



uff **Universidade Federal Fluminense**

Pólo Universitário de Volta Redonda
Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DOS
REVESTIMENTOS DE Zn, ZnNi E HÍBRIDO ORGÂNICO-
INORGÂNICO APLICADOS EM AÇO AO BORO**

Aluno: Alfredo Gustavo de Melo Castro

Orientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira



Volta Redonda

2025

ALFREDO GUSTAVO DE MELO CASTRO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE Zn,
ZnNi E HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO APLICADOS EM AÇO AO BORO**

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. Elivelton Alves Ferreira

Volta Redonda

2025

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

C355a Castro, Alfredo Gustavo de Melo
Avaliação da resistência à oxidação dos revestimentos de Zn, ZnNi e híbrido orgânico-inorgânico aplicados em aço ao boro / Alfredo Gustavo de Melo Castro. - 2025.
140 f.: il.

Orientador: Elivelton Alves Ferreira.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2025.

1. Aço ao boro. 2. Eletrodeposição. 3. Revestimentos. 4. Resistência à oxidação. 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

ALFREDO GUSTAVO DE MELO CASTRO

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE Zn, ZnNi E HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO APLICADOS EM AÇO AO BORO

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.**

Aprovado em 14 de março de 2025.



Documento assinado digitalmente
ELIVELTON ALVES FERREIRA
Data: 14/03/2025 20:02:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira - Orientador
EEIMVR - UFF (Universidade Federal Fluminense)



Documento assinado digitalmente
GLAUCIO SOARES DA FONSECA
Data: 15/03/2025 17:35:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sc. Gláucio Soares da Fonseca
EEIMVR - UFF (Universidade Federal Fluminense)



Documento assinado digitalmente
RODRIGO DELLA NOCE
Data: 14/03/2025 20:24:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sc. Rodrigo Della Noce
Campus Belém - UFPA (Universidade Federal do Pará)

Volta Redonda

2025

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus pela saúde, força e motivação que me permitiram dedicar-me integralmente aos meus desafios.

À minha família, especialmente à minha mãe Cerly Melo, por estar sempre ao meu lado, apoiando minhas decisões e me incentivando em todos os momentos.

Ao meu orientador e professor, Elivelton Alves Ferreira, pela confiança, apoio e valiosos conselhos durante nossas conversas.

Às amigas que conquistei ao longo desse período, seja nas conversas na sala D29, nos laboratórios ou até mesmo nos corredores da universidade. Reconheço que, de alguma forma, todos contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho e para o meu crescimento pessoal. Em especial, agradeço a Nathália Neves, Nykolle Fernandes, Luis Paulo Vitorino, Charle Correia, Carolina Almeida, Patrick Coelho, Duílio Ferronato e aos demais que não foram mencionados. Um agradecimento especial ao meu grande e jovem amigo Iago Corrêa, que esteve ao meu lado durante boa parte dessa jornada.

Às técnicas Nathália Lopes e Rosanna Valitutto, e, de forma especial, ao técnico Bonifácio de Oliveira Fialho, que sempre se mostrou disponível e trouxe novas ideias para que tudo desse certo.

Aos professores Letícia Vitorazzi, Gláucio Soares, Claudinei Santos e Fabiane da Silva, pelo conhecimento compartilhado dentro e fora da sala de aula. Ao professor Sandro Rosa, pelo suporte na realização de alguns ensaios.

A Alberto Nei C. Costa, contraparte do programa Mestrado Acadêmico Industrial MAI/CNPq/2020 (cooperação UFF-CSN), e a Reginaldo Toledo, pelas análises realizadas no centro de pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional.

Por fim, à FAPERJ, pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho. O presente trabalho foi também realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Com o avanço das diretrizes de segurança e exigências ambientais, cresce a demanda por aços de alta resistência para a indústria automotiva. O aço ao boro 22MnB5 destaca-se na fabricação de componentes estruturais devido à sua elevada resistência mecânica e capacidade de proteção contra impactos. A estampagem a quente, processo amplamente utilizado para conformação desses aços, pode levar à formação de camadas de óxidos superficiais, comprometendo a integridade e qualidade das peças. Para mitigar esse problema, revestimentos metálicos, como ZnNi e Zn, e híbridos orgânico-inorgânicos são empregados para evitar oxidação e decarbonização durante a austenitização. No entanto, revestimentos galvanizados podem sofrer fragilização induzida por metal líquido (LME) devido à interação do zinco fundido com o substrato de aço. A eletrodeposição de ZnNi surge como alternativa promissora, conferindo maior estabilidade térmica e resistência à corrosão em comparação ao zinco puro. Os revestimentos híbridos também podem ser aplicados sobre os metálicos para dar melhor estabilidade durante o tratamento térmico. Este estudo avaliou o comportamento de revestimentos de ZnNi e Zn, aplicados por eletrodeposição galvanostática, e do revestimento híbrido orgânico-inorgânico, sobre esses revestimentos metálicos, aplicado pelo método coating, após tratamento térmico a 900°C. Foram analisadas diferentes combinações, incluindo o revestimento híbrido com ou sem aditivo de nitreto de boro hexagonal (h-NB). Os resultados indicaram que os revestimentos de zinco apresentaram uma estabilidade térmica superior, especialmente quando combinados com o híbrido e h-NB, além de uma maior resistência à corrosão em solução de HCl a 4% (m/m). A resistência à corrosão foi observada através das curvas de OCP, em que se verifica as dissoluções de possíveis fases intermetálicas de Fe-Zn por ataque ácido. As amostras em maior tempo de eletrodeposição estabilizaram aproximadamente em 1300s, conforme verificou-se o potencial do ferro indicando que alcançou o substrato. Como esperado, o tempo de dissolução reduziu em aproximadamente 1100 e 900s, de acordo a redução do tempo de eletrodeposição e todas as amostras apresentaram maior resistência que um aço comercial, 360s. Ademais, o enriquecimento de ferro, de acordo com as imagens de MEV e resultados de EDS, desempenhou um papel significativo tanto na formação de uma camada mais espessa e homogênea, quanto na prevenção de formação de fases ricas em zinco, o que sugere um possível efeito benéfico na redução do risco de LME durante o processo de estampagem a quente.

Palavras-chave: aço ao boro; estampagem a quente; oxidação e decarbonização; corrosão; revestimentos Zn, ZnNi e híbrido orgânico-inorgânico; LME

ABSTRACT

With the advancement of safety guidelines and environmental requirements, the demand for high-strength steels in the automotive industry is increasing. The boron steel 22MnB5 stands out in the manufacture of structural components due to its high mechanical strength and impact protection capability. Hot stamping, a widely used process for forming these steels, can lead to the formation of surface oxide layers, compromising the integrity and quality of the parts. To mitigate this issue, metallic coatings such as ZnNi and Zn, as well as hybrid organic-inorganic coatings, are used to prevent oxidation and decarburization during austenitization. However, galvanized coatings may suffer from liquid metal embrittlement (LME) due to the interaction of molten zinc with the steel substrate. ZnNi electrodeposition emerges as a promising alternative, offering greater thermal stability and corrosion resistance compared to pure zinc. Hybrid coatings can also be applied over metallic coatings to enhance stability during heat treatment. This study evaluated the behavior of ZnNi and Zn coatings, applied via galvanostatic electrodeposition, as well as an organic-inorganic hybrid coating applied over these metallic coatings using the coating method, after heat treatment at 900°C. Different combinations were analyzed, including the hybrid coating with or without hexagonal boron nitride (h-BN) additive. The results indicated that zinc coatings exhibited superior thermal stability, especially when combined with the hybrid coating and h-BN, in addition to higher corrosion resistance in a 4% (w/w) HCl solution. Corrosion resistance was observed through OCP curves, which revealed the dissolution of possible Fe-Zn intermetallic phases due to acid attack. Samples with a longer electrodeposition time stabilized at approximately 1300s, as the iron potential indicated that the substrate had been reached. As expected, the dissolution time decreased by approximately 1100s and 900s, depending on the reduction in electrodeposition time, with all samples exhibiting greater resistance than a commercial steel sample (360s). Moreover, iron enrichment, as observed in SEM images and confirmed by EDS results, played a significant role in both the formation of a thicker and more homogeneous layer and the prevention of zinc-rich phase formation. This suggests a possible beneficial effect in reducing the risk of LME during the hot stamping process.

Keywords: boron steel; hot stamping; oxidation and decarburization; corrosion, Zn coatings, ZnNi coatings, organic-inorganic hybrid coating; LME

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS	23
2.1 Objetivo Geral	23
2.2 Objetivos Específicos	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 Sistema ferro-carbono	24
3.1.1 Aço carbono e aço liga	24
3.1.2 Microestrutura dos aços	25
3.1.3 Temperabilidade dos aços	27
3.1.4 Adição de boro ao aço	30
3.1.5 Aços avançados de alta resistência	31
3.2 Processo de estampagem a quente	33
3.2.1 Processo indireto	33
3.2.2 Processo direto	34
3.3 Corrosão em temperaturas elevadas	35
3.4 Revestimentos	36
3.4.1 Revestimentos metálicos	36
3.4.1.1 Revestimentos galvanizados	37
3.4.1.2 Revestimentos de zinco-níquel	41
3.4.2 Revestimentos não-metálicos inorgânicos	44
3.4.3 Revestimentos orgânicos	44
3.4.4 Revestimentos híbridos	45
3.5 Eletrodeposição	46
3.5.1 Eletrodeposição de Zn	48
3.5.2 Eletrodeposição de ZnNi	48
3.6 Técnicas de análises	49
3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia	49
3.6.2 Difração de raios X	51
3.6.3 Termogravimetria	52
3.6.4 Voltametria cíclica	53

3.6.5 Potencial em Circuito Aberto	54
3.6.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 Materiais e equipamentos.....	56
4.1.1 Preparação da matriz metálica	56
4.1.2 Preparação das soluções de eletrodeposição de ZnNi e Zn	56
4.1.3 Preparação da síntese do revestimento híbrido	56
4.1.4 Aplicação dos revestimentos de ZnNi ou Zn por eletrodeposição	57
4.1.5 Aplicação do revestimento híbrido pelo método coating	57
4.1.6 Tratamento térmico nas amostras revestidas.....	57
4.1.7 Técnicas de análises	58
4.2 Métodos.....	58
4.2.1 Preparação da matriz metálica	58
4.2.2 Preparação dos banhos de eletrodeposição de ZnNi e Zn.....	59
4.2.3 Aplicação do revestimento de ZnNi ou Zn pelo processo de eletrodeposição .	59
4.2.4 Preparação da síntese do revestimento híbrido com ou sem aditivo	60
4.2.5 Aplicação do revestimento híbrido	61
4.2.6 Tratamento térmico	63
4.2.7 Técnicas de análise.....	63
4.2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia.....	63
4.2.7.2 Difração de Raios X.....	64
4.2.7.3 Termogravimetria	64
4.2.7.4 Voltametria Cíclica.....	65
4.2.7.5 Potencial em Circuito Aberto	65
4.2.7.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 Caracterização do revestimento híbrido orgânico-inorgânico.....	67
5.1.1 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	68
5.1.2 Análise termogravimétrica	68
5.2 Avaliação da estabilidade do aditivo nitreto de boro hexagonal em meio aquoso	69
5.3 Caracterização do aço ao boro	71

5.3.1 Identificação da microestrutura do aço ao boro utilizado na preparação das amostras.....	72
5.4 Análises das amostras.....	73
5.4.1 Amostra 1 - Revestimento de ZnNi	74
5.4.1.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura e espectroscopia por dispersão de energia.....	74
5.4.2 Amostra 2 - Revestimento de Zn.....	77
5.4.2.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura e espectroscopia por dispersão de energia.....	77
5.4.2.2 Análise de difração de raios X.....	80
5.4.2.3 Análise de voltametria cíclica	80
5.4.2.4 Análise termogravimétrica	81
5.4.3 Amostra 3 - Revestimento de ZnNi com tratamento térmico	82
5.4.3.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	83
5.4.4 Amostra 4 - Revestimento de Zn com tratamento térmico	86
5.4.4.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	86
5.4.4.2 Análise de difração de raios X.....	89
5.4.5 Amostra 5 - Revestimentos de ZnNi e híbrido com tratamento térmico	90
5.4.5.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura e espectroscopia por dispersão de energia.....	90
5.4.6 Amostra 6 - Revestimentos de Zn e híbrido com tratamento térmico.....	94
5.4.6.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	94
5.4.6.2 Análise de difração de raios X.....	97
5.4.7 Amostra 7 - Revestimentos de ZnNi e híbrido com aditivo h-NB e tratamento térmico	98
5.4.7.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	99
5.4.8 Amostra 8 - Revestimentos de Zn e híbrido com aditivo h-NB após tratamento térmico	103
5.4.8.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	104

5.4.8.2 Análise de difração de raios X.....	107
5.5 Redução do tempo de eletrodeposição nos revestimentos de zinco	108
5.5.1 Amostra 9 - Revestimento de Zn em ½ tempo de eletrodeposição	109
5.5.1.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	109
5.5.2 Amostra 10 - Revestimento de Zn em ½ tempo de eletrodeposição e tratamento térmico	111
5.5.2.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	111
5.5.2.2 Análise de difração de raios X.....	116
5.5.3 Amostra 11 - Revestimento de Zn em ¼ do tempo de eletrodeposição	117
5.5.3.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	117
5.5.4 Amostra 12 - Revestimento de Zn em ¼ do tempo de eletrodeposição e tratamento térmico	120
5.5.4.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	120
5.5.4.2 Análise de difração de raios X.....	124
5.6 Quantificação da massa dos eletrodepósitos de zinco aplicados no substrato	125
5.7 Análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia de um aço comercial após realizar um tratamento térmico similar ao utilizado neste trabalho.....	128
5.7.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia.....	129
5.8 Verificação do comportamento dos revestimentos de zinco após tratamento térmico em relação à corrosão por potencial em circuito aberto	131
6 CONCLUSÕES	134
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Fe-Fe ₃ -C)	25
Figura 2 - Micrografias: à esquerda é a ferrita α (ampliação de 90x na escala: 200 μm ; e à direita é a austenita (ampliação de 325x na escala: 50 μm)	26
Figura 3 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão de um grão de bainita envolto por martensita (escala: 1 μm); e (b) Micrografia de uma microestrutura martensítica (ampliação de 1220x na escala: 10 μm).....	27
Figura 4 - Diagrama de transformação isotérmica para uma liga Fe-C com composição eutetóide. A: austenita; B: bainita; P: perlita; e M: martensita	28
Figura 5 - Efeito do boro no diagrama Ferro-Carbono	29
Figura 6 - Curva TTT, sem adição de boro (esquerda) e com adição de boro (direita)	30
Figura 7 - Gráfico de resistência à tração (MPa) em razão do alongamento (A_{x0}). Apresentando alguns aços da classe AHSS: Transformation Induced Plasticity (TRIP); Dual Phase (DP); Complex Phase (CP); e Steel Martensite (MS)	32
Figura 8 - Representação esquemática do processo de estampagem a quente do processo indireto	34
Figura 9 - Representação esquemática do processo de estampagem a quente do processo direto.....	35
Figura 10 - A microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal do revestimento GI. (a) microestrutura (b) distribuição de Zn nas fases intermetálicas η e ζ ; e (c) distribuição de Al para formação da camada de inibição Fe ₂ Al _{5-x} Zn _x (revestimento e aço).....	37
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal do revestimento GI após tratamento térmico à 900°C. (a)microestrutura; (b)distribuição de Zn nas fases intermetálicas; e (c) distribuição de Al para formação camada de óxido	38
Figura 12 - (a) o diagrama de fases Fe-Zn; e (b) a porção rica em Zn do diagrama Fe-Zn.....	38
Figura 13 - Evolução microestrutural de um revestimento de Zn em 22MnB5 à medida que o aço é aquecido até a temperatura de austenitização de 900°C. As composições são dadas em porcentagem (m/m).....	40

Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura ilustram o fenômeno da LME em diferentes temperaturas e tempos de encharque.....	41
Figura 15 - A microestrutura da seção transversal do revestimento de ZnNi através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS).....	43
Figura 16 - Imagem retroespalhada e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) em porcentagem (m/m) em determinados pontos do revestimento ZnNi.....	43
Figura 17 - Representação da interação entre a parte orgânica com a inorgânica do revestimento híbrido sobre a superfície metálica	45
Figura 18 - Representação de uma célula eletrolítica na eletrodeposição de um metal M sobre um catodo metálico, a partir de uma solução aquosa contendo o sal metálico MA, de cátions M^+ e ânions A^-	47
Figura 19 - Representação esquemática de uma estrutura atômica emitindo energia de raios X, devido à transição eletrônica: (a) átomo no estado fundamental; (b) elétron excitado e removido da camada K; (c) transição eletrônica do elétron da camada L sendo transferido para a camada K e emissão de energia de raios.....	50
Figura 20 - Ilustração da difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').....	52
Figura 21 - Representação esquemática para realização das curvas de polarização	54
Figura 22 - O CP sendo lixado na poltriz para retirada de óxidos de sua superfície	59
Figura 23 - (a) célula eletroquímica com 2 eletrodos de zinco nas extremidades (anodo) e um CP no centro (catodo); (b) célula eletroquímica com solução de ZnNi e CP; (c) célula eletroquímica com solução de Zn e CP; e (d) esquema ilustrativo do processo de eletrodeposição: célula eletroquímica conectada à fonte de energia....	60
Figura 24 - Sequência referente à montagem do dispositivo coating para a aplicação do revestimento híbrido: (a) prancheta com 4 bases nas extremidades e 4 peças metálicas fixadas no meio; (b) 4 ímãs sobre as peças metálicas e 1 placa de vidro sobre as bases; (c) 1 chapa metálica sobre o vidro; e (d) papel toalha entre a chapa metálica e 6 peças, fixadas pelos ímãs, que ficam ao redor do CP servindo de guia para o coater no momento da aplicação do revestimento para garantir a espessura desejada.....	61
Figura 25 - (a) dispositivo coating com CP posicionado, fixo por magnetização dos ímãs, e seringa com revestimento pronto para a aplicação; (b) coater de bronze usinado com altura maior nas extremidades; e (c) esquema para exemplificar o degrau	

usinado, criado no coater para garantir uma espessura de aproximadamente 11 μm	62
Figura 26 - Visão geral do equipamento de análise de MEV e EDS	64
Figura 27 - Visão geral do equipamento de análise termogravimétrica.....	65
Figura 28 - Célula eletroquímica do tipo Tait com 3 eletrodos: eletrodo de referência (Ag AgCl KCl _{sat}); contra-eletrodo (platina); eletrodo de trabalho (amostra), ligados ao potenciostato	66
Figura 29 - Imagens realizadas no microscópio óptico do revestimento híbrido orgânico-inorgânico sobre o substrato de aço ao boro com medidas de espessura, aplicação pelo método coating: (a) ampliação em 50x e (b) ampliação em 100x	67
Figura 30 - Análise de FTIR do revestimento híbrido orgânico-inorgânico com aditivo h-NB	68
Figura 31 - Análise termogravimétrica do híbrido orgânico-inorgânico com e sem aditivo de nitreto de boro hexagonal (h-NB)	69
Figura 32 - (a) O sistema adaptado para verificação do ET nos padrões preparados; (b) Curva de calibração das dispersões de h-NB versus a intensidade da absorbância em 400 nm e (c) Concentrações de h-NB em diferentes dias	70
Figura 33 - Representação das amostras com revestimento metálico, revestimento híbrido sobre o metálico e logo após o tratamento térmico (TT): (a) amostra de ZnNi; (b) amostra de ZnNi com híbrido; (c) amostra de ZnNi com híbrido e TT (d) amostra de Zn; (e) amostra de Zn com híbrido; e (f) amostra de Zn com híbrido e TT	71
Figura 34 - Microestrutura do aço ao boro com revestimentos aplicados por eletrodeposição e ataque por Nital 2%: (a) ZnNi 20x; (b) ZnNi 50x; (c) Zn 20x; e (d) Zn 50x	73
Figura 35 - Fluxograma referente à preparação das amostras	74
Figura 36 - (a) Amostra de ZnNi; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise da seção transversal MEV 350x; (e) Análise da seção transversal MEV 500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento metálico, da esquerda para a direita: (58,28; 24,48; 62,36; 48,96) μm ; e (f) Análise da seção transversal MEV 1500x e EDS PT3.....	75
Figura 37 - (a) Amostra de Zn antes do TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise da seção transversal MEV 200x; (e) Análise da seção transversal MEV 350x indicando algumas medidas de espessura do	

revestimento metálico, da esquerda para a direita: (59,11; 9,16; 66,61) μm ; e (f) Análise da seção transversal MEV 1500x e EDS PT3 e PT4.....	78
Figura 38 - Análise de topo - MEV 5000x da amostra com revestimento de Zn	79
Figura 39 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimento de zinco	80
Figura 40 - Análise de perfil voltamétrico do aço boro imerso no banho de sais de zinco-níquel e zinco obtidos na velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	81
Figura 41 - Análise termogravimétrica das amostras com revestimento de ZnNi, Zn e aço ao boro. Equipamento configurado para atingir a temperatura de 900°C , rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, encharque de 5min, seguido de resfriamento até atingir temperatura ambiente, utilizada neste trabalho.....	82
Figura 42 - (a) Amostra de ZnNi após o TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (61,97; 42,94; 68,00) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT3 ao PT7	83
Figura 43 - Mapeamento da Amostra 3, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de níquel; e (d) detecção de ferro	85
Figura 44 - (a) Amostra de Zn após o TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (67,41; 80,82; 105,10) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT3 ao PT7	87
Figura 45 - Mapeamento da Amostra 4, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; e (c) detecção de ferro	88
Figura 46 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimento de zinco e TT	90
Figura 47 - (a) Amostra de ZnNi com revestimento híbrido após TT, as áreas 1, 2 e 3 indicam os locais analisados; (b) Área 1, análise de topo MEV 150x; (c) Área 1, análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Área 2, análise de topo MEV 150x; (e) Área 2, análise de topo MEV 500x PT3 e PT4; (f) Área 3, análise de topo MEV 150x; (g) Área 3, análise de topo MEV 1000x e EDS PT5 e PT6; (h) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento da esquerda para a direita: (48,18; 40,61) μm ; e (i) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT7 ao PT11	91

Figura 48 - (a) Amostra de Zn com revestimento híbrido após o TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (70,71; 91,31; 84,90) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT3 ao PT7	94
Figura 49 - Mapeamento da Amostra 6, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de silício; (d) detecção de oxigênio; (e) detecção de zinco e silício; e (f) detecção de oxigênio e silício	96
Figura 50 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimentos de zinco e híbrido, com TT	98
Figura 51 - (a) Amostra de ZnNi com revestimento híbrido e aditivo h-NB após o TT, as áreas 1 e 2 indicam os locais analisados; (b) Área 1, análise de topo MEV 150x; (c) Área 1, análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Área 2, análise de topo MEV 150x; (e) Área 2, análise de topo MEV 500x e EDS PT3 e PT4; (f) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento da esquerda para a direita: (40,22; 75,77; 80,23) μm ; e (g) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT5 ao PT9	99
Figura 52 - Mapeamento na área 1 da Amostra 7, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de níquel; (d) detecção de ferro; (e) detecção de silício; e (f) detecção de manganês	101
Figura 53 - Mapeamento na área 2 da Amostra 7, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de níquel; (d) detecção de ferro; (e) detecção de silício; e (f) detecção de manganês	102
Figura 54 - (a) Amostra de Zn com revestimento híbrido e aditivo h-NB após o TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (70,71; 65,66; 72,85) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT3 ao PT7	104
Figura 55 - Mapeamento da Amostra 8, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de silício; (d) detecção de oxigênio; (e) detecção de zinco e silício; e (f) detecção de oxigênio e silício	106

Figura 56 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimentos de zinco e híbrido com aditivo h-NB e TT.....	108
Figura 57 - Fluxograma referente à preparação das amostras com o tempo (t) reduzido do processo de eletrodeposição.....	109
Figura 58 - (a) Amostra com revestimento de Zn realizado na metade do tempo de eletrodeposição; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x indicando medidas de espaços onde não ocorreu a deposição de Zn, da esquerda para a direita: (11,21; 13,00; 17,04) μm ; (e) Análise em seção transversal MEV 650x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (38,56; 15,69; 33,62; 12,10; 38,56) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 650x e EDS PT3	109
Figura 59 - (a) Amostra com revestimento de Zn realizado na metade do tempo de eletrodeposição e TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS global; (d) Análise em seção transversal MEV 650x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (58,28; 49,76; 49,31) μm ; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x e EDS PT1 ao PT4; e (f) Análise em seção transversal MEV 3500x e EDS PT5 e PT6	112
Figura 60 - Mapeamento da Amostra 10, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) detecção de manganês; (e) detecção de alumínio; e (f) detecção de oxigênio	114
Figura 61 - Mapeamento da Amostra 10, seção transversal: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) detecção de manganês; (e) detecção de alumínio; e (f) detecção de oxigênio	115
Figura 62 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimento de zinco na metade do tempo de eletrodeposição e TT.....	117
Figura 63 - (a) Amostra com revestimento de Zn realizado em um quarto do tempo de eletrodeposição; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x indicando medidas de espaços onde não ocorreu a deposição de Zn, da esquerda para a direita: (92,35; 38,56) μm ; (e) Análise em seção transversal MEV 650x e EDS PT3; e (f) Análise em seção transversal MEV 650x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (21,97; 28,24; 10,76; 19,73) μm	117

Figura 64 - (a) Amostra com revestimento de Zn realizado em um quarto do tempo de eletrodeposição; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS global; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 650x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (29,14; 32,73; 30,04) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 1500x e EDS PT1 ao PT4.....	120
Figura 65 - Mapeamento da Amostra 12, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) detecção de manganês; (e) detecção de alumínio; e (f) detecção de oxigênio	122
Figura 66 - Mapeamento da Amostra 12, seção transversal: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) detecção de manganês; (e) detecção de alumínio; e (f) detecção de oxigênio	123
Figura 67 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimento de zinco em um quarto do tempo de eletrodeposição e TT	125
Figura 68 - Gráfico da massa (g) em razão do tempo (s) de eletrodeposição. No processo de deposição galvanostática em (11,15; 22,30; 45)min transformados em (675; 1350; 2700)s	128
Figura 69 - (a) Amostra do aço ZF70 revestida por imersão a quente após TT; (b) Análise em seção transversal MEV 1000x; (c) Análise em seção transversal MEV 2500x; (d) Análise em seção transversal MEV 5000x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (17,13; 19,87; 7,64) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 8000x e EDS PT1 a PT4.....	129
Figura 70 - Mapeamento da Amostra 13, aço ZF70 seção transversal: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) amostra e detecção de zinco; (e) detecção de zinco e ferro; e (f) detecção de oxigênio	130
Figura 71 - Curva de OCP em função do tempo para os sistemas com diferentes tempos de eletrodeposição em aço ao boro e aço ZF70 com TT na solução de HCl 4% (m/m).....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química em porcentagem (m/m) do aço 22MnB5.....	31
Tabela 2 - Composição química do aço ao boro (22MnB5) disponibilizado pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em porcentagem (m/m)	72
Tabela 3 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) apresentados na Figura 36(c) PT1 e PT2; e Figura 36(f) PT3	77
Tabela 4 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) apresentados na Figura 37(c) PT1 e PT2; e Figura 37(f) PT3 e PT4.....	79
Tabela 5 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) Figura 42(c) PT1 e PT2; e Figura 42 (f) PT3 a PT7	85
Tabela 6 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	86
Tabela 7 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) Figura 44(c) PT1 e PT2; e Figura 44(f) PT3 a PT7.....	89
Tabela 8 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	89
Tabela 9 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 47(c) PT1 e PT2; Figura 47(e) PT3 e PT4; Figura 47(g) PT5 e PT6; e Figura (i) PT7 a PT11 ..	93
Tabela 10 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	94
Tabela 11 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 48(c) PT1 e PT2 e (f) PT3 a PT7	97
Tabela 12 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	97
Tabela 13 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 51(c) PT1 e PT2; (e) PT3 a PT4; e (g) PT5 a PT9.....	103
Tabela 14 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	103
Tabela 15 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 54(c) PT1 e PT2; e Figura 54(f) PT3 a PT7	107
Tabela 16 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	107

Tabela 17 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 58(c) PT1 e PT2; e Figura 58(c) PT3.....	111
Tabela 18 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 59(c) global; e Figura 59(e) e (f) PT1 a PT6.....	116
Tabela 19 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	116
Tabela 20 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 63(c) PT1 e PT2; e Figura 63(e) PT3.....	119
Tabela 21 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 64(c) global; e Figura 64(f) PT1 a PT4.....	124
Tabela 22 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	124
Tabela 23 - Tabela com as massas iniciais e finais de deposição metálica sobre o substrato no tempo de 45min; massa do revestimento em grama e; média das pesagens.....	126
Tabela 24 - Tabela com as massas iniciais e finais de deposição metálica sobre o substrato no tempo de 22min e 30s; massa do revestimento em grama e; média das pesagens.....	127
Tabela 25 - Tabela com as massas iniciais e finais de deposição metálica sobre o substrato no tempo de 11min e 15s; massa do revestimento em grama e; média das pesagens.....	127
Tabela 26 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 69(e) PT1 a PT4.....	131
Tabela 27 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn.....	131

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento das diretrizes de segurança e exigências ambientais, cresce a demanda por aços avançados de alta resistência (Chakraborty *et al.*, 2019). Essa tecnologia proporciona maior segurança aos passageiros, reduz o peso dos veículos, melhora a eficiência do consumo de combustível e minimiza a emissão de gases de efeito estufa (Fan; Cooman, 2012).

Um dos aços mais utilizados na fabricação de componentes estruturais automotivos é o aço ao boro 22MnB5 (Lima *et al.*, 2023). Esses materiais são essenciais para aumentar a resistência ao impacto em componentes da carroceria, reduzindo danos estruturais e protegendo os ocupantes em caso de colisão (Dong; Kim; Cooman, 2009).

O boro é frequentemente adicionado ao aço em pequenas concentrações para aprimorar suas propriedades mecânicas, aumentando sua temperabilidade e resistência (Santos, 2021). O percentual de boro adicionado nos aços não deve ser superior a 50 ppm (0,0050%) devido à perda de tenacidade ocasionada pela precipitação de boreto de ferro nos contornos de grão da austenita (Reis *et al.*, 2009). Além disso, diversas variantes de aços ao boro são utilizadas na estampagem a quente, sendo o 22MnB5 a mais empregada (Ximenes, 2018; Karbasian; Tekkaya, 2010).

A estampagem a quente é um processo no qual o material é conformado com facilidade em peças de geometria complexa e, posteriormente, submetido a um resfriamento controlado, resultando em uma microestrutura martensítica para aços como o 22MnB5 (Lima *et al.*, 2023). Atualmente, existem duas variantes principais deste processo: a direta e a indireta (Karbasian; Tekkaya, 2010).

Durante a estampagem a quente, os aços são aquecidos em atmosferas oxidantes e, quando desprotegidos, sofrem oxidação e descarbonização superficial, formando uma camada de óxidos conhecida como carepa (Fan; Cooman, 2012). Essa oxidação superficial é extremamente dura, acelerando o desgaste da matriz de estampagem. Além disso, as operações de limpeza superficial da matriz podem resultar em variações dimensionais nas peças estampadas (Gorni, 2010).

Nesse contexto, os aços revestidos são amplamente utilizados para evitar os efeitos negativos da oxidação e da descarbonização, que comprometem tanto a aparência superficial quanto as propriedades mecânicas das peças estampadas (Fan;

Cooman, 2012). A galvanização por imersão a quente continua sendo amplamente utilizada devido à disponibilidade de linhas industriais dedicadas a essa técnica (Gorni, 2010). Nos processos de recozimento contínuo seguidos desse tipo de revestimento, a temperatura de equalização é definida pelo banho metálico, sendo conhecida como temperatura de imersão. Diferenças térmicas entre a chapa metálica e o banho podem comprometer a qualidade do revestimento, causando defeitos superficiais que prejudicam sua aderência ao substrato (Cerqueira, 2018).

Entretanto, na aplicação de revestimentos galvanizados nesse processo, pode ocorrer o fenômeno da fragilização por metal líquido (LME). Esse fenômeno se inicia durante o aquecimento e encharque no forno, quando o revestimento metálico é submetido a aproximadamente 900 °C, bem acima do ponto de fusão do zinco puro (419 °C). Durante a estampagem a quente, o zinco fundido pode entrar em contato com o aço através de trincas e microfissuras, causando a LME (Gomes, 2023).

A eletrodeposição da liga de ZnNi tem sido empregada por oferecer maior resistência à corrosão, melhores propriedades mecânicas e excelente estabilidade térmica em comparação aos depósitos de zinco puro e outras ligas de zinco (Beltowska-Lehman *et al.*, 2002). Estudos indicam que esse revestimento oferece proteção contra a oxidação em altas temperaturas em aços submetidos à conformação a quente, impedindo a ocorrência de LME (Chakraborty *et al.*, 2019).

Outro tipo de revestimento bastante estudado é o híbrido, composto por materiais orgânicos e inorgânicos, capaz de retardar a descarbonização e a oxidação do substrato durante a austenitização. No entanto, esse tipo de revestimento não fornece proteção suficiente contra corrosão após esse processo (Chang *et al.*, 2020).

Diante desse cenário, a motivação deste trabalho veio através dos desafios que os revestimentos apresentam durante e após a estampagem a quente. Assim, a proposta seria avaliar o comportamento dos revestimentos de Zn e ZnNi, aplicados por eletrodeposição galvanostática, e do revestimento híbrido orgânico-inorgânico, aplicado pelo método coating após tratamento térmico. Os revestimentos metálicos foram depositados em aço ao boro e, em alguns desses revestimentos, foi adicionado o revestimento híbrido orgânico-inorgânico, com ou sem aditivo de nitreto de boro hexagonal. Após a aplicação em diferentes combinações, as amostras foram submetidas a temperatura de 900°C, simulando às condições reais do processo de estampagem a quente. Os resultados indicaram que os revestimentos de zinco apresentaram maior estabilidade térmica após o tratamento, especialmente na

presença do revestimento híbrido com aditivo. Além disso, esses revestimentos demonstraram maior resistência à corrosão ácida em solução de HCl a 4% (m/m) e não formaram fases 10% (m/m) de ferro, o que poderia evitar a LME durante a estampagem a quente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar a resistência à oxidação dos revestimentos de Zn, ZnNi e híbrido orgânico-inorgânico aplicados em aço ao boro após tratamento térmico.

2.2 Objetivos Específicos

- Aplicar o revestimento de Zn e ZnNi no substrato de aço ao boro por eletrodeposição;
- Aplicar o revestimento híbrido, com ou sem a inserção de nanofolhas de nitreto de boro hexagonal (h-NB), nos revestimentos de Zn e ZnNi;
- Avaliar comportamentos eletroquímicos durante as eletrodeposições por voltametria cíclica (VC);
- Avaliar a resistência a oxidação por termogravimetria (TG);
- Avaliar o efeito do tratamento térmico (TT) nos diferentes revestimentos;
- Avaliar a resistência à corrosão por potencial de circuito aberto (OCP);
- Realizar caracterização morfológica, estrutural e de composição dos revestimentos por microscopia eletrônica por varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistema ferro-carbono

De todos os sistemas de ligas binárias, talvez o mais importante seja aquele formado por ferro e carbono. Tanto os aços quanto os ferros fundidos, ligas de ferro-carbono, são os principais materiais estruturais em toda cultura tecnologicamente avançada (Callister; Rethwisch, 2021).

Os aços apresentam inúmeras aplicações devido às possibilidades de obtenção de diferentes microestruturas após ciclos térmicos específicos de aquecimento e resfriamento. Além disso, a adição de elementos de liga amplia as possibilidades de combinação das propriedades mecânicas, químicas e físicas a base de ferro (Askeland; Wright, 2015).

3.1.1 Aço carbono e aço liga

O aço carbono é uma liga ferro-carbono com teor de carbono entre 0,008% e 2,11%, além de elementos residuais como fósforo, enxofre, manganês e silício provenientes do processo de fabricação. A máxima solubilidade de carbono no ferro, de 2,11%, ocorre a cerca de 1.148°C, enquanto o limite inferior é de 0,008% à temperatura ambiente (Chiaverini, 1996).

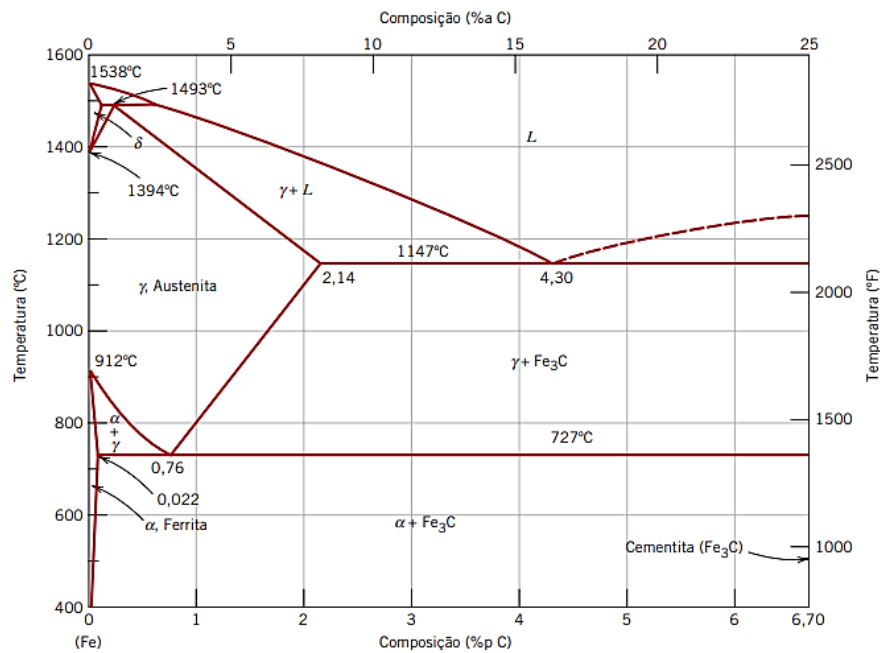
Já o aço-liga é uma variação do aço carbono que contém teores elevados de elementos residuais, como cobre, cromo, níquel, molibdênio, vanádio, titânio, nióbio e boro. Esses elementos são adicionados para considerar os aspectos metalúrgicos dos aços carbonos, sendo necessário analisar as transformações de fase do ferro (Panossian, 1993).

Essas transformações caracterizam o ferro como uma substância alotrópica, ou seja, de acordo com a temperatura e pressão, o ferro pode apresentar dois tipos de estrutura cristalina, a cúbica de corpo centrado (CCC) e a cúbica de face centrada (CFC) (Askeland; Wright, 2015).

Nesse sentido, considerando o ferro puro, a fase estável da estrutura cristalina do ferro CCC se dá em temperaturas abaixo de 910°C, ferro alfa (α) ou ferrita. Acima dessa temperatura, entre 910°C a 1.394°C, a estrutura cristalina transforma-se em CFC, ferro gama (γ) ou austenita. Entre 1.394°C a 1.538°C, a estrutura cristalina passa a ser CCC novamente como ferro gama (δ) ou ferrita (δ) e acima de 1.538°C ocorre a mudança de fase do ferro, sólida para líquida. (Callister; Rethwisch, 2021).

O ferro alfa e gama, CCC e CFC respectivamente, apresentam vazios denominados interstícios e, de acordo com o fator de empacotamento da célula unitária, favorece a contaminação de impurezas, como átomos de carbono na estrutura cristalina do ferro, conforme a Figura 1, que apresenta o diagrama de fases do ferro-carbeto de ferro (Panossian, 1993).

Figura 1 - Diagrama de fases ferro-carbeto de ferro (Fe-Fe₃-C)



Fonte: Callister e Rethwisch (2021).

3.1.2 Microestrutura dos aços

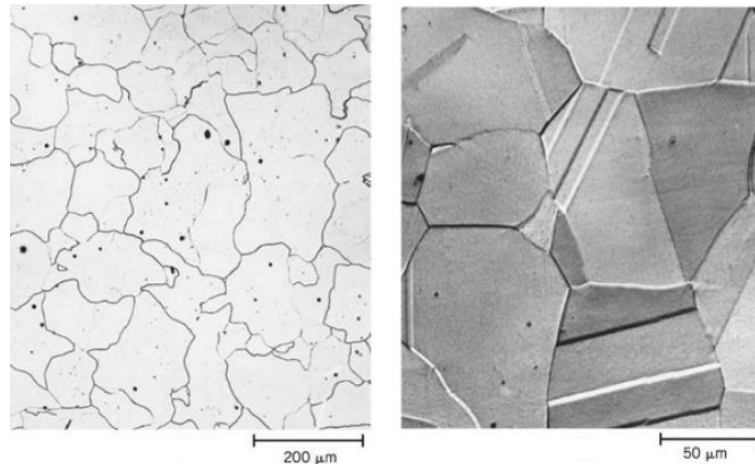
A microestrutura dos aços permite identificar as propriedades dos seus constituintes e como eles influenciam as características mecânicas. Os constituintes básicos do aço são: ferrita, austenita, cementita e perlita (Askeland; Wright, 2015; Chiaverini, 1996).

A ferrita é ferro no estado alotrópico alfa, com baixa solubilidade de carbono no ferro, contendo apenas a fase CCC (Colpaert, 2008). Apresenta uma estrutura de grãos poligonais irregulares, baixa dureza e baixa resistência à tração, todavia possui excelente resistência ao choque e elevado alongamento, Figura 2 à esquerda (Chiaverini, 1996).

A austenita, fase CFC, é estável apenas acima de 727°C (Colpaert, 2008). Sendo formada pelo aquecimento da ferrita em aços ferro-carbono (Fe-C), apresenta

uma estrutura de grãos poligonais irregulares, possui boa resistência mecânica e apreciável tenacidade, Figura 2 à direita (Chiaverini, 1996).

Figura 2 - Micrografias: à esquerda é a ferrita α (ampliação de 90x na escala: 200 μm ; e à direita é a austenita (ampliação de 325x na escala: 50 μm)



Fonte: Callister e Rethwisch (2021).

A cementita é o carboneto de ferro (Fe_3C) com 6,67% de carbono, caracterizando-se como uma fase muito dura e quebradiça. O percentual de carbono é o responsável pela elevada dureza e resistência dos aços de alto carbono, apresentando menor ductilidade (Chiaverini, 1996).

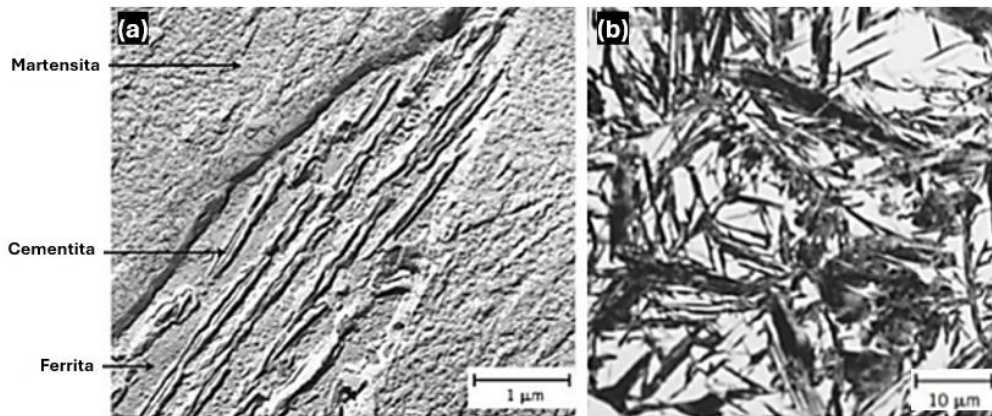
A perlita é um composto natural bastante interessante, conjuga a ductilidade da ferrita e um reforço alinhado de alta dureza da cementita (Colpaert, 2008). Essa mistura ocorre na proporção de 88,5% de ferrita e 11,5% de cementita, formando lâminas finas apresentadas alternadamente. Assim, as propriedades mecânicas deste constituinte são intermediárias entre a ferrita e a cementita, entretanto, isso depende do tamanho da cementita (Chiaverini, 1996).

Além dos constituintes citados anteriormente, existem outros dois que são a bainita e a martensita. Por serem fases fora de equilíbrio, a bainita e a martensita não aparecem no diagrama Ferro-Carbono. Todavia, estão representadas no diagrama de transformação isotérmica, indicadas no próximo item (Callister; Rethwisch, 2021).

