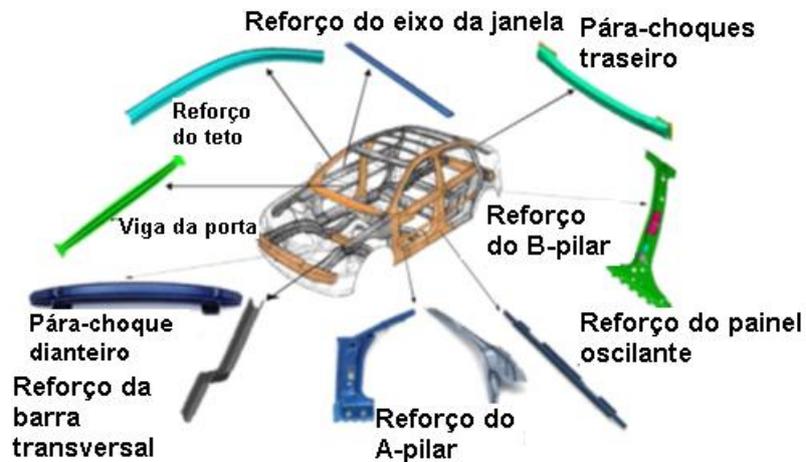
3.4. Aços estampados a quente (PHS)

Conforme aumenta a resistência das chapas de aços, as peças possuem alta resistência mecânica e através da estampagem a frio o processo de estampagem se torna mais difícil devido ao grande retorno elástico, a alta carga de estampagem, baixa conformabilidade, curta vida útil de ferramentas e desgastes severo. Devido a essas desvantagens da estampagem a frio, utiliza-se a estampagem a quente para realizar a estampagem das peças MORI, BARIANI, *et al.*, 2017.

O processo de estampagem a quente trata-se de um tratamento térmico de têmpera que ocorre dentro de uma ferramenta refrigerada. A propriedade de alta resistência mecânica é desejada apenas para o produto, sendo uma característica indesejável para processos intermediários. De forma geral, os aços utilizados na estampagem a quente exibem uma resistência mecânica na faixa de 500 a 800 MPa antes de serem submetidos ao processo de têmpera e conformação. Sua microestrutura é composta principalmente por ferrita e perlita.

Peças de aço de alta resistência estão sendo cada vez mais produzidas por estampagem a quente em chapas de aços temperáveis. Essas peças são necessárias para melhorar a segurança contra acidentes automobilísticos e, portanto, são usadas principalmente como membros de reforço. A figura 5 mostra alguns exemplos de peças produzidas por estampagem a quente utilizadas nos automóveis MORI, BARIANI, *et al.*, 2017.

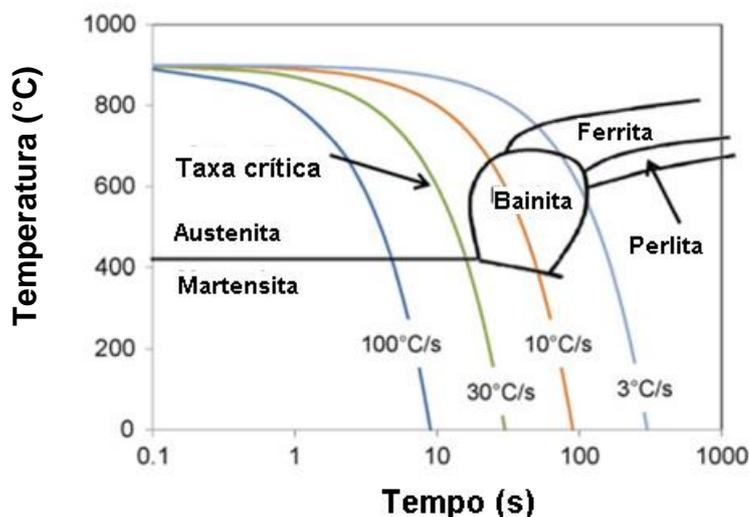
Figura 5 - Peças automotivas produzidas por estampagem a quente.



Fonte: Alterado MORI, BARIANI, *et al.*, 2017

Aços estampados a quente (PHS – Press Hardening Steel) são fabricados austerizando peças, neste caso, de aço ao boro em um forno e temperando simultaneamente dentro de uma ferramenta resfriada. À medida que a peça é temperada dentro da ferramenta, a microestrutura austenítica se transformando em martensita conforme demonstrado na figura 6. Para que o material tenha resistência à tração altas é necessário obter microestrutura totalmente martensítica. Porém o material estampado a quente totalmente martensítico exibe níveis baixos de deformação até a falha quando comparadas a aços de baixa ou média resistência GEORGE, BARDELICK e WORSWICK, 2012.

Figura 6 - Diagrama de CCT (Continuous Cooling Transformation) do aço ao boro.



Fonte: Alterado GEORGE, BARDELICK e WORSWICK, 2012

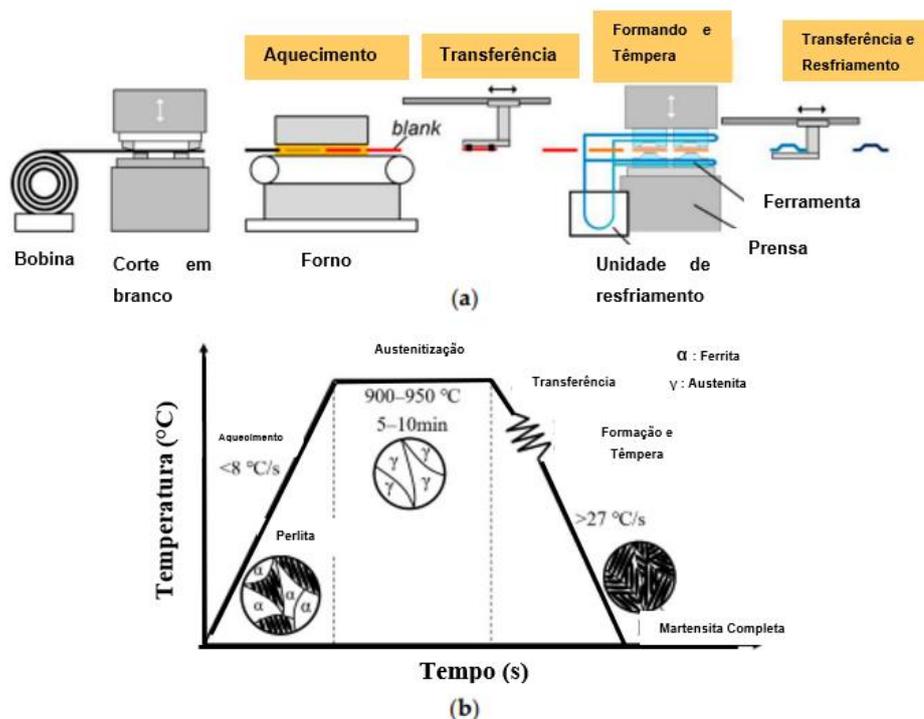
A tecnologia de estampagem a quente para aços Mn-B está consolidada e tem sido comercializada internacionalmente, especialmente para chapas de resistência de 1500 MPa. TONG, RONG, *et al.*, 2020

O processo para a fabricação do PHS consiste nas seguintes etapas:

- Um chapa de aço laminado a frio e recozido é aquecido a uma temperatura de austenitização entre 850 a 950°C.
- A chapa é mantida na temperatura de austenitização por 5 a 10 min. Durante todo o processo de aquecimento, a microestrutura ferrita-perlita se transforma em austenita.
- Posteriormente, o aço é resfriado entre as matrizes refrigeradas a água. Durante o processo de têmpera, a chapa é deformada na forma desejada e a microestrutura austenítica se transforma totalmente em uma microestrutura martensítica CHO, SULISTIYO, *et al.*, 2018 MALEKI, PALLISCO, *et al.*, 2022.

A figura 7 é uma representação esquemática do ciclo termomecânico e da evolução microestrutural durante o processo de estampagem a quente.

Figura 7 - (a) Processo de estampagem a quente (b) Gráfico de temperatura versus tempo do aço com as respectivas microestruturas



Fonte: Modificado TONG, RONG, *et al.*, 2020

Alguns componentes fabricados pelo processo convencional de estampagem a quente se beneficiariam de regiões caracterizadas por uma resistência reduzida, porém com maior ductilidade a fim de aumentar a sua resistência a colisões. O Pilar-B é um componente automotivo que a parte inferior deve ter a maior capacidade de absorção de energia do que aquela proporcionada por uma estrutura totalmente martensítica para aumentar o desempenho de colisão lateral, enquanto a parte superior deve reter a estrutura martensítica por conta da alta resistência à intrusão. MERKLEIN, WIELAND, *et al.*, 2016

Para proteger o PHS da corrosão é necessário sistema de revestimento metálico pois o processo da estampagem a quente leva à formação de óxido na superfície de peças feitas de aço não revestido durante a etapa de austenitização. As chapas de aço pré-revestidos são utilizadas pois não requerem uma etapa a mais de

remoção do óxido além disso, a camada de revestimento protetora impede a descarbonetação da superfície. CHO, SULISTIYO, *et al.*, 2018

3.5. Revestimentos

3.5.1. Revestimentos para estampagem a quente

Os principais tipos de revestimento em aços estampados a quente, as vantagens e desafios são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Comparação dos diferentes tipos de revestimento para aplicação da estampagem a quente

	Revestimento Aluminizado	Revestimento Galvanizado	Revestimento Galvannealed	Revestimento Zn-Ni	Revestimento Híbrido
Vantagens	Boa resistência à oxidação	Boa formabilidade		Maior temperatura de fusão	Resistência à corrosão catódica
	Boa resistência à corrosão de barreira	boa resistência à oxidação	Resistência à corrosão catódica	Livre de LMIE Resistência à corrosão catódica	Resistência à corrosão catódica
	Não há necessidade de fosfatação	resistência à corrosão de barreira			
Desafios	Fragilidade do revestimento	Adesão de Al líquido	LMIE Adesão líquida de Zn	Fragilidade do revestimento	Formação de pequenos intermetálicos
	Adesão de Al líquido	Sem proteção	Remoção de óxidos	Custo mais alto	Fe-Al
	Sem proteção contra corrosão catódica	proteção contra corrosão catódica	Fragilidade do revestimento		Fusão de Al e Mg
					Custo mais alto

Fonte: FAN e DE COOMAN, 2012

No revestimento Al-Si, a superfície contendo o Al_2O_3 pode proteger efetivamente o revestimento contra oxidação severa. A camada de óxido é mais fina que a de outros tipos de revestimento e não tem efeito aparente na soldagem a ponto por resistência. A soldagem a ponto por resistência é um método de união proeminente na indústria automotiva IGHODARO, BIRO e ZHOU, 2016 .

Esta camada de óxido também atua como barreira durante a corrosão COUTO, REVILLA, *et al.*, 2021. O revestimento aluminizado estampado a quente e o revestimento de alumineto só podem fornecer uma barreira de resistência à corrosão. O comportamento à corrosão é excelente devido à formação de produtos de corrosão estáveis. O revestimento aluminizado estampado a quente é frágil devido à formação de fases intermetálicas Fe-Al. O revestimento tende a quebrar durante a deformação plástica. O revestimento de ligas intermetálicas de Al pode resolver este problema formando fases dúcteis no revestimento. O revestimento sem rachaduras tem melhor resistência à corrosão. Durante a estampagem a quente, a fusão do Al pode resultar na adesão do Al aos rolos do forno BORSETTO, GHOTTI e BRUSCHI, 2009.

Nos revestimentos de liga Zn-Ni estampados a quente, as reações revestimentos-aço ocorrem no estado sólido, diferentemente de outros tipos de revestimentos COUTO, REVILLA, *et al.*, 2021 CHAKRABORTY, MONDAL, *et al.*, 2019. Portanto, não apresentam o problema de adesão de Zn líquido ou LMIE devido à maior temperatura de fusão. O óxido superficial é espesso e ondulado devido à formação de ZnO solto. A formação de uma grande fração de fase de α -Fe (Zn, Ni) reduz a fragilidade do revestimento em comparação com o revestimento original de Zn-Ni. No entanto, os revestimentos de liga Zn-Ni apresentam custos de material mais elevado devido à liga de Ni, de regulamentações ambientais associadas ao uso de eletrólitos contendo Ni e de energia para produção de revestimentos tão espessos quanto aos galvanizados a quente para resistir o processo de estampagem a quente.

No caso dos revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos, apesar de mostrarem promissores na proteção contra oxidação do aço durante a estampagem, estima-se que o processo de aplicação do revestimento e a posterior etapa de secagem possam aumentar o custo do processo CHANG e WANG, 2017 YEKEHTAZ, KLESEN, *et al.*, 2012 FAN e DE COOMAN, 2012 .

3.5.2. Zn, Zn-Fe

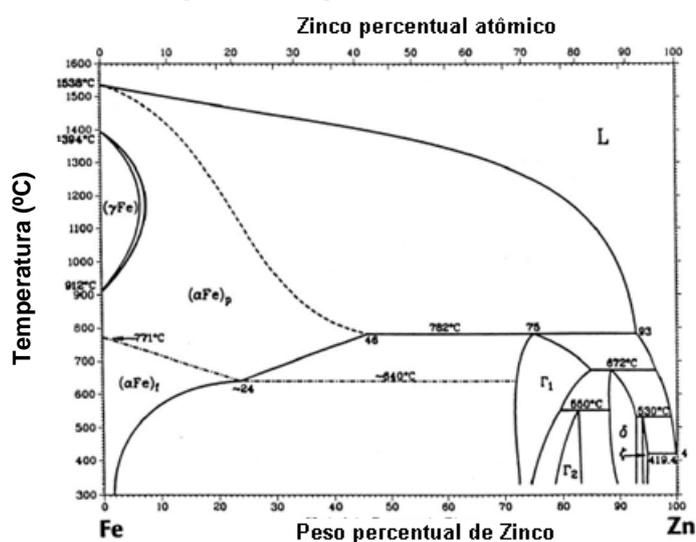
Os revestimentos de zinco são usados para melhorar a corrosão do aço através de dois mecanismos, por barreira e proteção galvânica. A metodologia de proteção galvânica, o zinco é menos nobre (anódico ao ferro) em condições ambientais e irá corroer primeiro a fim de proteger o substrato (aço) MARDER, 2000. A principal

vantagem da utilização deste revestimento é a resistência à corrosão que permite a aplicação do material em áreas com alto teor de umidade. AUTENGRUBER, LUCKENEDER, *et al.*, 2012

O revestimento de zinco pode ser processado através de métodos como galvanização por imersão a quente, pulverização térmica e eletrodeposição. Iremos abordar apenas a metodologia de imersão a quente uma vez que os estudos foram realizados neste tipo de amostra. A imersão a quente ocorre quando o aço é imerso em um banho de zinco líquido ou liga de zinco e desta forma o aço reage com o zinco formando o revestimento que pode ser resfriado ou tratado termicamente MARDER, 2000.

Quando o aço passa pelo processo de imersão a quente ocorrem várias reações dependendo da composição do banho e dos solutos presentes no aço. Na figura 8 temos o diagrama de Fe-Zn que mostra as diversas fases presente nesse processo. O tratamento térmico das chapas de aço galvanizado causa, além da oxidação da superfície, a interdifusão química do zinco no substrato de aço. AUTENGRUBER, LUCKENEDER, *et al.*, 2012. Quanto maior o teor de carbono, mais rápida é a reação de Fe-Zn e com a aceleração da reação de Fe-Zn irá reduzir as propriedades mecânicas do revestimento de galvanização. Portanto, os aços de baixo carbono são frequentemente escolhidos como aços matrizes YU, HU e MENG, 2020.

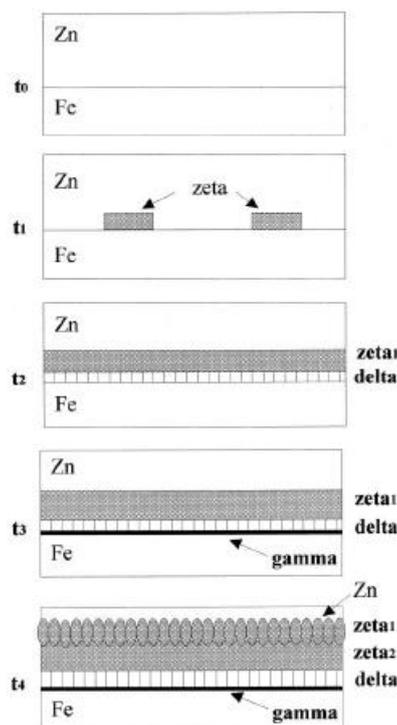
Figura 8 - Diagrama Fe-Zn



Fonte: Modificado MARDER, 2000

As principais camadas do revestimento de zinco podem ser representadas conforme figura 9:

Figura 9 - Representação esquemática da formação da camada de fases Fe-Zn em um banho de galvanização



Fonte: MARDER, 2000

Fase Zeta (ζ) – FeZn_{13} possui um teor de ferro aproximadamente 5 a 6% em peso. A fase zeta é isomorfo e possui uma célula unitária monoclinica e estrutura atômica que contém um átomo de ferro e zinco com 12 átomos de zinco no vértice.

Fase Delta (δ) – FeZn_{10} possui uma composição de aproximadamente 7 a 11,5% em peso de ferro, possui uma célula unitária hexagonal e é formada a partir de reação peritética.

Fase Gama (Γ) – A fase gama pode-se dividir em Γ e Γ_1 . A fase Γ_1 tem uma composição de ferro de 17 a 19% em peso a 450°C e estrutura cristalina cúbica de fase centrada. Já a fase Γ possui uma composição de aproximadamente 23,5 a 28% em peso de ferro e possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado MARDER, 2000.

Além da transformação da fase intermetálica Fe-Zn, ocorre também a oxidação superficial durante o processo de endurecimento por prensagem quando realizado em atmosfera ambiente. Em altas temperaturas, a oxidação dos materiais metálicos é uma reação de oxidação que resulta da conversão de metais em óxidos quando expostos a altas temperaturas na presença de oxigênio. A composição da camada de óxido formada depende da composição química do metal. A camada de óxido pode impedir que o metal seja atacado pelo oxigênio, formando uma barreira de difusão. No caso de oxidação de várias ligas, a carepa pode consistir em camadas duplas. A camada externa de óxido é monofásica e consiste no metal oxidado, enquanto a camada interna é heterofásica do metal base oxidado e componentes de liga oxidado. Esse tipo de oxidação interna é típico para ligas onde os compostos formam óxidos e o elemento de liga tem maior afinidade com o oxigênio que o material base. AUTENGRUBER, LUCKENEDER, *et al.*, 2012

3.5.2.1. Fragilização por Metal Líquido

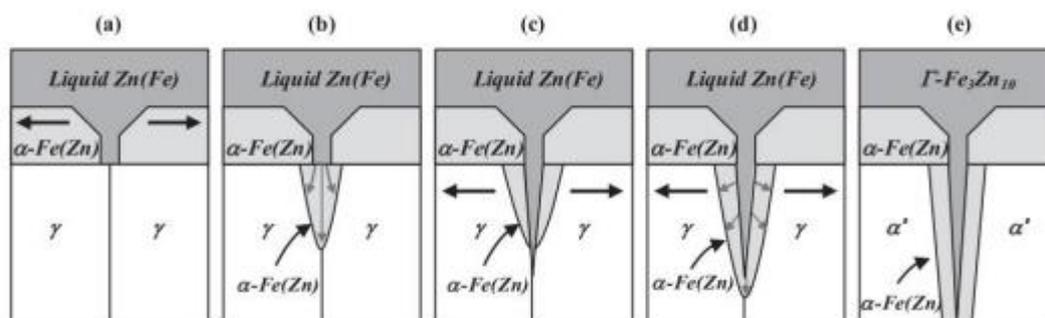
A fragilização por metal líquido é um subconjunto de craqueamento ambientalmente assistido (EAC), em que um metal sólido exposto a um metal líquido apresenta maior suscetibilidade a rachaduras. Embora o LME seja um subconjunto específico de EAC que não necessariamente se sobrepõe mecanicamente aos fenômenos EAC aquosos ou de hidrogênio. KOLMAN, 2019

Segundo LING, WANG e KONG, 2018, regras empíricas sugerem que o par de fragilização pode ter solubilidade mútua limitada e baixa tendência para formar compostos intermetálicos estáveis (IMCs). Porém, o zinco pode fragilizar o aço, em contrapartida com as regras, mesmo que tenham solubilidade relativamente boas e possam formar IMCs estáveis. O revestimento de zinco é amplamente utilizado para fornecer resistência à corrosão do aço e com isso separar o aço do ambiente corrosivo e atua como ânodo de sacrifício. Do ponto de vista do LME, o revestimento de zinco fornece o metal líquido (Zn fundido) para que o LME possa ocorrer no aço, se as condições de temperatura e tensão atenderem aos pré-requisitos do LME. O ponto de fusão do zinco é baixo (cerca de 419°C), com isso os aços galvanizados quando submetidos a alguns processos industriais a quente como galvanização por imersão

a quente, estampagem a quente e soldagem estão suscetíveis ao fenômeno de fissura LME. LING, WANG e KONG, 2018

A figura 10 ilustra o mecanismo de transformação de fases atenuada pela difusão do limite do grão de Zn, levando a formação de trincas no PHS revestido com Zn durante a têmpera da matriz. CHO, KANG, *et al.*, 2014

Figura 10 - Esquema ilustrando o mecanismo de transformação do LME no PHS revestido com Zn. (a) Início da trinca em alta temperatura em um limite de grão α -Fe (Zn) na camada superficial da liga. (b) Difusão de Zn ao longo do limite de grão γ e transformação da região do limite de grão difundida com Zn γ em α -Fe (Zn). (c) Propagação de trincas através da camada limite de grão α -Fe (Zn). (d) Propagação de fissuras por repetição das etapas de transformação-difusão (b) e (c). (e) Após o resfriamento, a distribuição de Zn líquido em alta temperatura é refletida na distribuição de Γ -Fe₃Zn₁₀. A ausência de transformação da martensita γ para α permite a identificação da camada de difusão de Zn nas proximidades da ponta da trinca.



Fonte: CHO, KANG, *et al.*, 2014

Na etapa (a) temos uma fase com resistência muito menor que a fase austenita da matriz, portanto, durante a deformação em altas temperaturas, as trincas são facilmente iniciadas nos limites de grãos α -Fe (Zn).

(b) Os limites dos grãos de austenita atuam como caminhos de difusão de Zn. A região limite se transforma em α -Fe (Zn), uma vez que o zinco é um forte estabilizador de ferrita, e isto aumenta ainda mais a difusão do contorno de grão de Zn. Isso ocorre, pois, a difusividade do soluto na ferrita é maior do que na austenita.

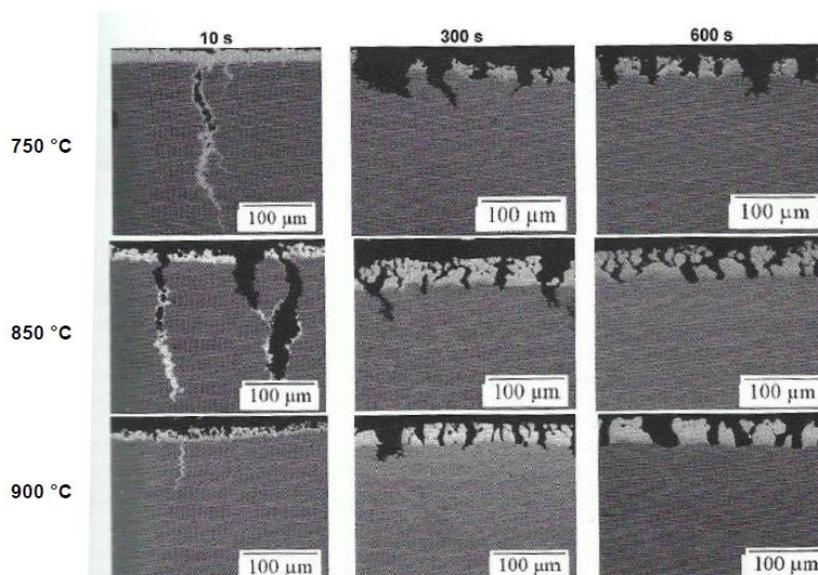
(c) Fissuração do limite de grão da fina camada da região transformada por difusão, onde a região do limite de grão austenita foi substituída por α -Fe (Zn) de baixa resistência.

