

**JESÚS MARINO FALCÓN ROQUE**

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Zn/Co SOBRE AÇO  
CARBONO E SUA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

**São Paulo  
2010**

**JESÚS MARINO FALCÓN ROQUE**

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Zn/Co SOBRE AÇO  
CARBONO E SUA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

**Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia**

**Área de concentração:  
Engenharia Química**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Idalina Vieira Aoki**

**São Paulo  
2010**

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, de abril de 2010.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Falcón Roque, Jesús Marino**

**Estudo da eletrodeposição da liga Zn/Co sobre aço carbono e sua resistência à corrosão / J.M. Falcón Roque. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.**

**182 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Eletrodeposição 2. Voltametria 3. Zinco 4. Cobalto I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

**Dedico este trabalho,**

**à Deus,** que guia meu destino pelo caminho do bem,

**aos meus queridos pais,** Jesús Marino Falcón Handabaka e  
Amanda Roque Bedoya pelo apoio incondicional e que são razão de meu  
existir e minha superação,

**aos meus queridos irmãos,** Amanda e Eder que com suas  
orações cuidam de mim e iluminam meu caminho,

**à minha noiva Liliana,** por estar sempre ao meu lado  
e formar parte de minha vida,

## **AGRADECIMENTOS**

À querida Professora Dra. Professora Idalina Vieira Aoki obrigado pelo intenso apoio, colaboração, dedicação e orientação para a realização deste trabalho. Agradeço também sua grande amizade e confiança depositada em mim.

Ao Professor Dr. Augusto Câmara Neiva pela amizade, e grande ajuda nas análises de fluorescência de raios X e discussão de resultados.

À Professora Dra. Zebhour Panossian e ao Professor Dr. Hercílio Gomes de Melo obrigado por suas grandes contribuições e conselhos para a melhora deste trabalho.

À Professora Dra. Isabel Correia Guedes pelo apoio e amizade.

Ao Vinicius do microscópio eletrônico de varredura obrigado pelo apoio na obtenção das micrografias eletrônicas deste trabalho.

Ao Sergio, funcionário do laboratório de materiais magnéticos do Instituto da Física pela ajuda no corte de minhas amostras.

Às secretarias Telma e Andréia do laboratório de eletroquímica e corrosão do IPT pela amizade e ajuda no empréstimo de livros.

Aos técnicos de laboratório Teresa e Antonio Carlos que com muita estimaçã e paciência apoiaram-me na preparação de minhas amostras.

Ao pessoal administrativo em especial à Elisete, Graça e Alexandre.

Aos meus companheiros de trabalho do laboratório de eletroquímica e corrosão, Isabela, Rocio, Cristiane, Mónica, Paulo Renato e em especial a Vera Rosa que sempre ficou pegando no meu pé para fazer as coisas direito.

Ao pessoal do grupo de prevenção da poluição em especial: Paulo, Luis, Edu, Alex, Juliana e Maritza obrigado pelo apoio e amizade.

À minha querida tia Doricha e seus filhos Teresa e Elmer.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todas as pessoas que direta, ou indiretamente colaboraram para a culminação deste trabalho.

## RESUMO

Este trabalho consiste no estudo da eletrodeposição de ligas de Zn/Co para diferentes relações de concentração  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  (1:1, 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1) sobre aço-carbono ABNT 1020 e sua resistência à corrosão, usando como banho um eletrólito à base de cloretos. Foram realizados estudos preliminares sobre o mecanismo de deposição da liga Zn/Co usando a técnica de voltametria cíclica e estabeleceram-se assim os parâmetros de deposição da liga. Os ensaios de deposição para as relações de concentração  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 e  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 12/1 no banho foram realizados usando a técnica potenciostática (cronoamperometria) e a técnica galvanostática (cronopotenciometria). As relações 1:1, 3:1 e 6:1 não foram escolhidas já que os teores de cobalto de seus eletrodepósitos não estavam na faixa de 1 % a 2 %. Foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para conhecer a diversidade morfologia dos eletrodepósitos como consequência do aumento do conteúdo de íons de zinco no banho. A identificação das fases dos eletrodepósitos foi feita por difração de raios X (XRD) e a composição elementar mediante espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e fluorescência de raios X (XRF). Os ensaios de avaliação da resistência à corrosão foram realizados em solução naturalmente areada de NaCl 0,1 M por técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmicas. A partir dos resultados obtidos na voltametria cíclica foi possível selecionar a faixa de potencial adequada para a realização dos ensaios potenciostáticos e galvanostáticos das relações  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1 e 12:1. As análises dos dados obtidos dos transientes de corrente (ensaios potenciostáticos) para cada relação (9:1 e 12:1) permitiram concluir que para ambas as relações seus processos de nucleação ocorrem seguindo uma transição, iniciando-se como progressiva para  $t/t_{max} < 1$  e passando a instantânea para  $t/t_{max} > 1$ . As técnicas eletroquímicas usadas para avaliar a resistência à corrosão mostraram que os eletrodepósitos obtidos com a técnica potenciostática foram mais resistentes à corrosão que os eletrodepósitos obtidos com a técnica galvanostática, sendo o potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl e a densidade de corrente catódica de 30 mA/cm<sup>2</sup> as melhores

condições para a obtenção de eletrodepósitos de Zn/Co com boa resistência à corrosão.

**Palavras-chaves:** voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria, ligas de Zn/Co.

## ABSTRACT

This work reports the study of the electrodeposition of Zn/Co alloys with different concentration ratios  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$  (1:1, 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1) on carbon steel ABNT 1020 and its corrosion resistance, using a chloride - based electrolyte. Initial studies were performed to find the best parameters of deposition by cyclic voltammetry. The alloy deposition for concentration ratios of  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$  : 9/1 and  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$  : 12/1 were carried out using potentiostatic (chronoamperometry) and galvanostatic (chronopotenciometry) techniques. The ratios 1:1, 3:1 e 6:1 were not chosen because their composition in cobalt were not within the range of 1% to 2%. Scan electron microscopy (SEM) was performed in order to verify the morphological diversity of the electrodeposits as a consequence of the increasing zinc concentration in the bath. X-ray diffraction was used to identify the phases present in the electrodeposits; their elemental composition was determined by X-ray dispersive energy spectroscopy and X-ray fluorescence. Corrosion resistance experiments were performed in aerated 0,1 M NaCl solution by electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves. From the voltametric results it was possible to select the adequate potential range in order to perform the potentiostatic and galvanostatic experiments for concentration ratios of  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$  9:1 and 12:1. Analysis of the data obtained from the current transients for each ratio (9:1 and 12:1) allow us to conclude that, for both ratios, the processes of nucleation occur following a transition which starts as progressive for  $t/t_{\text{max}} < 1$  and become instantaneous for  $t/t_{\text{max}} > 1$ . The electrodeposits obtained by potentiostatic and galvanostatic techniques were evaluated for their corrosion resistant and the best results were found for potentiostatic deposition at -1450 mV vs Ag/AgCl and galvanostatic deposition at 30 mA/cm<sup>2</sup>. In general, the deposits obtained potentiostatically showed better corrosion resistant.

**Keywords:** cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotenciometry, ZnCo alloys.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	25
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	29
2.1 Eletrodeposição de ligas.....	29
2.2 Princípio de eletrodeposição de ligas .....	31
2.3 Co-deposição anômala.....	36
2.4 Ligas de zinco.....	41
2.4.1 Eletrodepósitos da liga Zn/Ni.....	41
2.4.2 Eletrodepósitos da liga Zn/Fe.....	43
2.4.3 Eletrodepósitos da liga Zn/Co.....	44
2.5 Características de resistência à corrosão das ligas de zinco.....	45
2.6 Importância da liga de Zn/Co na proteção contra a corrosão.....	46
2.7 Efeito de aditivos nas propriedades dos eletrodepósitos.....	49
2.8 Fundamento das técnicas experimentais.....	52
2.8.1 Voltametria cíclica.....	52
2.8.2 Cronoamperometria - técnica potencioestática.....	59
2.8.3 Cronopotenciometria - técnica galvanostática.....	61
2.8.4 Análises por energia dispersiva de raios X (EDX) (em microscópio eletrônico de varredura) .....	62
2.8.5 Difração por raios X (DRX).....	63
2.8.6 Análise por espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF).....	63
2.9 Mecanismos de nucleação em eletrodepósitos.....	64
2.9.1 Modelo de Scharifker e Hills.....	65

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>70</b>
3.1 Materiais.....	70
3.1.1 Eletrodo de aço-carbono.....	70
3.1.2 Eletrodo de carbono vítreo.....	70
3.1.3 Eletrodo de zinco.....	70
3.1.4. Arranjos em células eletroquímicas.....	71
3.1.5 Soluções eletrolíticas para a eletrodeposição .....	73
3.1.5.1 Banho de zinco.....	73
3.1.5.2 Banho de cobalto.....	73
3.1.5.3 Banho de zinco e cobalto.....	74
3.2 Métodos.....	75
3.2.1 Tratamento superficial dos corpos-de-prova.....	75
3.2.2 Voltametria cíclica.....	75
3.2.3 Deposição potencioestática - cronoamperometria.....	76
3.2.4 Deposição galvanostática - cronopotenciometria.....	77
3.2.5 Caracterização morfológica dos eletrodepósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	77
3.2.6 Análise dos eletrodepósitos por energia dispersiva de raios X (EDS).....	78
3.2.7 Análise dos eletrodepósitos por difração de raios X (DRX).....	78
3.2.8 Análise dos eletrodepósitos por espectroscopia de fluorescência por raios X (XRF).....	78
3.2.9 Ensaio eletroquímico .....	81
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>82</b>
4.1 Voltametria cíclica.....	82
4.1.1 Voltametria cíclica com eletrodo de carbono vítreo.....	82
4.1.2 Voltametria cíclica com eletrodo de aço-carbono ABNT1020.....	87

4.1.3 Voltametria cíclica com eletrodo de carbono vítreo para diferentes relações de concentração de $Zn^{2+}/Co^{2+}$ .....	89
4.2 Ensaio de deposição .....	90
4.2.1 Ensaio potencioestático de deposição - cronoamperometria.....	91
4.2.1.2 Análise dos transientes potencioestáticos.....	95
4.2.2 Ensaio galvanostático de deposição - cronopotenciometria.....	100
4.3 Morfologia dos eletrodepósitos da liga Zn/Co por MEV.....	103
4.3.1 Deposição potencioestática .....	103
4.3.2 Deposição galvanostática .....	109
4.4 Determinação por MEV da espessura da liga Zn/Co para os eletrodepósitos obtidos potencioestaticamente usando um anodo de zinco e correspondentes às relações $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ e $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ .....	115
4.5 Determinação por MEV da espessura da liga Zn/Co para os eletrodepósitos obtidos galvanostaticamente usando um anodo de zinco e correspondente à relação $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ .....	119
4.6 Difração de raios X.....	120
4.6.1 Depósitos obtidos potencioestaticamente.....	120
4.6.2 Depósitos obtidos galvanostaticamente.....	123
4.7 Ensaio eletroquímico de corrosão .....	130
4.7.1 Resistência à corrosão de depósitos obtidos potencioestaticamente..	130
4.7.1.1 Medidas de potencial de circuito aberto.....	130
4.7.1.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS.....	131
4.7.1.3 Resistência de polarização linear.....	140
4.7.1.4 Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas.....	140
4.7.2 Resistência à corrosão de depósitos obtidos galvanostaticamente...	141
4.7.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto.....	142
4.7.2.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS.....	143

4.7.2.3 Resistência de polarização linear.....	145
4.7.2.4 Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas.....	145
4.8 Influência do arranjo dos eletrodos da célula na composição da liga Zn/Co.....	147
4.9 Análises da composição dos depósitos da liga Zn/Co: correlação dos resultados pelas técnicas EDS e XRF.....	151
4.9.1 Picos escolhidos .....	151
4.9.2 Reprodutibilidade.....	152
4.9.3 Correlação com concentrações obtidas por EDS.....	154
4.9.4 Relação entre as massas de cobalto e zinco obtidas por EDS em função da composição do eletrólito.....	157
4.9.5 Relação entre as massas de cobalto e zinco obtidas por EDS em função do potencial de deposição.....	158
4.10 Deposições potencioestáticas e galvanostáticas da liga Zn/Co sobre aço-carbono ABNT 1020 para as relações $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ e $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ usando uma cela pequena de tipo industrial.....	160
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>164</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>168</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>169</b>
<b>APÊNDICE 1 - CRISTALOGRAFIA .....</b>	<b>176</b>
<b>APÊNDICE 2 - DIAGRAMA DE FASES DA LIGA Zn/Co [77]..</b>	<b>182</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b>	Eletrodeposição simultânea de dois metais $Me_1$ e $Me_2$ sob eletroleses de corrente contínua com $\varepsilon^o_1 > \varepsilon^o_2$ , $i^o_1 > i^o_2$ , $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ [7].....	32
<b>Figura 2.2:</b>	Eletrodeposição simultânea de dois metais $Me_1$ e $Me_2$ sob eletroleses de corrente contínua com $\varepsilon^o_1 > \varepsilon^o_2$ , $i^o_1 > i^o_2$ , $\alpha_1 < \alpha_2$ [7].....	33
<b>Figura 2.3:</b>	Eletrodeposição simultânea de dois metais $Me_1$ e $Me_2$ sob eletroleses de corrente contínua com $\varepsilon^o_1 > \varepsilon^o_2$ , $i^o_1 > i^o_2$ , $\alpha_1 < \alpha_2$ [7].....	33
<b>Figura 2.4:</b>	Eletrodeposição simultânea de dois metais $Me_1$ e $Me_2$ sob corrente contínua. $Me_1$ tem o valor mais anódico $\varepsilon$ ( $\varepsilon^o_1$ ) e portanto, é exclusivamente depositado até o potencial atinge o valor $\varepsilon^o_2$ , em que $Me_2$ começa a depositar. No valor de sobrepotencial $\varepsilon$ , as curvas se interceptam e as densidades de corrente são as mesmas. Acima deste valor a curva para $Me_1$ tende a se estabilizar, indicando o início do controle por difusão [7].....	35
<b>Figura 2.5:</b>	Variação da porcentagem de zinco na liga eletrodepositada de Zn/Co, a partir de um banho à base de sulfatos [6].....	37
<b>Figura 2.6:</b>	Variação da porcentagem de cobalto na liga eletrodepositada de Zn/Co, a partir de um banho à base de cloretos [15].....	38
<b>Figura 2.7:</b>	Representação gráfica da co-deposição normal para a liga Zn/Co.	40
<b>Figura 2.8:</b>	Representação gráfica da co-deposição anômala para a liga Zn/Co.....	40
<b>Figura 2.9:</b>	Aspecto do sinal de excitação - varredura de potencial com velocidade $v$ [49].....	52
<b>Figura 2.10:</b>	Aspecto da resposta do sistema eletroquímico à excitação [49]....	53
<b>Figura 2.11:</b>	Voltametria cíclica para 0,01 mol/L $ZnCl_2$ + 0,09 mol/L $CoCl_2$ + 0,08 mol/L solução de NaCl, pH 3, $v = 10$ mV/s, potencial de inversão -1225 mV vs Ag/AgCl [46].....	56

<b>Figura 2.12:</b>	Voltametria cíclica para 0,09 mol/L ZnCl <sub>2</sub> + 0,01 mol/L CoCl <sub>2</sub> + 0,08 mol/L solução de NaCl, pH 3, $v = 10$ mV/s, diferentes potenciais de inversão a) -1350 mV vs Ag/AgCl, b) -1240 mV vs Ag/AgCl [46].....	57
<b>Figura 2.13:</b>	Voltametria cíclica para 0,1 mol/L CoCl <sub>2</sub> + 0,8 mol/L de NaCl, $v = 50$ mV/s, para vários limites de potencial [47].....	58
<b>Figura 2.14:</b>	Voltametria cíclica para 0,1 mol/L CoCl <sub>2</sub> + 0,8mol/L de NaCl (—) e 0,001 mol/L ZnCl <sub>2</sub> + 0,099 mol/L CoCl <sub>2</sub> + 0,8 mol/L de NaCl (-----), $v = 200$ mV/s [47].....	59
<b>Figura 2.15:</b>	Experimento de cronoamperometria: (a) forma de onda do sinal de excitação e (b) resposta do sistema para este tipo de excitação [49].....	60
<b>Figura 2.16:</b>	Experimento de cronopotenciometria: (a) forma do sinal de excitação e (b) resposta do sistema eletroquímico para a excitação [49].....	61
<b>Figura 2.17:</b>	Princípio da análise por fluorescência de raios X (XRF).....	64
<b>Figura 2.18:</b>	(a) representação esquemática do crescimento das zonas de difusão e suas eventuais sobreposições; (b) vista plana de núcleos hemisféricos, aleatoriamente distribuídos nas superfícies do eletrodo. Os círculos representam as zonas de difusão [51].....	67
<b>Figura 2.19:</b>	Gráfico adimensional das variáveis normalizadas para a nucleação instantânea e progressiva.....	69
<b>Figura 3.1:</b>	Aspecto visual dos eletrodos de trabalho usados para os ensaios eletroquímicos.....	71
<b>Figura 3.2:</b>	Aspecto visual das seções transversais dos eletrodos de trabalho.	71
<b>Figura 3.3:</b>	Célula eletroquímica de Tait para os estudos de voltametria.....	72
<b>Figura 3.4:</b>	Células eletroquímicas usadas para os estudos de eletrodeposição.....	72
<b>Figura 3.5:</b>	Aspecto visual do potenciostato usado para os ensaios eletroquímicos.....	76

<b>Figura 3.6:</b>	Ajuste linear entre os valores obtidos por XRF e EDS.....	81
<b>Figura 4.1:</b>	Voltamograma cíclico sobre carbono vítreo obtido no eletrólito suporte contendo $H_3BO_3$ e KCl, registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de -2,5 V vs Ag/AgCl a 2,5 V vs Ag/AgCl.....	83
<b>Figura 4.2:</b>	Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido no eletrólito contendo $H_3BO_3$ , KCl e $ZnCl_2$ , registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de -0,5 V vs Ag/AgCl a -1,3 V vs Ag/AgCl.....	84
<b>Figura 4.3:</b>	Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido para o eletrólito contendo $H_3BO_3$ , KCl e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , registrado a 100 mV/s, com limites de potencial de 0,5 V vs Ag/AgCl a -1,0 V vs Ag/AgCl.....	85
<b>Figura 4.4:</b>	Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo $H_3BO_3$ , KCl e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de 0,0 V vs Ag/AgCl a -1,25 V vs Ag/AgCl.....	86
<b>Figura 4.5:</b>	Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido para o eletrólito contendo $H_3BO_3$ , KCl, $ZnCl_2$ e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ : 6/1, registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de 0,0 V vs Ag/AgCl a -1,5 V vs Ag/AgCl. ....	87
<b>Figura 4.6:</b>	Voltamograma cíclico para aço-carbono ABNT 1020 obtido para o eletrólito contendo $H_3BO_3$ , KCl, $ZnCl_2$ e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , registrado a 100 mV/s, com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ : 6/1, entre limites de potencial de -0,3 V vs Ag/AgCl a -1,3 V vs Ag/AgCl.....	88
<b>Figura 4.7:</b>	Voltamogramas cíclicos para carbono vítreo obtidos para o banho de Zn/Co a diferentes relações de concentração de $Zn^{2+}/Co^{2+}$ , registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de 0,0 V vs Ag/AgCl a -1,5 V vs Ag/AgCl. ....	89
<b>Figura 4.8:</b>	Desenho da célula eletroquímica usada para os ensaios de deposição potencioestática.....	91
<b>Figura 4.9:</b>	Transientes de corrente para as deposições potencioestáticas da liga Zn/Co, para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ 9:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, a diferentes potenciais de deposição, $E_1 = -1450$ mV vs Ag/AgCl, $E_2 = -1375$ mV vs Ag/AgCl e $E_3 = -1300$ mV vs Ag/AgCl, por 3 min. Célula de área grande ( $A = 3,3$ cm <sup>2</sup> ).....	92

<b>Figura 4.10:</b>	Transientes de corrente para a deposição potencioestática da liga Zn/Co, para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ 12:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, a diferentes potenciais de deposição, $E_1 = -1450$ mV vs Ag/AgCl, $E_2 = -1400$ mV vs Ag/AgCl e $E_3 = -1350$ mV vs Ag/AgCl, por 3 min. Célula de área grande ( $A = 3,3$ cm <sup>2</sup> ).....	92
<b>Figura 4.11:</b>	Transientes de corrente para a deposição potencioestática da liga Zn/Co, para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ 9:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, <u>usando como anodo um disco de zinco</u> , a diferentes potenciais de deposição, $E_1 = -1300$ mV vs Ag/AgCl, $E_2 = -1375$ mV vs Ag/AgCl e $E_3 = -1450$ mV vs Ag/AgCl, por 3 min. Célula de área grande ( $A = 3,3$ cm <sup>2</sup> ).....	94
<b>Figura 4.12:</b>	Transientes de corrente para a deposição potencioestática da liga Zn/Co, para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ 12:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, <u>usando como anodo um disco de zinco</u> , a diferentes potenciais de deposição, $E_1 = -1350$ mV vs Ag/AgCl, $E_2 = -1400$ mV vs Ag/AgCl e $E_3 = -1450$ mV vs Ag/AgCl, por 3 min. Célula de área grande ( $A = 3,3$ cm <sup>2</sup> ).....	95
<b>Figura 4.13:</b>	Transientes de corrente para as deposições potencioestáticas da liga Zn/Co, para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ 9:1 sobre aço-carbono 1020, a diferentes potenciais de deposição, por 15 s.....	96
<b>Figura 4.14:</b>	Transientes de corrente para as deposições potencioestáticas da liga Zn/Co, para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ 12:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, a diferentes potenciais de deposição, por 15 s.....	96
<b>Figura 4.15:</b>	Representação de um transiente de corrente mostrando os valores de $i_{max}$ e $t_{max}$ .....	97
<b>Figura 4.16:</b>	Transientes normalizados para investigação do comportamento da nucleação na eletrodeposição da liga Zn/Co para a solução $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ .....	98
<b>Figura 4.17:</b>	Transientes normalizados para investigação do comportamento da nucleação na eletrodeposição da liga Zn/Co para a solução $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ .....	99
<b>Figura 4.18:</b>	Transientes de potencial para a deposição galvanostática da liga Zn/Co, para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ 9:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, a diferentes densidades de corrente catódica, $i_1 = 5$ mA/cm <sup>2</sup> , $i_2 = 15$ mA/cm <sup>2</sup> e $i_3 = 30$ mA/cm <sup>2</sup> , com $t = 3$ min. Célula de área grande ( $A = 3,3$ cm <sup>2</sup> ).....	100

- Figura 4.19:** Transientes de potencial para a deposição galvanostática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, a diferentes densidades de corrente catódica,  $i_1= 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_2= 15 \text{ mA/cm}^2$  e  $i_3= 30 \text{ mA/cm}^2$ , com  $t = 3 \text{ min}$ . Célula de área grande ( $A = 3.3 \text{ cm}^2$ )..... 101
- Figura 4.20:** Transientes de potencial para a deposição galvanostática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, usando como anodo um disco de zinco, a diferentes densidades de corrente catódica,  $i_1= 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_2= 15 \text{ mA/cm}^2$  e  $i_3= 30 \text{ mA/cm}^2$ , com  $t = 3 \text{ min}$ . Célula de área grande ( $A = 3,3 \text{ cm}^2$ )..... 102
- Figura 4.21:** Transientes de potencial para a deposição galvanostática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 sobre aço-carbono ABNT 1020, usando como anodo um disco de zinco, a diferentes densidades de corrente catódica,  $i_1= 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_2= 15 \text{ mA/cm}^2$  e  $i_3= 30 \text{ mA/cm}^2$ , com  $t = 3 \text{ min}$ . Célula de área grande ( $A = 3.3 \text{ cm}^2$ )..... 102
- Figura 4.22:** (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1, para diferentes potenciais, (A)  $E_1= -1300 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , (B)  $E_2= -1375 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  e (C)  $E_3= -1450 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes..... 104
- Figura 4.23:** (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  :12/1, para diferentes potenciais, (A)  $E_1= -1350 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , (B)  $E_2= -1400 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  e (C)  $E_3= -1450 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C correspondentes..... 105
- Figura 4.24:** (A), (B) e (C) Imagens obtidas em MEV por elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 usando como anodo um disco de zinco, para diferentes potenciais, (A)  $E_1= -1300 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , (B)  $E_2= -1375 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  e (C)  $E_3= -1450 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes..... 107

- Figura 4.25:** (A), (B) e (C) Imagens obtidas em MEV por elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 usando como anodo um disco de zinco, para diferentes potenciais, (A)  $E_1 = -1350$  mV vs Ag/AgCl, (B)  $E_2 = -1400$  mV vs Ag/AgCl e (C)  $E_3 = -1450$  mV vs Ag/AgCl, durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes..... 108
- Figura 4.26:** (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 para as densidades de corrente catódica de (A)  $5 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $15 \text{ mA/cm}^2$  e (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes..... 110
- Figura 4.27:** (A), (B) e (C) Imagem obtida por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 para as densidades de corrente catódica de (A)  $5 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $15 \text{ mA/cm}^2$  e (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectro de EDS registrado sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes..... 112
- Figura 4.28:** (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1, usando como anodo um disco de zinco, para as densidades de corrente catódica de (A)  $5 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $15 \text{ mA/cm}^2$  e (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes..... 113
- Figura 4.29:** (A), (B) e (C) Imagem obtida por MEV de elétrons secundários dos depósitos de ZnCo com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1, usando como anodo um disco de zinco, para as densidades de corrente catódica de (A)  $5 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $15 \text{ mA/cm}^2$  e (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectro de EDS registrado sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes..... 114
- Figura 4.30:** Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1, depositada a um potencial de  $-1450$  mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min;  $Q = -79,3$  C..... 116

<b>Figura 4.31:</b>	Imagem obtida por MEV por elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ , depositada a um potencial de -1375 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -66,2 C.....	116
<b>Figura 4.32:</b>	Imagem obtida por MEV por elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ depositada a um potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -50,4 C.....	117
<b>Figura 4.33:</b>	Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , depositada a um potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -87,32 C.....	117
<b>Figura 4.34:</b>	Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , depositada a um potencial de -1400 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -79,02 C.....	118
<b>Figura 4.35:</b>	Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , depositada a um potencial de -1350 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -67,12 C.....	118
<b>Figura 4.36:</b>	Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , depositada a uma densidade de corrente catódica de 5 mA/cm <sup>2</sup> durante um tempo de 1 h e 6 min; Q = -65,34 C.....	119
<b>Figura 4.37:</b>	Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , depositada a uma densidade de corrente catódica de 15 mA/cm <sup>2</sup> durante um tempo de 1 h e 6 min; Q = -196,02 C.....	119
<b>Figura 4.38:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ e a potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl. ....	120
<b>Figura 4.39:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ e a potencial de -1375 mV vs Ag/AgCl.....	121
<b>Figura 4.40:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ e a potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl.....	121
<b>Figura 4.41:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ e a potencial de -1350 mV vs Ag/AgCl.....	122

<b>Figura 4.42:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ : 12/1 e a potencial de -1400 mV vs Ag/AgCl.....	122
<b>Figura 4.43:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ : 12/1 e a potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl.....	123
<b>Figura 4.44:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ : 9/1 e a densidade de corrente catódica de 5 mA/cm <sup>2</sup> ....	124
<b>Figura 4.45:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ : 9/1 e a densidade de corrente catódica de 15 mA/cm <sup>2</sup> .	124
<b>Figura 4.46:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ : 9/1 e a densidade de corrente catódica de 30 mA/cm <sup>2</sup> .	125
<b>Figura 4.47:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ : 12/1 e a densidade de corrente catódica de 5 mA/cm <sup>2</sup> .	125
<b>Figura 4.48:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ : 12/1 e a densidade de corrente catódica de 15 mA/cm <sup>2</sup> .....	126
<b>Figura 4.49:</b>	Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação $Zn^{2+}/Co^{2+}$ : 12/1 e a densidade de corrente catódica de 30 mA/cm <sup>2</sup> .....	126
<b>Figura 4.50:</b>	Curvas de potencial com o tempo para o zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ : 9/1, obtidos a potenciais de -1300 mV vs Ag/AgCl, -1375 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl, em solução de NaCl 0,1 mol/ L.....	131
<b>Figura 4.51:</b>	Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para a amostra de zinco puro, para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.....	132
<b>Figura 4.52:</b>	Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a -1300 mV e com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ : 9/1, para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.....	133
<b>Figura 4.53:</b>	Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a -1375 mV e com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ : 9/1, para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.....	135