A bainita, Figura 3(a), pode ser classificada como superior ou inferior, conforme a temperatura em que se forma a partir da austenita. Dependendo da temperatura da transformação, a bainita pode se apresentar em forma de agulhas ou placas, com detalhes microestruturais muito finos (Chiaverini, 1996).

Já a martensita, Figura 3(b), é uma fase metaestável que aparece no resfriamento brusco da austenita, assim a transformação ocorre somente por cisalhamento da estrutura, sem difusão (Silva; Nei, 2010). A martensita configura-se, em micro seções, com uma aparência de agulhas longas e finas (Chiaverini, 1996).

Figura 3 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão de um grão de bainita envolto por martensita (escala: 1 μm); e (b) Micrografia de uma microestrutura martensítica (ampliação de 1220x na escala: 10 μm)



Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2021).

3.1.3 Temperabilidade dos aços

Por definição, a temperabilidade é a capacidade de um aço em atingir a dureza máxima na transformação martensítica, aliada à capacidade de manter essa dureza através de sua seção transversal (Pinedo, 2021).

Logo, a têmpera consiste no resfriamento acelerado do aço após o processo de austenitização. A rápida redução de temperatura evita as transformações perlíticas e bainíticas no material, permitindo o desenvolvimento de combinações desejáveis de resistência e tenacidade. A estrutura resultante que proporciona essas características, é a martensítica revenida¹ (Silva; Nei, 2010).

Do ponto de vista tecnológico, considerando que os componentes industriais possuem peças de seções transversais de diversas dimensões, é fundamental que a dureza seja o mais homogênea possível ao longo de todo volume de um componente.

¹ O revenimento é um tratamento térmico realizado para aliviar ou remover tensões internas, aumenta a ductilidade e resistência ao choque (Chiaverini, 1996).

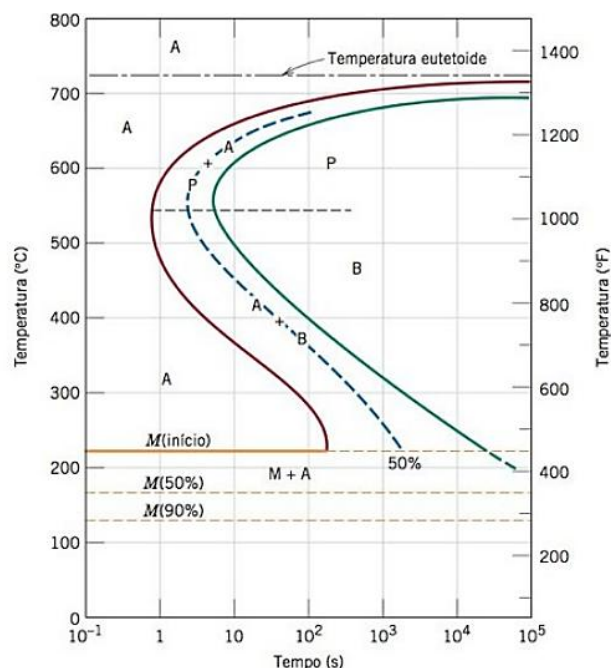
Além disso, tanto a superfície quanto o núcleo da peça sejam resfriados de maneira a impedir transformações por difusão (Pinedo, 2021).

O diagrama temperatura, tempo e transformação (TTT), também conhecido como diagrama de transformação isotérmica, descreve as transformações da austenita a uma temperatura constante ao longo do tempo. Dessa forma, são observados vários pontos, cuja união forma duas curvas em C (cotovelo), representando as curvas de início e fim da transformação da austenita (Chiaverini, 1996).

Ao usar as curvas TTT, considera-se possível resfriar instantaneamente a temperatura de austenitização até a temperatura de transformação, entretanto, isso não ocorre na prática, forma-se microconstituintes indesejados durante o processo de têmpera (Askeland; Wright, 2015).

A Figura 4, apresenta o diagrama TTT para um aço com composição eutetóide (0,77% (m/m) de carbono). Observa-se que quanto mais para a direita estão localizadas as curvas, maior o tempo necessário para o início e fim da formação da perlita e, conseqüentemente, maior a tendência à formação de martensita para um resfriamento rápido. Sendo assim, quanto mais as curvas estão deslocadas para a direita, maior a temperabilidade da liga (Callister; Rethwisch, 2021).

Figura 4 - Diagrama de transformação isotérmica para uma liga Fe-C com composição eutetóide. A: austenita; B: bainita; P: perlita; e M: martensita

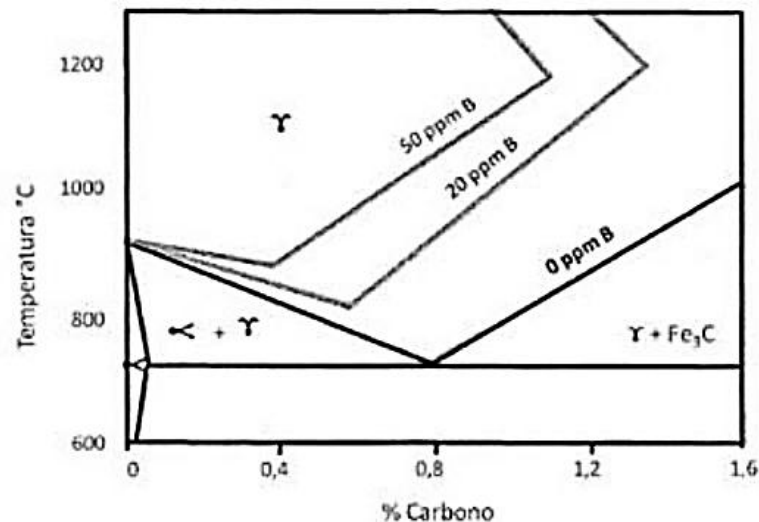


Fonte: Callister e Rethwisch (2021).

Os principais fatores que influenciam na temperabilidade do aço são: composição química, homogeneidade da austenita e tamanho de grão austenítico. Estes fatores exercem grande influência na posição das curvas do diagrama TTT, deslocando-as para a direita ou para a esquerda (Chiaverini, 1996).

Ao adicionar outros elementos de liga, a faixa de temperatura se altera. Isso pode ser observado ao adicionar boro, que traz o efeito do aumento de temperatura da transição, ou seja, da faixa de temperatura na qual a ferrita é estável e além da redução do campo austenítico. A Figura 5 apresenta a influência do boro no diagrama Ferro-Carbono (Santos, 2021).

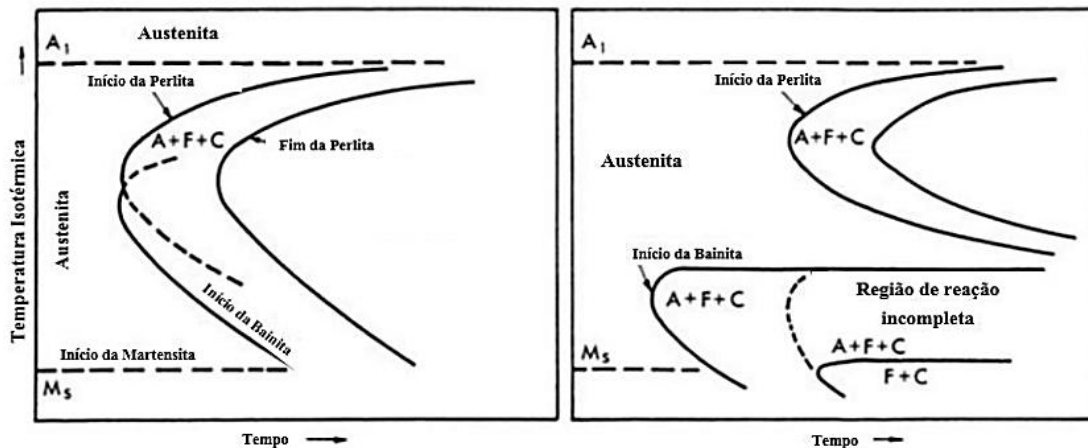
Figura 5 - Efeito do boro no diagrama Ferro-Carbono



Fonte: Santos (2021).

Além disso, verifica-se uma particularidade que o boro traz para o aço, ele age como agente endurecedor, ou seja, aumentando a temperabilidade. Isso pode ser explicado pois há um deslocamento da curva TTT por causa do retardamento da formação de ferrita pro-eutetóide e a taxa de resfriamento para ocorrer a têmpera torna-se um processo viável. A Figura 6 mostra a curva TTT antes e após, em que ocorre o deslocamento para direita, da adição de boro (Santos, 2021).

Figura 6 - Curva TTT, sem adição de boro (esquerda) e com adição de boro (direita)



Fonte: Santos (2021).

O efeito do boro pode ser observado no diagrama TTT pelo deslocamento das curvas de transformação para a direita, retardando a decomposição da austenita (Cerqueira, 2018).

3.1.4 Adição de boro ao aço

Conforme comentado anteriormente sobre alguns elementos de liga, o elemento boro quando adicionado ao aço têm o efeito de proporcionar endurecimento por solução sólida da ferrita, provocando a precipitação de carbonetos de outros elementos em vez de Fe_3C e, nesse aspecto, melhoram a resistência à corrosão e também a temperabilidade (Askeland; Wright, 2015).

O boro torna o aço temperável pois segrega o contorno de grão e aumenta a resistência de coesão. Como características, na adição de boro ao aço, melhora ductilidade, temperabilidade, deformabilidade e principalmente a redução de defeitos como trincas após o tratamento térmico (Reis *et al.*, 2009).

Além disso, uma das principais finalidades de adicionar boro ao aço é reduzir o teor de nitrogênio, uma substância bastante reativa que aumenta o risco de defeitos. O boro e o nitrogênio interagem entre si, resultando na estabilização por meio da formação do nitreto de boro (Pereira, 2017). Devido ao seu menor tamanho molecular, o nitrogênio é capaz de se difundir nos interstícios da estrutura cristalina do aço. Sua alta solubilidade no aço pode causar defeitos, como o envelhecimento do material por deformação (Santos, 2021).

Além do mais, o boro em pequenas quantidades reduz a formação de perlita e de ferrita poligonal, afastando a curva de transformação bainítica (Ximenes, 2018). Entretanto, o percentual de boro adicionado nos aços não deve ser superior a 50 ppm (0,0050%) devido à perda de tenacidade ocasionada pela precipitação de boreto de ferro nos contornos de grão da austenita (Reis *et al.*, 2009).

Uma importante aplicação para o aço ao boro é na indústria automotiva, onde é utilizado na fabricação de peças de alta resistência e baixo peso (Kondratiuk *et al.*, 2011). O aço 22MnB5, cuja composição química está apresentada na Tabela 1, é um dos mais comumente utilizados através do processo de estampagem a quente de componentes automotivos (Cerqueira, 2018).

Tabela 1 - Composição química em porcentagem (m/m) do aço 22MnB5

C% (m/m)	Si% (m/m)	Mn% (m/m)	Cr% (m/m)	B% (m/m)	Al% (m/m)	Ti% (m/m)
0,22	0,23	1,2	0,16	0,002	0,04	0,03

Fonte: Adaptado de Fan; Cooman (2012).

Desse modo, verifica-se que as espécies químicas adicionadas, conforme apresentado na Tabela 1, como o carbono (C), o manganês (Mn) e uma pequena adição de boro (B), garantem a especificação do aço 22MnB5.

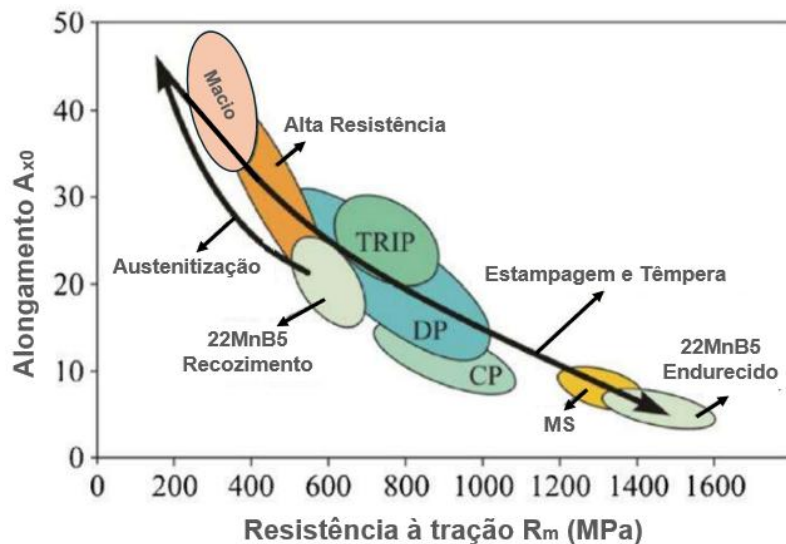
Nesse aspecto, o carbono estabiliza a austenita e fortalece a martensita de forma efetiva pelo fortalecimento do soluto intersticial, o manganês age como um endurecedor eficaz, retardando a maioria das reações de decomposição da austenita, o boro aumenta a temperabilidade, pois retarda a nucleação heterogênea da ferrita nos limites de grão da austenita (Fan; Cooman, 2012).

3.1.5 Aços avançados de alta resistência

Os aços avançados de alta resistência (AHSS) foram desenvolvidos para proporcionar um desempenho superior em situações de colisão, ao mesmo tempo em que reduzem o peso e o custo do material. Entre suas aplicações, destacam-se as peças estampadas a quente, que contribuem significativamente para a segurança dos passageiros, especialmente em casos de impactos laterais e capotamentos (Fan; Cooman, 2012).

A Figura 7 apresenta um gráfico que ilustra a relação entre a resistência à tração (MPa) e o alongamento (A_{x0}), apresentando alguns aços da classe AHSS.

Figura 7 - Gráfico de resistência à tração (MPa) em razão do alongamento (A_{x0}). Apresentando alguns aços da classe AHSS: *Transformation Induced Plasticity* (TRIP); *Dual Phase* (DP); *Complex Phase* (CP); e *Steel Martensite* (MS)



Fonte: Adaptado de Karbasian; Tekkaya (2010).

Os aços *Phase Transformation Induced Plasticity* (TRIP), traduzidos como plasticidade induzida por transformação de fase, apresentam uma microestrutura multifásica dispersa, com matriz ferrítica com fases bainíticas e austenita retida. A austenita retida é o constituinte mais importante desses aços, pois se transforma em martensita, tornando-os altamente eficientes em aplicações que exigem tanto resistência quanto ductilidade (Kuziak; Kawalla; Waengler, 2008).

Os aços *Dual Phase* (DP), fase dupla, possuem uma matriz ferrítica com ilhas de martensita como fase secundária, obtidas por resfriamento controlado a partir da fase austenítica ou de uma combinação de ferrita e austenita. Essa configuração estrutural proporciona uma excelente combinação de resistência à tração e ductilidade, muito maior que nos aços convencionais com limite de escoamento similares (World Auto Steel, 2024).

Já os aços *Complex Phase* (CP), fase complexa, a composição química e a microestrutura desses aços são bastante semelhantes às dos aços TRIP. A microestrutura é composta por ferrita fina, martensita, bainita e traços de austenita

retida. Esses aços possuem propriedades mecânicas que garantem um escoamento contínuo e uma uniformidade no alto alongamento (Kuziak; Kawalla; Waengler, 2008).

Por fim, os *Martensitic Steel* (MS), ou aços martensíticos, apresentam uma microestrutura predominantemente martensítica, com pequenas quantidades de ferrita ou bainita. Esses aços possuem alta resistência à tração e, para melhorar sua ductilidade, passam por um processo de revenimento após a têmpera. Durante a produção do MS, a austenita formada na laminação a quente é quase totalmente convertida em martensita durante a têmpera no resfriamento da linha de recozimento contínuo (World Auto Steel, 2024).

3.2 Processo de estampagem a quente

A estampagem a quente (EQ) foi inicialmente desenvolvida e patenteada por um grupo sueco para criar peças endurecidas para equipamentos agrícolas. Em 1984, foi adaptada para produzir peças de aço de alta resistência para aplicações automotivas (Karbasiyan; Tekkaya, 2010). Principalmente em peças anti-intrusão e reforços estruturais, como vigas de impacto lateral, para-choques, pilares A e B, trilhos de teto, travessas e túneis (Fan; Cooman, 2012).

Essa tecnologia aumenta a segurança dos passageiros em impactos laterais e capotamentos, reduz o peso do veículo, diminui o consumo de combustível e a emissão de gases de efeito estufa (Giampieri *et al.*, 2020).

O processo de EQ consiste em aquecer uma chapa de aço a uma taxa determinada de aquecimento até a temperatura de completa austenitização, mantendo-a nessa temperatura durante alguns minutos e, em seguida, deformando e resfriando de maneira a obter uma microestrutura 100% martensítica (Ximenes, 2018).

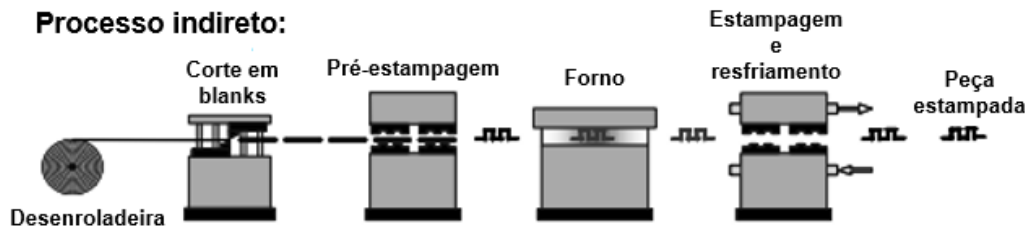
Comparando com a estampagem a frio, esta apresenta limitações, como baixa conformabilidade, elevado retorno elástico e a necessidade de altas forças para conformação (Cordeiro *et al.*, 2021). Em contrapartida, a estampagem a quente não apenas supera essas desvantagens, mas também melhora significativamente a resistência mecânica do aço (Chang *et al.*, 2020).

3.2.1 Processo indireto

No método indireto de EQ a peça de aço é prensada antes de ser aquecida, sendo deformada perto de sua forma final em uma matriz convencional. Esse método

facilita a produção de peças maiores e mais complexas, além de reduzir a deformação do revestimento aplicado, evitando o risco de rachaduras severas (Fan; Cooman, 2012). A Figura 8 exibe de forma simplificada o método indireto.

Figura 8 - Representação esquemática do processo de estampagem a quente do processo indireto



Fonte: Adaptado de Dong; Kim; Cooman (2009).

Esse método é preferido para chapas galvanizadas, pois evita a conformação a quente, prevenindo o fenômeno de fragilização por metal líquido LME. No entanto, a conformação a frio limita significativamente o nível de deformação que o material é capaz de absorver nessa temperatura (Ximenes, 2018).

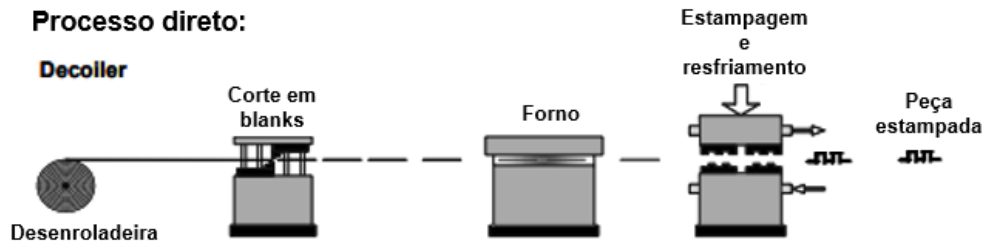
3.2.2 Processo direto

Antes do processo de EQ, a microestrutura de um aço como o 22MnB5 é composta por perlita e ferrita, apresentando níveis de resistência mecânica em torno de 600 MPa (Karbasiyan; Tekkaya, 2010).

Durante o aquecimento em forno, realizado a temperaturas entre 900 e 950°C por um período 3 a 10 minutos, o aço se torna austenítico, reduzindo sua resistência para aproximadamente 200 MPa. Em seguida, a peça é transferida para a prensagem, onde é conformada a temperaturas entre 600 e 800°C e submetida à têmpera até atingir cerca de 200°C (Fan; Cooman, 2012).

Como resultado, sua microestrutura se torna martensítica, resultando em uma resistência elevada de 1500 MPa (Karbasiyan; Tekkaya, 2010). A Figura 9 ilustra de forma simplificada o método direto.

Figura 9 - Representação esquemática do processo de estampagem a quente do processo direto



Fonte: Adaptado de Dong; Kim; Cooman (2009).

3.3 Corrosão em temperaturas elevadas

Os principais agentes corrosivos em alta temperatura são o oxigênio, enxofre e seus gases presentes em fornos e caldeiras, e vapor d'água. Estes atacam certos metais, formando óxidos e liberando hidrogênio, o que pode causar fragilização (Nunes, 2007).

Durante a laminação a quente forma-se uma película de oxidação composta por três óxidos: FeO, camada mais espessa e em contato com o aço; Fe₂O₃, película intermediária; e Fe₃O₄, camada menos espessa e próxima à superfície. Nesse aspecto, as chapas de aço recém-laminadas apresentam uma película de óxidos de ferro, conhecida como carepa (Leite, 2008).

A carepa, caracterizada como um produto da oxidação, é uma camada de óxidos que se forma na superfície dos metais durante um processo em alta temperatura, resultante de uma reação com o meio externo (Castro, 2005).

Isso também ocorre no processo de estampagem a quente, pois os aços são geralmente aquecidos em atmosfera contendo oxigênio e, quando se usa um aço sem proteção, a superfície do aço é oxidada e descarbonizada (Fan; Cooman, 2012).

Nesse aspecto, para evitar esses dois fenômenos, que podem influenciar negativamente tanto na aparência superficial quanto nas propriedades mecânicas das peças estampadas a quente, os aços revestidos são amplamente utilizados, aumentando assim a resistência à corrosão dessas peças (Dong; Kim; Cooman, 2009). Ademais, durante a austenitização, ocorre a difusão dos elementos presentes, modificando tanto a composição química quanto a microestrutura do revestimento. Como a composição do revestimento é fundamental para a proteção contra corrosão e influencia diretamente processos subsequentes, como soldagem e adesão de tinta, sua análise pode ser de grande relevância (Kondratiuk *et al.*, 2011).

3.4 Revestimentos

Os revestimentos são amplamente utilizados para proteger superfícies, principalmente as metálicas, impedindo o contato com meios corrosivos. Essa proteção, conhecida como proteção por barreira ou retardamento do movimento iônico, depende da porosidade da película (Nunes, 2007).

Nesse sentido, um dos principais desafios da estampagem a quente é a suscetibilidade do aço à oxidação em altas temperaturas. Para mitigar esse fenômeno, a indústria passou a empregar revestimentos protetores, garantindo maior durabilidade e desempenho do material (Cordeiro *et al.*, 2021).

Um exemplo são os revestimentos metálicos à base de alumínio ou zinco. O primeiro atua exclusivamente como uma barreira protetora, enquanto o segundo, além dessa função, proporciona proteção catódica contra corrosão. Dessa forma, mesmo em caso de danos à camada de revestimento de zinco, o aço se mantém protegido (Hofer *et al.*, 2021). Decerto, há mecanismos para aumentar a durabilidade desses revestimentos, como o uso de pigmentos inibidores em tintas de fundo, como o zarcão, que atuam por meio da inibição anódica (Nunes, 2007).

Os revestimentos orgânicos e inorgânicos, como o de silano, não apenas proporciona supressão da oxidação em altas temperaturas, mas também oferece proteção sacrificial para chapas de aço galvanizadas comerciais. Dessa forma, o revestimento de silano pode desempenhar o papel de camada protetora para aços galvanizados por imersão a quente, enquanto a camada de liga formada durante a austenitização assegura uma capacidade de proteção sacrificial eficaz (Chang *et al.*, 2020).

3.4.1 Revestimentos metálicos

Os revestimentos metálicos consistem na interposição de uma película metálica entre o meio corrosivo e o metal que necessita de proteção, através de formação de produtos insolúveis, por barreira ou proteção catódica, entre outros (Nunes, 2007). As técnicas mais frequentemente utilizadas na aplicação dos revestimentos metálicos incluem cementação, cladização, imersão a quente, deposição em fase gasosa, aspersão térmica (metalização), eletrodeposição e redução química (Gentil, 2010).

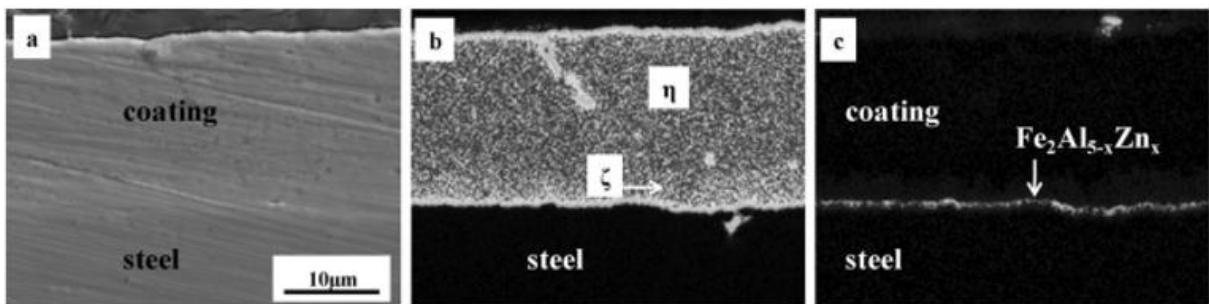
3.4.1.1 Revestimentos galvanizados

O processo de galvanização por imersão a quente, o aço é aquecido à temperatura do banho de zinco antes de ser mergulhado. Isso resulta na formação de uma camada de liga de zinco-ferro aderente à superfície do aço, seguida por uma camada externa de zinco puro (American Galvanizers Association, 2020).

Os revestimentos GI são produzidos por meio da imersão da chapa de aço em um banho metálico de Zn. Já os revestimentos GA apresentam uma pequena diferença na composição do banho. Além disso, o revestimento GA passa por um processo de galvannealing, um tratamento térmico adicional na temperatura entre 480-520°C (Fan; Cooman, 2012).

No revestimento GI, Figura 10, adiciona-se 0,2% (m/m) de alumínio com o objetivo de formar a camada de inibição $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ na interface líquida zinco/aço durante o processo de imersão a quente. Já o revestimento GA, o alumínio é adicionado entre 0,13-0,14% (m/m), esse teor baixo contribui para a formação de fases intermetálicas Fe-Zn durante o processo *Galvannealing* (Fan; Cooman, 2012).

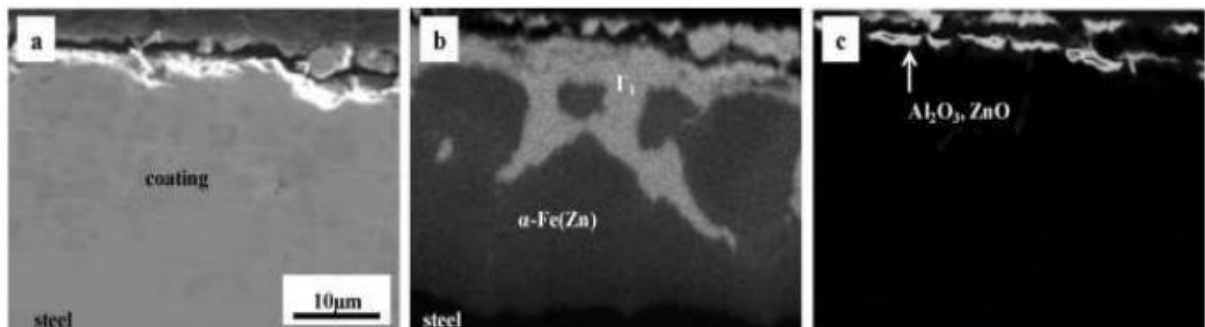
Figura 10 - A microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal do revestimento GI. (a) microestrutura (b) distribuição de Zn nas fases intermetálicas η e ζ ; e (c) distribuição de Al para formação da camada de inibição $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ (revestimento e aço)



Fonte: Fan e Cooman (2012).

Nos revestimentos GI, durante o processo de estampagem a quente, o alumínio leva a formação de uma camada superficial de óxido de alumínio (Al_2O_3). Isso pode dificultar a oxidação e a evaporação do zinco devido a temperatura acima de seu ponto de ebulição, Figura 11 (Fan; Cooman, 2012).

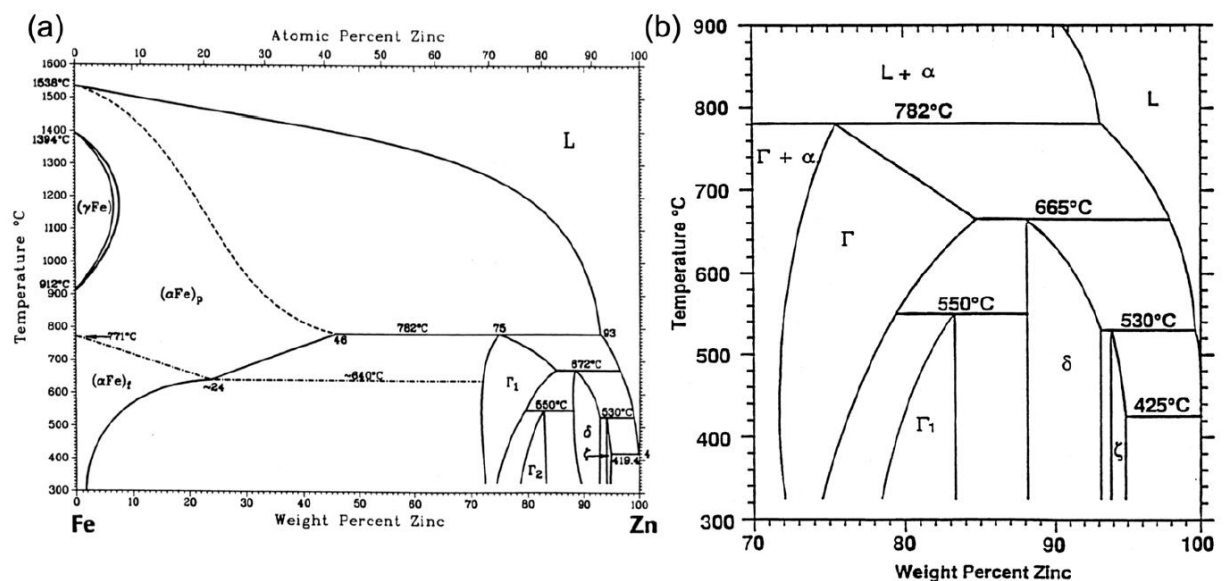
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal do revestimento GI após tratamento térmico à 900°C. (a) microestrutura; (b) distribuição de Zn nas fases intermetálicas; e (c) distribuição de Al para formação camada de óxido



Fonte: Fan e Cooman (2012).

Revestimentos galvanizados típicos, como o GI70, possuem uma massa de revestimento de 70 g/m², correspondente a uma espessura aproximada de revestimento de 10 µm. Durante a etapa de austenitização no processo de estampagem a quente, o aço revestido é geralmente mantido a temperaturas entre 850-950°C por um período de 3-8 minutos (Janik *et al.*, 2016). Isso resulta em uma liga significativa entre o revestimento e o ferro do substrato, resultando na formação de uma série de fases intermetálicas, conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12 - (a) o diagrama de fases Fe-Zn; e (b) a porção rica em Zn do diagrama Fe-Zn



Fonte: Adaptado de Marder (2000).

A evolução microestrutural do revestimento com foco nos estágios iniciais da austenitização são resumidas na Figura 13, onde painéis galvanizados com uma

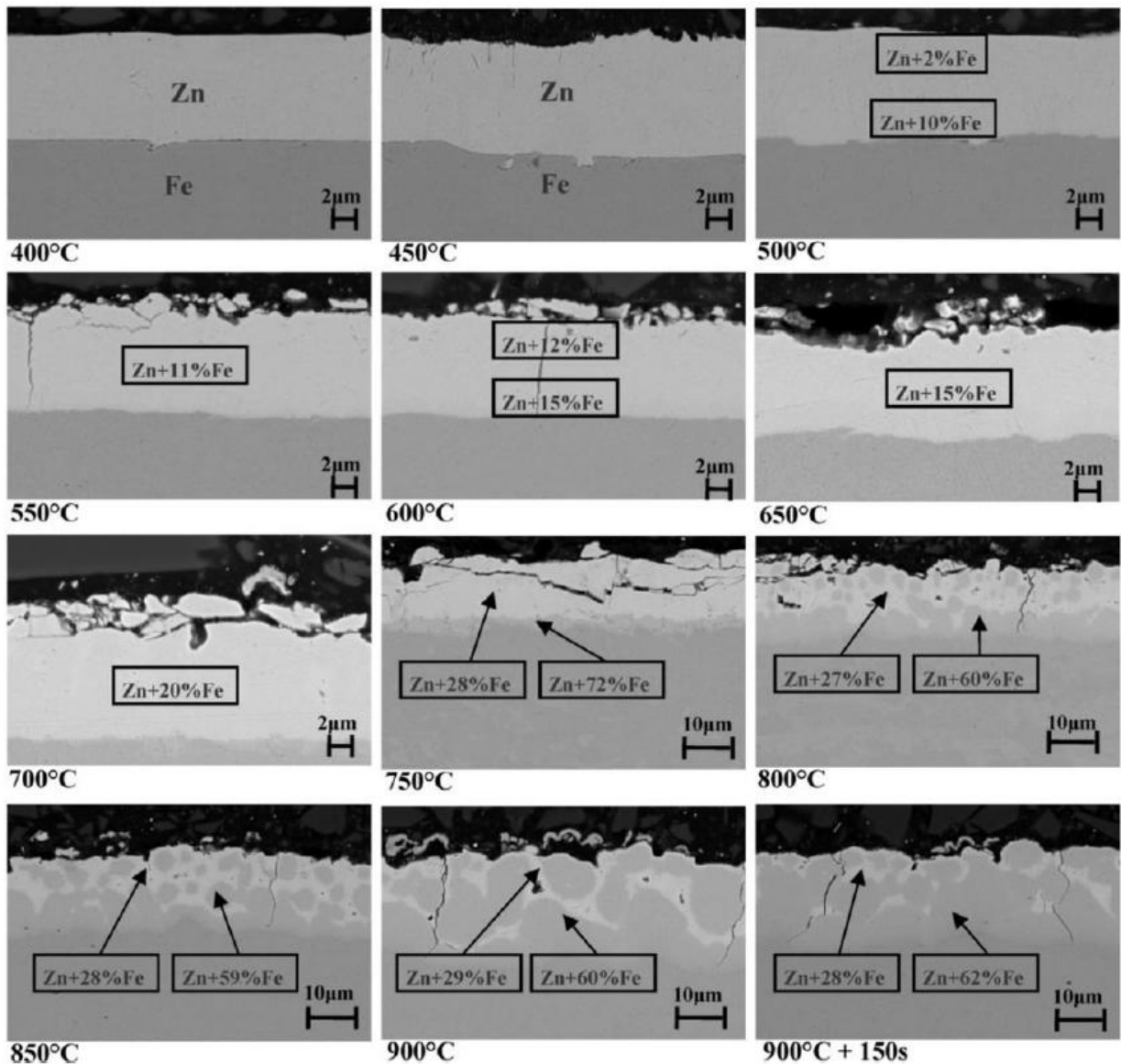
massa inicial de revestimento de 70 g/m² (espessura de 10 μm) foram aquecidos a 4-7°C s⁻¹ até a temperatura desejada em um forno convencional e posteriormente temperados entre placas frias (Autengruber *et al.*, 2012).

A taxa de aquecimento é relativamente rápida, portanto, vale a pena notar que a evolução da fase de alta temperatura não pode ser prevista apenas pela termodinâmica. O primeiro intermetálico a se formar no aquecimento foi a fase ζ-FeZn₁₃. Embora a fase ζ-FeZn₁₃ não possa ser vista na Figura 13 devido ao contraste de fase ruim, sua presença foi comprovada por difração de raios X (Autengruber *et al.*, 2012).

Em 550°C, Figura 13, o revestimento havia se transformado em uma única fase que continha 11% de Fe, correspondendo ao campo de fase δ-FeZn₁₀ do diagrama de fase Fe-Zn. O aquecimento adicional a 600°C e depois a 650°C, trouxe o revestimento para o campo de fase δ-FeZn₁₀ + Γ-Fe₃Zn₁₀. A 700°C a transformação para Γ-Fe₃Zn₁₀ foi completa. A 750°C, uma fase-Fe rica com Zn em solução sólida (α-Fe(Zn)) se forma na interface revestimento/substrato, criando uma microestrutura de revestimento de duas fases com Γ-Fe₃Zn₁₀ na superfície e α-Fe(Zn) na interface substrato. O conteúdo de Zn de Γ-Fe₃Zn₁₀ a esta temperatura é de 28% (m/m), o que está próximo do limite de solubilidade de Zn em Γ-Fe₃Zn₁₀. Aquecimento posterior não fez com que o conteúdo de Zn de Γ-Fe₃Zn₁₀ mudasse dentro de ± 1% (Autengruber *et al.*, 2012).

Devido à grande diferença na composição dessas duas fases, elas são facilmente discerníveis em imagens de elétrons de retroespalhamento, Figura 13. Acima de 782°C, a fase Γ-Fe₃Zn₁₀ se transforma em líquido à medida que o revestimento passa pela reação peritética: Γ-Fe₃Zn₁₀ → Zn_{líq}(Fe) + α-Fe(Zn). No entanto, quando temperado, o revestimento volta pela reação peritética e a fase líquida se transforma novamente em Γ-Fe₃Zn₁₀, como visto na Figura 13.

Figura 13 - Evolução microestrutural de um revestimento de Zn em 22MnB5 à medida que o aço é aquecido até a temperatura de austenitização de 900°C. As composições são dadas em porcentagem (m/m)



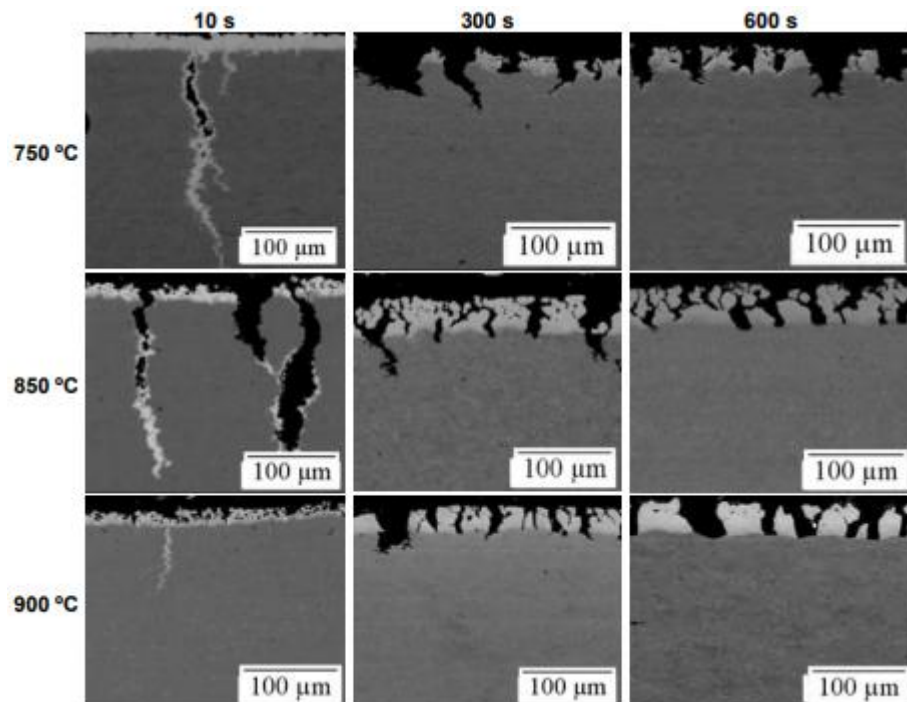
Fonte: Autengruber *et al.* (2012).

Os dados de evolução microestrutural na Figura 13 focam principalmente no tempo desde quando o aço é inserido no forno até quando ele atinge a temperatura máxima de 900°C. Embora isso seja importante, é igualmente fundamental entender o que acontece durante a austenitização, ou seja, durante os 3-8 minutos normalmente empregados na indústria. Trabalhos na literatura capturam essa parte do processo, usando a mesma temperatura e aproximadamente a mesma taxa de aquecimento mostrado no exemplo anterior (Dever, 2018). Neste estudo, os tempos de austenitização foram definidos como iniciando quando o aço atingiu 890°C, o que

levou 210s. As temperaturas mais altas e tempos de imersão prolongados levam ao aumento da liga do revestimento com Fe e ao crescimento de α -Fe(Zn) sólido. Após 240s a 900°C, o revestimento se transforma completamente em α -Fe(Zn), sendo procedimento usado para evitar a LME, fragilização por metal líquido (Dever, 2018).

A LME no aço como o 22MnB5 revestido ocorre devido à penetração do Zn líquido ao longo dos contornos de grão da camada de α -Fe durante a deformação plástica. Esse processo reduz a coesão dos contornos de grão da ferrita e, ao entrar em contato direto com a austenita do substrato, o Zn líquido promove a fragilização de maneira semelhante. À medida que a perda de coesão avança, as trincas se propagam sob tensão, resultando em fratura frágil do material conformado (Fan; Cooman, 2012). A Figura 14 mostra como esse fenômeno ocorre durante o aquecimento e o encharque.

Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura ilustram o fenômeno da LME em diferentes temperaturas e tempos de encharque



Fonte: Adaptado de Ghanbari; Speer; Findley (2015).

3.4.1.2 Revestimentos de zinco-níquel

Os revestimentos ZnNi têm atraído muita atenção porque possuem maior resistência à corrosão e melhores características mecânicas, em comparação com zinco e outros revestimentos de liga de zinco. Devido à sua alta resistência à corrosão,

essa tecnologia tem sido amplamente utilizada, especialmente na indústria automobilística (Abou-Krishna, 2012).

Nesse contexto, as ligas de ZnNi surgem como uma alternativa promissora para proteger aços conformados a quente da oxidação em altas temperaturas. Já os revestimentos convencionais de zinco tendem a apresentar microtrincas nesse ambiente, devido ao baixo ponto de fusão das fases presentes em sua composição.

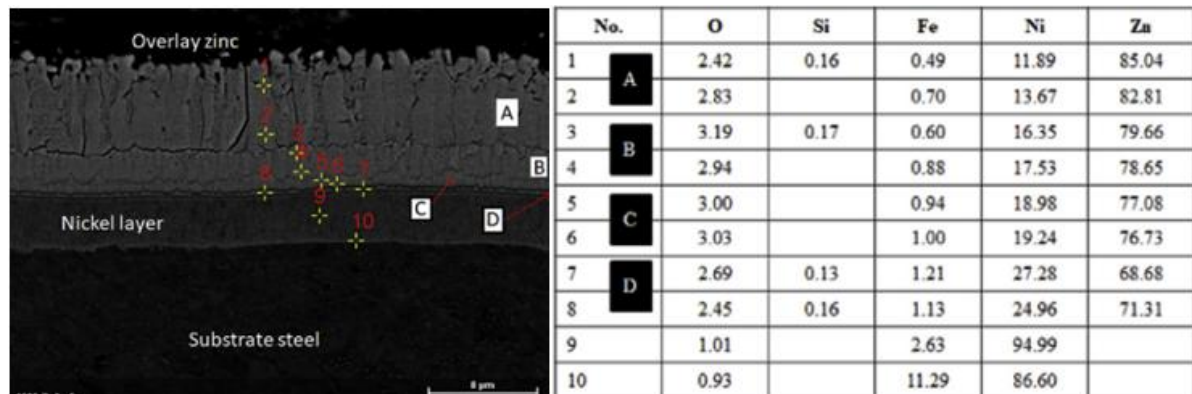
Durante a EQ, o revestimento de ZnNi promove a formação de uma camada de óxido, minimizando a perda de zinco por evaporação (Kondratiuk *et al.*, 2011). Além disso, a fase formada de zinco e níquel apresenta um alto ponto de fusão, o que contribui para a prevenção da LME durante o processo (Chakraborty *et al.*, 2019; Fan; Cooman, 2012). Nesse sentido, a aplicação de revestimentos de ZnNi em chapas metálicas podem ser mais adequadas, graças à alta estabilidade térmica da liga intermetálica monofásica formada (Kondratiuk *et al.*, 2011).