(d) Após a formação da trinca, o Zn_{liq} avança por capilaridade e pelo contorno de grão na ponta da trinca e é novamente transformado por difusão por Zn em α -Fe (Zn). A trinca se propaga quando o contorno de grão está enfraquecido e incapaz de suportar as tensões aplicadas ampliadas localmente na ponta da trinca. Isto leva à propagação de fissuras por repetição das etapas (b) e (c).

(e) Durante a têmpera, o Zn_{liq} com Fe-Saturado se transforma em Γ - Fe_3Zn_{10} , tornando possível mapear com precisão a posição do líquido na matriz. A matriz austenítica se transforma em uma α' martensítica. A fase α -Fe (Zn) ao redor da trinca permanece inalterada.

A figura 11 mostra-se o exemplo de ocorrência de fragilização por metal líquido em aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Figura 11 – Micrográfias de MEV mostram a fragilização por metal líquido.

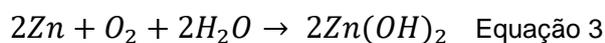
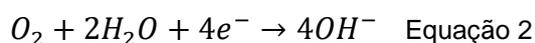
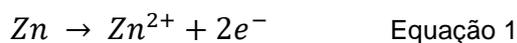


Fonte: Adaptado GHANBARI, SPEER e FINDLEY, 2015

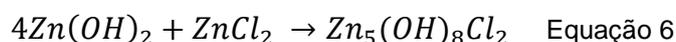
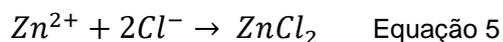
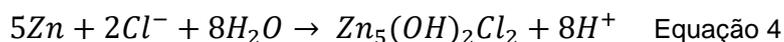
O fenômeno se inicia durante o aquecimento do encharque no forno submetido a uma temperatura de 900°C. Ao longo do aquecimento e do processo de estampagem a quente, o zinco entra em contato com o substrato e assim se difunde pelos contornos de grãos, fragilizando e formando pontos de nucleação de trincas quando é conformado

3.5.2.2. Corrosão de revestimentos galvanizados

Quanto a corrosão de revestimentos galvanizados, o zinco é um material anfotérico e no processo de corrosão é transformado por duas ou três substâncias intermediárias no processo de corrosão. A corrosão do zinco em condições neutras pode ser exemplificada nas reações abaixo:



À medida que a corrosão prossegue, as seguintes reações irão ocorrer na região do anodo:



Em ambientes neutros e alcalinos, o cloreto de zinco básico irá precipitar na superfície dos substratos para proteger as matrizes de corrosão, mas em ambientes ácidos pode ser facilmente dissolvido. O cloreto de zinco pode ser lavado pela chuva e isso é uma causa de corrosão. Pesquisas com ambiente marinho interagindo com o zinco após exposição de curto prazo e descobriu que a camada de óxido aumentou gradativamente e passou a dificultar significativamente a difusão de íons, o que levaria à acidificação local na região anódica. Porém esse fenômeno pode causar corrosão localizada no local do defeito de acidificação, o que ocorre ao longo dos contornos de grãos. YU, HU e MENG, 2020

Existem vários fatores que afetam as propriedades dos revestimentos de zinco, como o tipo de aço, preparação da superfície do aço antes da galvanização, aditivos de liga de banhos de zinco, temperatura e duração do processo de galvanização e métodos de pós-resfriamento da galvanização. YU, HU e MENG, 2020

Foram investigadas as possibilidades oferecidas pela técnica de EIS para estudar o progresso da corrosão em diversos tipos de revestimentos galvanizados. Os testes de corrosão foram realizados em solução aquosa de NaCl 3% (m/m), em pH 7, sem agitação e em contato com o ar. Observou-se uma tendência a uma superestimação eletroquímica dos valores de resistência à corrosão de revestimentos essencialmente de zinco e Zn-5%Al (Galfan) em comparação com os valores de referência gravimétricos. Em contraste, a tendência oposta foi revelada com o revestimento Zn-10%Fe (Galvanneal). Esses desvios tornaram necessária a utilização de valores empíricos da constante B da equação de Stern-Geary. O progresso aproximadamente linear do ataque com o tempo de imersão sugeriu um leve efeito barreira da camada de produtos de corrosão BARRANCO, FELIU JR. e FELIU, 2004.

ZHANG, SONG e GAO, 2019 estudaram o comportamento e mecanismo de corrosão do aço galvanizado por imersão a quente de grau 1000MPa em um ambiente atmosférico marinho simulado com testes de névoa salina neutra por diferentes períodos. Os resultados demonstraram que com o passar do tempo na presença de névoa salina neutra, a aparência da corrosão evoluiu de corrosão por pites para corrosão uniforme severa. No início, os produtos de corrosão flocculentos eram predominantes e eram constituídos principalmente por $Zn(OH)_2$, ZnO e $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ que se desenvolveram após um extenso período de névoa salina. Eventualmente, os produtos de corrosão compactos diminuíram e a matriz ficou exposta.

HAMLAOUI, PEDRAZA e TIFOUTI, 2008 estudaram o comportamento corrosivo de aço galvanizado a quente em diferentes meios (soluções de NaCl, NaOH e água da chuva), em diferentes concentrações e variados tempos de imersão. Os resultados mostraram que o EIS permitiu estabelecer as reações interfaciais e os mecanismos de dissolução que ocorreram nos três meios corrosivos, prevendo assim a proteção conferida por estes revestimentos.

A EIS é uma técnica de análise poderosa que pode fornecer uma riqueza de informações sobre as reações de corrosão do zinco puro. Embora uma enorme quantidade de dados potencialmente úteis possa ser gerada utilizando a técnica EIS, estes dados precisam ser cuidadosamente interpretados. Isso geralmente é feito

usando circuitos elétricos equivalentes que correspondem a um conjunto de elementos de circuito permitindo modelar as características físicas e elétricas da interface eletrodo/solução. Mouanga et al. avaliaram a resistência à corrosão do zinco puro nas soluções de NaCl 0,6 mol L⁻¹ e NaOH 0,5 mol L⁻¹, utilizando a técnica EIS. Os circuitos elétricos equivalentes relevantes foram desenvolvidos ajustando dados EIS para construir uma descrição da influência das camadas de produtos de corrosão formadas sobre o zinco puro imersos em soluções de NaCl 0,6 mol L⁻¹ e NaOH 0,5 mol L⁻¹. Antes de utilizar a análise EIS, foram realizados estudos voltamétricos (OCP e CP). Em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹, foi observada a passivação de zinco, mas não em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ MOUANGA, BERÇOT e RAUCH, 2010.

MENG, LIU, *et al.*, 2019 investigaram os produtos de corrosão formados sobre a amostra de zinco durante 2 semanas de imersão em solução salina. Óxido de zinco, hidróxido de zinco e cloreto de zinco foram formados sobre o zinco em solução salina. A espessura da camada de corrosão aumentou com o aumento do tempo. O Zn puro apresentou uma taxa de corrosão estimada de 0,063 mm ano⁻¹ após imersão por 336 horas.

SILVA, COSTA, *et al.*, 2006 realizaram uma investigação sobre o comportamento de corrosão de aço galvanized comercial em soluções aquosas de NaCl 10⁻² mol dm⁻³ e em ambiente marinho tropical, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), decapagem eletroquímica galvanostática (GES), curva de polarização (CP), OCP e EIS. Para efeito de comparação, um aço galvanizado comercial também foi submetido a testes de corrosão semelhantes. As técnicas GES e SEM permitiram a identificação das fases intermetálicas ζ , δ e Γ e revelaram trincas no aço galvanized. Os resultados de CP, EIS e OCP indicaram que o revestimento galvanized era mais resistente à corrosão do que o revestimento galvanizado em meio aquoso, mas que seus comportamentos de corrosão eram semelhantes no ambiente marinho. O comportamento de corrosão do aço galvanized foi afetado pela evolução do processo de fissuração na camada Zn-Fe devido à dissolução das fases ricas em zinco, enquanto o aço galvanizado apresentou corrosão generalizada no meio aquoso e corrosão localizada no ambiente marinho.

Quanto aos estudos de resistência à corrosão de aços galvanizados e estampados a quente uma preocupação durante os processos de conformação é a

alta temperatura necessária para a austenitização. No entanto, isto não é prejudicial para o aço, uma vez que o revestimento é capaz de proporcionar uma boa proteção catódica mesmo quando o aço é exposto ao meio corrosivo. Isto se deve diretamente à natureza de sacrifício do Zn quando acoplado ao Fe.

Durante o processo de estampagem, a camada de revestimento é transformada de Zn quase puro em uma mistura de α -Fe(Zn) e Γ -Fe₃Zn₁₀ DEVER, 2018 AUTENGRUBER, LUCKENEDER e HASSEL, 2012.

O aumento do teor de Fe nessas fases dá origem a potenciais eletroquímicos mais nobres, porém estes potenciais permanecem mais negativos do que os do aço e, como consequência, o revestimento ainda fornecerá proteção catódica SILVA, COSTA, *et al.*, 2006.

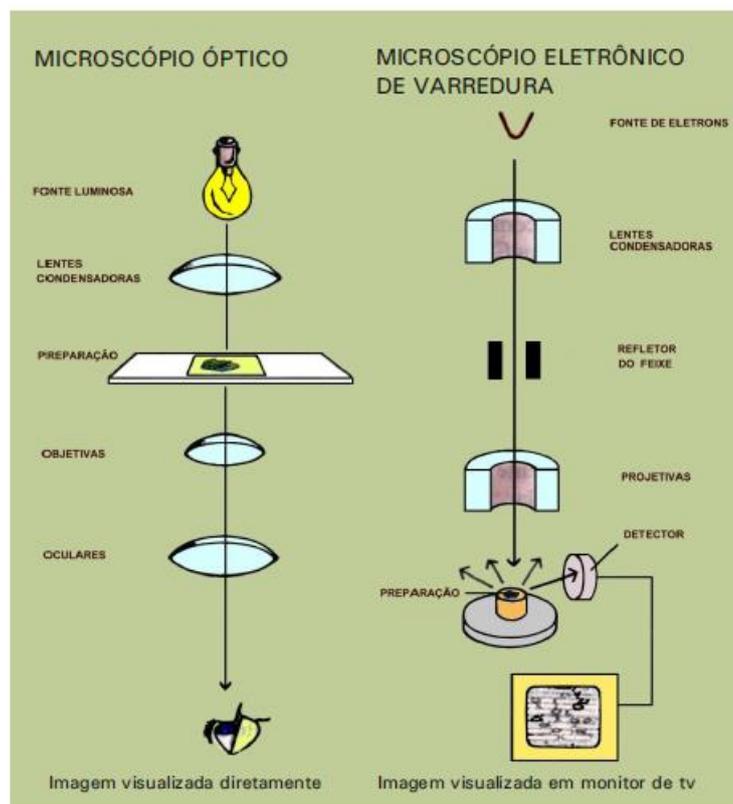
Autengruber et al. (2012) realizaram o endurecimento por prensagem de chapas de aço ao boro galvanizadas por imersão a quente produzindo um produto inovador com alta resistência e peso reduzido, com elevada importância industrial. Este processo resultou em uma austenitização do aço e uma camada de conversão de Zn de 20 μ m de espessura, consistindo de ferro alfa saturado com Zn e as fases de Γ -FeZn. Estes autores observaram também uma proteção 5 vezes maior em relação ao aço não estampado em testes de corrosão cíclica. O mecanismo foi associado com uma combinação do aumento da espessura do revestimento, da proteção catódica e das propriedades de barreira do simonkolleite nos produtos de corrosão. Simonkolleite-Zn₅(OH)₈Cl₂, hidrozincita-Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ e akaganeite-b-FeOOH foram identificados como produtos de corrosão.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

O microscópio eletrônico de varredura é uma ferramenta bastante utilizada em atividade de pesquisas em diversas áreas incluindo as de materiais metálicos. O MEV possui uma resolução de 2 a 5 nanômetros e funciona através de um feixe de elétrons que podem ser dispersar ou não, quando emitidos na superfície da amostra. Diferentemente do microscópio ótico, o MEV utiliza feixe de elétrons ao invés de fótons e desta forma é possível uma resolução melhor, resolvendo o problema em relação a

fonte de luz branca. A figura 12 mostra o esquema de funcionamento do microscópio óptico e o MEV. DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007 CASTRO, 2002

Figura 12 - Esquema do microscópio óptico (esquerda) e um microscópio eletrônico de varredura (direita)



Fonte: CASTRO, 2002

Para análise de características e observação de microestruturais de objetos o MEV é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis no mercado.

O funcionamento do MEV consiste em um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que explora a superfície da amostra, ponto a ponto, e transmite o sinal do detector para uma tela catódica do qual a varredura está sincronizada com aquele feixe incidente. A fonte do equipamento é geralmente composta de um filamento de tungstênio aquecido e opera em um faixa de 1 a 50 kV de tensões de aceleração. A aceleração do feixe é feita pela alta tensão criada pelo filamento e o anodo. Posteriormente, o feixe é direcionado para a amostra utilizando três lentes eletromagnéticas, cujo spot é inferior a 4 nm. Nesse processo, ocorre a interação do feixe com a amostra, resultando na geração de elétrons e fótons. Esses elétrons e

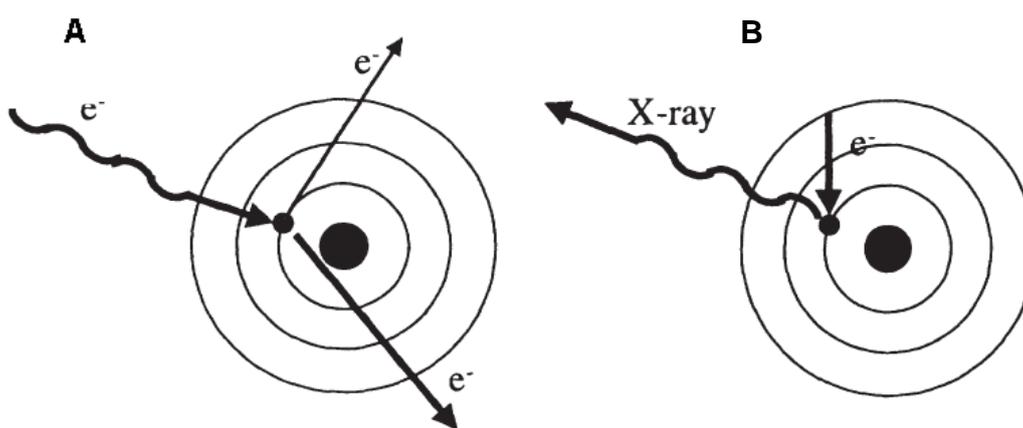
fótons são captados por detectores e convertidos em um sinal de vídeo DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007 MOHAMMED e ABDULLAH, 2018.

3.7. Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)

É uma ferramenta de análise química usada na análise de falhas e possui vantagens como por exemplo, os espectros são facilmente interpretados, boa resolução e sensibilidade a concentrações da ordem de 0,1%. O EDS é usado geralmente como um acessório do MEV e podem ser utilizados em TEM (Microscópio Eletrônico de Transmissão).

A análise é realizada através de um feixe de elétrons que interagem com uma amostra e assim gerando vários tipos de radiação que são analisados, incluindo feixe de elétrons secundários e retroespalhados. A geração de raios X é realizado com a ejeção de elétrons na camada superior para formar uma vacância e com isso, o elétron no estado excitado cai na vacância da camada interna conforme mostrado na figura 13. Os raios X são gerados pela diferença entre as energias da camada eletrônica NGO, 1999.

Figura 13 - Geração de raios X ocorrendo e duas fases, A) geração da camada interna e B) preenchimento da vacância de uma camada superior com raios X.



Fonte: NGO, 1999

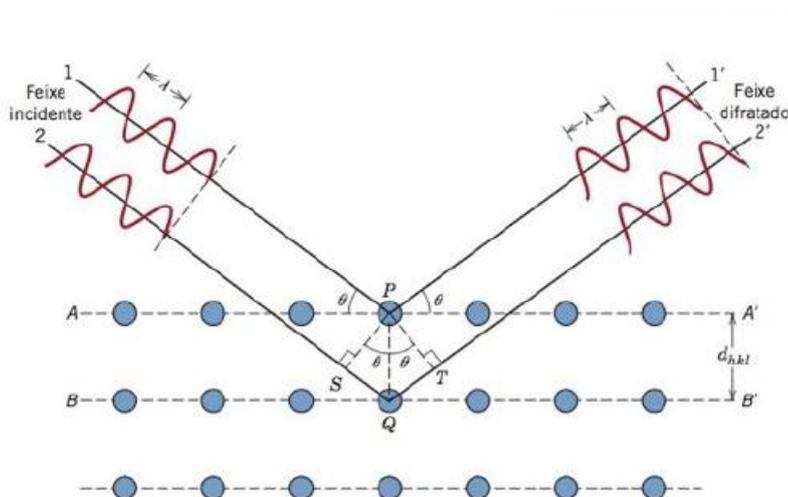
O equipamento analisa os raios x detectados. Os raios x criam um pulso de elétrons onde a altura do pulso ou o número de portadores gerados é proporcional a energia dos raios X. O método de detecção é referido como análise de altura de pulso e os espectros de raios X podem ser medidos por espectroscopia dispersiva de comprimento de onda MOHAMMED e ABDULLAH, 2018.

3.8. Difração de Raios X

A difração de raios X vem ampliando sua aplicação como técnica analítica devido à facilidade na preparação da amostra e operação. Essa metodologia explora a interação entre a radiação e a matéria, aproveitando a interação elástica entre elementos com dimensões espaciais semelhantes para gerar interferências em posições específicas. TEIXEIRA, 2014

A difração de raios x (DRX) é a interferência construtiva dos feixes de raios-x onde esses feixes são espalhados pelos átomos de um cristal, representados na figura 14. CALLISTER, JR e RETHWISCH, 2012

Figura 14 - Esquema da difração de raios-x por átomos.



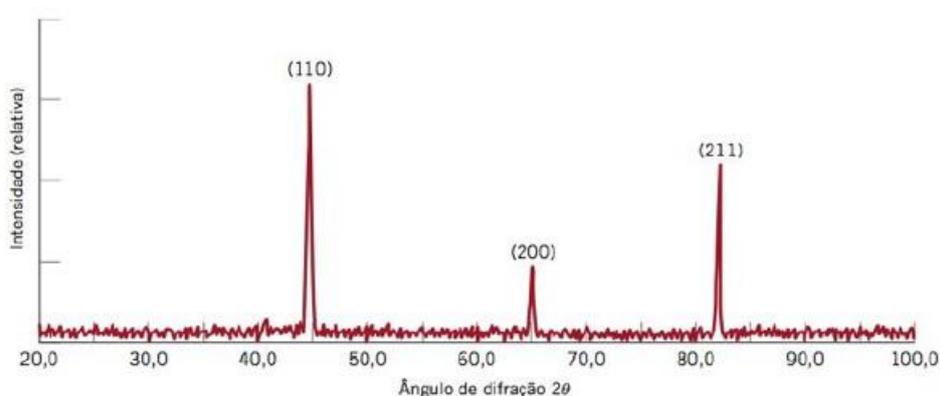
Fonte: CALLISTER, JR e RETHWISCH, 2012

A técnica de DRX é realizada através da exposição de uma radiação X monocromática em uma amostra pulverizada ou policristalina composta de partículas finas e que possuem orientação aleatória. O equipamento utilizado para realizar a técnica é o difratômetro e através dele é possível determinar os ângulos que ocorrem

a difração nas amostras e suas características são representadas em difratogramas, conforme figura 15. CALLISTER, JR e RETHWISCH, 2012

Os difratogramas gráficos de intensidade versus ângulo de difração onde através das informações é possível determinar a estrutura cristalina do material. Informações como a posições angulares dos picos de difração determina o tamanho e a geometria da célula unitária e através da intensidade dos picos é possível verificar arranjo dos átomos da célula unitária. CALLISTER, JR e RETHWISCH, 2012

Figura 15 - Difratograma para uma amostra de ferro.



Fonte: CALLISTER, JR e RETHWISCH, 2012

3.9. Técnicas de Análise Eletroquímica

As técnicas eletroquímicas são ferramentas utilizadas para a caracterização dos fenômenos de corrosão e tem como objetivo prever quantitativamente a taxa de corrosão.

3.9.1. Potencial em Circuito Aberto (OCP)

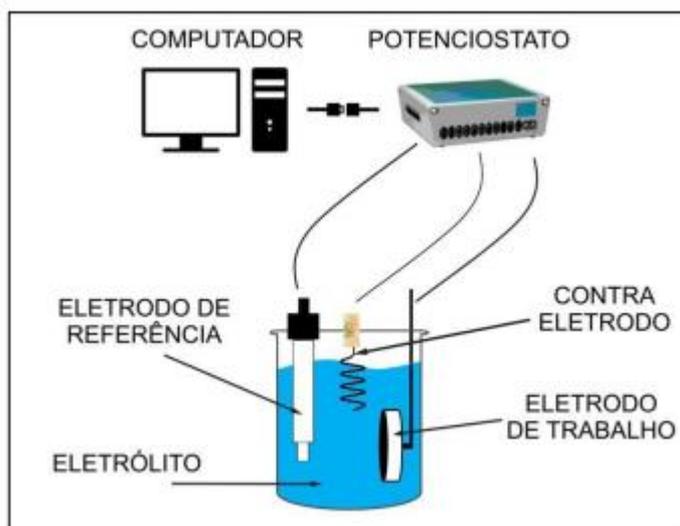
O potencial de corrosão é um parâmetro eletroquímico de fácil determinação experimental por se tratar de um potencial assumido pelo metal e para obter as medidas é realizado diretamente em relação a um eletrodo de referência WOLYNEC, 2003.

O potencial em circuito aberto é o potencial do eletrodo de trabalho medido em relação a um eletrodo de referência, sobre as condições da idealidade, correspondendo a um potencial termodinâmico e obedecendo a equação de Nernst. O potencial em circuito aberto de um metal imerso em solução eletrolítica corresponde a um potencial misto onde ocorre pelo menos um processo de oxidação e um de redução AGOSTINHO, JAIMES e BARBOSA, 2010.

Para a realização dos ensaios de OCP utiliza-se um potenciostato para medir a corrente de polarização. A figura 16 mostra o arranjo esquemático para realizar as curvas de polarização.

Desta forma, consegue-se obter os resultados de OCP que representa a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e corrente medida no potenciostato WOLYNEC, 2003.

Figura 16 - Esquema para realização das curvas de polarização.

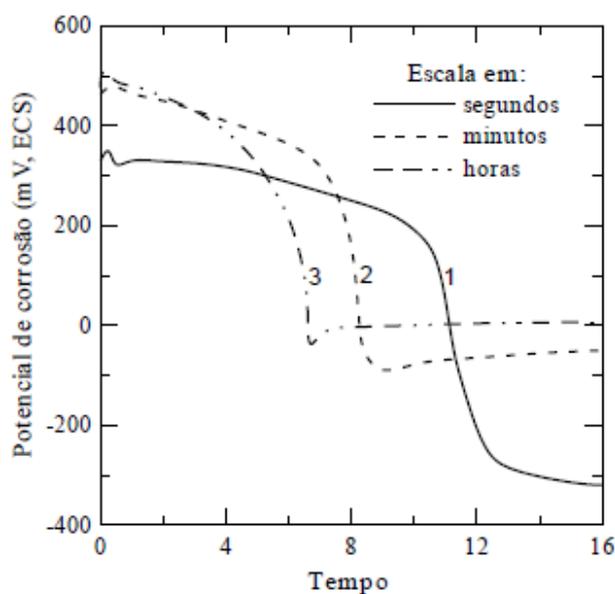


Fonte: RESENDE, DINIZ, *et al.*, 2017

Os diagramas de OCP são ferramentas de investigação de processos corrosivos e podem fornecer informações para medidas quantitativas para parâmetros eletroquímicos de corrosão. Através desse experimento obtêm-se os a representação gráfica os diagramas de potencial de eletrodo versus tempo. Os metais, em sua maioria, apresentam uma fina película de óxido na superfície e quando o material é imerso em uma solução corrosiva, ocorre a dissolução desse óxido. Esta variação acentuada do potencial de corrosão pode vista na figura 17 onde temos o digrama de

potencial versus tempo de imersão do aço inoxidável AISI 304 em solução de 5% de ácido nítrico para diferentes condições de preparos de superfície. WOLYNEC, 2003

Figura 17 – Diagrama de OCP do aço inoxidável AISI 304 em solução de ácido nítrico 5%. (1) Amostra lixada e exposto à atmosfera por 1,5 horas; (2) Amostra lixada e exposto à atmosfera por 170 horas. (3) Amostra passivada e exposta à atmosfera por 170 horas.