<b>Figura 4.54:</b>	Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a -1450 mV e com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] : 9/1$ , para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.....	136
<b>Figura 4.55:</b>	Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para as amostras de zinco puro e eletrodepósitos de Zn/Co com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] : 9/1$ , obtidos a diferentes potenciais de deposição. Os resultados foram obtidos após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.....	139
<b>Figura 4.56:</b>	Curvas de Polarização para as amostras de zinco puro e eletrodepósitos de Zn/Co com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] : 9/1$ , obtidos a diferentes potenciais de deposição. Os resultados foram obtidos após 150 min de imersão em solução 0,1 mol/L de NaCl, com velocidade de varredura $v = 0,5$ mV/s.....	141
<b>Figura 4.57:</b>	Curvas de potencial com o tempo para o zinco puro e os eletrodepósitos de Zn/Co com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] : 9/1$ , obtidos a densidades de corrente catódica de 5 mA/cm <sup>2</sup> , 15 mA/cm <sup>2</sup> e 30 mA/cm <sup>2</sup> , em solução de NaCl 0,1 mol /L.....	142
<b>Figura 4.58:</b>	Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para as amostras de zinco puro e eletrodepósitos de Zn/Co com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] : 9/1$ , obtidos a densidades de corrente catódica de 5 mA/cm <sup>2</sup> , 15 mA/cm <sup>2</sup> e 30 mA/cm <sup>2</sup> . Os resultados foram obtidos após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.....	144
<b>Figura 4.59:</b>	Curvas de Polarização para as amostras de zinco puro e eletrodepósitos de Zn/Co com relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] : 9/1$ , obtidos a densidades de corrente de 5 mA/cm <sup>2</sup> , 15 mA/cm <sup>2</sup> e 30 mA/cm <sup>2</sup> . Os resultados foram obtidos após 150 min de imersão em solução 0,1 mol/L de NaCl, com velocidade de varredura $v = 0,5$ mV/s.....	146
<b>Figura 4.60:</b>	Primeiro arranjo de célula utilizado para as deposições usando como eletrodo de trabalho uma chapa de aço-carbono.....	148
<b>Figura 4.61:</b>	Segundo arranjo de célula utilizado para as deposições usando como eletrodos de trabalho; carbono vítreo e aço-carbono.....	148
<b>Figura 4.62:</b>	Resultados obtidos para diferentes eletrodos de trabalho situados em diferentes posições na célula: chapa de aço-carbono (parte do fundo da célula) e aço-carbono embutido (parte acima da célula)..	150
<b>Figura 4.63:</b>	Comparação entre os resultados obtidos para diferentes eletrodos de trabalho situados na mesma posição (parte de acima da célula): carbono vítreo embutido e aço-carbono embutido.....	151

<b>Figura 4.64:</b>	Relação entre os teores de Zn e Co obtidas por EDS no MEV em função da relação entre as áreas dos picos Zn-K $\alpha$ e Co-K $\beta$ , em diferentes amostras.....	157
<b>Figura 4.65:</b>	Relação estimada de massas Co/Zn em função da composição do eletrólito.....	158
<b>Figura 4.66:</b>	Relação estimada de massas Co/Zn em função do potencial para deposições potencioestáticas.....	159
<b>Figura 4.67:</b>	Cela industrial de pequeno porte usada para as deposições da liga Zn/Co sob controle galvanostático. (A) vista de acima, (B) vista do lado.....	160
<b>Figura 4.68:</b>	Aspecto visual dos depósitos obtidos potencioestaticamente com potenciais de (A) -1300 mV (B) -1400 mV e (C) -1500 mV e galvanostaticamente com densidades de corrente catódica de (A') 5 mA/cm <sup>2</sup> (B') 15 mA/cm <sup>2</sup> e (C') 30 mA/cm <sup>2</sup> <u>para a relação Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 9/1</u> , usando uma cela industrial de pequeno porte e durante um tempo de 3 min.....	161
<b>Figura 4.69:</b>	Aspecto visual dos depósitos obtidos potencioestaticamente com potenciais de (A) -1300 mV (B) -1400 mV e (C) -1500 mV e galvanostaticamente com densidades de corrente catódica de (A') 5 mA/cm <sup>2</sup> (B') 15 mA/cm <sup>2</sup> e (C') 30 mA/cm <sup>2</sup> <u>para a relação Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 12/1</u> , usando uma cela industrial de pequeno porte e durante um tempo de 3 min.....	161
<b>Figura 4.70:</b>	Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação Zn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> : 12/1, usando uma cela industrial de pequeno porte, para uma densidade de corrente catódica de 5 mA/cm <sup>2</sup> , durante um tempo de 3 min; (A) sem glicina (B) com glicina.....	162
<b>Figura 4.71:</b>	Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação Zn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> : 12/1, usando uma cela industrial de pequeno porte, para uma densidade de corrente catódica de 15 mA/cm <sup>2</sup> , durante um tempo de 3 min; (A) sem glicina (B) com glicina.....	163
<b>Figura A1.1:</b>	Representação cartesiana de um sistema cristalino.....	176
<b>Figura A1.2:</b>	Os 14 reticulados de Bravais.....	178
<b>Figura A1.3:</b>	Célula cúbica unitaria mostrando os átomos no reticulado.....	179

<b>Figura A1.4:</b>	Célula cúbica unitaria mostrando algumas direções.....	180
<b>Figura A1.5:</b>	Diferentes planos cristalinos (A) plano paralelo aos eixos X e Z (B) plano paralelo ao eixo Z e que corta aos eixos X e Y (C) plano que corta aos 3 eixos X, Y e Z.....	181
<b>Figura A2.1:</b>	Diagrama de fases da liga Zn/Co [76].....	182

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b>	Composição do aço estudado (valores determinados por EDS).....	70
<b>Tabela 3.2</b>	Valores de concentração em função dos sais usados para a preparação do banho de zinco e cobalto.....	74
<b>Tabela 3.3</b>	Valores de concentração em função dos íons presentes no banho de zinco e cobalto.....	74
<b>Tabela 3.4</b>	Composição dos diferentes banhos de eletrodeposição utilizados para cada sistema de liga Zn/Co em função da concentração dos cátions.....	75
<b>Tabela 3.5</b>	Resultados de análise dos eletrodepósitos obtidos por XRF.....	79
<b>Tabela 3.6</b>	Resultados de análise dos eletrodepósitos obtidos por EDS.....	80
<b>Tabela 3.7</b>	Comparação entre as relações de área e relações de porcentagens obtidas por XRF e EDS, respectivamente.....	80
<b>Tabela 4.1</b>	Porcentagens em massa de zinco e cobalto para as deposições potencioestáticas, com relações de $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ iguais a 1/1, 3/1 e 6/1.....	90
<b>Tabela 4.2</b>	Porcentagens em massa de zinco e cobalto para as deposições galvanostáticas, com relações de $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ iguais a 1/1, 3/1 e 6/1.....	90
<b>Tabela 4.3</b>	Parâmetros obtidos dos transientes de corrente para a solução $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ .....	98
<b>Tabela 4.4</b>	Parâmetros obtidos dos transientes de corrente para a solução $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ .....	99
<b>Tabela 4.5</b>	Porcentagens em massa de zinco e cobalto encontradas nas ligas pelas técnicas de EDS e XRF para os depósitos obtidos potencioestaticamente.....	103
<b>Tabela 4.6</b>	Porcentagens em massa de zinco e cobalto encontrados nas ligas pelas técnicas de EDS e XRF para os eletrodepósitos obtidos galvanostaticamente.....	109

<b>Tabela 4.7</b>	Ângulos aproximados dos principais picos encontrados na maioria dos espectros obtidos.....	127
<b>Tabela 4.8</b>	Cálculo dos ângulos correspondentes a estrutura hexagonal do Zn para $a = 2,727 \text{ \AA}$ e $c = 4,502 \text{ \AA}$ , utilizando-se radiação Cu K- $\alpha$ . Para comparação, apresentam-se também os ângulos correspondentes ao Zn puro (ficha JCPDS 03-065-5973), bem como a intensidade relativa dos picos segundo aquela ficha.....	129
<b>Tabela 4.9</b>	Valores da resistência de polarização para as amostras de zinco e eletrodepósitos de Zn/Co a diferentes potenciais de deposição.....	140
<b>Tabela 4.10</b>	Valores da resistência de polarização para as amostras de zinco eletrodepósitos de Zn/Co a diferentes densidades de corrente catódica.....	145
<b>Tabela 4.11</b>	Valores das áreas sob picos obtidos por XRF da liga Zn/Co depositada sobre uma chapa de aço - carbono usando o primeiro arranjo da célula.....	149
<b>Tabela 4.12</b>	Valores das áreas sob picos obtidos por XRF da liga Zn/Co depositada sobre um eletrodo de carbono vítreo embutido usando o segundo arranjo da célula.....	149
<b>Tabela 4.13</b>	Valores das áreas sob picos obtidos por XRF da liga Zn/Co depositada sobre um eletrodo de aço - carbono embutido usando o segundo arranjo da célula.....	149
<b>Tabela 4.14</b>	Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$ e Co-K $\beta$ em um mesmo ponto (centro) de uma amostra X.....	152
<b>Tabela 4.15.</b>	Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$ e Co-K $\beta$ em diferentes pontos da amostra Y.....	152
<b>Tabela 4.16</b>	Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$ e Co-K $\beta$ em diferentes amostras obtidas com o mesmo arranjo experimental, com relação de Zn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> : 9/1, potencial de -1375 mV vs Ag/AgCl e um disco de zinco como anodo. Medidas feitas no centro das amostras.....	153
<b>Tabela 4.17</b>	Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$ e Co-K $\beta$ em diferentes amostras obtidas no mesmo arranjo experimental, com relação de Zn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> : 9/1, potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl e um disco de zinco como anodo. Medidas feitas no centro das amostras.....	153

<b>Tabela 4.18</b>	Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$ e Co-K $\beta$ em diferentes amostras obtidas no mesmo arranjo experimental, com relação de Zn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> : 9/1, potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl e um disco de zinco como anodo. Medidas feitas no centro das amostras.....	154
<b>Tabela 4.19</b>	Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$ e Co-K $\beta$ em diferentes amostras obtidas no mesmo arranjo experimental, com relação de Zn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> : 9/1, potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl e uma malha de platina como anodo. Medidas feitas no centro das amostras....	154
<b>Tabela 4.20</b>	Comparação entre a relação entre os teores de Zn e Co obtidas por EDS no MEV e a relação entre as áreas sob os picos Co-K $\beta$ e Zn-K $\alpha$ em diferentes amostras.....	156
<b>Tabela A1.1</b>	Geometria dos sistemas de Bravais.....	177

## 1. INTRODUÇÃO

Revestimentos de zinco eletrodepositados têm sido utilizados há muito tempo na indústria automobilística, visando à obtenção de revestimentos com boa resistência à corrosão. No entanto, a busca por revestimentos cada vez mais resistentes, levou aos pesquisadores a rever os requisitos de revestimentos protetores e buscar camadas alternativas. Surgiram, assim, na Europa, Japão e Estados Unidos, novos tipos de revestimentos, constituídos de ligas de zinco com metais do oitavo grupo da tabela periódica: Zn/Ni, Zn/Co e Zn/Fe [1]. Além disso, estas ligas também foram desenvolvidas para substituir o cádmio e prover um alto desempenho aos materiais revestidos. O cádmio (Cd) tinha sido extensivamente usado como barreira e recobrimento de sacrifício para as aplicações do aço na indústria aeroespacial, automotiva e de parafusos devido a sua excelente resistência à corrosão e resistência mecânica [2]. No entanto, o Cd foi banido devido a sua natureza tóxica e severos regulamentos ambientais. Portanto, devido a estas restrições para o Cd, recobrimentos alternativos ao Cd estão sendo ativamente explorados [2]. Recobrimentos de zinco são reconhecidos por fornecer uma excelente proteção ao aço contra a corrosão devido principalmente a seu comportamento de sacrifício. Geralmente a liga zinco/níquel apresenta maior resistência à corrosão, seguida das ligas zinco/cobalto e zinco/ferro, e por último, o zinco puro. A função fundamental do ferro, cobalto e níquel na liga é modificar o potencial de corrosão do depósito, convertendo-o para valores mais nobres que o zinco e diminuindo a velocidade de corrosão [3]. A velocidade de corrosão nestas ligas depende principalmente de sua composição, uniformidade do depósito, o tipo de substrato e o meio agressivo.

Algumas composições características destas ligas são as seguintes: ligas zinco/níquel a partir de banhos ácidos contem de 10 % - 15 % de níquel e para banhos alcalinos de 5 % - 8 % de níquel; ligas zinco/cobalto apresentam entre 0,4 % - 1,0% de cobalto e ligas zinco/ferro apresentam teores acima de 0,4 % de ferro [3].

Nos últimos 3 a 5 anos, têm sido publicados numerosos artigos e outras publicações referentes à eletrodeposição de ligas de zinco, especificamente ao zinco/níquel e zinco/cobalto. O segmento interessado nesses tipos de revestimentos é a indústria automotiva, onde estas ligas desempenham um papel importante na necessidade de fornecer um incremento ao tempo de vida útil de seus componentes recobertos de zinco, assim como de encontrar um substituto para o cádmio.

Com isto, a indústria tem começado a olhar para outras aplicações destas ligas, além das tradicionais aplicações automotivas. Engenheiros estão começando a estabelecer a liga zinco/cobalto como um depósito alternativo para substituir o zinco em parafusos, ferramentas e peças de bicicleta, aparelhos de iluminação, algumas ferramentas de mão e peças para computadores. Mas porque escolher a liga zinco/cobalto como substituinte do zinco? Há muitas razões [4]:

- o processo de deposição da liga zinco/cobalto é baseado num eletrólito de cloreto ácido. Este processo pode utilizar instalações de zinco de cloreto ácido, reduzindo o custo de conversão, substancialmente;
- a liga zinco/cobalto fornece uma proteção superior contra a corrosão comparado com os depósitos de zinco convencional a um mínimo incremento de custo;
- o conteúdo de cobalto no depósito é usualmente 0,2 % a 0,6 % em massa quando comparado a 10 % a 12 % em massa de níquel, em depósitos de zinco/níquel. Por esta razão o zinco/cobalto é mais barato;
- o depósito de zinco/cobalto é excepcionalmente brilhante e nivelado e facilmente aceita camadas de conversão de cromatos sem a usual decoração associada com recobrimentos de zinco/níquel;
- eletrólitos de zinco/cobalto operam sem agentes quelantes que podem interferir com o tratamento de efluentes. Zinco/cobalto pode ser processado numa gancheira ou tambor rotativo, fornecendo flexibilidade, assim como uma variedade de produtos que podem ser processados;

- dependendo da aplicação, zinco/cobalto pode ser um substituto rentável para o cádmio.;
- além das características de desempenho da liga zinco/cobalto, o processo requer muito pouco controle em planta.

O objetivo deste trabalho é estudar o mecanismo de eletrodeposição da liga Zn/Co sobre aço – carbono ABNT 1020 pela técnica de voltametria cíclica e a obtenção de eletrodepósitos de Zn/Co usando a técnica potencioestática (cronoamperometria) e a técnica galvanostática (cronopotenciometria). Além disso, vai-se avaliar a resistência à corrosão e o efeito de aditivos orgânicos sobre as características destes eletrodepósitos. As técnicas eletroquímicas usadas para a avaliação da resistência à corrosão serão espectroscopia de impedância eletroquímica, medidas de resistência de polarização linear ( $R_p$ ) e curvas de polarização potenciodinâmicas. As características morfológicas serão analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), análises por energia dispersiva de raios-X (EDS) e fluorescência de raios-X (XRF) serão utilizadas para obter a composição elementar da liga e difração por raios -X (XRD) será empregada para identificar as fases presentes nos revestimentos de zinco/cobalto. Nos próximos capítulos, os seguintes estudos foram considerados:

- voltametria cíclica da liga de Zn/Co usando como eletrodo de trabalho carbono vítreo;
- voltametria cíclica da liga de Zn/Co usando como eletrodo de trabalho aço - carbono;
- eletrodeposição da liga de Zn/Co mediante a técnica potencioestática (cronoamperometria) usando como anodo uma chapa de platina;
- eletrodeposição da liga de Zn/Co usando a técnica galvanostática (cronopotenciometria) usando como anodo uma chapa de platina;
- eletrodeposição da liga de Zn/Co mediante a técnica potencioestática (cronoamperometria) usando como anodo um disco de zinco;

- eletrodeposição da liga de Zn/Co usando a técnica galvanostática (cronopotenciometria) usando como anodo um disco de zinco;

Os diferentes estudos realizados neste trabalho proporcionaram informações que ajudaram a compreender o mecanismo de deposição da liga Zn/Co, o tipo de mecanismo de nucleação ao qual obedece e permitiu escolher as melhores condições necessárias para obter eletrodepósitos de Zn/Co com boas propriedades contra a corrosão.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Eletrodeposição de ligas

A eletrodeposição de ligas é quase tão antiga quanto a eletrodeposição de metais individuais (o latão, por exemplo, foi obtido por volta de 1840), e segundo as últimas análises, como bem se esperava, a deposição de ligas segue os mesmos princípios científicos que para um metal individual. De fato, o progresso em qualquer das duas tem dependido quase sempre dos avanços na tecnologia e ciência da eletrodeposição.

O tema sobre eletrodeposição de ligas está sendo tratado atualmente por numerosas publicações científicas (aproximadamente 200 nos últimos 5 anos só na *Journal of the Electrochemical Society*). O motivo deste vasto número de publicações é baseado no extenso número de possíveis combinações e aplicações práticas das ligas no setor industrial.

A contribuição de C.L. Faust na edição de 1974 do livro *Modern Electroplating* foi suscitar com atenção pontos importantes relativos às ligas e suas propriedades. Muitos destes pontos são tão fundamentais hoje como quando eles foram três décadas atrás. Por exemplo, na literatura são descritas de forma ampla, as propriedades das ligas depositadas de zinco e cobalto, as quais são muito superiores àquelas de um só dos metais (zinco) eletrodepositado. Finalmente, é reconhecido que a deposição de ligas fornece propriedades como resistência à corrosão, brilho, dureza, aderência, condutividade elétrica e propriedades magnéticas, as quais não são obtidas por eletrodeposição utilizando metais individuais [5].

Segundo Brenner [6], a primeira eletrodeposição de ligas foi realizada provavelmente ao mesmo tempo em que cianetos foram apresentados na indústria de revestimentos. Quando se menciona a Ruolz como o primeiro a ter depositado latão e bronze.

Dos 92 elementos, aproximadamente 70 são metálicos. Dos quais ao redor de 13 metais são depositados para uma ampla variedade de fins técnicos e comerciais.

Estes são: cromo, manganês, ferro, níquel, cobalto, cobre, cádmio, ouro, chumbo, ródio, prata, estanho e zinco.

Na prática, metais puros são muito raramente usados na fabricação de produtos acabados ou semi-acabados, já que eles não podem, na maioria dos casos, fornecer uma faixa requerida de propriedades. Só usando uma liga de dois ou mais metais, ou metais e não - metais, pode-se atingir a melhor combinação de propriedades. Falando em níveis atômicos, isto implica na inserção de átomos estranhos na estrutura da rede cristalina do chamado metal mãe, o qual é usualmente aquele que se encontra presente em maior porcentagem na liga. Dependendo do tipo de átomo estranho e da quantidade de átomos adicionados, vai-se originar uma faixa de cristais modificados na rede cristalina [7].

Muitas variáveis independentes como densidade de corrente, agitação, temperatura, pH e a concentração dos constituintes do banho, têm um papel importante na eletrodeposição de ligas, uma apreciável mudança em algumas destas variáveis pode precisar de uma mudança compensada e apreciável em alguma outra variável ou combinação de variáveis, a fim de manter a composição desejada [8].

Brenner et al. dividiram os banhos para deposição de ligas em dois tipos: 1-) banhos complexos simples: na qual o agente complexante é o mesmo para ambos os metais; 2-) banhos complexos mistos: onde pelo menos um metal é complexado e o outro permanece em forma de sais simples, ou os agentes complexantes para os dois metais são diferentes [8].

O processo de deposição de ligas apresenta normalmente maiores dificuldades que a deposição de metais puros. Estas dificuldades se devem principalmente às variações entre as eficiências de corrente entre o anodo e catodo, as quais afetam as concentrações do íon metálico no eletrólito, conduzindo a mudanças na composição química da liga depositada. As ligas são freqüentemente depositadas a partir de soluções contendo sais complexos, o que implica no uso de densidades de corrente limitadas [9].

Na década dos 80 do século XX, a eletrodeposição simultânea ganhou bastante importância por causa da indústria automobilística, a qual deu impulso ao grande interesse e, conseqüentemente, ao grande avanço na eletrodeposição

simultânea de zinco com metais do grupo do ferro (Zn/Fe; Zn/Ni e Zn/Co). Surgindo assim desde essa época muitos estudos relacionados com esse assunto por parte de pesquisadores que tentaram entender conceitualmente a deposição simultânea dos metais constituintes destes co-depósitos.

## 2.2 Princípios da eletrodeposição de ligas

A eletrodeposição simultânea de dois metais  $Me_1$  e  $Me_2$  (os quais podem ou não formar uma liga binária de apenas uma fase) pode ser entendida em termos de poder representar curvas de polarização no diagrama Potencial Vs Densidade de corrente. Antes disso vai-se considerar as seguintes suposições [7]:

- $Me_1$  é mais nobre que  $Me_2$  ( $\epsilon^{\circ}_1 > \epsilon^{\circ}_2$ ), no que  $E^{\circ}$  é o potencial padrão de redução);
- A densidade de corrente de troca  $i^{\circ}_1 > i^{\circ}_2$ ;
- O processo de deposição é totalmente controlado por ativação, tal que  $\eta_{D1} \neq \eta_{D2}$ , onde  $\eta_D$  é o sobrepotencial de ativação aplicado;

De acordo com estas suposições, os seguintes casos podem se considerar.

1. O primeiro caso no qual os coeficientes de transferência  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  tem o mesmo valor, o qual é representado pelas equações (2.1) e (2.2).

$$i_1 = -i^{\circ}_1 \times e^{[-(1-\alpha_1) \cdot z \cdot F/RT] \cdot \eta_{D1}} \quad (2.1)$$

$$i_2 = -i^{\circ}_2 \times e^{[-(1-\alpha_2) \cdot z \cdot F/RT] \cdot \eta_{D2}} \quad (2.2)$$

Como  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ , dividindo estas duas equações resulta:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{i^{\circ}_1}{i^{\circ}_2} \times e^{[-(1-\alpha) \cdot z \cdot F/RT] \cdot (\eta_{D2} - \eta_{D1})} \quad (2.3)$$

De acordo com esta equação (2.3) pode-se concluir que para a deposição simultânea de dois metais, a relação entre suas densidades de corrente é uma função de suas densidades de corrente de troca e a separação de seus potenciais de equilíbrio. Então, sendo a densidade de corrente de troca e o potencial de equilíbrio maiores para o metal  $Me_1$  em comparação com os valores do metal  $Me_2$ , este será depositado em maior proporção.

Na Figura 2.1 onde se mostra um diagrama de potencial Vs densidade de corrente é representada a eletrodeposição dos metais  $Me_1$  e  $Me_2$ .

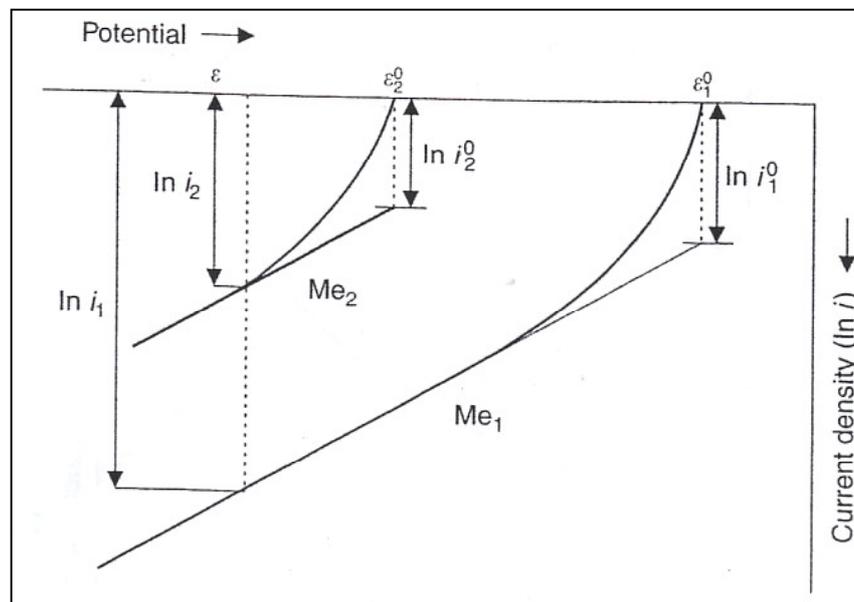


Figura 2.1 - Eletrodeposição simultânea de dois metais,  $Me_1$  e  $Me_2$  sob eletrolises de corrente contínua, com  $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$ ,  $i_1^0 > i_2^0$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  [7].

A condição de  $\alpha_1 = \alpha_2$  é uma aproximação, a qual nem sempre ocorre, e em geral, os coeficientes de transferência para reações catódicas diferentes não são idênticos, e em muitos casos são quase próximos a 0,5.

2. Para o segundo caso se apresentam duas situações, uma em que  $\alpha_1 < \alpha_2$  e a outra em que  $\alpha_1 \ll \alpha_2$ , como é mostrado nas Figuras 2.2 e 2.3.

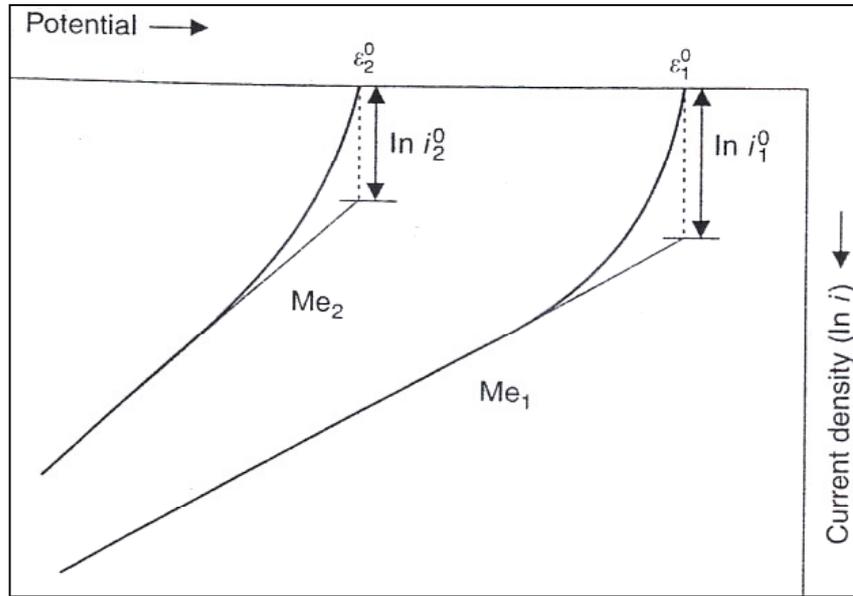


Figura 2.2 - Eletrodeposição simultânea de dois metais,  $\text{Me}_1$  e  $\text{Me}_2$  sob eletrolises de corrente contínua, com  $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$ ,  $i_1^0 > i_2^0$ ,  $\alpha_1 < \alpha_2$  [7].

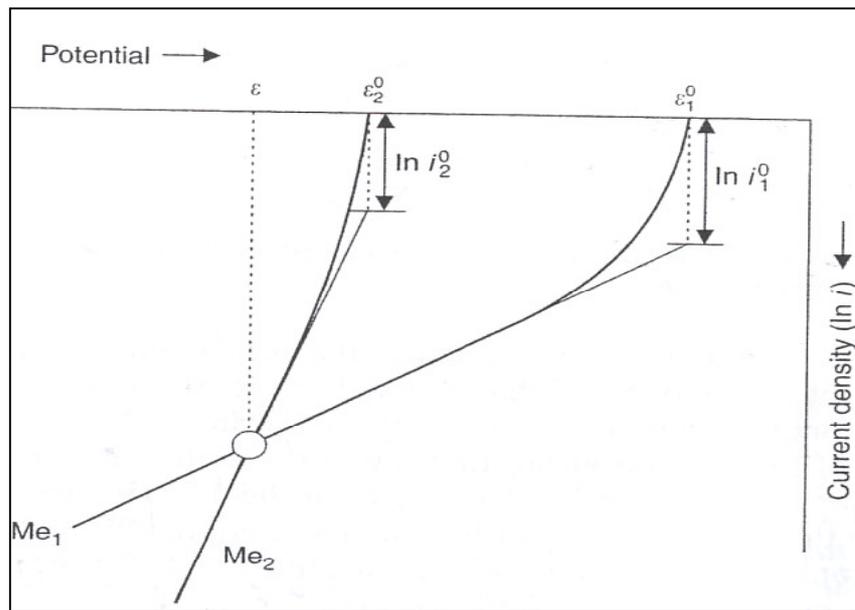


Figura 2.3 - Eletrodeposição simultânea de dois metais,  $\text{Me}_1$  e  $\text{Me}_2$  sob eletrolises de corrente contínua, com  $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$ ,  $i_1^0 > i_2^0$ ,  $\alpha_1 \ll \alpha_2$  [7].