Sendo assim, nos revestimentos de ZnNi, forma-se a fase gama (γ), que apresenta um ponto de fusão mais elevado (881°C) em comparação à fase Fe-Zn (782°C). Além disso, essa fase confere maior resistência à deformação e previne a fragilização por metal líquido (LME), fenômeno no qual o zinco atua como agente causador (Chakraborty *et al.*, 2019; Fan; Cooman, 2012).

Os revestimentos convencionais não são ideais para EQ, pois as fases de Zn e Fe-Zn fundem durante a austenitização, originando microfissuras. Para contornar esse problema, desenvolveu-se um método combinando galvanização e eletrodeposição de ZnNi. Inicialmente, depositou-se níquel sobre o aço em um banho com sais de níquel, uma placa de níquel puro como ânodo e o aço como cátodo. Em seguida, o material foi submetido a um banho de zinco de alta pureza a 460°C por imersão (Chakraborty *et al.*, 2019).

Na Figura 15, é possível verificar a disposição das camadas de ZnNi. Além disso, ocorre uma mudança na composição do revestimento, criando fases intermetálicas por difusão, resultante da temperatura de trabalho do banho. Observa-se, a partir do substrato, uma fina camada de Ni-Fe, seguida por uma camada mais espessa de Ni. De fato, há uma fase ZnNi gama e outra fase delta, com 15 a 30% (m/m) de Ni e 10 a 12% (m/m) Ni, respectivamente. No topo, encontra-se uma camada de zinco, denominada de *overlay*, conforme apresentado na Figura 15.

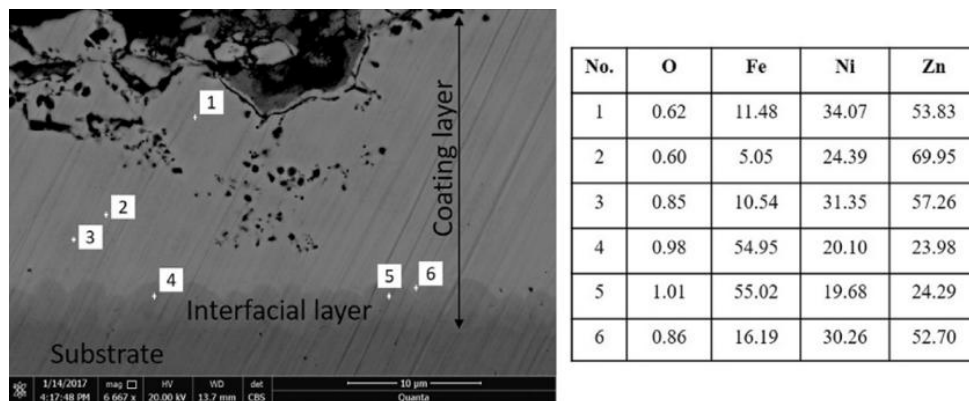
Figura 15 - A microestrutura da seção transversal do revestimento de ZnNi através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS)



Fonte: Adaptado de Chakraborty *et al.* (2019).

Em seguida, o material revestido passou por um tratamento térmico a 950°C por 3 segundos, simulando o processo de estampagem a quente para verificar como o revestimento se comportaria em alta temperatura, conforme indicado na Figura 16.

Figura 16 - Imagem retroespalhada e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) em porcentagem (m/m) em determinados pontos do revestimento ZnNi



Fonte: Adaptado de Chakraborty *et al.* (2019).

Pode-se observar na Figura 16 que o revestimento manteve sua integridade durante o tempo determinado no tratamento térmico. É possível identificar áreas ricas em zinco (pontos 1, 2 e 3) e áreas ricas em ferro (pontos 4, 5 e 6), com o níquel distribuído de maneira homogênea por todo o revestimento. Contudo, os múltiplos poros presentes na microestrutura do revestimento indicam a perda de zinco por evaporação no sistema.

Uma fase composta totalmente por $\gamma\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$ se forma quando o teor de níquel é superior a 14% (m/m), com uma espessura de aproximadamente 10 μm . A temperatura de fusão para essa fase é de 881°C. Durante o processo de EQ, ocorre a difusão de ferro na interface entre o aço e o revestimento, o que pode aumentar ainda mais a temperatura de fusão deste revestimento (Kondratiuk *et al.*, 2011).

3.4.2 Revestimentos não-metálicos inorgânicos

Os revestimentos não-metálicos inorgânicos são aqueles formados por compostos inorgânicos e são aplicados diretamente na superfície do metal ou formados sobre essa superfície. Dentre os diversos revestimentos inorgânicos depositados sobre as superfícies metálicas, os mais utilizados são os esmaltes vitrosos, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e silicetos (Gentil, 2010).

Os processos utilizados para obtenção desse tipo de revestimento estão a anodização, a cromatização, a fosfatização, revestimento com esmalte vítreo, revestimento com material cerâmico e outros (Nunes, 2007).

Os filmes produzidos pela técnica sol-gel são homogêneos, quimicamente estáveis e termicamente resistentes, além de possuírem alta pureza e excelentes propriedades de barreira, tornando-os eficazes como revestimentos anticorrosivos. Outro benefício é a possibilidade de sua obtenção em temperatura ambiente (Kunst *et al.*, 2017 *apud* Silva *et al.*, 2021).

Esses revestimentos apresentam algumas desvantagens, como a necessidade de tratamentos em alta temperatura para reduzir a porosidade e estabilizar os filmes, a falha sob variações térmicas devido à fragilidade dos filmes cerâmicos e à incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre metal e revestimento, além da dificuldade em obter camadas sol-gel espessas e livres de rachaduras (Harb *et al.*, 2016; Sarmiento *et al.*, 2010).

3.4.3 Revestimentos orgânicos

Os revestimentos orgânicos consistem na interposição de uma camada de natureza orgânica entre a superfície metálica e o meio corrosivo, como exemplo, podem ser tintas, borrachas e plásticos. Apesar de ser antiga, o grande avanço

tecnológico das tintas se deu no século XX, em decorrência do desenvolvimento de novos polímeros como as resinas (Gentil, 2010).

No entanto, os filmes orgânicos geralmente apresentam baixa estabilidade térmica e mecânica, além de problemas de adesão (Harb *et al.*, 2016).

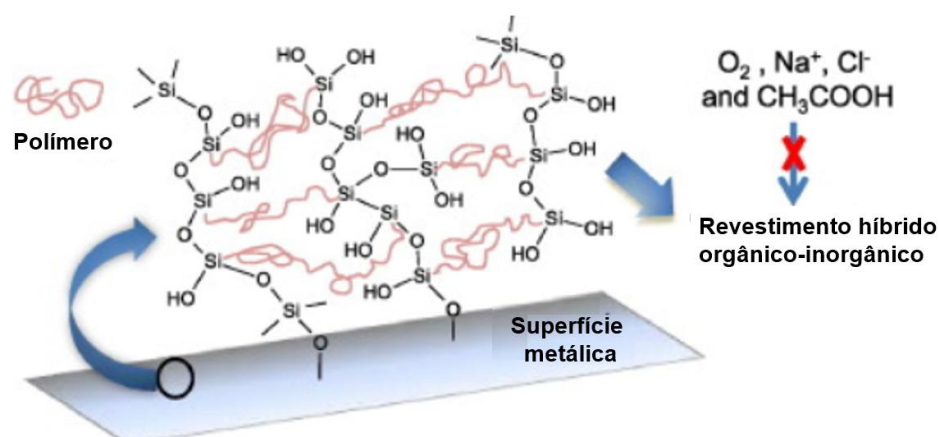
3.4.4 Revestimentos híbridos

Os revestimentos híbridos foram desenvolvidos para oferecerem melhores resultados em comparação aos revestimentos tradicionais (orgânicos e inorgânicos). Conforme comentado anteriormente, os revestimentos tradicionais, apresentam algumas limitações na manutenção da proteção necessária em ambientes agressivos (Harb *et al.*, 2016).

Os híbridos orgânicos-inorgânicos podem apresentar melhores desempenhos ao se aproveitar os potenciais tanto da parte orgânica quanto da inorgânica (Harb *et al.*, 2016). O desenvolvimento de revestimentos híbridos pode superar essas limitações, combinando a resistência mecânica, dureza e estabilidade térmica dos componentes cerâmicos com a flexibilidade, transparência e adesão ajustável das substâncias orgânicas (Sarmiento *et al.*, 2010).

O processo sol-gel permite a síntese sob condições brandas de novos compostos híbridos com propriedades únicas, como mecânica e impermeabilidade (Zoppi; Nunes, 1997). A Figura 17 ilustra como se dá a interação entre o meio orgânico com o inorgânico sobre o substrato.

Figura 17 - Representação da interação entre a parte orgânica com a inorgânica do revestimento híbrido sobre a superfície metálica



Fonte: Adaptado de Suzana *et al.* (2016).

Um revestimento de silano foi desenvolvido para aço galvanizado por imersão a quente via sol-gel aplicado por rolo, demonstrando excelente resistência à oxidação durante a austenitização. Após tratamento a 900°C por 5min, o aço manteve sua aparência metálica e preservou mais Zn na camada de liga, melhorando a resistência à corrosão. Além disso, ao aplicar um revestimento fino de Zn, a LME é evitada, garantindo proteção catódica e um bom acabamento. Esse revestimento reduziu significativamente a oxidação e aprimorou a durabilidade de peças estampadas a quente (Chang *et al.*, 2020).

3.5 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica amplamente utilizada e de grande relevância, que consiste na deposição eletrolítica de uma camada metálica sobre um objeto metálico ou revestido por grafita (Atkins; Jones, 2012). Este método tem se tornado proeminente devido a sua capacidade de criar depósitos com elevado grau de pureza, diversas composições e espessuras, além de ser uma alternativa de baixo custo. Ademais, a eletrodeposição permite revestir variados tipos de substratos, independentemente de suas formas geométricas (Sousa, 2015; Santana, 2007 *apud* Souza *et al.*, 2022).

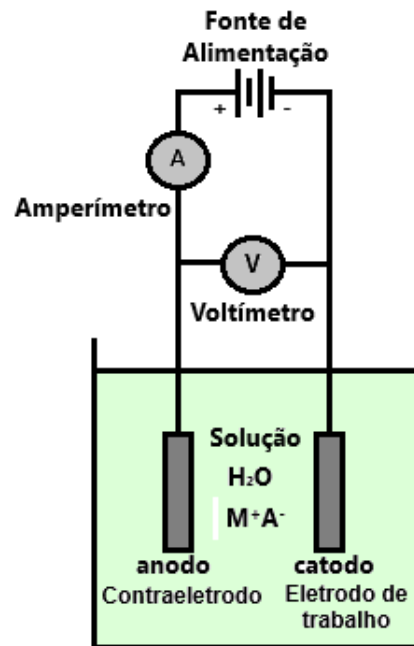
Usualmente obtém-se uma fina camada de materiais como metais, ligas, semicondutores e polímeros condutores, gerando melhores propriedades de resistência à corrosão, resistência ao desgaste e condutividade dos objetos que sofreram eletrodeposição (Zhang *et al.*, 2016).

O eletrólito é uma solução aquosa de ácido, base ou sais, permitindo assim a condução da corrente elétrica pelo movimento dos íons metálicos em solução. Os íons metálicos do eletrólito são depositados na peça polarizada catodicamente, o anodo, em geral, é feito do metal que se deposita, servindo de fonte para o metal de deposição e a corrente contínua da fonte é conectada aos eletrodos (Groover, 2014; Gentil, 2010).

A Figura 18 apresenta esquematicamente uma célula eletrolítica com voltímetro que mede a diferença de potencial elétrico, que é aplicada pela fonte de alimentação entre os dois eletrodos, e o amperímetro que mede a corrente que passa através do circuito. O eletrodo onde se passa a reação de interesse é denominado como eletrodo

de trabalho e o outro eletrodo é o contra-eletrodo. Para ocorrer a redução no eletrodo de trabalho, tem-se que admitir que o valor da corrente seja positivo (Harris, 2012).

Figura 18 - Representação de uma célula eletrolítica na eletrodeposição de um metal M sobre um catodo metálico, a partir de uma solução aquosa contendo o sal metálico MA, de cátions M^+ e ânions A^-



Fonte: Adaptado de Harris (2012).

Entre os principais modos de deposição, destacam-se o potenciostático, no qual o potencial é mantido constante enquanto a densidade de corrente varia ao longo do tempo, e o galvanostático, em que a corrente é mantida constante, resultando, geralmente, em variações no potencial. Possíveis razões para essas mudanças incluem: o estado da superfície (rugosidade e/ou morfologia) evolui com o tempo; a composição da solução adjacente ao eletrodo (concentração de espécies químicas e/ou pH) podem mudar durante o processo (Gamburg; Zangari, 2011).

Os principais processos de eletrodeposição incluem: o método de cuba, ideal para revestir peças muito pequenas; o método de porta-peça, adequado para peças grandes, pesadas ou de geometria mais complexa em comparação ao método de cuba; e o processo contínuo, no qual uma tira metálica contínua é tracionada através da solução de deposição por meio de um carretel (Groover, 2014).

Em geral, os metais usados como revestimentos são zinco, níquel, estanho e cromo, e o aço é o substrato mais comum. Um processo alternativo de deposição de

zinco sobre o aço é a galvanização, que serve como barreira de sacrifício evitando a corrosão (Groover, 2014).

3.5.1 Eletrodeposição de Zn

O zinco é o metal eletrodepositado mais utilizado para proteção contra corrosão. Na maioria dos casos, forma um revestimento anódico em relação ao substrato, corrói preferencialmente e garante proteção galvânica. Uma camada relativamente fina é capaz de aumentar significativamente a resistência do aço em ambientes corrosivos. Além disso, a proteção anódica atua de maneira eficiente, mesmo em caso de descontinuidade no revestimento, o substrato permanece protegido contra a corrosão (Gamburg; Zangari, 2011).

A eletrodeposição de zinco pode ser realizada em banhos ácidos ou alcalinos, permitindo o revestimento tanto de produtos acabados quanto de chapas em processos contínuos (Santos; Panossian, 2018). Na prática, os banhos mais utilizados para processos contínuos são os à base de sulfato e cloreto sem aditivos, pois oferecem maior estabilidade, eficiência e versatilidade em comparação aos banhos exclusivamente sulfatados, além de serem menos agressivos do que os banhos exclusivamente cloretados (Loto, 2012).

Para aprimorar seu desempenho, os revestimentos de zinco podem passar por processos adicionais de oxidação ou receber uma camada de tinta. A resistência à corrosão pode ser ainda mais elevada com o uso de ligas de Zn, como ZnNi, que vêm sendo testadas e, em alguns casos, já são empregadas como acabamento superficial na indústria automobilística (Gamburg; Zangari, 2011).

Não foi encontrado relatos na literatura sobre o uso de revestimentos de zinco por eletrodeposição na estampagem a quente. Os estudos existentes abordam exclusivamente revestimentos de zinco por imersão a quente, cuja principal desvantagem já é conhecida: a suscetibilidade à fragilização por metal líquido (LME) durante o processo (Hofer *et al.*, 2021).

3.5.2 Eletrodeposição de ZnNi

Ao longo do tempo, diversos processos de deposição de ligas de zinco evoluíram de um interesse exclusivamente científico para aplicações comerciais. Inicialmente, apenas a deposição de latão tinha aceitação industrial, mas atualmente

ligas de Zn com Ni, Co, Fe, Mn e Sn também são amplamente utilizadas (Gamburg; Zangari, 2011). As ligas de ZnNi são as melhores para fornecer proteção contra corrosão e possuir propriedades mecânicas superiores quando comparadas com depósitos de zinco puro e outras ligas de zinco (Souza *et al.*, 2022).

Na eletrodeposição de zinco-níquel, ocorre um fenômeno conhecido como codeposição anômala, no qual o zinco, apesar de ser menos nobre, deposita-se preferencialmente na maioria das condições de galvanização (Abou-Krishna, 2012). A codeposição anômala vai ser discutida mais adiante nos próximos tópicos.

Estudos apontam que o níquel promove uma estabilização significativa do processo de liga e das fases resultantes. Assim, os revestimentos intermetálicos de ZnNi, galvanizados e unifásicos, destacam-se pela elevada estabilidade térmica, tornando-se mais adequados para conformação a quente em comparação aos revestimentos de zinco por imersão a quente (Kondratiuk *et al.*, 2011).

3.6 Técnicas de análises

As análises desempenham um papel fundamental na caracterização de amostras, especialmente em um cenário de constante avanço tecnológico, no qual os ensaios laboratoriais se tornam cada vez mais sofisticados. Esses avanços proporcionam resultados de maior precisão e confiabilidade, permitindo uma compreensão mais aprofundada das propriedades dos materiais.

3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

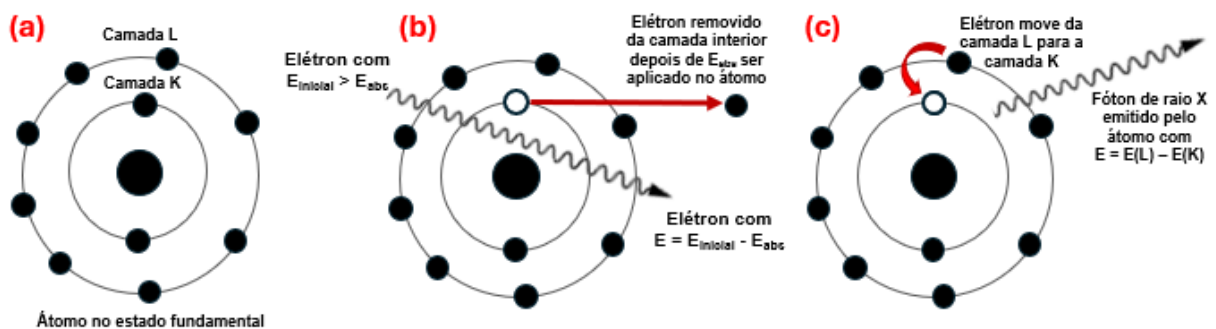
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas detalhadas de uma ampla variedade de superfícies sólidas. Assim, um feixe de elétrons finamente focalizado incide sobre a superfície da amostra sólida, permitindo a análise das suas características (Holler; Skoog; Crouch, 2009). Nesse processo, a superfície da amostra é varrida por esse feixe de elétrons; os elétrons refletidos ou retroespalhados são coletados e exibidos com a mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (Callister; Rethwisch, 2021).

Amostras que conduzem eletricidade são mais facilmente analisadas, pois o fluxo livre de elétrons para o aterramento minimiza os artefatos causados pelo acúmulo de carga. Geralmente, uma amostra que é um bom condutor de eletricidade também é eficiente na condução de calor, o que reduz a probabilidade de degradação

térmica. Para amostras não condutoras, é exigido que suas superfícies sejam revestidas com um fino filme metálico de aproximadamente 10 nm, por evaporação a vácuo, a fim de evitar o acúmulo de carga na superfície da amostra (Holler; Skoog; Crouch, 2009).

Quando o átomo no estado fundamental, Figura 19(a), recebe um feixe de elétrons, o elétron da camada K é removido por energia de absorção (E_{abs}), resultando na formação de uma lacuna, Figura 19(b). Para restabelecer o equilíbrio, ocorre uma transição eletrônica, na qual essa lacuna é preenchida por um elétron da camada L, esse processo leva a emissão de raios X, Figura 19(c), cuja energia corresponde à diferença entre os estados energéticos envolvidos na transição (Vieira *et al.*, 2021).

Figura 19 - Representação esquemática de uma estrutura atômica emitindo energia de raios X, devido à transição eletrônica: (a) átomo no estado fundamental; (b) elétron excitado e removido da camada K; (c) transição eletrônica do elétron da camada L sendo transferido para a camada K e emissão de energia de raios X característica



Fonte: Adaptado de Severin (2004).

A energia dos raios X emitida será detectada pelo equipamento com base na voltagem correspondente. Como cada elemento químico possui níveis de emissão característicos, o sistema é capaz de identificar e classificar os elementos presentes na amostra com precisão (Scoutaris *et al.*, 2014).

A Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) geralmente é usada acoplada ao MEV. O princípio de funcionamento da EDS baseia-se na detecção dos raios X emitidos pela amostra durante as transições eletrônicas induzidas por um feixe de elétrons (Vieira *et al.*, 2021).

Essa técnica oferece rapidez para análises qualitativas e semiquantitativas, podendo produzir, em poucos segundos, um espectro de raios X que varia de zero a muitas dezenas de quiloelétron-volts (keV). Além disso, pode gerar esse espectro a

partir de uma amostra de tamanho micrométrico, que requer apenas uma mínima preparação (Severin, 2004).

As vantagens das técnicas MEV e EDS incluem o pequeno tamanho de amostra necessário ($<1 \text{ mm}^3$) e a capacidade de analisar amostras corroídas. Entretanto, existem limitações a esses métodos, dentre as quais deve-se incluir sua baixa sensibilidade a elementos mais leves que o sódio (Kursula, 2000).

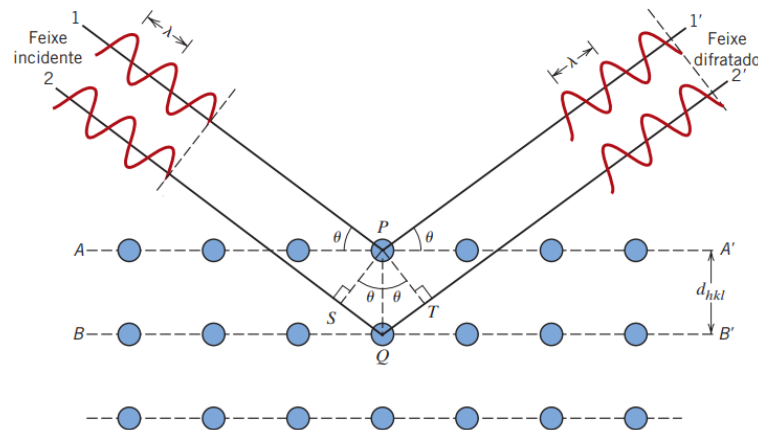
3.6.2 Difração de raios X

Ao longo do tempo, a compreensão dos arranjos atômicos e moleculares nos sólidos tem sido resultado de investigações por meio da difração de raios X (DRX), mantendo-se importante até os dias atuais no desenvolvimento de novos materiais (Callister; Rethwisch, 2021). Desde sua descoberta, essa técnica tem fornecido informações fundamentais para a ciência e a indústria, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada das propriedades físicas de metais, materiais poliméricos e outros sólidos (Holler; Skoog; Crouch, 2009).

A DRX é um fenômeno que ocorre quando feixes de raios X, uma forma de radiação eletromagnética de alta energia com comprimento de onda na escala atômica, interagem com os átomos de um cristal, resultando em interferência construtiva, conforme representado na Figura 20.

Nesse sentido, o momento que um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe é espalhada em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon, criando padrões específicos de interferência que podem ser analisados para obter informações sobre a estrutura cristalina do material (Callister; Rethwisch, 2021).

Figura 20 - Ilustração da difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')



Fonte: Callister e Rethwisch (2021).

Assim, a técnica de DRX é realizada expondo uma amostra pulverizada ou policristalina, composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente, a uma radiação X monocromática. O equipamento utilizado para realizar essa análise é denominado difratômetro, que possibilita a determinação dos ângulos de difração específicos da amostra (Callister; Rethwisch, 2021).

Os gráficos gerados por essa técnica, conhecidos como difratogramas, representam a intensidade da radiação em função do ângulo de difração. A análise dessas informações permite determinar a estrutura cristalina do material. As posições angulares dos picos de difração fornecem detalhes sobre o tamanho e a geometria da célula unitária, enquanto a intensidade dos picos revela informações sobre o arranjo atômico dentro dessa célula (Callister; Rethwisch, 2021).

3.6.3 Termogravimetria

A Termogravimetria (TG), também chamada de análise termogravimétrica (TGA), é definida como um processo contínuo, que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ao passo que a amostra que está sendo analisada, é submetida a uma temperatura de programação controlada (Lucas, 2001). Assim, a TG é basicamente composta por uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo.

Os resultados, representados por curvas TG, podem ser expressos como a variação de peso em função da temperatura ou do tempo, ou ainda na forma da curva

termogravimétrica derivada (DTG), que corresponde à primeira derivada da TG em relação à variação de temperatura ou tempo (Mendham *et al.*, 2002).

Essa técnica apresenta diversas aplicações, entre as quais está o monitoramento da massa de um analito em função da temperatura. As informações fornecidas são quantitativas, mas limitadas a reações de decomposição, oxidação e a processos físicos, como vaporização, sublimação e dessorção (Holler; Skoog; Crouch, 2009).

3.6.4 Voltametria cíclica

Primeiramente, a voltametria consiste na medida da corrente de uma célula eletroquímica sob condições de completa polarização de concentração, na qual a velocidade de redução ou oxidação do analito é limitada pela velocidade de transporte de massa do analito para a superfície do eletrodo. Nesse aspecto, a voltametria é amplamente empregada em estudos fundamentais de processos de redução e oxidação de vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos (Skoog *et al.*, 2006).

Uma técnica importante e bastante utilizada no que se refere a métodos eletroanalíticos de perfil voltamétrico, é a voltametria cíclica (VC). Sendo amplamente aplicada no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação, na observação e no acompanhamento de reações que envolvem produtos formados nos eletrodos (Skoog *et al.*, 2006).

O processo na VC é normalmente feito com eletrodos de área superficial pequena e em soluções sem agitação, produzindo uma corrente redox muito pequena. A varredura ocorre em duas direções, gerando duas curvas, uma de redução catódica e outra de oxidação anódica, quando a varredura de voltagem se inverte. Assim, essa técnica oferece informações qualitativas importantes sobre as velocidades e os mecanismos das reações (Mendham *et al.*, 2002).

Os potenciais nos quais ocorre a troca da direção de varredura são denominados potenciais de inversão. Dessa forma, os parâmetros a serem definidos para a realização da técnica, são os potenciais inicial e de inversão, além da velocidade de varredura (Skoog *et al.*, 2006).

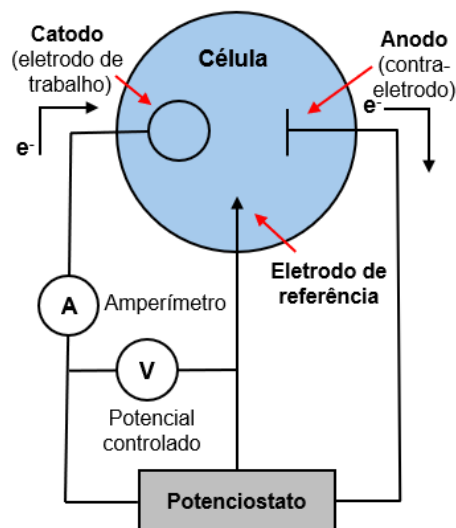
3.6.5 Potencial em Circuito Aberto

Em processos de corrosão, é comum que alguns fatores atuem simultaneamente, como a geração de íons complexos, a formação de películas, a temperatura e entre outros. Fazendo com que o potencial real resulte da combinação de dois ou mais processos eletroquímicos nos eletrodos. Esse potencial é conhecido como potencial de corrosão (Gentil, 2010).

Nesse sentido, quando um metal se encontra em um meio de baixa resistividade elétrica, ele assume um potencial característico, conhecido como potencial de corrosão, também denominado potencial em circuito aberto (OCP). Esse potencial é inerente ao metal e pode ser determinado por meio da medição direta de seu potencial eletroquímico, utilizando-o como eletrodo de trabalho, em relação a um eletrodo de referência (Wolyneec, 2003).

Em análises de OCP, utiliza-se um equipamento denominado potenciostato para medir a corrente de polarização. A Figura 21 apresenta, de forma simplificada, um esquema para a geração das curvas de polarização.

Figura 21 - Representação esquemática para realização das curvas de polarização



Fonte: Adaptado de Harris (2012).

O valor do OCP é determinado pela medição do potencial do metal em relação ao eletrodo de referência ao longo do tempo, até que se atinja um estado de estabilização. Esse processo gera uma curva potencial (E) em relação ao tempo (t), na qual o potencial estabilizado corresponde ao OCP. A análise do comportamento dessa curva fornece informações valiosas sobre os processos eletroquímicos que

ocorrem na superfície do metal. Um aumento do potencial ao longo do tempo (curva ascendente) indica a passivação do eletrodo de trabalho, enquanto uma diminuição (curva descendente) sugere a ocorrência de processos corrosivos (Ghamsarizade *et al.*, 2023 *apud* Neves, 2024).

As medições de OCP são passíveis de uso em análise de revestimentos anticorrosivos. Em revestimentos de sacrifício, por exemplo, observa-se um aumento do OCP ao longo do tempo, até que a dissolução completa do revestimento ocorra. Da mesma forma, o OCP permite ser aplicado como potencial de referência para outras técnicas eletroquímicas, como curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (Ghamsarizade *et al.*, 2023 *apud* Neves, 2024).

3.6.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica por meio da análise dos espectros infravermelhos. Sendo possível obter informações detalhadas sobre as vibrações moleculares presentes na amostra. Essas vibrações estão diretamente relacionadas aos grupos funcionais e as ligações químicas presentes no material, permitindo uma análise química bastante precisa (Pavia *et al.*, 2010).

Cada tipo de ligação tem sua própria frequência de vibração e se comparar dois tipos idênticos de ligações em diferentes compostos, certamente esses dois ambientes são levemente diferentes e os padrões de absorção no infravermelho, ou no espectro infravermelho, nessas duas moléculas de estruturas diferentes nunca serão exatamente idênticas (Pavia *et al.*, 2010).

A caracterização de materiais por infravermelho baseia-se na observação da frequência (identificação do tipo de ligação química - análise qualitativa) e intensidade (medir a concentração da ligação química - análise quantitativa) de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra (Canevarolo, 2010).

A radiação gerada pela FTIR apresenta todos os comprimentos de onda de interesse, $4000-400\text{cm}^{-1}$. Sendo separada em dois feixes, o fixo e o móvel, obtendo uma sequência de interferências construtivas e destrutivas. Essas variações de intensidade de radiação são recebidas pelo detector, interferograma (Silverstein; Webster; Kiemle, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e equipamentos

Os materiais e equipamentos foram apresentados de acordo com a atividade realizada e, assim, em cada subtópico foi indicado os possíveis materiais como vidrarias, reagentes e equipamentos acompanhados de suas respectivas marcas e modelos.

4.1.1 Preparação da matriz metálica

- Chapas de aço ao boro com dimensões de 30 x 30 x 2 mm;
- Lixas: P150; P220; P320; P600; P800; P1000; P1500; P2000 e P2500;
- Politriz - *Teclago: PL 02 ED.*

4.1.2 Preparação das soluções de eletrodeposição de ZnNi e Zn

- Ácido bórico;
- CTAB - *Hexadecyltrimethylammonium bromide*;
- Sulfato de níquel (somente para solução de ZnNi);
- Sulfato de zinco;
- Sulfato de sódio;
- 7 Béqueres: 250, 50, 50, 25, 25, 25 e 10 mL;
- 5 espátulas;
- 1 Bastão de vidro;
- 1 Balão de 200 mL;
- 1 Pissete;
- Água deionizada;
- Balança analítica - *Ion Lab Bioscale 2204*;
- Ultrassom - *Mylabor Equipamentos SSBu 3,8 L*;
- pHmetro - *BEL Engineering / Model: 3WB.*

4.1.3 Preparação da síntese do revestimento híbrido

- 7 Béqueres: 150; 50; 25; 25; 25; 25; 10 mL;
- 4 Pipetas graduadas: 25; 10; 10; 5 mL;

- 1 Pêra;
- 1 Vidro relógio;
- 2 Termômetros;
- 1 Seringa de vidro e agulhas;
- 1 Suporte universal;
- 1 Barra magnética (peixinho);
- 1 Garra do suporte universal;
- Água destilada;
- Balança analítica - *Ion Lab Bioscale 2204*;
- Ultrassom - *Mylabor Equipamentos SSBu 3,8 L*;
- Chapa de aquecimento;
- Espectrofotômetro *Bel Photonics UV - M51*;
- Estufa - *ETHIK TECHNOLOGY / Model: 402-3D / N° Série: 69158*.

4.1.4 Aplicação dos revestimentos de ZnNi ou Zn por eletrodeposição

- Proveta de 50 mL;
- Pinça;
- Chave de fenda;
- Fonte de energia: *Microquímica Equipamentos / MQFTE55A*;
- Célula eletroquímica - desenvolvida pelo autor;
- Temporizador - aplicativo do celular Samsung.

4.1.5 Aplicação do revestimento híbrido pelo método *coating*

- Seringa 3 mL;
- Papel toalha;
- Dispositivo *coating* - desenvolvido pelo autor;
- Estufa - *ETHIK TECHNOLOGY / Model: 402-3D / N° Série: 69158*.

4.1.6 Tratamento térmico nas amostras revestidas

- Cadinho;
- Pinça;

- Mufla - *BRASIMET / Model: K 250 NZ*.

4.1.7 Técnicas de análises

- MEV / EDS - *FEI COMPANY / Model: Quanta 3D*;
- DRX - Difratorômetro *Shimadzu / Model: XRD-6100*;
- TGA e DSC - *NETZSCH STA 409 PC*;
- Potenciostato / Galvanostato - *PalmSens / Sensit BT*;
- FTIR Spectrometer - *Thermo Scientific / model: Nicolet IS50*;
- Microscópio Óptico - *Olympus BX51M*.

4.2 Métodos

Os métodos foram detalhados conforme se deu as atividades realizadas neste trabalho, organizadas em subtópicos, informando os locais onde foram conduzidas. Além disso, em alguns subtópicos, foram apresentadas imagens de equipamentos e representações esquemáticas para melhor entendimento.

4.2.1 Preparação da matriz metálica

Os corpos de prova (CPs) de aço ao boro foram lixados no Laboratório de Metalografia na EEIMVR (UFF) com o uso da politriz para a retirada da carepa, uma fina camada de óxidos, que provavelmente originou-se durante o processo de laminação. Este procedimento de limpeza é necessário, pois garante um melhor contato entre o revestimento e a superfície do aço. A Figura 22 mostra a utilização da politriz na preparação de cada CP.

Figura 22 - O CP sendo lixado na politriz para retirada de óxidos de sua superfície



Fonte: Próprio Autor (2025).

4.2.2 Preparação dos banhos de eletrodeposição de ZnNi e Zn

Inicialmente pesava-se as massas de cada reagente conforme indicado no tópico de materiais 4.1.2. Em um Becker de 250 mL colocado no banho ultrassônico com aproximadamente 100 mL de água deionizada, dissolvia-se os sais na sequência conforme apresentado no item 4.1.2, um de cada vez até a dissolução total (Neves, 2024).

Em seguida, após a dissolução de todos os sais, a solução era transferida para um balão de 200 mL, avolumava-se com água deionizada até a marca do menisco e a solução poderia ser homogeneizada. Após todo esse preparo, retirava-se uma alíquota de aproximadamente 10 mL do banho e o pH era medido, todas as análises apresentavam, em média, um valor de 4,6.

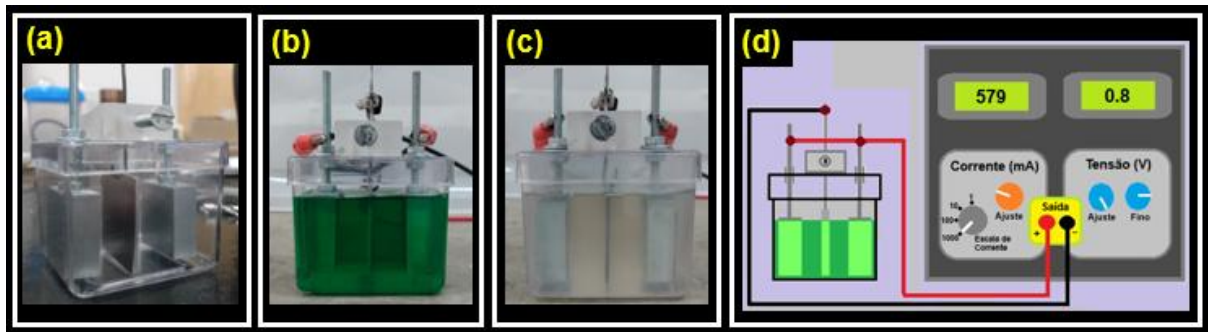
4.2.3 Aplicação do revestimento de ZnNi ou Zn pelo processo de eletrodeposição

Com a solução de ZnNi ou Zn previamente preparada e o CP polido minutos antes de iniciar a eletrodeposição, utilizava-se uma proveta para retirar aproximadamente 50 mL da solução. Em seguida, com o CP fixado no interior da célula eletroquímica, Figura 23(a), adicionava-se a solução, Figura 23(b) ou (c) e conectava-se a célula eletroquímica à fonte de energia, ajustando a corrente necessária para realizar o processo eletroquímico, conforme indica a representação esquemática da Figura 23(d).

O tempo para a realização desse processo galvanostático foi de 45 minutos (Punith Kumar; Ray; Srivastava, 2020). A densidade da corrente aplicada foi de 40 mA

cm⁻² (Kumar *et al.*, 2021). O processo de eletrodeposição foi realizado sem agitação e na temperatura ambiente.

Figura 23 - (a) célula eletroquímica com 2 eletrodos de zinco nas extremidades (anodo) e um CP no centro (catodo); (b) célula eletroquímica com solução de ZnNi e CP; (c) célula eletroquímica com solução de Zn e CP; e (d) esquema ilustrativo do processo de eletrodeposição: célula eletroquímica conectada à fonte de energia



Fonte: Próprio Autor (2025).

4.2.4 Preparação da síntese do revestimento híbrido com ou sem aditivo

A síntese do revestimento foi realizada no laboratório 106C do Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal Fluminense (UFF), com a utilização de diversos materiais e equipamentos, listados no item 4.1.3.

Na preparação do revestimento híbrido todos os reagentes utilizados são comercialmente disponíveis. O 3-metacrilóxi propiltrimetoxissilano (MPTS), o tetraetoxi-silano (TEOS) e o etanol foram empregados sem purificação prévia. O cristal de peróxido de benzoíla (BPO) foi adicionado ao metacrilato de metila (MMA) após a destilação deste, etapa na qual foram removidos o inibidor (hidroquinona) e impurezas (Suegama *et al.*, 2008).

A síntese do híbrido orgânico-inorgânico ocorre em duas etapas. Na primeira, TEOS, MPTS, água acidificada e etanol foram misturados e agitados por 1 hora a 60°C. Na segunda, o PMMA foi formado por polimerização do MMA, utilizando BPO como iniciador, à temperatura ambiente. Como resultado, obteve-se um revestimento híbrido transparente (Suegama *et al.*, 2008).

A inserção do aditivo ocorre na primeira etapa, onde é misturado com etanol e água acidificada. Logo, a síntese das nanofolhas de nitreto de boro hexagonal (h-NB) deve estar previamente preparada. Para isso, baseou-se no método da síntese e avaliação da estabilidade das h-NB em meio aquoso, descrito a seguir.

Para a esfoliação do NB, aproximadamente 30 mg do material foi pesado em balança de precisão e transferido para um béquer com água deionizada. Em seguida, a dispersão foi submetida a um banho ultrassônico por 3 horas. (Munaro *et al.*, 2017). Após esse processo, a amostra foi centrifugada a 1500 rpm durante 90 minutos (Shi *et al.*, 2021). Como resultado, obtiveram-se duas fases: uma sólida e outra líquida. O sobrenadante foi cuidadosamente separado e levado à estufa, onde secou a 100°C por 24 horas (Munaro *et al.*, 2017).

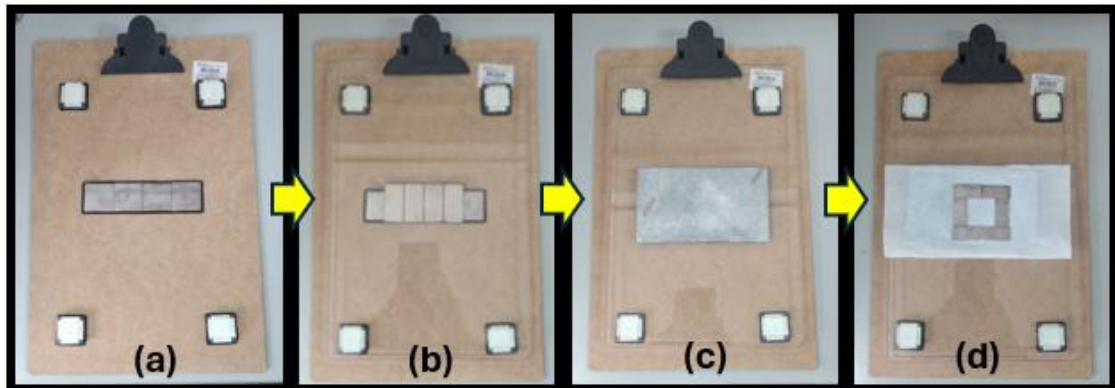
Após a secagem do material, foi retirada uma alíquota de aproximadamente 6 mg, posteriormente solubilizada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL, sendo diluída em água destilada. A solução resultante, com concentração de 60 mg L⁻¹ de h-NB, foi utilizada para a preparação dos padrões de análise. Para isso, pipetou-se 1 mL da solução em sete balões volumétricos com capacidades de 10, 50, 100, 200, 250, 500 e 1000 mL. Antes da construção da curva de calibração, realizou-se o teste qualitativo do Efeito Tyndall (ET), no qual um *laser* foi direcionado ao coloide contendo o material esfoliado. A curva analítica foi então construída por espectroscopia UV-Vis utilizando um espectrofotômetro (Castro; Souza; Ferreira, 2025).

4.2.5 Aplicação do revestimento híbrido

A aplicação do revestimento híbrido foi realizada no laboratório 106C do ICEX da UFF, com o objetivo de criar uma fina camada, em micra, sobre o revestimento metálico, ZnNi ou Zn. Para isso, desenvolveu-se um dispositivo de arraste, *coater*, capaz de retirar o excesso do híbrido sobre a superfície do revestimento metálico, deixando assim, na espessura desejada. A Figura 24 apresenta de forma simplificada, como foi elaborado o método *coating*, que simula o processo de aplicação de uma fina camada de revestimento realizada em processos industriais, através de rolos que definem a altura desejada. Um *coater* de barra comercial com espessura de revestimento úmido foi empregado para simular o processo de revestimento por rolo pelo qual o solvente foi evaporado e formou-se um revestimento sólido sobre o revestimento de Zn (Chang *et al.*, 2020).

Figura 24 - Sequência referente à montagem do dispositivo *coating* para a aplicação do revestimento híbrido: (a) prancheta com 4 bases nas extremidades e 4 peças metálicas fixadas no meio; (b) 4 ímãs sobre as peças metálicas e 1 placa de vidro sobre as bases; (c) 1 chapa metálica sobre o vidro; e (d) papel toalha entre

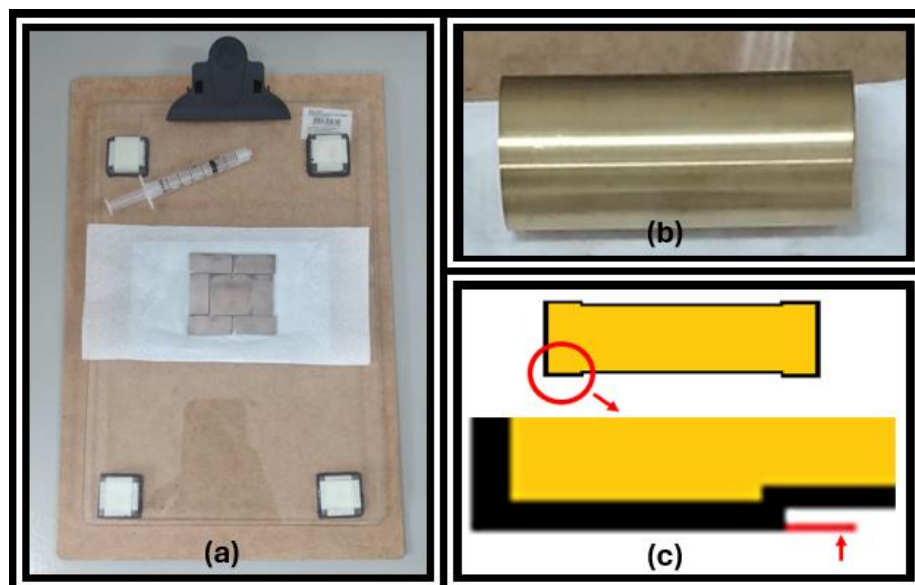
a chapa metálica e 6 peças, fixadas pelos ímãs, que ficam ao redor do CP servindo de guia para o *coater* no momento da aplicação do revestimento para garantir a espessura desejada



Fonte: Próprio Autor (2025).