Fonte : WOLYNEC, 2003

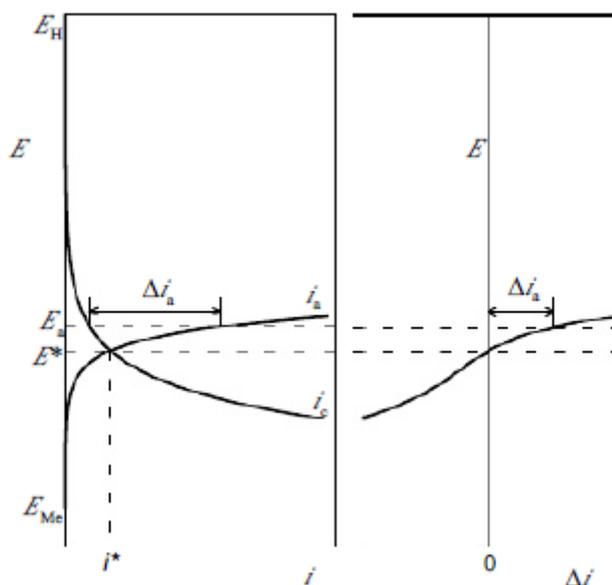
Na figura 17, observa-se que no início o potencial se mantém no valor mais elevado, para ambas as amostras, e após um certo tempo, dependendo da amostra, o potencial cai para valores mais baixos. A queda do potencial está associada a dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva.

3.9.2. Curva de polarização (CP)

Compreender o comportamento eletroquímico do metal em um potencial de eletrodo que difere do potencial de equilíbrio é relevante tanto do ponto de vista prático quanto teórico. Em meio a uma solução de baixa resistividade elétrica, um metal sujeito à corrosão assume um potencial característico denominado potencial de corrosão. Esse potencial pode ser determinado pela interseção das curvas de polarização anódica e catódica. Para que haja um controle adequado do potencial é necessário realizar as análises através de um potenciostato pois além de aplicar ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, é possível também medir a corrente

de polarização e registrá-la em função do potencial. Desta forma, obtém-se as curvas de polarização que demonstram a relação entre o potencial do eletrodo e a corrente correspondente. A curva de polarização apresenta o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente no eletrodo. Caso o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão, não será detectada nenhuma corrente pelo aparelho porque o potencial de corrente anódica é neutralizada pela corrente catódica. O procedimento da curva de polarização estende a uma faixa potenciais que resultam em um gráfico E vs Δi conforme figura 18. O potenciostato determina a diferença entre as curvas de polarização das reações envolvidas, caso haja mais de uma reação envolvida, o potenciostato irá determinar a curva correspondente à soma algébrica WOLYNEC, 2003.

Figura 18 - Curva de polarização obtida em um potenciostato para um caso de corrosão simples



Fonte : WOLYNEC, 2003

3.9.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

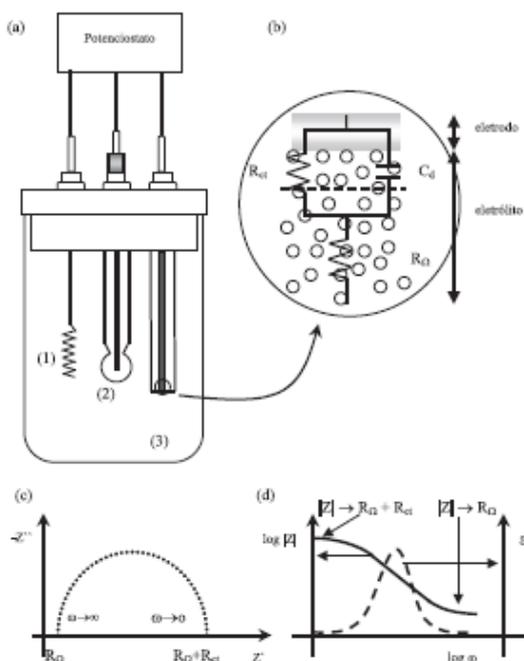
A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) consiste na aplicação de uma perturbação de potencial ou corrente no sistema em estudo. Essa perturbação é realizada pela aplicação de um potencial contínuo com a superposição de uma variação senoidal de potencial de pequena amplitude. Por meio desse método, o

sistema pode ser perturbado com apenas alguns milivolts, permitindo investigar os fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio. DAMOS, MENDES e KUBOTA, 2004

O fator de proporcionalidade entre tensão e corrente é chamada de impedância, onde em um circuito de corrente alternada, ela determina a amplitude da corrente para uma determinada tensão (ou potencial). REVIE e UHLIG, 2008

A obtenção dos dados pode ser realizada utilizando modelos de medidas como circuitos elétricos equivalentes ou modelos matemáticos. A utilização de circuitos elétricos equivalente é fundamentada na similaridade entre o comportamento da célula eletroquímica e o circuito de resistores, capacitores e indutores. A dupla camada elétrica do material se assemelha ao comportamento de um capacitor de placas paralelas e a resistência à transferência de cargas na interface eletrodo/solução se assemelha a um resistor e desta forma possibilita uma representação da interface por uma associação em paralelo do resistor e capacitor conforme figura 19.

Figura 19 - (a) Célula de três eletrodos onde: (1) Contra-eletrodo (2) Eletrodo de referência e (3) Eletrodo de trabalho. (b) Circuito de Randles representando a interface eletrodo/eletrólito. (c) Diagrama de Nyquist (d) Diagrama de bode.



Fonte: DAMOS, MENDES e KUBOTA, 2004

A corrente passa pela interface eletrodo/solução e é conduzida pelos íons em solução e pode ser representado por uma resistência. A introdução de elementos capacitivos promove uma defasagem entre a corrente e potencial. A representação para sistemas de impedância por resistores e capacitores é feito através do diagrama onde a impedância é representada por um componente real (Z') resistiva e imaginária (Z'') capacitiva. DAMOS, MENDES e KUBOTA, 2004

Para complementar as informações obtidas a partir do diagrama de Nyquist, pode ser adicionadas as curvas de bode onde são representadas por $\text{Log}|Z|$ (módulo de impedância) e φ (ângulo de fase) por $\log \omega$ (frequência). Diante dessas informações é possível verificar os efeitos da transferência de carga da dupla camada elétrica e os efeitos da solução sobre a migração de íons. DAMOS, MENDES e KUBOTA, 2004

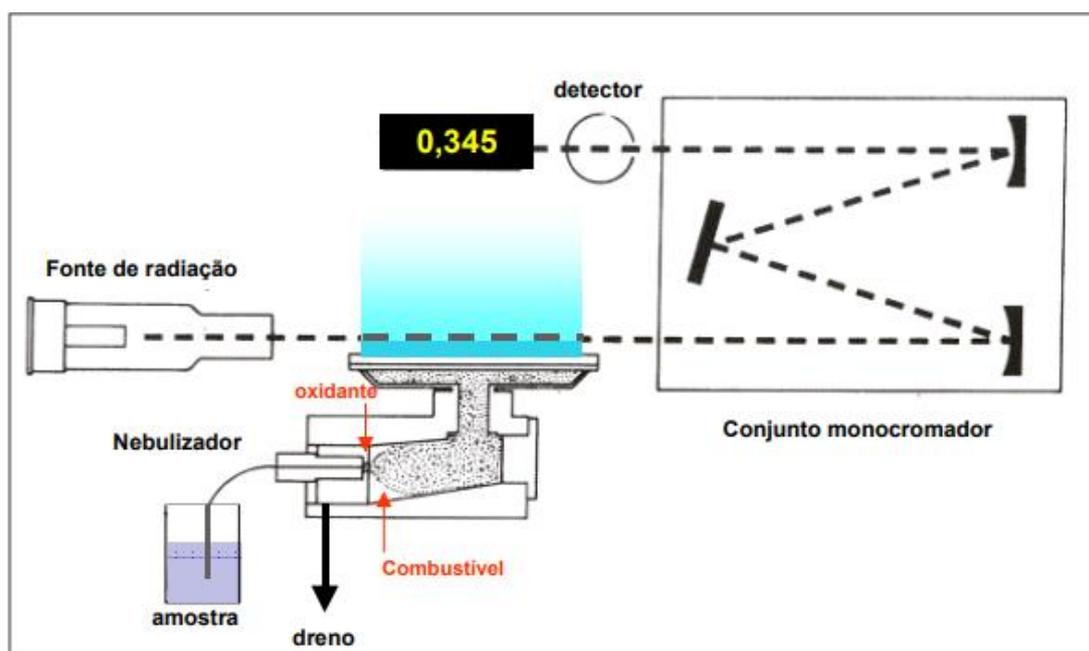
3.10. Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

Desde a década de 1860, a emissão atômica surpreende a atenção dos pesquisadores e com isso é a principal técnica analítica utilizada na determinação de metais, principalmente nas indústrias do setor metalúrgico. AMORIM, LOBO, *et al.*, 2008

A técnica analítica é baseada na teoria de absorção de energia radiante em comprimento de onda característicos por meio das espécies atômicas. Utiliza-se lâmpadas de cátodo oco como fonte de radiação para detecção de átomos. As lâmpadas de cátodo oco são feitas com elemento de interesse e preenchida com gás inerte sob pressão baixa. Quando aplicamos uma diferença de potencial entre cátodo e o ânodo, o gás é ionizado e acelerado. Com isso, há a colisão do elemento de interesse com o cátodo e ocorre a ejeção de átomos do elemento que podem ser excitados pela colisão com outras partículas. Quando os átomos retornam ao estado fundamental, emitem radiação em comprimento de onda específicos BERNARDES, 2017.

O funcionamento do AAS é demonstrado a partir do diagrama representado pela figura 20.

Figura 20 - Diagrama esquemático do funcionamento do AAS



Fonte: KRUG, NÓBREGA e OLIVEIRA, 2006

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Foram utilizadas amostras de aço ao boro cedidas pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) para o estudo da resistência à corrosão. A composição do material utilizado é apresentada na tabela 2.

Tabela 3 - Composição química do aço ao boro em percentual de massa.

C		Mn		Si		Cr		Al		Ti		B	
Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx
0,22	0,28	1,05	1,37	0,14	0,32	0,10	0,21	0,019	0,063	0,029	0,063	0,0019	0,0042

Fonte: XIMENES, 2018

Foram avaliadas duas camadas de revestimento GA (galvanizado recozido Zn-Fe) denominadas com ZF45 e ZF70 que apresentam 45 a 55 g/m²/face e 70 a 90 g/m²/face respectivamente. As aplicações dos revestimentos foram realizadas através da imersão a quente da bobina em zinco fundido e a gramatura do revestimento foi controlada por navalhas de ar. O revestimento GA foi utilizado pois possui o maior percentual de ferro presente e com isso o ponto de fusão do revestimento se torna maior. Desta forma, o tempo necessário para completa transformação do revestimento será menor, reduzindo a possibilidade de ocorrência de LME.

Neste trabalho, foram avaliadas as amostras de ZF45 e ZF70 antes e após a estampagem a quente produzidas industrialmente. As informações sobre o processo de estampagem a quente são descritas nos trabalhos de Ximenes et al. (2018; 2020). O material foi aquecido a uma taxa de 20°C/s, valor que se utiliza usualmente em fornos industriais para estampagem a quente, até obter temperatura Ac1 e Ac3 de 728°C e 823°C, respectivamente. Os parâmetros de estampagem estão representados na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros da estampagem a quente

Parâmetros	Valor
Temperatura do esboço	900 °C
Tempo de transferência	4 s
Temperatura ambiente	25°C
Velocidade de estampagem	36 mm/s
Força do prensa-chapas	10 t
Tempo de têmpera	10 s

Fonte: XIMENES, 2018

As amostras foram cortadas na guilhotina com tamanho de 1 x 1cm e foram limpas com álcool isopropílico para retirar quaisquer resquícios do corte na superfície. Na figura 21 mostra a peça do B-Pillar que foi estampada através do aço ZF45.

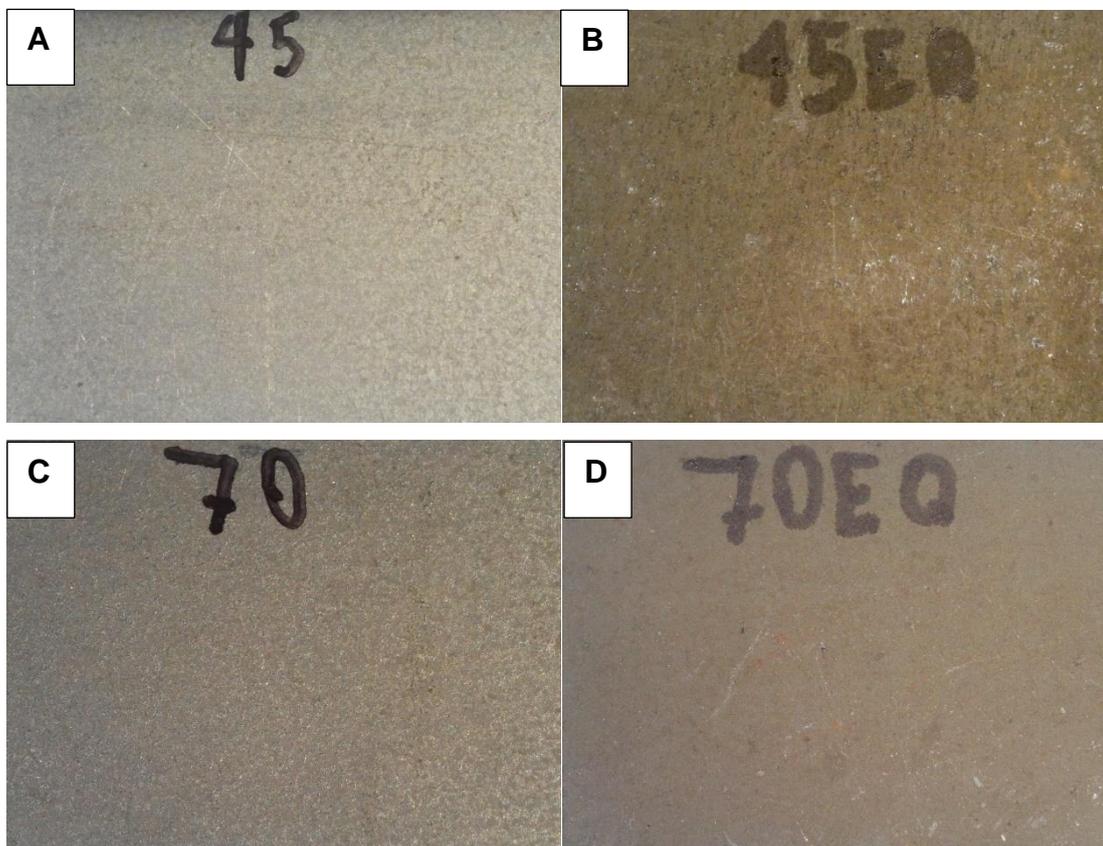
Figura 21 - Peça B-Pillar estampada a quente antes do corte para o aço revestidos com ZF45.



Fonte: Própria autora.

As amostras foram cortadas na guilhotina e posteriormente com a cortadeira metalográfica, com o objetivo de obter amostras planas para serem inseridas na célula do tipo Tait. Na figura 22 mostra-se a superfície das amostras e observa-se que amostras que foram estampadas a quente possuem uma coloração esverdeada.

Figura 22 - A) Amostra ZF45 antes da estampagem a quente B) ZF45 após a estampagem a quente C) ZF70 antes da estampagem a quente e D) ZF70 após a estampagem a quente



Fonte: Própria Autora

4.2. Métodos

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para caracterização do revestimento foi utilizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) no laboratório de

metalografia no Centro de Pesquisas da CSN. Foi utilizado o equipamento MEV FEI Company, modelo Quanta 3D, conforme figura 23, com filamento de FEG , e o detector utilizado foi o de elétrons retroespalhados (BSED), e a tensão utilizada foi de 15 kV. O objetivo principal da utilização do MEV foi obter micrografias do revestimento e através do EDS identificar e quantificar os elementos presentes nas camadas dos revestimentos GA.

Figura 23 - Equipamento MEV FEI Company, modelo Quanta 3D com filamento de FEG com EDS.



Fonte: Própria autora.

4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas utilizando o difratômetro de raios X da marca Shimadzu Lab X modelo XRD-6100, conforme figura 24, com detector de Cu com a distância da amostra de 20 cm, gerador de raios X até 35kV e gerador de corrente de 45kV com ângulos de difração entre $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$.

Figura 24 - Difratômetro LabX XDR 6100 da Shimadzu

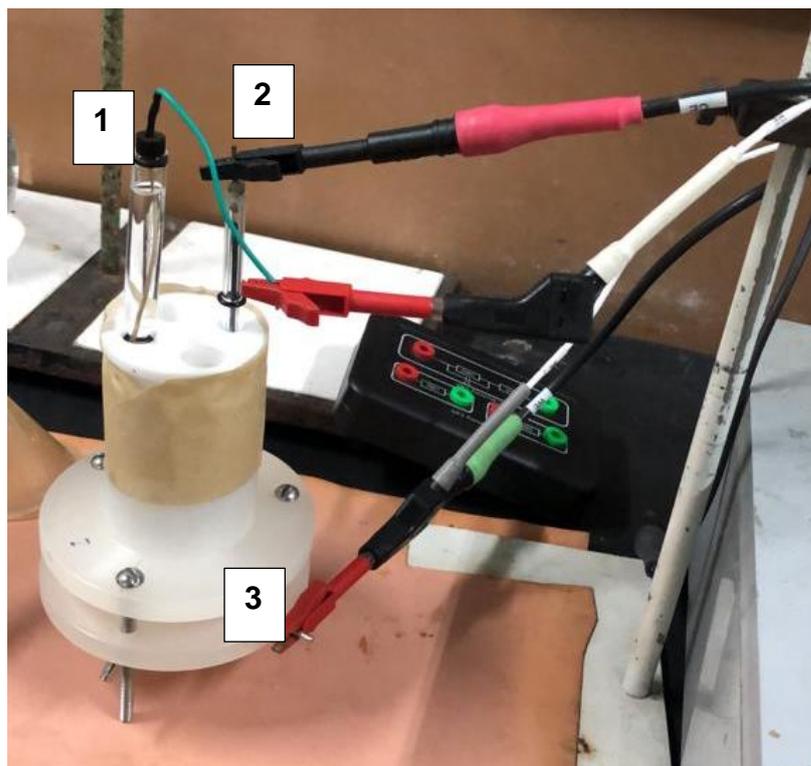


Fonte: Shimadzu

4.2.3. Técnicas Eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas no laboratório do Centro de Pesquisas da CSN. Para realizar o experimento foi utilizada uma célula de três eletrodos, onde eletrodo de referência utilizado foi $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$, que é constituído por um fio de prata recoberto por uma camada de cloreto de prata envolto por um tubo de vidro e soldado a um fio condutor, contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho que é a amostra a ser analisada, conforme figura 25.

Figura 25 - Célula eletroquímica do tipo Tait de 3 eletrodos ligados ao potenciostato. 1- Eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$, 2 – Eletrodo de Platina e 3 – Eletrodo de trabalho (amostra).



Fonte: Própria autora.

. O equipamento utilizado para realização dos testes eletroquímicos foi um potenciostato da série VersaSTATPAR da Interprise e com o software VersaStudio versão 2.62.2. O potenciostato utilizado é da marca Ametek modelo VersaSTAT 4 que

possui polarização ± 10 V, compliância ± 12 V, corrente máxima ± 2 e modulo de impedância de 10 μ Hz a 1 MHz conforme figura 26.

Figura 26 - Potenciostato VersaStat4



Fonte: INTERPRISE

4.2.3.1. Potencial em Circuito Aberto (OCP)

Para as análises de OCP (potencial em circuito aberto) foram utilizados os eletrólitos HCl 4% (m/m) e NaCl 0,1 mol L⁻¹

Para realizar o ensaio de OCP, foi utilizado a célula de Tait conforme figura 25 ligado ao potenciostato com potencial de circuito aberto 0,1 ponto por década durante 360s. Foi utilizado o eletrólito de HCl 4% e NaCl 0,1 mol L⁻¹.

4.2.3.2. Curva de Polarização (CP)

As curvas de polarização foram realizadas utilizando também a célula do tipo Tait conforme figura 25, onde foi aplicado um potencial inicial de -0,2V (vs. OCP) a 0,2

V (vs. OCP), com velocidade de varredura de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ e eletrólito $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

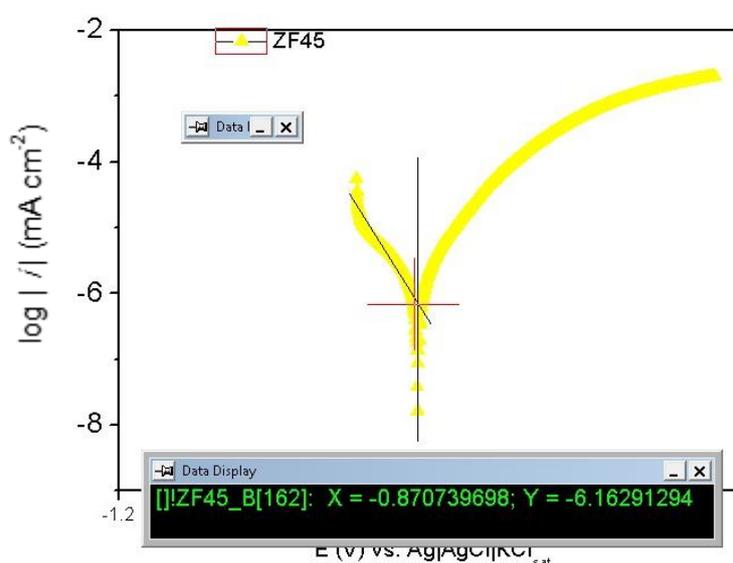
4.2.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de EIS foram também utilizando a célula do tipo Tait conforme figura 25 ligado ao pontenciostato com eletrólito de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando o potencial AC de 10 mV e o potencial DC o potencial em circuito aberto na faixa de frequência de 10 kHz a 10 MHz, com aquisição de 10 pontos por década.

4.2.3.4. Densidade de corrente (icor)

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foi calculada através do método de extrapolação de Tafel conforme exemplo mostrado na figura 27.

Figura 27 - Extrapolação de Tafel para encontrar o i_{corr}



Fonte: Própria autora.

4.2.4. Espectroscopia de Absorção Atômica

As análises de AAS foram realizadas pelo equipamento da marca Agilent modelo 240FS conforme figura 28, utilizando a queima de acetileno e ar comprimido e lâmpadas de catodo oco para os elementos de Zn e Fe.

Figura 28 - Espectrômetro de Absorção Atômica Agilent modelo 240 FS



Fonte: AGILENT

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de aços galvanizados foram caracterizadas, antes e após as estampagens, por MEV, EDS e DRX a fim de verificar o efeito do processo de austenitização na microestrutura, na morfologia e na composição química dos revestimentos de Zn.