Para a situação em que  $\alpha_1 < \alpha_2$  mostrada na Figura 2.2, quando  $\alpha_2$  aumenta, a densidade de corrente para o metal  $Me_2$  se torna mais próxima da densidade de corrente do metal  $Me_1$  a um determinado potencial aplicado  $\varepsilon$ , e portanto, a quantidade  $Me_2$  depositado é moderadamente maior que para o caso em que  $\alpha_1 = \alpha_2$ .

Para a situação em que  $\alpha_2$  se torna muito maior que  $\alpha_1$  ( $\alpha_1 \ll \alpha_2$ ), a curva de potencial para  $Me_2$  interceptará a curva de potencial de  $Me_1$  como se mostra na Figura 2.3, com as seguintes conseqüências: a potenciais mais positivos que  $\varepsilon$ , o metal  $Me_1$  é preferencialmente depositado, mas a potenciais mais negativos que  $\varepsilon$ , o metal  $Me_2$  será depositado em maior proporção.

No potencial  $\varepsilon$ , que é onde as curvas se interceptam, a densidade de corrente de deposição de ambos os metais serão iguais ( $\ln i_1 = \ln i_2$ ), e como conseqüência ambos os metais serão depositados em quantidades iguais nesse potencial.

Quando a densidade de corrente aumenta, é inevitável que a reação apenas não seja controlada apenas por ativação (como foi assumido anteriormente), e sim que ela passa a ser controlada por difusão (transferência de carga controlada pela difusão das espécies até plano externo de Helmholtz da dupla camada elétrica). Sob estas condições, a velocidade relativa de descarga dos metais  $Me_1$  e  $Me_2$  será uma função de suas concentrações relativas e coeficientes de difusão.

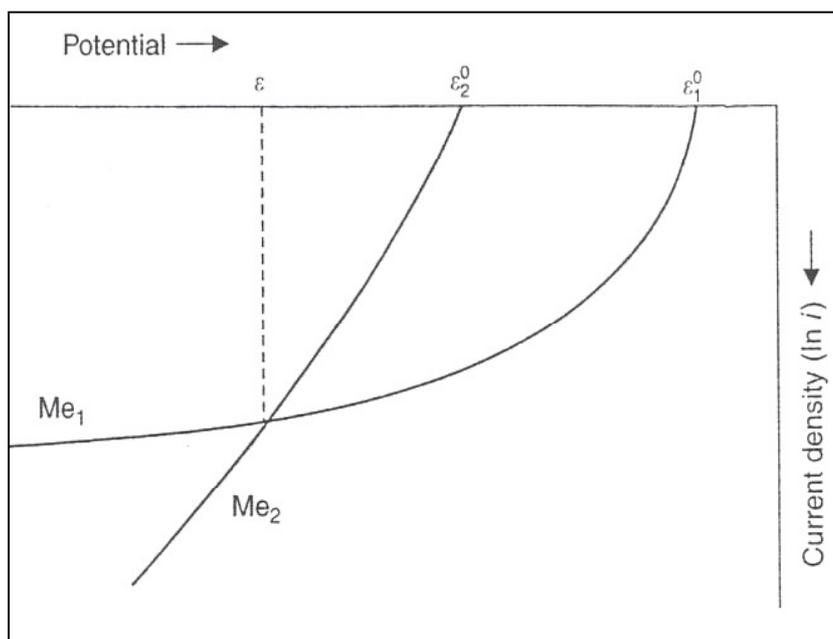


Figura 2.4 - Eletrodeposição simultânea de dois metais,  $Me_1$  e  $Me_2$  sob corrente contínua.  $Me_1$  tem o valor mais anódico de  $\epsilon$  ( $\epsilon_1^0$ ) e portanto, é exclusivamente depositado até que o sobrepotencial atinge o valor do potencial  $\epsilon_2^0$ , em que  $Me_2$  começa a depositar. No valor de sobrepotencial  $\epsilon$ , as curvas se interceptam e as densidades de corrente são as mesmas. Acima deste valor a curva para  $Me_1$  tende a se estabilizar, indicando o início do controle por difusão [7].

Na Figura 2.4, pode-se observar que  $Me_1$  é mais nobre que  $Me_2$  e que na faixa de potenciais entre  $\epsilon_1^0$  e  $\epsilon_2^0$ ,  $Me_1$  será depositado exclusivamente. Quando o potencial se torna mais catódico e atinge o valor de  $\epsilon_2^0$ ,  $Me_2$  também será depositado, mas a uma velocidade menor que  $Me_1$ . Depois do ponto  $\epsilon$  (ponto em que os dois metais depositam a uma mesma densidade de corrente), a densidade de corrente para  $Me_2$  aumenta rapidamente, enquanto que, para  $Me_1$  sua densidade de corrente se torna independente do potencial aplicado, com uma densidade de corrente limite, o que indica ser uma reação limitada por difusão ou transporte de massa.

Em geral, quando se quer depositar uma liga, o mais conveniente é que suas curvas de polarização sejam mais próximas possíveis, e num caso ideal, mas raramente encontrado, que as duas curvas sejam idênticas.

Os potenciais de equilíbrio reversíveis de redução e oxidação de metais para soluções aquosas não complexadas são amplamente citados em muitos textos em forma de pares íon-íon, mais uma vez que estes íons sejam complexados (por exemplo, com cianetos), seus valores de potencial assumem valores totalmente diferentes e normalmente são mais negativos. Portanto,

quando não é possível depositar uma liga porque seus potenciais reversíveis dos metais em questão são muito distantes, é possível complexar os íons de um dos metais para que os valores de potencial fiquem mais próximos entre si.

### 2.3 Co-deposição anômala

Muitas hipóteses têm sido desenvolvidas por investigadores para explicar a co-deposição anômala das ligas, especialmente aquelas contendo metais do grupo do ferro, no qual num banho contendo íons de dois metais de nobrezas diferentes, com concentrações da mesma ordem de grandeza, ocorre a deposição preferencial do metal menos-nobre. Várias explicações têm sido propostas por muitos autores, como por exemplo, a precipitação e adsorção preferencial de hidróxidos do componente menos nobre [10], a formação de fases metálicas em estado metaestável [11], adsorção de impurezas ou agentes de adição que retardam a deposição do componente mais nobre [12] e a importância dos parâmetros cinéticos das reações catódicas dos dois metais [13].

Brenner [6] menciona em seu livro cinco casos de deposição simultânea, dentre as quais se encontra a deposição simultânea anômala, que é caracterizada pelo fato do metal menos-nobre ser preferencialmente depositado sob ponto de vista termodinâmico. Assim para o caso da liga Zn/Co mostrado na Figura 2.5 pode-se observar que todas as curvas (1, 2 e 3) de composição do co-depósito se encontram acima da linha de AB que é a linha de composição referencial (LCR) que indica que a porcentagem de zinco no banho ( $Zn_b$ ) é igual à porcentagem de zinco no depósito ( $Zn_d$ ). Isto significa que as linhas situadas acima da linha AB indicam uma deposição preferencial do zinco e, portanto representariam a co-deposição anômala.

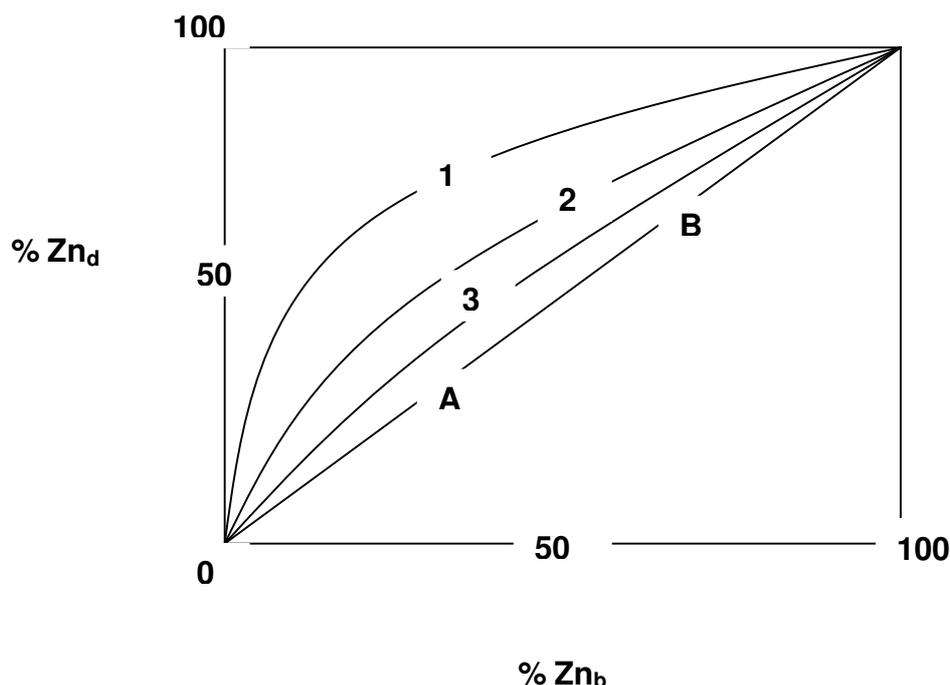


Figura 2.5 - Variação da porcentagem de zinco na liga eletrodepositada de Zn/Co, a partir de um banho à base de sulfatos [6].

Dahms e Croll [10] estudaram a eletrodeposição anômala da liga Fe/Ni, no qual os autores concluíram que a deposição do níquel sobre substrato era dificultada pela formação de hidróxido de ferro sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Higashi [14] et al. também defenderam a teoria da formação de hidróxidos, quando tentaram explicar a co-deposição da ligas de Zn/Co em banhos à base de sulfatos. Os autores explicam que a deposição do cobalto é inibida pela a formação de um filme de hidróxido de zinco, o qual oferece resistência ao transporte dos íons  $\text{Co}^{2+}$ .

Fratesi e Roventi [15] estudaram as condições de operação para a obtenção de ligas de Zn/Co com um teor de cobalto de 0,8 % em meio de cloreto. As eletrodeposições foram realizadas sobre substratos de ferro e sob condições galvanostáticas com densidades de corrente que oscilavam entre  $5 \text{ mA/cm}^2$  e  $30 \text{ mA/cm}^2$  e a diferentes temperaturas ( $10 \text{ }^\circ\text{C} < T < 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Os autores concluíram que para todas as densidades de corrente usadas, a eletrodeposição foi do tipo anômala (como foi também obtido para banhos à base de sulfatos). Isto pode-se observar na Figura 2.6, na qual os valores experimentais se encontram abaixo da

linha de composição referencial (CRL). O que significava que a porcentagem de cobalto encontrado no depósito era muito menor que a porcentagem de cobalto contida no banho.

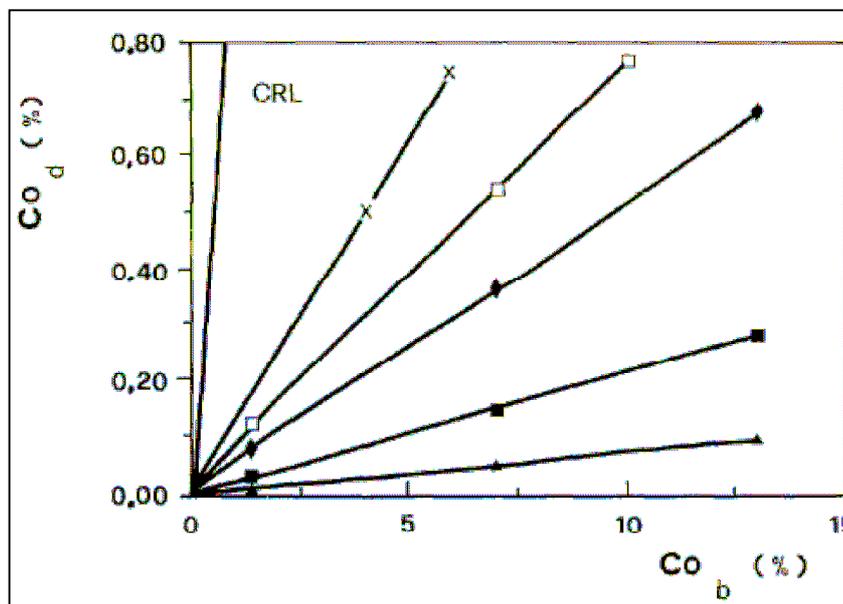


Figura 2.6 - Variação da porcentagem de cobalto na liga eletrodepositada de Zn/Co, a partir de banhos à base de cloretos [15]

Yan et al. [16] sugeriram um novo modelo modificado sobre a teoria de formação de hidróxidos para explicar a estrutura laminar de ligas de Zn/Co, no qual enfatizam que a formação do filme de hidróxido de zinco tem uma existência transitória durante a deposição. Este filme inicialmente formado é bastante fino e possivelmente coloidal, o qual age como uma barreira que dificulta a difusão dos íons  $H^+$ ,  $Co^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , mas este filme desaparece permitindo a deposição preferencial do cobalto, o qual pode ser interrompido por uma nova formação de hidróxido de zinco por causa da elevação do pH na interface.

Gomez e Valles [17], estudaram a eletrodeposição anômala da liga Zn/Co num eletrólito a base de cloretos usando como substratos carbono vítreo e níquel. Os autores concluíram que existia a formação inicial de um filme de cobalto, o qual era mais favorecido sobre o substrato de níquel, e que a co-deposição anômala poderia ser explicada pela adsorção de zinco sobre esse filme inicial de cobalto formado, dificultando dessa forma a deposição dos íons  $Co^{2+}$  restantes e favorecendo a deposição do zinco.

Zelin et al. [18] propõem um novo modelo para explicar a deposição preferencial do metal menos-nobre (zinco) em relação aos metais do grupo do ferro. Os autores argumentam que a evolução e remoção de bolhas de hidrogênio são capazes de aumentar a transferência de massa e por sua vez, acelerar os processos de deposição controlados por difusão, o que significava que os processos com cinéticas mais lentas (densidade de corrente de troca baixos) eram desfavorecidos, e como a densidade de corrente de troca para o zinco era maior que a do ferro, cobalto e níquel, este (zinco) era depositado preferencialmente.

Ohba [19] estudou a eletrodeposição de zinco, cobalto e a eletrodeposição simultânea da liga Zn/Co através de curvas de polarização. A autora verificou que deposição preferencial do zinco era devida à polarização por concentração do cobalto na região de deposição anômala, a qual exercia influência na forma de proporcionar co-depósitos mais ricos em zinco, sendo este um elemento menos-nobre que o cobalto. É dizer, para uma co-deposição normal da liga Zn/Co representada na Figura 2.7, a aplicação de qualquer potencial mais negativo que o potencial de equilíbrio do zinco ( $\epsilon_{Zn}^0$ ) a porcentagem do metal mais nobre (cobalto) vai ser maior na liga. No entanto, para o caso da co-deposição anômala, o processo catódico de redução do metal mais nobre (cobalto) está polarizado por concentração atingindo uma densidade de corrente limite ( $i_L$ ), e portanto para potenciais mais negativos que  $\epsilon$ , como por exemplo  $\epsilon_1$ , a porcentagem do metal menos nobre (zinco) será maior na liga, como visto na Figura 2.8.

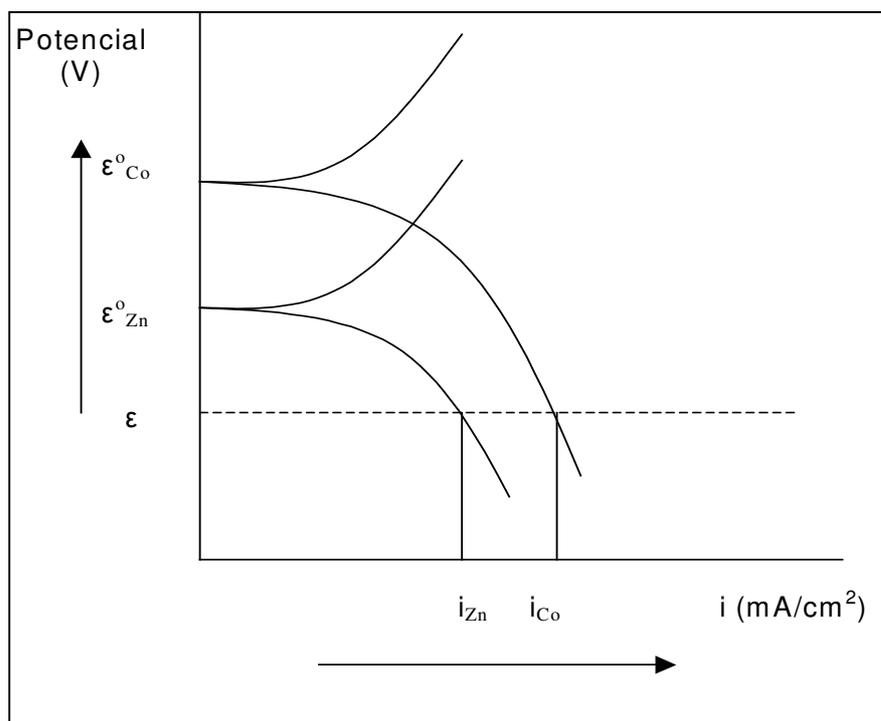


Figura 2.7 - Representação gráfica da **co-deposição normal** para a liga Zn/Co.

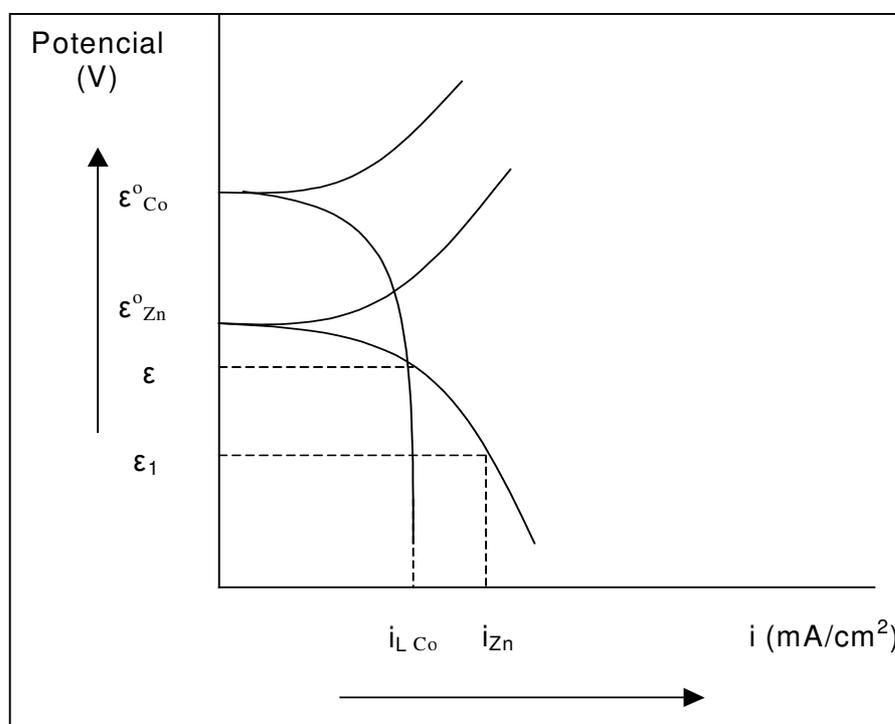


Figura 2.8 - Representação gráfica da **Co-deposição anômala** para a liga Zn/Co

De acordo com o exposto, pode-se ver que existem muitas teorias para explicar o mecanismo da deposição simultânea do zinco com os metais do grupo

do ferro, e que ainda existem muitas duvidas de como este mecanismo é realizado. Os numerosos artigos relacionados a este tema demonstram o interesse dos pesquisadores para estabelecer uma explicação convincente.

## **2.4 Ligas de zinco**

A seguir se apresentam algumas características sobre os co-depósitos de zinco com os metais de transição do grupo VIII da tabela periódica (ferro, cobalto e níquel) e alguns estudos feitos sobre suas propriedades.

### **2.4.1 Eletrodepósitos da liga Zn/Ni**

As ligas de zinco/níquel são eletrodepositadas com um teor de níquel de 8 % a 12%, a partir de um banho semelhante ao de zinco ácido. Há anos que a deposição da liga zinco/níquel é usada nos processos contínuos de eletrodeposição, com uma camada de 1 micron a 3 micron, no qual o teor de níquel na liga se situa entre 8 % a 9 % [20].

As ligas de zinco/níquel provêm uma melhor resistência à corrosão ao ensaio de névoa salina em comparação com as demais ligas de zinco, assim como o melhor desempenho para os ensaios de corrosão em altas temperaturas. Estas ligas recebem geralmente um tratamento posterior a base de cromatos com o propósito de aumentar sua resistência à corrosão, onde só dois tipos de cromatos são disponíveis para as ligas de zinco/níquel, que são o amarelo e o pardo oliva [21].

As ligas de zinco/níquel apresentam melhores propriedades mecânicas para teores de níquel relativamente baixos. As ligas contendo de 5 % a 15 % de níquel são relativamente dúteis, porém com teores maiores de 20 % possuem alto limite de resistência e são frágeis. Quando a quantidade de níquel no eletrodepósito aumenta, a natureza protetora da liga zinco/níquel mudará também, tornando-se ela mais nobre e portanto mais protetora para o substrato de aço [22].

Utilizando a técnica de resistência de polarização linear Soares et al. [23] estudaram o efeito da velocidade de fluxo e a adição de gelatina (agar-agar) sobre as propriedades de resistência à corrosão de eletrodepósitos de Zn/Ni

obtidos a partir de um eletrólito a base de cloretos e usando como substrato um disco de aço AISI 4340. Os resultados mostraram que um incremento na velocidade de fluxo do banho, desde laminar até transitório e turbulento, originava um aumento na resistência à corrosão dos eletrodepósitos da liga Zn/Ni. Como a velocidade de fluxo, o incremento no teor de gelatina no banho também produzia um aumento na resistência à corrosão da liga Zn/Ni. Embora o teor de níquel nos eletrodepósitos tenha sido menor com o incremento de ambos os fatores (velocidade de fluxo e teor de gelatina) os autores explicaram que o aumento na resistência à corrosão nos eletrodepósitos de Zn/Ni é atribuído ao fato dos depósitos serem bem compactos e apresentarem um bom refinamento de grão, o qual aumentava grandemente sua resistência. Outra explicação foi o aumento de forças compressivas dos depósitos, uma vez que um aumento de compressão na superfície do substrato produz uma diminuição na velocidade de corrosão.

Baldwin et al. [24] estudaram o comportamento frente à corrosão de eletrodepósitos de Zn/Ni e Zn puro usando a técnica de resistência de polarização linear e ensaios acelerados na câmara de névoa salina. Os eletrodepósitos de Zn/Ni foram obtidos a partir de um banho ácido de Zn/Ni à base de sulfatos, enquanto que, os eletrodepósitos de Zn foram obtidos a partir de um banho convencional à base de cianetos. Os autores encontraram que ligas de Zn/Ni com teores de 14 % Ni apresentavam um nível ótimo de resistência à corrosão em comparação com as de zinco puro, quando estas foram expostas na câmara de névoa salina. Por outro lado, nos ensaios de resistência de polarização linear os resultados indicaram que a resistência à corrosão de ligas de zinco aumenta com o teor de Ni.

### 2.4.2 Eletrodepósitos da liga Zn/Fe

A eletrodeposição de ligas de zinco/ferro é conhecida há muito tempo, porém a sua aplicação em escala industrial aumentou nos últimos anos, como resultado do desejo de substituir os revestimentos tradicionais por ligas de zinco/ferro com composição controlada [25]. As ligas de zinco/ferro obtidas por eletrodeposição apresentam as seguintes vantagens: possuem boa soldabilidade, excelente resistência à corrosão e aços para estampagem profunda podem ser revestidos, sem perda de propriedades. Além disso, a liga pode ser obtida com uma grande faixa de composições [26].

O processo da liga zinco/ferro é tipicamente alcalino e tem muitas das propriedades do zinco alcalino convencional e do zinco/cobalto alcalino. O poder de penetração é mais uniforme que a dos processos ácidos e a composição da liga é mais uniforme sobre toda a faixa de densidade de corrente normalmente usada [21].

Os eletrólitos da liga zinco/ferro podem ser preparados à base de cloretos ou a base de sulfatos. Ambos os banhos usualmente podem ser contaminados por íons férricos, com formação de hidróxido férrico, o que pode causar efeitos danosos [22].

Karahan et al. [27], estudaram mediante curvas de polarização potenciodinâmica o comportamento frente à corrosão de eletrodepósitos de Zn, Zn/Fe e Zn/Fe/Ni obtidos a partir de um banho ácido a base de citratos e na ausência e presença de gelatina. Baseando-se nos resultados encontrados os autores concluíram que o aumento no teor de gelatina (agar-agar) no banho incrementava a resistência à corrosão dos eletrodepósitos de Zn, Zn/Fe e Zn/Fe/Ni. Além disso, a gelatina promovia uma diminuição no teor de Fe na liga Zn/Fe/Ni o qual tornava o depósito mais nobre.

Lan et al. [28] obtiveram depósitos de Zn/Fe a partir de um eletrólito alcalino contendo hidróxido de potássio e usando trietanolamina como agente complexante para eliminar a precipitação do hidróxido ferroso. Os autores comprovaram que as ligas assim obtidas apresentavam propriedades anticorrosão superiores àquelas do zinco puro.

### 2.4.3 Eletrodepósitos da liga Zn/Co

Os sistemas de Zn/Co operando com teores de 0,6 % a 1,0 % foram muito produzidos no Reino Unido em 1989 para proteger calibradores de freio e componentes relacionados a manufaturas específicas (partes de fechaduras, partes de automóveis, motocicletas) [29]. O processamento dos banhos é muito similar àqueles usados para o zinco, mas com a adição de cobalto e um agente complexante para o cobalto cuja função é promover a deposição de cobalto com o zinco [21].

Depósitos de Zn/Co de boa qualidade e com teores de cobalto entre 1 % e 6,5 % foram obtidos por Kirilova et al. [30] a partir de um banho de Zn/Co preparado à base de uma mistura de sais de sulfatos e cloretos. Estes depósitos foram mais resistentes à corrosão que o zinco puro, mas menos resistentes que o cobalto.

Fratesi et al. [31] estudaram a eletrodeposição de ligas de Zn/Co sobre substrato de ferro a partir de um banho à base de cloretos. Os autores observaram que depósitos com teores de zinco na faixa de 0,5 % a 23 % apresentavam estruturas amorfas, enquanto que depósitos de zinco com teores acima de 60 %, se apresentavam com uma estrutura cristalina.

Por outro lado, Mahieu et al. [32] obtiveram ligas de Zn/Co com teores de cobalto que variavam entre 0,2 % e 7 % e com espessuras de camada entre 3  $\mu\text{m}$  a 3,5  $\mu\text{m}$  a partir de um banho à base de sulfatos. Os autores encontraram que ligas de zinco e cobalto contendo teores de aproximadamente 2 % de cobalto apresentavam boas propriedades de aplicação, as quais eram similares ao zinco puro, mas com uma melhor resistência à corrosão.

Ramanauskas et al. [33] estudaram o efeito do tratamento térmico sobre eletrodepósitos de Zn, Zn/Co, Zn/Fe e Zn/Ni , com espessuras de 10  $\mu\text{m}$  para cada eletrodepósito e numa faixa de temperaturas de 200 °C a 300 °C. Os autores observaram que o tratamento térmico aplicado para tais ligas não produziu um efeito significativo sobre a morfologia do Zn e a liga Zn/Co, mas originou a formação de compostos intermetálicos de Zn/Fe devido à interdifusão na interface substrato/revestimento.

Tu Zhen-mi, et al. [34] obtiveram depósitos de Zn/Co com teores de cobalto que variavam entre 0,6 % a 0,8 % a partir de um banho de zinco alcalino. Eles

também fizeram um estudo sobre o efeito de diversos parâmetros como temperatura, densidade de corrente catódica e concentração sobre o teor de cobalto nos eletrodépósitos de zinco e cobalto. Os depósitos obtidos foram brilhantes e lisos com um teor de cobalto que variava numa faixa de 0,6 % a 0,8 %, e suas propriedades de resistência de corrosão foram muito superiores às daquelas de zinco puro.