As próximas imagens referentes a Figura 25, (a) representa o dispositivo coating preparado para ser utilizado, (b) representa o *coater* e (c) indica o degrau com altura conhecida, que poderia garantir uma espessura de aproximadamente 11 micra.

Figura 25 - (a) dispositivo *coating* com CP posicionado, fixo por magnetização dos ímãs, e seringa com revestimento pronto para a aplicação; (b) *coater* de bronze usinado com altura maior nas extremidades; e (c) esquema para exemplificar o degrau usinado, criado no *coater* para garantir uma espessura de aproximadamente 11 μm



Fonte: Próprio Autor (2025).

Após a aplicação do revestimento híbrido sobre o revestimento metálico, a fim de ocorrer a evaporação dos solventes, como a água, levou-se a amostra para a

estufa. Com a eliminação dos solventes, as partes orgânica-inorgânica do revestimento híbrido terão maior interação entre elas, aumentando assim o grau de polimerização pela quebra das ligações carbono-carbono dos grupos metacrilatos. Deste modo, a amostra deve permanecer por 24 horas na temperatura de 55°C e, em seguida, por mais 1 hora em 100°C.

4.2.6 Tratamento térmico

O tratamento térmico (TT) das amostras revestidas de ZnNi ou Zn por eletrodeposição foi realizado no laboratório 106C do ICEx da UFF, configurou-se a mufla para atingir a temperatura de aproximadamente 900°C, com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, encharque de 5 minutos e resfriamento até a temperatura ambiente.

4.2.7 Técnicas de análise

Para a caracterização das amostras, foram utilizadas algumas técnicas como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Difração de Raios X (DRX). Além dessas análises, utilizou-se também as análises Termogravimétrica (TG) para avaliar os revestimentos ZnNi, Zn e híbrido orgânico-inorgânico com e sem aditivo h-NB, a Voltametria Cíclica (VC) para verificar o perfil voltamétrico do aço ao boro imerso em banhos de zinco-níquel e zinco, a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para analisar o híbrido orgânico-inorgânico e o Potencial de Circuito Aberto (OCP) no acompanhamento da dissolução dos revestimentos em solução ácida.

4.2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

As análises de MEV e EDS foram realizadas no Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), esse equipamento possui filamento de FEG, o detector de elétrons retroespalhados (BSED), e a tensão de 15 kV, representado na Figura 26. Com a utilização da MEV obteve-se as micrografias do revestimento e a EDS pode-se identificar e quantificar, em porcentagem (m/m) os elementos presentes nas camadas dos revestimentos metálicos.

Figura 26 - Visão geral do equipamento de análise de MEV e EDS



Fonte: Próprio Autor (2025).

4.2.7.2 Difração de Raios X

As análises de DRX foram realizadas no Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA. O difratômetro com radiação de $\text{Cu K}\alpha$, faixa angular de 5 a 120° e velocidade de varredura de 2°min^{-1} .

De forma qualitativa, os resultados foram avaliados através das cartas cristalográficas que estão inseridas no software *Search Match*.

4.2.7.3 Termogravimetria

As análises de Termogravimetria (TG) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização Macroscópica de Fluidos e Sistemas Multifásicos na EEIMVR (UFF). Para as amostras em estudo, o equipamento foi programado para atingir uma temperatura final de 900°C , na qual se realiza o processo de estampagem a quente, a fim de verificar o comportamento das amostras nessas condições extremas. A Figura 27 apresenta o equipamento de TG em que foram feitas as análises dos revestimentos metálicos e híbrido.

Figura 27 - Visão geral do equipamento de análise termogravimétrica



Fonte: Próprio Autor (2025).

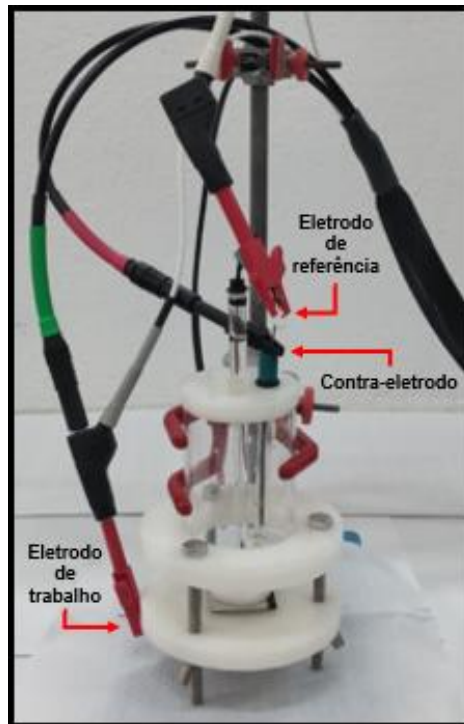
4.2.7.4 Voltametria Cíclica

As análises de voltametria cíclica foram realizadas no Laboratório 106C do ICEX da UFF, na caracterização das soluções de eletrodeposição de ZnNi e Zn. Para estas análises experimentais, utilizou-se o aço ao boro como eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl_{sat}, e o contra-eletrodo de platina (Pt), inseridos na célula tipo TAIT, apresentada no próximo item, conectada ao potenciostato. As medidas dessas análises foram realizadas através do equipamento potenciostato. Os voltamogramas foram obtidos na faixa de potencial de $-0,65\text{V} \rightarrow -1,40\text{V} \rightarrow -0,10\text{V} \rightarrow -0,65\text{V}$, na velocidade de varredura de 10mV s^{-1} .

4.2.7.5 Potencial em Circuito Aberto

Para as análises de potencial em circuito aberto (OCP), utilizou-se uma solução de ácido clorídrico (HCl) 4% (m/m). A célula utilizada nos ensaios foi do tipo TAIT, conectada a três eletrodos (referência, contra-eletrodo e trabalho), ligada ao potenciostato, conforme mostrado na Figura 28. Os ajustes de OCP foram de 0,1s durante 7200s.

Figura 28 - Célula eletroquímica do tipo Tait com 3 eletrodos: eletrodo de referência ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$); contra-eletrodo (platina); eletrodo de trabalho (amostra), ligados ao potenciostato



Fonte: Próprio Autor (2025).

4.2.7.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no laboratório da UFF/Niterói. Para essa análise uma amostra sólida (cristal) de revestimento híbrido com aditivo h-NB foi reduzida, com auxílio do cadinho e do almofariz, até alcançar a textura na forma de pó.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

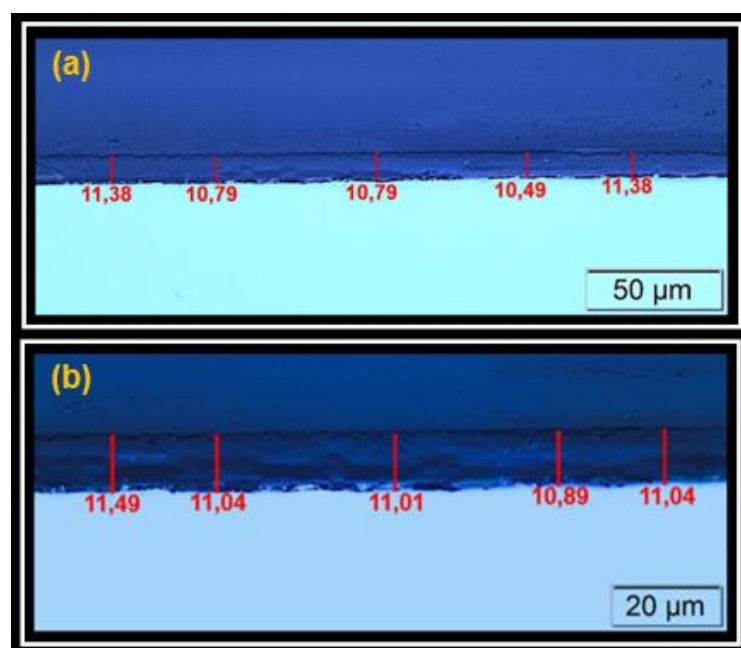
A seguir serão apresentados os resultados das amostras de aço ao boro revestidas com ZnNi ou Zn por eletrodeposição galvanostática, antes e após tratamento térmico (TT). Além desse procedimento eletroquímico, em algumas amostras foram aplicados um tipo de revestimento híbrido orgânico-inorgânico sobre a camada de eletrodeposição, com a finalidade de garantir uma maior estabilidade ao revestimento metálico durante o tratamento térmico (Zoppi; Nunes, 1997).

Neste revestimento híbrido orgânico-inorgânico também foi utilizado um material como aditivo a fim de analisar o seu comportamento em altas temperaturas. O aditivo utilizado são nanofolhas de nitreto de boro hexagonal (h-NB), nanomateriais bidimensionais, obtidas pelo método de esfoliação líquida (Castro; Souza; Ferreira, 2025). Assim, o revestimento híbrido poderia apresentar algumas propriedades como estabilidade térmica, impermeabilidade e isolamento elétrico (Shi *et al.*, 2021).

5.1 Caracterização do revestimento híbrido orgânico-inorgânico

A Figura 29 ilustra o revestimento híbrido aplicado pelo método *coating*, cuja espessura, determinada por microscopia óptica, é de aproximadamente 11 μm .

Figura 29 - Imagens realizadas no microscópio óptico do revestimento híbrido orgânico-inorgânico sobre o substrato de aço ao boro com medidas de espessura, aplicação pelo método *coating*: (a) ampliação em 50x e (b) ampliação em 100x

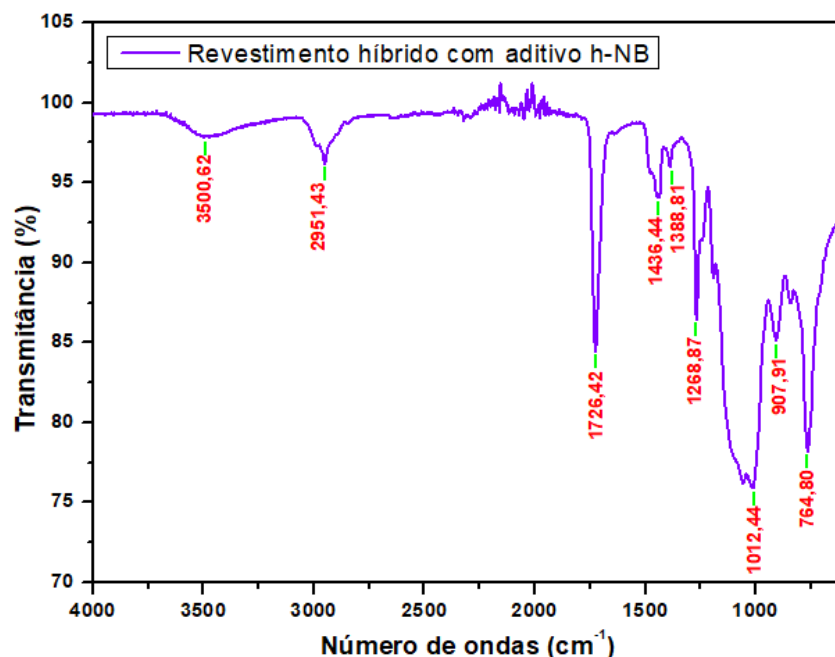


Fonte: Próprio Autor (2025).

5.1.1 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia FTIR foi aplicada no híbrido com aditivo h-NB, evidenciando a presença de óxido de silício (SiO_2) e grupos funcionais orgânicos. Os principais picos observados foram vibrações em 1012cm^{-1} e 907cm^{-1} , atribuídos a ligação Si-O-Si, confirmando a presença do SiO_2 e vibrações em 764cm^{-1} indicando um composto de silício Si-CH₃ (Silverstein; Webster; Kiemle, 2006). Um pico em 3500cm^{-1} indica a possível presença de grupos hidroxila (-OH). Além disso, bandas em 2951cm^{-1} e 1436cm^{-1} sugerem a presença de ligações C-H (Pavia *et al.*, 2010). Enquanto o pico em 1726cm^{-1} é compatível com vibrações de C=O, sugerindo aos grupos carbonila do PMMA (Suzana *et al.*, 2016). Portanto, os resultados indicam uma composição mista de materiais orgânicos e inorgânicos, conforme indica os picos do gráfico na Figura 30.

Figura 30 - Análise de FTIR do revestimento híbrido orgânico-inorgânico com aditivo h-NB



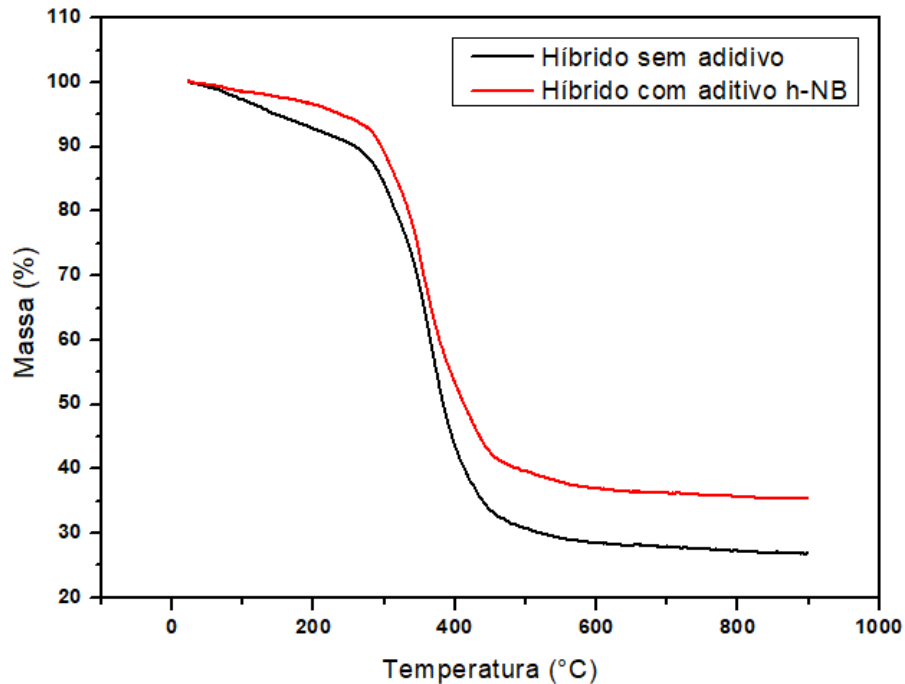
Fonte: Próprio Autor (2025).

5.1.2 Análise termogravimétrica

A análise de termogravimetria foi realizada para comparar a estabilidade do revestimento híbrido com e sem aditivo na temperatura que as amostras seriam tratadas, 900°C . Pois, esse híbrido orgânico-inorgânico seria aplicado sobre os

revestimentos metálicos de ZnNi ou Zn. A Figura 31 mostra que o revestimento com aditivo híbrido de h-NB se manteve mais estável, pois apresentou menos perda de massa.

Figura 31 - Análise termogravimétrica do híbrido orgânico-inorgânico com e sem aditivo de nitreto de boro hexagonal (h-NB)



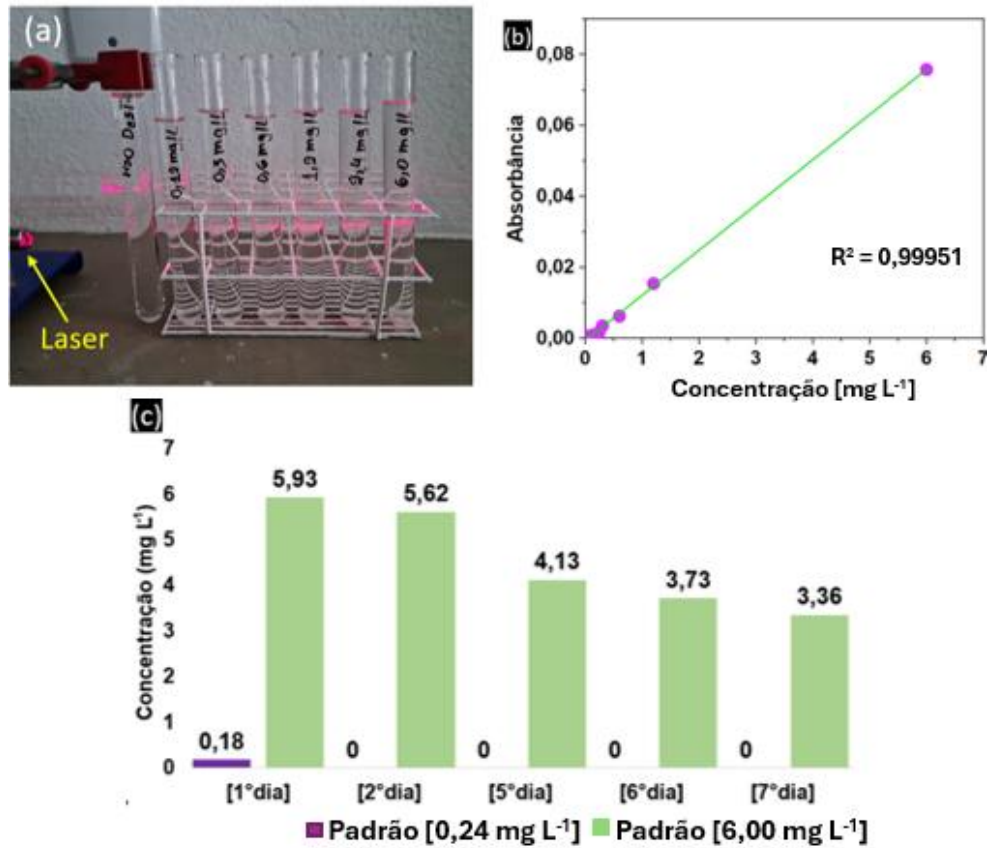
Fonte: Próprio Autor (2025).

5.2 Avaliação da estabilidade do aditivo nitreto de boro hexagonal em meio aquoso

Para avaliar a estabilidade da dispersão, utilizou-se o Efeito Tyndall (ET), um fenômeno óptico observado macroscopicamente pela dispersão da luz em partículas suspensas. A Figura 32(a) ilustra esse efeito, evidenciando que as partículas atuam como fontes luminosas secundárias, tornando o caminho óptico visível (Queiroz, 2021). Com o aumento da concentração de h-NB nos coloides, a trajetória da luz se intensifica.

Para a construção da curva de calibração, Figura 32(b), foram preparados padrões em concentrações (0,06; 0,12; 0,24; 0,30; 0,60; 1,20; 6,00 mg L⁻¹), permitindo estabelecer a relação entre a resposta do equipamento e a concentração do analito. O valor de (R²) obtido indica uma excelente linearidade (Munaro *et al.*, 2017). Já a Figura 32(c) demonstra a variação das concentrações (0,24; 6,00 mg L⁻¹) ao longo dos dias analisados.

Figura 32 - (a) O sistema adaptado para verificação do ET nos padrões preparados; (b) Curva de calibração das dispersões de h-NB versus a intensidade da absorbância em 400 nm e (c) Concentrações de h-NB em diferentes dias



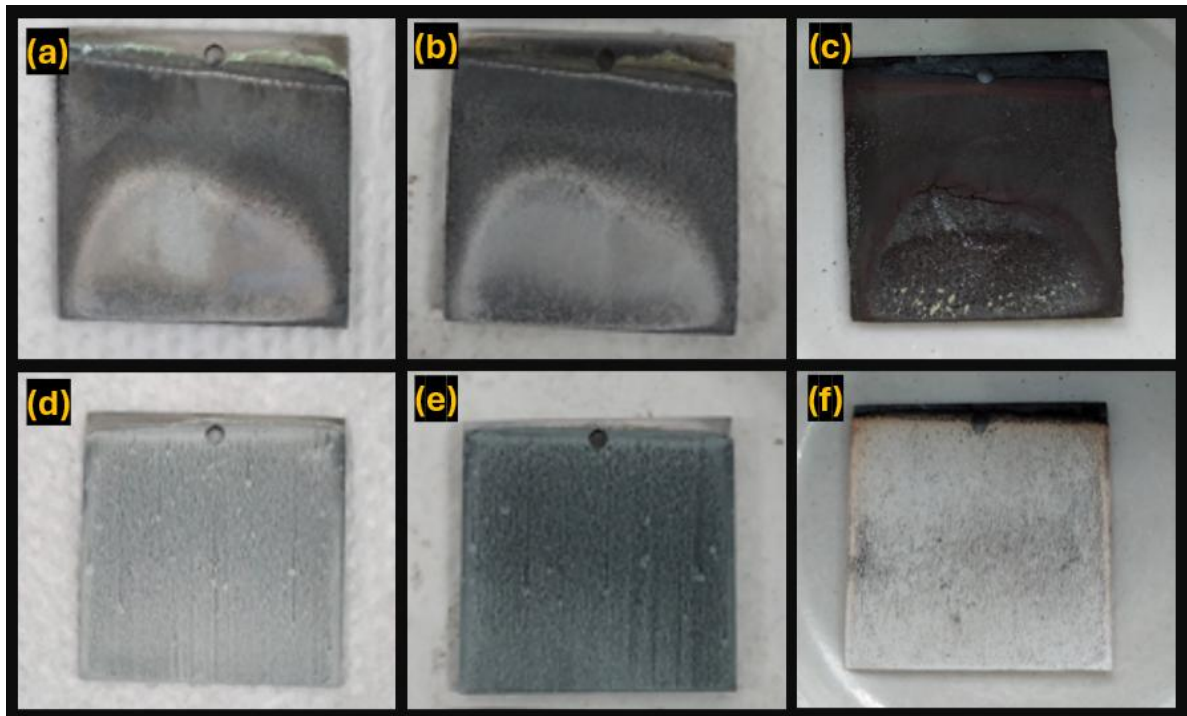
Fonte: Castro; Souza; Ferreira (2025).

Com base na curva de calibração Figura 32(b), foi possível monitorar a estabilidade da solução ao longo de sete dias. Conforme ilustrado na Figura 32(c), o padrão de menor concentração ($0,24 \text{ mg L}^{-1}$) apresentou absorbância zero a partir do segundo dia, sugerindo que, em baixas concentrações, a resposta do espectrofotômetro ficou abaixo do limite de detecção. Já o padrão de maior concentração ($6,00 \text{ mg L}^{-1}$) mostrou uma redução gradual da concentração ao longo dos dias, possivelmente devido à quebra da tensão superficial da água pelas nanofolhas de h-NB, resultando no retorno ao seu estado fundamental.

Prosseguindo com as apresentações dos resultados, a Figura 33 apresenta as imagens das amostras com os revestimentos metálicos de ZnNi e Zn por eletrodeposição, em seguida a aplicação do híbrido orgânico-inorgânico sobre os revestimentos metálicos e, na sequência, o tratamento térmico. Percebe-se

visualmente a diferença entre os revestimentos metálicos e, além disso, a mudança após a aplicação do revestimento e, em seguida, o TT.

Figura 33 - Representação das amostras com revestimento metálico, revestimento híbrido sobre o metálico e logo após o tratamento térmico (TT): (a) amostra de ZnNi; (b) amostra de ZnNi com híbrido; (c) amostra de ZnNi com híbrido e TT (d) amostra de Zn; (e) amostra de Zn com híbrido; e (f) amostra de Zn com híbrido e TT



Fonte: Próprio Autor (2025).

5.3 Caracterização do aço ao boro

Antes de iniciar os resultados, é importante conhecer um pouco sobre o substrato empregado na preparação das amostras. Esse aço foi disponibilizado pelo Alberto Nei C. Costa, contraparte do projeto do Mestrado Acadêmico Industrial (MAI), através do Centro de Pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Nesse contexto, a composição química do aço utilizado é apresentada na Tabela 2. Esses valores estão de acordo com a especificação do aço ao boro cedido pela CSN (Ximenes, 2018).

Tabela 2 - Composição química do aço ao boro (22MnB5) disponibilizado pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em porcentagem (m/m)

Elemento	Composição % (m/m)
Carbono (C)	0,222
Silício (Si)	0,2130
Molibdênio (Mo)	0,001
Manganês (Mn)	1,187
Cobre (Cu)	0,0050
Estanho (Sn)	0,002
Cálcio (Ca)	0,002
Fósforo (P)	0,015
Níquel (Ni)	0,007
Alumínio (Al)	0,052
Titânio (Ti)	0,045
Cromo (Cr)	0,151
Boro (B)	0,0040
Enxofre (S)	0,003
Nitrogênio (N)	0,00450

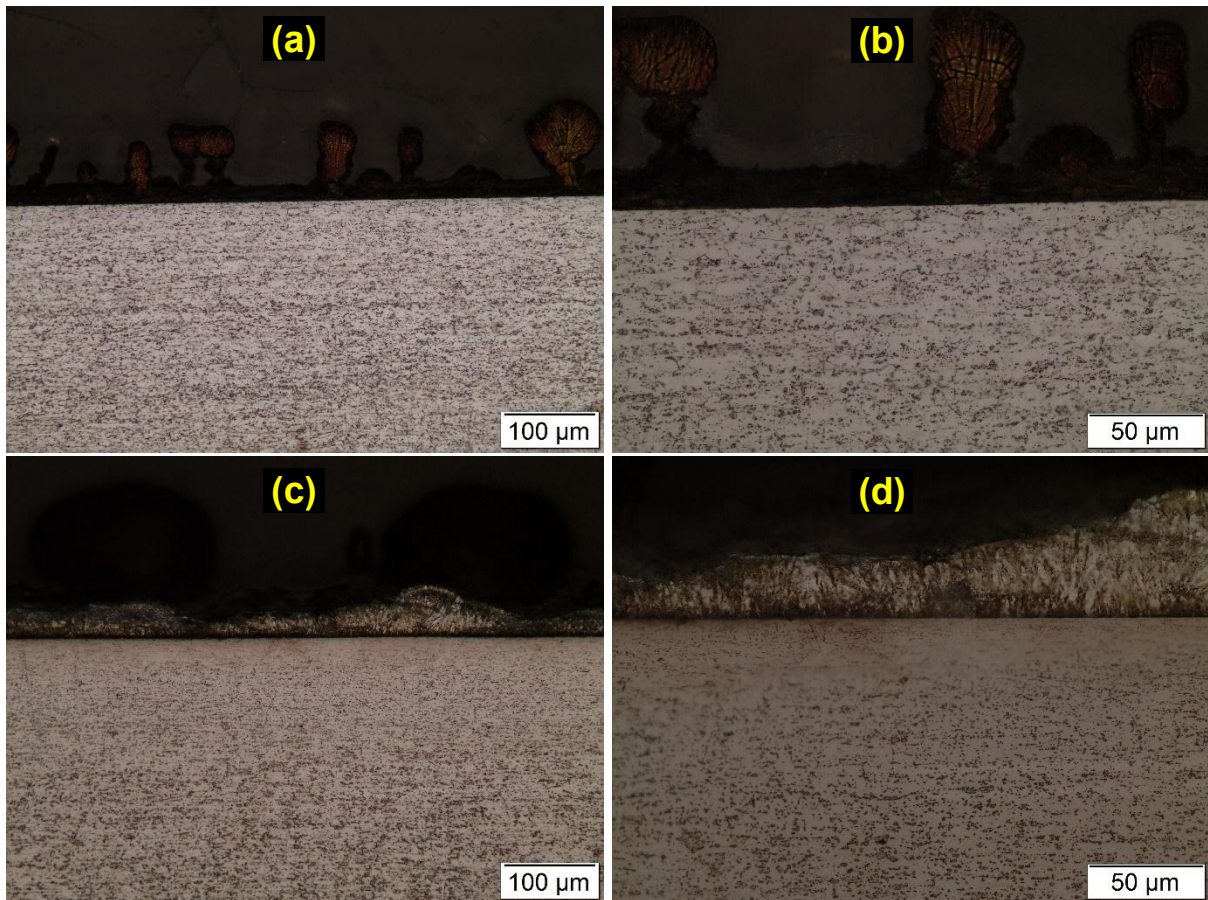
Fonte: Centro de pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional (2024).

5.3.1 Identificação da microestrutura do aço ao boro utilizado na preparação das amostras

A identificação da microestrutura de uma liga metálica tem um papel muito importante na caracterização. Logo, a tarefa foi identificar a microestrutura do aço ao boro, realizada por meio de um ataque com ácido, Nital 2%, no tempo de imersão de 10s na amostra previamente polida. A Figura 34 representa a imagem, em microscopia óptica, do aço ao boro revestido por ZnNi e Zn por eletrodeposição e a sua microestrutura revelada.

É possível observar que o aço ao boro disponibilizado apresenta um estado encruado, provavelmente devido ao processo de laminação a frio realizado anteriormente. Esse estado pode ser explicado pelo alongamento dos grãos no sentido de laminação, causando uma textura microestrutural direcional. Nesse contexto, verifica-se uma matriz ferrítica com grãos alongados e carbonetos precipitados como segunda fase (Neves, 2025). As morfologias apresentadas por cada revestimento serão discutidas em particular, de acordo com cada situação apresentada nos subtópicos a seguir.

Figura 34 - Microestrutura do aço ao boro com revestimentos aplicados por eletrodeposição e ataque por Nital 2%: (a) ZnNi 20x; (b) ZnNi 50x; (c) Zn 20x; e (d) Zn 50x

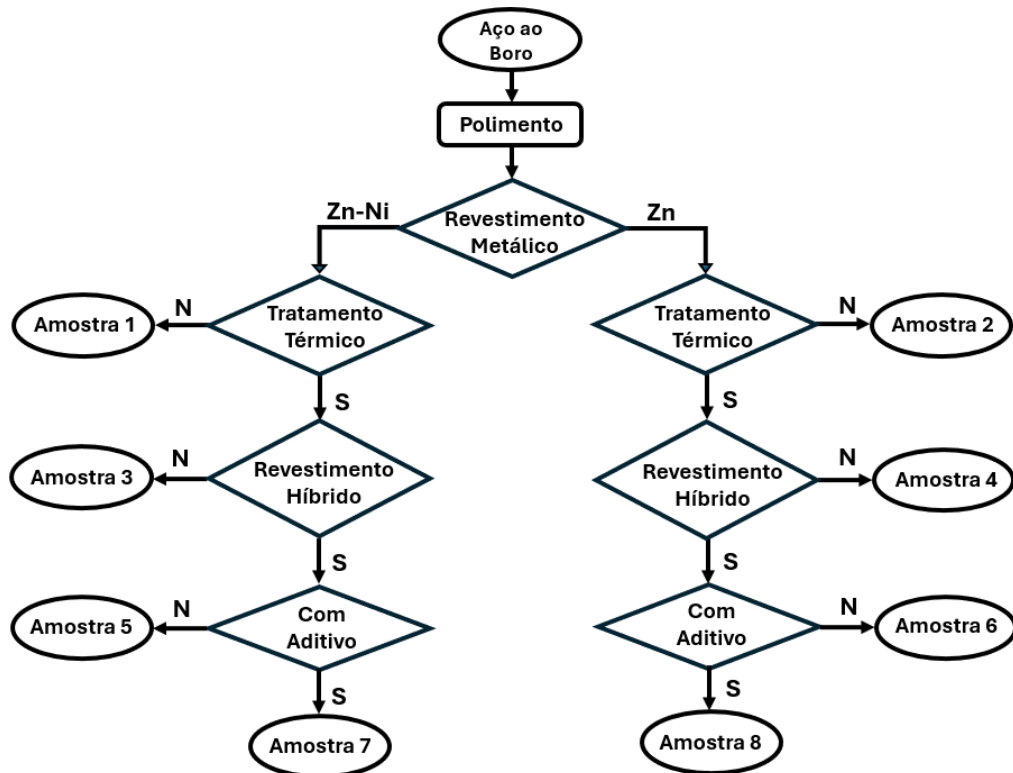


Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4 Análises das amostras

O fluxograma ilustra de forma simplificada como foram preparadas as amostras, conforme a Figura 35.

Figura 35 - Fluxograma referente à preparação das amostras



Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.1 Amostra 1 - Revestimento de ZnNi

A primeira amostra analisada consiste em um revestimento de zinco e níquel sobre aço ao boro, conforme ilustrado na Figura 36(a).

5.4.1.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura e espectroscopia por dispersão de energia

Nas imagens de MEV, em maior ampliação e conforme análise de topo, é possível observar na Figura 36(b) e (c) que o revestimento apresenta uma morfologia característica de acordo com o processo utilizado. Esse método aponta para a ocorrência da formação de dendritos.

A morfologia do metal na eletrodeposição depende fortemente de sua natureza, são geralmente classificadas na dependência da densidade de corrente de troca utilizada no processo e no sobrepotencial para a evolução do hidrogênio. Quando ocorre densidades de corrente de troca extremamente altas em sobrepotenciais mais baixos, os grãos individuais se formam, no entanto, em sobrepotenciais mais elevados, ocorre a formação de dendritos (Popov *et al.*, 2016).

Assim, a densidade de corrente de troca e sobrepotenciais elevados podem ser os causadores na formação de depósitos dendríticos nas amostras apresentadas, já que não se utilizou aditivos para controlar esse fenômeno (Schlesinger; Paunovic, 2010). A Figura 36(c), indica os pontos PT1 e PT2 de EDS, sendo possível verificar, como esperado, os elementos químicos zinco e níquel.

Das imagens de seção transversal, Figura 36(d) a (f), em (d) é possível identificar claramente a região limite entre o substrato de aço e o revestimento metálico. Em (e), medidas das espessuras em vários pontos, indicando algumas regiões mais altas do que outras caracterizando a formação de dendritos. Por fim, em (f) análises por EDS, a porcentagem (m/m) das espécies químicas presentes no revestimento metálico.

Analisando os resultados de EDS e de acordo com a literatura, ocorre um fenômeno denominado comportamento anômalo e, assim, ele pode ocorrer em sistemas eletroquímicos contendo sais de níquel e zinco.

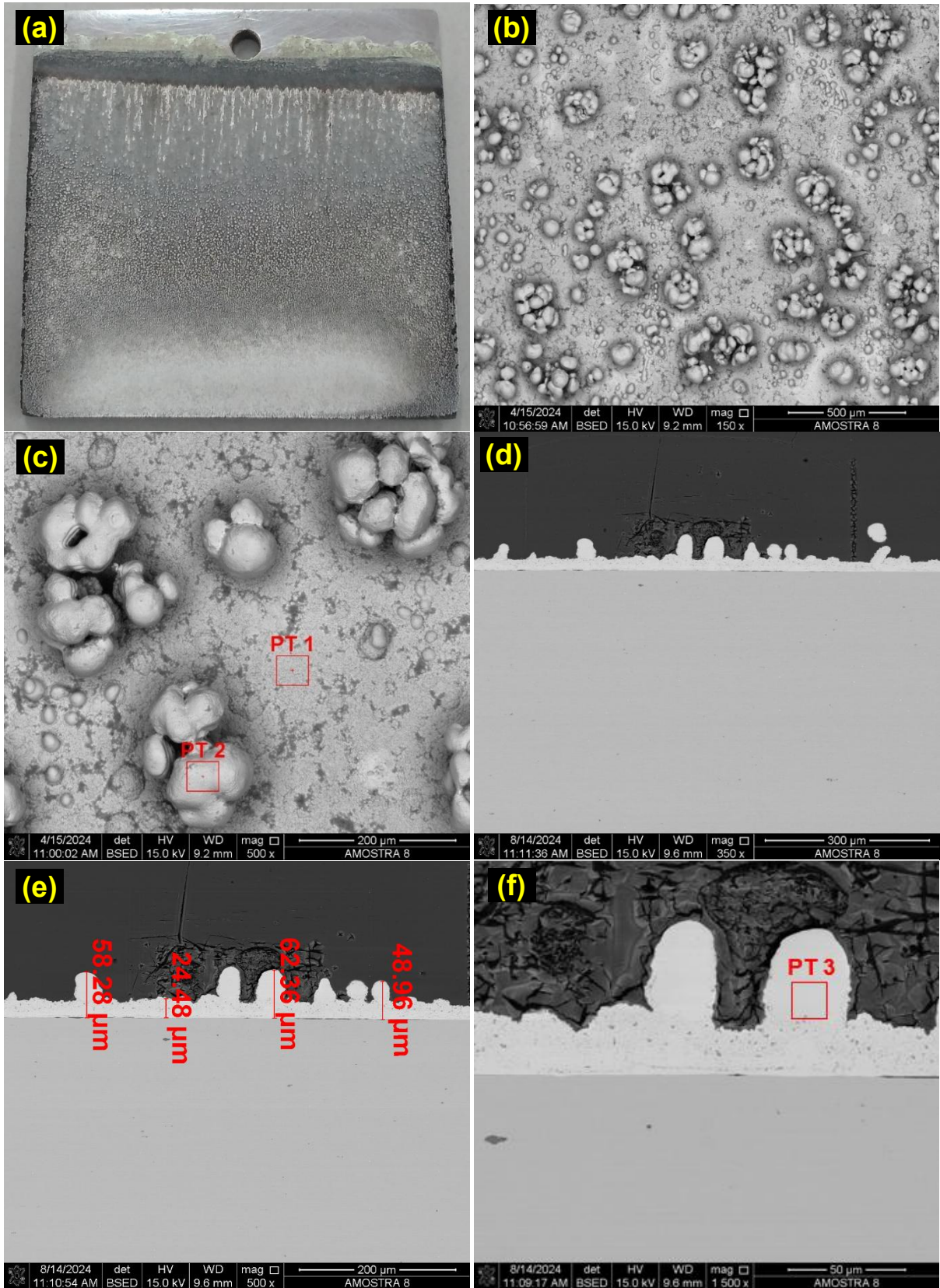
Entretanto, segundo a eletroquímica clássica e comparando os metais níquel e zinco, o níquel é um metal mais nobre e possui potencial de redução maior que o zinco e, teoricamente, deveria reduzir preferencialmente.

Contudo, o que foi observado com base nos dados apresentados na Tabela 3, os resultados obtidos por EDS indicaram que os íons Zn^{2+} de alguma maneira foram favorecidos e reduziram para Zn^0 em maior quantidade por toda superfície do substrato de aço durante o processo de eletrodeposição, levando os íons Ni^{2+} reduzirem para Ni^0 em baixíssima quantidade neste sistema.

Fundamentalmente, as ligas de zinco com metais do grupo do ferro (níquel, ferro, cobalto) são obtidas por meio da chamada codeposição anômala (Brenner, 1963 *apud* Schlesinger; Paunovic, 2010). Investigações recentes sobre o mecanismo da reação indicam que esse fenômeno está relacionado ao aumento local do pH na superfície do cátodo, devido à evolução do hidrogênio. Isso resulta na formação de espécies adsorvidas de hidróxido de zinco, que desaceleram a descarga dos metais do grupo do ferro (Elkhatibi *et al.*, 1999; Degrez *et al.*, 1989; Fukushima *et al.*, 1988; Fajardo *et al.*, 1987; Higashi *et al.*, 1981 *apud* Schlesinger; Paunovic, 2010).

Figura 36 - (a) Amostra de ZnNi; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise da seção transversal MEV 350x; (e) Análise da seção transversal MEV 500x indicando algumas medidas de espessura do

revestimento metálico, da esquerda para a direita: (58,28; 24,48; 62,36; 48,96) μm ; e (f) Análise da seção transversal MEV 1500x e EDS PT3



Fonte: Próprio Autor (2025).

Conforme comentado sobre a Tabela 3, segue os resultados dos pontos por EDS em análise de topo na Figura 36(c) e em seção transversal na Figura 36(f). Nota-se que os resultados desses pontos, PT1, PT2 e PT3, em porcentagem (m/m) de zinco e níquel apresentaram valores bastante próximos entre eles. Nesse aspecto, o comportamento anômalo poderia ser identificado e, assim, esse fenômeno pode ser corroborado de acordo com os resultados apresentados.

Tabela 3 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) apresentados na Figura 36(c) PT1 e PT2; e Figura 36(f) PT3

Pontos	Zn% (m/m)	Ni% (m/m)
PT1	95,8	4,2
PT2	94,4	5,6
PT3	94,9	5,1

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.2 Amostra 2 - Revestimento de Zn

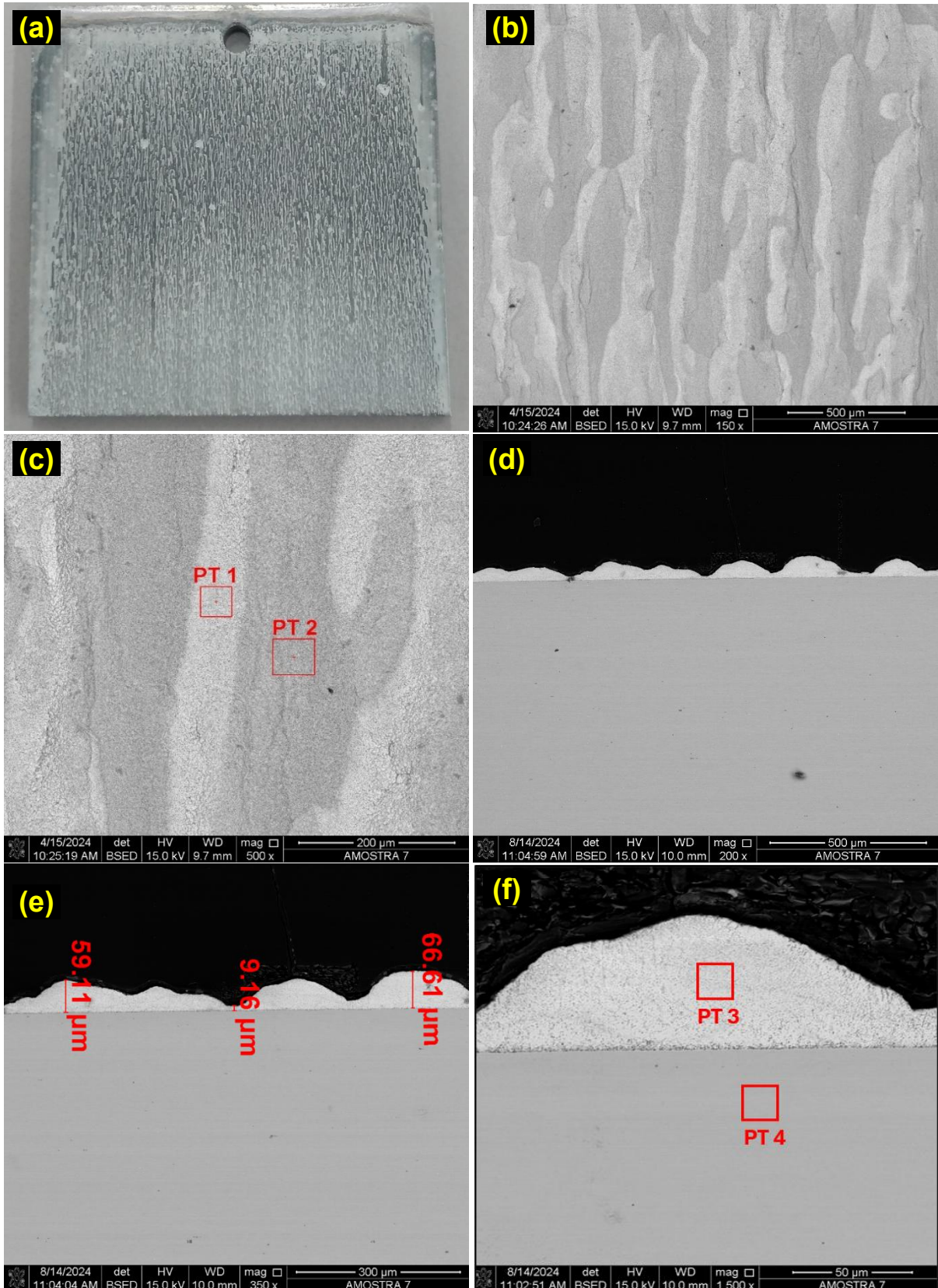
A segunda amostra representa o revestimento metálico por eletrodeposição de zinco sobre o substrato de aço ao boro, conforme imagem da Figura 37(a).

5.4.2.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura e espectroscopia por dispersão de energia

As imagens de MEV, Figura 37(b) e (c) de topo, apresentam uma morfologia totalmente diferente do revestimento da Amostra 1, com os pontos PT1 e PT2 por análise de EDS. No entanto, observa-se o mesmo fenômeno da amostra anterior, a formação de depósitos dendríticos.

Na Figura 37(d), que apresenta a análise da seção transversal, é possível identificar áreas de maior e menor deposição de zinco, indicando a formação de dendritos, representados pelas regiões com pontos mais altos no revestimento. Na Figura 37(e), em maior ampliação, mediu-se a espessura dos pontos de menor e maior deposição de zinco. Em (f), observam-se os pontos de EDS, PT3 e PT4, que representam o revestimento metálico e o substrato, respectivamente. De fato, é possível afirmar que a morfologia dos eletrodepósitos metálicos é influenciada pelo tipo de controle exercido no processo de eletrodeposição (Popov *et al.*, 2016).