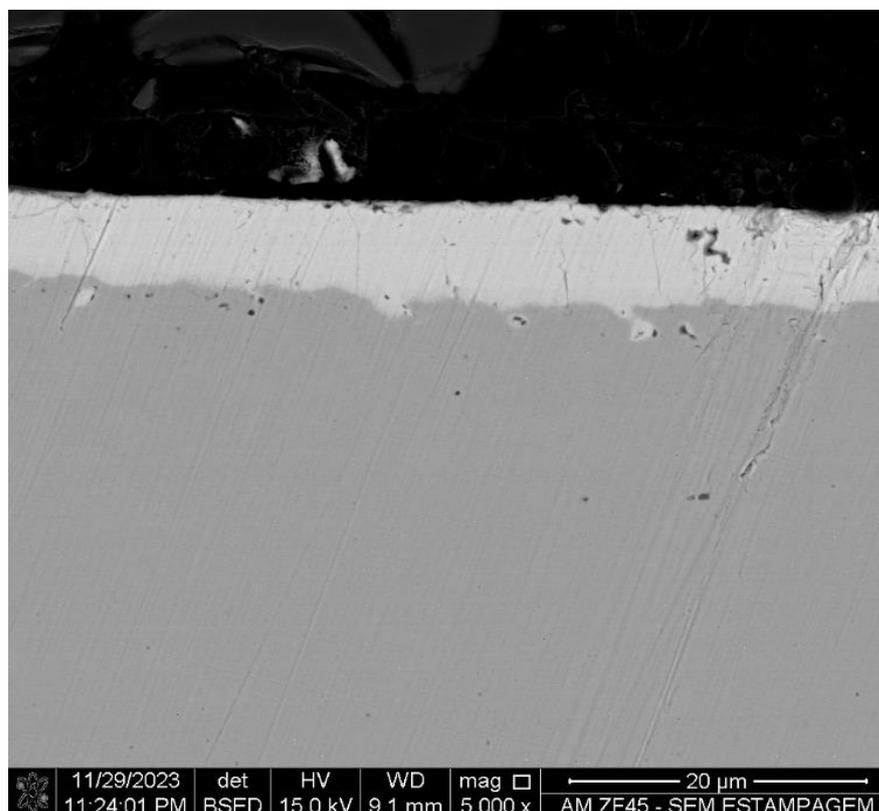
Após estas caracterizações foram verificados a resistência à corrosão durante 11 dias em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por meios das técnicas eletroquímicas, MEV e AAS.

5.1. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

5.1.1. MEV Transversal e EDS

Para análise das morfologias dos revestimentos e compreender sobre a composição delas, foram utilizadas as técnicas de MEV e de EDS. Na figura 29 são mostradas as micrografias das amostras de ZF45, antes a estampagem a quente.

Figura 29 – Micrografia da amostra de ZF45, antes da estampagem a quente.



Fonte: Própria autora

Na micrografia apresentada na Figura 29 pode ser observado um revestimento de Zn. Foram realizadas também análises de EDS nas regiões mais próxima ao substrato e mais externa ao revestimento onde foi possível verificar que não há uma variação composicional do revestimento (Tabela 5). As composições de 11,8 % de Fe e 88,0 % de Zn. A presença de Fe é devido a migração do mesmo para o revestimento durante o processo de imersão a quente GUTTMANN, 1994.

Tabela 5 - Porcentagem de Fe e Zn obtidas por meio das análises de EDS na amostra ZF45 antes da estampagem a quente.

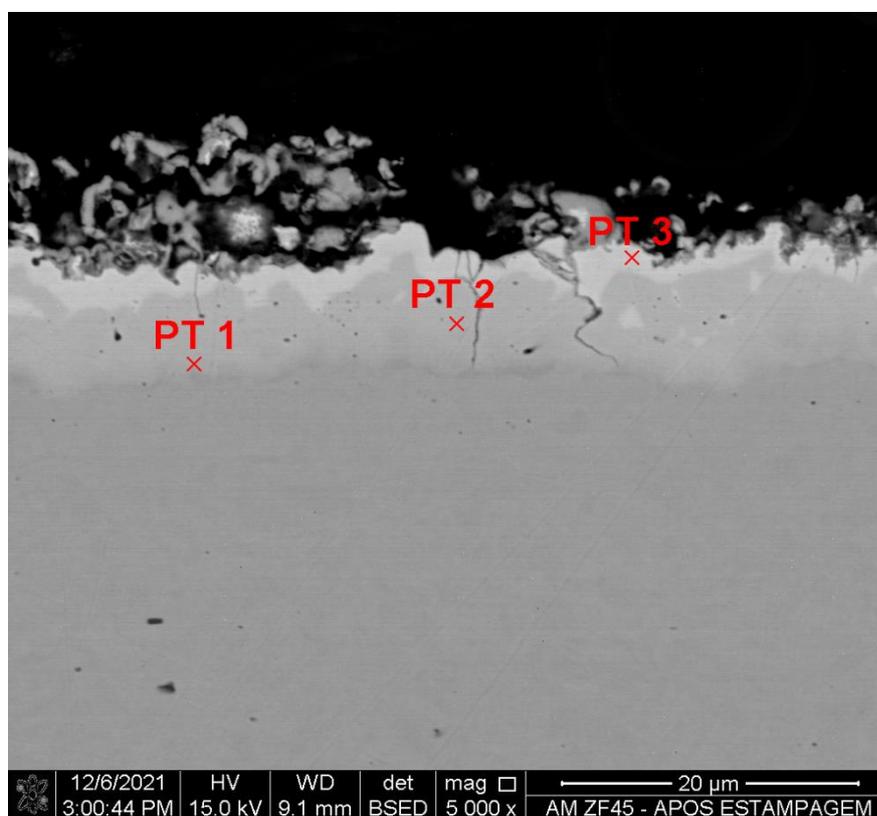
Ponto	%Fe	%Zn
Regiões externas e internas	11,8%	88,0%

revestimento

Fonte: Própria autora.

Após a estampagem a quente, as micrografia da amostra ZF45EQ (Figura 30) quanto de EDS (Tabela 6) indicaram a presença de regiões com composições químicas diferentes.

Figura 30 - Micrografia da amostra ZF45 após a estampagem a quente. São mostrados também os pontos (PT) em que foram realizadas as análises semiquantitativas de EDS.



Fonte: Própria autora.

As composições químicas obtidas por EDS mostraram que houve um enriquecimento do teor de Fe a partir da interface aço/revestimento em direção a parte externa do revestimento. No ponto1, próximo a interface aço/revestimento foi observado um teor de 62,2 % de Fe, no ponto 2 (intermediário no revestimento) um teor de 27,1 % de Fe e no ponto localizado próximo a parte externa do revestimento

um teor de 13,7 %. Estes resultados mostram que houve uma difusão do Fe para o revestimento após a estampagem a quente GUTTMANN, 1994.

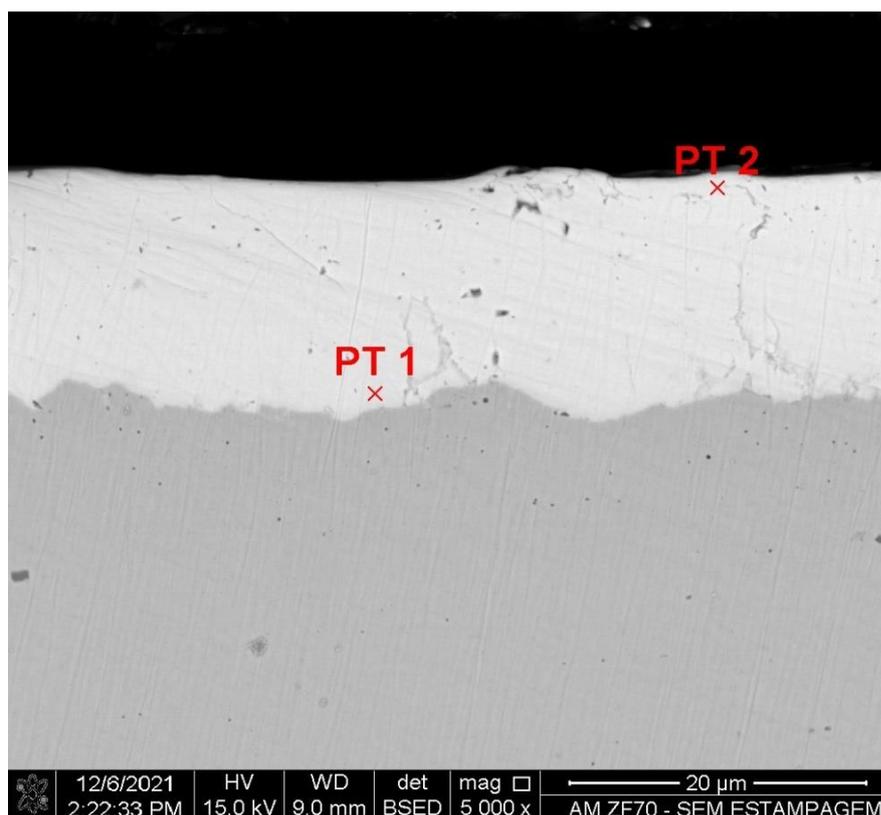
Tabela 6 - Porcentagem de Fe e Zn nos pontos 1, 2 e 3 obtidas por meio das análises de EDS da amostra ZF45, após a estampagem a quente.

Ponto	%Fe	%Zn
Pt1	62,2	37,7
Pt2	27,1	72,8
Pt3	13,1	73,5

Fonte: Própria autora.

Foi realizado também análises de MEV e EDS para as amostras de ZF70, antes da estampagem a quente representada pela figura 31. Nesta micrografia pode ser observado que o revestimento desta amostra possui o dobro do tamanho daquele da amostra de ZF45 (Figura 29) uma vez que este apresenta uma maior quantidade de Zn depositada. Este revestimento apresenta aparência similar ao do ZF45 e uma composição uniforme (9,1% de Fe) tanto na região (ponto 1) próximo à interface aço/revestimento quanto na parte externa ao revestimento (ponto 2). Diferentemente do revestimento ZF45 o teor de Fe foi menor.

Figura 31 - Micrografia da amostra ZF70 antes da estampagem a quente. São mostrados também os pontos (PT) em que foram realizadas as análises semiquantitativas de EDS.



Fonte: Própria Autora.

Tabela 7 - Porcentagem de Fe e Zn nos pontos 1 e 2 obtidas por meio das análises de EDS da amostra, ZF70, antes da estampagem a quente.

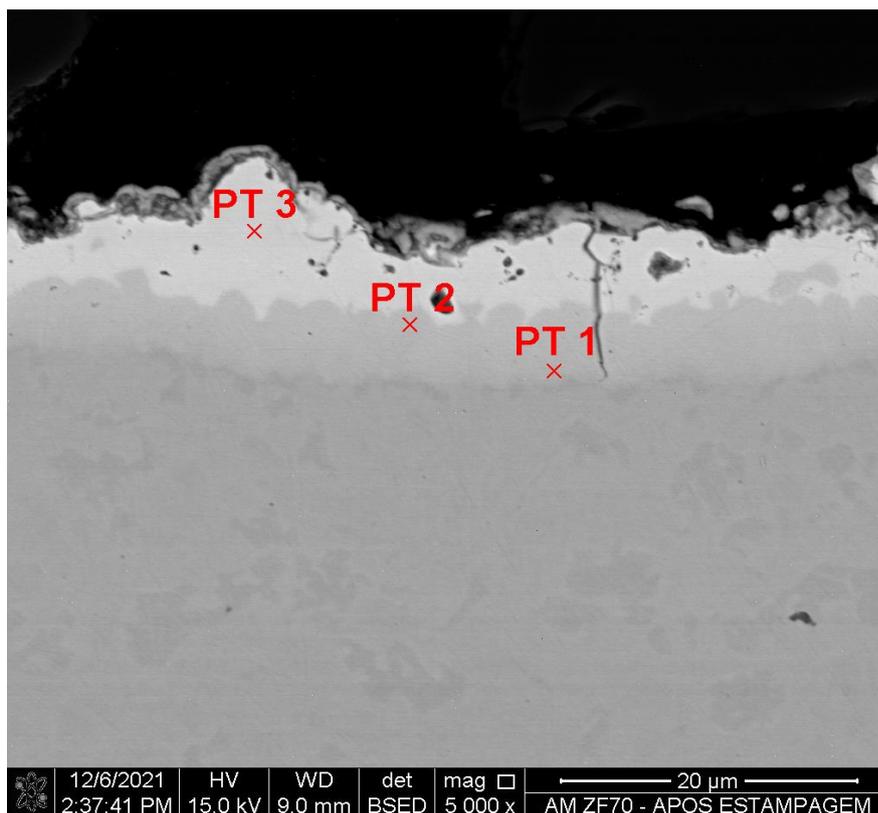
Ponto	%Fe	%Zn
Pt1 e Pt2	9,1	90,8

Fonte: Própria autora.

Após a estampagem a quente da amostra ZF70, foi observado a modificação do revestimento tanto visualmente quanto quimicamente. No ponto 1 próximo à interface aço/revestimento (Figura 32) o teor de Fe foi de 64,4% (Tabela 8), na região intermediária (ponto 2) foi de 24,2 % e na região mais externa ao revestimento (ponto 3) foi de 5,6 %. Na micrografia pode ser identificado uma trinca que atravessa todo o

revestimento.

Figura 32 - Micrografia da amostra ZF70, após a estampagem a quente. São mostrados também os pontos (PT) em que foram realizadas as análises semiquantitativas de EDS.



Fonte: Própria autora.

Os teores de Fe nas regiões intermediárias e externas ao revestimento foram menores que os da amostra ZF45. A maior quantidade de Zn no revestimento propiciou uma maior diluição do Fe no mesmo.

Tabela 8 - Porcentagem de Fe e Zn nos pontos 1 e 2 obtidas por meio das análises de EDS da amostra, ZF70 após a estampagem a quente.

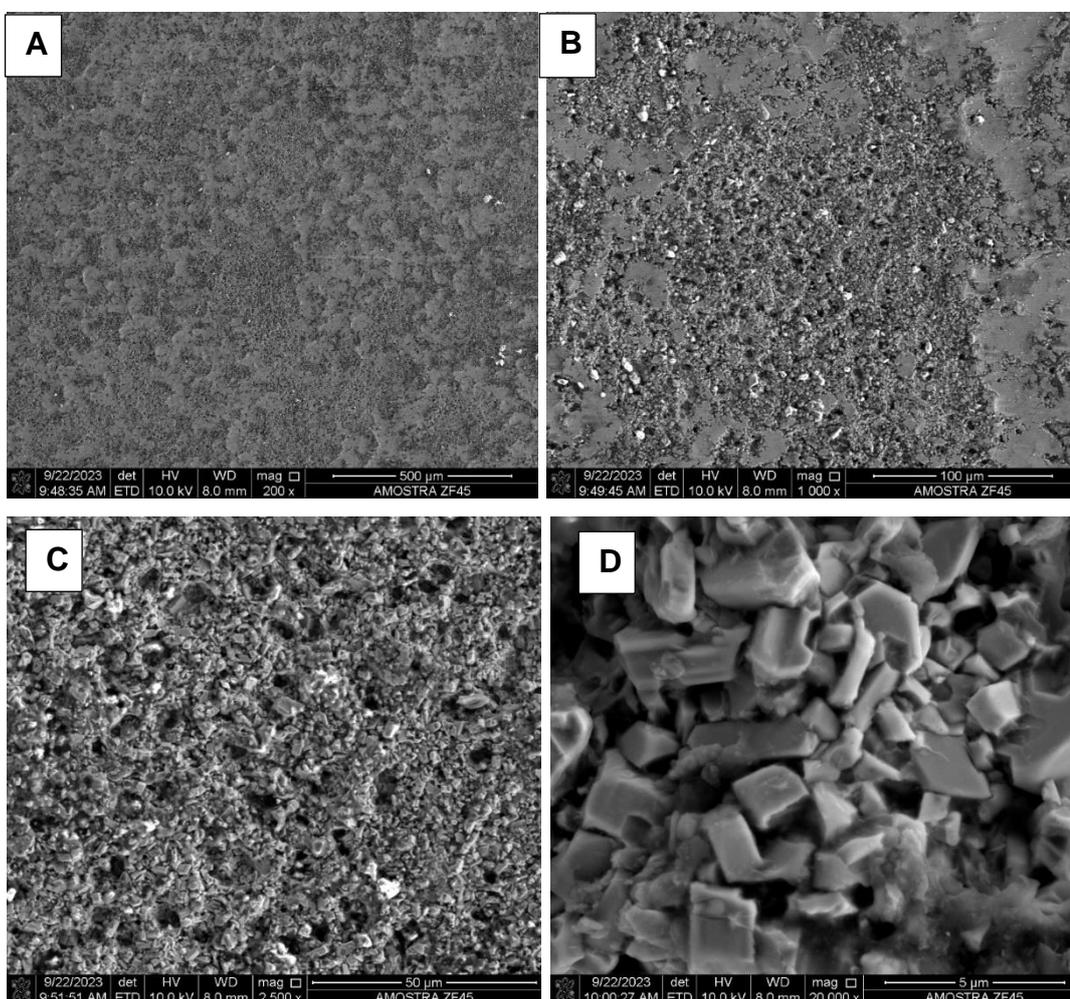
Ponto	%Fe	%Zn
Pt1	64,2	35,8
Pt2	24,9	75,1
Pt3	5,6	81,4

Fonte: Própria autora.

5.1.2. MEV de topo

A fim de avaliar a superfície do material foi realizado as imagens de topo do material antes e após o processo de estampagem a quente. Na figura 33 observa-se as micrografias da amostra ZF45 antes da estampagem em 4 ampliações diferentes.

Figura 33 – Micrografias de topo da amostra ZF45 realizadas no MEV com ampliações de (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 2.500x e (d) 20.000x

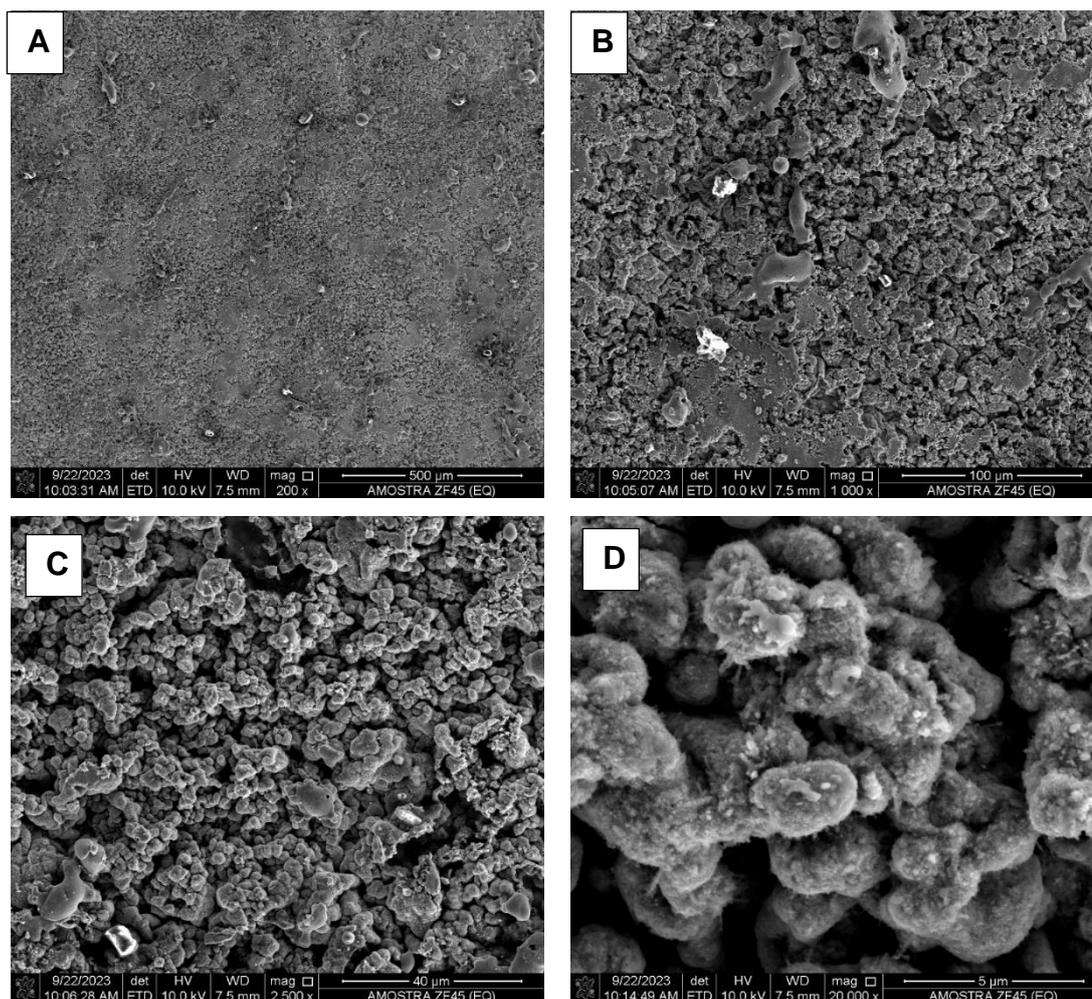


Fonte: Própria autora.

Na figura 33, a superfície do material apresentou uma superfície heterogênea. Observa-se que na micrografia apresentada na figura 33 (d) há a presença de cristais hexagonais. Através da porcentagem de Fe obtido na análise de EDS acredita-se que

as estruturas hexagonais (fase delta) e cúbica de corpo centrado (fase gama) compõe a superfície do material. Pode-se observar que após a estampagem a quente as imagens possuem estruturas diferentes conforme na figura 34.

Figura 34 - Micrografias de topo da amostra ZF45EQ realizadas no MEV com ampliações de (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 2.500x e (d) 20.000x



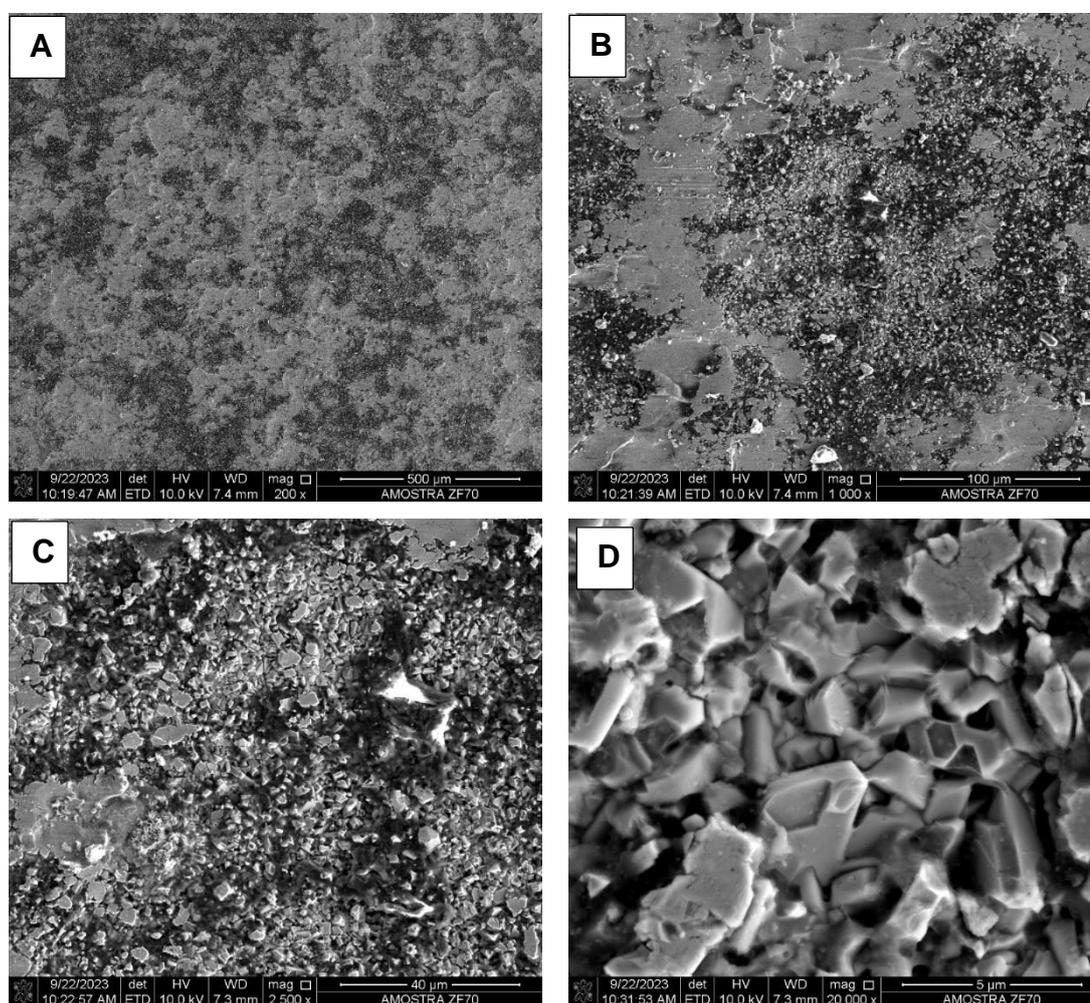
Fonte: Própria autora.