## **2.5 Características de resistência à corrosão das ligas de zinco**

A eletrodeposição de ligas de zinco é usada muito freqüentemente devido ao fato de que elas possuem a habilidade de proporcionar um aumento na proteção contra a corrosão de uma variedade ampla de artigos de aço. Os revestimentos de zinco eletrodepositados desempenham um papel importante na indústria, o qual certamente faz com que não sejam eliminados do mercado. A função fundamental do ferro, cobalto e níquel na ligas de zinco é modificar o potencial de corrosão do depósito, convertendo-o a valores ligeiramente mais nobres que o zinco e diminuindo a velocidade de corrosão. Ao mesmo tempo, o depósito ainda continua funcionando como anodo de sacrifício com relação ao substrato de aço. Portanto, a mesma espessura de uma liga tem a habilidade de proteger o aço por um período mais longo que o zinco convencional. Além disso, alguns dos cromatos usados sobre as ligas provêm uma melhor proteção contra a corrosão que cromatos similares usados sobre o zinco convencional. Por exemplo, em algumas ligas é possível a formação de um cromato preto sem presença de prata, o qual aumenta a resistência contra a corrosão branca.

A demanda no mercado para o depósito de ligas vem comumente da indústria automobilística, a qual abrange 75 % do mercado total, uma porção menor de 20 % vai para a indústria aeroespacial e o restante vai para uma ampla gama de aplicações. Com o surgimento de demanda de uma melhor proteção contra a corrosão, os processos de deposição de ligas têm sido desenvolvidos para banhos ácidos e alcalinos. Os processos de zinco/cobalto e zinco/níquel estão disponíveis tanto em banhos ácidos como alcalinos, ao passo que para o zinco/ferro, só em alcalino. Da mesma maneira que com o zinco convencional, ambos os processos tem vantagens e desvantagens, os processos ácidos exibem uma alta eficiência catódica, mas um poder de penetração muito pobre,

enquanto que os banhos alcalinos apresentam uma baixa eficiência catódica, mas um poder de penetração muito alto. Além disso, os banhos ácidos têm a adicional vantagem de recobrir aços duros e ferro fundido [5].

## **2.6 Importância da liga de Zn/Co na proteção contra a corrosão**

A eletrodeposição de ligas de zinco/cobalto é relativamente nova. Estudos acadêmicos começaram a surgir desde 1970, e mostraram que a adição de cobalto ao zinco aumentava a resistência à corrosão do zinco sem comprometer a proteção galvânica sendo este fato conseguido com teores de até 1 %. Adições de teores acima de 1 %, proporcionavam pouca alteração na ação benéfica do cobalto. Assim as ligas comerciais possuem teores de cobalto que variam de 0,6 a 1,0 % [35]. Com estes teores já se consegue revestimentos superiores ao zinco puro e comparáveis ao zinco/níquel.

Rajendran et al. [36] obtiveram depósitos de zinco/cobalto a partir de um banho convencional de zinco alcalino sem cianeto contendo zinco, hidróxido de sódio e agentes de adição apropriados. Os depósitos obtidos receberam em seguida um tratamento posterior à base de cromatos. Os autores observaram que os depósitos produzidos eram de aspecto brilhante e com teores de cobalto de 0,3 % a 1,0 % sobre uma ampla faixa de densidades de corrente: 1 A/dm<sup>2</sup> a 10 A/dm<sup>2</sup>. Além disso, estes depósitos ofereciam uma resistência à corrosão superior à do zinco alcalino convencional. O tratamento à base de cromatos proporcionou um aumento adicional na resistência à corrosão destes depósitos.

Ligas depositadas de zinco/cobalto com teores de cobalto de 0,4 %, 0,8 % e 1,8 % foram obtidas por Siluvia et al. [37] a partir de um banho a base de cloretos e sulfatos. A partir de ensaios eletroquímicos de corrosão os autores avaliaram a resistência à corrosão destas ligas comparando-as com a de zinco puro e ligas de zinco/níquel. Os resultados obtidos mostraram que um incremento no teor de cobalto de 0,4 % a 0,8 % resultava num decréscimo dos valores de  $i_{corr}$ , mas que um incremento adicional de cobalto na liga (1,8 %) não originava um decréscimo significativo na velocidade de corrosão. Além disso, as ligas de zinco/cobalto resultaram ser mais favorecidas do ponto de vista econômico em comparação com as ligas de zinco, para ambientes mais agressivos.

Nikolova et al. [38] avaliaram a resistência à corrosão do zinco e ligas de zinco/cobalto usando vários eletrólitos ligeiramente ácidos contendo cloreto de amônio, cloreto de potássio, cloreto de zinco e sulfato de zinco. Diferentes testes de corrosão como ensaios eletroquímicos e câmara de névoa salina foram feitos com os depósitos já cromatizados. Os autores concluíram que o comportamento de resistência à corrosão das ligas de zinco/cobalto passivadas com um certo tipo de cromatizante não depende do tipo de eletrólito usado, mas depende do teor de cobalto na liga. Eles também observaram que a inclusão de cobalto (0,7 % - 0,8 %) sobre os depósitos de zinco incrementava o tempo para aparecimento de ambos os óxidos (branco ou vermelho) quando estes depósitos eram expostos à névoa salina.

Julve [39] obteve ligas depositadas de zinco/cobalto, usando um banho a base de cloretos, com teores de cobalto entre 0,5 % a 0,9 % com o objetivo de avaliar o comportamento destas ligas cromatizadas frente à corrosão por névoa salina e comparar as com ligas depositadas de zinco/níquel. Segundo os resultados obtidos pelo autor, as ligas de zinco/cobalto e zinco/níquel são muito mais protetoras que os depósitos de zinco puro tendo todas as mesmas películas passivadoras. Por outro lado, na câmara de névoa salina, as ligas depositadas de zinco/níquel foram mais resistentes que as de zinco/cobalto independente do tipo de passivante usado.

Cunha et al. [40] estudaram o comportamento frente à corrosão de ligas depositadas de zinco/cobalto em função da temperatura mediante o levantamento de curvas de polarização anódica. Os teores de cobalto presentes nas ligas depositadas eram de 3,34 % e 12,4 % obtidas a partir de um eletrólito alcalino à base de sulfatos. Os autores determinaram que o teor de cobalto nas amostras não teve um efeito significativo no comportamento frente à corrosão quando estas não sofriam aquecimento nenhum. Por outro lado, quando as amostras eram submetidas a aquecimento, as amostras com maior teor de cobalto (12,4 %) eram mais propensas a sofrer corrosão que aquelas com menor teor de cobalto (3,34 %).

Boshkov et al. [41] estudaram a resistência à corrosão do zinco puro e ligas depositadas de zinco/cobalto antes e depois de receber o tratamento com cromatos. As medidas foram feitas por resistência de polarização linear durante 72 h de exposição numa solução salina de NaCl (5 %), nas quais os teores de

cobalto dos eletrodepósitos eram de 1 % e 3 %. Os autores concluíram que para os eletrodepósitos de Zn, Zn/Co (1%) e Zn/Co (3 %) não -cromatizados, a resistência de polarização para o sistema Zn/Co (1 %), era maior que as outras duas, e portanto, apresenta uma melhor resistência a corrosão. No entanto, para os eletrodepósitos cromatizados, os valores de resistência de polarização foram maiores para o zinco seguido do sistema Zn/Co (3 %), sendo o zinco para este caso o que apresenta melhor resistência à corrosão. Os autores explicam este fato em vista da solução cromatizante ter sido preparada especialmente para o zinco puro, não tendo uma boa eficiência para as ligas contendo cobalto.

Com base nos estudos feitos por vários autores sobre a eletrodeposição de Zn/Co pode-se considerar uma questão importante sobre a faixa de cobalto na liga (porcentagem em massa), no qual valores maiores que 1 % de cobalto podem ser prejudiciais ao aumento da resistência à corrosão da liga segundo alguns autores [39, 40, 41]. Mas na verdade não se sabe qual é faixa ideal de cobalto na liga, já que com valores maiores que 1 % também tem sido obtidas ligas de Zn/Co com boas propriedades contra a corrosão.

## 2.7 Efeito de aditivos nas propriedades dos eletrodepósitos

Nas formulações dos banhos, além dos sais do metal, os eletrólitos de eletrodeposição contêm usualmente várias outras substâncias. Assim, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos ou básicos são adicionados para incrementar a condutividade do eletrólito. Outras espécies orgânicas ou inorgânicas podem ser adicionadas para propósitos específicos, como por exemplo, incrementar a estabilidade do banho, melhorar o nivelamento ou poder de penetração do metal ou otimizar as propriedades físicas, químicas ou tecnológicas do metal depositado, como: resistência à corrosão, brilho ou refletividade, dureza, resistência mecânica, flexibilidade, resistência interna, resistência ao desgaste, etc [7].

Os aditivos utilizados em soluções eletrolíticas são muito importantes, já que estabelecem os agentes adequados que determinam o sucesso ou fracasso de um processo de deposição [42]. Dependendo do efeito causado, os aditivos recebem denominações diferentes, a saber [43]:

- niveladores: são aditivos cuja função é atenuar as microirregularidades (rugosidades) presentes no substrato;
- abrilhantadores: são aditivos cuja função é dar brilho aos depósitos;
- agentes tensoativos: são aqueles cuja função é diminuir a tensão superficial na interface cátodo/banho de modo a evitar a formação de poros devido ao gás hidrogênio;
- refinadores de grãos: são aqueles que têm a função de diminuir o tamanho de grão do eletrodepósito;
- aliviadores de tensão: as camadas eletrodepositadas a partir de banhos não aditivados apresentam tensões de tração residuais. Os aditivos influenciam nestas tensões, alguns aumentam o nível de tensões enquanto outros diminuem.
- endurecedores: são aditivos que têm a propriedade de aumentar a dureza dos depósitos.

Em geral, a ação do aditivo não é única, isto é, pode ter a função de diminuir a tensão superficial, mas também refinar o grão e/ou dar brilho ao eletrodepósito. Assim sendo, é muito difícil classificar e/ou indicar a função específica de um aditivo. Estes, em geral, podem ser consumidos devido às reações que sofrem durante o processo de eletrodeposição, podendo ser reduzidos, sofrer hidrólise ou outro tipo de reação. A utilização de uma mistura de compostos dificulta o controle de aditivos, visto que cada qual apresenta sua taxa específica de consumo. Outro requisito importante é que os aditivos devem ser estáveis em condições de paradas do processo e, além disso, não devem ser muito caros. Convém citar ainda, o fato de que, na maioria das vezes, os aditivos causam polarização do catodo, ou seja, dificultam a deposição do íon metálico pela diminuição da densidade de corrente obtida a um dado potencial de eletrodo.

Muitos trabalhos têm sido publicados na literatura mostrando a influência dos aditivos orgânicos em processos de eletrodeposição, observando-se que banhos contendo aditivos melhoraram as propriedades dos depósitos obtidos, alguns exemplos são apresentados a seguir.

Trejo et al. [44] estudaram a influência do aditivo benzilidenocetona (BA) no mecanismo de eletrodeposição da liga Zn/Co, sobre um substrato de aço AISI 1018 e usando um banho à base de cloretos. Os autores concluíram que a adição de BA no banho modifica a morfologia dos depósitos de Zn/Co por provocar uma redução no tamanho de grão dos depósitos, devido ao aumento do teor de cobalto na liga. Eles também encontraram que a presença de BA inibe a formação de hidróxidos de zinco nas etapas iniciais de deposição, a qual reafirma o mecanismo proposto de uma co-deposição normal.

Resultados similares sobre refinamento de grão foram encontrados por Mouanga et. al. [45]. Eles estudaram a eletrodeposição das ligas de zinco e cobalto sobre um substrato de aço, a partir de um banho à base de cloretos e na presença e ausência de um aditivo chamado cumarina. Os autores observaram que os depósitos obtidos de Zn/Co sem a presença de cumarina eram sem textura, enquanto que na presença de cumarina os depósitos eram refinados com tamanho de grão muito fino e bem estruturados. Os autores concluíram que

a presença de cumarina produz depósitos com um tamanho de grão mais fino, devido a que sua presença facilita a deposição do zinco, produzindo como consequência uma diminuição do teor de cobalto na liga.

O efeito do íon tartarato foi também estudado num banho de zinco e cobalto à base de cloretos com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 por Gómez e Vallés [36]; eles adicionaram pequenas quantidades de antimônio em forma de tartarato num banho de Zn/Co rico em íons zinco e com pH 3. Os autores concluíram que estas pequenas quantidades de antimônio adicionadas provocam um ligeiro incremento no teor de cobalto do depósito, tornando a liga mais nobre. Eles explicam que este incremento é provavelmente devido a que o antimônio Sb (III) produz um aumento na reação de evolução de hidrogênio com dissolução de zinco como reação anódica, sendo que redissolução parcial de zinco faz com que a proporção de cobalto na liga aumente.

Rashwan et. al. [46] obtiveram depósitos de Zn/Co com alto brilho usando banhos de zinco e cobalto à base de sulfatos contendo glicina como agente complexante, da mesma forma Ortiz - Aparício et. al. [47] usaram um banho de características similares e observaram que, aumentando o teor de glicina no banho, havia um aumento ligeiro do teor de zinco no depósito e um decréscimo na eficiência de corrente catódica da deposição.

O uso da trietanolamina (TEA) como agente complexante e a gelatina como abrillantador foram estudados em banhos de zinco e cobalto à base de sulfatos por Narasimhamurthy e Sheshadri [48]. Os autores encontraram que a porcentagem de cobalto na liga decrescia com o incremento na concentração de TEA e gelatina. Além disso, os depósitos obtidos com teores de cobalto numa faixa de 0,6 % a 1,0 % foram lisos, uniformes e brilhantes.

## 2.8 Fundamentos das técnicas experimentais

### 2.8.1 Voltametria cíclica

Voltametria cíclica é um método onde o sinal de excitação do sistema eletroquímico é uma onda triangular. Esta onda é obtida através da variação linear como o tempo do potencial do eletrodo, indo de um potencial inicial,  $E_i$ , até um potencial final  $E_f$ , e retornando ao potencial inicial  $E_i$ , com uma inclinação que depende da velocidade de varredura [49]. Isto pode ser visto na Figura 2.9.

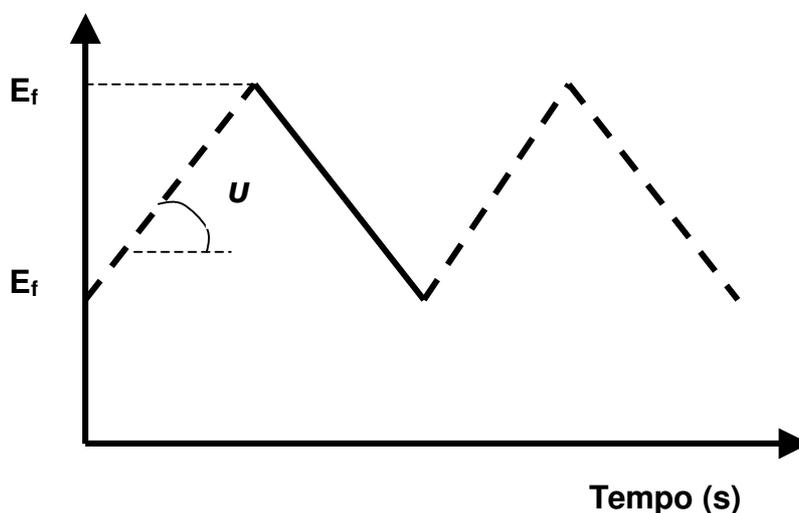


Figura 2.9 - Aspecto do sinal de excitação – varredura de potencial com velocidade  $u$  [49].

Como resposta do sistema tem-se a variação da corrente em função do potencial, conforme pode ser visto na Figura 2.10, de onde obtém-se diretamente os seguintes dados:

$E_{pa}$  = potencial de pico anódico

$E_{pc}$  = potencial de pico catódico

$i_{pa}$  = corrente de pico anódico

$i_{pc}$  = corrente de pico catódico

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

$E_{1/2}$  = potencial de meia onda

$E_{pa/2}$  = potencial de meio pico anódico

$E_{pc/2}$  = potencial de meio pico catódico

O potencial padrão de reação  $E^0$  é obtido pela intersecção da linha que une os pontos  $(E_{pa}, i_{pa})$  e  $(E_{pc}, i_{pc})$  com o eixo de potencial.

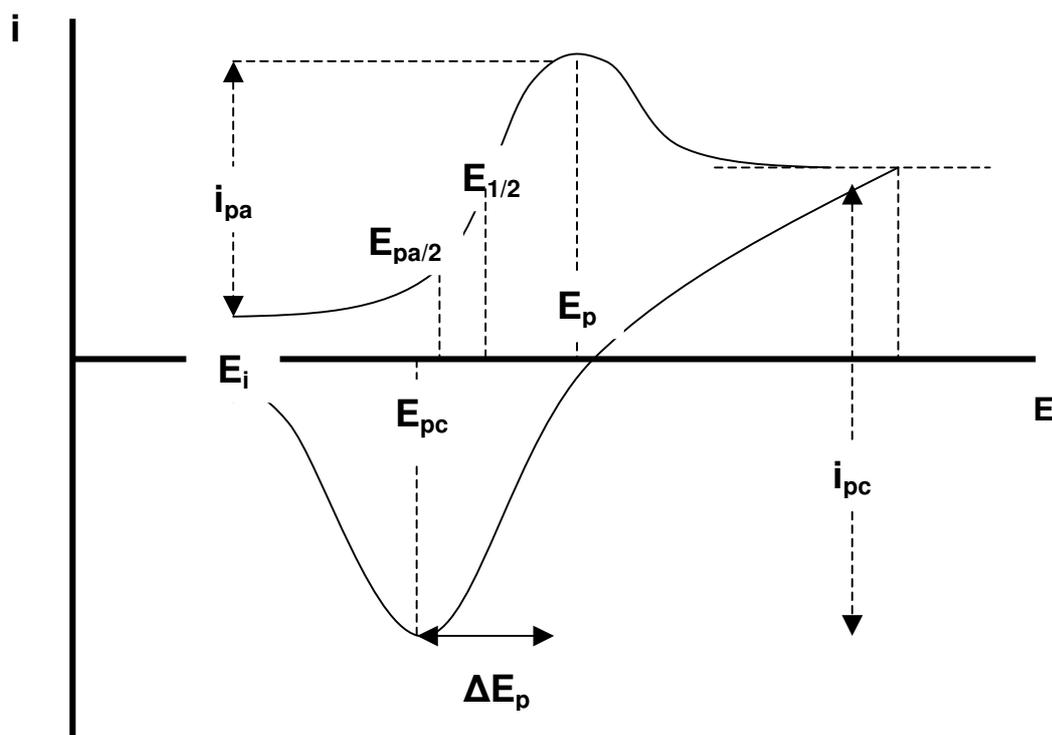


Figura 2.10 - Aspecto da resposta do sistema eletroquímico à excitação [49].

O valor de  $\Delta E_p$  fornece informações a respeito da reversibilidade do sistema. Se  $\Delta E_p \geq 90$  mV o sistema é irreversível e se  $\Delta E_p < 90$  mV o sistema é reversível.

No caso de uma reação reversível, onde a reação é rápida o suficiente para manter as concentrações das formas oxidadas e reduzidas em equilíbrio no eletrodo, as seguintes relações podem ser aplicadas [50, 51].

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 59,5 \text{ mV} / n \quad (\text{mV a } 25^\circ\text{C})$$

$$E_{1/2} = E_{pa} - \Delta E_p / 2 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \times (R \times T / n \times F) = 56,5 / n \quad (\text{mV a } 25^\circ\text{C})$$

$$|E_{1/2} - E_{p/2}| = 1,09 \times (R \times T / n \times F) = 28 / n \quad (\text{mV a } 25^\circ\text{C})$$

$$E^{\circ} = E_{1/2} + (R \times T / n \times F) \times \ln (D_{Ox} / D_{Rd})^{1/2}$$

Onde:

n = número de elétrons envolvidos na reação

$D_{Ox}$  = coeficiente de difusão da espécie oxidada

$D_{Rd}$  = coeficiente de difusão da espécie reduzida

$E_{p/2} = E_{pa/2}$  ou  $E_{pc/2}$

R = constante dos gases

F = constante de Faraday

T = temperatura

Nas últimas décadas, as técnicas de varredura de potencial, tais como voltametria cíclica, têm sido aplicadas sobre uma ampla variedade de sistemas, e ao mesmo tempo o tratamento matemático para estas tem sido desenvolvido de maneira a obter os parâmetros cinéticos a serem determinados para uma ampla variedade de mecanismos [52].

A voltametria cíclica se tornou uma técnica muito popular para estudos iniciais de eletroquímica de novos sistemas e provou ser muito útil para a obtenção de informação sobre reações de eletrodo verdadeiramente complicadas [51].

Assim, nesta técnica, as informações sobre o analito (espécie eletroativa) são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência. O parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i). O registro da corrente em função do potencial, é denominado voltamograma, e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxiredução (equação 2.4), pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na cela eletroquímica [53].



Sendo O a forma oxidada do analito (espécie eletroativa) e R a forma reduzida.

Esta reação é chamada de difusão controlada, porque a corrente na célula é governada pela velocidade de difusão da forma oxidada (O) sobre a superfície do

eletrodo. Por outro lado, a cinética pode ser controlada por ativação, se a velocidade de reação no eletrodo é lenta com respeito à velocidade de varredura de potencial.

A voltametria cíclica pode ser usada para decidir, se uma reação no eletrodo é reversível, para este caso o pico anódico e catódico no voltamograma devem ter alturas iguais, e a separação entre eles a 25 °C deveria ser 59 mV. A corrente de pico ( $i_p$ ) para um voltamograma reversível a 25 °C é dada pela equação 2.5, no que  $u$  é a velocidade de varredura,  $A$  é a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão de O, e  $C_o$  é a concentração de O no seio da solução [54].

$$i_p = (2,69 \times 10^5) u^{1,2} A D^{1/2} C_o \quad (2.5)$$

Gómez e Vallés [55] estudaram o mecanismo de eletrodeposição da liga de Zn/Co para as relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$  e  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 1/9$  mediante a técnica de voltametria cíclica, o eletrodo de trabalho usado foi um disco rotativo de carbono vítreo e o banho foi um eletrólito à base de cloretos. Na Figura 2.11, se apresenta o voltamograma para a liga Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 1/9$ .

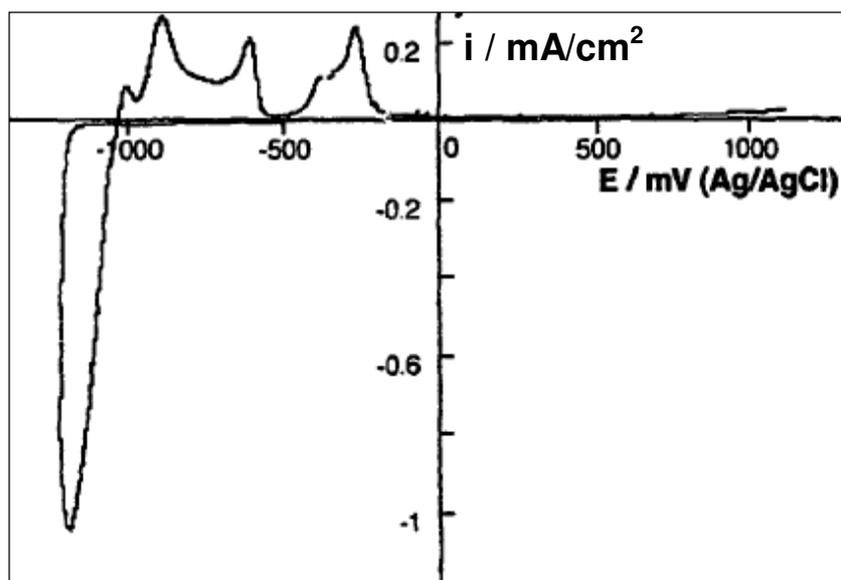


Figura 2.11 - Voltametria cíclica para 0,01 mol/L  $\text{ZnCl}_2$  + 0,09 mol/L  $\text{CoCl}_2$  + 0,08 mol/L solução de NaCl, pH 3,  $v = 10$  mV/s, potencial de inversão -1225 mV vs Ag/AgCl [46].

Nestas condições, os autores observaram diferentes picos de oxidação, os quais segundo eles eram correspondentes à oxidação da liga Zn/Co e do cobalto puro. Quando o potencial de inversão foi para limites mais positivos a proporção de carga incluída nos picos correspondiam a um incremento na oxidação de zinco. Mas quando o potencial de inversão foi para limites menos negativos a carga envolvida foi devida principalmente ao cobalto, revelando desse modo uma co - deposição normal sob estas condições. No caso da relação de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ : 9/1 cujos voltamogramas se encontram representados na Figura 2.12, os autores observaram que para um potencial de inversão bem negativo (-1350 mV vs Ag/AgCl) a quantidade de picos de oxidação foi maior e que o pico de redução da liga aparece próximo ao pico de redução do hidrogênio. Para o caso em que o potencial de inversão foi mais positivo só um pico de oxidação do zinco foi detectado na varredura inversa.

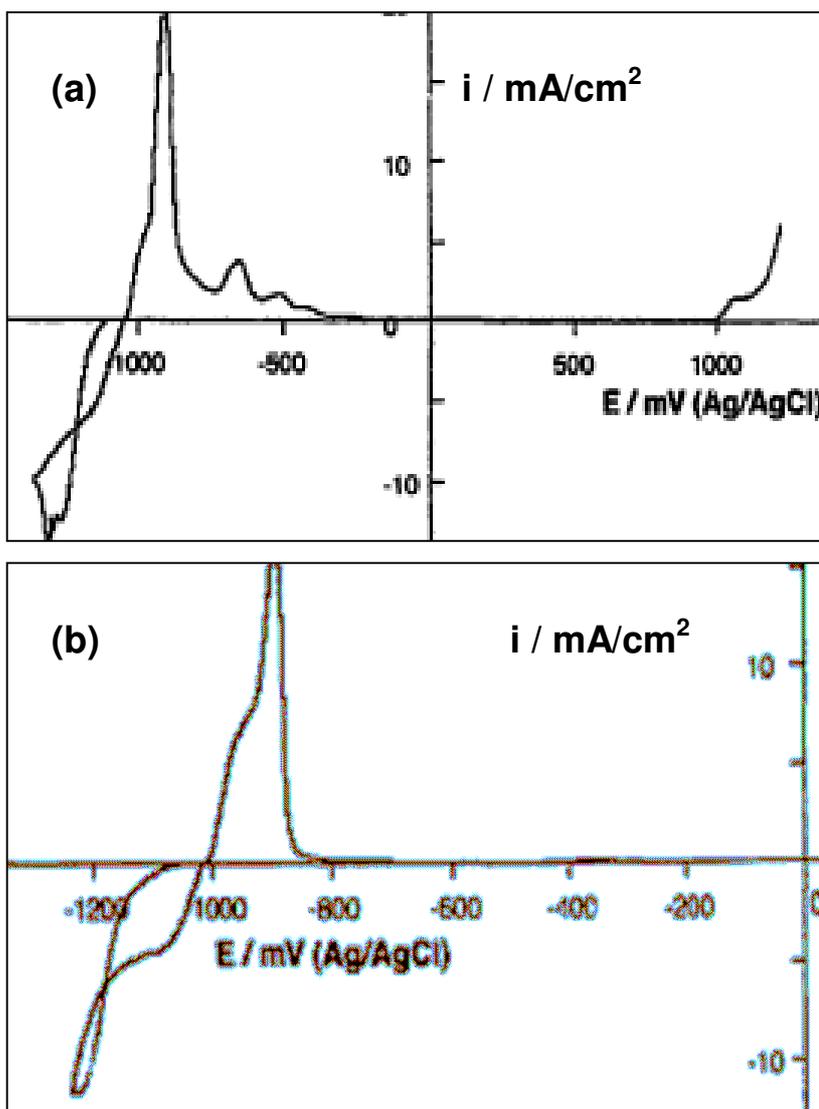


Figura 2.12 - Voltametria cíclica para 0,09 mol/L  $ZnCl_2$  + 0,01 mol/L  $CoCl_2$  + 0,08 mol/L solução de NaCl, pH 3,  $v = 10$  mV/s, a diferentes potenciais de inversão a) -1350 mV vs Ag/AgCl, b) -1240 mV vs Ag/AgCl [46].

Outro estudo usando a técnica de voltametria cíclica foi realizado por Alcalá et al. [56], no qual eles estudaram a eletrodeposição da liga Zn/Co numa solução à base de cloretos para diferentes valores de concentração e usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho. O estudo começou pela análise da deposição de cobalto, o qual é mostrado na Figura 2.13.