Figura 37 - (a) Amostra de Zn antes do TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise da seção transversal MEV 200x; (e) Análise da seção transversal MEV 350x indicando algumas medidas de espessura do revestimento metálico, da esquerda para a direita: (59,11; 9,16; 66,61) μm ; e (f) Análise da seção transversal MEV 1500x e EDS PT3 e PT4



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 4 apresenta os resultados de EDS em análises de topo conforme os pontos indicados na Figura 37(c) e, em seção transversal, os pontos na Figura 37(f). Logo, nos pontos PT1 a PT3 as porcentagens (m/m) apresentaram resultados praticamente iguais para o elemento zinco, indicando a região do revestimento metálico e no PT4 a região do substrato, indicado pelo elemento ferro.

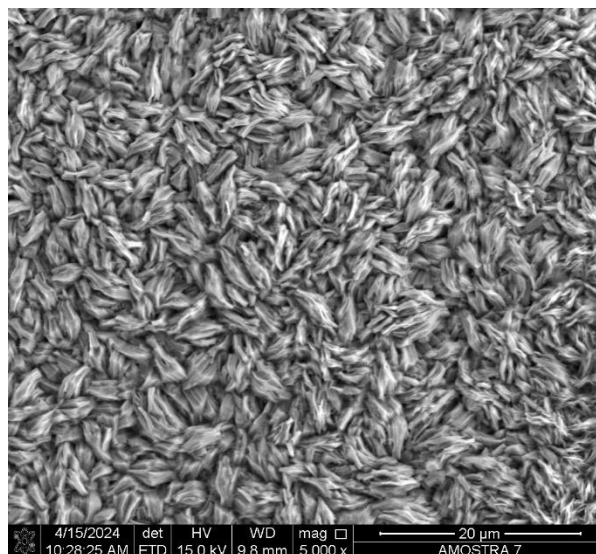
Tabela 4 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) apresentados na Figura 37(c) PT1 e PT2; e Figura 37(f) PT3 e PT4

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)
PT1	100,0	-
PT2	100,0	-
PT3	100,0	-
PT4	-	100,0

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Figura 38 mostra, em análise de topo com elevada ampliação, como se apresentou a deposição de zinco sobre o substrato, verifica-se uma morfologia totalmente diferente do revestimento da Amostra 1.

Figura 38 - Análise de topo - MEV 5000x da amostra com revestimento de Zn

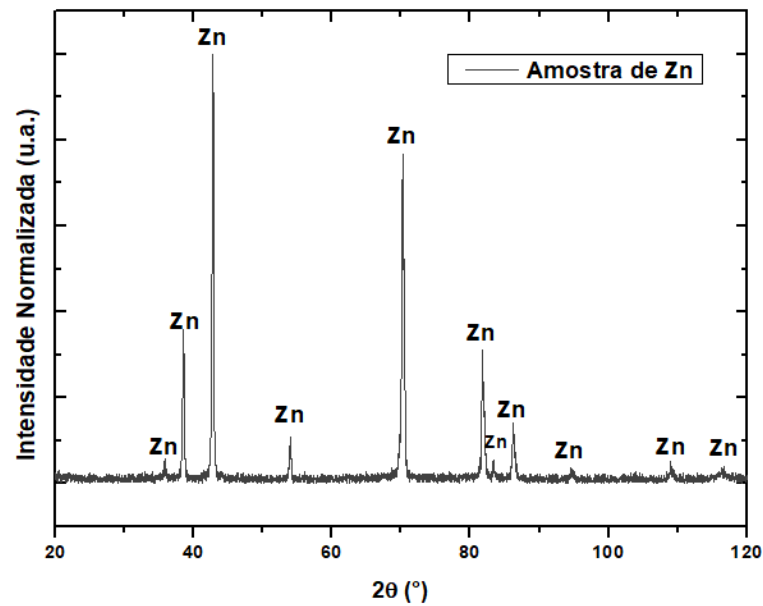


Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.2.2 Análise de difração de raios X

Outra técnica utilizada para analisar a superfície da camada de zinco depositada no aço ao boro, foi a difração de raios X (DRX). A Figura 39 apresenta o resultado de DRX e, como esperado, os picos gerados por essa técnica são característicos ao zinco metálico.

Figura 39 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimento de zinco

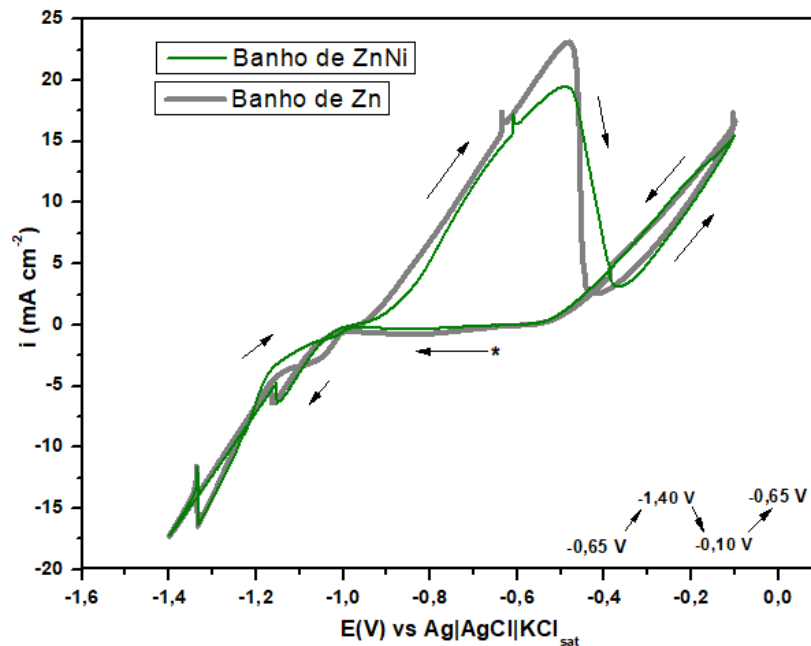


Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.2.3 Análise de voltametria cíclica

A análise foi realizada com objetivo de verificar o comportamento das soluções de eletrodeposição. Nesse aspecto, pode-se verificar que os banhos com sais de ZnNi e Zn tiveram um comportamento bastante similar sobre o substrato, conforme mostra a Figura 40.

Figura 40 - Análise de perfil voltamétrico do aço boro imerso no banho de sais de zinco-níquel e zinco obtidos na velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}



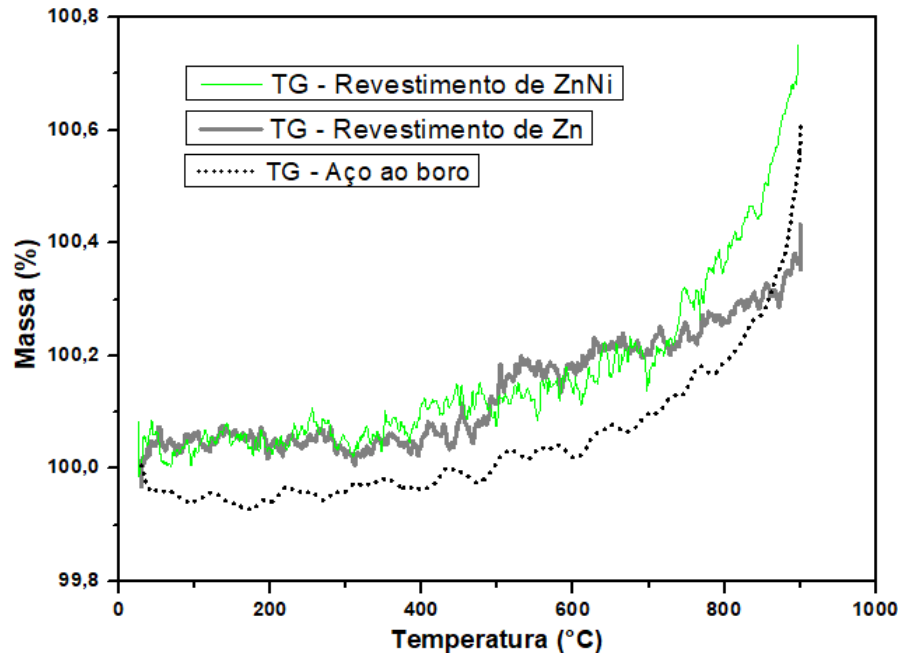
Fonte: Próprio Autor (2025).

Verifica-se que a deposição metálica ocorreu em potenciais menores que $-1,0\text{V}$ na região de densidade de corrente negativa, catódica. Já o pico de oxidação da liga depositada foi em torno de $-0,5\text{V}$ na região de densidade de corrente positiva, anódica. Outro ponto observado, foi que o banho de zinco obteve maior pico de oxidação, indicando que o aumento da corrente ocorreu para dissolução zinco depositado. E próximo de $-0,40\text{V}$ houve um outro aumento da corrente anódica, indicando a dissolução do aço ao boro para solução.

5.4.2.4 Análise termogravimétrica

A termogravimetria foi outra técnica utilizada e, nesse caso, seria para avaliar o comportamento frente a altas temperaturas dos revestimentos de ZnNi e Zn depositados no substrato. Pois, um dos objetivos deste trabalho seria avaliar esses revestimentos através do ciclo térmico aplicado similar da estampagem a quente (EQ), em que será apresentado nos subtópicos a seguir. De acordo com as análises termogravimétricas, observou-se que o revestimento de zinco obteve maior estabilidade devido ao menor ganho de massa, conforme apresentado na Figura 41.

Figura 41 - Análise termogravimétrica das amostras com revestimento de ZnNi, Zn e aço ao boro. Equipamento configurado para atingir a temperatura de 900°C, rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, encharque de 5min, seguido de resfriamento até atingir temperatura ambiente, utilizada neste trabalho



Fonte: Próprio Autor (2025).

Observa-se que o revestimento de ZnNi obteve um comportamento similar ao aço ao boro a partir de 800°C, no que se refere a variação percentual de ganho de massa, indicando o aumento da formação de óxidos, como o de ferro.

5.4.3 Amostra 3 - Revestimento de ZnNi com tratamento térmico

As próximas amostras que serão apresentadas passaram por um tratamento térmico (TT), e esse ciclo térmico configura-se nos seguintes parâmetros: rampa de aquecimento de 10°C por minuto, até atingir a temperatura de 900°C; encharque de cinco minutos e; seguido por resfriamento até atingir a temperatura ambiente. O TT causa interdifusão química do zinco com o substrato de aço (Autengruber; Luckeneder; Hassel, 2012).

Nesse aspecto, o enriquecimento de ferro por difusão ocorre em direção da superfície do revestimento (Kondratiuk *et al.*, 2011). Essa mobilidade durante o TT forma fases ricas em zinco, como: δ (delta), Γ_1 (gama 1) e Γ_2 (gama 2) ou a fase rica em ferro: Fe- α (alfa). A fase rica em zinco pode ser prejudicial na estampagem a quente (EQ), pois, pode causar a fragilização por metal líquido (LME), durante esse processo (Ximenes, 2018).

A amostra deste subtópico refere-se ao revestimento de zinco e níquel após tratamento térmico (TT), conforme indicado na imagem da Figura 42(a).

5.4.3.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

Na Figura 42(b) e (c) representam análises de topo em menor e maior ampliação, indicando em (c) os pontos PT1 e PT2 de EDS. Percebe-se nas imagens citadas o derretimento parcial da formação dendrítica, caracterizando uma superfície mais regular por toda a área analisada, conforme indica as imagens de seção transversal.

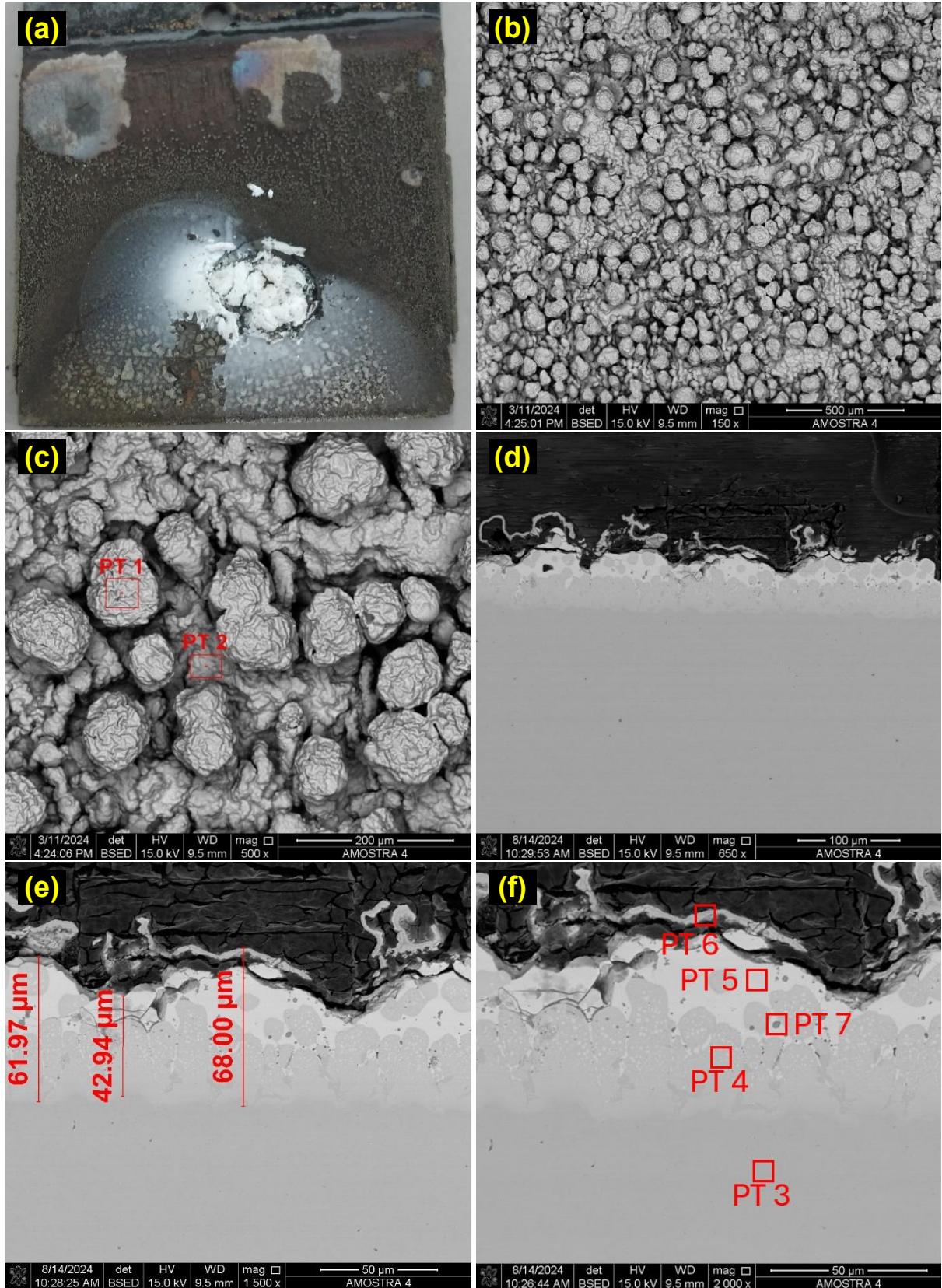
As imagens da Figura 42(d), (e) e (f) são as análises em seção transversal. Na imagem (d), em menor ampliação, verifica-se nitidamente o limite das regiões entre o revestimento e o substrato. Em (e) indica as medidas de espessura do revestimento, onde pode-se perceber um aumento na espessura, apresentando-se mais homogênea após o TT.

O aumento da espessura ocorre por causa da difusão. É comum após um tratamento térmico, em temperaturas elevadas e tempo de permanência, que a camada de revestimento aumente significativamente de espessura devido à interação por difusão e, assim, ocorrem mudanças em sua composição química (Kondratiuk *et al.*, 2011).

Isso significa que o ferro do substrato migrou para o revestimento metálico, devido às altas temperaturas do TT, resultando na formação de fases remanescentes. Durante o TT, o revestimento de zinco reage com o substrato, tornando-se gradualmente enriquecido em ferro com o aumento do tempo e da temperatura de aquecimento. Esse aumento da espessura do revestimento está diretamente relacionado com o tempo de permanência do material e a temperatura de aquecimento (Fan; Cooman, 2012).

A Figura 42(f) apresenta os pontos PT3 a PT7, alguns desse pontos indicam a formação das novas fases geradas pela difusão do ferro para o revestimento.

Figura 42 - (a) Amostra de ZnNi após o TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (61,97; 42,94; 68,00) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT3 ao PT7

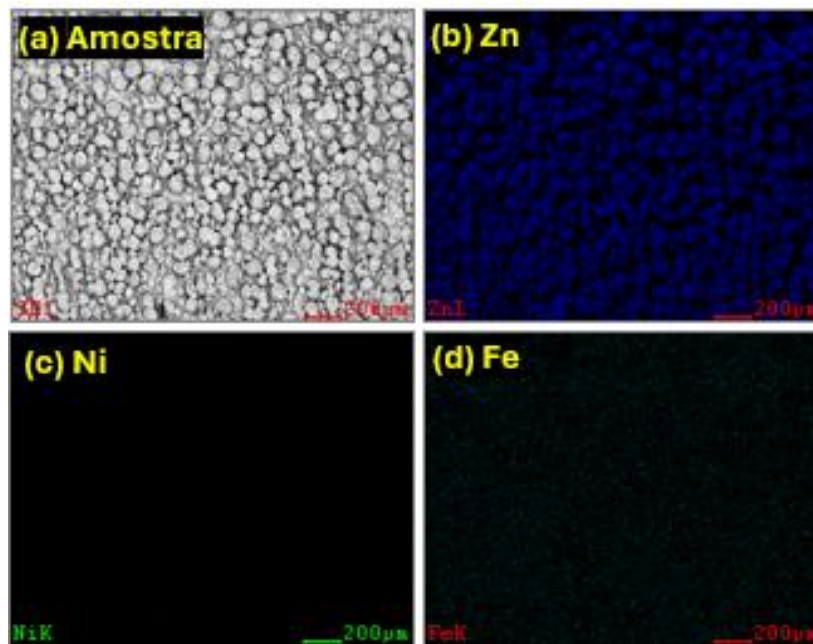


Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento da região de topo da amostra também foi realizado por MEV. A Figura 43(a) representa a imagem da amostra. Em (b), o mapa químico para o zinco,

observa-se que este elemento está distribuído por todo o plano da imagem. Já o níquel, Figura 43(c), não foi detectado, diferentemente do ferro, Figura 43(d), que apresentou traços por todo plano.

Figura 43 - Mapeamento da Amostra 3, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de níquel; e (d) detecção de ferro



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 5 apresenta as análises de EDS, de acordo com esses resultados de topo, no PT1 e PT2, observa-se em baixas concentrações a presença do ferro. Este provavelmente migrou do aço para a superfície do revestimento em baixíssimas quantidades por difusão.

Já na análise de EDS da seção transversal, Figura 35(f), o PT3 apresenta a porcentagem (m/m) de ferro, indicando a região do substrato. Os pontos PT4 e PT5 mostram diferentes concentrações de ferro, zinco e níquel, indicando possíveis fases. O PT7 apresenta uma fase ferro e zinco. O PT6 refere-se à superfície do revestimento de ZnNi, em que apresentou somente o elemento zinco, pois, o níquel foi detectado somente em pontos mais abaixo da superfície.

Tabela 5 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) Figura 42(c) PT1 e PT2; e Figura 42 (f) PT3 a PT7

Pontos	Zn% (m/m)	Ni% (m/m)	Fe% (m/m)
PT1	96,5	-	3,5
PT2	97,1	-	2,9
PT3	-	-	100,0
PT4	39,0	1,7	59,3
PT5	79,2	5,0	15,8
PT6	100,0	-	-
PT7	89,9	-	10,1

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 6 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 6 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT1	96,5	3,5	ξ (zeta) + Zn
PT2	97,1	2,9	ξ (zeta) + Zn
PT7	89,9	10,1	δ (delta)

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.4 Amostra 4 - Revestimento de Zn com tratamento térmico

A amostra representa o revestimento de zinco após TT. A Figura 44(a) corresponde a imagem da amostra e verificou-se que após o tratamento em altas temperaturas, a superfície do revestimento tornou-se totalmente branca e quebradiça nas extremidades a partir do primeiro dia.

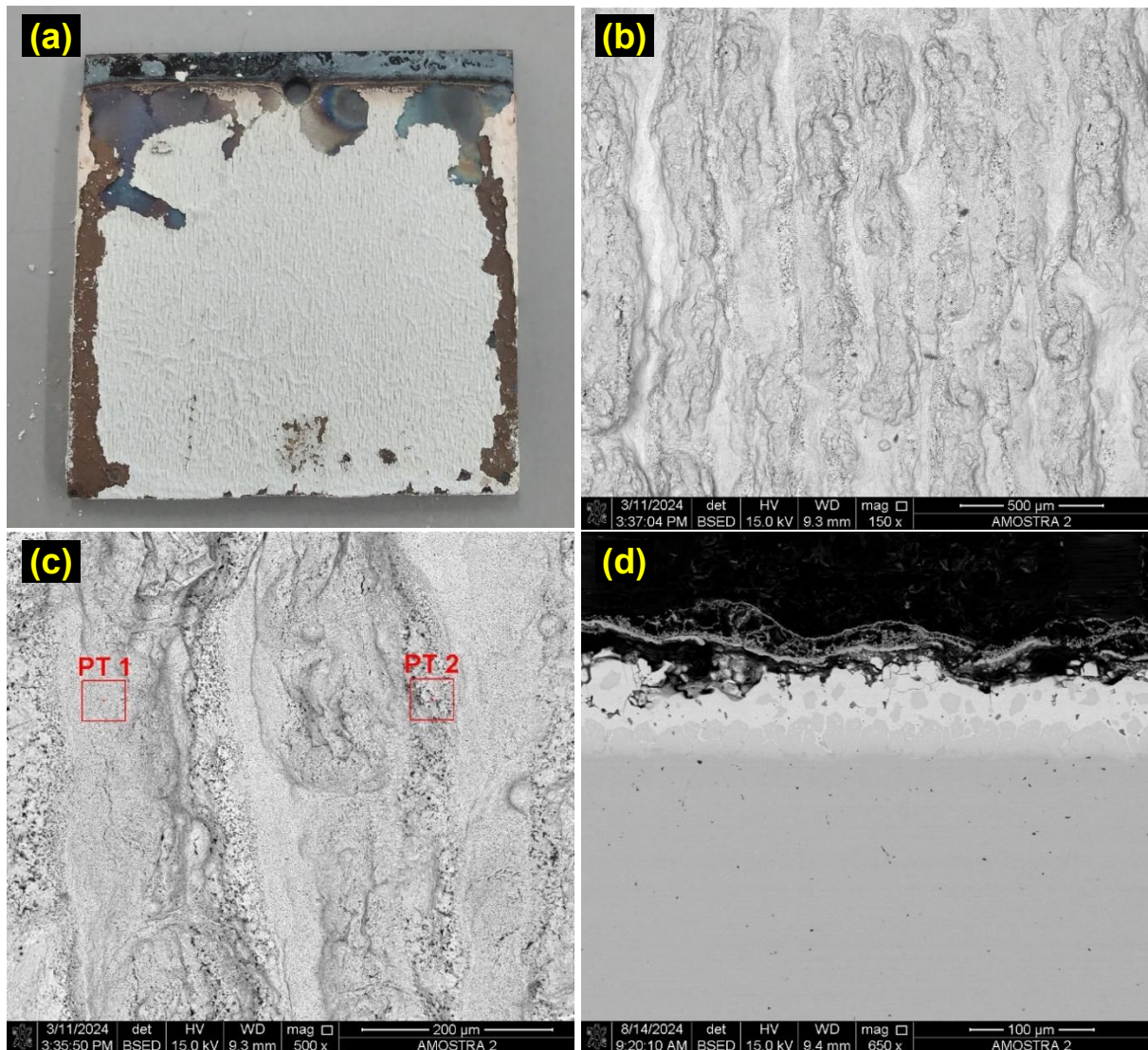
5.4.4.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

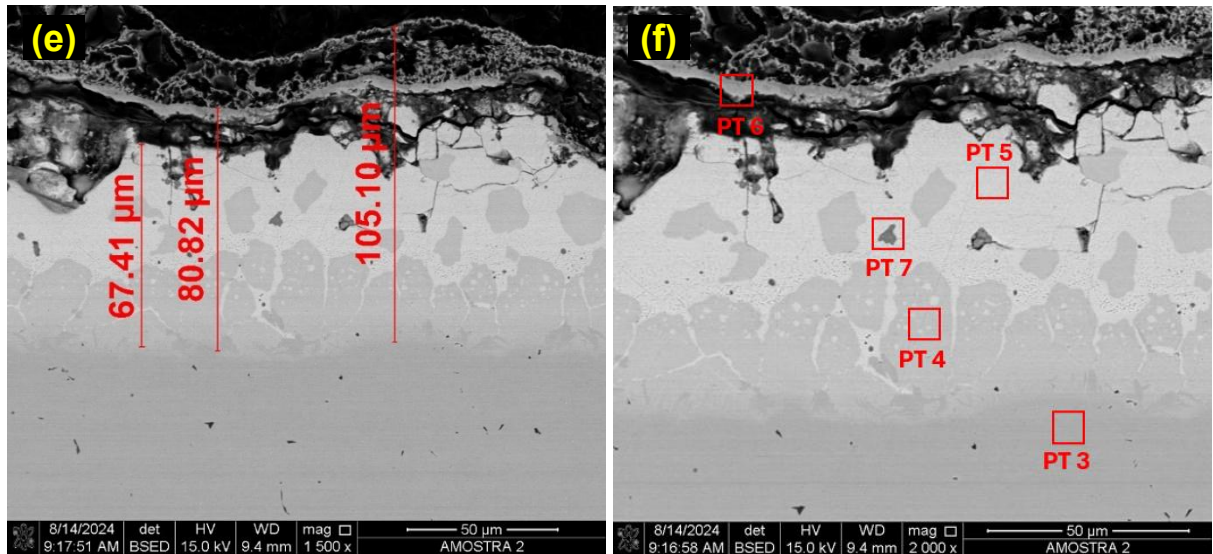
Em (b) e (c), análises de topo em menor e maior ampliação indicando os pontos PT1 e PT2 de EDS, respectivamente.

Na Figura 44(d), análise da seção transversal em menor ampliação, mostra claramente o revestimento sobre o aço, indicando aderência entre eles. Na Figura 44(e) em maior ampliação, são apresentadas as medidas de espessura, evidenciando uma camada descontínua próxima à superfície, indicado por vazios, e o aumento da

espessura proporcionado pela difusão entre os elementos da composição química do aço ao boro e o revestimento metálico durante o TT. Os pontos PT3 a PT7, Figura 44(f) indicam a formação de algumas fases, principalmente de Fe-Zn.

Figura 44 - (a) Amostra de Zn após o TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (67,41; 80,82; 105,10) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT3 ao PT7

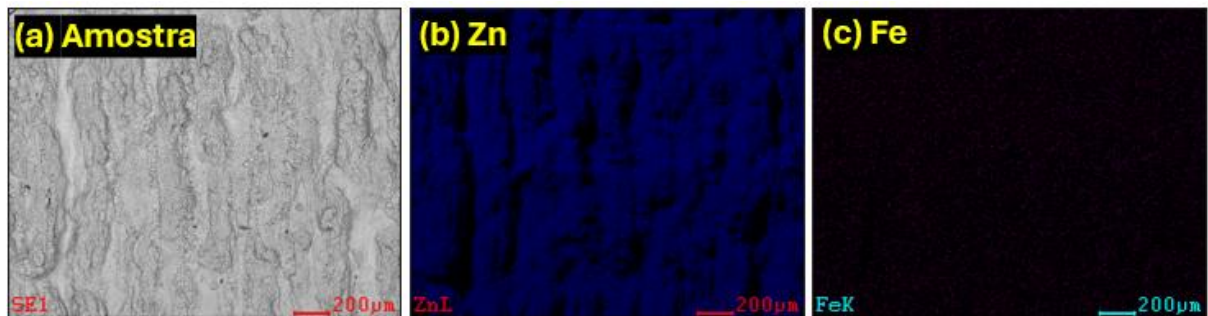




Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento da região de topo da amostra também foi realizado. A Figura 45(a) representa a imagem da amostra. Em (b), o mapa químico para o zinco, observa-se que este elemento está distribuído por todo o plano da imagem. Já o ferro não foi detectado, conforme indica a Figura 45(c).

Figura 45 - Mapeamento da Amostra 4, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; e (c) detecção de ferro



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 7 apresenta os resultados de EDS e, de acordo com os resultados do PT1 e PT2 de análises de topo, observa-se baixa concentração de ferro, que provavelmente migrou por difusão do aço para a superfície do revestimento metálico.

Nas análises de seção transversal, o PT3 sinaliza a região do substrato, os pontos PT4 e PT5 indicando possíveis fases em diferentes concentrações entre ferro e zinco. Já o PT6 refere-se à superfície do revestimento de zinco com baixa detecção de ferro. No PT7, com exceção do zinco, os elementos encontrados são

provavelmente da composição do aço ao boro, evidenciando que houve a migração desses elementos para o revestimento metálico durante o TT.

Tabela 7 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) Figura 44(c) PT1 e PT2; e Figura 44(f) PT3 a PT7

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Mn% (m/m)	Si% (m/m)	Al% (m/m)	Cr% (m/m)
PT1	100,0	-	-	-	-	-
PT2	100,0	-	-	-	-	-
PT3	-	98,70	1,30	-	-	-
PT4	39,45	60,55	-	-	-	-
PT5	74,68	25,32	-	-	-	-
PT6	81,07	1,81	17,12	-	-	-
PT7	68,07	8,13	6,63	12,60	2,53	2,45

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 8 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 8 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

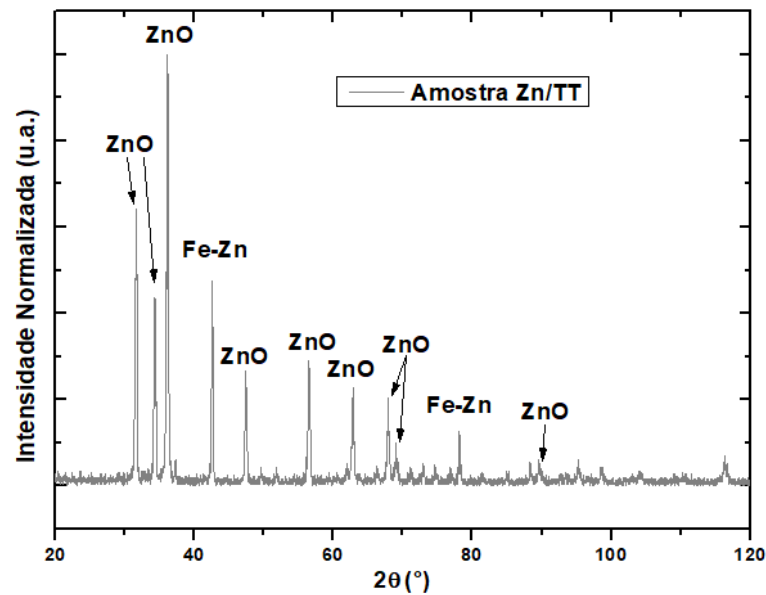
Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT4	39,45	60,55	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT5	74,68	25,32	Γ_1 (gama 1) + Γ_2 (gama 2)
PT6	97,82	2,18	ξ (zeta) + Zn
PT7	89,60	10,40	δ (delta)

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.4.2 Análise de difração de raios X

A DRX foi outra técnica utilizada para analisar a superfície da camada de zinco depositada no substrato de aço após o TT. A Figura 46 apresenta o resultado de DRX, nos quais se observa que a maioria dos picos gerados por essa técnica são característicos ao óxido de zinco metálico, enquanto apenas dois picos indicam uma fase Fe-Zn.

Figura 46 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimento de zinco e TT



Fonte: Próprio Autor (2025).

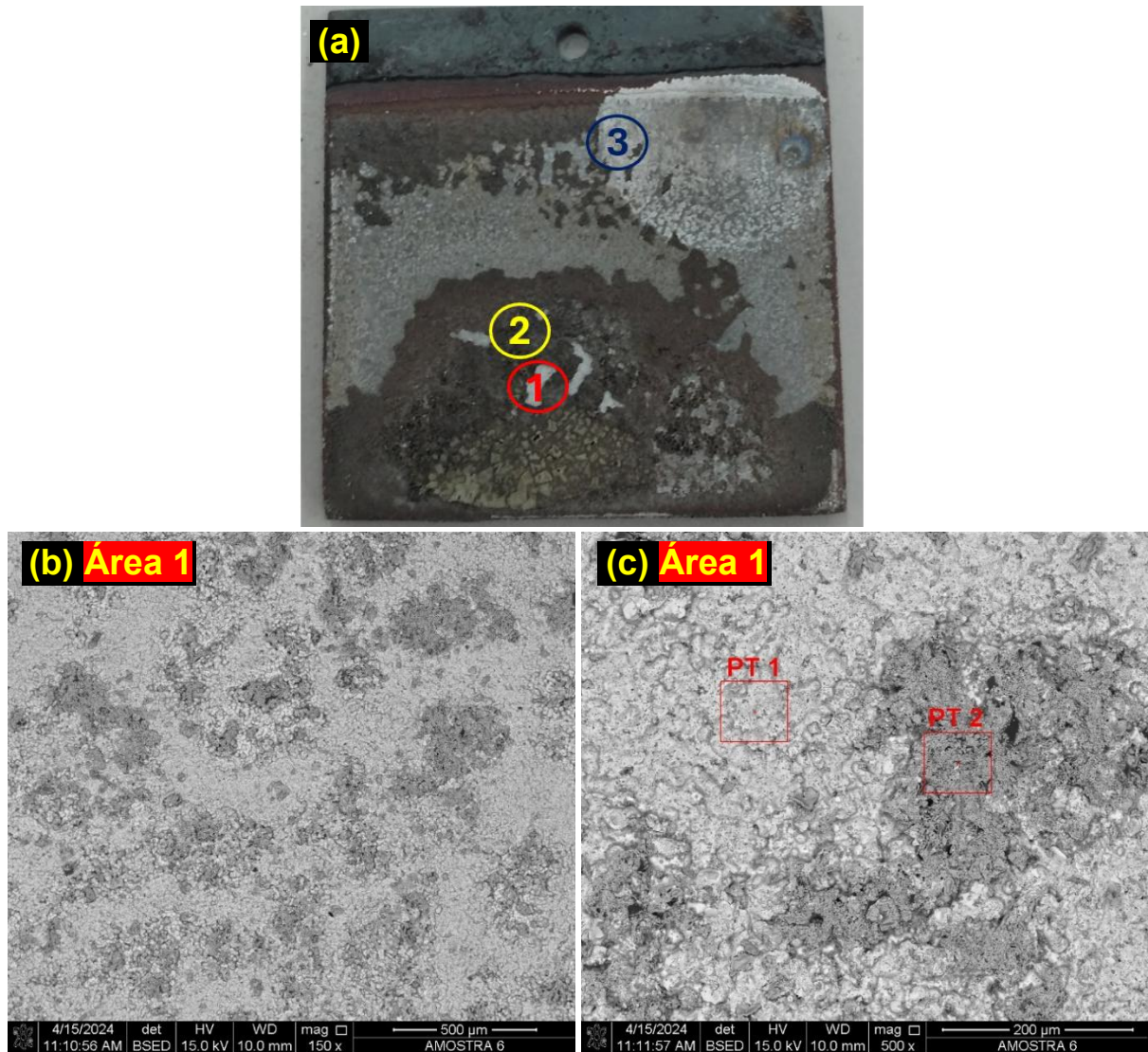
5.4.5 Amostra 5 - Revestimentos de ZnNi e híbrido com tratamento térmico

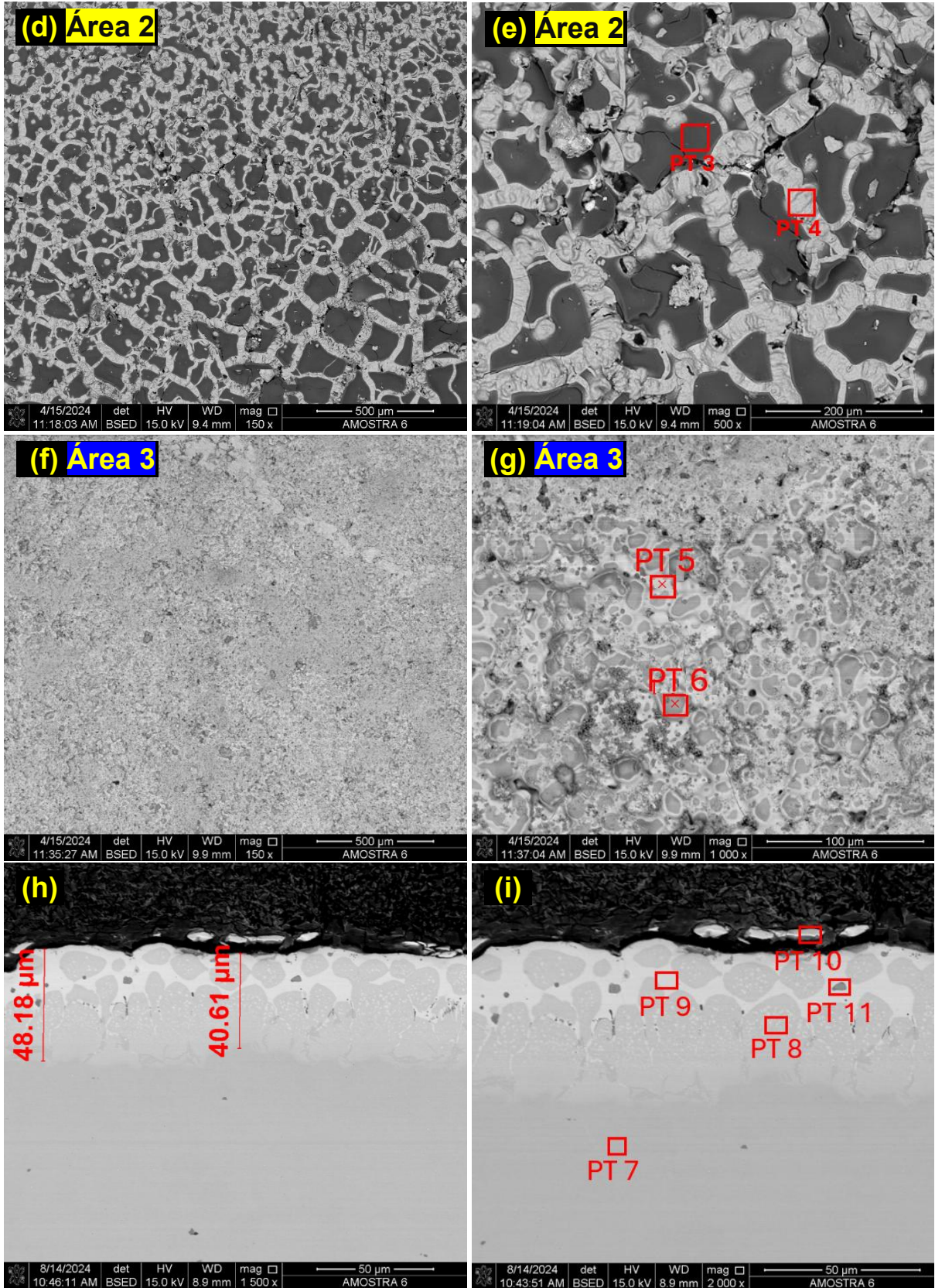
A amostra representa o revestimento metálico de zinco e níquel com revestimento híbrido e TT. Esta amostra foi analisada em três diferentes áreas, indicadas por 1, 2 e 3. Isso foi preciso porque o revestimento híbrido tornou-se quebradiço quando a amostra atingiu a temperatura ambiente após TT, uma parte do revestimento orgânico-inorgânico começou a se desprender da amostra. A Figura 47(a) apresenta a imagem da Amostra 5, indicando as áreas 1, 2 e 3.

5.4.5.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura e espectroscopia por dispersão de energia

Em (b) e (c), a área 1 representada em menor e maior ampliação com os pontos PT1 e PT2 de EDS, respectivamente. Em (d) e (e), a área 2 em menor e maior ampliação, com os pontos PT3 e PT4 de EDS. A área 2, mostra a região que o revestimento híbrido permaneceu resistente após o TT. Em (f) e (g), a área 3, em menor e maior ampliação com os pontos PT5 e PT6 de EDS. Em (h) e (i) são as análises em seção transversal, indicando uma espessura de largura homogênea, menos quantidade de vazios que indicam descontinuidade na superfície da amostra e o revestimento metálico mostrou-se aderente no substrato, com os pontos PT7 a PT11 de EDS.

Figura 47 - (a) Amostra de ZnNi com revestimento híbrido após TT, as áreas 1, 2 e 3 indicam os locais analisados; (b) Área 1, análise de topo MEV 150x; (c) Área 1, análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Área 2, análise de topo MEV 150x; (e) Área 2, análise de topo MEV 500x PT3 e PT4; (f) Área 3, análise de topo MEV 150x; (g) Área 3, análise de topo MEV 1000x e EDS PT5 e PT6; (h) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento da esquerda para a direita: (48,18; 40,61) μm ; e (i) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT7 ao PT11





Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 9 apresenta os resultados de EDS referente aos pontos indicados na Figura 47(c), (e), (g) e (i). Sendo assim, comparando os pontos PT1 e PT2, área 1,

conforme mostrado na Figura 47(c), os elementos zinco, níquel e ferro apresentaram porcentagens (m/m) diferentes, indicando a formação de duas fases e isso pode ser visto na diferença das tonalidades em cinza desses pontos.

Na Figura 47(e), área 2 e conforme Tabela 9, o PT3 apresentou unicamente o elemento silício, indicando que este local se refere à parte do revestimento híbrido que não se desprende após a amostra atingir a temperatura ambiente depois do TT e, provavelmente, apontam para óxido de silício. Já no PT4 apresentou a porcentagem (m/m) dos elementos zinco e manganês.

Na área 3, Figura 47(g), análise de topo com o ponto PT5 indicam valores conforme Tabela 9, apresenta alta porcentagem (m/m) de zinco diante dos outros dois elementos detectados, níquel e ferro. Na mesma figura, o PT6 apresentou alta porcentagem (m/m) de ferro e baixo de zinco. Na Figura 47(i) seção transversal, indicam os pontos PT7 a PT11: o PT 7 refere-se à região do substrato; o PT8 apresenta uma fase Fe-Zn; PT9 e PT10 são fases de ZnNi-Fe ; e PT11 com alta porcentagem (m/m) de zinco e os demais elementos são oriundos da composição química do aço ao boro.

Tabela 9 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 47(c) PT1 e PT2; Figura 47(e) PT3 e PT4; Figura 47(g) PT5 e PT6; e Figura (i) PT7 a PT11

Pontos	Zn% (m/m)	Ni% (m/m)	Fe% (m/m)	Si% (m/m)	Mn% (m/m)	Al% (m/m)	Ti% (m/m)	Cr% (m/m)
PT1	73,59	4,44	21,96	-	-	-	-	-
PT2	94,05	1,88	4,07	-	-	-	-	-
PT3	-	-	-	100,0	-	-	-	-
PT4	84,55	-	-	-	15,45	-	-	-
PT5	73,91	7,46	18,64	-	-	-	-	-
PT6	17,68	-	82,32	-	-	-	-	-
PT7	-	-	98,60	-	1,40	-	-	-
PT8	36,11	-	63,89	-	-	-	-	-
PT9	77,52	3,97	18,51	-	-	-	-	-
PT10	78,30	4,21	17,49	-	-	-	-	-
PT11	68,43	-	5,36	15,33	7,93	1,06	0,58	1,33

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 10 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 10 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT6	17,68	82,32	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT8	36,11	63,89	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT11	92,75	7,25	δ (delta)

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.6 Amostra 6 - Revestimentos de Zn e híbrido com tratamento térmico

A amostra 6, Figura 48(a), corresponde ao revestimento de zinco sobreposto pelo revestimento híbrido orgânico-inorgânico, seguido de TT.