Na figura 34 observa-se que depois do processo de estampagem a quente houve uma modificação nos cristais na superfície do aço. Os cristais que antes tinham uma estrutura hexagonais após a exposição ao calor e ao esforço mecânico possuem uma estrutura cilíndrica. A camada de zinco dos aços galvanizados que foram submetidos aos tratamentos térmicos, como a estampagem por exemplo, possui fases frágeis e duras que podem escamar quando o material é submetido a tensões de

compressão. As peças que foram estampadas a quente possuem o revestimento rico em Fe, portanto, possuem fases intermetálicas presentes no aço como por exemplo a fase gama Γ , conforme percentual determinado no EDS deste trabalho PARANHOS, 2010.

Pode-se observar os mesmos efeitos ocorrerem para as amostras do ZF70 antes e após a estampagem a quente nas figuras 35 e 36.

Figura 35 - Micrografias de topo da amostra ZF70 realizadas no MEV com ampliações de (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 2.500x e (d) 20.000x

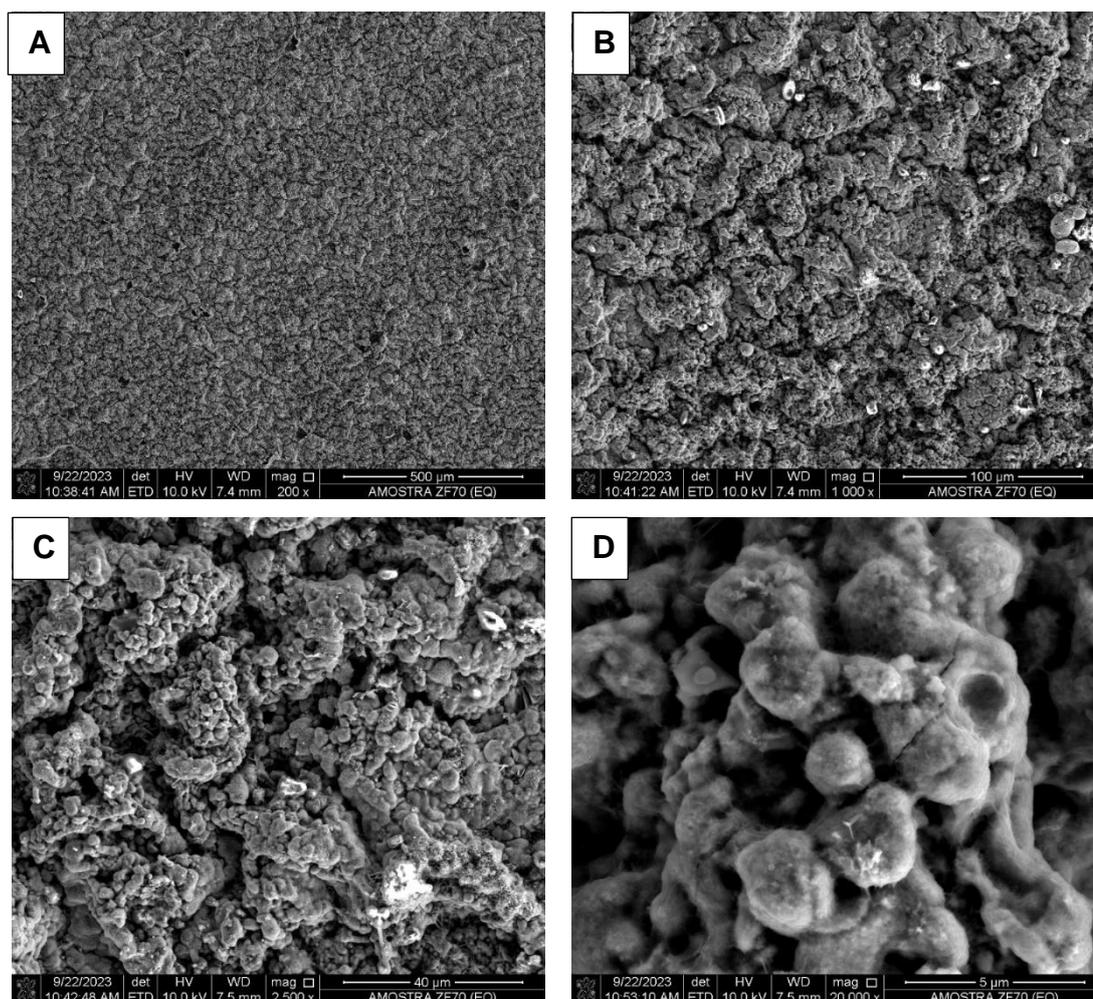


Fonte: Própria autora.

Na figura 35, a superfície do material apresenta-se também heterogênea. Observa-se que na micrografia apresentada na figura 35 (d) há cristais hexagonais,

bem parecidos com a superfície do ZF45 figura 33. O EDS mostrou que há em torno de 9% de Fe no revestimento, o que representa em sua maioria, fase delta FeZn_{10} .

Figura 36 - Micrografias de topo da amostra ZF70EQ realizadas no MEV com ampliações de (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 2.500x e (d) 20.000x



Fonte: Própria autora.

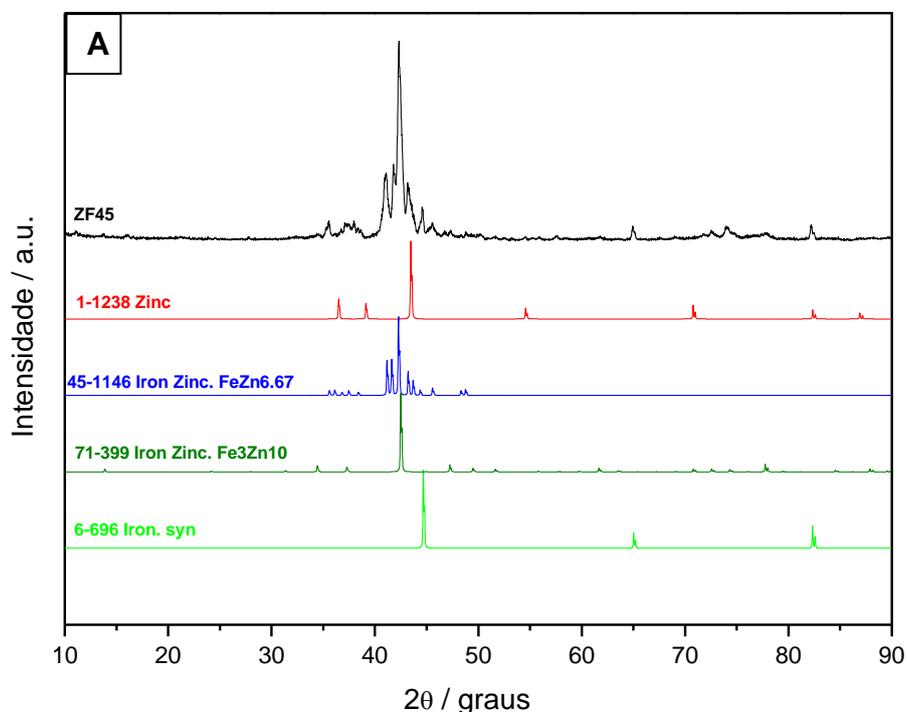
Na figura 36 observa-se que depois do processo de estampagem a quente houve uma modificação nos cristais na superfície do aço. Os cristais que antes tinham uma estrutura hexagonais após a exposição ao calor e ao esforço mecânico possuem uma estrutura cilíndrica, em sua maioria associada a fase gama-1 $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$. A fase intermetálica gama1 é mais rica em ferro e mais dura e é essencial para aderência do revestimento metálico.

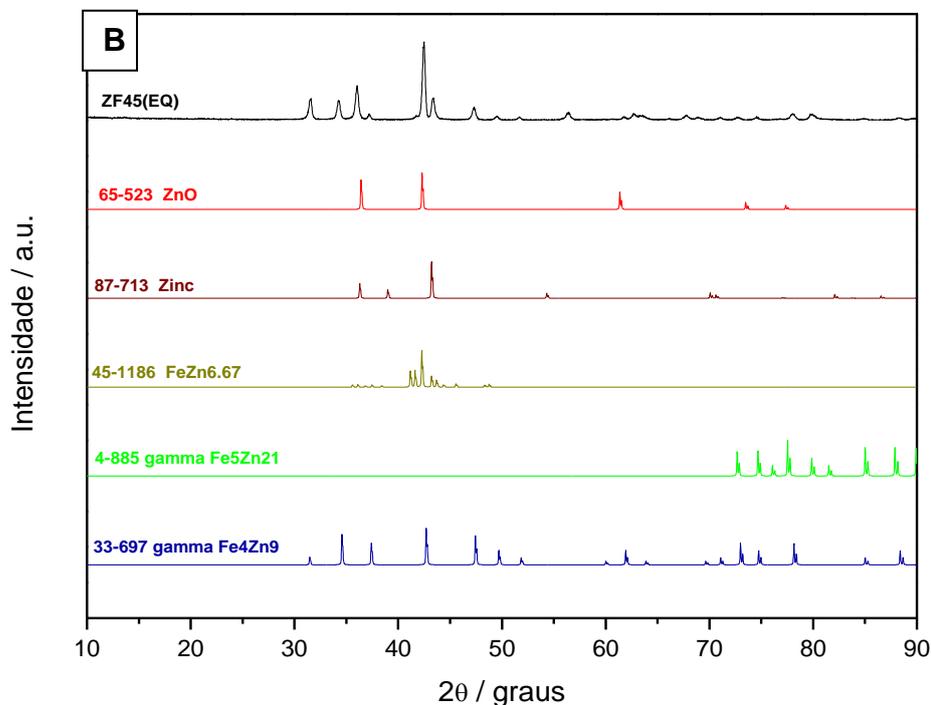
5.2. Análises de Difractometria de Raios X

As fases contidas nos revestimentos ZF45 e ZF70, antes e após a estampagem a quente, foram identificadas por DRX.

Na figura 3 são apresentados os difratogramas das amostras ZF45, antes (A) e após a estampagem a quente (B). Na amostra ZF45, não estampada (Figura 37A) foram identificadas as fases do zinco puro e as da liga zinco-ferro $\text{FeZn}_{6,67}$ e $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$. Após a estampagem a quente (Figura 37B) foram observadas as fases do óxido de zinco, o zinco puro e as fases das ligas de zinco-ferro $\text{FeZn}_{6,67}$, $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ e Fe_4Zn_9 . Estes resultados comprovam que houve um enriquecimento do revestimento com Fe após a estampagem.

Figura 37 - Difratogramas das amostras ZF45, antes da estampagem (A) e após estampagem a quente (B).





Fonte: Própria autora.

A fase gama, $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, possui uma estrutura de rede cúbica de face centrada com uma composição de ferro 17-19,5% em peso a 450°C. A fase se forma através do resultado de uma reação peritética entre a fase gama (Γ_1) e a fase delta (δ). A fase gama1 aparece com uma camada ininterrupta entre as camadas gama e delta e pode ser produzida após aquecimento a baixas temperaturas durante longos períodos MARDER, 2000.

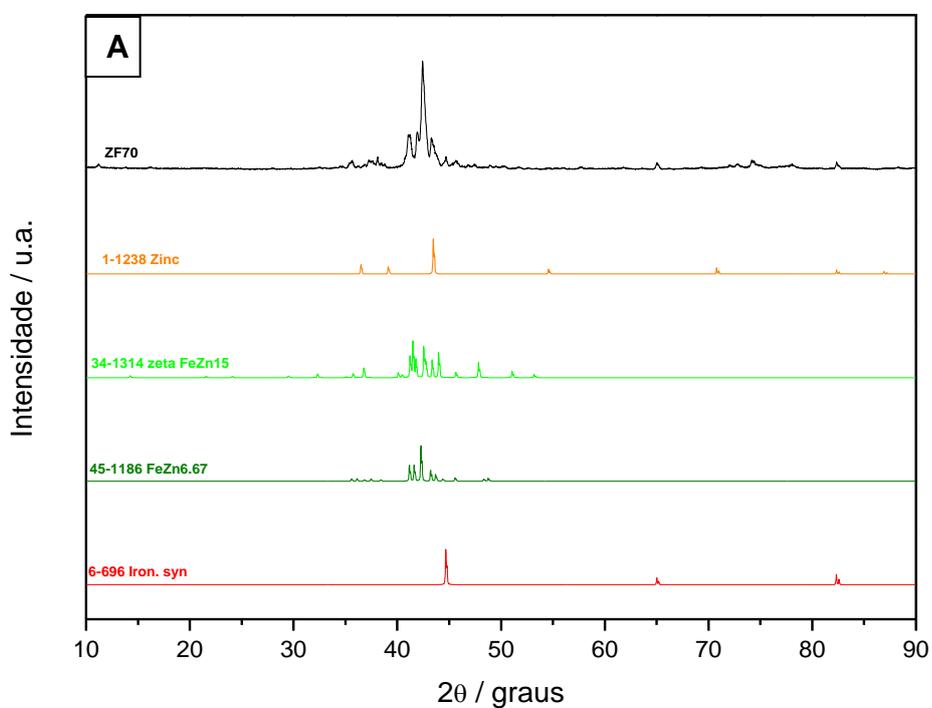
A fase gama (Γ_1), $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$, é cúbica de corpo centrado e tem uma faixa de composição de ferro entre 23,5 e 28,0% em peso a 450°C. A fase se forma como resultado da reação peritética a 782°C entre um ferro e um zinco líquido e exibe uma solubilidade máxima de Fe e Zn na temperatura peritética da fase delta de 665°C. MARDER, 2000

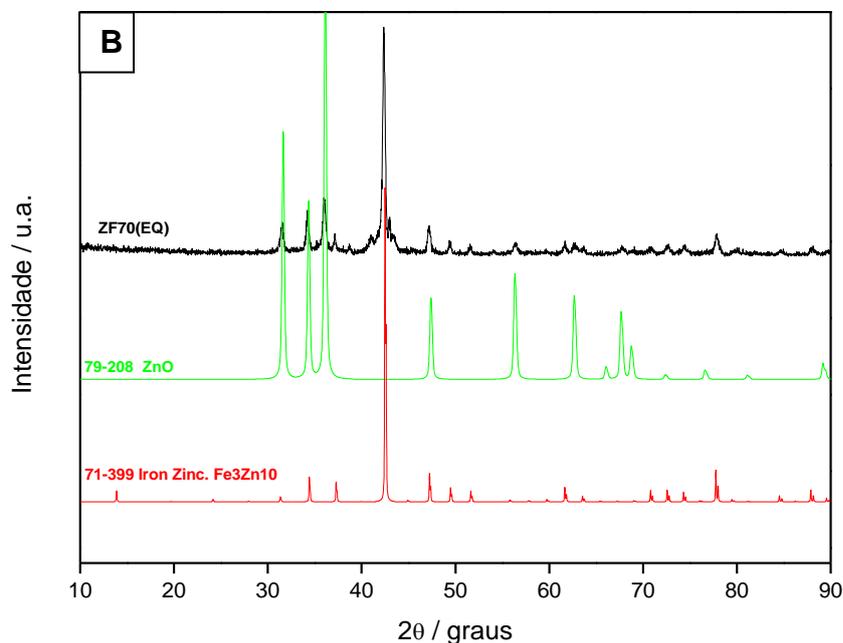
A figura 38 apresenta os difratogramas referente a amostras do ZF70 antes (A) e após a estampagem a quente (B). Na amostra ZF70, antes da estampagem (Figura 38A), foram identificadas as fases do zinco puro e das ligas zinco-ferro FeZn_{15} e $\text{FeZn}_{6,67}$. Após estampagem (Figura38B) foram observadas as fases do óxido de

zinco e a da liga $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$.

A presença da fase $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ em uma peça de aço galvanizado e estampado a quente pode indicar que houve a existência de Zn líquido (com ~10% em massa de Fe dissolvido) durante a austenitização MARDER, 2000.

Figura 38 - Difratogramas das amostras ZF70, antes da estampagem (A) e após estampagem a quente (B).





Fonte: Própria autora.

5.3. Ensaios de corrosão

Foram realizados ensaios de potencial em circuito aberto tanto em durante a decapagem em solução de HCl 4% quanto em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para verificar o tempo necessário para o processo de corrosão adquirir o estado estacionário. A partir destes experimentos é possível verificar também quais amostras apresentam potenciais mais nobres nos diferentes eletrólitos. Em solução salina foram realizados também experimentos de EIS e de CP.

5.3.1. Medidas de Potencial em Circuito Aberto

5.3.1.1 Em solução de HCl 4% (m/m)

Na figura 39 são mostrados os resultados de OCP em função do tempo das amostras ZF45 (A) e ZF70 (B) com (EQ) e sem estampagem a quente em solução de HCl 4% (m/m).

Na figura 39A pode ser observado que a amostra ZF45 apresentou nos

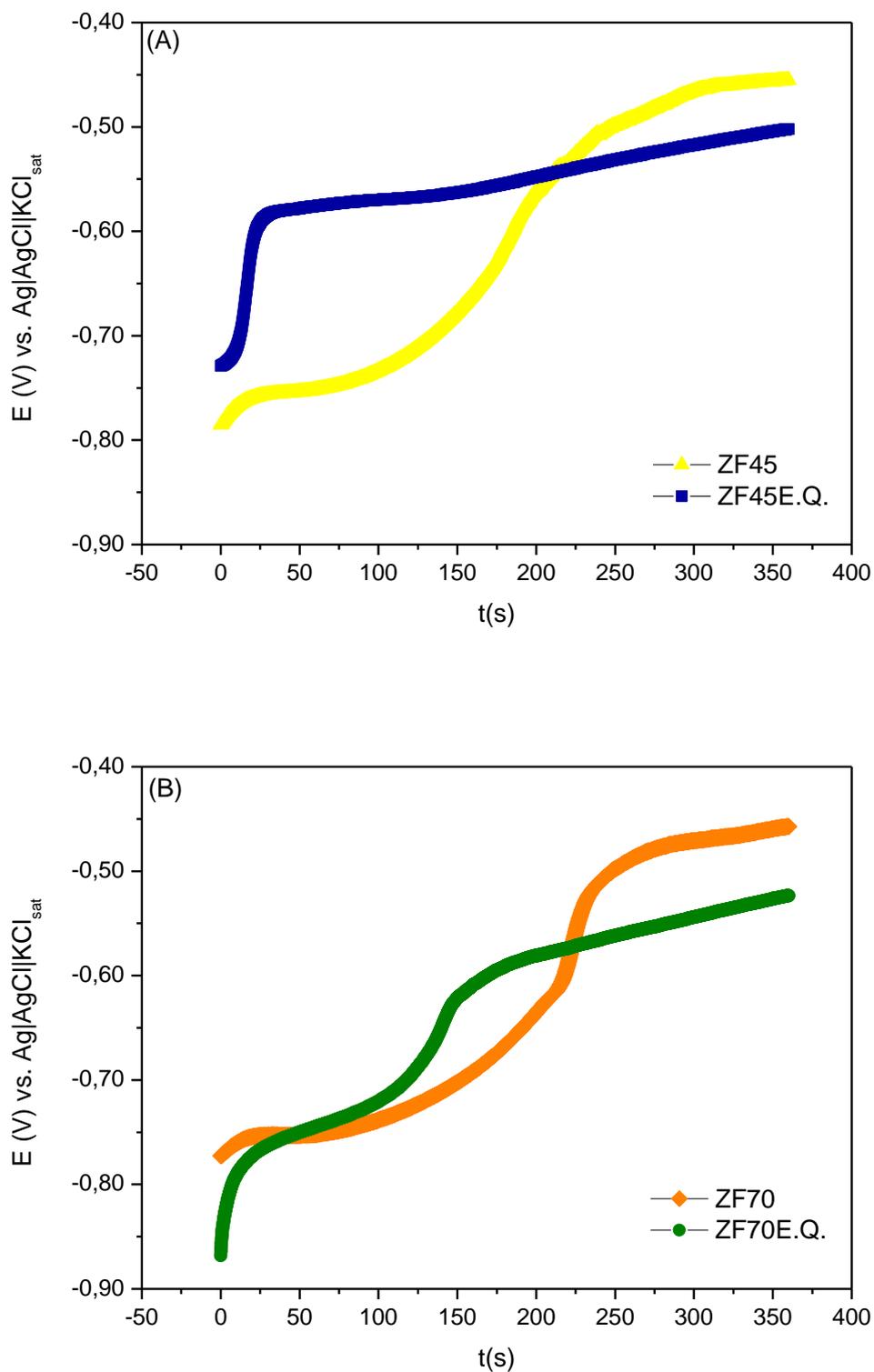
instantes iniciais um pequeno aumento de OCP até próximo a - 0,750 V mantendo-se constante neste potencial até 100 s. Este pequeno aumento de OCP inicial em função do tempo pode estar associado com a dissolução do Zn puro presente no revestimento CHANG e WANG, 2017.

A partir de aproximadamente 100 s o OCP aumentou exponencialmente em função do tempo até aproximadamente - 0,450 V em aproximadamente 300 s. O potencial de - 0,450 V podem ser associados ao do substrato de aço carbono. Este segundo evento pode estar associado à dissolução das fases contendo as ligas de ZnFe CHANG e WANG, 2017.

A amostra analisada após a estampagem a quente apresentou a partir de aproximadamente - 0,700 V aumento abrupto de OCP até o potencial de aproximadamente - 0,600 V, e após este evento, o OCP teve um pequeno aumento do OCP com o tempo até alcançar aproximadamente - 0,550 V em 350 s. O potencial de - 0,550 V pode ser associado ao do substrato que sofreu alteração de estrutura devido a estampagem PRYDS e HUANG, 2000 MARIANO e MUROLO, 2006. Este aumento abrupto do OCP nos instantes iniciais está associado com a dissolução das fases das ligas de Zn-Fe.

O menor OCP da amostra estampada em relação ao da amostra não estampada, em 360 s, pode estar associado com as mudanças de fase do substrato provocadas pelo tratamento térmico da estampagem de bainita e ferrita à fase martensítica CHANG e WANG, 2017.

Figura 39 – Curva de OCP em função do tempo para os sistemas ZF45 (A) e ZF70 (B) com (EQ) e sem estampagem a quente imersas em solução de HCl 4% (m/m).



Fonte: Própria autora.

Na figura 39B são mostrados os resultados de OCP em função do tempo para amostras revestidas sem estampagem (ZF70) e com estampagem (ZF70EQ). Antes e após a estampagem a quente, as amostras apresentaram perfis semelhantes aos da amostra ZF45 com a presença de dois patamares de OCP.

A amostra ZF70 apresentou inicialmente um aumento abrupto de OCP até aproximadamente - 0,750 V em menos de 50 s. Em aproximadamente 100 s, o OCP voltou a aumentar exponencialmente em função do tempo até aproximadamente - 0,600 V, em aproximadamente 150 s. Após 150 s, o potencial teve um pequeno aumento do OCP em função do tempo até aproximadamente - 0,550 V.

A amostra (ZF70EQ) apresentou um pequeno aumento do OCP nos instantes iniciais até aproximadamente - 0,750 V e por volta de 100 s o OCP apresentou aumento exponencial em função do tempo até aproximadamente - 0,450 s após 250 s em NaCl. Em ambas as amostras o primeiro aumento do OCP em função do tempo pode ser associado com a dissolução do zinco puro e o segundo aumento exponencial à dissolução das fases contendo as ligas de Zn-Fe. Provavelmente o menor teor Fe no revestimento ZF70 proporcionou um maior atraso para atingir o OCP do aço puro. A diferença dos valores de OCP antes e após a estampagem pode estar associado com as mudanças de fase do substrato.

Uma vez que os tempos necessários para que os valores de OCP alcancem os dos substratos estejam associados aos períodos de tempos para que ocorra a dissolução dos revestimentos, pode-se propor que a ordem de facilidade de dissolução dos revestimentos são as seguintes: ZF45EQ > ZF70EQ > ZF45 > ZF70. Possivelmente a presença de trincas nos revestimentos estampados (Figuras 30 e 32) e um maior teor de diferentes fases ZnFe propiciam uma menor dissolução dos revestimentos ZF45EQ e ZF70EQ.