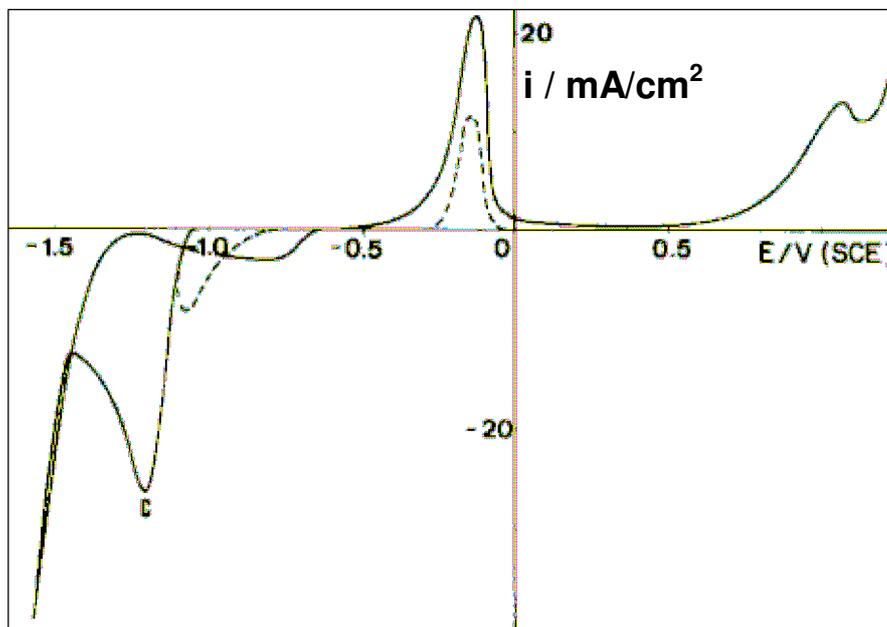


Figura 2.13 - Voltametria cíclica para 0,1 mol/L  $\text{CoCl}_2$  + 0,8 mol/L de NaCl,  $v = 50$  mV/s, para vários limites de potencial [47].

Os autores observaram a partir da Figura 2.13 que na varredura direta aparece um pico de redução como consequência da nucleação do cobalto seguido de uma aparente descarga de hidrogênio. Enquanto que, na varredura inversa o aparecimento de um pico de oxidação em aproximadamente -150 mV vs SCE corresponde à oxidação do cobalto.

Para a liga Zn/Co os resultados da voltametria se encontram representados na Figura 2.14.

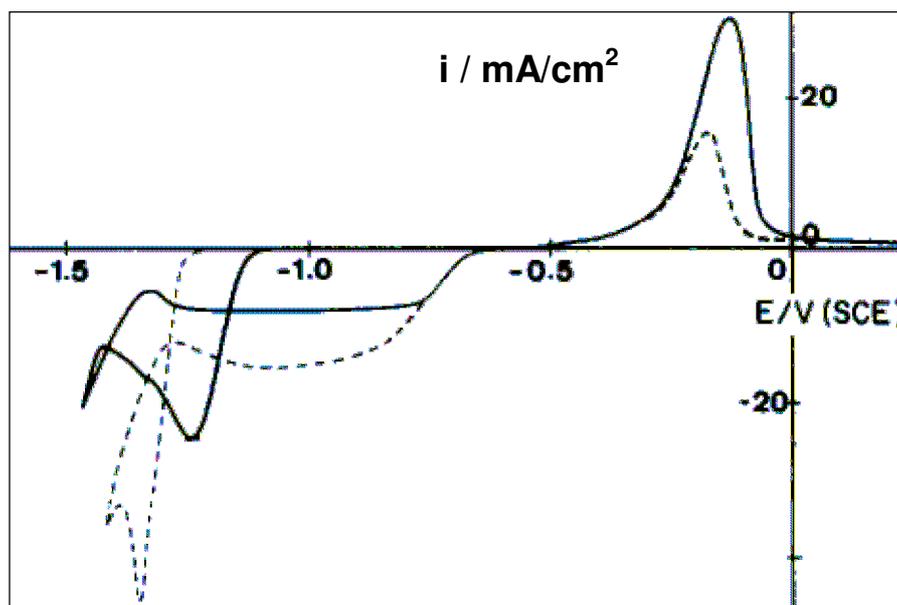


Figura 2.14 - Voltametria cíclica para 0,1 mol/L  $\text{CoCl}_2$  + 0,8 mol/L de NaCl (—) e 0,001 mol/L  $\text{ZnCl}_2$  + 0,099 mol/L  $\text{CoCl}_2$  + 0,8 mol/L de NaCl (-----),  $v = 200 \text{ mV/s}$

De acordo com os resultados mostrados na Figura 2.14, os autores observaram que a presença dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  inibia o processo de deposição, já que o potencial necessário para sua iniciação foi deslocado para valores mais negativos. Nas baixas relações de zinco e cobalto  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+} : 1/99$ , ambos os voltamogramas apresentaram comportamentos similares, mas com uma diferença na curva de linha tracejada, no qual o potencial de redução mudou para valores mais negativos devido à presença do zinco

### .2.8.2 Cronoamperometria – técnica potencioestática

Cronoamperometria é um método onde se faz o potencial do eletrodo mudar instantaneamente de um valor inicial  $E_i$  para um valor final  $E_f$ , monitorando-se o transiente  $i - t$ , que resulta à medida que o sistema relaxa ao estado estacionário. Em cronoamperometria o transiente  $i - t$  é registrado diretamente e analisado em sua forma. Na Figura 2.15 é mostrada a forma do sinal de excitação e a resposta do sistema eletroquímico a este tipo de excitação.

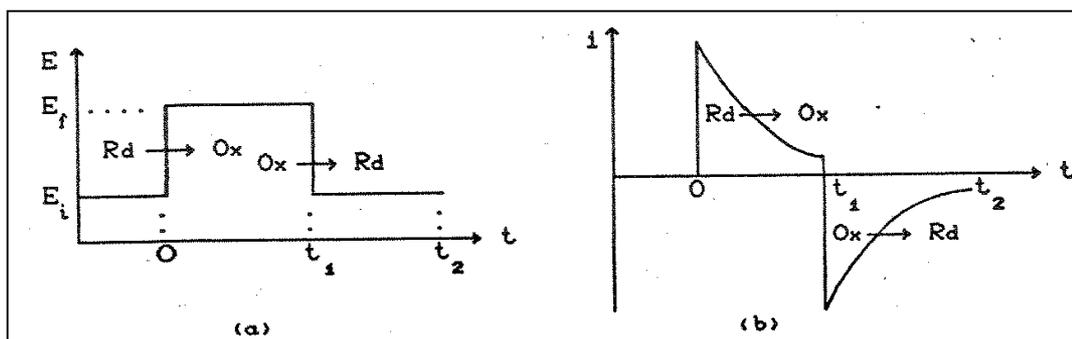


Figura 2.15 - Experimento de cronoamperometria: (a) forma de onda do sinal de excitação e (b) resposta do sistema para este tipo de excitação [49].

Técnicas de salto de potencial não são muito eficientes para investigação do mecanismo de reações químicas homogêneas na superfície do eletrodo. Por outro lado, se o mecanismo é conhecido, esta técnica oferece um método simples para obter dados quantitativos. O método tem vantagens sobre a voltametria cíclica naqueles estudos que são experimentalmente mais simples.

Nesta técnica deve-se ter cuidado de escolher os potenciais entre os quais será realizado o salto. O potencial inicial deve ser suficientemente negativo para que nenhuma reação ocorra e que exista em solução e no eletrodo somente as espécies reduzidas. Por outro lado o potencial final deve ser suficientemente positivo para que a reação seja máxima e limitada pela difusão das espécies reduzidas, as quais são consumidas rapidamente. Deste modo a corrente é expressa pela equação de Cottrell [50, 51].

$$i(t) = i_d = (nxFxAxD^{1/2}xC^*)/(\pi^{1/2}xt^{1/2}) \quad i = \longrightarrow f(t^{-1/2}) \quad (2.6)$$

Onde:

A = área do eletrodo de trabalho

D = coeficiente de difusão da espécie oxidada ( $D_{Ox}$ ) ou reduzida ( $D_{Rd}$ )

$C^*$  = concentração da espécie oxidada ( $C_{Ox}$ ) ou reduzida ( $C_{Rd}$ )

t = tempo

### 2.8.3 Cronopotenciometria – técnica galvanostática

A cronopotenciometria consiste na monitoração do potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo para uma dada corrente imposta (técnica galvanostática) ao sistema eletroquímico. A Figura 2.16 mostra a forma do sinal de excitação e a forma da resposta do sistema. De modo semelhante à cronoamperometria, a corrente  $i_a$  deve ser suficientemente anódica para que todas as espécies reduzidas sejam rapidamente oxidadas e a corrente  $i_c$ , por outro lado, deve ser suficientemente catódica para que todas as espécies oxidadas sejam rapidamente reduzidas [50, 51].

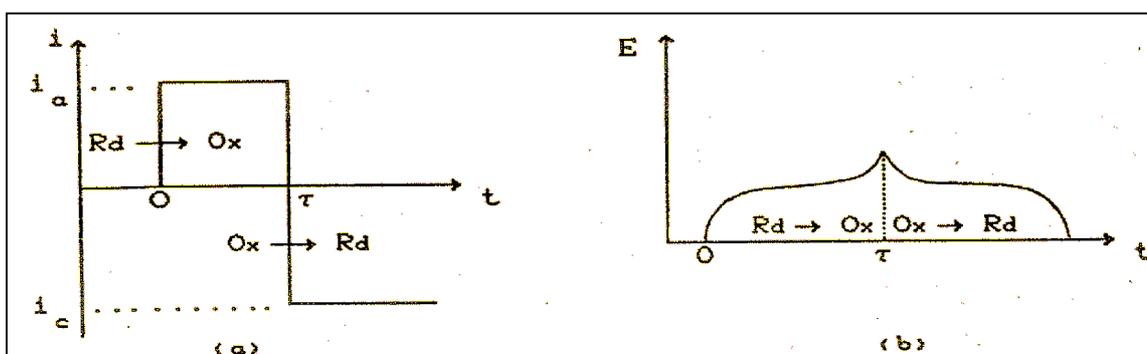


Figura 2.16 - Experimento de cronopotenciometria: (a) forma do sinal de excitação e (b) resposta do sistema eletroquímico para a excitação [49].

O formato da curva do potencial em função do tempo depende da reversibilidade da reação no eletrodo, mas em geral, o potencial do eletrodo se move em direção do valor de potencial característico do par redox e varia com o tempo em função da razão das concentrações das espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo [51].

Sand em 1905 deduziu a equação que descreve a dependência do tempo de transição ( $\tau$  – onde a concentração da espécie oxidada ou reduzida torna-se zero) com a corrente constante em um processo controlado por difusão [50, 51]

$$i \times \tau^{1/2} = \pi^{1/2} n x F x A x D^{1/2} x C^* / 2 \quad (2.7)$$

A partir desta equação e da equação de Nernst, a expressão do potencial em função do tempo é dada por

$$E = E_{T/4} + (RT / nxF) \times \ln [(T^{1/2} - t^{1/2}) / t^{1/2}] \quad (2.8)$$

Sendo  $E_{T/4}$  o potencial de quarto de onda (equivalente ao  $E_{1/2}$  da voltametria dado por:

$$E_{T/4} = E^{\circ} - (RT / nxF) \times \ln [D_{Ox} / D_{Rd}]^{1/2} \quad (2.9)$$

A reversibilidade do sistema eletroquímico é verificada pela linearidade do gráfico  $E$  vs  $\log[(T^{1/2} - t^{1/2}) / t^{1/2}]$  com uma inclinação de  $0,0595 / n$  volts [51].

#### **2.8.4 Análise por energia dispersiva de raios X (EDS) (em microscópio eletrônico de varredura) [57]**

A análise por energia dispersiva de raios X realizada no microscópio eletrônico de varredura baseia-se na emissão de linhas características de raios X a partir de excitação efetuada pelo feixe de elétrons que incide sobre a amostra, com energias típicas da ordem de 15 keV a 25 keV. Neste trabalho, utilizou-se 20 keV.

A análise elementar pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto determinado da amostra. Neste caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ . É possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas de composição, etc.

A amostra a ser observada deve ficar dentro da câmara do microscópio, sob vácuo. Podem ser detectados elementos leves, tipicamente a partir do C. A técnica não é destrutiva (a menos que a amostra possa sofrer com o vácuo). Entretanto, se as peças a serem analisadas forem grandes, é possível que não possam ser colocadas na câmara do microscópio, tornando-se necessário retirar um pedaço menor para ser analisado.

### 2.8.5 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X pode ser utilizada para obter informações sobre a estrutura, orientação, tamanho de grão e espessura de produtos de corrosão cristalinos. Nesta técnica, um feixe de raios X com comprimento de onda conhecido incide na superfície da amostra, e é difratado somente quando condições geométricas definidas pela lei de Bragg (representada pela equação 2.10), que relaciona o ângulo formado entre os raios X incidentes e a superfície da amostra, o comprimento de onda e o espaçamento interplanar da amostra, são satisfeitas [57].

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.10)$$

As condições necessárias para a difração de raios X são: (a) o espaçamento entre as camadas deve ser de aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (b) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular. Desta forma, um difratograma e uma substância cristalina apresenta um conjunto de picos em diferentes valores de  $2\theta$  e com diferentes intensidades que são características do composto que está sendo analisado, permitindo a identificação da composição química da amostra [58].

### 2.8.6 Análise por espectroscopia de fluorescência de raios X (EDXRF)

As técnicas baseadas nos fenômenos de fluorescência consistem em excitar a amostra com uma radiação eletromagnética adequada, analisando assim o espectro de emissão originado devido à absorção de fótons. As transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não implicam uma mudança de spin do elétron, pelo qual a excitação cessa quase imediatamente ( $< 10^{-5}$  s).

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica empregada normalmente quando se quer conhecer com rapidez a composição elementar de uma substância. Mediante esta técnica é possível determinar os elementos da tabela periódica compreendidos entre o flúor e o urânio em amostras sólidas e

em líquidos. Além disso, com padrões adequados é possível fazer análises quantitativas.

A excitação da amostra é obtida por um feixe de raios X criado por um tubo de raios X, e a detecção é feita por um detector de raios X [57], como se mostra na Figura 2.17.

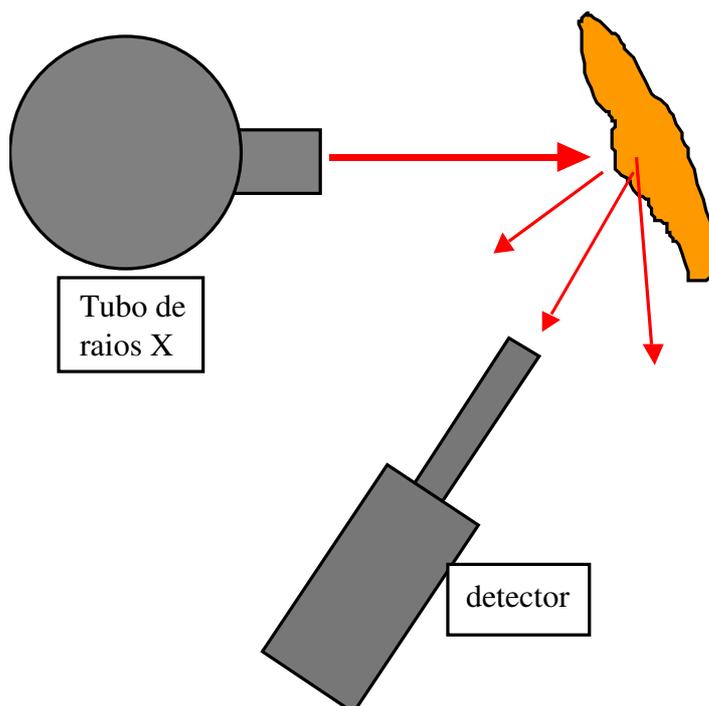


Figura 2.17 - Princípio da análise por fluorescência de raios X (XRF) [57].

## 2.9 Mecanismos de nucleação em eletrodepósitos

As etapas iniciais de transformações de fases eletroquímicas são usualmente associadas com processos de nucleação bidimensionais ou tridimensionais, onde a velocidade e o número de núcleos que são formados dependem fortemente do sobrepotencial aplicado [59].

Um aspecto fundamental na eletrodeposição é o estudo dos estágios iniciais na formação de uma nova fase chamada de eletrocristalização. A formação dos núcleos é, geralmente, promovida pela aplicação de um sobrepotencial. Os mecanismos de nucleação apresentam duas formas limitantes: nucleação

instantânea, quando todos os núcleos são formados imediatamente após um potencial apropriado ou, nucleação progressiva, quando os núcleos são formados continuamente seguindo uma cinética de primeira ordem após um salto de potencial. A eletrocristalização de metais em diferentes substratos continua provocando um grande interesse na eletroquímica moderna, devido à sua importância tecnológica. A cinética de nucleação e o crescimento do primeiro núcleo metálico sobre um substrato são etapas críticas que determinam as propriedades físicoquímicas dos eletrodepósitos e são cruciais no entendimento e controle do processo [60].

Alguns modelos foram criados para tentar descrever os transientes de corrente no processo de nucleação e crescimento de filmes finos. O modelo de Scharifker e Hill, modelo SH, é o que melhor se adapta ao processo de nucleação e crescimento em células eletroquímicas [61].

### 2.9.1 Modelo de Scharifker e Hills

Um modelo importante foi desenvolvido por Scharifker, Hills et. al. [48] que obtiveram expressões analíticas para a nucleação instantânea e progressiva seguidas de crescimento limitado por difusão. As suposições desse modelo impõem algumas restrições para uma descrição geral dos mecanismos de nucleação e crescimento em células eletroquímicas. Este modelo assume a existência de sítios ativos (locais onde pode ocorrer a formação de núcleos), cuja densidade de núcleos formados  $N$  pode ser descrita por [62]:

$$N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-At)] \quad (2.11)$$

Onde:

$N_{\infty}$  é a densidade de sítios

$t$  é o tempo de eletrodeposição

$A$  é a taxa de nucleação

e  $N_{\infty} \approx N(t)$  quando  $t$  e  $A$  são grandes

Na Figura 2.18 são mostradas zonas de difusão formadas em torno de núcleos formados na superfície do eletrodo e que estão em fase de crescimento.

Após a formação inicial destes núcleos, admitindo-se que crescem sem superposição, e sob condições de controle de transferência de carga, a densidade de corrente para um número fixo de núcleos  $N$ , formados instantaneamente na superfície do eletrodo em  $t = 0$  pela aplicação de um potencial externo é dada por:

$$i_i(t) = zF\pi(2Dc)^{3/2}(M/\rho)^{1/2} Nt^{1/2} \quad (2.12)$$

para nucleação instantânea, e

$$i_p(t) = \frac{2zF\pi A N_\infty(2Dc)^{3/2}M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad (2.13)$$

para nucleação progressiva

Onde:

$zF$  é a carga molar da espécie depositada;

$D$  é coeficiente de difusão;

$M$  é massa molar em g/mol;

$c$  é a concentração em mol/cm<sup>3</sup>

$\rho$  é a densidade da espécie eletrodepositada em g/cm<sup>3</sup>

Scharifker e Hills consideraram um conjunto de núcleos hemisféricos distribuídos aleatoriamente na superfície do eletrodo e o crescimento controlado por difusão. Cada núcleo desenvolve uma zona de difusão hemisférica que cresce com uma velocidade radial de forma que as zonas de difusão começam a se sobrepor. O transporte de matéria pelos planos de difusão em direção à superfície do eletrodo pode ser expresso em termos de difusão linear para a fração da superfície do eletrodo contida no interior de perímetros circulares determinados pelas zonas de difusão (Figura 2.18).

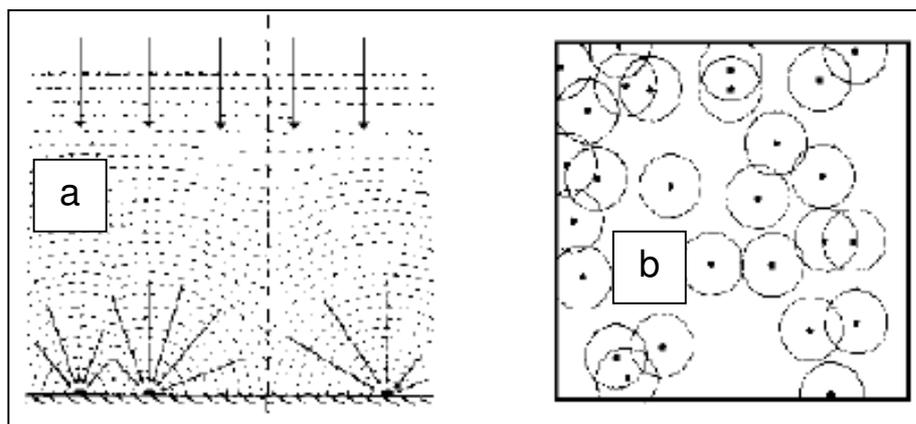


Figura 2.18 - (a) representação esquemática do crescimento das zonas de difusão e suas eventuais sobreposições; (b) vista plana de núcleos hemisféricos, aleatoriamente distribuídos nas superfícies do eletrodo. Os círculos representam as zonas de difusão [62].

Devido ao fato dos núcleos estarem distribuídos aleatoriamente, pode-se ter superposição e a fração de área coberta por zonas de difusão,  $\theta$ , pode ser obtida pelo teorema de Avrami [52],

$$\theta_i = 1 - \exp(-N\pi KDt) \quad (2.14)$$

A conservação de massa requer que a quantidade de material introduzido nas zonas de difusão seja igual à quantidade incorporada no núcleo crescido. Então, a densidade de corrente para a condição de difusão planar em direção à superfície do eletrodo é dada por:

$$i = zFc(D/\pi t)^{1/2} \theta \quad (2.15)$$

Das equações (2.14) e (2.15), obtém-se para a nucleação instantânea:

$$i_i = zFc(D/\pi t)^{1/2} [1 - \exp(-N\pi KDt)] \quad (2.16)$$

Onde 
$$K = (8\pi Mc/\rho)^{1/2} \quad (2.17)$$

No entanto, se a nucleação for progressiva, então,  $\mathbf{N(t) = AN_{\infty}t}$  e, a área coberta pelas zonas de difusão será:

$$\theta_p = 1 - \exp\left\{ \frac{-AN_{\infty}\pi K'Dt^2}{2} \right\} \quad (2.18)$$

Substituindo a equação (2.18) em (2.15), obtém-se:

$$i_p = zFc(D/\pi t)^{1/2} \left[ 1 - \exp\left\{ \frac{-AN_{\infty}\pi K'Dt^2}{2} \right\} \right] \quad (2.19)$$

Onde

$$K' = 4/3(8\pi Mc/\rho)^{1/2} \quad (2.20)$$

que é a equação da densidade de corrente para a nucleação progressiva.

Para comparar os resultados teóricos com os obtidos experimentalmente, determina-se a densidade de corrente máxima  $i_{max}$  e o tempo máximo  $t_{max}$ , através da primeira derivada de  $i$ , em relação a  $t$ , igualando a zero. Dessa forma obtem-se as expressões duplamente normalizadas para a nucleação instantânea

$$\left( \frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1,9542 \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left( \frac{t}{t_{max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (2.21)$$

e para a nucleação progressiva:

$$\left( \frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1,2254 \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left( \frac{t}{t_{max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (2.22)$$

Na Figura 2.19 são plotadas as expressões anteriores, as quais podem ser comparadas com os resultados experimentais.

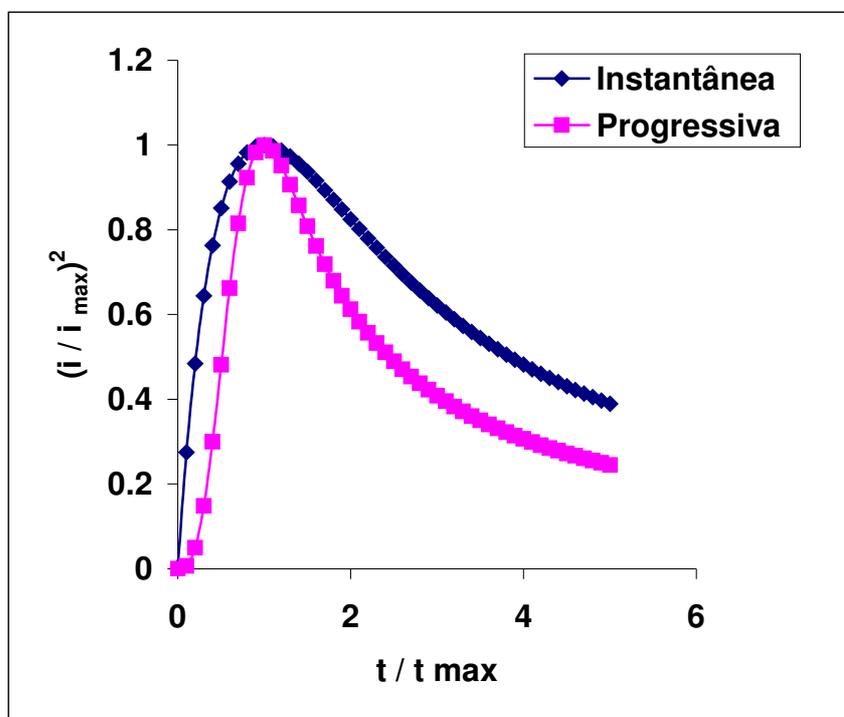


Figura 2.19 - Gráfico adimensional das variáveis normalizadas para a nucleação instantânea e progressiva.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Eletrodos de aço - carbono

Para os ensaios de eletrodeposição foram usadas chapas de aço - carbono ABNT 1020, com geometria de face quadrangular e dimensões de 3 cm x 3 cm x 0,8 cm, cuja composição química do aço utilizado se apresenta na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Composição do aço estudado (valores determinados por EDS).

Fe (%)	C (%)	Mn (%)	Si (%)
98,73	0,21	0,73	0,33

Para os ensaios de voltametria cíclica foi usado um eletrodo de aço - carbono também embutido em Teflon<sup>®</sup> com área exposta de 0,2 cm<sup>2</sup>.

##### 3.1.2 Eletrodo de carbono vítreo

Para os ensaios preliminares de voltametria cíclica foi usado um eletrodo de carbono vítreo embutido em Teflon<sup>®</sup>, com a área exposta de 0,07 cm<sup>2</sup>, o qual foi adquirido da empresa americana Alfa Aesar Stock 42822.

##### 3.1.3 Eletrodo de zinco

O eletrodo de zinco puro comercial usado como contra-eletrodo nos ensaios de eletrodeposição foi em forma de disco com um diâmetro aproximado de 2,5 cm e com um orifício no meio para a entrada do eletrodo de referência.

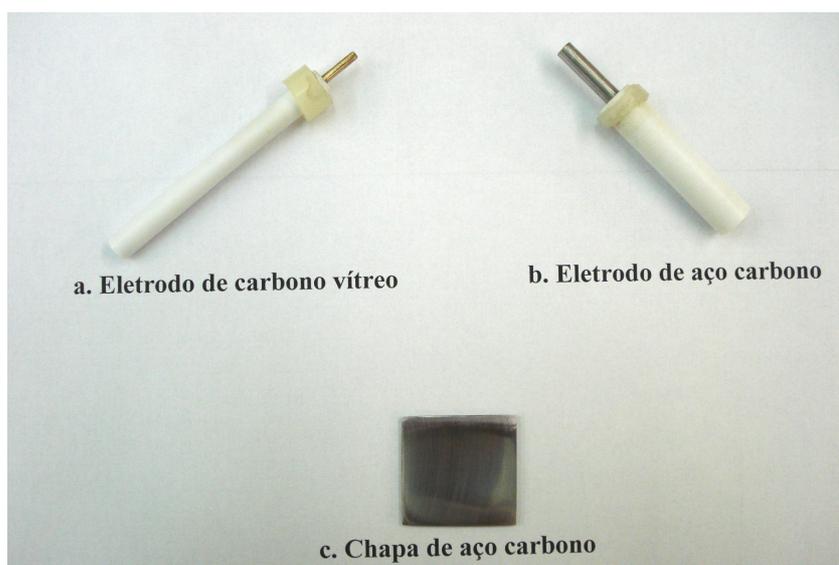


Figura 3.1 - Aspecto visual dos eletrodos de trabalho usados para os ensaios eletroquímicos.