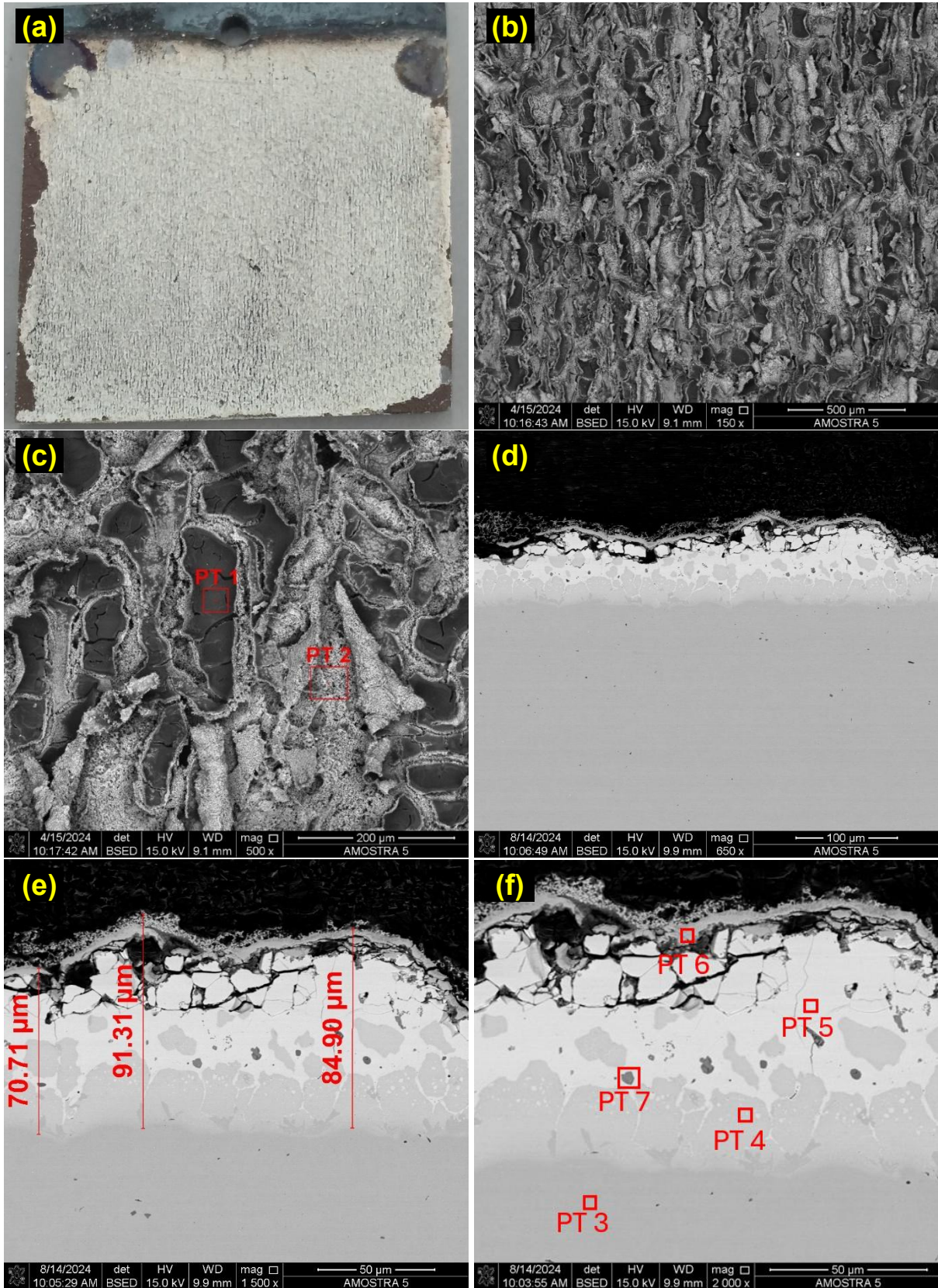
5.4.6.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

Em (b) e (c), análise de topo em menor e maior ampliação com os pontos PT1 e PT2. Diferentemente da Amostra 5 e de acordo com a imagem de topo, houve maior adesão entre os revestimentos híbrido e metálico. Pois, na junção de ambos, o híbrido não se tornou quebradiço depois que a amostra atingiu temperatura ambiente após TT. Isso indica que a diferença morfológica, vista nos tópicos 5.1 e 5.2, dos revestimentos de ZnNi e Zn, influenciaram para uma melhor adesão do revestimento híbrido com o metálico.

Na Figura 48(d), (e) e (f) são as análises de seção transversal, sendo possível verificar alguns vazios na região próxima à superfície, indicando ser uma camada descontínua. Em (d) indica nitidamente o revestimento sobre o aço e a coesão entre eles. Em (e) apresenta as espessuras do revestimento, apresentando um aumento significativo. Em (f) com os pontos analisados por EDS, PT3 a PT7 que serão comentados na Tabela 11, mostrando possíveis fases originadas após o TT pela ocorrência da difusão das espécies químicas presentes entre o revestimento e o substrato de aço.

Figura 48 - (a) Amostra de Zn com revestimento híbrido após o TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita:

(70,71; 91,31; 84,90) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT3 ao PT7

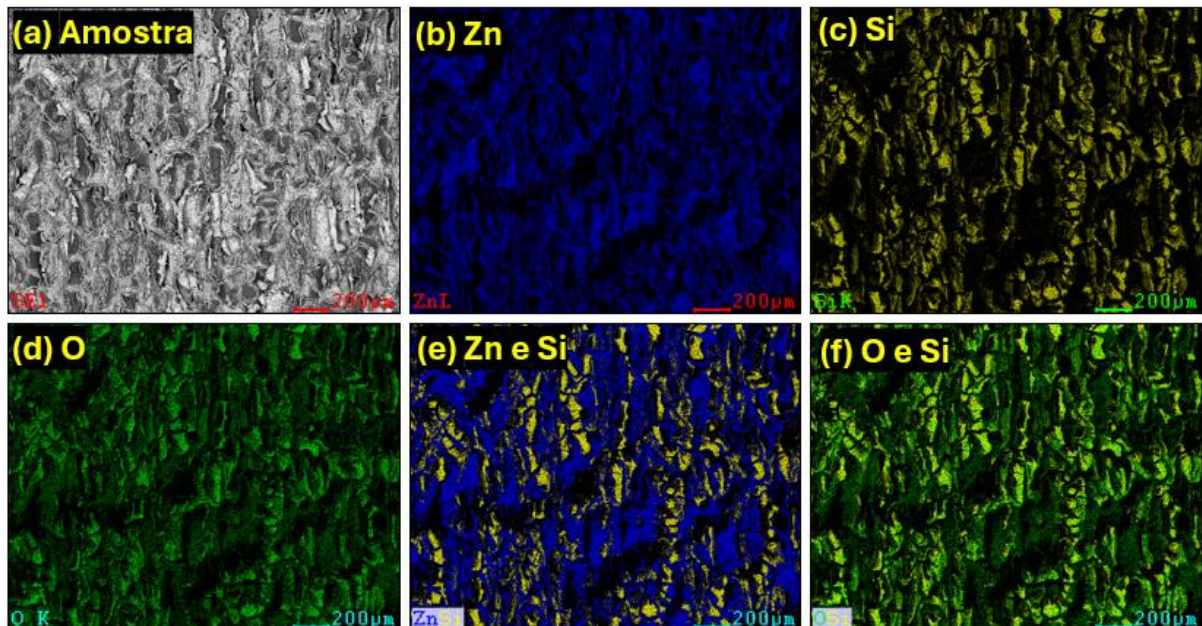


Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento da região de topo da Amostra 6 também foi realizado por MEV. A Figura 49(a) representa a imagem da amostra. Em (b), o mapa químico do zinco, mostra que este elemento está distribuído por todo o plano da imagem. O silício, Figura 49(c), também se apresentou em vários pontos por todo o plano e, verifica-se, que está em contraste com o zinco, Figura 49(e).

A técnica de MEV possui algumas limitações em suas análises e, nesse aspecto, o elemento oxigênio por ser muito pequeno, pode ser confundido por outros elementos, como o carbono, nitrogênio e outros, que também apresentam essa característica. Entretanto, o oxigênio foi colocado neste trabalho, Figura 49(d), para indicar a possível formação de óxido de silício (SiO_2) causado pelo revestimento híbrido. Além disso, observa-se que a concentração de oxigênio é maior nas regiões em que o silício está presente, Figura 49(f), dando mais uma indicação que poderia ser a parte inorgânica do híbrido que não se decompôs durante o TT.

Figura 49 - Mapeamento da Amostra 6, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de silício; (d) detecção de oxigênio; (e) detecção de zinco e silício; e (f) detecção de oxigênio e silício



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 11 apresenta os pontos analisados por EDS. Iniciando com o PT1 na Figura 48(c) que apresenta somente o elemento silício, indicando ser o revestimento híbrido e, verifica-se nesse caso, que este revestimento suportou as altas temperaturas do TT. Ainda na Figura 48(c), o PT2 seria um ponto mais alto do

revestimento metálico, formação de dendrito, apresentando traços do revestimento híbrido e alta porcentagem (m/m) de zinco.

Na Figura 48(f), apresenta os pontos PT3 a PT7, iniciando com o PT3, este representa o substrato de aço. Já os pontos PT4 e PT5 são fases de zinco e ferro. O PT6 seria a superfície do revestimento metálico com alto teor de zinco e o PT7 indica também a alta de zinco e elementos que fazem parte da composição do aço ao boro em baixas concentrações.

Tabela 11 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 48(c) PT1 e PT2 e (f) PT3 a PT7

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Mn% (m/m)	Si% (m/m)	Al% (m/m)	Cr% (m/m)	Ti% (m/m)
PT1	-	-	-	100,0	-	-	-
PT2	97,94	-	-	2,06	-	-	-
PT3	-	98,79	1,21	-	-	-	-
PT4	40,15	59,85	-	-	-	-	-
PT5	74,39	25,61	-	-	-	-	-
PT6	95,03	-	4,97	-	-	-	-
PT7	73,38	4,86	3,48	12,37	3,19	1,98	0,75

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 12 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 12 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT4	40,15	59,85	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT5	74,39	25,61	Γ_1 (gama 1)
PT7	93,80	6,20	δ (delta) + ξ (zeta)

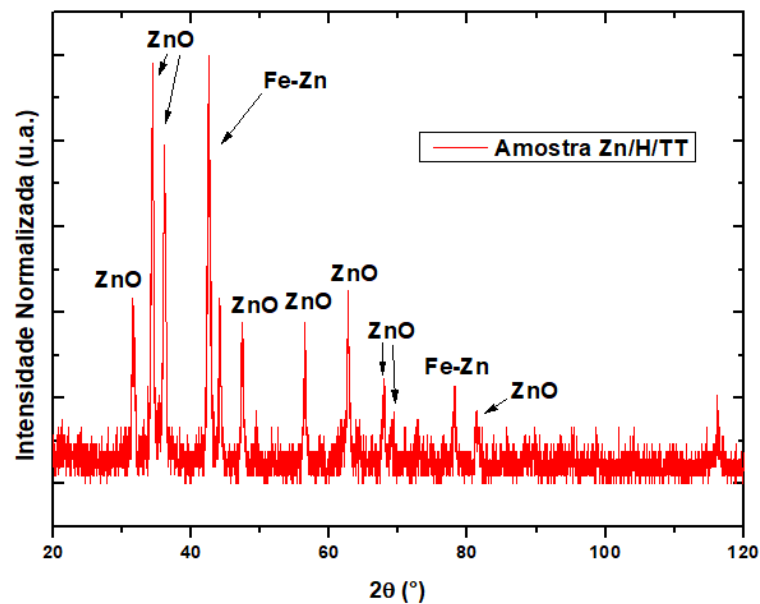
Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.6.2 Análise de difração de raios X

A técnica de DRX também foi utilizada para analisar a superfície da Amostra 6. A Figura 50 apresenta o resultado de DRX, a maioria dos picos gerados por essa técnica são característicos ao óxido de zinco e apenas dois picos indicam a fase de

Fe-Zn. Os picos apresentaram similaridade ao comparar com a Amostra 4, revestimento de zinco seguido de TT. Entretanto, este resultado de DRX apresentou ruído, conforme pode ser observado na Figura 50, isso pode ser explicado devido à presença do revestimento híbrido sobre o revestimento de zinco seguido de TT da Amostra 6.

Figura 50 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimentos de zinco e híbrido, com TT



Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.7 Amostra 7 - Revestimentos de ZnNi e híbrido com aditivo h-NB e tratamento térmico

A amostra representa o revestimento híbrido orgânico-inorgânico com aditivo nitrato de boro hexagonal (h-NB) sobre o revestimento metálico de ZnNi, seguido de TT. Esta amostra foi analisada em duas áreas, representadas por 1 e 2, pois apresentou o mesmo comportamento da Amostra 5, revestimento de ZnNi com TT. Ou seja, o revestimento híbrido também se tornou quebradiço ao atingir a temperatura ambiente após TT.

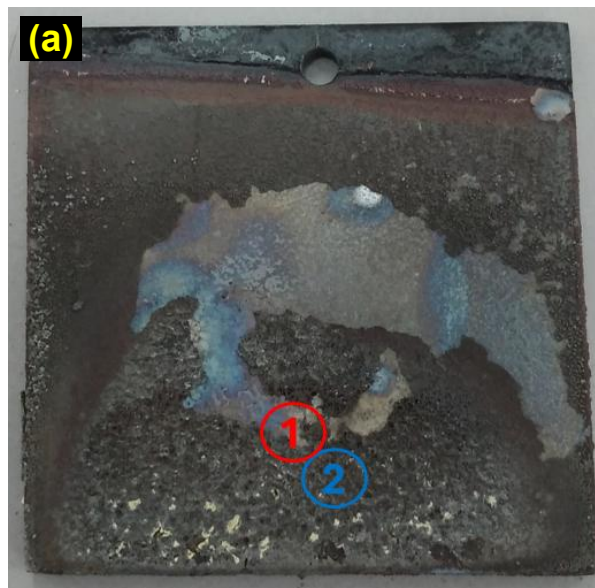
Com base nos resultados, verifica-se que não houve uma adesão significativa entre o revestimento híbrido e o revestimento metálico de ZnNi, como nos revestimentos Zn após TT, Amostras 6 e próxima amostra a ser apresentada, Amostra 8. A Figura 51(a) apresenta a imagem da amostra, indicando as áreas 1 e 2.

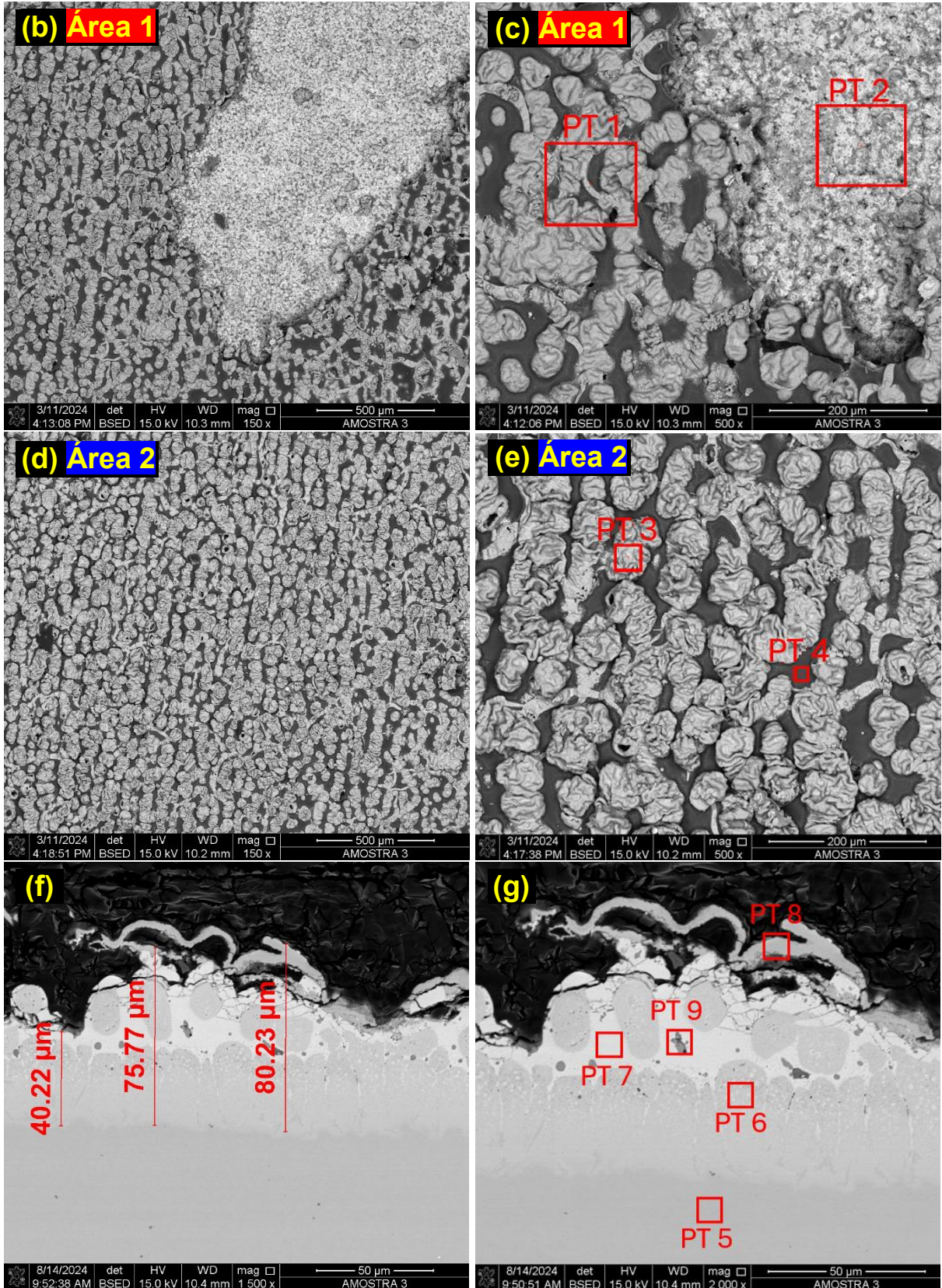
5.4.7.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

Em (b) e (c) representa a área 1, em menor e maior ampliação, mostrando uma parte dessa região com revestimento híbrido e a outra parte sem esse revestimento, PT1 e PT2 respectivamente. Em (d) e (e), a área 2 com revestimento híbrido e os pontos PT3 e PT4 de EDS.

Na Figura 51(f) e (g) são as análises em seção transversal em menor e maior ampliação, mostrando que ocorreu adesão entre o revestimento metálico e o substrato. Em (f) indica que houve o aumento da espessura após o TT. Já em (g), apresenta os pontos PT5 ao PT9 de EDS, que serão comentados na Tabela 13.

Figura 51 - (a) Amostra de ZnNi com revestimento híbrido e aditivo h-NB após o TT, as áreas 1 e 2 indicam os locais analisados; (b) Área 1, análise de topo MEV 150x; (c) Área 1, análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Área 2, análise de topo MEV 150x; (e) Área 2, análise de topo MEV 500x e EDS PT3 e PT4; (f) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento da esquerda para a direita: (40,22; 75,77; 80,23) μm ; e (g) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT5 ao PT9



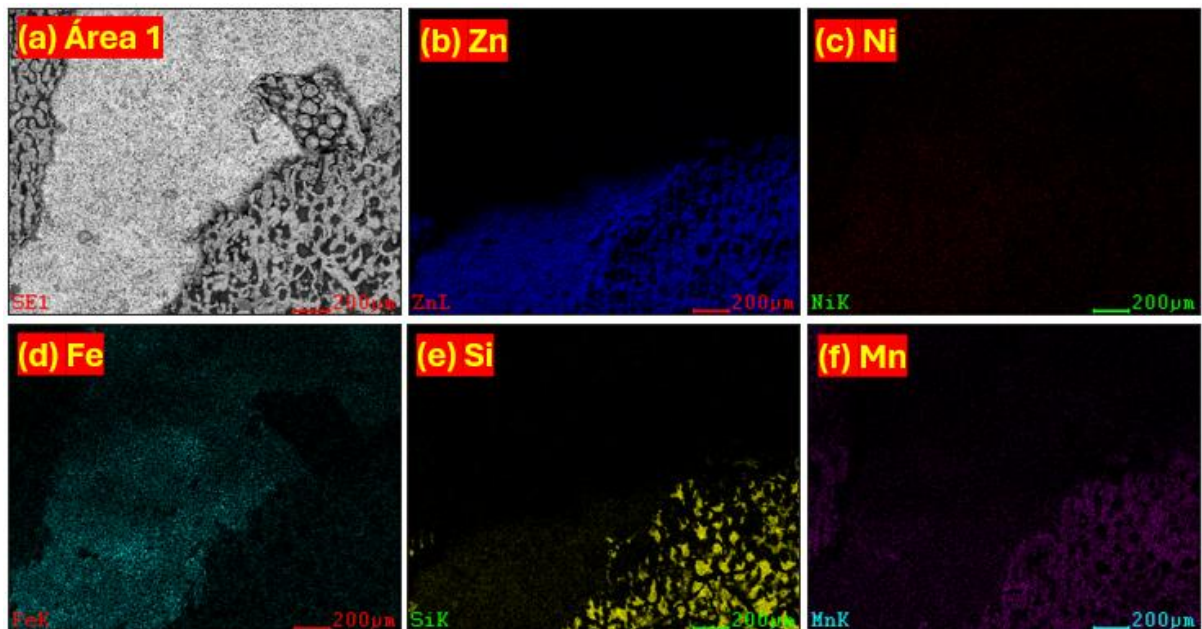


Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento da área 1, topo da Amostra 7, foi realizado e a Figura 52(a) representa a imagem da amostra. Em (b), o mapa químico do zinco, mostra que este

elemento está apenas em uma parte da imagem. O níquel não foi detectado em nenhuma parte da imagem, conforme Figura 52(c). O ferro apareceu somente na região em que não havia revestimento híbrido, Figura 52(d). O silício, Figura 52(e), encontra-se na mesma região que o zinco, porém, em contraste com ele. O silício refere-se ao revestimento híbrido que não se desprendeu da amostra após atingir a temperatura ambiente. Em (f), o manganês também apareceu levemente na mesma região que o zinco e o silício. Conforme comentado anteriormente, o manganês faz parte da composição química do aço ao boro.

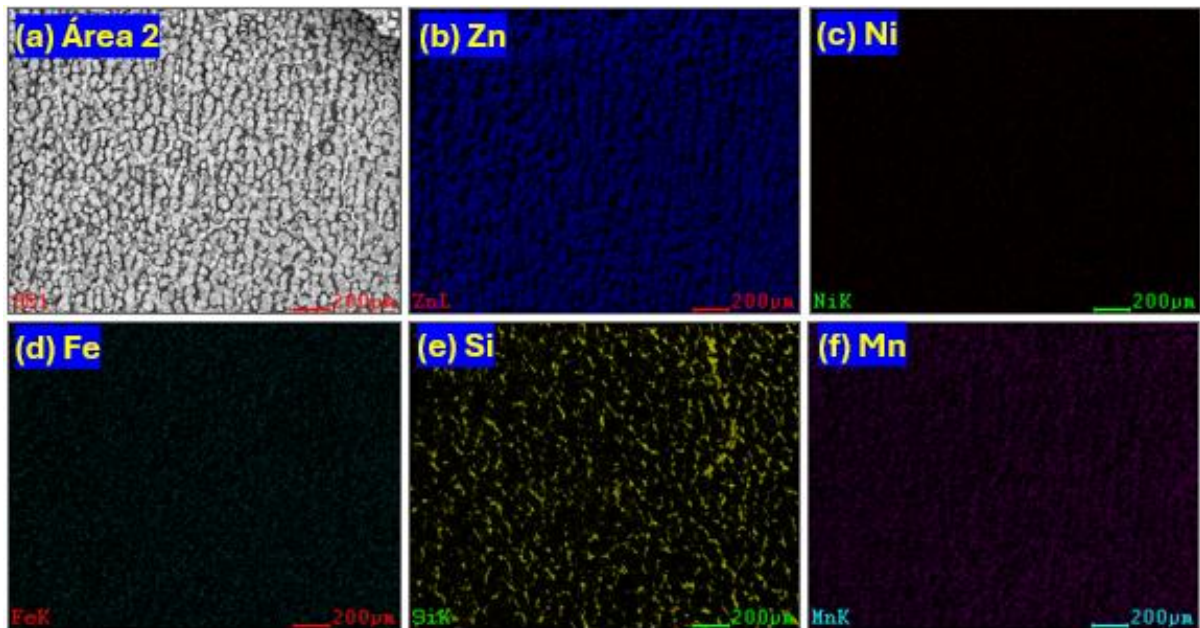
Figura 52 - Mapeamento na área 1 da Amostra 7, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de níquel; (d) detecção de ferro; (e) detecção de silício; e (f) detecção de manganês



Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento da área 2, topo da Amostra 7, foi realizado e a Figura 53(a) representa a imagem da amostra. Em (b), o mapa químico do zinco, mostra que este elemento está por toda a parte do plano da imagem. A Figura 53(c) mostra que na área 2 também não apresentou níquel. Em (d) apareceu apenas traços de ferro por toda a imagem. O silício, indicado por pontos, foi detectado por toda a imagem, Figura 53(e). O magnésio apresentou-se em menor intensidade, Figura 53(f).

Figura 53 - Mapeamento na área 2 da Amostra 7, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de níquel; (d) detecção de ferro; (e) detecção de silício; e (f) detecção de manganês



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 13 apresenta os pontos analisados por EDS, começando com o PT1 representado na Figura 51(c), que configuram os elementos zinco e silício, sendo possível observar nessa imagem que esse ponto mostra um local com revestimento híbrido e outro sem esse revestimento. Ainda na Figura 51(c), o PT2 seria o ponto sem revestimento híbrido, sendo possível verificar o zinco em maior porcentagem (m/m), acompanhado pelos elementos ferro, níquel, silício e cromo que apresentaram menor porcentagem (m/m) na região indicada.

Na Figura 51(e), os pontos PT3 e PT4 indicam os locais onde é representado um ponto metálico e o revestimento híbrido, respectivamente. Esses pontos indicaram alta porcentagem (m/m) de zinco e apenas o PT4 apresentou uma porcentagem (m/m) de silício.

Na Figura 51(g), iniciando com o ponto PT5 que configura a região do substrato. Os pontos PT6 e PT7 indicam fases entre zinco, níquel e ferro em diferente proporção em porcentagem (m/m). O PT8 seria a superfície do revestimento indicando alto teor de zinco. O PT9 representa a alta porcentagem (m/m) de zinco e elementos que fazem parte da composição do aço ao boro, em baixas concentrações.

Tabela 13 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 51(c) PT1 e PT2; (e) PT3 a PT4; e (g) PT5 a PT9

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Ni% (m/m)	Si% (m/m)	Mn% (m/m)	Cr% (m/m)	Ti% (m/m)	Al% (m/m)
PT1	72,24	-	-	14,74	13,02	-	-	-
PT2	69,34	20,28	3,38	3,18	-	3,82	-	-
PT3	87,40	-	-	-	12,60	-	-	-
PT4	70,81	5,55	-	19,36	4,28	-	-	-
PT5	-	98,66	-	-	1,34	-	-	-
PT6	37,14	61,60	1,23	-	0,03	-	-	-
PT7	78,35	17,4	4,22	-	-	-	-	-
PT8	98,73	-	-	-	1,27	-	-	-
PT9	67,31	11,54	1,50	7,81	5,39	3,28	2,39	0,78

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 14 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 14 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT4	92,73	7,27	δ (delta)
PT9	85,37	14,63	Γ_2 (gama 1) + δ (delta)

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.8 Amostra 8 - Revestimentos de Zn e híbrido com aditivo h-NB após tratamento térmico

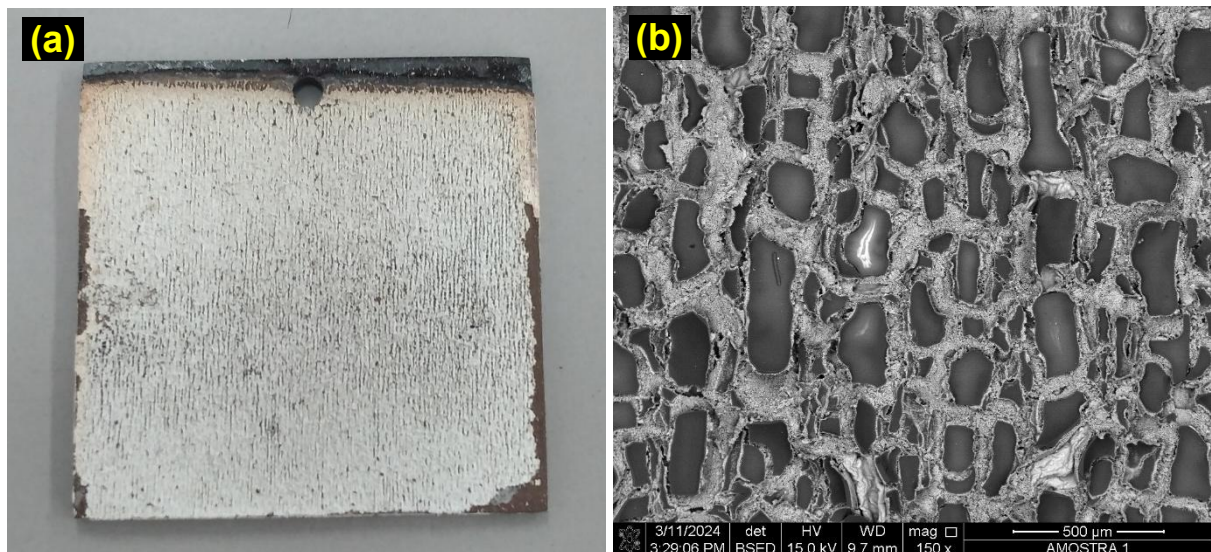
A amostra representa o revestimento híbrido com adição de nitreto de boro hexagonal (h-NB) sobre o revestimento metálico de Zn, seguido de TT. A Figura 54(a) exhibe a imagem da amostra original, onde se observa uma superfície branca, com algumas perdas nas laterais devido à sua fragilidade ao atingir a temperatura ambiente após TT.

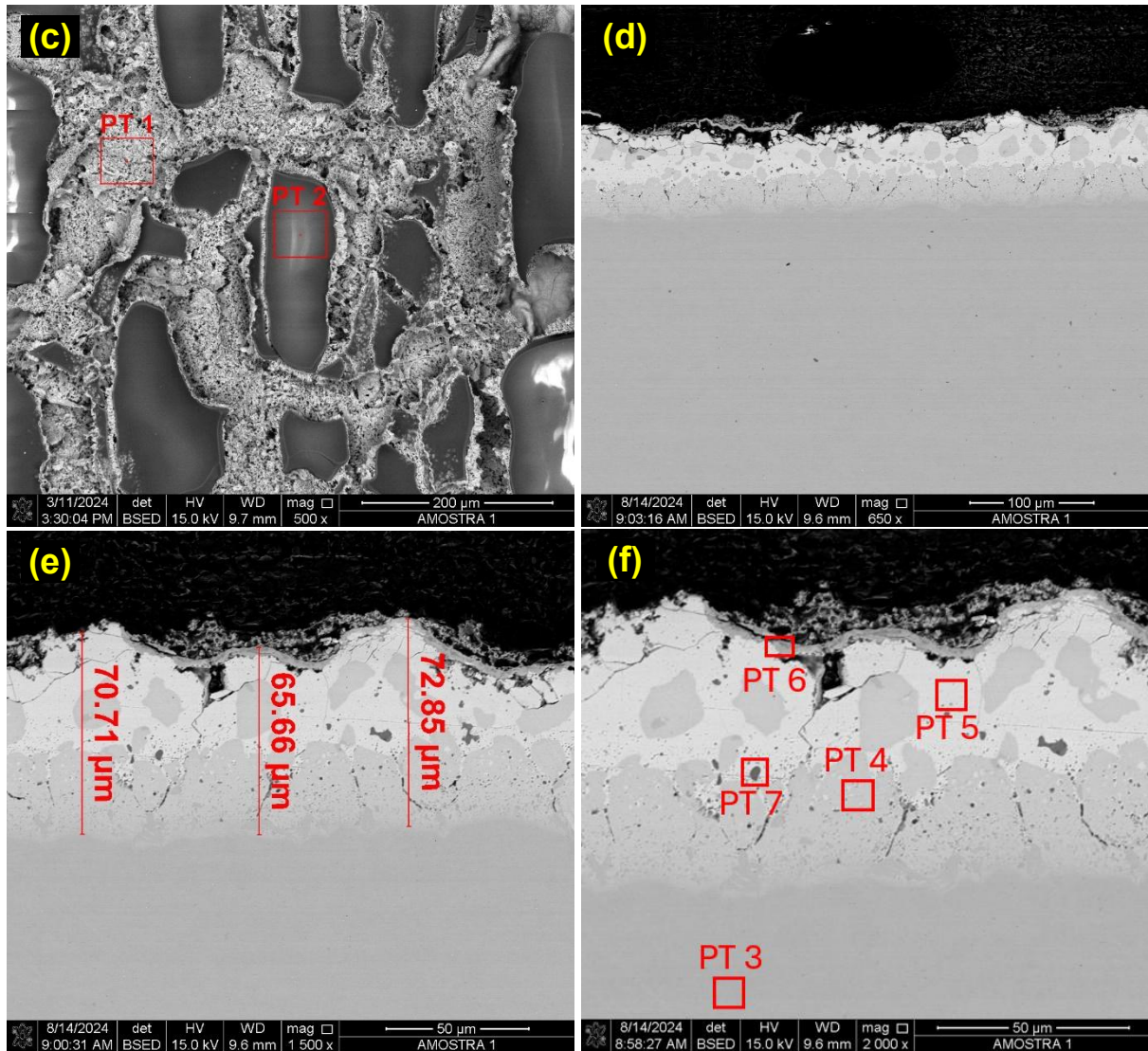
5.4.8.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

Na Figura 54(b) e (c), a análise de topo em menor e maior ampliação com os pontos PT1 e PT2 respectivamente. Comparando com a amostra de zinco anterior, Amostra 6, é possível observar nitidamente pelas imagens de MEV que a Amostra 8 apresentou áreas bem mais definidas, conforme indicado no PT1 e PT2. Isso poderia confirmar uma das propriedades do h-NB, que apresenta boa estabilidade térmica.

Na Figura 54(d), (e) e (f) são apresentadas as análises da seção transversal. Iniciando com (d), em menor ampliação, é mostrado o revestimento sobre o aço, indicando adesão entre eles. A imagem em (e) indica as medidas das espessuras, sendo possível observar um aumento do revestimento. Em (f) os pontos analisados por EDS, PT3 a PT7, indicam possíveis fases remanescentes após o TT, originadas por difusão. A estabilidade térmica do h-BN também poderia ser a causa da ocorrência de menos espaços vazios próximo à superfície do revestimento, conforme observado nas imagens apresentadas de seção transversal.

Figura 54 - (a) Amostra de Zn com revestimento híbrido e aditivo h-NB após o TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (70,71; 65,66; 72,85) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 2000x e EDS PT3 ao PT7





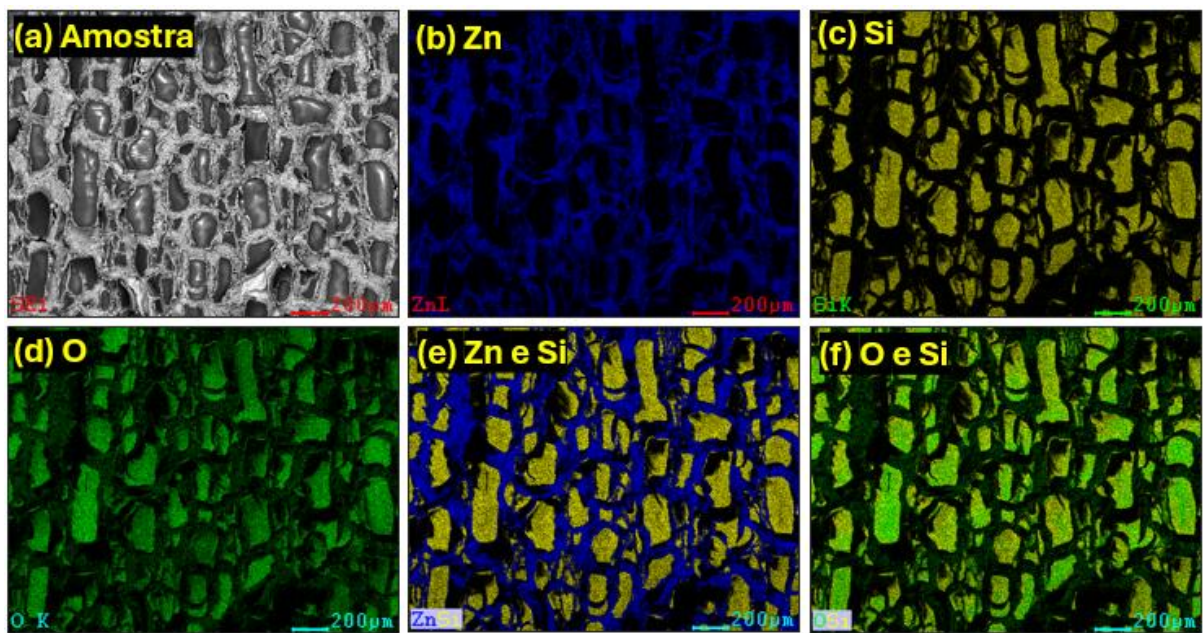
Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento de topo da Amostra 8 também foi realizado por MEV. A Figura 55(a) representa a imagem da amostra. Em (b), o mapa químico do zinco, mostra que este elemento está por toda a parte do plano da imagem, no entanto, está limitado em regiões por causa do silício oriundo do revestimento híbrido, Figura 55(c), que se apresenta em contraste com ele. A Figura 55(d) representa o oxigênio e mesmo que essa técnica não possa ser mais recomendada para determiná-lo, é possível verificar nitidamente que ele se encontra em maior concentração junto com o silício, indicando possivelmente o SiO_2 . Na mesclagem dos elementos zinco e silício, Figura 55(e) pode-se observar as regiões que cada um ocupa e na Figura 55(f) o oxigênio, em maior concentração, com o silício indicando a sobreposição entre eles.

De acordo com as imagens de MEV, verifica-se que a utilização de um aditivo no revestimento híbrido modificou a morfologia da superfície da Amostra 8,

comparando com a Amostra 6. Isso se deve às vantagens proporcionadas pelas nanofolhas de nitreto de boro hexagonal (h-BN) aplicadas ao revestimento, que resultaram em maior estabilidade térmica, conforme descrito anteriormente entre suas propriedades.

Figura 55 - Mapeamento da Amostra 8, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de silício; (d) detecção de oxigênio; (e) detecção de zinco e silício; e (f) detecção de oxigênio e silício



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 15 apresenta os pontos analisados por EDS. Iniciando com o PT1, conforme mostrado na Figura 54(c) de análise de topo, observa-se a presença exclusiva do elemento zinco, indicando a ocorrência de dendritos, pontos mais elevados do revestimento metálico de zinco. Isso sugere que nesses pontos o revestimento híbrido com aditivo provavelmente não suportou as altas temperaturas do TT.

Ainda na Figura 54(c), locais como o PT2 seriam pontos mais baixos no revestimento metálico e isso serviu de sítios para maior proteção do revestimento híbrido contra altas temperaturas, pois apresentou alta porcentagem (m/m) do elemento silício.

Na Figura 54(f) em seção transversal, o PT3 representa o substrato de aço, pois apresenta alta porcentagem (m/m) de ferro. Os pontos PT4 e PT5 correspondem as fases de zinco e ferro em diferentes proporções em porcentagem (m/m). O PT6

refere-se à superfície do revestimento metálico com alto teor de zinco e o PT7 também indica a alta porcentagem (m/m) de zinco, além de elementos que fazem parte da composição química do aço ao boro.

Tabela 15 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 54(c) PT1 e PT2; e Figura 54(f) PT3 a PT7

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Mn% (m/m)	Si% (m/m)	Al% (m/m)	Cr% (m/m)	Ti% (m/m)
PT1	100,0	-	-	-	-	-	-
PT2	6,09	-	-	93,91	-	-	-
PT3	-	98,76	1,24	-	-	-	-
PT4	40,33	59,67	-	-	-	-	-
PT5	74,98	25,02	-	-	-	-	-
PT6	92,92	1,83	5,25	-	-	-	-
PT7	29,70	-	49,29	15,24	2,43	2,55	0,78

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 16 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 16 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

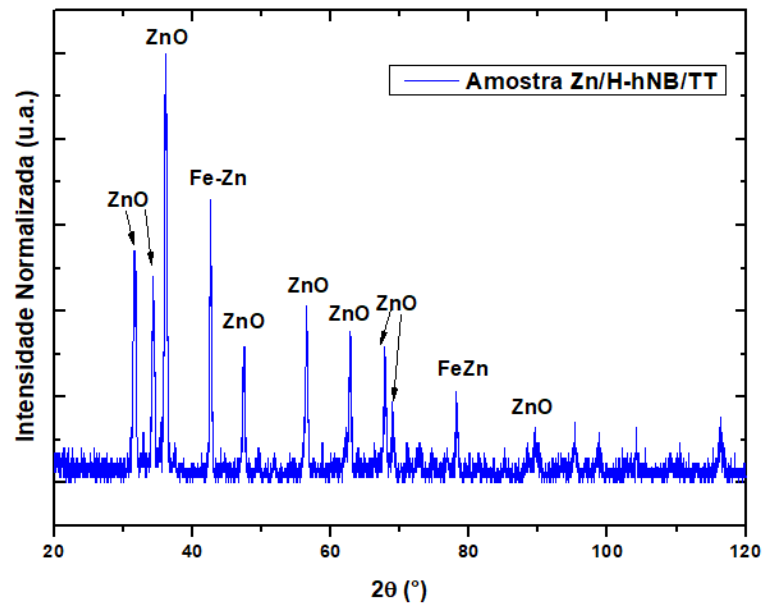
Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT4	40,33	59,67	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT5	74,98	25,02	Γ_1 (gama 1) + Γ_2 (gama 2)
PT6	98,07	1,93	ξ (zeta) + Zn

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.4.8.2 Análise de difração de raios X

A técnica de DRX também foi utilizada para analisar a superfície da camada de zinco com híbrido orgânico-inorgânico e aditivo h-NB depositados no substrato de aço, seguido de TT. A Figura 56 apresenta o resultado de DRX, no qual a maioria dos picos gerados por essa técnica são característicos do óxido de zinco, e apenas dois picos correspondem a uma fase de Fe-Zn. Os picos apresentaram um pouco de ruído devido ao revestimento híbrido com aditivo h-NB que estava sobre o revestimento metálico.

Figura 56 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimentos de zinco e híbrido com aditivo h-NB e TT



Fonte: Próprio Autor (2025).

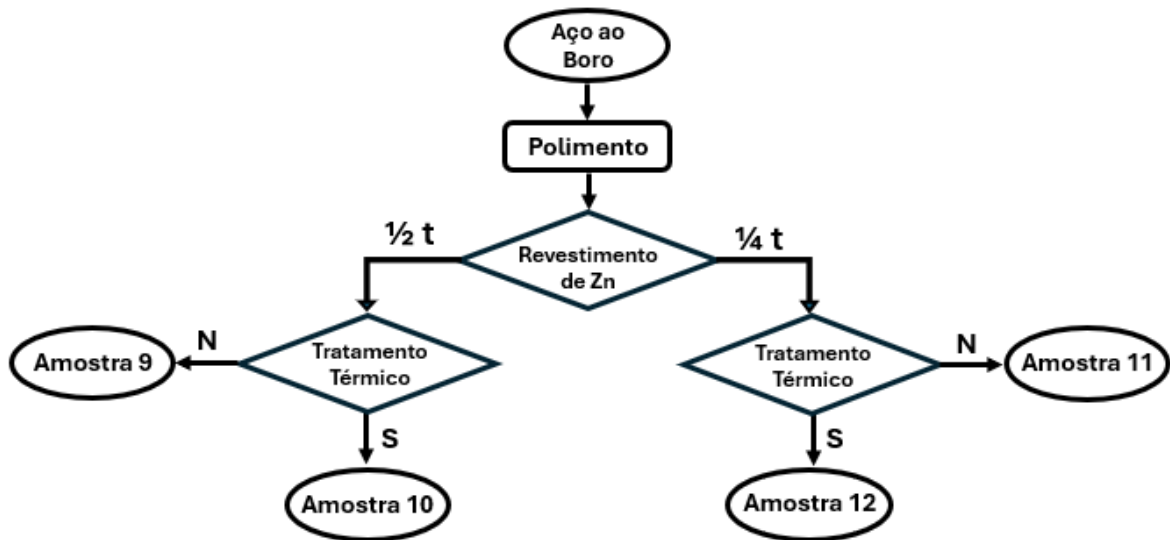
5.5 Redução do tempo de eletrodeposição nos revestimentos de zinco

Inicialmente, observou-se que as amostras 4, 6 e 8, submetidas à eletrodeposição de zinco e tratamento térmico (TT), apresentaram revestimentos mais aderentes e resistentes a altas temperaturas em comparação com as amostras 3, 5 e 7, que passaram por eletrodeposição de zinco-níquel e TT. Entretanto, por meio das imagens de MEV em seção transversal, constatou-se que, na superfície dos revestimentos de zinco tratados termicamente, formaram-se camadas descontínuas de oxidação, predominantemente compostas por ZnO (óxido de zinco).