5.3.1.2 Em solução NaCl 0,1 mol L⁻¹

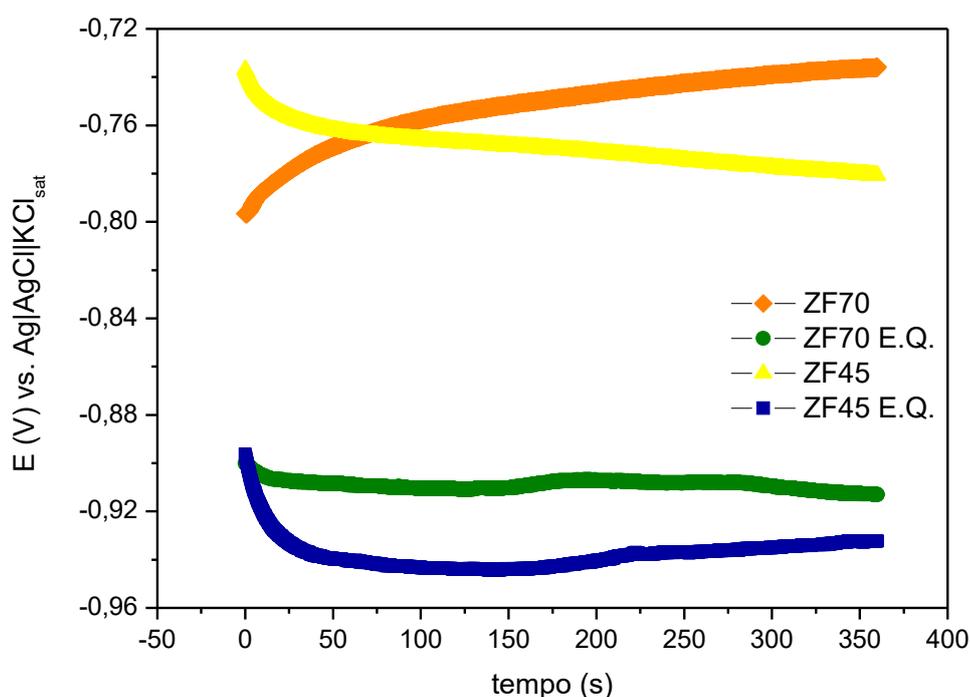
Na figura 40 são mostrados os resultados de OCP em função do tempo por aproximadamente 350 s. Nos instantes iniciais houve variação dos OCPs que estão associados com a formação e estabilização da dupla camada elétrica. Em aproximadamente 350 s o OCP do revestimento ZF70 estabilizou nos potenciais mais

nobres (- 0,740 V) seguidos pelo revestimento ZF45 que estabilizou em torno de - 0,780 V, ZF70EQ em aproximadamente - 0,900 V e ZF45EQ em - 0,940V.

A diferença entre os potenciais das amostras não estampadas em relação as estampadas foram superiores a 0,100 V, mostrando que a estampagem a quente influencia drasticamente o comportamento corrosivo dos revestimentos. Apesar da existência de fases da liga Zn-Fe as quais são mais nobres que o Zn puro GUTTMANN, 1994 a presença de trincas no revestimento (Figuras 28 e 30) podem propiciar a formação do par galvânico entre o revestimento de Zn e/ou liga Zn-Fe e o Fe do substrato no interior da trinca proporcionando uma maior dissolução do revestimento fazendo com que o OCP se mantenha em valores menos nobres.

Na comparação dos valores de OCP entre os revestimentos ZF70 e ZF45, independente do fato ser ou não estampados, os revestimentos com maior teor Zn apresentaram maiores valores de OCP. Esse fenômeno ocorre devido ao zinco atuar como ânodo de sacrifício, ele é um dos metais mais ativos na série galvânica em comparação com o Fe e outros metais KHUDAIR, 2004.

Figura 40 - Medidas de OCP em função do tempo para os sistemas ZF45 (A) e ZF70 (B) com (EQ) e sem estampagem a quente imersas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.



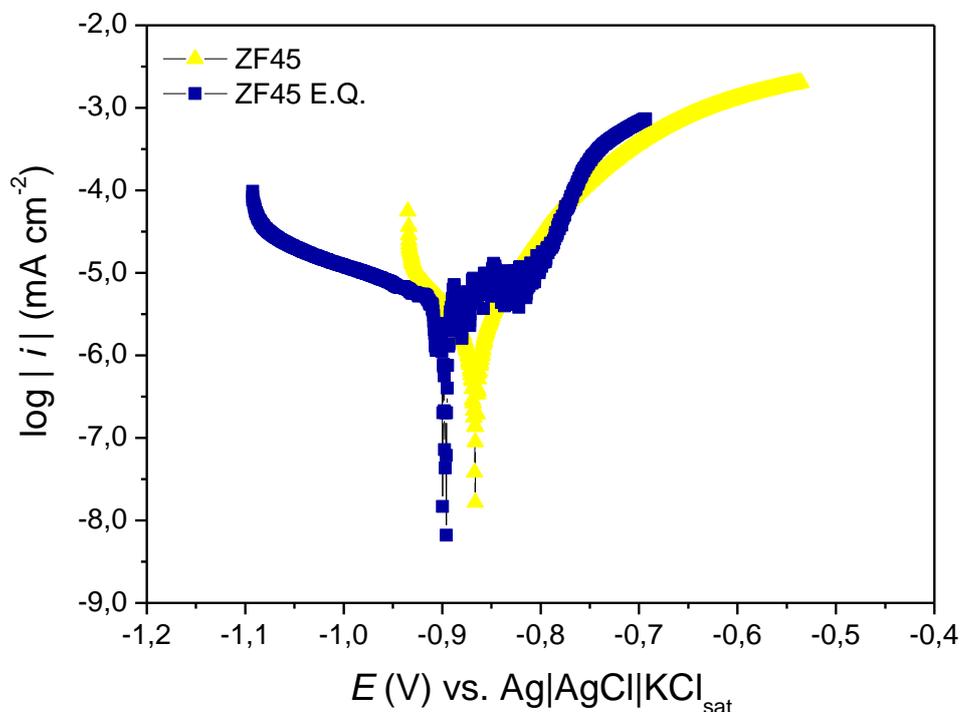
Fonte: Própria autora.

5.3.2 Curva de Polarização

Os experimentos de curva de polarização foram utilizados para investigar o comportamento corrosivo dos diferentes revestimentos. A partir destas curvas foram traçadas as retas de Tafel para determinação das densidades de corrente de corrosão.

Na figura 41 são mostradas as curvas de polarização dos revestimentos ZF45 e ZF45EQ obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ após imersas em solução por 350 s. Os OCPs ficaram em torno de - 0,900 V. Analisando-se os valores de densidades de corrente em função do potencial para valores um pouco menores que os do OCP percebe-se, para o revestimento ZF45, uma região no ramo catódico a presença de uma pequena variação linear da densidade de corrente com o potencial até aproximadamente - 1,100 V. Abaixo deste potencial a densidade de corrente aumentou abruptamente. Este resultado indica que as correntes catódicas foram controladas por processos difusionais causados pelos produtos de corrosão que podem restringir a difusão das espécies ativas para a superfície do eletrodo TAIT, 1994.

Figura 41 – Curvas de polarização obtidas para as amostras ZF45 com (EQ) e sem estampagem a quente imersas em solução de NaCl 0,1 mol/L



Fonte: Própria autora.

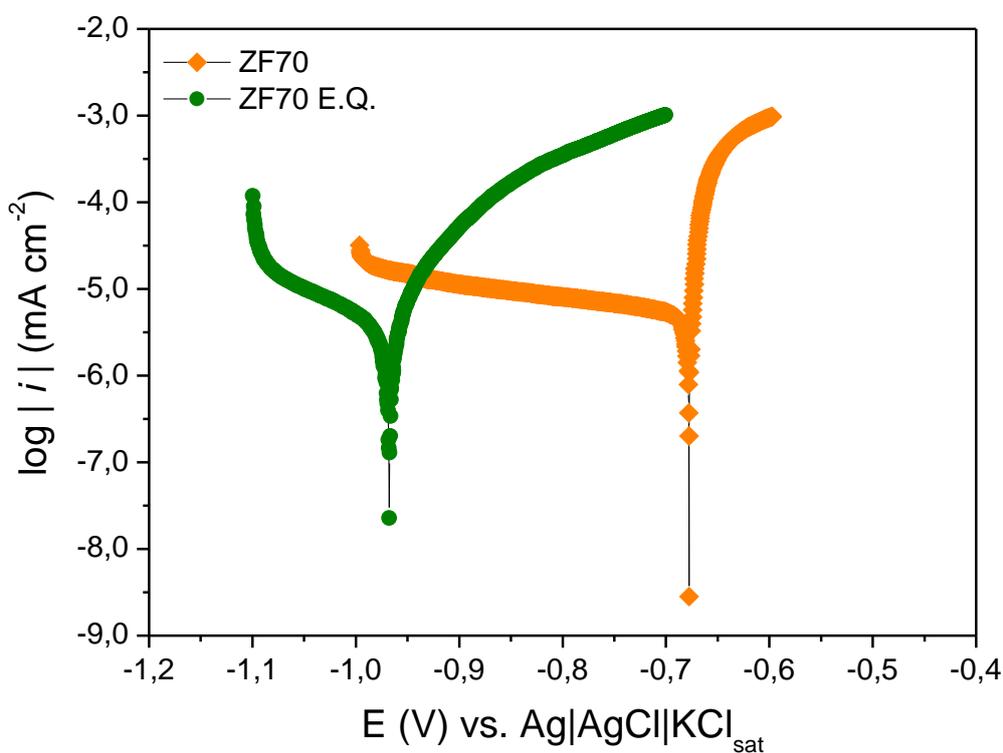
Para o revestimento ZF45 foi observado também uma pequena variação linear da densidade de corrente com o potencial em torno de $-0,900$ V que pode também está associado a fatores difusionais. No entanto, abaixo de $-0,900$ V a densidade de corrente tem um aumento abrupto.

Na região anódica para o revestimento ZF45, a densidade de corrente aumentou exponencialmente em função do aumento de potencial atingindo densidades de correntes superiores a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ acima de $-0,800$ V caracterizando um processo de corrosão ativa. Para o revestimento ZF45EQ, na faixa de potencial acima do OCP ($-0,900$ V) até $-0,800$ V, as densidades de corrente se encontraram abaixo de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, indicando que nesta região de potencial o revestimento se encontrou passivado WOLYNEC, 2003.

Na figura 42, para os revestimentos ZF70EQ e ZF70 os OCPs foram de $-0,968$ V e $-0,674$ V, respectivamente. Nos ramos catódicos foram observados também os controles das densidades de corrente por processos difusionais. Para o revestimento

ZF70, esta região está localizada a partir do OCP até aproximadamente - 0,950 V e para o revestimento ZFE70 a partir do OCP até - 1,100 V. Nos ramos anódicos foram observadas corrosões ativas dos revestimentos.

Figura 42 - Curva de polarização obtidas para as amostras ZF70 com (EQ) e sem estampagem a quente imersas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: Própria autora.

Na figura 42 observa-se que o material ZF70 após estampagem a quente teve valores de potencial menores quando comparado ao antes da estampagem. O material antes da estampagem a quente possui um deslocamento de potencial de corrosão maiores na área catódica e o após a estampagem a quente na área anódica.

A tabela 9 apresenta os valores da densidade de corrosão para as diferentes amostras calculados através do método de extrapolação de Tafel.

Tabela 9 - I_{corr} para as diferentes amostras

Amostra	I_{corr} (mAcm⁻²)
ZF45	6,9 x10 ⁻⁷
ZF45EQ	3,4 x10 ⁻⁶
ZF70	4,7x10 ⁻⁶
ZF70EQ	2,0x10 ⁻⁶

Fonte: Própria autora.

As densidades de correntes obtidas, conforme tabela 9, para os revestimentos ZF45 e ZF70 antes e após da estampagem a quente resultaram em valores da ordem de 10⁻⁶ e 10⁻⁷ A cm⁻². Quanto menor for o i_{corr} maior será a resistência à corrosão, portanto a ordem decrescente de resistência à corrosão foi a seguinte: ZF45 > ZF70EQ > ZF45EQ > ZF70.

5.3.3 Experimentos de EIS em função do tempo de imersão

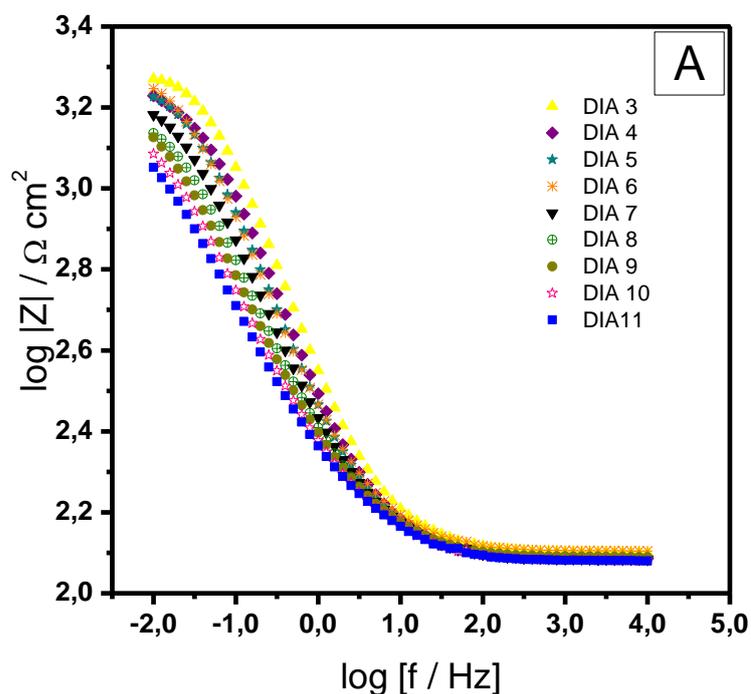
Foram realizadas análises de EIS com os aços galvanizados, antes e após da estampagem a quente, em solução salina ao longo de 11 dias. Nas Figuras 43 A-B são apresentados os resultados de impedância em função do tempo de imersão nos diagramas de Bode log |Z| vs. log f (A) e -θ vs. log f (B) para o aço galvanizado ZF45. No diagrama log |Z| vs. log f pode ser observado, independentemente do tempo de imersão em solução salina, a altas frequências, uma resposta resistiva associada com a resistência da solução, porém com a diminuição da frequência, pode ser observado uma resposta capacitiva associada à dupla camada elétrica formada na interface aço galvanizado/solução. A baixas frequências observa-se uma resposta resistiva associada com a transferência de carga na interface ZF45/solução. No entanto esta resposta resistiva tende a diminuir com o tempo, indicando uma diminuição da resistência à corrosão do aço galvanizado ZF45.

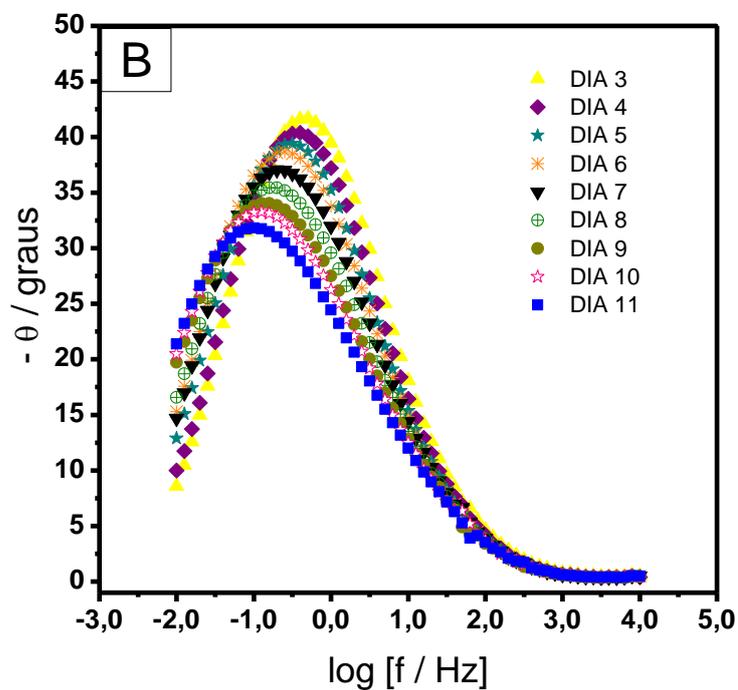
No diagrama de Bode -θ vs. log f (Figura 43B) fica evidente que, independentemente do tempo de imersão em solução, há apenas uma constante de

tempo, indicando que a interface aço galvanizado/solução apresenta uma resposta elétrica coerente com o Circuito Elétrico Equivalente de Randles (Figura 44). Este circuito é caracterizado pela presença da resistência da solução (R_s) em série com capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e a resistência associada a transferência de carga (R_{ct}). Sendo que estes dois últimos elementos de circuito se encontram em paralelo.

Pode ser observado também que o ângulo de fase tende a se deslocar para frequências menores e seu valor máximo tende a diminuir devido à formação de produtos de corrosão sobre a superfície do aço galvanizado.

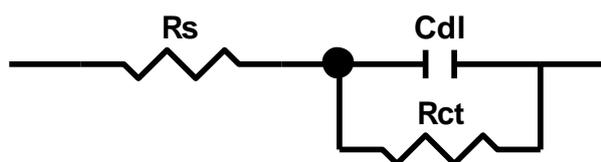
Figura 43 - Diagramas de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$ (A) e $-\theta$ versus $\log f$ (B)) para o revestimento ZF45 imerso em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por 11 dias





Fonte: Própria autora

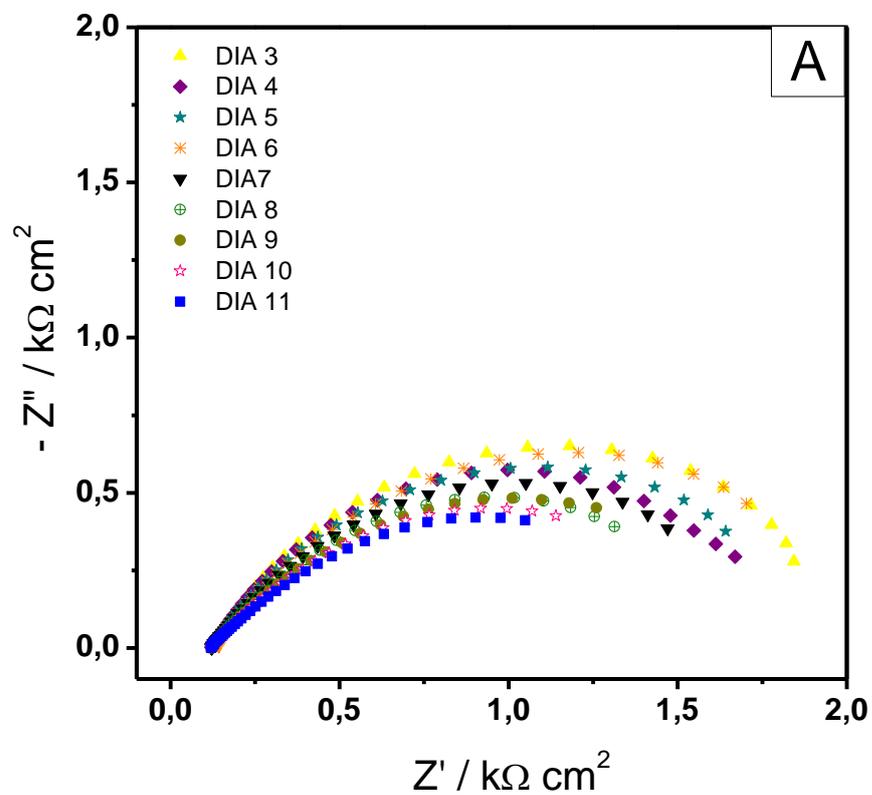
Figura 44 - Circuito Elétrico Equivalente do tipo Randles



Fonte: Própria autora

Na figura 45 são apresentados também os resultados de impedância para os diferentes tempos de imersão em solução salina no diagrama de Nyquist. Neste diagrama observa-se uma diminuição do diâmetro arco capacitivo-resistivo com o tempo de imersão, mostrando que a resistência à transferência de carga diminui com o tempo, e conseqüentemente, a resistência à corrosão do aço galvanizado ZF45 LOPES, LOUREIRO e JUNQUEIRA, 2014.

Figura 45 - Diagrama de Nyquist para o revestimento ZF45 imerso em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por 11 dias



Fonte: Própria autora.

Após a imersão em solução salina por 11 dias, a amostra ZF45 foi retirada da solução e inspecionada visualmente (Figura 46). Foi observado produtos de corrosão vermelha associada à corrosão do substrato sobre área atacada.

Figura 46 – Macrografia da amostra ZF45 após 11 dias de imersão em solução salina.



Fonte: Própria autora

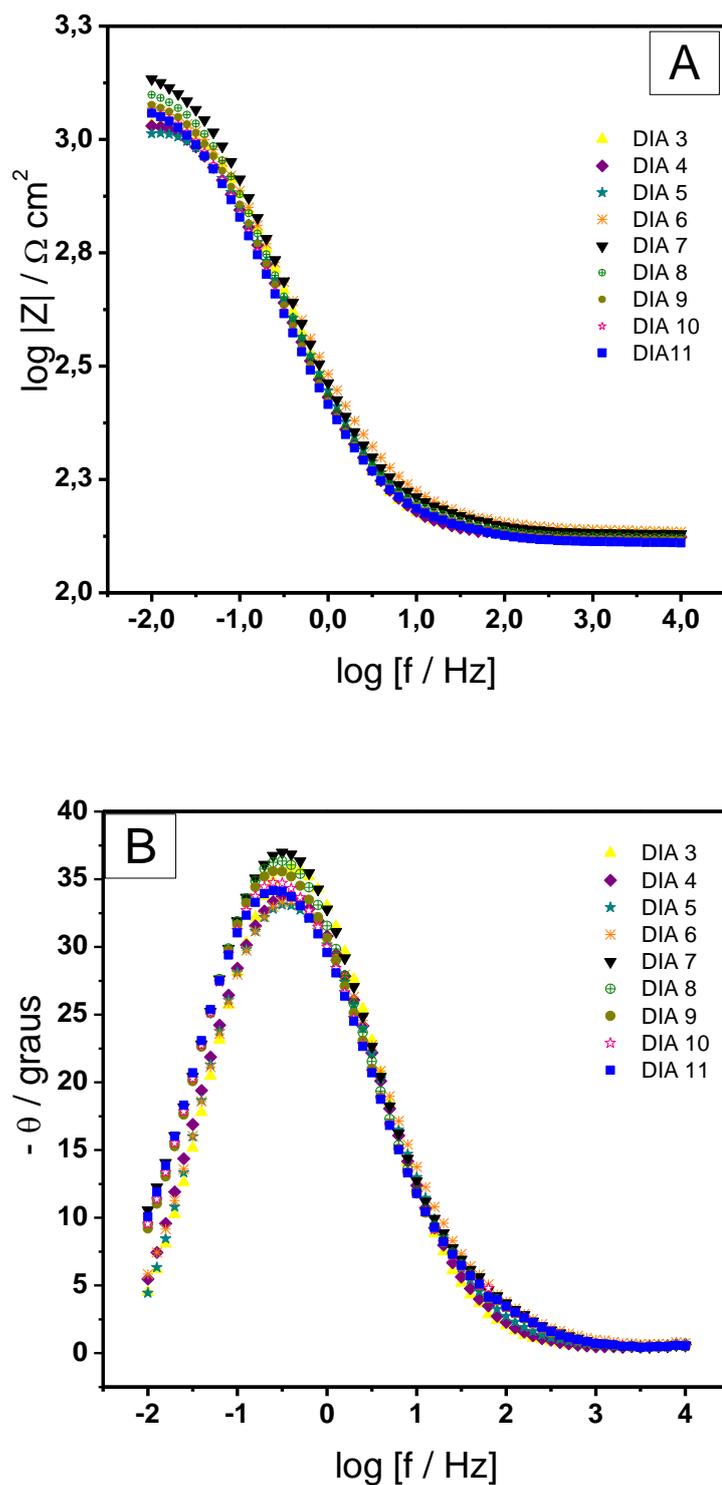
Nas Figuras 47 A-B, são apresentados os resultados de impedância em função do tempo de imersão nos diagramas de Bode $\log |Z|$ vs. $\log f$ (A) e $-\theta$ vs. $\log f$ (B) para o aço galvanizado ZF45EQ. No diagrama $\log |Z|$ vs. $\log f$ pode ser observado também, assim como no ZF45, independentemente do tempo de imersão em solução salina, a altas frequências, uma resposta resistiva associada com a resistência da solução, em frequências intermediárias, a resposta dupla camada elétrica e, finalmente, a baixas frequências, respostas resistivas associadas com a transferência de carga na interface ZF45EQ/solução. No entanto esta resposta resistiva tende a diminuir com o tempo, indicando uma diminuição da resistência à corrosão do aço galvanizado ZF45EQ.