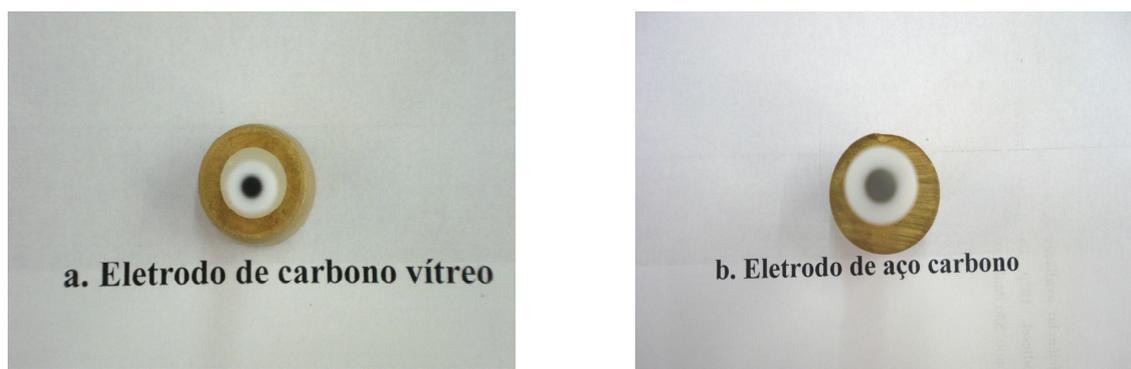


Figura 3.2 - Aspecto visual das seções transversais dos eletrodos de trabalho.

### 3.1.4 Arranjos em células eletroquímicas

A célula utilizada para os ensaios de voltametria cíclica foi uma célula eletroquímica de vidro Pyrex chamada de célula de Tait (capacidade de 0,1 L), dotada de tampa de Teflon<sup>®</sup> e com cinco orifícios para os eletrodos e para a entrada de gás, conforme é visto na Figura 3.3:



Figura 3.3 - Célula eletroquímica de Tait para os estudos de voltametria.

Para os ensaios de eletrodeposição foram utilizadas duas células de tamanhos diferentes, uma cuja área de exposição da amostra era de  $0,25 \text{ cm}^2$  e a outra com uma área de  $3,3 \text{ cm}^2$ . Estas células são do tipo vertical e possuem quatro orifícios para a entrada dos eletrodos, como se mostra na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Células eletroquímicas usadas para os estudos de eletrodeposição.

### 3.1.5 Soluções eletrolíticas para a eletrodeposição

Os eletrólitos utilizados para a realização dos ensaios eletroquímicos foram preparados a partir dos seguintes reagentes para análise e água destilada..

- Cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ );
- Cloreto de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- Cloreto de potássio (KCl);
- Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ );

#### 3.1.5.1 Banho de zinco

Como solução eletrolítica para a eletrodeposição de zinco, utilizaram-se sais de cloreto de zinco com concentração de 0,6 mol/L, na presença de sais de potássio e ácido bórico que atuam como eletrólito suporte, como descrito a seguir:



#### 3.1.5.2 Banho de cobalto

Como solução eletrolítica para a eletrodeposição de cobalto, utilizaram-se sais de cobalto contendo cloreto em uma concentração de 0,1 mol/L, na presença dos respectivos sais de potássio que atuam como eletrólito suporte, como descrito a seguir:



### 3.1.5.3 Banhos de zinco e cobalto

Nas Tabelas 3.2 e 3.3, estão apresentadas as concentrações e características do banho de zinco e cobalto inicialmente selecionado. Estas concentrações foram selecionadas tendo como base os diferentes banhos ácidos à base de cloretos usados na literatura [4, 64].

Tabela 3.2 - Valores de concentração em função dos sais usados para a preparação do banho de zinco e cobalto.

Cloreto de zinco [ZnCl <sub>2</sub> ]	Cloreto de cobalto [CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O]	Cloreto de potássio [KCl]	Acido bórico [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]	Relação [ZnCl <sub>2</sub> ]/[CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O]	pH
92 g/L (0,6 mol/L)	28 g/L (0,1 mol/L)	220 g/L (4,5 mol/L)	22 g/L (0,35 mol/L)	6	5,5

Tabela 3.3 - Valores de concentração em função dos íons presentes no banho de zinco e cobalto.

Íons de zinco [Zn <sup>2+</sup> ]	Íons de cobalto [Co <sup>2+</sup> ]	Íons de cloreto [Cl <sup>-1</sup> ]	Íons borato BO <sub>3</sub> <sup>-3</sup>	Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]	pH
43,5 g/L (0,6 mol/L)	7 g/L (0,1 mol/L)	162 g/L (4,5 mol/L)	20,9 g/L 0,35 mol/L	6	5,5

Com base nas composições das Tabelas 3.2 e 3.3 foram preparadas soluções de Zn/Co nas razões 1:1; 3:1; 6:1; 9:1 e 12:1, conservando a concentração de 4,5 mol/L, para o eletrólito suporte. Na Tabela 3.4 se encontra a composição dos diferentes banhos de eletrodeposição utilizados em função somente dos cátions presentes.

Tabela 3.4 - Composição dos diferentes banhos de eletrodeposição utilizados para cada sistema de liga Zn/Co em função da concentração dos cátions.

<b>Sistemas</b>	<b>Composição do banho</b>
Zn/Co 1:1	0,1 mol/L $Zn^{2+}$ + 0,1 mol/L $Co^{2+}$ + 4,5 mol/L $K^+$ + 0,35 mol/L $BO_3^{-3}$
Zn/Co 3:1	0,3 mol/L $Zn^{2+}$ + 0,1 mol/L $Co^{2+}$ + 4,5 mol/L $K^+$ + 0,35 mol/L $BO_3^{-3}$
Zn/Co 6:1	0,6 mol/L $Zn^{2+}$ + 0,1 mol/L $Co^{2+}$ + 4,5 mol/L $K^+$ + 0,35 mol/L $BO_3^{-3}$
Zn/Co 9:1	0,9 mol/L $Zn^{2+}$ + 0,1 mol/L $Co^{2+}$ + 4,5 mol/L $K^+$ + 0,35 mol/L $BO_3^{-3}$
Zn/Co 12:1	1,2 mol/L $Zn^{2+}$ + 0,1 mol/L $Co^{2+}$ + 4,5 mol/L $K^+$ + 0,35 mol/L $BO_3^{-3}$

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Tratamento superficial dos corpos - de - prova

Antes dos ensaios de eletrodeposição as chapas de aço - carbono ABNT 1020 foram previamente polidas em lixas de carbetos de silício, com grana decrescente de 120 a 600, seguido de uma lavagem com água destilada, álcool e acetona, para logo serem secas e pesadas em balança analítica.

### 3.2.2 Voltametria cíclica

Os estudos voltamétricos foram feitos sem agitação e tendo como eletrólitos os diversos banhos de eletrodeposição visando a determinação de possíveis reações ocorrendo na superfície do eletrodo, tanto na varredura catódica, quanto na varredura anódica; portanto, os metais puros e as ligas eram depositados e dissolvidos por varreduras cíclicas de potencial.

O equipamento utilizado foi um potenciostato de marca Voltalab 40 (Dynamic-EIS/Voltammetry) modelo PGZ301, acoplado a um microcomputador tipo ASUS-PC modelo 386, controlado pelo “software” Voltamaster 4. A Figura 3.5 mostra o potenciostato usado para a realização dos ensaios eletroquímicos.

A faixa de potencial usada foi estabelecida de acordo ao sistema em estudo e em relação ao eletrodo de referência de  $Ag/AgCl/KCl_{sat}$ , a uma velocidade de

varredura de 100 mV/s, começando a varredura na direção catódica e terminando na direção anódica.

Para a limpeza do eletrodo de trabalho (neste caso carbono vítreo) depois de cada medida, o eletrodo era mergulhado em HNO<sub>3</sub> diluído na proporção de 3:1, lavado com água destilada e secado com um jato de ar quente.

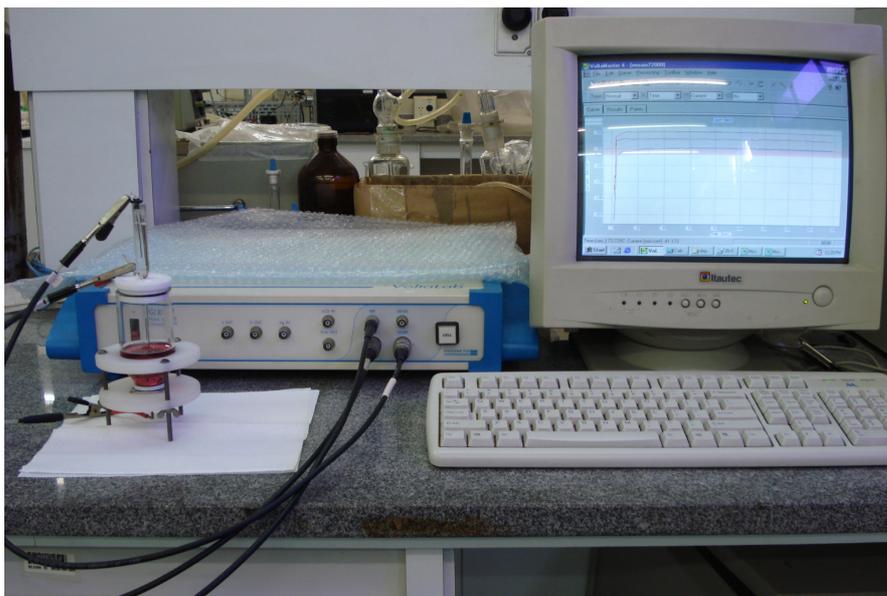


Figura 3.5 - Aspecto visual do potenciostato usado para os ensaios eletroquímicos.

### 3.2.3 Deposição potencioestática - Cronoamperometria

Da voltametria feita para cada solução eletrolítica, se obtiveram dos picos catódicos para cada voltamograma, os potenciais de deposição para os metais puros e ligas correspondentes a cada solução eletrolítica. O equipamento utilizado foi o mesmo usado na voltametria cíclica.

As deposições foram feitas sem agitação e para observar a variação das características dos depósitos em função do potencial de deposição se consideraram dois potenciais ( $E_1$  e  $E_2$ ) em torno ao potencial de pico ( $E_{\text{pico}}$ ), ou seja:

$$E_1 < E_{\text{pico}} < E_2$$

Onde  $E_1$  e  $E_2$  são potenciais determinados de modo que  $E_1 = -\eta \times E_{\text{pico}}$  e  $E_2 = +\eta \times E_{\text{pico}}$ , sendo  $\eta = 75$  mV ou 50 mV.

Depois de cada deposição potenciostática, o depósito obtido era enxaguado com água destilada, álcool e acetona para evitar qualquer arraste de contaminação, logo era secado com um jato de ar quente e observado no estereomicroscópio e microscópio metalográfico óptico.

### **3.2.4 Deposição galvanostática - Cronopotenciometria**

Para observar a variação das características dos depósitos em função da corrente aplicada se fizeram deposições galvanostáticas, sem agitação, para cada solução eletrolítica usando três valores diferentes de densidade de corrente catódica, que foram  $5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $15 \text{ mA/cm}^2$  e  $30 \text{ mA/cm}^2$ . O equipamento utilizado foi o mesmo usado na voltametria cíclica.

Depois de cada deposição galvanostática, o depósito obtido era enxaguado com água destilada, álcool e acetona para evitar qualquer arraste de contaminação, logo era secado com um jato de ar quente e observado no estereomicroscópio e microscópio metalográfico óptico.

### **3.2.5 Caracterização morfológica dos eletrodepósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Depois das deposições potenciostáticas ou galvanostáticas, as amostras foram lavadas e bem secas com um jato de ar quente e logo guardadas num dessecador com sílica gel durante um tempo aproximado de dois dias. A seguir foram levados para a caracterização de sua superfície por MEV. Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

O equipamento usado foi um microscópio eletrônico de varredura de marca Philips modelo XL-30, acoplado a um espectrofotômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) o qual usa um programa de quantificação do tipo ZAP e utilizando a energia do feixe de 20 keV com correntes de 53  $\mu$ A e 150  $\mu$ A.

### **3.2.6 Análise dos eletrodepósitos por Energia dispersiva de raios-X (EDS)**

Esta análise foi realizada conjuntamente com a caracterização por MEV, já que o microscópio eletrônico de varredura se encontra equipado com um analisador de energia dispersiva, o qual permite obter a composição elementar da liga. A análise pode ser feita por varredura sobre toda a região da amostra, ou sobre um ponto determinado da amostra.

### **3.2.7 Análise dos eletrodepósitos por difração de raios-X (DRX)**

Utilizou-se uma radiação  $\text{CuK}\alpha$  com uma varredura por degraus com um ângulo inicial de  $10^\circ$  e final de  $110^\circ$ , com tamanhos de passo de 0,02 e um tempo de duração 10 h, por causa de ser um filme bem fino se usaram ângulos rasantes de  $3^\circ$  em todos os ensaios. A partir do espectro da difração de raios-X, os valores dos espaçamentos interplanar (d) e as intensidades são obtidos, comparados com os valores catalogados para cerca de 100000 substâncias pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e identificados por comparação. As medidas foram feitas no difratômetro do Laboratório de Caracterização Tecnológica, no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica, de marca Philips.

### **3.2.8 Análise dos eletrodepósitos por espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF)**

Procurou-se fazer as medidas com o maior fluxo incidente de raios-X que não leve a saturação do detector. Para os depósitos dos metais puros e ligas de Zn/Co optou-se por uma corrente de 0,3 mA e voltagem de 55 kV, com uma duração da medida estabelecida em função da qualidade dos picos dos

elementos minoritários, e que foi estabelecida em 5 min para a maioria das medidas dos depósitos. Foi utilizada na maioria dos casos uma configuração com feixe incidente e feixe de saída a 45° da superfície a ser analisada, com o detector a 7 mm do ponto de análise. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios X desenvolvido no LEC pelo professor Augusto Câmara Neiva, e que consiste de um tubo de raios X e um detector de raios X de energia dispersiva. O tubo, fabricado pela ItaiStructures, tem anodo de W, janela lateral, e permite corrente de até 1,5 mA e tensão de até 60 kV. O detector, fabricado pela Ketek, é do tipo Si-drift e utiliza resfriamento tipo Peltier. Ele está acoplado a um conversor multicanal, também fabricado pela Ketek, com 4096 canais. Para análise quantitativa dos resultados, foi desenvolvido um *software* que utiliza um modelo de Parâmetros Fundamentais, com constantes de calibração obtidas a partir de amostras-padrão de ligas da mesma família daquelas que se desejam analisar.

Como primeira tentativa de cálculo das porcentagens em massa de zinco e cobalto nos depósitos se fez uma curva de calibração considerando apenas 4 valores, os quais foram obtidos por fluorescência de raios-X (XRF) e por EDS no microscópio eletrônico de varredura (MEV), e cujos resultados são apresentados nas Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7:

Tabela 3.5 - Resultados de análise dos eletrodepósitos obtidos por XRF.

Co K $\beta$ (área de pico)	Zn K $\alpha$ (área de pico)	Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ] no eletrólito	Relação de áreas de picos K $\beta$ (Co)/K $\gamma$ (Zn)
7169	1380949	1:1	0,005191
968	895736	3:1	0,001081
5451	1997644	6:1	0,002729
713	968433	9:1	0,000736

Tabela 3.6 - Resultados de análise dos eletrodepósitos obtidos por EDS.

Co (%)	Zn (%)	Relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ no eletrólito	Relação de porcentagens em massa Co (%) / Zn (%)
7,58	92,42	1:1	0,082032
1,72	98,28	3:1	0,017454
2,73	97,27	6:1	0,028023
0,61	99,39	9:1	0,006107

Tabela 3.7 - Comparação entre as relações de área e relações de porcentagens obtidas por XRF e EDS, respectivamente.

Relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ no eletrólito	Relação de áreas (XRF) $K\beta(Co)/K\alpha(Zn)$	Relação de porcentagens (EDS) Co (%) / Zn (%)
1:1	0,005191	0,082032
3:1	0,001081	0,017454
6:1	0,002729	0,028023
9:1	0,000736	0,006107

De acordo com estes valores é possível achar uma curva de calibração fazendo um ajuste para a equação de uma reta, a qual pode se escrever da seguinte forma:

$$Y = 16,16 X - 0,006 \quad (3.1)$$

Ou

$$\frac{[\% \text{ Massa de Co}]_{EDX}}{[\% \text{ Massa de Zn}]_{EDX}} = 16,16 * \frac{[\text{Área pico Co}]_{XRF}}{[\text{Área pico Zn}]_{XRF}} - 0,006 \quad (3.2)$$

Com a equação acima pode-se achar uma relação entre as porcentagens em massa do cobalto/zinco conhecendo os valores das áreas sob os picos de zinco e cobalto obtidos por XRF. Esta equação nos serviu como uma relação inicial para uma estimativa quantitativa rápida dos valores de Zn e Co presentes nos depósitos. Na seção 4.8 obteve-se outra equação semelhante como resultado das análises por EDS e XRF de vários depósitos obtidos

potenciostaticamente e galvanostaticamente, sendo esta última equação considerada para os resultados finais.

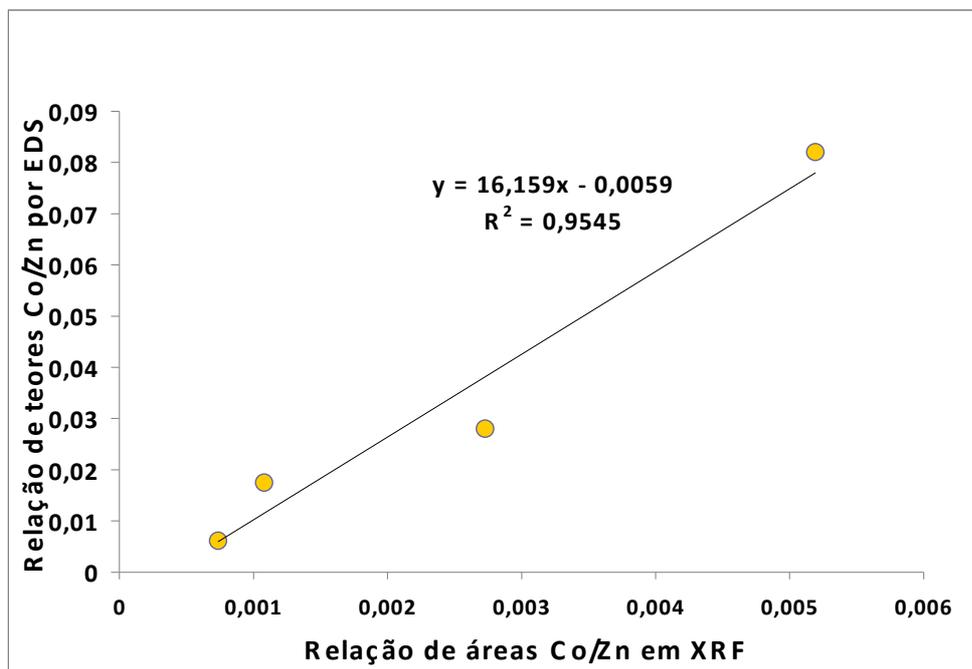


Figura 3.6 - Ajuste linear entre os valores obtidos por XRF e EDS.

### 3.2.9 Ensaio eletroquímicos

Os ensaios de curvas de polarização potenciodinâmica e medidas de resistência de polarização linear serão feitos numa cela típica de 3 eletrodos, usando como eletrodo de referência Ag/AgCl,  $KCl_{sat}$  e uma placa de platina como contra eletrodo (anodo). Como eletrodo de trabalho vai ser utilizado aço carbono (cátodo). O equipamento para realizar os ensaios é um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273 controlado pelo programa Softcorr M352.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica e medida de resistência de polarização linear serão realizados em solução arejada e não agitada de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a temperatura ambiente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos estudos feitos por meio das técnicas de voltametria cíclica, deposição potencioestática e deposição galvanostática para a obtenção do depósito da liga Zn/Co em meio de cloretos. A caracterização física e química foi feita por microscopia eletrônica de varredura, por análise de energia dispersa de raios X e por fluorescência de raios X.

### 4.1 Voltametria cíclica

#### 4.1.1 Voltametria cíclica com eletrodo de carbono vítreo

Os estudos sobre o mecanismo de deposição do zinco, cobalto e ligas Zn/Co nas relações  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  1:1, 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1 sobre carbono vítreo foram realizados por voltametria cíclica dentro de uma faixa de potencial estabelecida para cada sistema, em meio de cloreto, e velocidade de varredura de 100 mV/s. O uso de carbono vítreo como eletrodo de trabalho é melhor que o uso de eletrodo de grafite, por se menos poroso, o que evita a contaminação. A grafita adsorve e incorpora muitas impurezas as quais são difíceis de tirar, afetando, com o tempo, os ensaios de voltametria.

Como etapa inicial dos estudos de voltametria cíclica se fez uma varredura de potencial numa longa faixa, para uma solução em branco (eletrólito suporte) que continha só os reagentes de cloreto de potássio (KCl) e ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), mostrada na Figura 4.1.

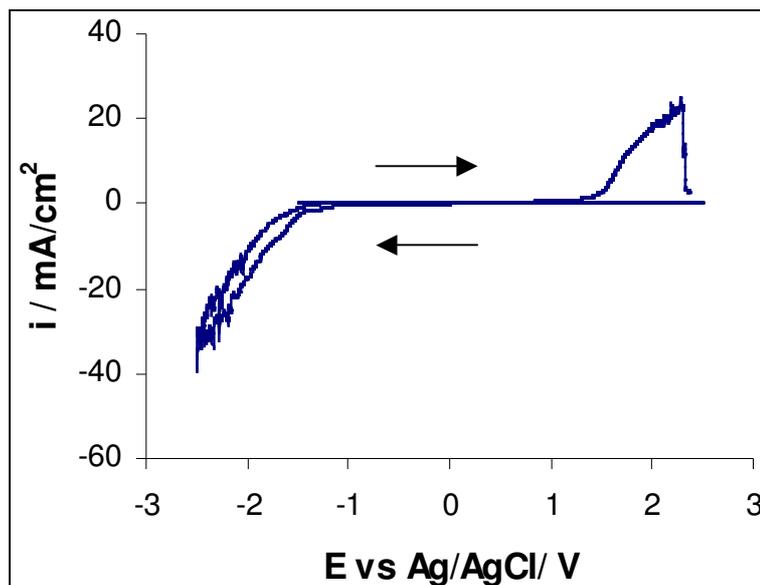


Figura 4.1 - Voltamograma cíclico sobre carbono vítreo obtido no eletrólito suporte contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{KCl}$ , registrado a  $100 \text{ mV/s}$ , entre limites de potencial de  $-2,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$  a  $2,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ .

Na Figura 4.1, pode-se observar que nos extremos do voltamograma só são vistos dois picos, um de redução e outro de oxidação, correspondentes à formação de gás hidrogênio e gás oxigênio, respectivamente. Na varredura direta (catódica), o eletrodo de trabalho atua como cátodo ocorrendo sobre ele uma reação de evolução de  $\text{H}_2(\text{g})$ . Quando se faz a varredura inversa, o eletrodo de trabalho atua como anodo percebendo-se uma evolução de oxigênio sobre sua superfície. Outras reações catódicas na prática podem ser possíveis, mas são desprezíveis devido a que seus aspectos cinéticos ou termodinâmicos não são suficientemente favoráveis [65].

Na Figura 4.2, observa-se o voltamograma para a solução contendo sal de zinco com um potencial de inversão catódica de  $-1,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , onde se pode notar que a deposição do zinco puro começa em aproximadamente  $-1,11 \text{ V vs Ag/AgCl}$  e apresenta um pico de redução em aproximadamente  $-1,26 \text{ V vs Ag/AgCl}$  e um pico de oxidação ao redor de  $-0,75 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , de acordo com os resultados obtidos por outros autores em meio de cloretos [47, 64]. Este pico de oxidação do zinco foi atribuído à dissolução do zinco na fase  $\eta$  (estrutura

hexagonal). Estudos feitos para várias concentrações de zinco mostraram que para concentrações maiores o pico de oxidação de zinco, no voltamograma, mudava para potenciais mais positivos, este fato pode ser facilmente corroborado através da equação de Nernst. Da figura também se pode notar que abaixo de -1,11 V vs Ag/AgCl a corrente cresce rapidamente devido ao processo simultâneo de nucleação e crescimento do depósito até um valor aproximado de -190 mA/cm<sup>2</sup> como densidade de corrente limite [64].

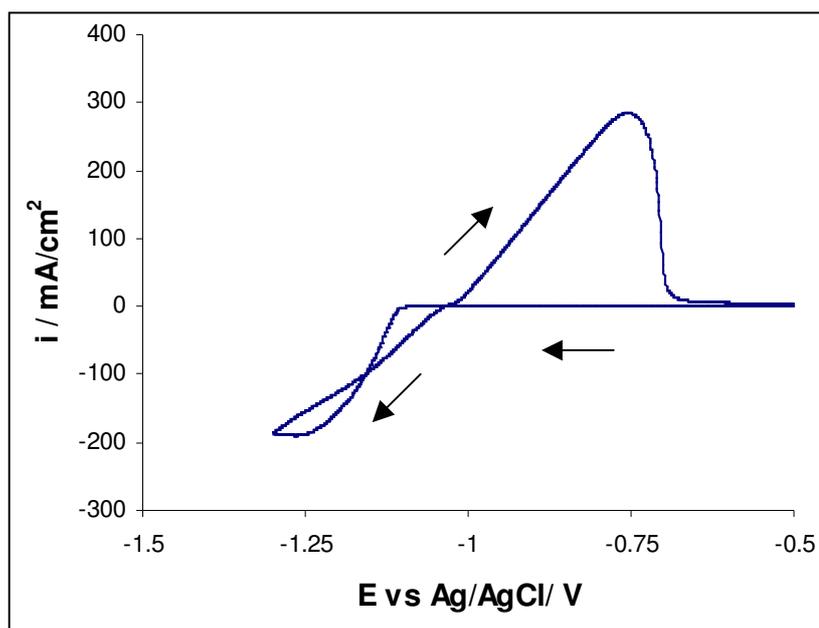


Figura 4.2 - Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido no eletrólito contendo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, KCl e ZnCl<sub>2</sub>, registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de -0,5 V vs Ag/AgCl a -1,3 V vs Ag/AgCl.

A Figura 4.3 mostra o voltamograma para o eletrólito contendo apenas sais de cobalto. Aqui pode se notar que as correntes são muito baixas (da ordem de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) devido ao fato da massa depositada de cobalto nessa faixa de potencial ser muito pequena (de -1,0 V vs Ag/AgCl a 0,5 V vs Ag/AgCl).

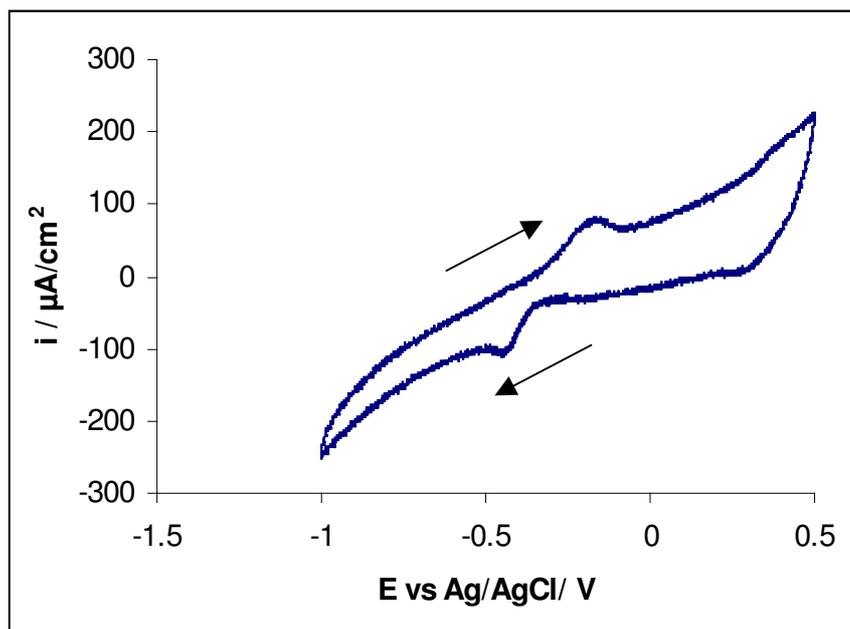


Figura 4.3 - Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido para o eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , KCl e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 100 mV/s, com limites de potencial de 0,5 V vs Ag/AgCl a -1,0 V vs Ag/AgCl.