Nesse contexto, considerou-se reduzir o tempo de eletrodeposição de zinco para a metade e para um quarto do tempo original (45 min), com o objetivo de verificar se é possível minimizar a formação da camada de ZnO, que apresentou caráter descontínuo, com formação de vazios, tornando-a mais frágil e, conseqüentemente, mais quebradiça.

O fluxograma ilustra de forma simplificada como foram preparadas as amostras, com a redução do tempo do processo de eletrodeposição de Zn, conforme mostrado na Figura 57.

Figura 57 - Fluxograma referente à preparação das amostras com o tempo (t) reduzido do processo de eletrodeposição



Fonte: Próprio Autor (2025).

5.5.1 Amostra 9 - Revestimento de Zn em $\frac{1}{2}$ tempo de eletrodeposição

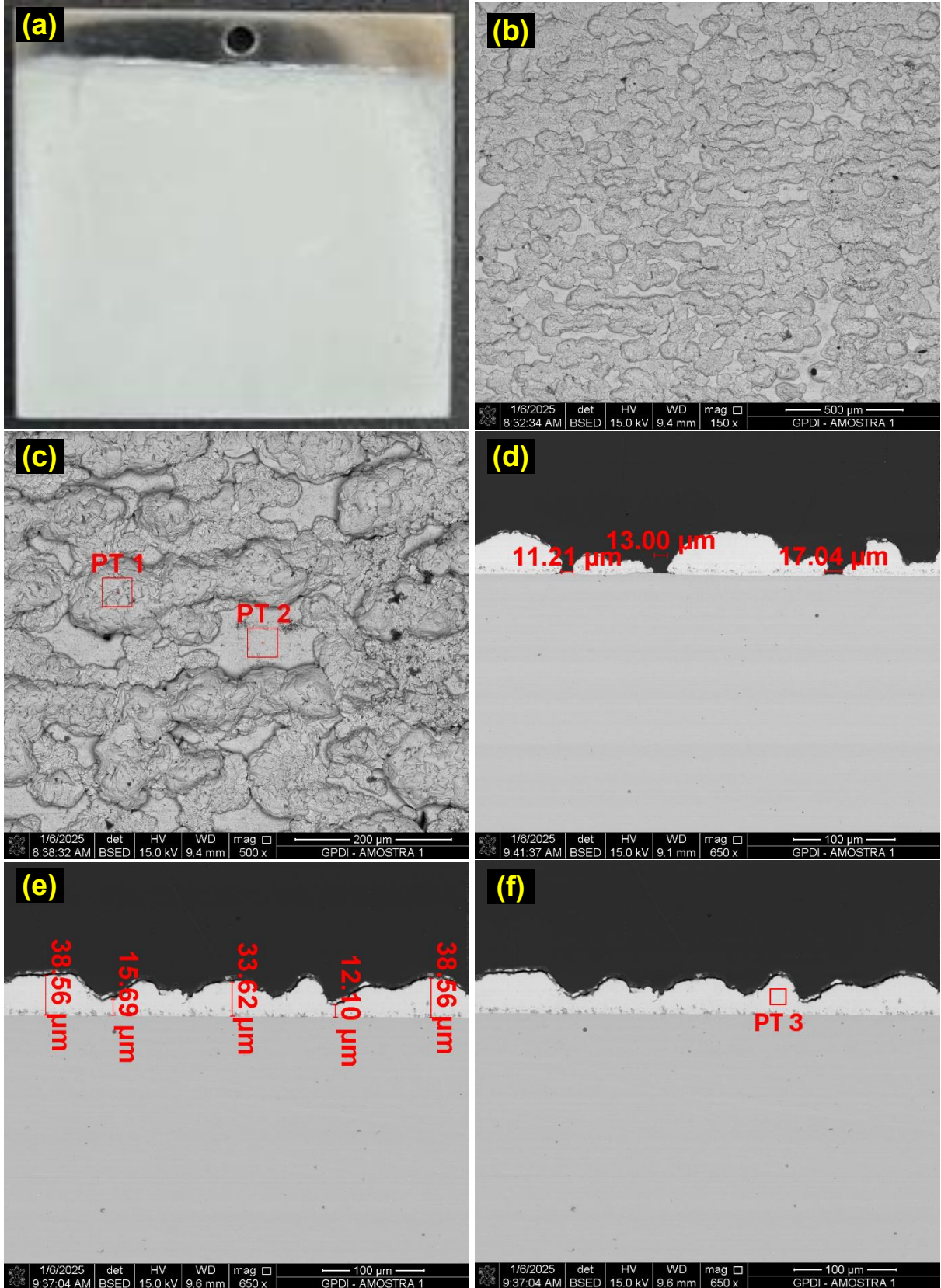
A amostra representa o revestimento de zinco obtido com tempo reduzido durante o processo de eletrodeposição. Nesse caso, a metade do tempo original é de 22 minutos e 30 segundos. Como esperado, a redução do tempo resultou em uma diminuição na espessura da camada de revestimento, com a formação de áreas de maior e menor deposição metálica, indicando a formação dendrítica, conforme destacado na Figura 58. A amostra 9 pode ser observada na Figura 58(a).

5.5.1.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

As imagens de topo, Figura 58(b) em menor ampliação e (c) em maior ampliação com pontos de EDS. Para a seção transversal, Figura 58(d), (e) e (f), indicam medidas de regiões onde não ocorreu a deposição de zinco, apresentam espessuras da camada de revestimento metálico e o PT3 de EDS, respectivamente. Os pontos mais altos, de maior espessura, indicam a formação de dendritos, pois a camada de revestimento se apresentou-se de forma homogênea.

Figura 58 - (a) Amostra com revestimento de Zn realizado na metade do tempo de eletrodeposição; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x indicando

medidas de espaços onde não ocorreu a deposição de Zn, da esquerda para a direita: (11,21; 13,00; 17,04) μm ; (e) Análise em seção transversal MEV 650x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (38,56; 15,69; 33,62; 12,10; 38,56) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 650x e EDS PT3



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 17 apresenta os pontos analisados por EDS. O primeiro ponto, PT1, mostrado na Figura 58(c), corresponde a uma região mais elevada, formação dendrítica, apresentou porcentagem (m/m) de zinco. Já o PT2, localizado em uma área mais baixa na imagem, apresentou um alto teor de zinco, mas também uma porcentagem significativa de ferro, indicando regiões onde a deposição de zinco não ocorreu efetivamente, como ilustrado na Figura 58(d).

Por sua vez, o PT3, seção transversal da Figura 58(f), representa um ponto dentro do revestimento que contém exclusivamente zinco metálico.

Tabela 17 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 58(c) PT1 e PT2; e Figura 58(c) PT3

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)
PT1	99,60	0,40
PT2	75,93	24,07
PT3	100,0	-

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.5.2 Amostra 10 - Revestimento de Zn em ½ tempo de eletrodeposição e tratamento térmico

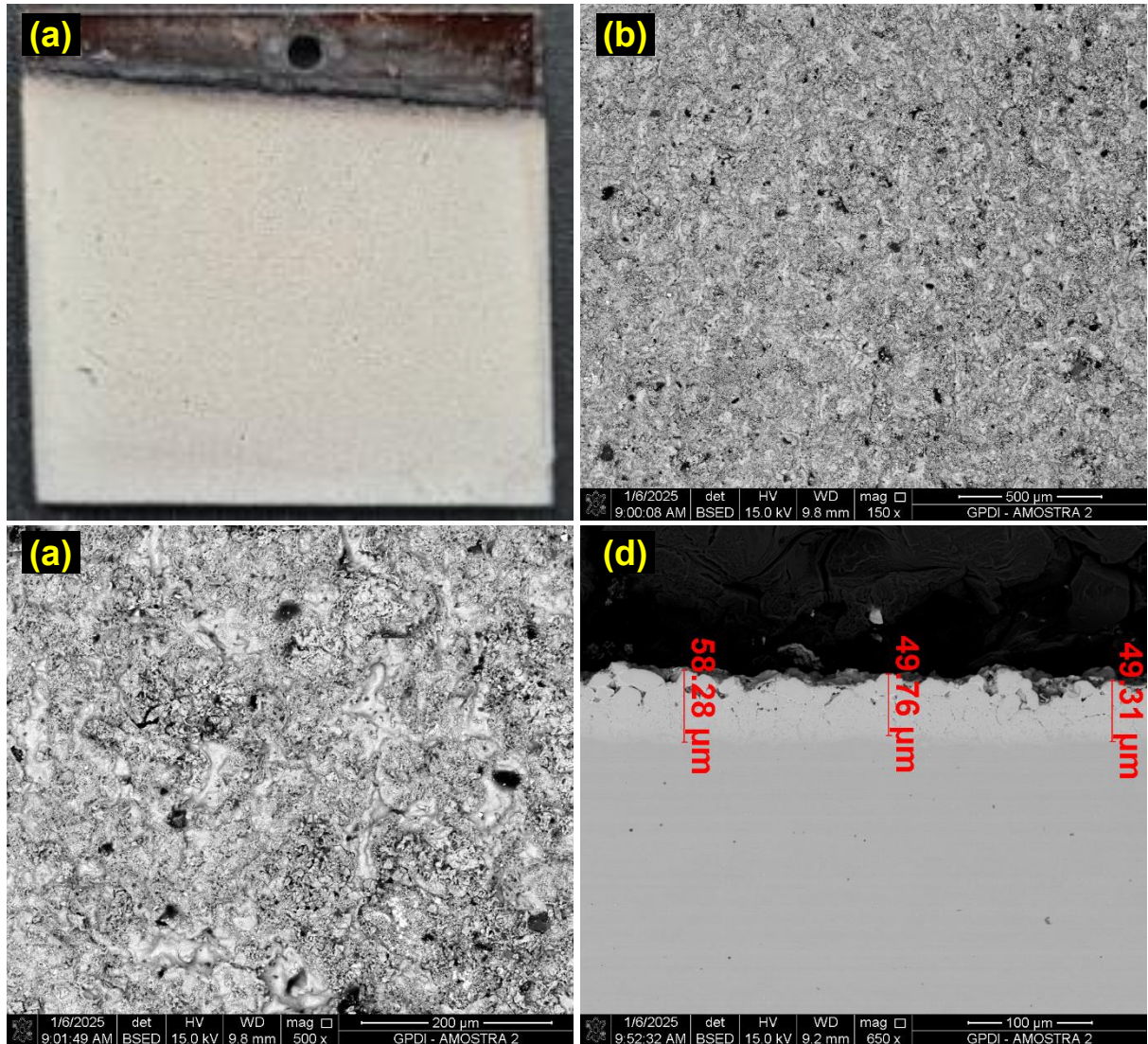
Mantendo o tempo de eletrodeposição da amostra anterior, 22 minutos e 30 segundos, seguindo com o TT, temperatura de 900°C, para avaliar o comportamento do revestimento aplicado no substrato em altas temperaturas. A Figura 59(a) exibe a amostra original após o TT.

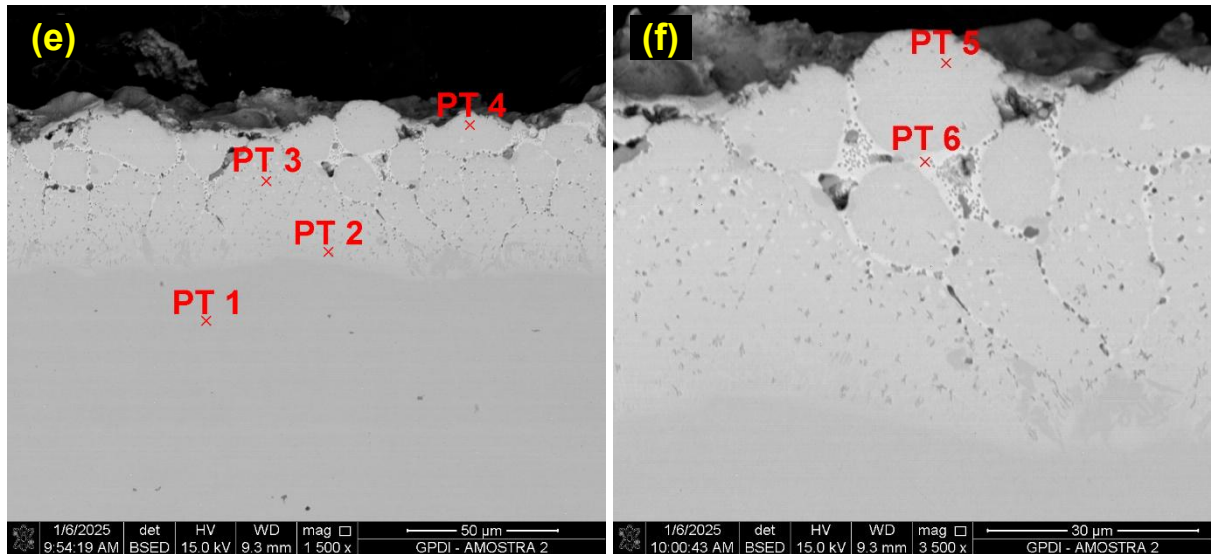
5.5.2.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

De acordo com as imagens de MEV, verifica-se que não formou uma camada branca na superfície do revestimento, diferentemente das amostras submetidas ao tempo original, 45 minutos de eletrodeposição. Além disso, observou-se que as regiões onde não ocorreu a deposição do metal, observados na Amostra 9, foram eliminadas durante o TT, resultando em uma camada de revestimento maior e mais homogênea em termos de espessura, como indica na Figura 59(d). Isso ocorre devido

ao enriquecimento de ferro proporcionado pelo substrato através do fenômeno da difusão, durante o TT.

Figura 59 - (a) Amostra com revestimento de Zn realizado na metade do tempo de eletrodeposição e TT; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS global; (d) Análise em seção transversal MEV 650x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (58,28; 49,76; 49,31) μm ; (e) Análise em seção transversal MEV 1500x e EDS PT1 ao PT4; e (f) Análise em seção transversal MEV 3500x e EDS PT5 e PT6



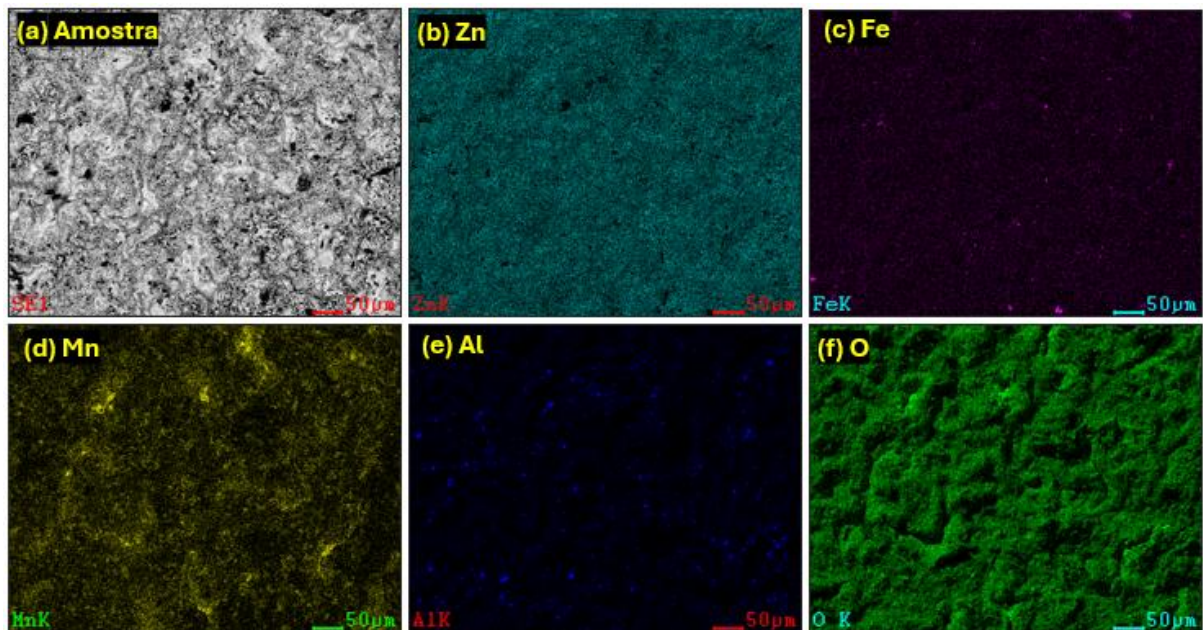


Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento de topo da Amostra 10 também foi realizado por MEV e a Figura 60(a) representa a imagem da amostra. Em (b), o mapa químico do zinco, mostra que este elemento está por toda a parte do plano da imagem, indicando que mesmo com a redução do tempo pela metade no processo de eletrodeposição e após o TT, o zinco se manteve, apresentando em possíveis fase(s) com o ferro.

Na Figura 60(c) observa-se que o ferro também está presente, em menor quantidade. Nas imagens Figura 60(d) e (e), indicam o manganês e alumínio respectivamente, procedentes do aço ao boro que migraram para o revestimento metálico durante o TT. Na Figura 60(f), o oxigênio também ocupando toda a extensão do plano da imagem, informando a presença de óxidos, principalmente de zinco, conforme apresentado na imagem de DRX mais adiante.

Figura 60 - Mapeamento da Amostra 10, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) detecção de manganês; (e) detecção de alumínio; e (f) detecção de oxigênio

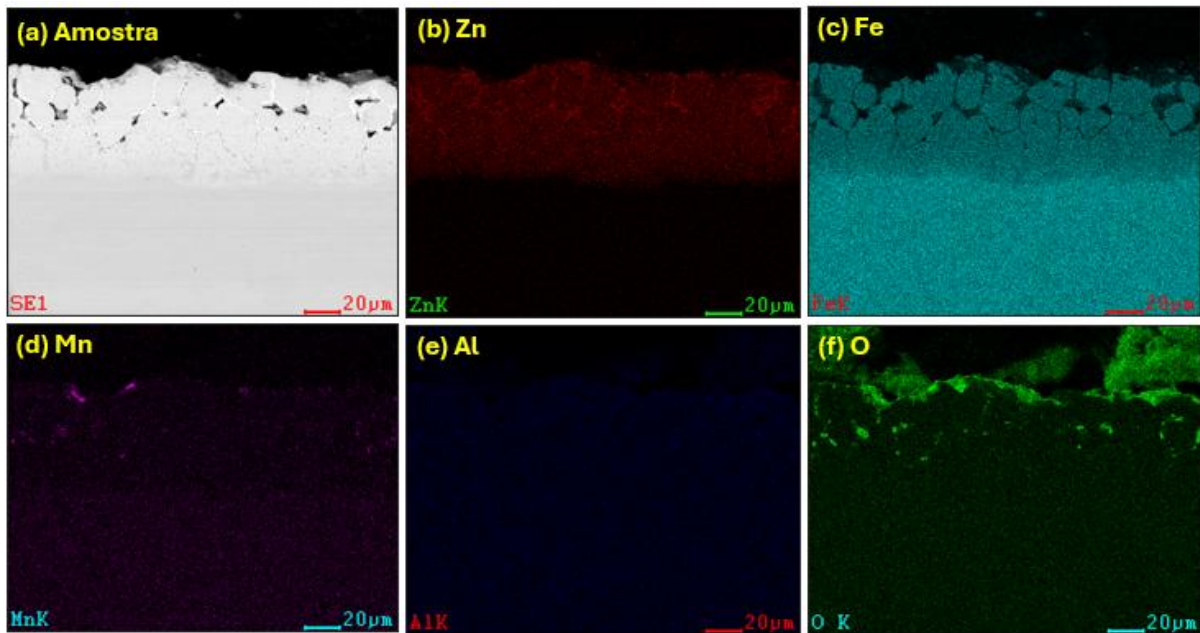


Fonte: Próprio Autor (2025).

Ainda com apresentação de imagens por mapeamento, porém de seção transversal, da Amostra 10. A Figura 61(a) representa a imagem da amostra, em (b) indica o mapa químico do zinco mostrando que este elemento está por todo o revestimento. Mesmo com a redução do tempo pela metade no processo de eletrodeposição e após o TT, o zinco se manteve na forma de possíveis fases com o ferro. Na Figura 61(c) o ferro está bem distribuído por todo o revestimento, originado pela difusão durante o TT.

O manganês e o alumínio, Figura 61(d) e (e) respectivamente, advindos do substrato no TT. Já o oxigênio, Figura 61(f), apresentou-se significativamente na superfície e, conforme comentado anteriormente, indica a formação de óxidos.

Figura 61 - Mapeamento da Amostra 10, seção transversal: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) detecção de manganês; (e) detecção de alumínio; e (f) detecção de oxigênio



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 18 apresenta os pontos analisados por EDS. A primeira análise, de caráter global, Figura 59(c), corresponde a toda área da imagem, onde foi observada uma alta porcentagem (m/m) de zinco, além de menores quantidades de elementos como ferro, manganês e alumínio, constituintes do aço ao boro, que migraram para o revestimento por difusão.

Já nos pontos PT1 a PT6, mostrados na Figura 59(e) e (f), verifica-se que o PT1 corresponde ao substrato. A migração do ferro por difusão diminui gradualmente conforme as análises de EDS avançam em direção à superfície da amostra, do PT2 ao PT6. Em contrapartida, o teor de zinco aumentou e tornou-se superior em porcentagem (m/m) somente no PT6, onde verifica-se uma fase estreita que circunda outras fases como o PT5.

Tabela 18 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 59(c) global; e Figura 59(e) e (f) PT1 a PT6

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Mn% (m/m)	Al% (m/m)
Global	87,64	3,66	7,49	1,21
PT1	-	98,51	1,49	-
PT2	19,67	80,33	-	-
PT3	33,44	66,56	-	-
PT4	34,46	65,54	-	-
PT5	34,81	65,19	-	-
PT6	56,19	46,81	-	-

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 19 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 19 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

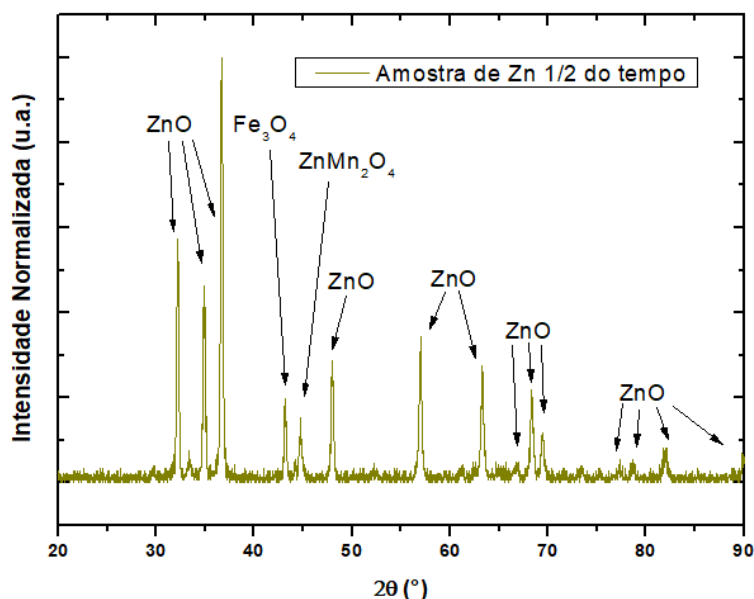
Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT2	19,67	80,33	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT3	33,44	66,56	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT4	34,46	66,56	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT5	34,81	65,19	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT6	56,19	46,81	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.5.2.2 Análise de difração de raios X

A técnica de DRX também foi utilizada para analisar a superfície da Amostra 10. A maioria dos picos são característicos para óxido de zinco (ZnO), uma para óxido de ferro (Fe₂O₄) e outro para uma fase de ZnMn₂O₄, conforme Figura 62.

Figura 62 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimento de zinco na metade do tempo de eletrodeposição e TT



Fonte: Próprio Autor (2025).

5.5.3 Amostra 11 - Revestimento de Zn em $\frac{1}{4}$ do tempo de eletrodeposição

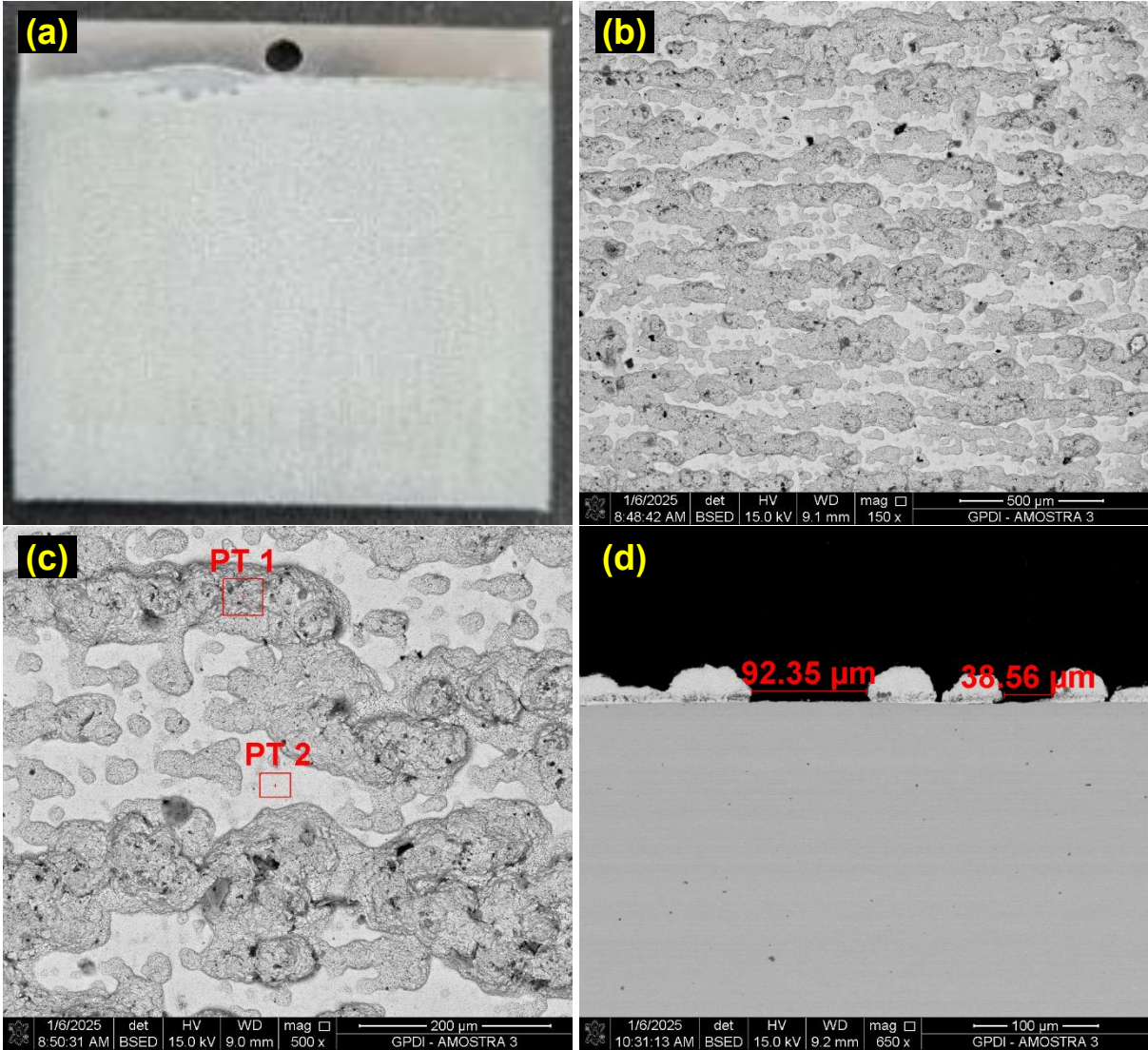
A amostra representa o revestimento de zinco obtido com um tempo ainda mais reduzido durante o processo de eletrodeposição. Nesse caso, o tempo foi restrito a um quarto do tempo original, 11 minutos e 15 segundos. Como esperado, a redução do tempo resultou em uma diminuição na espessura da camada de revestimento, com a formação de áreas de maior e menor deposição metálica, conforme destacado na Figura 47. Além disso, houve um aumento da área em que não ocorreu deposição de zinco metálico.

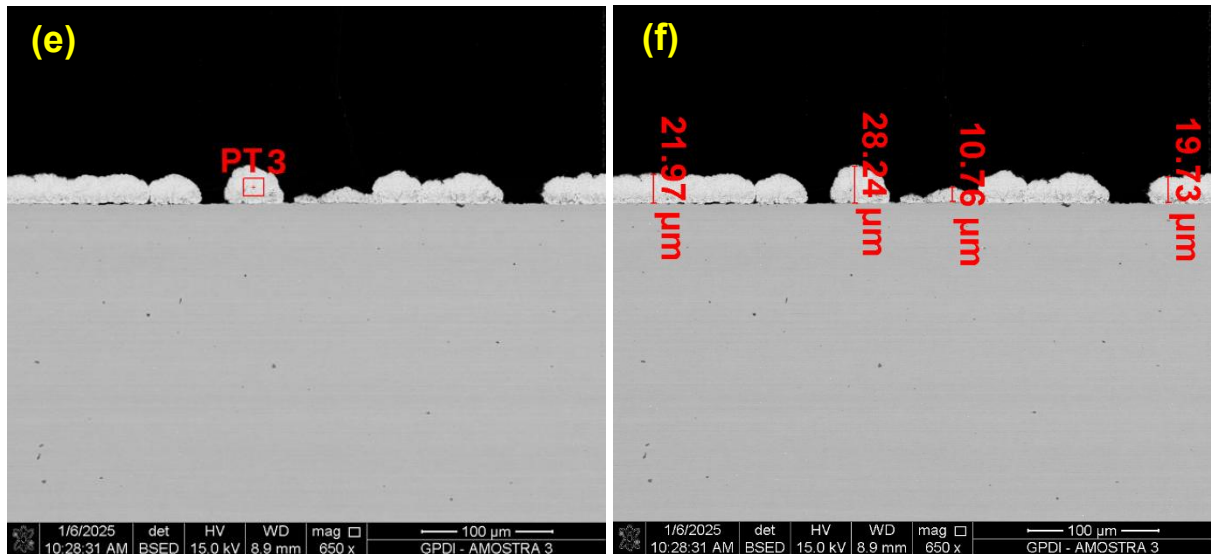
5.5.3.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

A Figura 63(a) representa a amostra original. Nas imagens de topo: (b) em menor ampliação e (c) em maior ampliação com os pontos de EDS, PT1 e PT2. Para a seção transversal, a Figura 63(d), (e) e (f) indicam, respectivamente, medidas de regiões onde não ocorreu a deposição de zinco, o PT3 de EDS e as espessuras da camada de revestimento metálico.

Figura 63 - (a) Amostra com revestimento de Zn realizado em um quarto do tempo de eletrodeposição; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e

EDS PT1 e PT2; (d) Análise em seção transversal MEV 650x indicando medidas de espaços onde não ocorreu a deposição de Zn, da esquerda para a direita: (92,35; 38,56) μm ; (e) Análise em seção transversal MEV 650x e EDS PT3; e (f) Análise em seção transversal MEV 650x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (21,97; 28,24; 10,76; 19,73) μm





Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 20 apresenta os pontos analisados por EDS. O primeiro ponto, PT1, mostrado na Figura 63(c), corresponde a uma região mais elevada, onde foi observada uma alta de zinco. Por outro lado, o PT2, localizado em uma área mais baixa na imagem, apresentou um alto teor de zinco, mas também uma porcentagem significativa de ferro, indicando a presença de regiões onde a deposição de zinco não ocorreu completamente, conforme ilustrado na Figura 63(d).

Já o PT3, mostrado na seção transversal da Amostra 11 na Figura 63(e), representa um ponto de análise dentro do revestimento, contendo exclusivamente zinco metálico. A espessura do revestimento pode ser observada na Figura 63(f), onde se destacam pontos de maior e menor deposição do zinco metálico.

Tabela 20 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 63(c) PT1 e PT2; e Figura 63(e) PT3

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)
PT1	98,79	1,21
PT2	84,45	15,55
PT3	100,0	-

Fonte: Próprio Autor (2025).

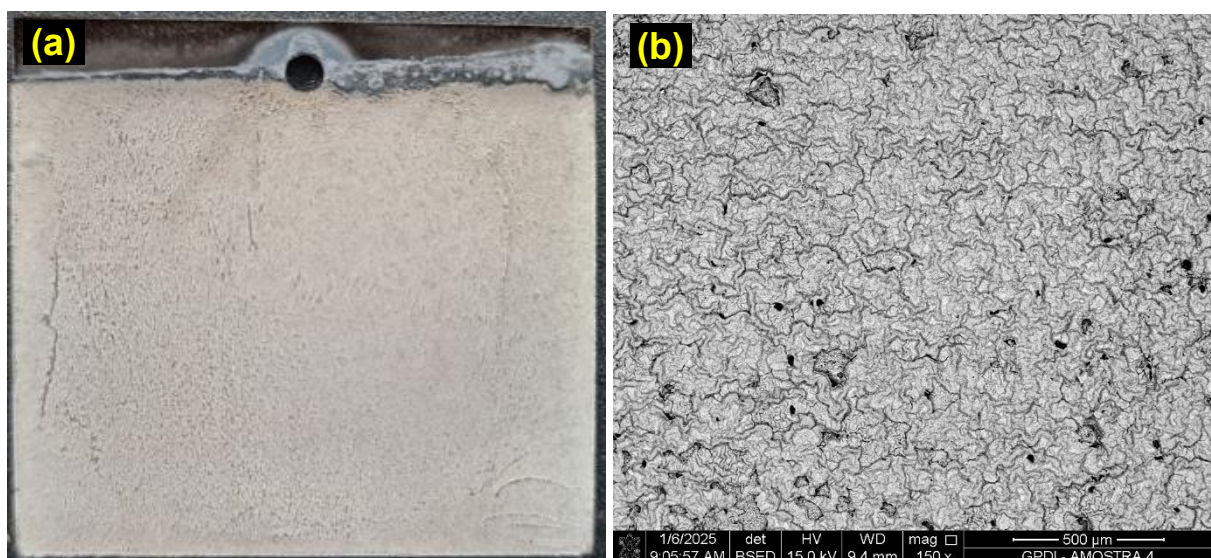
5.5.4 Amostra 12 - Revestimento de Zn em $\frac{1}{4}$ do tempo de eletrodeposição e tratamento térmico

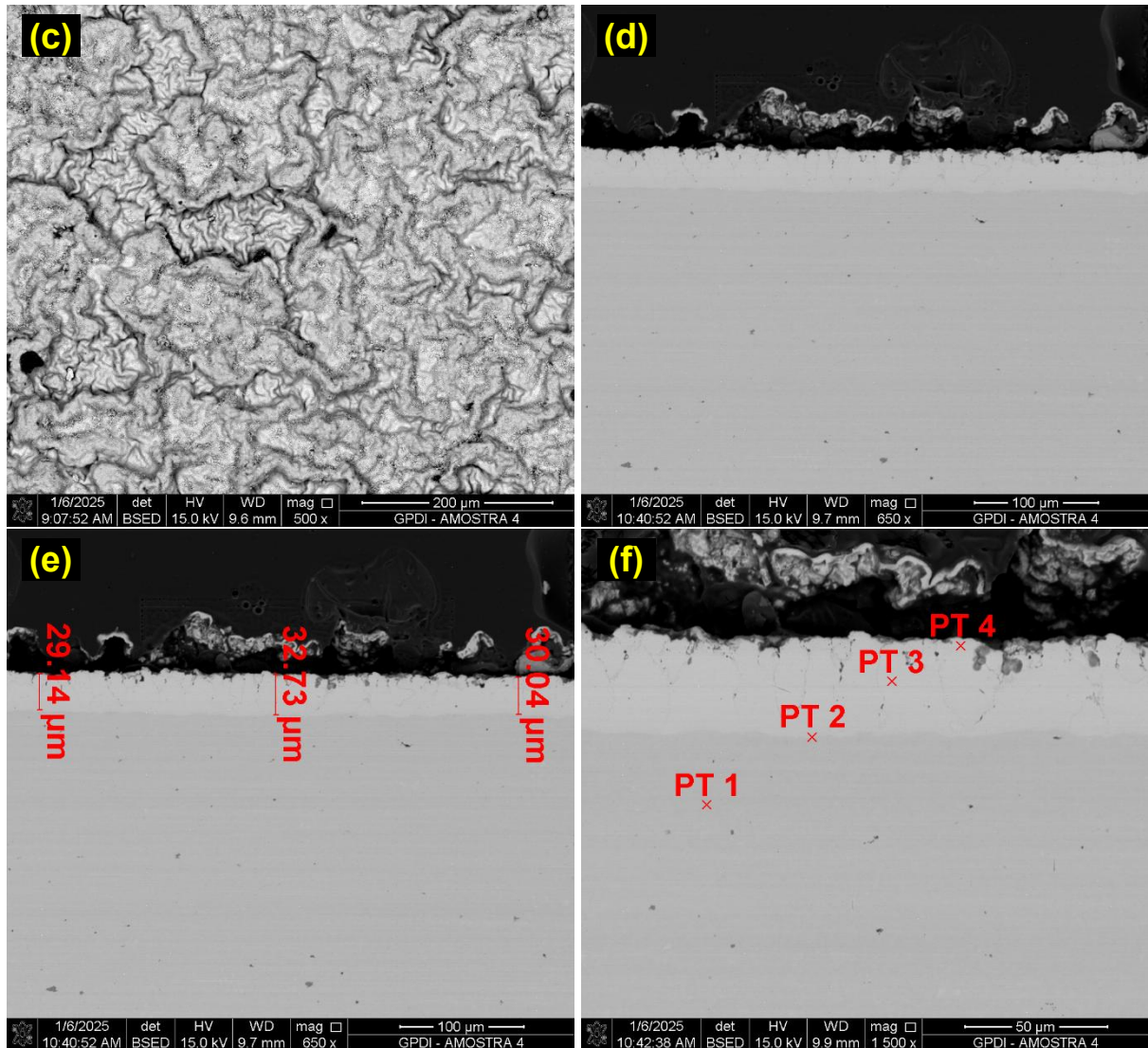
Mantendo o tempo de eletrodeposição da amostra anterior, 11 minutos e 15 segundos e seguindo com TT, para avaliar o comportamento do revestimento metálico aplicado no substrato em altas temperaturas. A Figura 64(a) exibe a amostra original após o tratamento térmico (TT).

5.5.4.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

De acordo com as imagens de MEV, observa-se que não houve a formação de uma camada branca na superfície do revestimento, diferentemente das amostras submetidas ao tempo original de eletrodeposição. Além disso, as regiões onde não ocorreu deposição do metal, observadas na Amostra 11, foram eliminadas durante o TT, resultando em uma camada de revestimento maior e mais homogênea em termos de espessura, indicando o enriquecimento por ferro, conforme a Figura 64(d).

Figura 64 - (a) Amostra com revestimento de Zn realizado em um quarto do tempo de eletrodeposição; (b) Análise de topo MEV 150x; (c) Análise de topo MEV 500x e EDS global; (d) Análise em seção transversal MEV 650x; (e) Análise em seção transversal MEV 650x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (29,14; 32,73; 30,04) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 1500x e EDS PT1 ao PT4



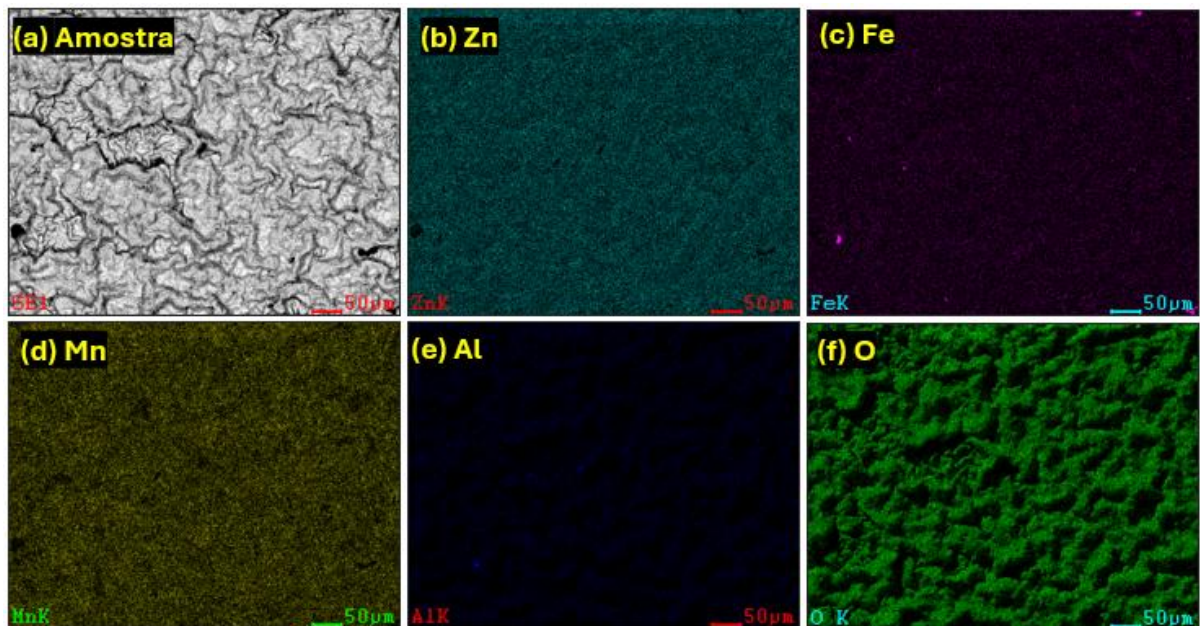


Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento de topo da Amostra 12 também foi realizado por MEV e a Figura 65(a) representa a imagem da amostra. Em (b), o mapa químico do zinco, mostra que este elemento está por toda a parte do plano da imagem, indicando que mesmo com a redução do tempo em um quarto no processo de eletrodeposição e após o TT, o zinco se manteve, apresentando em possíveis fase(s) com o ferro.

Na Figura 65(c) observa-se que o ferro também está presente, em menor quantidade. Nas imagens Figura 65(d) e (e), indicam o manganês e alumínio respectivamente, procedentes do aço ao boro que migraram para o revestimento metálico durante o TT. Na Figura 65(f), o oxigênio também ocupando toda a extensão do plano da imagem, informando a presença de óxidos, principalmente de zinco, conforme apresentado na imagem de DRX mais adiante.