Quanto aos resultados de ângulo de fase, pode ser observado também apenas uma constante de tempo e, independente do tempo de imersão, os valores máximos de ângulos de fase para cada intervalo de tempo em que foram realizadas cada ensaio ocorrem em um mesmo valor de frequência.

No diagrama de Nyquist, figura 48, é nítida a variação da resistência de transferência de carga com o tempo em que se observa uma diminuição do diâmetro

do arco capacitivo-resistivo até 5 dias. Após 5 dias, o diâmetro aumenta novamente até 7 dias. Depois de 7 dias este parâmetro diminui novamente até 11 dias.

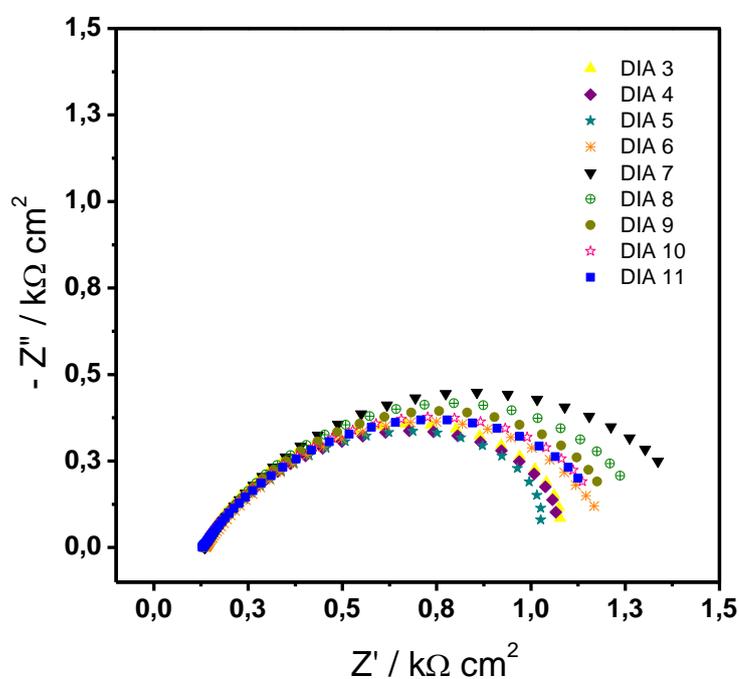
Figura 47 - Diagramas de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$ (A) e $-\theta$ versus $\log f$ (B)) para o revestimento ZF45EQ imerso em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por 11 dias



Fonte: Própria autora.

No diagrama de Nyquist, figura 48, observa-se a variação da resistência de transferência de carga com o tempo e com isso há uma variação do diâmetro do arco capacitivo-resistivo até 5 dias. Após 5 dias, o diâmetro aumenta no 7º dia obtendo o maior diâmetro. Depois de 7 dias este parâmetro diminui novamente até 11º dia.

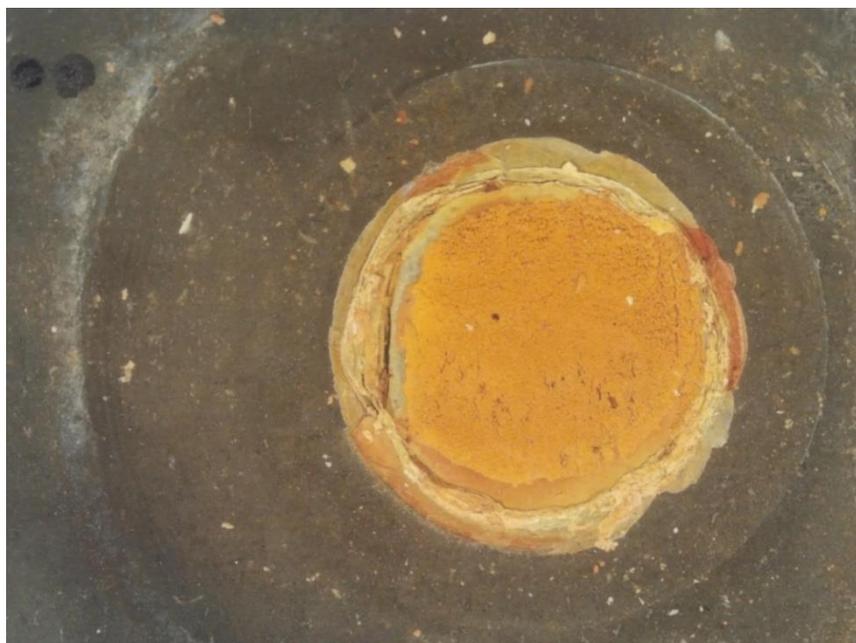
Figura 48 - Diagrama de Nyquist para o revestimento ZF45EQ imerso em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por 11 dias



Fonte: Própria autora

Na figura 49 é apresentada a macrografia onde observa-se uma maior quantidade de produto de corrosão vermelha em relação à amostra ZF45 após 11 dias de experimento.

Figura 49 - Macrografia da amostra ZF45 EQ após 11 dias de imersão em solução salina.

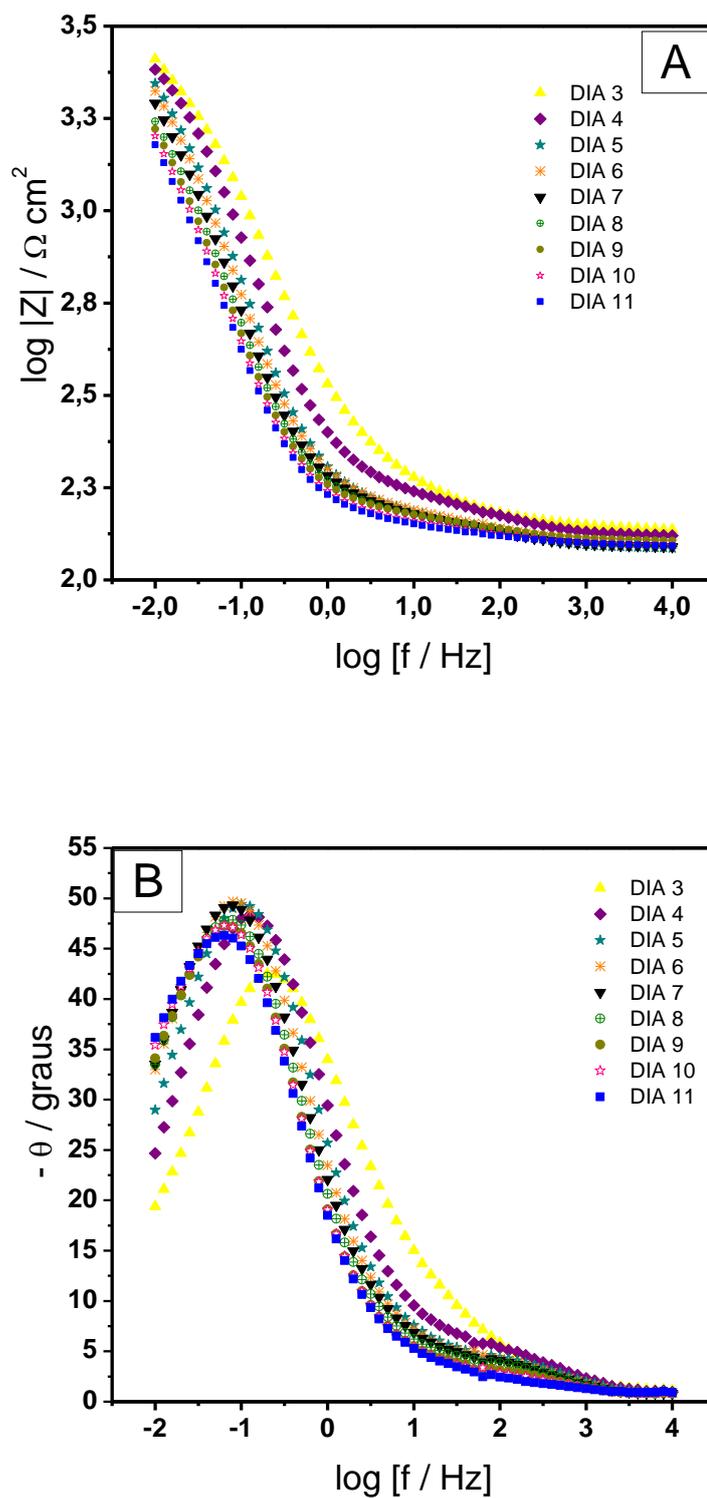


Fonte: Própria autora.

Nas Figuras 50 A-B e 51 são apresentados os resultados de impedância em função do tempo de imersão para o aço galvanizado ZF70. Novamente, pode ser observado, para todos os tempos, respostas de impedância associada à um Circuito Elétrico Equivalente de Randles e que a resistência a transferência de carga (ou à corrosão) diminuem com o tempo de imersão em solução salina.

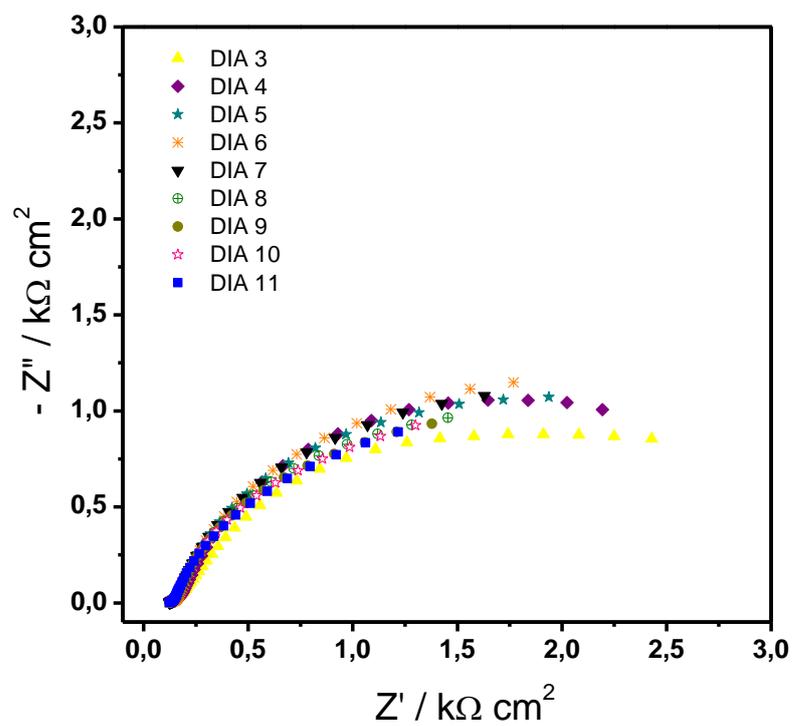
Quanto ao ângulo de fase máximo (Figura 50 B), houve um deslocamento do mesmo de 3 dias para 4 dias para uma frequência menor no diagrama de ângulo de fase Figura 50B. Depois de 4 dias não foi notado deslocamento do ângulo de fase em função do tempo de imersão.

Figura 50 - Diagramas de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$ (A) e $-\theta$ versus $\log f$ (B)) para amostra ZF70 ao longo de 11 dias



Fonte: Própria autora

Figura 51 - Diagrama de Nyquist para amostra de ZF70 imerso em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por 11 dias



Fonte: Própria autora

Na Figura 52 é apresentada a macrografia onde observa-se uma superfície menos atacada em relação às das amostras ZF45 e ZF45EQ após 11 dias de imersão em solução salina.

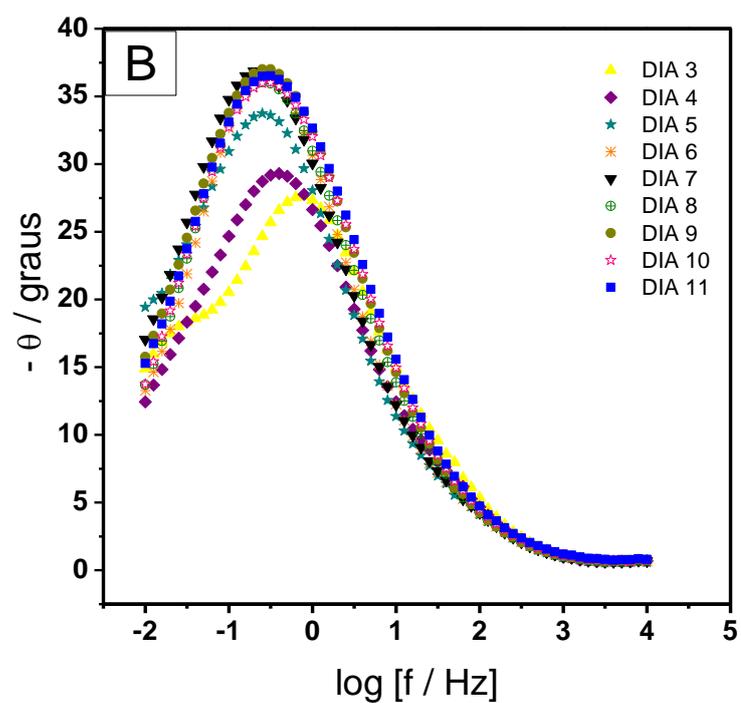
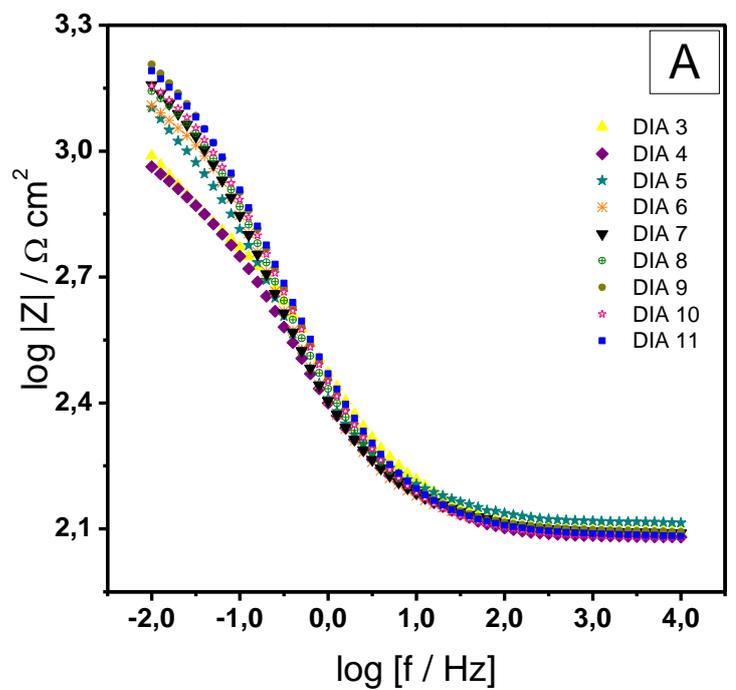
Figura 52 - Macrografia da amostra ZF70 com corrosão após 11 dias de imersão em solução salina.



Fonte: Própria autora

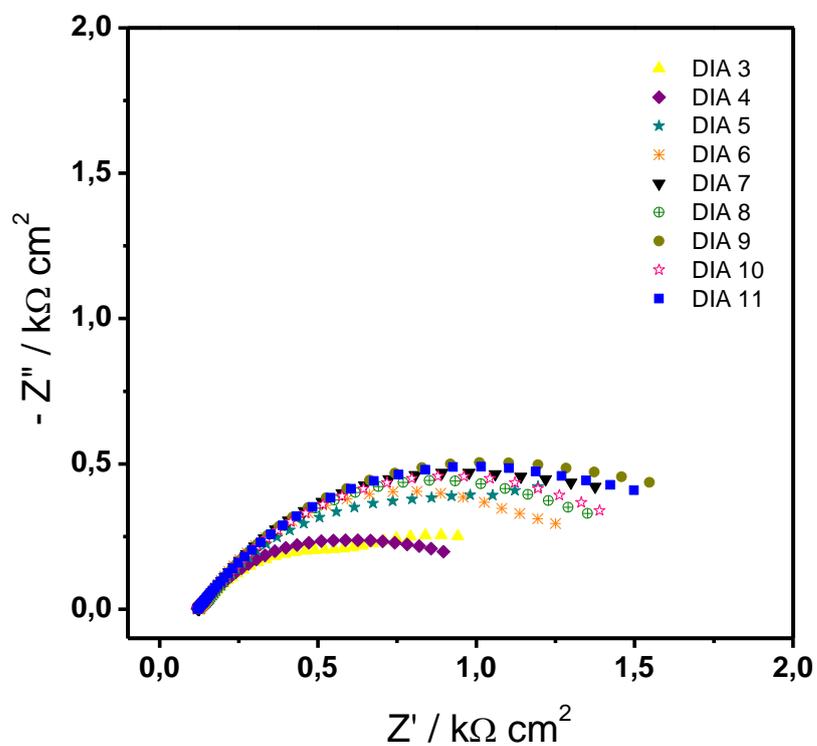
Finalmente, nas Figuras 53 A-B e 54 são apresentados os resultados de impedância em função do tempo de imersão para o aço galvanizado ZF70EQ. Com exceção do experimento realizado em 3 dias, onde foi observado um resultado de impedância com duas constantes de tempo, nos tempos seguintes observou-se respostas de impedâncias também associadas à um Circuito Elétrico Equivalente de Randles. Porém para este caso a resistência à transferência de carga (ou à corrosão), de modo geral, aumentou com o tempo de imersão em solução salina.

Figura 53 - Diagramas de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$ (A) e $-\theta$ versus $\log f$ (B)) para amostra ZF70 ao longo de 11 dias



Fonte: Própria autora

Figura 54 - Diagrama de Nyquist para amostra ZF70EQ imerso em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por 11 dias



Fonte: Própria autora

Na Figura 55 é apresentada a macrografia onde observa-se uma superfície menos atacada em relação à da amostra ZF45EQ após 11 dias de imersão em solução salina.

Figura 55 - Macrografia da amostra ZF70 EQ após 11 dias



Fonte: Própria autora.

Na Figura 56 são apresentadas as variações do módulo de Z , obtidos na frequência 10 mHz, em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para as diferentes amostras galvanizadas. Nesta frequência, os resultados de impedância equivalem à soma da resistência da solução com a resistência a transferência de carga ou de corrosão (Figura 44). Visto que a resistência da solução é a mesma para todos os sistemas eletroquímicos analisados, o valor do $|Z|$ obtido em 10 mHz pode ser associado com a resistência à corrosão dos aços galvanizados **TAIT, 1994**.

Pode ser observado na Figura 56 que os valores de $|Z|$ da amostra ZF70 diminuem com o tempo e, mesmo assim, estes valores se mantiveram superiores aos das amostras ZF45 e ZF45EQ. Quando comparados com os valores de $|Z|$ da amostra ZF70EQ observa-se que o $|Z|$, em 3 dias de imersão em solução, apresenta menor valor em relação às outras amostras, porém este parâmetro aumenta com o tempo até se igualar ao $|Z|$ da amostra ZF70 após 11 dias imerso em solução.

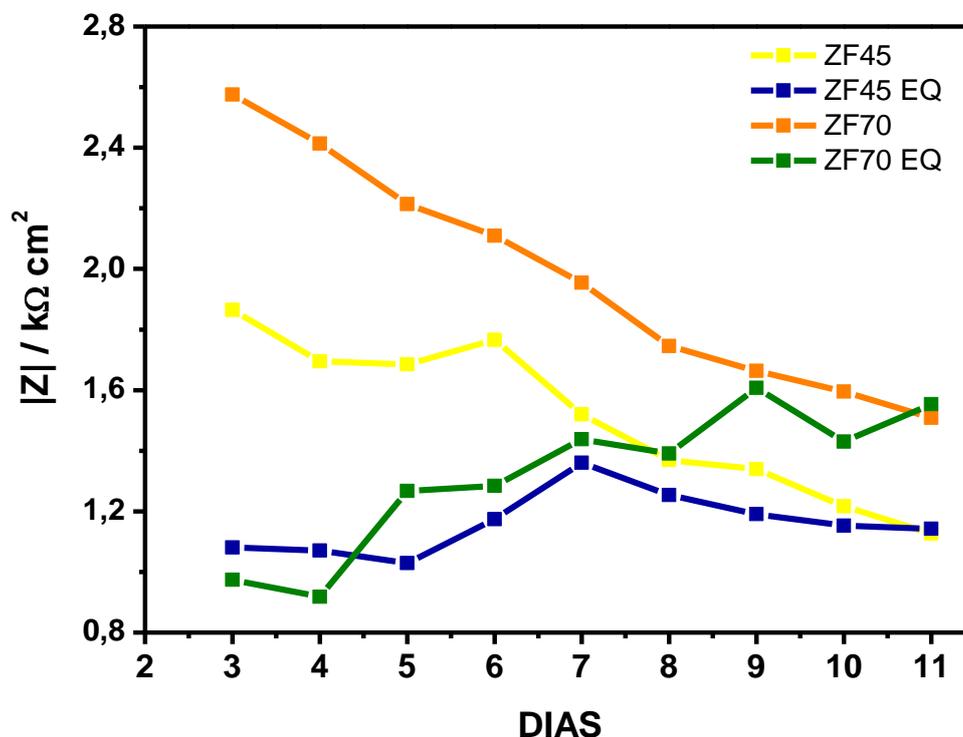
Estes resultados estão coerentes com os previstos na seção 5.3.1.1 onde foram avaliadas as variações do OCP das amostras imersas em solução de HCl 4 % (m/m).

No entanto, estes resultados não são condizentes com os obtidos por meio das curvas de polarização. Visto que os i_{corr} foram obtidos das curvas de polarização após apenas 350 s de OCP em solução de NaCl, possivelmente este tempo não foi suficiente para estabilização das interfaces aço galvanizados/solução.

Ao comparar os valores de $|Z|$ entre amostras ZF45 e ZF45EQ, observa-se também uma diminuição do $|Z|$ com o tempo para a amostra ZF45 até igualar ao valor de $|Z|$ da amostra ZF45EQ, após 11 dias de imersão em solução.

A amostra ZF45EQ apresentou uma queda no valor de $|Z|$ de 3 dias até 5 dias. Após 5 dias este parâmetro aumentou novamente até 7 dias de imersão em solução. Após os 7 dias de imersão o $|Z|$ diminui até igualar ao da amostra ZF45 após 11 dias.

Figura 56 – Variação do $|Z|$ obtido na frequência 10 mHz em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: Própria autora

Ao comparar os valores de $|Z|$ entre as amostras ZF70EQ e ZF45EQ observa-se que entre 3 dias até aproximadamente 4 dias, a amostra ZF70EQ apresentou

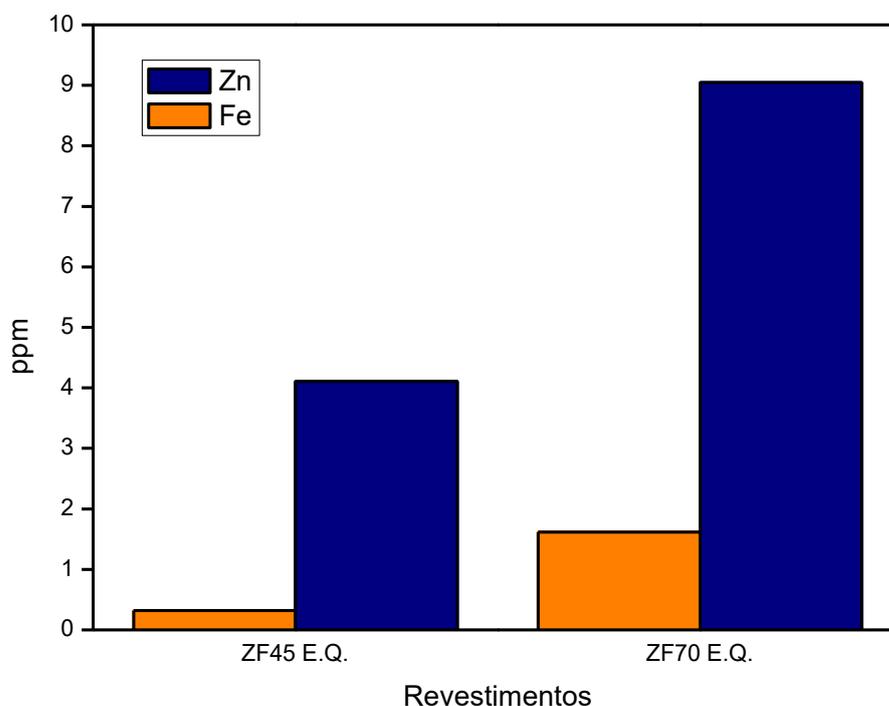
menores valores de $[Z]$, porém, após 4 dias, os valores de $[Z]$ se tornaram maiores para a amostra ZF70EQ.