Na Figura 4.4, observa-se outro voltamograma para a solução contendo íons de cobalto usando uma faixa de potencial mais ampla (-1,25 V vs Ag/AgCl a 1,25 V vs Ag/AgCl), onde as correntes são muito maiores que na curva anterior. Isso ocorre já que as características de cada voltamograma vão depender dos limites de potencial, neste caso para a Figura 4.4 o limite no sentido direto catódico foi para limites mais negativos gerando um maior crescimento do depósito que na Figura 4.3 e, portanto, uma resposta de corrente maior. Para ambos os gráficos, observa-se que, na varredura anódica, o pico de oxidação se encontra em torno de -0,15 V vs Ag/AgCl, o qual concorda com os resultados obtidos por outros autores no mesmo meio [56, 66].

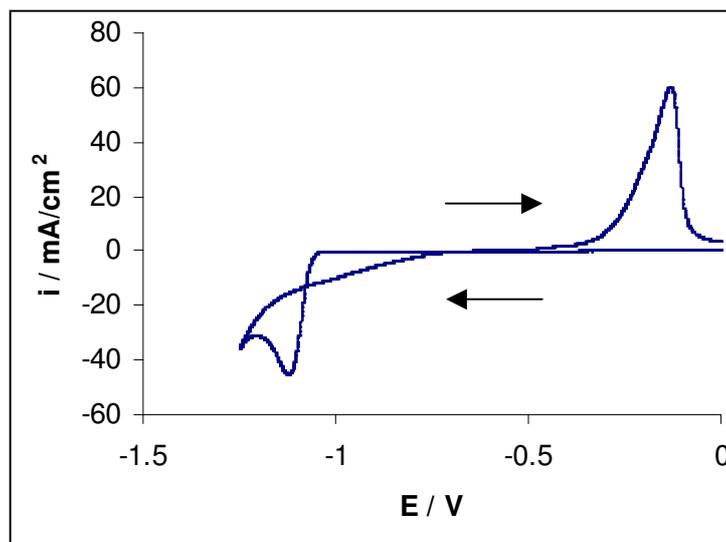


Figura 4.4 - Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de 0,0 V vs Ag/AgCl a -1,25 V vs Ag/AgCl.

Na Figura 4.5, se mostra-se o voltamograma para o banho contendo zinco e cobalto, usando como eletrodo de trabalho carbono vítreo, dois fios de platina como contra-eletrodos e um eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  como referência. Na varredura direta (catódica) observa-se que a formação da liga Zn/Co começa em aproximadamente -1,13 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  e que o crescimento da camada depositada aumenta gradualmente quando o potencial muda para valores mais negativos. O aparecimento de um pico de redução em aproximadamente -1,3 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  relacionado à reação de desprendimento de hidrogênio são notados antes do começo da varredura inversa. Na varredura inversa observam-se dois picos de oxidação em potenciais de -0,68 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  e -0,35 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , os quais comparados com os valores obtidos nas Figuras 4.2 e 4.3 e com outros resultados obtidos na literatura [47, 64, 66] podem ser atribuídos aos picos de dissolução de fases ricas em zinco e cobalto, respectivamente [67]. No voltamograma, não se observa o pico de redução de cobalto apenas, já que a corrente gerada pela liga de Zn/Co é tão alta que não deixa perceber outras reações com baixas correntes de pico (a de Co). Da Figura 4.5 também pode se notar que tais picos de dissolução se encontram situados entre os picos de dissolução do zinco e cobalto como metais puros. É interessante também

mencionar que tamanho do pico anódico (a corrente de pico) da dissolução do zinco puro depositado foi mais alto que o pico anódico gerado pelo zinco co-depositado na liga, mas isso se deve ao fato que os picos anódicos não se referem aos metais puros e sim a dissoluções de fases constituídas de Zn e Co e com diferentes composições e cinéticas de dissolução.

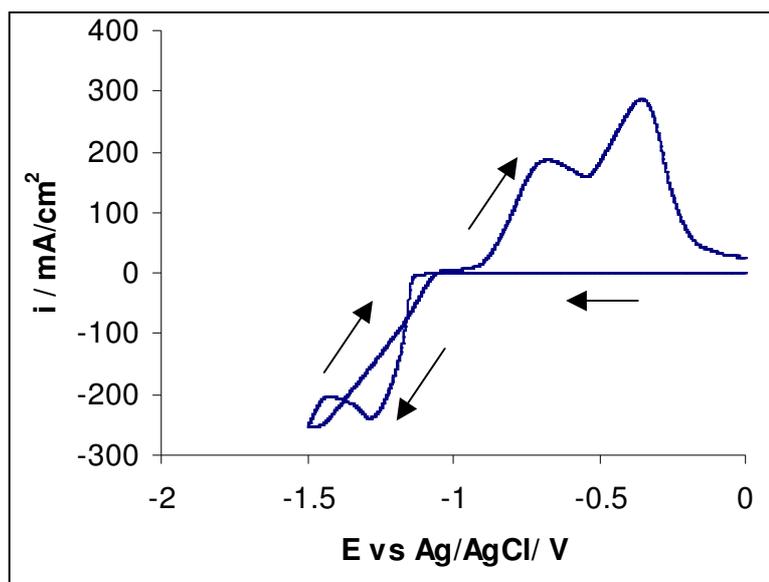


Figura 4.5 - Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido para o eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ : 6/1, registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de 0,0 V vs Ag/AgCl a -1,5 V vs Ag/AgCl.

#### 4.1.2 Voltametria cíclica com eletrodo de aço - carbono ABNT 1020

Na Figura 4.6, encontra-se representado o voltamograma para o banho Zn/Co com relação de  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ : 6/1, usando como eletrodo de trabalho um aço - carbono ABNT 1020 com uma área exposta de  $0,2 \text{ cm}^2$ , dois fios de platina como contra-eletrodos e um eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ , como referência. No sentido decrescente de potenciais (varredura catódica) se observa apenas um pico de corrente catódica, o qual corresponde à co-deposição de ambos os metais Zn e Co. A observação de um único pico de corrente catódica para a redução de ambos os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  aparece com uma característica da eletrodeposição destas ligas, a qual está relacionada ao fenômeno da co-deposição anômala, onde a presença do zinco inibe a eletrodeposição do cobalto

[68]. Os três picos de oxidação observados na varredura anódica podem ser atribuídos segundo Jovic et al. [69] à dissolução dos metais (zinco e cobalto) a partir de diferentes fases intermediárias ou compostos intermetálicos. Estudos feitos por diversos autores [44, 68] concluíram que os dois primeiros picos correspondentes a potenciais mais negativos eram atribuídos à oxidação do zinco da liga, enquanto que o terceiro, pico a potencial mais positivo correspondia à oxidação do cobalto da liga. Sob estas condições os autores encontraram que dois tipos de depósitos tinham-se formado, os quais foram confirmados por análises de difração por raios X (XRD). O primeiro correspondeu à dissolução anódica do zinco puro, o segundo à dissolução anódica da fase gamma  $\gamma$  [ $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ ] e o terceiro pico à dissolução do cobalto a partir da fase gamma  $\gamma$ .

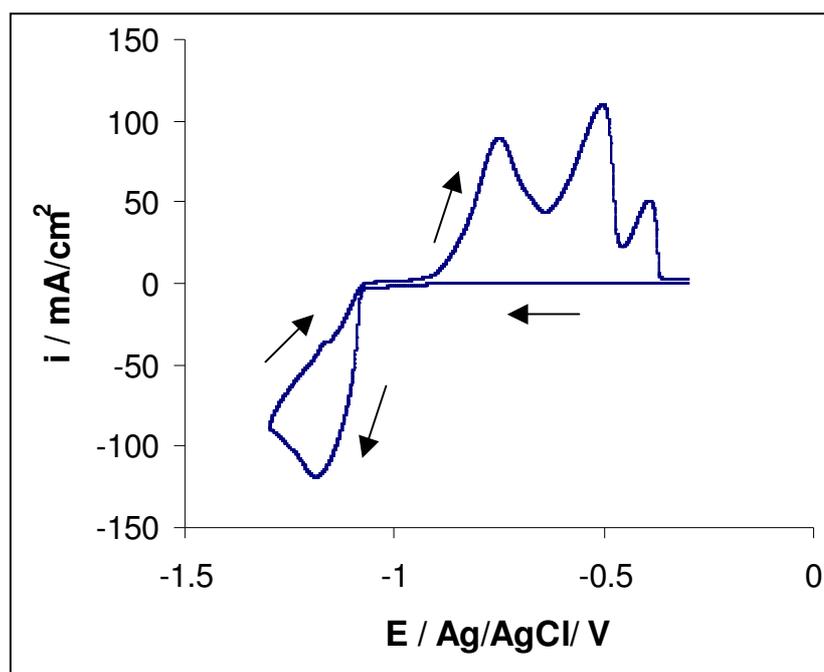


Figura 4.6 - Voltamograma cíclico para aço - carbono ABNT 1020 obtido para o eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 100 mV/s, com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ : 6/1, entre limites de potencial de -0,3 V vs Ag/AgCl a -1,3 V vs Ag/AgCl.

#### 4.1.3 Voltametria cíclica com eletrodo de carbono vítreo para diferentes relações de concentração de $Zn^{2+}/Co^{2+}$

Na Figura 4.7, mostram-se os voltamogramas para as diferentes relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  no banho (1:1, 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1), no qual pode-se perceber que à medida que a relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  vai aumentando se começa a estabelecer a formação de dois picos de oxidação na varredura anódica, os quais por comparação com as figuras anteriores corresponderiam a dissoluções preferenciais de fases ricas em zinco (pico com potencial mais negativo) e fases ricas em cobalto (pico com potencial mais positivo). Outro detalhe importante observado na Figura 4.7 é o fato do pico de dissolução do cobalto (situado a potenciais mais positivos) ser maior do que o pico de dissolução do zinco nas relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  1/1, 3/1 e 6/1. No entanto, para as demais relações o pico de dissolução do zinco passa a ser maior que o do cobalto. Este efeito é gerado pelo aumento do conteúdo de zinco no banho, o qual provoca uma maior massa de liga depositada sobre o substrato e portanto, uma resposta maior na densidade de corrente catódica.

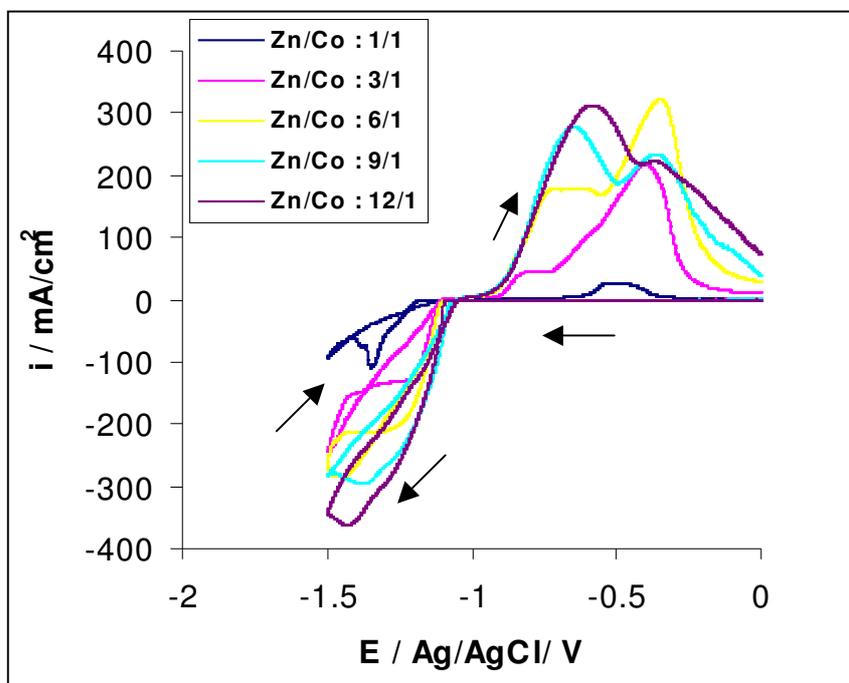


Figura 4.7 - Voltamogramas cíclicos para carbono vítreo, obtidos para o banho de Zn/Co a diferentes relações de concentração de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$ , registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial de 0,0 V vs Ag/AgCl a -1,5 V vs Ag/AgCl.

## 4.2 Ensaio de deposição

Para a obtenção dos eletrodepósitos foram consideradas as soluções eletrolíticas com relações de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  iguais a 9/1 e 12/1, já que as porcentagens de cobalto nos depósitos se aproximavam mais da faixa de 1 % a 2 %, o que não era obtido para as demais relações de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  iguais a 1/1, 3/1 e 6/1, como se mostram nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 - Porcentagens em massa de zinco e cobalto para as deposições potencioestáticas, com relações de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  iguais a 1/1, 3/1 e 6/1.

Relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$	Potencial (mV)	%massa Zn	%massa Co
1/1	-1450	44,77	55,23
1/1	-1375	50,29	49,71
1/1	-1300	57,56	42,44
3/1	-1450	63,98	36,02
3/1	-1375	68,41	31,59
3/1	-1300	74,97	25,03
6/1	-1450	78,43	21,57
6/1	-1375	83,02	16,98
6/1	-1300	86,96	13,04

Tabela 4.2 - Porcentagens em massa de zinco e cobalto para as deposições galvanostáticas, com relações de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  iguais a 1/1, 3/1 e 6/1.

Relação $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$	Densidade de corrente catódica (mA/cm <sup>2</sup> )	%massa Zn	%massa Co
1/1	5	81,66	18,34
1/1	15	81,32	18,68
1/1	30	80,68	19,32
3/1	5	91,63	8,37
3/1	15	90,38	9,62
3/1	30	90,35	9,65
6/1	5	96,19	3,81
6/1	15	95,16	4,84
6/1	30	94,43	5,57

#### 4.2.1 Ensaios potenciostáticos de deposição - Cronoamperometria

Para os ensaios potenciostáticos foi usado como substrato um aço - carbono ABNT1020, uma chapa de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>. O tempo total de deposição foi de três minutos, com intervalos de 0,5 s para cada medição de corrente. A célula usada para a obtenção dos depósitos foi uma célula eletroquímica vertical, com uma área exposta ao eletrólito de 3,3 cm<sup>2</sup> como se mostra na Figura 4.8.

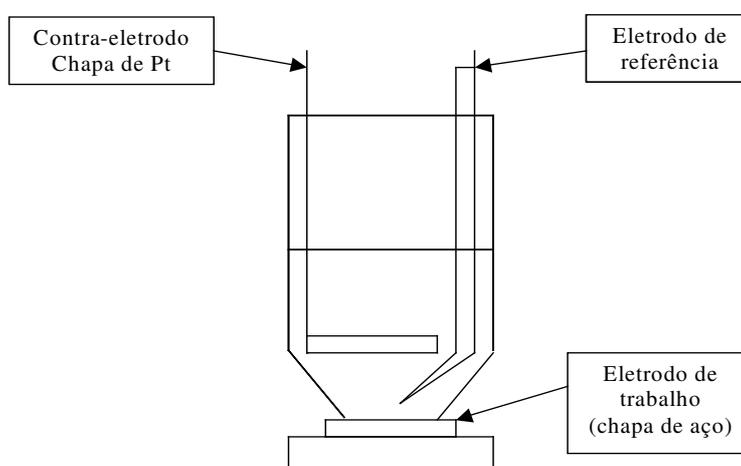


Figura 4.8 - Desenho da célula eletroquímica usada para os ensaios de deposição potenciostática.

Nas Figuras 4.9 e 4.10, encontram-se representados os transientes de corrente para cada solução eletrolítica depositadas a potenciais tirados de suas respectivas curvas voltamétricas. Para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$  o potencial de -1375 mV vs Ag/AgCl representa o pico de redução para este sistema e os outros potenciais (-1300 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl) são os potenciais vizinhos ao redor de  $\pm 75$  mV em relação ao potencial de pico de redução. Para a relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$  o potencial de pico de redução é -1400 mV vs Ag/AgCl e os outros potenciais (-1350 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl) são os potenciais vizinhos ao redor de  $\pm 50$  mV vs Ag/AgCl em relação ao potencial de pico de redução.

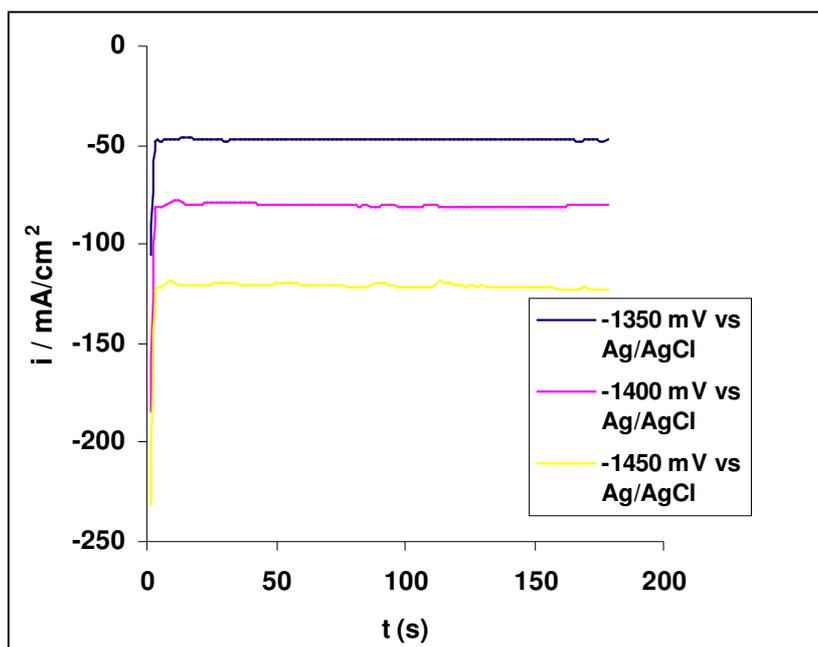


Figura 4.9-Transientes de corrente para a deposição potencioestática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, a diferentes potenciais de deposição,  $E_1 = -1450$  mV vs Ag/AgCl,  $E_2 = -1375$  mV vs Ag/AgCl e  $E_3 = -1300$  mV vs Ag/AgCl, por 3 min. célula de área grande ( $A = 3.3$  cm<sup>2</sup>).

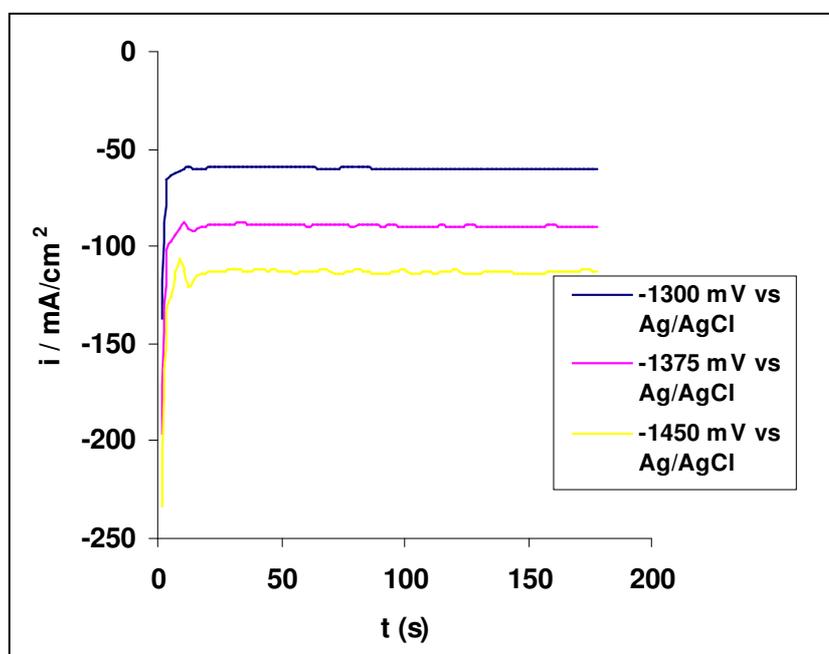


Figura 4.10 - Transientes de corrente para a deposição potencioestática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, a diferentes potenciais de deposição,  $E_1 = -1450$  mV vs Ag/AgCl,  $E_2 = -1400$  mV vs Ag/AgCl e  $E_3 = -1350$  mV vs Ag/AgCl, por 3 min. Célula de área grande ( $A = 3.3$  cm<sup>2</sup>).

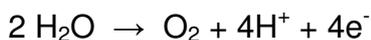
Para ambos os transientes de corrente, correspondentes às relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 e  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 pode-se observar que no começo da deposição existe um aumento em valor absoluto da densidade de corrente, o qual é maior à medida que o sobrepotencial aplicado seja mais negativo. Para ambos os sistemas (9:1 e 12:1) os dois últimos transientes obtidos a sobrepotenciais mais negativos (-1375 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl) para o caso da relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 e para o caso da relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 (-1400 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl), pode-se notar que existe um segundo aumento na densidade de corrente em aproximadamente 10 s depois de ter-se iniciado o processo, o qual diminui até um valor onde fica estável durante toda deposição. Estes aumentos da densidade de corrente ao início e aos 10 s do processo de deposição são conseqüência de processos de nucleação e crescimento do depósito, ou seja, que para ambos os casos existiram dois processos de nucleação, primária e secundária [70].

Os transientes de corrente mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10 foram obtidos empregando-se um contra-eletrodo de platina, mas elas não apresentaram uma boa reprodutibilidade (curvas não são apresentadas), já que estes ensaios foram feitos em triplicata. Outros fatos que foram percebidos durante os ensaios potencioestáticos foram os seguintes:

- a formação de muitas bolhas de gás sobre o contra-eletrodo de platina (liberação de  $Cl_2$  e  $O_2$ );
- um forte odor característico de gás cloro depois de finalizada a deposição (comprovada a liberação de  $Cl_2$ );
- uma forte acidificação do eletrólito (comprovada a liberação de  $O_2$ );

Ohba [19] obteve o mesmo problema quando usou a platina como contra eletrodo, e concluiu que a explicação para estes fatos era a seguinte:

1. no contra-eletrodo deve ocorrer a reação de decomposição anódica da água, a qual acontece quando são usados anodos insolúveis (inertes), a saber:



Esta reação origina íons  $H^+$  responsáveis pela acidificação do eletrólito.

2. o odor característico de cloro foi originado pela oxidação dos íons cloreto sobre o contra-eletródo de platina, segundo a reação:



Devido à ocorrência destas reações a pesquisadora decidiu então trocar o contra-eletródo de platina por um contra-eletródo de zinco, para verificar se podia existir uma melhora na reprodutibilidade nos ensaios experimentais. Com este mesmo critério se fizeram os ensaios potencioestáticos usando o zinco como anodo, obtendo os resultados mostrados nas Figuras 4.11 e 4.12, nas quais densidades de corrente maiores foram obtidas para os mesmos potenciais aplicados, tendo havido uma melhora na eficiência do processo.

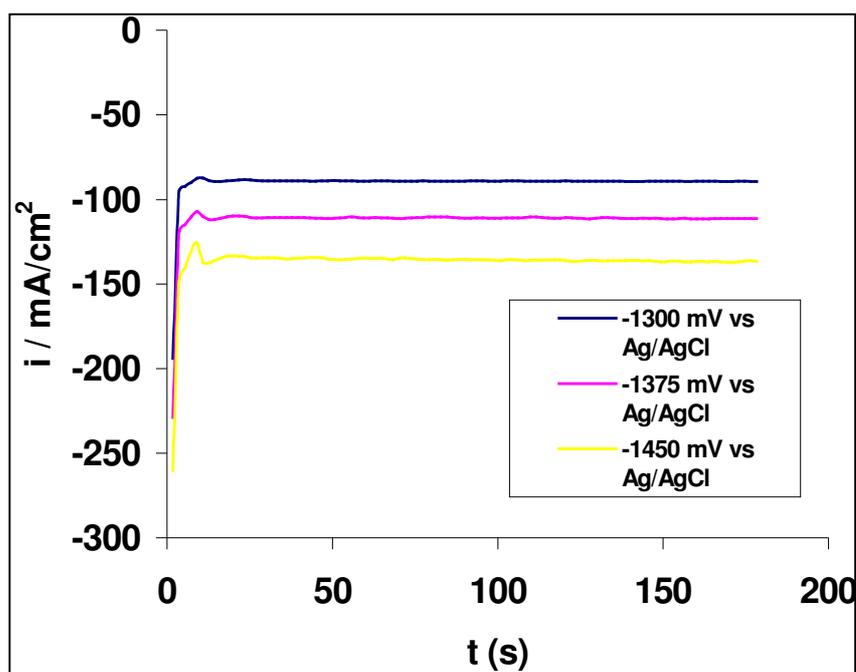


Figura 4.11 - Transientes de corrente para a deposição potencioestática da liga Zn/Co, para a relação  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  9:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, usando como anodo um disco de zinco, a diferentes potenciais de deposição,  $E_1 = -1300$  mV vs Ag/AgCl,  $E_2 = -1375$  mV vs Ag/AgCl e  $E_3 = -1450$  mV vs Ag/AgCl, por 3 min. célula de área grande ( $A = 3,3$  cm<sup>2</sup>).

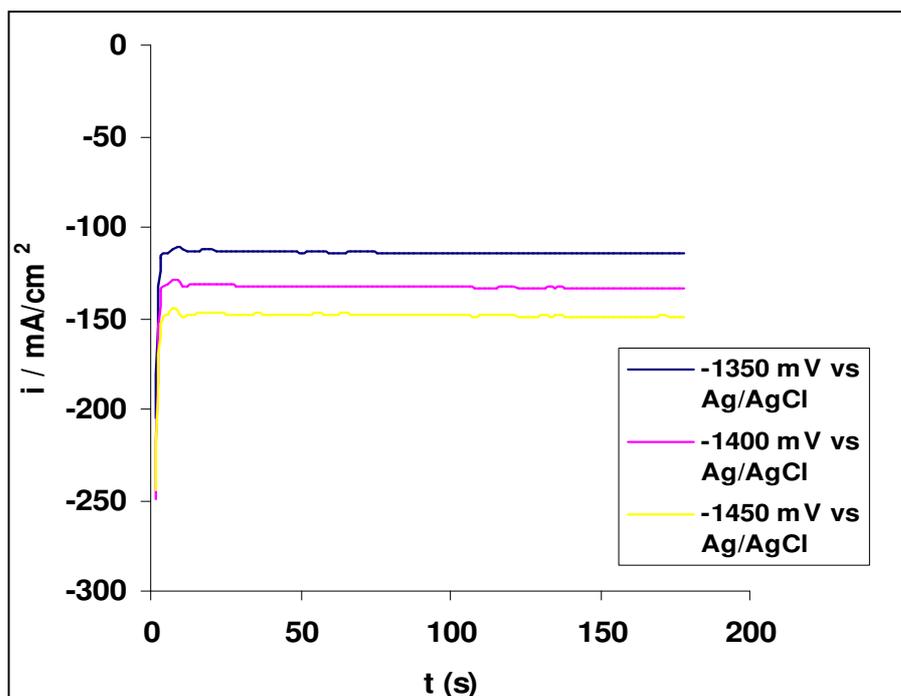


Figura 4.12 - Transientes de corrente para a deposição potencioestática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, usando como anodo um disco de zinco, a diferentes potenciais de deposição,  $E_1 = -1350$  mV vs Ag/AgCl,  $E_2 = -1400$  mV vs Ag/AgCl e  $E_3 = -1450$  mV vs Ag/AgCl, por 3 min. célula de área grande ( $A = 3,3$  cm<sup>2</sup>).

#### 4.2.1.2 Análise dos transientes de corrente potencioestáticos

De acordo com o modelo desenvolvido por Scharifker e Hills [59] (descrito na revisão de literatura), pode-se saber o tipo de comportamento dos transientes em relação às curvas normalizadas, e desse modo saber se a nucleação para cada deposição foi do tipo instantânea ou progressiva.

Os transientes de corrente das deposições potencioestáticas para as relações  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$  e  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$  com fios de platina como contra-eletrodos e o aço - carbono embutido (com área exposta de 0,2 cm<sup>2</sup>) como eletrodo de trabalho, para um tempo de deposição de 15 s, são apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14.