Figura 65 - Mapeamento da Amostra 12, imagem de topo: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) detecção de manganês; (e) detecção de alumínio; e (f) detecção de oxigênio

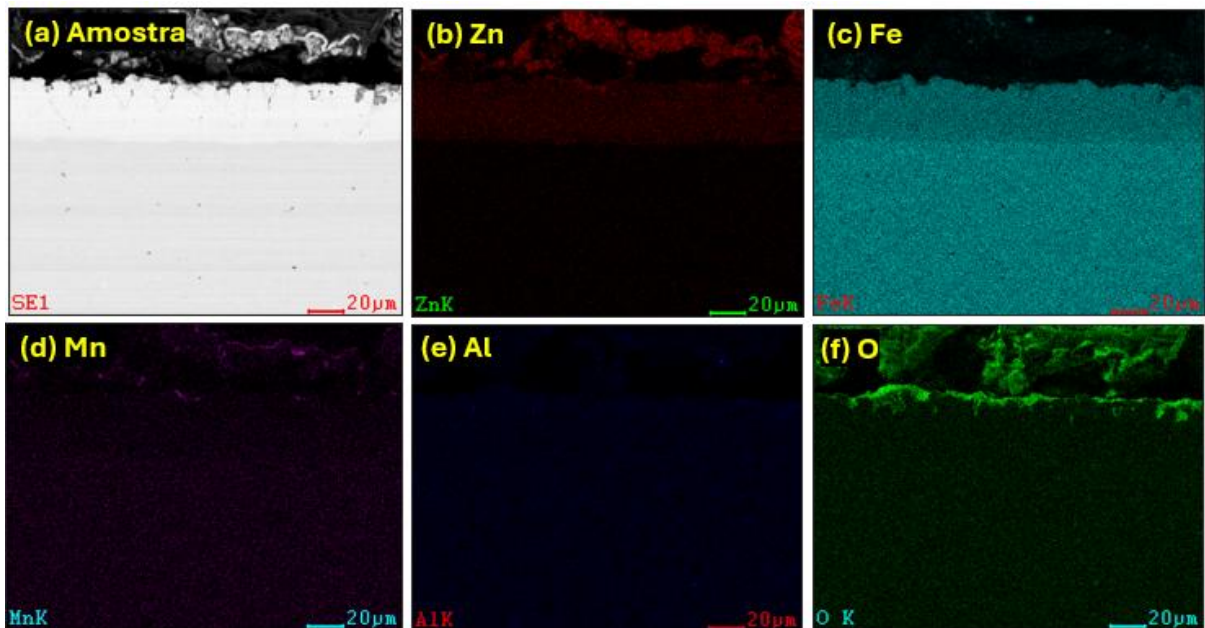


Fonte: Próprio Autor (2025).

Apresentando ainda as imagens de mapeamento, no entanto em seção transversal, da Amostra 12. A Figura 66(a) representa a imagem da amostra, em (b) indica o mapa químico do zinco mostrando que este elemento está por todo o revestimento. Mesmo com a redução do tempo para um quarto no processo de eletrodeposição e após o TT, o zinco se manteve na forma de possíveis fases com o ferro. Na Figura 66(c) o ferro está bem distribuído por todo o revestimento, originado pela difusão durante o TT.

O manganês e o alumínio, Figura 66(d) e (e) respectivamente, advindos do substrato no TT. Já o oxigênio, Figura 66(f), apresentou-se significativamente na superfície e, conforme comentado anteriormente, indica a formação de óxidos.

Figura 66 - Mapeamento da Amostra 12, seção transversal: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) detecção de manganês; (e) detecção de alumínio; e (f) detecção de oxigênio



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 21 apresenta os pontos analisados por EDS. A primeira análise, de caráter global, mostrada na Figura 64(c), corresponde a toda área da imagem, onde foi observada uma alta porcentagem (m/m) de zinco, além de menores quantidades de elementos como ferro, manganês e alumínio, constituintes do aço ao boro, que migraram para o revestimento por difusão durante o TT.

Já nos pontos PT1 a PT4, mostrados na Figura 64(f), verifica-se que o PT1 corresponde ao substrato, já que o ferro se encontra em alta concentração, seguido por manganês e silício, em baixas concentrações. Considerando apenas a migração do ferro por difusão, verifica-se que ele teve uma pequena diminuição conforme as análises de EDS avançam em direção à superfície da amostra, do PT2 ao PT4, ao contrário do teor de zinco que teve um pequeno aumento.

Tabela 21 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 64(c) global; e Figura 64(f) PT1 a PT4

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Mn% (m/m)	Si% (m/m)	Al% (m/m)
Global	78,40	4,89	16,50	-	0,21
PT1	-	98,03	1,44	0,54	-
PT2	12,15	86,43	0,86	0,57	-
PT3	21,16	78,08	0,29	0,47	-
PT4	21,98	77,15	0,09	0,78	-

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 22 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 22 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

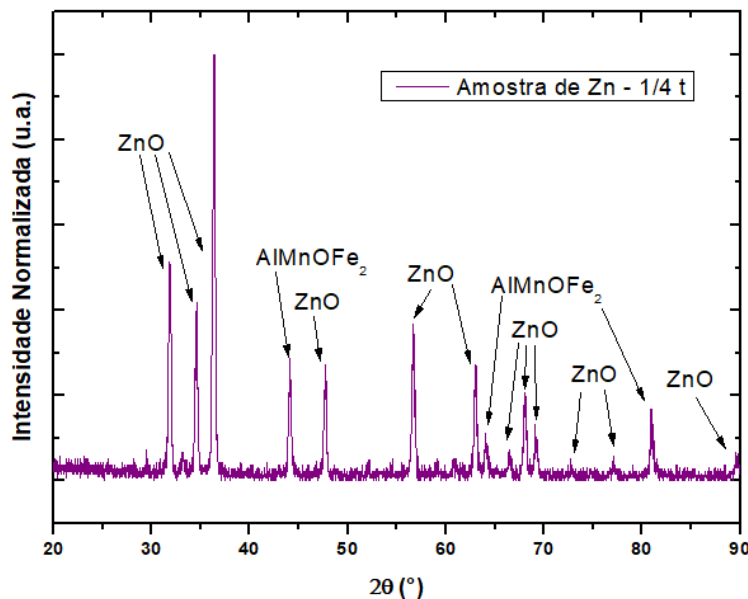
Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT2	12,33	87,67	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT3	21,32	78,68	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT4	22,17	77,83	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)

Fonte: Próprio Autor (2025).

5.5.4.2 Análise de difração de raios X

A técnica de DRX também foi utilizada para analisar a superfície da Amostra 12. A maioria dos picos são característicos para óxido de zinco (ZnO), e três para a fase de AlMnOFe_2 , conforme Figura 67.

Figura 67 - Análise de DRX, topo da amostra com revestimento de zinco em um quarto do tempo de eletrodeposição e TT



Fonte: Próprio Autor (2025).

5.6 Quantificação da massa dos eletrodepósitos de zinco aplicados no substrato

De acordo com as imagens de MEV verificou-se a necessidade de determinar a quantidade de zinco depositado na superfície do substrato, especialmente ao submeter esse material em altas temperaturas, como no TT proposto neste trabalho.

Nas amostras que apresentaram maior espessura, observou-se a formação de uma película branca de óxido de zinco. Essa camada na superfície da amostra apresenta características descontínua e quebradiça, conforme evidenciado anteriormente.

Determinar a massa de zinco metálico depositado em cada amostra pode eliminar esse comportamento e, além disso, dar maior precisão ao método empregado. Assim, a deposição de zinco foi realizada em diferentes tempos neste trabalho, sendo possível estabelecer uma relação entre a massa e o tempo de processo, já que a corrente se manteve constante, método de eletrodeposição galvanostática.

Para isso, foram realizadas as pesagens dos corpos de prova (CP) em triplicata, Tabelas 23, 24 e 25, antes e após a deposição do revestimento metálico em diferentes tempos.

A diferença de massa, propagação de erros e desvio total são definidas pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente (Piacentini *et al.*, 2012; Skoog *et al.*, 2006; Leite, 2005).

$$\bar{w} = \bar{x} \pm \bar{y} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: a média de w é uma medida indireta; a média de x e y são medidas diretas.

$$\sigma_w = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: σ_w é a propagação de erros; $\sigma_{x,y}$ são os erros instrumentais das medidas diretas.

$$\sigma_T = \sqrt{\sigma_{Est}^2 + \sigma_{Inst}^2} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: σ_T é a incerteza total; σ_{Est} é o desvio estatístico ou padrão; σ_{Inst} é o desvio instrumental dada pela propagação de erros.

Tabela 23 - Tabela com as massas iniciais e finais de deposição metálica sobre o substrato no tempo de 45min; massa do revestimento em grama e; média das pesagens

Amostra	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	m _{revestimento} (g)
1	9,3780 ± 0,0001	9,8378 ± 0,0001	0,4598 ± 0,00014
2	9,3263 ± 0,0001	9,8334 ± 0,0001	0,5071 ± 0,00014
3	9,3981 ± 0,0001	9,9161 ± 0,0001	0,5180 ± 0,00014
Média	9,3675 ± 0,0001	9,8624 ± 0,0001	0,4950 ± 0,00014

Fonte: Próprio Autor (2025).

O valor final para a massa no tempo de 45min de eletrodeposição é (0,49 ± 0,03)g.

Tabela 24 - Tabela com as massas iniciais e finais de deposição metálica sobre o substrato no tempo de 22min e 30s; massa do revestimento em grama e; média das pesagens

Amostra	m_{inicial} (g)	m_{final} (g)	m_{revestimento} (g)
1	9,5003 ± 0,0001	9,7500 ± 0,0001	0,2604 ± 0,00014
2	9,4278 ± 0,0001	9,6882 ± 0,0001	0,2603 ± 0,00014
3	9,1603 ± 0,0001	9,4206 ± 0,0001	0,2586 ± 0,00014
Média	9,3628 ± 0,1791	9,6196 ± 0,1751	0,2568 ± 0,00014

Fonte: Próprio Autor (2025).

O valor final para a massa no tempo de 22min e 30s de eletrodeposição é (0,257 ± 0,006)g.

Tabela 25 - Tabela com as massas iniciais e finais de deposição metálica sobre o substrato no tempo de 11min e 15s; massa do revestimento em grama e; média das pesagens

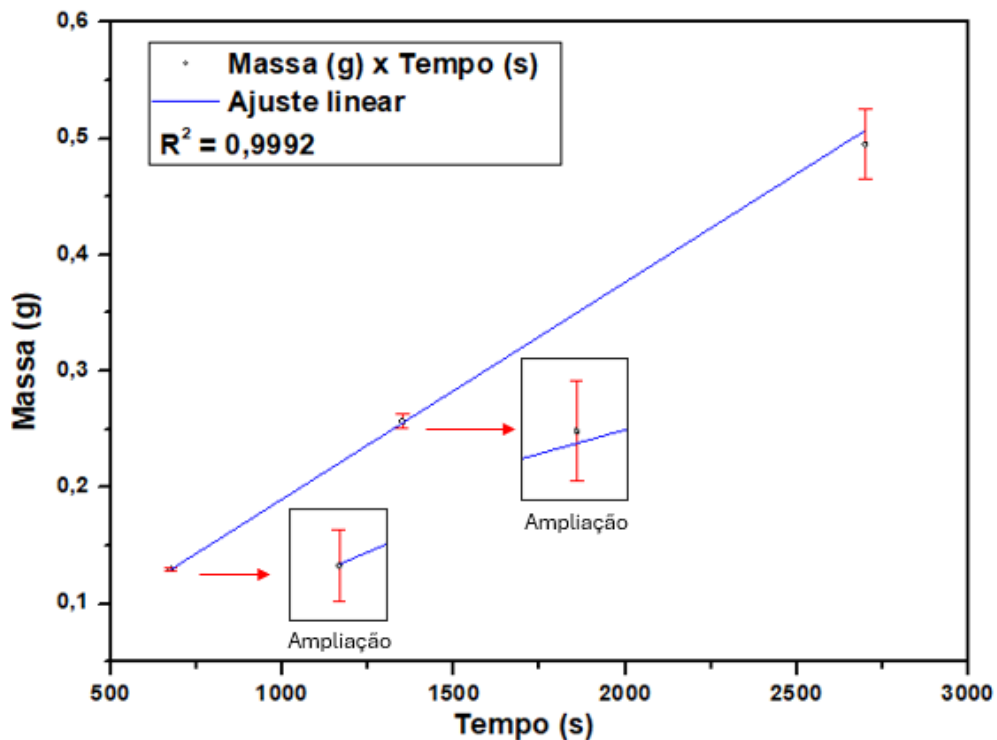
Amostra	m_{inicial} (g)	m_{final} (g)	m_{revestimento} (g)
1	9,3794 ± 0,0001	9,5074 ± 0,0001	0,1280 ± 0,00014
2	9,4649 ± 0,0001	9,5946 ± 0,0001	0,1297 ± 0,00014
3	10,0964 ± 0,0001	10,2271 ± 0,0001	0,1307 ± 0,00014
Média	9,6469 ± 0,0001	9,7764 ± 0,0001	0,1295 ± 0,00014

Fonte: Próprio Autor (2025).

O valor final para a massa no tempo de 11min e 15s de eletrodeposição é (0,1295 ± 0,0014)g.

A Figura 68 apresenta o gráfico referente aos três valores finais de massa depositada para cada tempo do processo galvanostático, com os seus respectivos erros. Observa-se a relação linear entre esses dados e, assim, foi possível encontrar o valor de R² próximo de 1.

Figura 68 - Gráfico da massa (g) em razão do tempo (s) de eletrodeposição. No processo de deposição galvanostática em (11,15; 22,30; 45)min transformados em (675; 1350; 2700)s



Fonte: Próprio Autor (2025).

Ademais, com os dados obtidos pode-se aplicar com mais precisão a massa metálica na superfície do substrato, em g cm^{-2} . Evitando perdas e a formação de uma camada mais espessa de óxido de zinco, material não desejado, após TT.

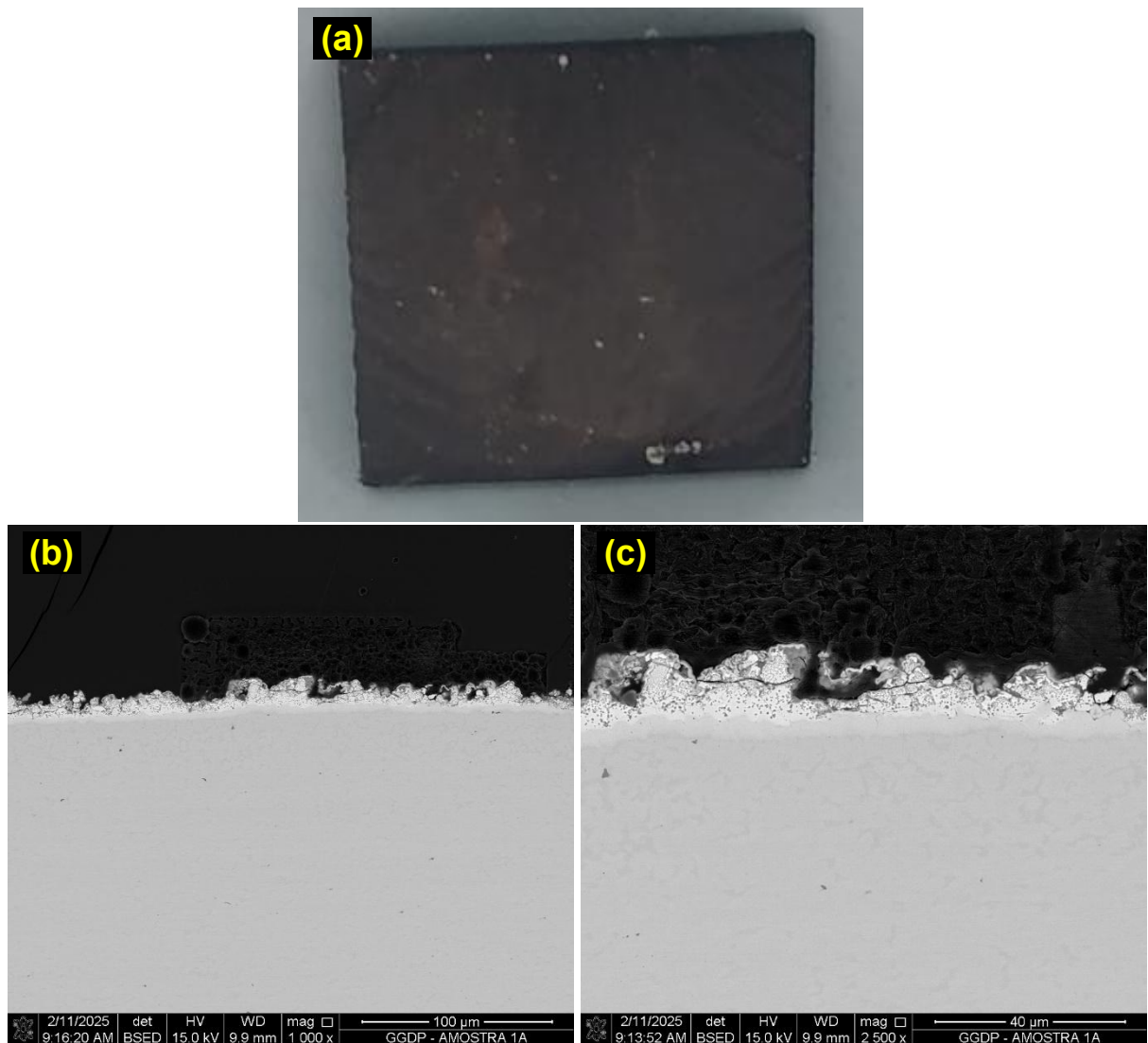
5.7 Análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia de um aço comercial após realizar um tratamento térmico similar ao utilizado neste trabalho

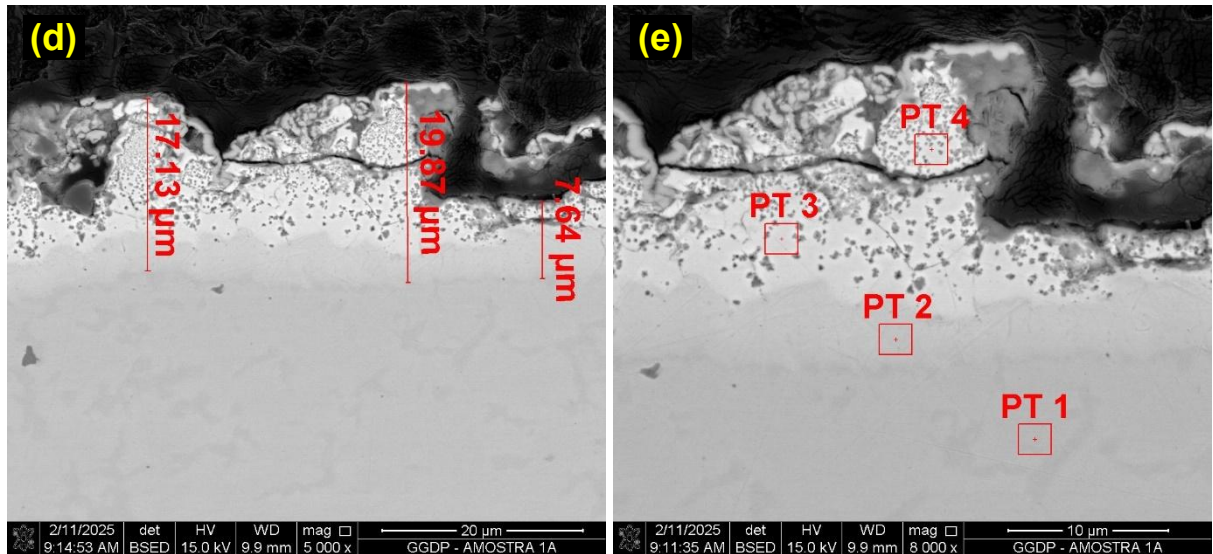
O objetivo dessas análises foi comparar os resultados obtidos neste estudo com os de um aço comercial, o ZF70. Para isso, adotou-se a mesma configuração do ciclo térmico, permitindo uma avaliação das diferenças de cada um desses materiais. Nesse sentido, o aço ZF70 foi identificado como Amostra 13 e foi analisado a sua seção transversal para verificar as possíveis fases de ferro e zinco após o TT e outras possíveis observações. A Figura 69(a) representa a imagem da amostra.

5.7.1 Análises de microscopia eletrônica por varredura, mapeamento químico e espectroscopia por dispersão de energia

Na Figura 69(b) e (c), menor e maior ampliação, respectivamente. Na figura 63(d) estão indicadas algumas medidas de espessura e, na Figura 69(e), os pontos por EDS, PT1 a PT4.

Figura 69 - (a) Amostra do aço ZF70 revestida por imersão a quente após TT; (b) Análise em seção transversal MEV 1000x; (c) Análise em seção transversal MEV 2500x; (d) Análise em seção transversal MEV 5000x indicando algumas medidas de espessura do revestimento, da esquerda para a direita: (17,13; 19,87; 7,64) μm ; e (f) Análise em seção transversal MEV 8000x e EDS PT1 a PT4

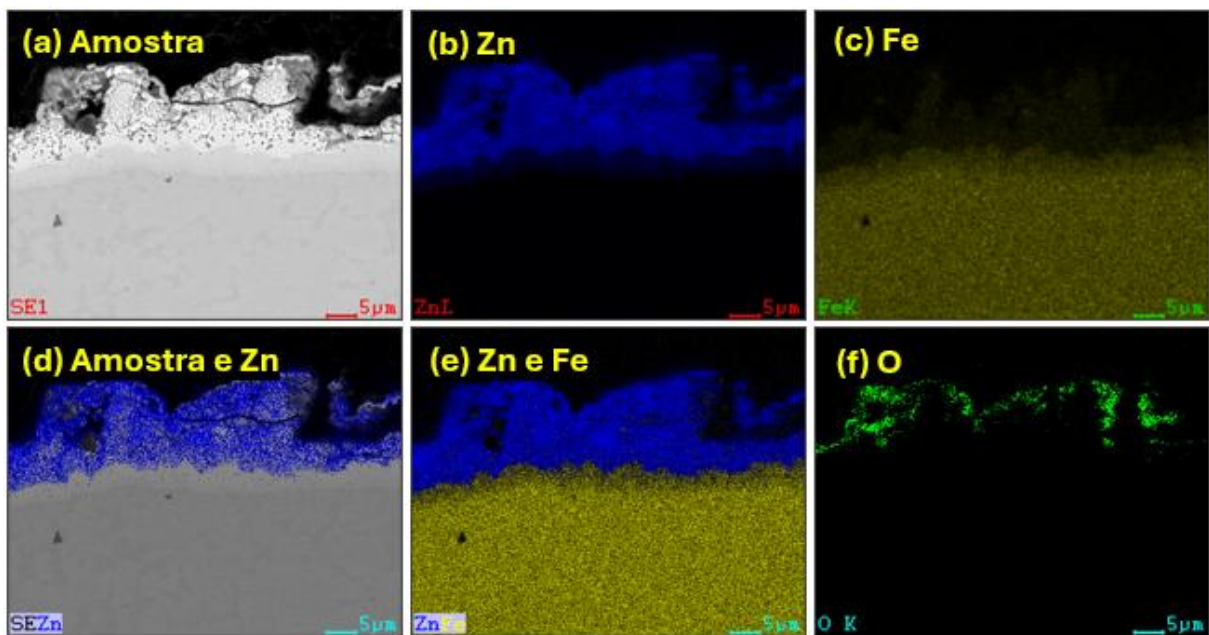




Fonte: Próprio Autor (2025).

O mapeamento da seção transversal da Amostra 13 por MEV revelou a distribuição dos elementos no revestimento. A Figura 69(a) refere-se à imagem da amostra, enquanto a Figura 69(b) indica o zinco na parte superior da amostra e se manteve após o TT. Já a Figura 69(c) revela a presença de ferro, mais intenso próximo ao substrato e menos intenso mais próximo da superfície da amostra.

Figura 70 - Mapeamento da Amostra 13, aço ZF70 seção transversal: (a) amostra; (b) detecção de zinco; (c) detecção de ferro; (d) amostra e detecção de zinco; (e) detecção de zinco e ferro; e (f) detecção de oxigênio



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 26 mostra os pontos de EDS, PT1 a PT4, identificados na Figura 69(e). O PT1 refere-se ao substrato e o PT2 é uma região entre o aço e o revestimento, identificando um alto percentual de ferro. Já os pontos PT3 e PT4 apresentaram um percentual de zinco bastante elevado e similar entre si, sendo observado fases ricas em zinco, diferentemente das amostras de zinco por eletrodeposição em tempo reduzido, mencionadas anteriormente, nas quais foram identificadas fases ricas em ferro após o TT.

Tabela 26 - Resultados de EDS em porcentagem (m/m) indicados na Figura 69(e) PT1 a PT4

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)
PT1	-	100,00
PT2	29,28	70,72
PT3	74,72	25,28
PT4	73,58	26,42

Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 27 informa as possíveis fases formadas pelos elementos metálicos ferro e zinco.

Tabela 27 - Identificação das fases formadas entre o ferro e o zinco conforme a composição em porcentagem (m/m) de EDS e diagrama de fases Fe-Zn

Pontos	Zn% (m/m)	Fe% (m/m)	Fase
PT2	29,28	70,72	α -Fe (alfa-ferro) + Γ_1 (gama 1)
PT3	74,72	25,28	Γ_1 (gama 1) + Γ_2 (gama 2)
PT4	73,58	26,42	Γ_1 (gama 1)

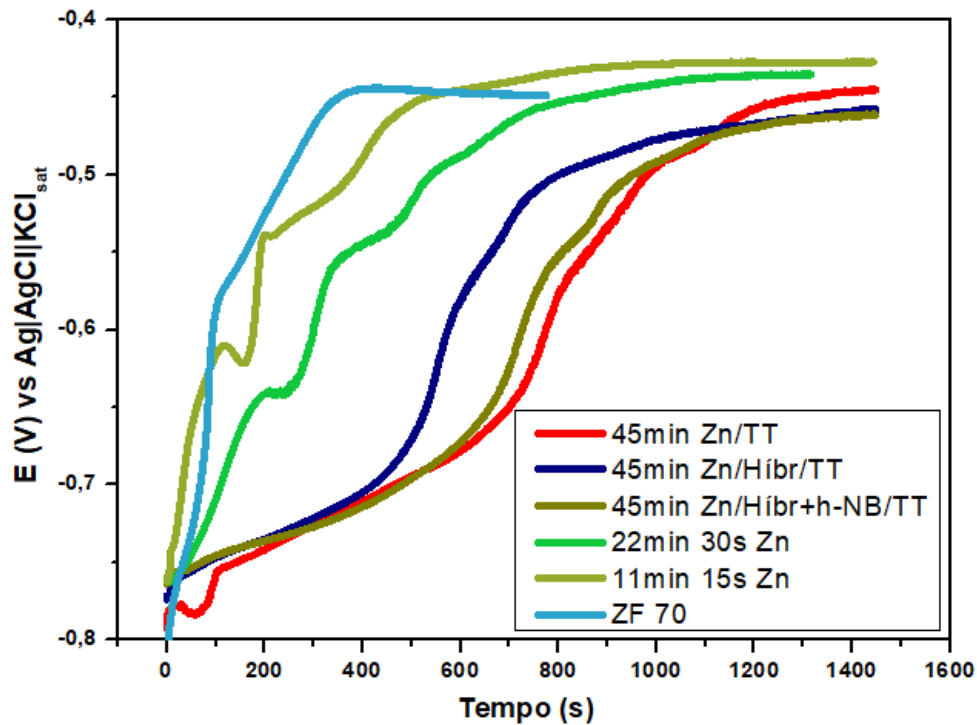
Fonte: Próprio Autor (2025).

5.8 Verificação do comportamento dos revestimentos de zinco após tratamento térmico em relação à corrosão por potencial em circuito aberto

Os revestimentos de zinco em diferentes tempos de eletrodeposição galvanostática, foram analisados por potencial em circuito aberto (OCP). Além das amostras realizadas neste trabalho, foi também analisado um aço com revestimento de zinco por imersão à quente, de origem comercial, em que realizou o TT nos mesmos parâmetros: temperatura, encharque e resfriamento. Esse aço é denominado como ZF70, aço comumente utilizado na estampagem a quente, com aplicação de

revestimento de 70 g/m²/face. A Figura 71 apresenta os resultados de OCP em solução de HCl 4%(m/m).

Figura 71 - Curva de OCP em função do tempo para os sistemas com diferentes tempos de eletrodeposição em aço ao boro e aço ZF70 com TT na solução de HCl 4% (m/m)



Fonte: Próprio Autor (2025).

Iniciando com a amostra de 45min de zinco após tratamento térmico (Zn / TT), no tempo de 100s a amostra teve um pequeno aumento do potencial e em seguida diminuiu, isso pode indicar que a fina camada descontínua de óxido de zinco se decompôs em -0,78V. A partir de 100s com potencial próximo a -0,76V, observa-se um patamar levemente inclinado, que vai aumentando com o potencial até 700s, isso pode indicar zinco metálico e possível fase de Fe-Zn mais rica em zinco. Em seguida observa-se um aumento abrupto do potencial, até 800s, caracterizando outra fase Fe-Zn em menor quantidade. Um pequeno patamar bastante inclinado foi formado próximo de 1000s com potencial -0,5V, indicando uma fase mais rica em ferro. Em seguida, observa-se mais uma pequena curva após 1000s e depois se mantém constante até o potencial atingir próximo de -0,44V, indicando que a solução ácida atingiu o substrato e manteve-se estável.

As amostras de 45min de zinco com híbrido (Zn / híbrido / TT) e híbrido com aditivo h-NB (Zn / híbrido c/ h-NB / TT) após tratamento térmico, tiveram um

comportamento bastante similar no início. No entanto, a partir de 400s e potencial próximo de -0,76V tiveram comportamento um pouco diferente até 1100s e, após esse tempo, se igualaram novamente até o final.

Nas amostras com a metade e um quarto de tempo de eletrodeposição, obtiveram um comportamento similar por apresentar patamares parecidos. A diferença entre eles está na quantidade de massa das fases intermetálicas de Fe-Zn, levando mais tempo para decompor e, assim, deixando a deposição de maior tempo menos inclinada. Sendo assim, no início da análise tiveram um aumento abrupto do potencial, de -0,78V alcançando próximo a -0,63V. Acima do potencial próximo de -0,63V, ocorre outro aumento abrupto do potencial até -0,55V, indicando uma fase de Fe-Zn com menos percentual de zinco. A partir do potencial de -0,55V apresentou pequenos patamares até atingir próximo de -0,44V, indicando que a solução ácida está em contato com o aço ao boro.

Já o aço comercial, ZF70, foi a amostra que o revestimento decompôs mais rapidamente. Iniciando próximo a -0,78V, observa-se um aumento abrupto do potencial próximo de -0,58V em menos de 100s. Em seguida, no próximo patamar, que se inicia próximo a -0,58V vai até -0,44V indicado que o substrato começou a se decompor, isso ocorre em aproximadamente 360s.

Com base nos resultados de OCP, verifica-se que todos os revestimentos obtidos por eletrodeposição galvanostática apresentaram um desempenho superior. Isso é evidenciado pelo maior tempo necessário para sua decomposição em comparação ao revestimento comercial obtido por imersão a quente.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados que os revestimentos metálicos e híbrido orgânico-inorgânico apresentaram, foi realizado uma análise comparativa entre eles. Iniciando com os revestimentos de ZnNi, estes apresentaram dendritos por toda a superfície da amostra, devido à alta corrente no sistema. Provavelmente os altos pontos dendríticos poderia ser o responsável pela área deteriorada na amostra após o tratamento térmico (TT), isso gerou uma maior superfície de contato e poderia causar áreas menos resistentes a temperatura elevada. Além disso, o híbrido com e sem aditivo aplicado sobre o ZnNi tornou-se bastante quebradiço ao atingir a temperatura ambiente. Por esse motivo, neste trabalho preferiu-se dar mais enfoque ao próximo revestimento metálico.

Para os revestimentos de Zn, inicialmente no tempo de 45min, apresentaram uma superfície totalmente branca e homogênea após o TT. O material formado era basicamente óxido de zinco, tornando-se quebradiço nas extremidades da amostra após atingir a temperatura ambiente. Entretanto, com a aplicação do híbrido com e sem aditivo tornou-se um pouco mais resistente. Nesse contexto, houve maior interesse no revestimento de zinco e, assim, optou-se por realizar a eletrodeposição em menos tempo. Assim, poderia diminuir ou eliminar o excesso da formação de ZnO e reduzir fases ricas em zinco, que poderia causar a LME. Ademais, buscou-se aproximar o processo de eletrodeposição com aços comerciais revestidos com zinco por imersão a quente, como o aço ZF70.

Com a redução do tempo de eletrodeposição também foi observado a formação de dendritos, apresentando pontos de revestimento extremamente baixos ou nulos ao longo da extensão da amostra. Isso também ocorreu pela alta corrente desse processo e a ausência de aditivos que poderia manter a estabilidade da solução, resultando em uma camada mais homogênea.

Provavelmente, os revestimentos em menor tempo de eletrodeposição poderiam ser utilizados em aplicações específicas, como por exemplo, na estampagem a quente. Pois verificou-se que após o tratamento térmico as amostras obtiveram um aumento da espessura devido ao enriquecimento de ferro, tornando-a homogênea e sem a formação de ZnO em excesso, camada branca e quebradiça. Além disso, apresentaram a fase Fe- α em diferentes concentrações, da região limite entre o substrato e o revestimento até a superfície. Isso é um bom indicativo que não

ocorreria a LME durante a estampagem a quente, já que não apresentou fases ricas em zinco ou ferro 10% (m/m).

Uma outra comparação realizada, foi entre os revestimentos de zinco produzidos eletroquimicamente com o aço comercial após o TT, verifica-se que todas as cinco amostras por eletrodeposição apresentaram uma camada mais homogênea, e a espessura do menor tempo de deposição, 11min e 15s, estava bem próxima do ZF70. O resultado de potencial em circuito aberto (OCP) em função do tempo mostrou que os revestimentos realizados neste trabalho obtiveram maior tempo (s) para se decomporem frente a solução ácida utilizada. Diferentemente do aço comercial que se decompôs em menor tempo.

Para futuros trabalhos, seria interessante realizar testes que avaliam a tensão versus a deformação, em altas temperaturas, do revestimento aplicado no substrato, verificando também se ocorreria ou não o fenômeno da LME. Nesse sentido, seria necessário realizar a eletrodeposição de zinco em corpos de prova, aço ao boro, com dimensões específicas, adequando-se ao equipamento. Ademais, pode-se utilizar algum tipo de aditivo, como a sacarina ou ácido ascórbico na eletrodeposição galvanostática, para garantir uma camada de zinco mais homogênea.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-KRISHA, M. M. Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn-Ni-Fe alloys from a sulfate bath. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 775-783, 2012.

AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 2020. Hot-Dip Galvanizing Process. Disponível em: <https://galvanizeit.org>. Acesso em: 27 fev. 2025.

ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. 2ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª ed. [s. l.]: Bookman, 2012.

AUTENGRUBER, R. *et al.* Surface and coating analysis of press-hardened hot-dip galvanized steel sheet. **steel research international**, [s. l.], v. 83, n. 11, p. 1005-1011, 2012.

AUTENGRUBER, R.; LUCKENEDER, G.; HASSEL, A. W. Corrosion of press-hardened galvanized steel. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 63, p. 12-19, 2012.

BELTOWSKA-LEHMAN, E. *et al.* Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 151-152, p. 444-448, 2002.

CALLISTER, J.; RETHWISCH, D. G. **Ciências e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 10ª ed. Rio de Janeiro, RJ: Ltc-Livros técnicos e científicos Editora Ltda, 2021.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª ed. São Paulo, Brasil: Artliber, 2010.

CASTRO, G. M. **Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ferrítico ABNT 430**. 2005. 139 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2005.

CASTRO, A. G. de M.; SOUZA, I. C. de; FERREIRA, E. A. Síntese e avaliação da estabilidade de nanofolhas de nitreto de boro em meio aquoso. *In: VI SIMPÓSIO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS SUL FLUMINENSE, 2025, Volta Redonda, RJ. Anais do VI Simpósio de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Sul Fluminense*. Volta Redonda, RJ: Even3, 2025.

CERQUEIRA, F. M. **Efeito dos parâmetros de recozimento na produção de um aço 22MnB5 revestido ao Al-Si destinado a estampagem a quente**. 2018. 214 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 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**, [s. l.], v. 794, p. 672-682, 2019.

CHANG, J.-K. *et al.* Oxidation resistant silane coating for hot-dip galvanized hot stamping steel. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 164, 2020.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 7ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1996.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. Tradução: André Luiz V. da Costa e Silva. 4ª ed. [s. l.]: Editora Edgard Blucher, 2008.

CORDEIRO, B. C. *et al.* Estudo da estampagem a quente do aço 22MnB5 com revestimento Al-Si. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, [s. l.], v. 18, 2021.

DEVER, C. E. **Effect of coating microstructure on the electrochemical properties of continuous galvanized coatings on press hardened steels**. 2018. 172 f. Doutorado - McMaster University, Hamilton, Ontario, 2018.

FAN, D. W.; KIM, H. S.; COOMAN, B. C. de. Modelling of melt flow and solidification in the twin-roll strip casting process. **Steel Research International**, [s. l.], n. 80, 2009.

FAN, D. W.; COOMAN, B. C. de. **State of the knowledge on coating systems for hot stamped parts**. [s. l.], 2012.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and practice of metal electrodeposition**. New York, NY: Springer New York, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6^a ed. [s. l.]: Ltc-Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2010.

GHANBARI, Z. N.; SPEER, J. G.; FINDLEY, K. O. Coating evolution and mechanical behavior of zn-coated press-hardening sheet steel. *In*: AIST, 2015, Toronto. **Hot sheet metal forming of high-performance steel**. Toronto: 5 th International Conference, 2015.

GIAMPIERI, A. *et al.* A review of the current automotive manufacturing practice from an energy perspective. **Applied Energy**, [s. l.], v. 261, p. 114074, 2020.

GOMES, B. C. **Efeito da estampagem a quente na resistência à corrosão do aço ao boro galvanizado**. 2023. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2023.

GORNI, A. A. Novas tendências para o processo de estampagem a quente. [s. l.], p. 62-77, 2010.

GROOVER, M. P. **Introdução aos processos de fabricação**. [s. l.]: Ltc-Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2014.

HARB, S. V. *et al.* A comparative study on graphene oxide and carbon nanotube reinforcement of PMMA-siloxane-silica anticorrosive coatings. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 8, n. 25, p. 16339-16350, 2016.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8^a ed. [s. l.]: Ltc-Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2012.

HOFER, C. *et al.* Bending behavior of zinc-coated hot stamping steels. **Steel Research International**, [s. l.], v. 92, n. 10, p. 2100149, 2021.

HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6^a ed. [s. l.]: Bookman, 2009.

JANIK, V. *et al.* Zn diffusion and α -Fe(Zn) layer growth during annealing of zn-coated by steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 400-411, 2016.

KARBASIAN, H.; TEKKAYA, A. E. A review on hot stamping. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 210, n. 15, p. 2103-2118, 2010.

KONDRATIUK, J. *et al.* Zinc coatings for hot sheet metal forming: Comparison of phase evolution and microstructure during heat treatment. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 205, n. 17-18, p. 4141-4153, 2011.

- KUMAR, C. M. P. *et al.* Electrodeposition based preparation of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-WC nanocomposite coatings for corrosion-resistant applications. **Coatings**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 712, 2021.
- KURSULA, P. K. Accuracy, precision and detection limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the multi-elemental analysis of medieval glass. **X-Ray Spectrometry**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 111-118, 2000.
- KUZIĄK, R.; KAWALLA, R.; WAENGLER, S. Advanced high strength steels for automotive industry. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 103-117, 2008.
- LEITE, F. **Amostragem fora e dentro do laboratório**. [s. l.]: Átomo, 2005.
- LEITE, W. F. **Dissolução de óxidos formados a altas temperaturas nos aços elétricos variando-se a temperatura e concentração da solução ácida na decapagem**. 2008. 62 f. - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2008.
- LIMA, T. N. *et al.* Microstructural evolution of a hot-stamped boron steel automotive part and its influence on corrosion properties and tempering behavior. **Materials Research**, [s. l.], v. 26, 2023.
- LOTO, C. A. Electrodeposition of zinc from acid based solutions: a review and experimental study. **Asian Journal of Applied Sciences**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 314-326, 2012.
- LUCAS, E. F. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. [s. l.]: E-Papers, 2001.
- MARDER, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 191-271, 2000.
- MENDHAM, J. *et al.* **Vogel: Análise química quantitativa**. 6ª ed. [s. l.: s. n.], 2002.
- MUNARO, Mayara *et al.* Avaliação de diferentes rotas de esfoliação líquida para obtenção de nanolamelas de nitreto de boro hexagonal. **Química Nova**, [s. l.], 2017.
- NEVES, N. C. L. **Avaliação da resistência à oxidação de revestimentos zinco-níquel obtidos por eletrodeposição a partir de banhos com adição de óxido de grafeno**. 2024. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2024.
- NEVES, B. F. **Simulações de ciclos de recozimento em caixa de um aço PHS**. 2025. 87 f. Escola de Industrial Metalúrgica de Volta Redonda Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2025.
- NUNES, L. de P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.
- PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos estruturais e estruturas metálicas**. São Paulo: Imprensa oficial do Estado S.A. v. 1, 1993.
- PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. 4ª ed. [s. l.]: Cengage Learning, 2010.
- PEREIRA, T. R. **Estudo do efeito do boro na microestrutura e propriedades mecânicas do aço 10B06 utilizado na produção de fios máquina e arames trefilados**. 2017. Dissertação (Mestrado em Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2017.
- PIACENTINI, J. J. *et al.* **Introdução ao laboratório de física**. [s. l.]: Editora UFSC, 2012.
- PINEDO, C. E. **Tratamentos térmicos e superficiais dos aços**. São Paulo: Blucher, 2021.

POPOV, K. I. *et al.* **Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

PUNITH KUMAR, M. K.; RAY, S.; SRIVASTAVA, C. Effect of graphene addition on composition, morphology and corrosion behavior of ZnNiFe-graphene composite coatings. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 107, p. 107904, 2020.

QUEIROZ, S. M. **Preparação, caracterização e aplicação de nanofolhas de nitreto de boro hexagonal**. 2021. 134 f. Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal de Minas Gerais Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, 2021.

REIS, L. de C. *et al.* **Estudo do efeito do boro e das condições de trefilação na delaminação de aços perlíticos**. [s. l.], 2009.

SANTOS, M. C. D. **Estudo da cinética de decapagem química de aços ao boro** - Universidade Federal de São Paulo Instituto de Ciência e Tecnologia. [s. l.], 2021.

SANTOS, F. R.; PANOSSIAN, Z. Conformabilidade e resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco. *In*: USP - CENTRO DE DIFUSÃO INTERNACIONAL, 2018, São Paulo/SP. **INTERCORR 2018 ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão**. São Paulo/SP: [s. n.], 2018. p. 9.

SARMENTO, V. H. V. *et al.* Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface & Coatings Technology**, [s. l.], p. 2691-2701, 2010.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. (org.). **Modern electroplating**. The electrochemical society series, v. 52, 5ª ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2010.

SCOUTARIS, N. *et al.* SEM/EDX and confocal Raman microscopy as complementary tools for the characterization of pharmaceutical tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 470, n. 1-2, p. 88-98, 2014.

SEVERIN, K. P. **Energy dispersive spectrometry of common rock forming minerals**. Springer Netherlands: [s. n.], 2004.

SHI, Y. *et al.* Enhancing the barrier effect of sol-gel derived inorganic coating by doping h-BN nanosheet. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 544, p. 148849, 2021.

SILVA, L. de S. V. da *et al.* Brief review of anticorrosive sol-gel coating for steels. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba PR, 2021. p. 36283-36300.

SILVA, A. L. V. da C. e; NEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3ª ed. São Paulo: Blucher, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. 7ª ed. State University of New York College of Environmental Science e Forestry: Grupo Editorial Nacional, 2006.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos da química analítica**. 8ª ed. [s. l.]: Cengage Learning, 2006.

SOUZA, E. L. S. *et al.* Eletrodeposição da liga Zn-Ni utilizando planejamento experimental e sua eficiência catódica. **Anais do VII CONAPESC**, [s. l.], 2022.

SUEGAMA, P. H. *et al.* Estudo eletroquímico da influência dos parâmetros de processamento sol-gel e a proporção inorgânica/orgânica na formação de um filme híbrido de siloxano-PMMA sobre aço carbono 1010. *In*: 28º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 2008, Recife PE. **INTERCORR 2008 - ABRACO: Associação Brasileira de Corrosão**. Recife PE: [s. n.], 2008. p. 14.

SUZANA, A. F. *et al.* Corrosion protection of chromium-coated steel by hybrid sol-gel coatings. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 299, p. 71-80, 2016.

VIEIRA, M. E. M. *et al.* Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 10, n. 10, 2021.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. v. 49 [s. l.]: Edusp, 2003.

WORLD AUTO STEEL, 2024. Disponível em: <http://www.worldautosteel.org>. Acesso em: 20 nov. 2024.

XIMENES, D. A. da C. **Simulação física e caracterização microestrutural de chapas de aço ao Boro com revestimentos Zn-Fe para aplicação em processos de estampagem a quente**. 2018. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2018.

ZHANG, Q. *et al.* Electrodeposition in Ionic Liquids. **ChemPhysChem**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 335-351, 2016.

ZOPPI, R. A.; NUNES, S. P. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido. **Polímeros**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 27-36, 1997.