Após 11 dias de imersão as amostras ZF70 e ZF70EQ apresentaram valores de $[Z]$ superiores aos das amostras ZF45 e ZF45EQ. As maiores quantidades de Zn nos revestimentos ZF70 e ZF70EQ proporcionam uma maior resistência à corrosão destes revestimentos.

5.4 Análise do eletrólito por Espectroscopia de Absorção Atômica

Além dos testes eletroquímicos, os teores de Fe e Zn foram analisados por AAS nas soluções após 11 dias de imersão das amostras ZF45EQ e ZF70EQ. A amostra ZF70EQ liberou maiores quantidades de íons Zn e Fe em solução do que a amostra ZF45EQ.

Figura 57 – Concentrações de íons Fe e Zn após imersão das amostras ZF45EQ e ZF70EQ por 11 dias em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: Própria autora

5.5 Mecanismos de proteção contra corrosão do aço ao boro, com e sem estampagem a quente

A partir dos resultados eletroquímicos e de AAS foram propostos os mecanismos de proteção contra corrosão dos aços ao boro pelos revestimentos de Zn nos instantes iniciais e após longos períodos de imersão em solução. Estes mecanismos são apresentados nas Figuras 58 e 59.

Os revestimentos das amostras não estampadas ZF45 e ZF70 são constituídos basicamente de Zn (Figuras 29 e 31). Para este caso quem sofre o processo de corrosão é o material mais externo em contato com a solução. No caso seria o Zn no qual o processo de corrosão ocorre em áreas catódicas e anódicas que se formam sobre estes revestimentos (Figura 58). Neste caso o tipo de proteção é caracterizado por barreira da camada de Zn.

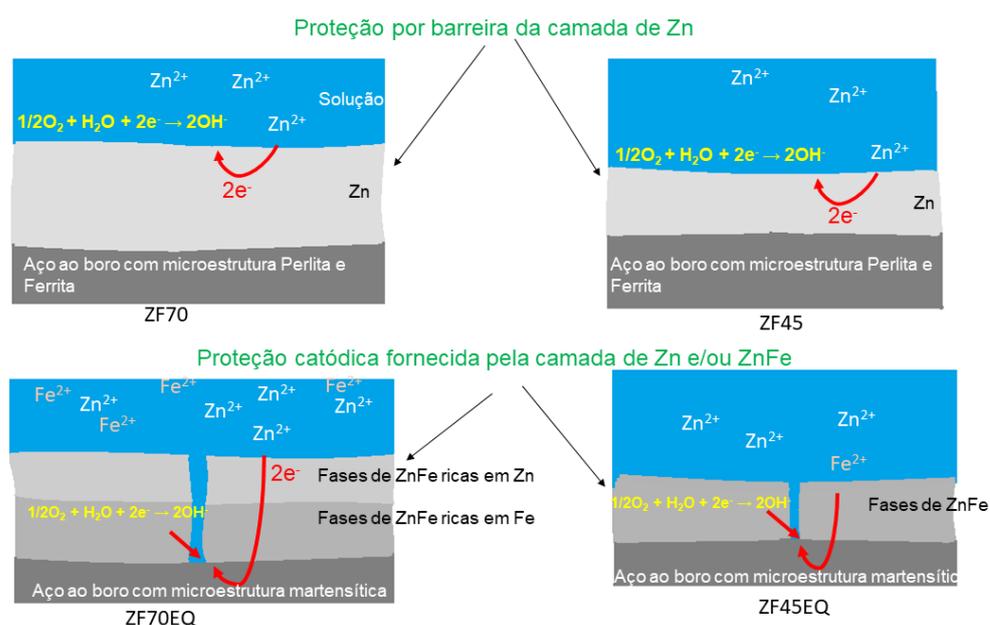
No caso das amostras estampadas, a presença de trincas (Figuras 30 e 32) provocadas pelo processo de estampagem na temperatura de austenitização do aço possivelmente podem favorecer a formação das áreas catódicas sobre o substrato de aço carbono no interior das trincas. Neste caso os revestimentos de Zn funcionam como anodo, garantindo uma proteção catódica contra corrosão do aço ao boro pela interação galvânica com o zinco mesmo quando o aço é exposto em meio corrosivo

Nos instantes iniciais, o par galvânico aço/Zn apresenta uma força eletromotriz maior que o formado pelos pares galvânicos sobre apenas o revestimento de Zn. Isto faz com que os valores de $|Z|$ (Figura 56) e, por consequência, a resistência à corrosão destas amostras sejam menores que as das amostras não estampadas.

Apesar do revestimento ZF70EQ apresentar maiores valores de resistência em relação ao revestimento ZF45EQ a partir de 4 dias até 11 dias de exposição ao eletrólito (Figura 56), as concentrações dos íons Zn e Fe na solução em que foi imersa a amostra ZF70 foram maiores (Figura 57). Uma menor resistência à corrosão da amostra ZF70EQ pode estar associado com o teor de Fe no revestimento de Zn provocado pela estampagem a quente. O revestimento da amostra ZF70EQ possui maior teor de Zn na parte externa do revestimento. Por outro lado, o revestimento ZF45 é rico em Fe (Figuras 29 e 37). A força eletromotriz de um par galvânico formado pelo aço e revestimento rico Zn é maior que a força eletromotriz de um par galvânico

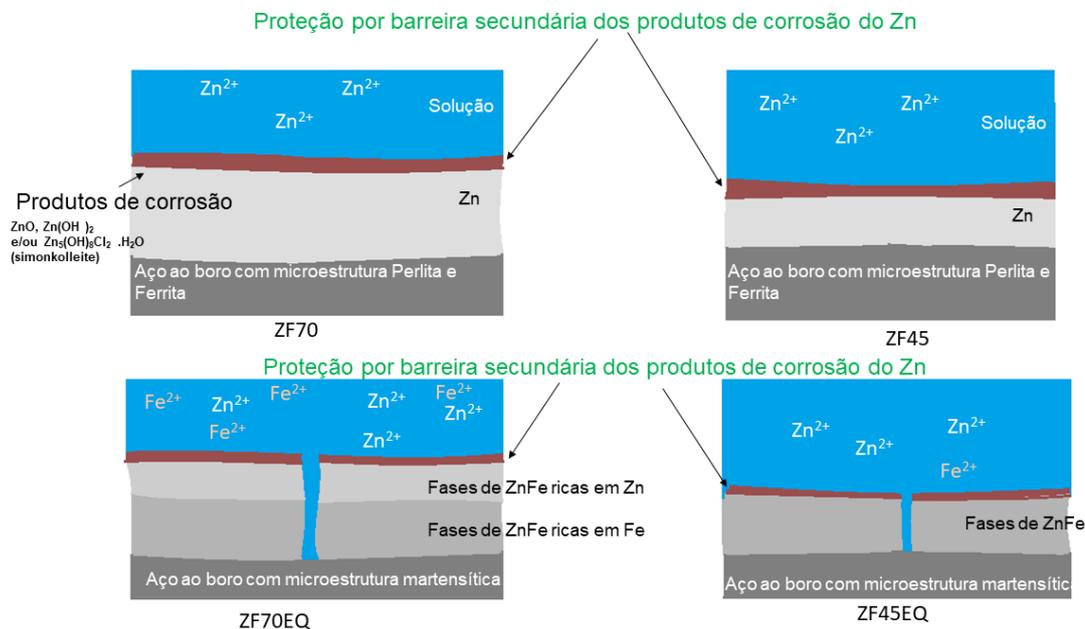
formado pelo aço e revestimento rico em Fe (basicamente formado por ligas de ZnFe), portanto a resistência à corrosão da amostra ZF70EQ será menor que a da amostra ZF45EQ. Porém, com o passar do tempo começa a se formar produtos de corrosão sobre o revestimento (Figura 59). Estes produtos de corrosão, principalmente formado por simonkolleite, provenientes do Zn geralmente podem retardar o processo corrosivo à medida que se formam proporcionando uma ação de barreira secundária pelos produtos de corrosão do Zn. Conseqüentemente, quanto maior o teor de Zn no revestimento, maior será a quantidade de produtos de corrosão de Zn sobre o revestimento. Devido ao fato da amostra ZF70EQ apresentar maior teor de Zn, maior será a proteção contra corrosão pelos próprios produtos de corrosão fazendo com que a amostra ZF70EQ apresente maiores resistências à corrosão após 4 dias de imersão. Os altos teores de íons Fe e Zn na solução em que o ZF70EQ foi exposto após 11 dias podem estar associados a menores resistências à corrosão destes revestimentos nos 4 primeiros dias de exposição ao eletrólito (Figura 58) visto que com o passar do tempo os produtos de corrosão retardam o processo corrosivo tanto da amostra ZF45EQ quanto da amostra ZF70EQ.

Figura 58 – Mecanismo de proteção contra corrosão nos instantes iniciais de imersão dos aços galvanizados em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹



Fonte: Própria autora

Figura 59 - Mecanismo de proteção contra corrosão após longos períodos (depois de 4 dias) de imersão dos aços galvanizados em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹



Fonte: Própria autora

Finalmente, as resistências à corrosão das amostras com e sem estampagem se igualam depois de 11 dias de imersão em solução (Figura 56). Porém as resistências das amostras ZF70 e ZF70EQ mantiveram maiores resistência à corrosão. As macrografias mostradas nas Figuras 52 e 55 mostram que estas amostras apresentaram menor produto de corrosão vermelha associada ao substrato de aço ao boro, mostrando que o Zn e/ou liga ZnFe ainda pode proporcionar alguma proteção do aço após 11 dias de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

6 CONCLUSÕES

Concluiu-se que as amostras sofreram alterações depois do processo de estampagem a quente. Nos ensaios de OCP em função do tempo para as amostras ZF70, com e sem estampagem, e para as amostras ZF45 não estampada foram observados dois patamares de potencial os quais estão associados à presença e dissolução de duas fases sendo uma menos reativa que a outra. A amostra ZF45 estampada apresentou um aumento abrupto do potencial nos instantes iniciais até atingir um patamar de potencial indicando a presença de uma única fase no revestimento. A diminuição das resistências à corrosão determinadas por EIS após a estampagem tanto para a amostra ZF45 quanto para a amostra ZF75 pode ser associado ao aumento da fase α -Fe(Zn) no revestimento. Esta fase é menos resistente à corrosão em relação à fase Γ -Fe₃Zn₁₀. A diferença de resistência entre as amostras estampadas ZF45 e ZF70 estão associadas ao fato de que praticamente todo o revestimento da ZF45 se transformou na fase α -Fe(Zn) a qual é menos resistente à corrosão.

Verificou-se que a resistência a corrosão dos materiais varia de acordo com a fase do revestimento e suas características morfológicas. No 11º dia as amostras obtiveram antes e após a estampagem a quente a mesma resistência à corrosão mostrando que houve o consumo do revestimento neste tempo.

As análises de DRX mostraram as diferentes fases do revestimento, porém por conta da heterogeneidade do revestimento não foi possível detectar todas as fases possíveis conforme a literatura.

Os teores de Fe e Zn foram analisados por AAS nas soluções após 11 dias de imersão das amostras ZF45EQ e ZF70EQ. A amostra ZF70EQ liberou maiores quantidades de íons Zn e Fe em solução do que a amostra ZF45EQ. Nos instantes iniciais, o par galvânico aço/Zn apresenta uma força eletromotriz maior que o formado pelos pares galvânicos sobre apenas o revestimento de Zn

Após 11 dias de imersão as amostras ZF70 e ZF70EQ apresentaram valores de $|Z|$ superiores aos das amostras ZF45 e ZF45EQ. As maiores quantidades de Zn nos revestimentos ZF70 e ZF70EQ proporcionam uma maior resistência à corrosão destes revestimentos.

Portanto a amostra ZF70EQ possui maior resistência a corrosão do que a amostra ZF45EQ pois em seu revestimento possui uma camada de zinco espessa criando a proteção por barreira. No entanto, verifica-se que as amostras antes de estampagem a quente possuem a resistência a corrosão maior do que as estampadas devido aos produtos de corrosão, principalmente formado por simonkolleite, provenientes do Zn geralmente retardam o processo corrosivo à medida que se formam proporcionando uma ação de barreira secundária pelos produtos de corrosão do Zn.

7. REFERÊNCIAS

- AGILENT. **Agilent.** Disponível em: <<https://www.agilent.com/cs/library/specifications/public/5990-6707PTBR.pdf>>. Acesso em: 17 jul. 2023.
- AGOSTINHO, S. M. L.; JAIMES, R. F. V. V.; BARBOSA, L. G. N. O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto ? **Itecorr**, Fortaleza, Maio 2010.
- AMORIM, F. A. C. et al. Espectrometria de Absorção Atômica: O caminho para determinações multi-elementares. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 7., 11 set. 2008. 1784-1790.
- APERADOR, W.; GORDILLO, M.; BAUTISTA, J. Evaluation of corrosion of steel embedded in concrete exposed to carbonation AAS using a factorial experiment with repeated measures. [S.l.]: **Ingenieria y Ciencia**, v. 9 (17), 2013.
- AUTENGRUBER, R. et al. Surface and Coating Analysis of Press-Hardened Hot-Dip Galvanized Steel Sheet. **Steel Research**, 11, 2012.
- AUTENGRUBER, R.; LUCKENEDER, G.; HASSEL, A. W. **Corrosion of press-hardened galvanized steel**. [S.l.]: [s.n.], 2012. 12-19 p.
- BARRANCO, V.; FELIU JR., S.; FELIU, S. EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel on quiescent 3% NaCl solution. Part1: Directly exposed coatings, **Corrosion Science**, 46', n. P. 2203-2220, 2004.
- BERNARDES, L. E., **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Ca, Mg, Na, K, S, P em biodiesel por espectrometria de absorção atômica e molecular de alta resolução e fonte contínua**, 2017, Universidade de São Paulo Ribeirão Preto, n. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 2017.
- BORSETTO, F.; GHOTTI, A.; BRUSCHI, S. Investigation of the high strength steel Al-Si coating during hot stamping operation. **Key Engineering Materials Vols 410-411**, 2009. 289-296.
- CALLISTER, JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CASTRO, L. A. S. D. **Processamento de amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura**. Pelotas: EMBRAPA, 2002.

CERQUEIRA, F. M., **Efeito dos parâmetros de recozimento na produção de aço 22MnB5 revestido ao Al-Si destinado a estampagem a quente**, 2018, (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

CHAKRABORTY, A. et al. Evolution of microstructure of zinc-nickel alloy coating during hot stamping of boron added steels, **Journal of Alloys and Compounds**, 794, n. 672-682, 2019.

CHANG, J. K.; WANG, W. R. Oxidation and corrosion behavior of commercial 5wt% Al-Zn coated steel during austenitization heat treatment. **Surface and Coatings Technology**, Vol 350, 2017. 880-889.

CHEN, L. et al. Performance Comparison of Zn-based and Al-Si based coating on boron steel in hot stamping. **Materials**, Vol.14(22), 2021. 7043.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos: Características gerais, Tratamentos térmico, Principais tipos**. [S.l.]: Associação Brasileira de Metais, 2002.

CHO, L. et al. Microstructure of liquid metal embrittlement cracks on Zn-coated 22MnB5 press-hardened steel. **Scripta Materialia**, 25-28, 2014.

CHO, L. et al. Hydrogen absorption and embrittlement of ultra-high strength aluminumized press hardening steel. **Materials Science & Engineering A**, 2018. 416-426.

CORDEIRO, B. et al. Estudo da estampagem a quente do aço 22MnB5 com revestimento de Al-Si. **Tecnol Metal Mater**, Vol18, 2021. 2255.

COSTA, J. P. G. A., **Estudo de cinética de precipitação e coalescimento de borocarbonetos no aço ao boro DIN 39MnCrB6-2**, Tese de doutorado do Programa da Pós-Graduação em Engenharias de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2019.

COUTO, C. P. et al. Influence of austenitisation temperatures during hot stamping on the local electrochemical behaviour of 22MnB5 steel coated with hot-dip Al-Si, **Corrosion Science**, 190, 2021.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (Bio)Sensores. **Química nova**, 27, 2004. 970-979.

DEDAVID, A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura "Aplicação e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores"**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEVER, C. Effect of coating microstructure on the electrochemical properties of continuous galvanized coatings on press hardened steels, **Materials Science Engineering**, 2018.

DIAS, E. X. **Caracterização metalográfica de um aço de fases complexas (CP)**, (Mestrado em Engenharia e Mecânica e de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2014.

FAN, D. W.; DE COOMAN, B. C. State-of-the-knowledge on coating systems for hot stamped parts, **Steel Research International**, 83, n. n.5, p.412-433, 2012.

FERNANDES, C. Q. C. **Análise da Influência do Tratamento Térmico de Solubilização e Envelhecimento na Resistência à Corrosão da Liga de Magnésio AZ31**. Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda. 2018.

GEORGE, R.; BARDELICK, A.; WORSWICK, M. J. Hot forming of boron steels using heated and cooled tooling for tailored properties. **Journal of Materials Processing Technology**, 2012. 2386-2399.

GHANBARI, Z. N.; SPEER, J. G.; FINDLEY, K. O. **Coating evolution and mechanical behavior of Zn-coated press-hardening sheet steel**, Toronto, n. 5 th International Conference , 2015.

GUTTMANN, M. Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing, **Materials Science Forum**, 155-156, n. P.527-548, 1994.

HAMLAOUI, Y.; PEDRAZA, F.; TIFOUTI, L. Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy, **Corrosion Science**, 50, n. P.1558 - 1566, 2008.

HWANG , B.; SUHB, D. W.; KIMA, S. J. Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron steels. **Scripta Materialia**, 64, n. 1118-1120, 2011.

IGHODARO, O. L.; BIRO, E.; ZHOU, Y. N. Comparative effects of Al-Si and galvanized coatings on the properties of resistance spot welded hot stamping steel

joints. **Journal of Materials Processing Technology**, 236, n. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.03.021>, 2016.

INTERPRISE. **Interprise**. Disponível em: <https://lojainterprise.com.br/produtos/equipamentos/potenciostatos/bancada/versast-at-potenciostato/>. Acesso em: 17 jul. 2023.

KARBASIAN, H.; TEKKAYA, A. E. A review on hot stamping. **Journal of Materials Processing Technology**, 2010. 2103-2118.

KHUDAIR, A. F. **The theoretical analysis of galvanic corrosion (Zn, Fe and Cu) under activation control**, Master of Science in Chemical Engineering, College of Engineering Jamade Al-Akher, 2004.

KOLMAN, D. G. A review of recent advances in the understanding of liquid metal embrittlement. **Corrosion The Journal of Science & Engineering**, 75, n. 42-57, 2019.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1 - Fundamentos e Atomização com Chama**, Disciplina CEN0260 Métodos Instrumentais de Análise Química, Ciência dos Alimentos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

LING, Z.; WANG, M.; KONG, L. Liquid metal embrittlement of galvanized steels during industrial processing: A review. **Transactions on intelligent welding manufacturing, Springer**, n. 25-42, 2018.

LOPES, I. M. F.; LOUREIRO, C. R. O.; JUNQUEIRA, R. M. R. Corrosion monitoring of galvanized steel in soil extract solutions by electrochemical impedance spectroscopy. **Mat.-wiss. u. Werkstofftech.**, 45, n. 7, 2014.

MACHIDA, R. Y. P. **Caracterização metalográfica em juntas de aços DP e TRIP soldados em LBW**, 2021, Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia, Campos Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2021.

MALEKI, K. et al. On the origin of micro-cracking in zinc-coated press hardened steels. **Surface and Coatings Technology**, 437, n. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128360>, 2022.

MARDER, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, 45, n. 3, 2000. 191-271.

MARIANO, N. A.; MUROLO, J. P. Efeito do tratamento térmico na microestrutura e resistência à corrosão da liga 12Cr1,8Ni0,1C, **Revista Matéria**, São Paulo, 11, n. P.138-145, 2006.

MATAYOSHI, T. **Estampagem a quente do aço ao boro 22MnB5**, 2016, 76 p. Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

MENG, Y. et al. Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution, **Bioactive Materials**, 4, n. P.87-96, 2019.

MERKLEIN, M. et al. Hot stamping of boron steel with tailored properties: A review. **Journal of Materials Processing Technology**, 228, n. 11-24, 2016.

MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning electron microscopy (SEM): A review, **Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX**, 2018, Romania, ISSN 1454-8003.

MORI, K. et al. Hot stamping of ultra-high strength steel parts. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, 2017. 23.

MOUANGA, M.; BERÇOT, P.; RAUCH, J. Y. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solution. Part I: Corrosion layer characterization, **Corrosion Science**, 52, n. p.3984-3992, 2010.

NAKAZATO, R. Z.; DUTRA, C. A. M.; FERREIRA, F. C. Z. Influência do teor de ferro na estrutura e na resistência à corrosão de revestimentos de ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co obtidos por eletrodeposição, **Intercorr**, Fortaleza, 2012.

NGO, P. D. Energy Dispersive Spectroscopy. **The Springer International Series in Engineering and Computer Science**, p. vol 494 p.205-215, 1999.

NUNES, L. P.; KREISCHER, A. T. **Introdução à metalurgia e aos materiais metálicos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**, New Jersey, 2ª Edição, 2008, 714.

PADILLA, V.; ALFANTAZI, A. Corrosion film breakdown of galvanized steel in sulphate-chloride solutions, **Construction and Building Materials**, 66, n. 447-457, 2014.

PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento**

metálico, Tese de doutorado do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

PRYDS, N. H.; HUANG, X. The effect of cooling rate on the microstructures formed during solidification of ferritic steel, **Metallurgical and Materials Transaction A**, 31, n. p.3155-3166, 2000.

REIS, L. D. C. **Estudo do efeito do boro e das condições de trefilação na delaminação de aços perlíticos**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009.

RESENDE, C. et al. Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão para concretos em ambientes contaminados com Co₂ e Íons cloreto. **Revista Virtual de Química**, 699 -716, 2017.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control "An introduction to corrosion science and engineering"**. Canada: Wiley-Interscience, 2008.

SANTOS, M. C. D. **Estudo da cinética de decapagem química de aços ao Boro, Graduação em Engenharia de Materias**, Instituto de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2021.

SHIMADZU. **Shimadzu**. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com/an/products/elemental-analysis/x-ray-diffraction/labx-xrd-6100/index.html>>. Acesso em: 17 jul. 2023.

SILVA, G. M.; BRACARENSE, A. Q. Ocorrência da fragilização induzida por metal líquido em aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. **Intercorr** , p. 11, 2008.

SILVA, P. S. G. et al. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment, **Journal of Applied Electrochemistry**, 36, n. P.375-383, 2006.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. USA: PairOODocs , 1994.

TEIXEIRA, C. E. **Sobre a teoria da difração de raios-x em estruturas tridimensionais**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 145. 2014.

TONG, C. et al. New developments and future trends in low-temperature hot stamping technologies: A review. **Metals**, 10, 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. ISBN: 8531407494.

WORLD AUTO STEEL, 2. **WorldAutoSteel**, 2021. Disponível em: <<http://www.worldautosteel.org>>.

XIMENES, D. A. D. C. **Simulação física e caracterização microestrutural de chapas de aço ao Boro com revestimento Zn-Fe para aplicações de processos de estampagem a quente**, Volta Redonda, v. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, 2018.

XIMENES, D. A. D. C. et al. Phase transformation temperatures and Fe enrichment of a 22MnB5 Zn-Fe coated steel under hot stamping conditions. **Jmr&t**, Volume 9, n. 629-635, 2020.

YEKEHTAZ, M. et al. Effect of nano-particulate sol-gel coatings on the oxidation resistance of high-strength alloys during the press-hardening process, **Materials and Corrosion**, 83, n. 5, P. 412-433, 2012.

YU, Z.; HU, J.; MENG, H. A review of recent developments in coating systems for hot-dip galvanized steel. **Frontiers in Materials**, 7, 2020.

ZHANG, K.; SONG, R.; GAO, Y. Corrosion behaviour of hot-dip galvanized advanced high strength steel sheet in a simulated marine atmospheric environment, **Corrosion Science**, 14, n. P. 1488-1499, 2019.