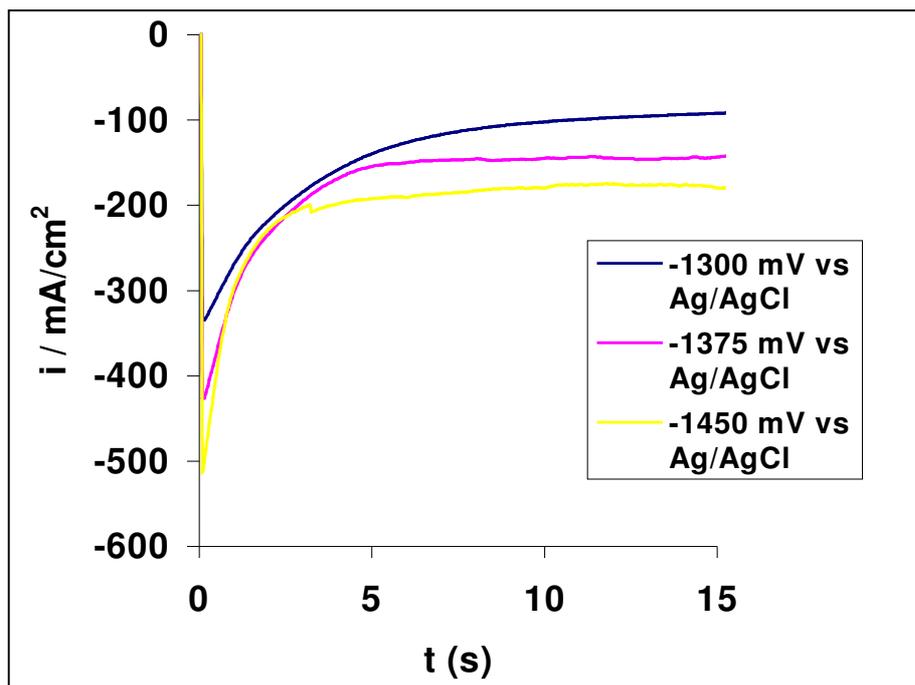


Figura 4.13 - Transientes de corrente para as deposições potencioestáticas da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, a diferentes potenciais de deposição, por 15 s.

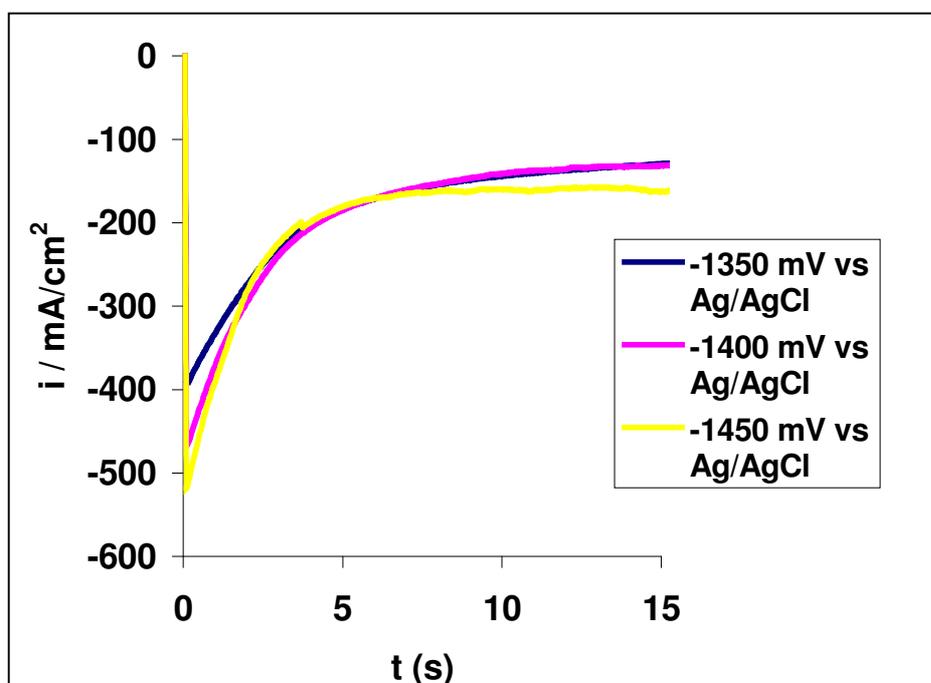


Figura 4.14 - Transientes de corrente para as deposições potencioestáticas da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, a diferentes potenciais de deposição, por 15 s.

Dos transientes obtidos acima pode-se obter os valores de  $t_{\max}$  e  $i_{\max}$ , no qual  $i_{\max}$  é o valor de densidade de corrente máxima no transiente correspondente ao potencial aplicado, e  $t_{\max}$  o tempo em que essa densidade de corrente máxima é atingida, como pode ser visto na Figura 4.15

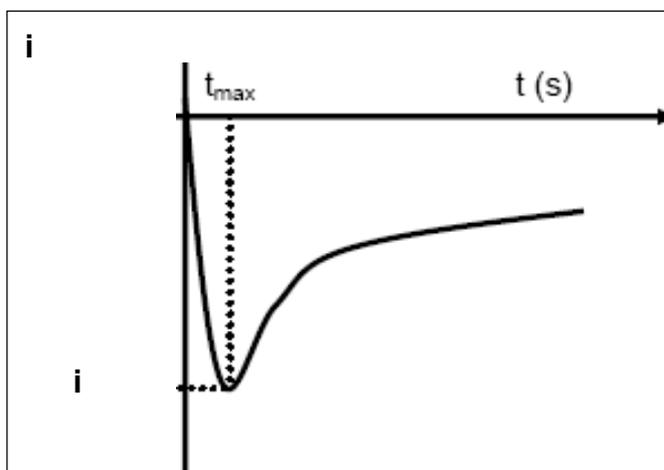


Figura 4.15 - Representação de um transiente de corrente mostrando os valores de  $i_{\max}$  e  $t_{\max}$ .

Tendo estes valores para cada transiente, pode-se calcular as expressões  $t/t_{\max}$  e  $(i/i_{\max})^2$ , cujos valores se encontram representados nas Tabelas 4.3 e 4.4. Para ver se estes valores se ajustam a um tipo de nucleação instantânea ou progressiva, nas Figuras 4.16 e 4.17 encontram-se plotados os valores  $t/t_{\max}$  e  $(i/i_{\max})^2$  para cada solução e as curvas teóricas normalizadas do modelo de Sharifker e Hills [59].

Das curvas de nucleação dos transientes para  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$  e  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$  pode-se observar que para ambas as relações de concentração a nucleação apresenta uma transição de mecanismo sendo no início ( $t/t_{\max} < 1$ ) progressiva e passando a instantânea para  $t/t_{\max} > 1$ . Isso vale para todas relações de concentração (9:1 e 12:1) e potenciais de deposição estudados.

Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos dos transientes de corrente para a solução  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1.

E = -1300 mV		E = -1375 mV		E = -1450 mV	
t / t <sub>max</sub>	(i / i <sub>max</sub> ) <sup>2</sup>	t / t <sub>max</sub>	(i / i <sub>max</sub> ) <sup>2</sup>	t / t <sub>max</sub>	(i / i <sub>max</sub> ) <sup>2</sup>
0,33	6,84E-07	0,50	2,07E-07	0,5	9,32E-08
0,66	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00
1,00	1,00	1,50	0,99	1,50	0,95
1,33	0,98	2,00	0,96	2,00	0,90
1,66	0,96	2,50	0,93	2,50	0,84
2,00	0,94	3,00	0,89	3,00	0,79
2,33	0,91	3,50	0,86	3,50	0,73
2,66	0,89	4,00	0,83	4,00	0,69
3,00	0,87	4,50	0,79	4,50	0,64
3,33	0,84	5,00	0,76	5,00	0,60
3,66	0,82	5,50	0,73	5,50	0,56
4,00	0,80	6,00	0,70	6,00	0,52

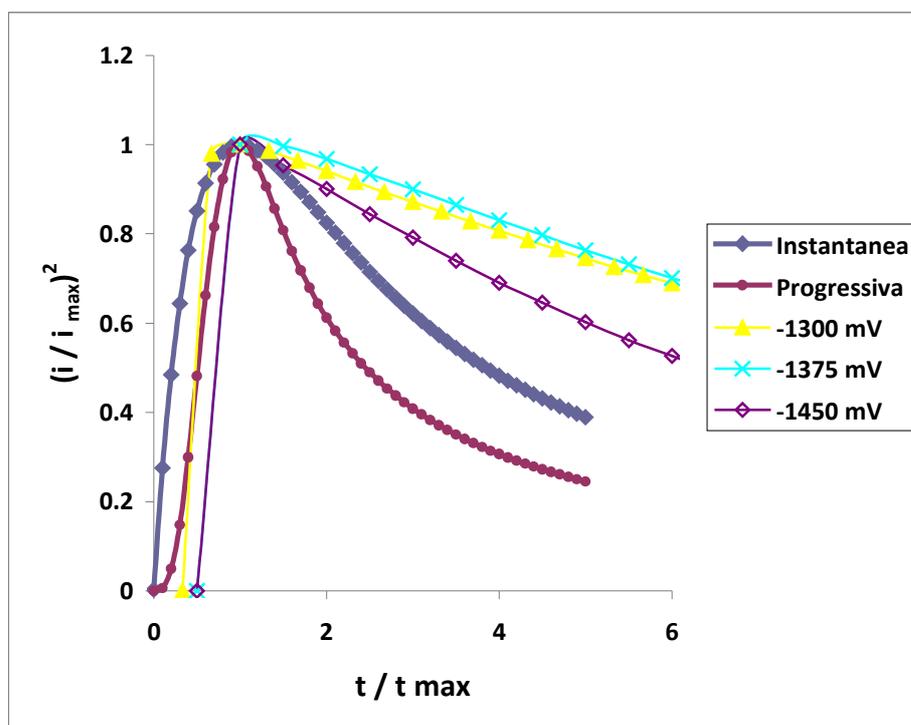
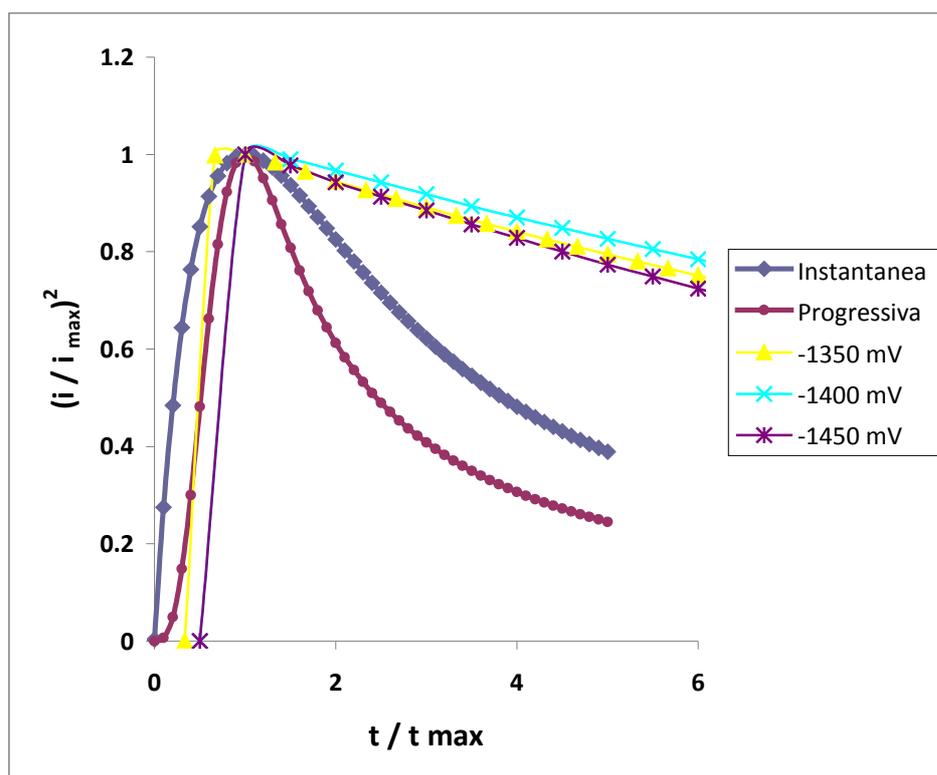
Figura 4.16 - Transientes normalizados para investigação do comportamento da nucleação na eletrodeposição da liga Zn/Co para a solução  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1.

Tabela 4.4 - Parâmetros obtidos dos transientes de corrente para a solução  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1.

Pot = -1350 mV		Pot = -1400 mV		Pot = -1450 mV	
$t / t_{max}$	$(i / i_{max})^2$	$t / t_{max}$	$(i / i_{max})^2$	$t / t_{max}$	$(i / i_{max})^2$
0,33	1.56E-07	0,50	1.03E-07	0,50	5,12E-08
0,66	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
1,00	1,00	1,50	0,99	1,50	0,977
1,33	0,98	2,00	0,96	2,00	0,94
1,66	0,96	2,50	0,94	2,50	0,91
2,00	0,94	3,00	0,91	3,00	0,88
2,33	0,92	3,50	0,89	3,50	0,85
2,66	0,91	4,00	0,87	4,00	0,82
3,00	0,89	4,50	0,84	4,50	0,80
3,33	0,87	5,00	0,82	5,00	0,77
3,66	0,86	5,50	0,80	5,50	0,74
4,00	0,84	6,00	0,78	6,00	0,72

Figura 4.17 - Transientes normalizados para investigação do comportamento da nucleação na eletrodeposição da liga Zn/Co para a solução  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1.

#### 4.2.2 Ensaios galvanostáticos de deposição – cronopotenciometria

Para os ensaios galvanostáticos foram as correntes aplicadas foram escolhidas da literatura com o objetivo de observar a influência deste parâmetro nas características dos depósitos de Zn/Co. As densidades de corrente aplicadas foram  $5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $15 \text{ mA/cm}^2$  e  $30 \text{ mA/cm}^2$ . O substrato utilizado foi um aço - carbono ABNT 1020, com uma chapa de platina como contra-eletrodo e um tempo de deposição de três minutos com intervalos de 0,5 s para cada medição da corrente. A célula usada para a obtenção dos depósitos foi uma célula eletroquímica vertical, com uma área exposta ao eletrólito de  $3,3 \text{ cm}^2$  como foi mostrado no desenho da Figura 4.8.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 encontram-se representados os transientes de potencial para cada solução eletrolítica, com deposição a diferentes valores de corrente e densidade de corrente.

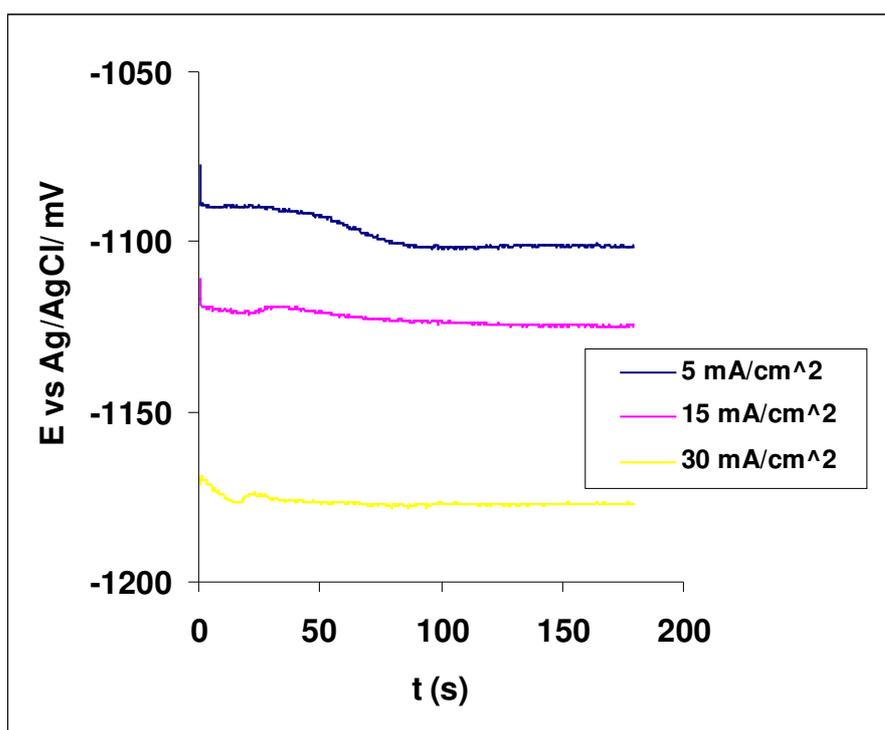


Figura 4.18 - Transientes de potencial para a deposição galvanostática da liga Zn/Co, para a relação  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  9:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, a diferentes densidades de corrente catódica,  $i_1= 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_2= 15 \text{ mA/cm}^2$  e  $i_3= 30 \text{ mA/cm}^2$ , com  $t = 3 \text{ min}$ . Célula de área grande ( $A = 3,3 \text{ cm}^2$ ).

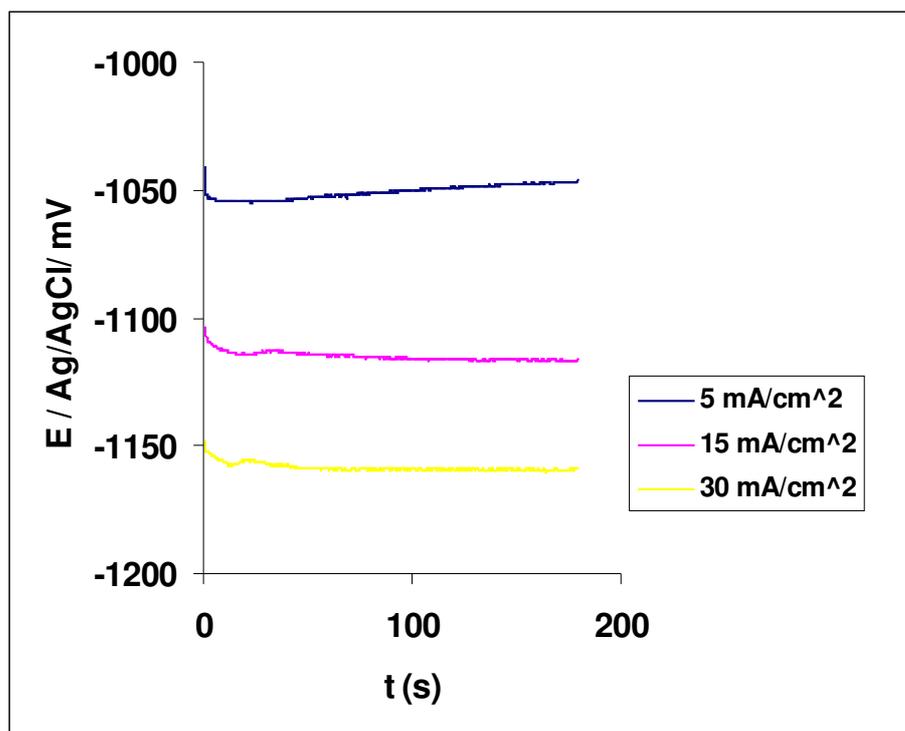


Figura 4.19 - Transientes de potencial para a deposição galvanostática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, a diferentes densidades de corrente catódica,  $i_1= 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_2= 15 \text{ mA/cm}^2$  e  $i_3= 30 \text{ mA/cm}^2$ , com  $t = 3 \text{ min}$ . célula de área grande ( $A = 3.3 \text{ cm}^2$ ).

Para os transientes de potencial para ambas as relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 e  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 pode-se observar que no começo da deposição há uma diminuição no valor do potencial e logo depois há um pequeno aumento até atingir um potencial estável que fica quase constante durante todo processo de deposição. Os potenciais atingidos para cada sistema (9:1 e 12:1) como consequência da corrente aplicada, tornam-se mais negativos à medida que as densidades de correntes de deposição são mais catódicas.

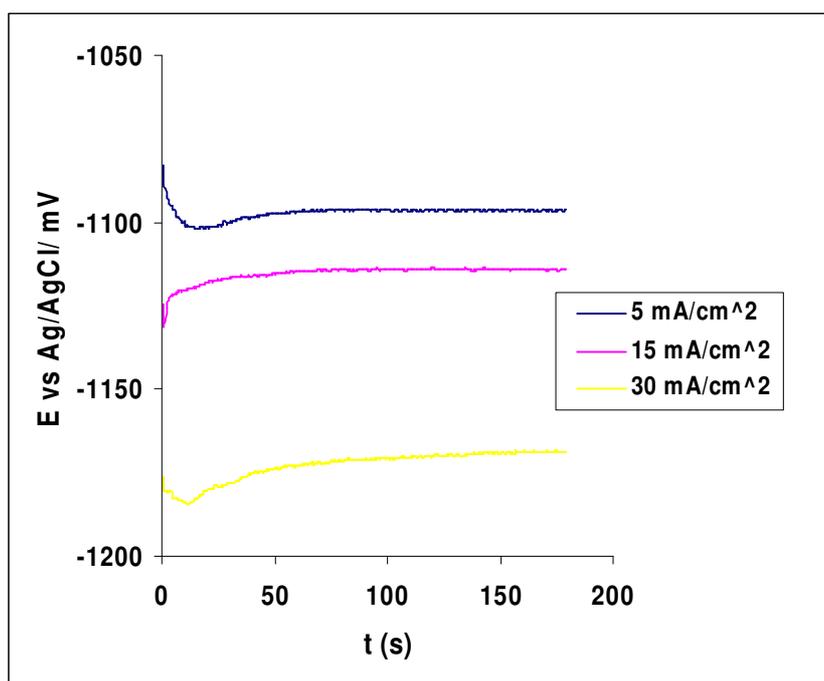


Figura 4.20 - Transientes de potencial para a deposição galvanostática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, usando como anodo um disco de zinco, a diferentes densidades de corrente catódica,  $i_1 = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_2 = 15 \text{ mA/cm}^2$  e  $i_3 = 30 \text{ mA/cm}^2$ , com  $t = 3 \text{ min}$ . Célula de área grande ( $A = 3,3 \text{ cm}^2$ ).

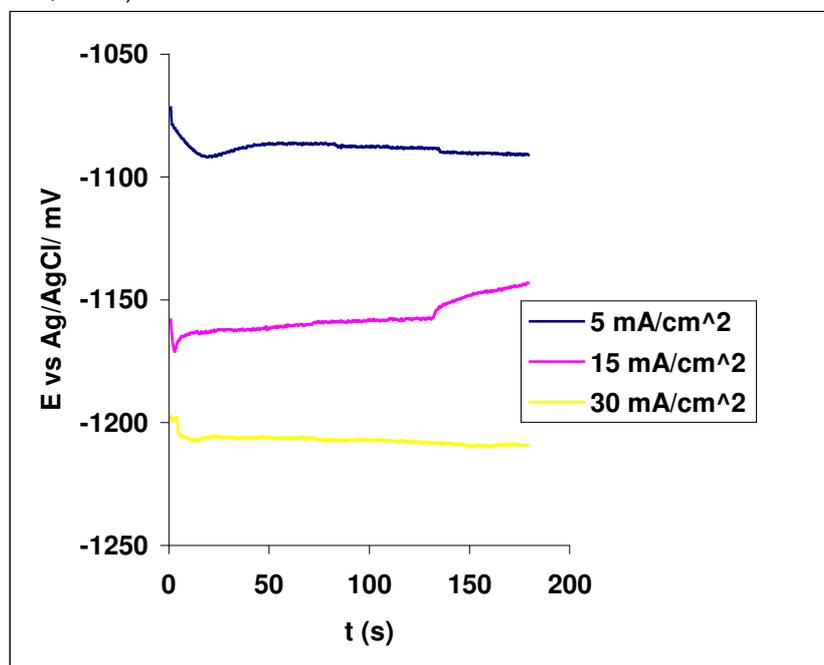


Figura 4.21 - Transientes de potencial para a deposição galvanostática da liga Zn/Co, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 sobre aço - carbono ABNT 1020, usando como anodo um disco de zinco, a diferentes densidades de corrente catódica,  $i_1 = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_2 = 15 \text{ mA/cm}^2$  e  $i_3 = 30 \text{ mA/cm}^2$ , com  $t = 3 \text{ min}$ . célula de área grande ( $A = 3.3 \text{ cm}^2$ ).

### 4.3 Morfologia dos eletrodepósitos da liga de Zn/Co por MEV.

#### 4.3.1 Deposição potencioestática - cronoamperometria

Nas Figuras 4.22 e 4.23, mostram-se as micrografias obtidas por MEV e seus espectros correspondentes de EDS das superfícies dos depósitos das ligas obtidas com relações de concentração  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 e  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 obtidos potencioestaticamente sobre aço - carbono ABNT 1020 (com área exposta de  $3,3\text{ cm}^2$ ) e usando uma chapa de platina como contra-eletrodo. Os potenciais aplicados para cada liga, a carga em coulombs e as composições calculadas por EDS e XRF se encontram apresentados na Tabela 4.5. O desenho da célula foi mostrado na Figura 4.8.

Tabela 4.5 - Porcentagens em massa de zinco e cobalto encontradas nas ligas pelas técnicas de EDS e XRF para os depósitos obtidos potencioestaticamente.

Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]	Potencial (mV) vs Ag/AgCl	Q <sub>total</sub> (coulomb)	EDS		XRF	
			%massa Zn	%massa Co	%massa Zn	%massa Co
9:1	-1450	67,12	97,49	2,51	97,38	2,62
9:1	-1375	53,46	98,33	1,67	98,15	1,85
9:1	-1300	35,64	98,46	1,54	98,29	1,71
12:1	-1450	70,72	96,8	3,2	97,27	2,73
12:1	-1400	47,02	97,53	2,47	98,02	1,98
12:1	-1350	36,96	98,58	1,42	98,49	1,51

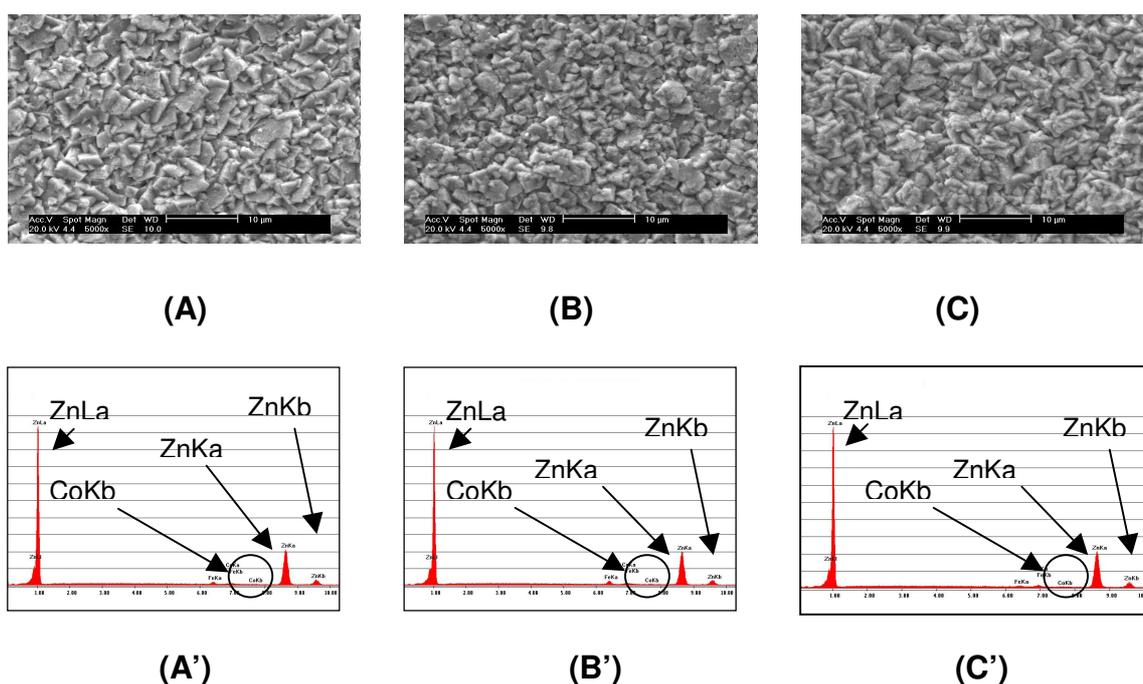


Figura 4.22 - (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1, para diferentes potenciais, (A)  $E_1 = -1300$  mV vs Ag/AgCl, (B)  $E_2 = -1375$  mV vs Ag/AgCl e (C)  $E_3 = -1450$  mV vs Ag/AgCl, durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes.

Nas imagens por MEV (Figura 4.22) das deposições potenciostáticas correspondentes à liga  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 pode se observar que, à medida que o potencial aplicado torna-se mais catódico, o tamanho de grão do depósito decresce, devido ao aumento do teor de cobalto na liga. Na Figura 4.22 A, obtida a um potencial de  $-1300$  mV vs Ag/AgCl, o tamanho de grão é maior devido a um menor teor de cobalto e um maior teor de zinco em comparação com a Figura 4.22 C (de acordo com resultados de composição por EDS). Os depósitos ricos em zinco são caracterizados por apresentar uma estrutura conformada por cristais em forma de plaquetas hexagonais, os quais diminuem de tamanho com o aumento de cobalto na liga [71].

É sabido que a presença de outros metais nos banhos de zinco modifica a morfologia dos depósitos devido a sua influência no crescimento dos cristais iniciais [31, 72], estes cristais de zinco exibem uma faixa de tamanhos, no qual os grãos maiores chegam até aproximadamente  $5 \mu m$  em diâmetro, mas na presença de cobalto se observa um decréscimo no tamanho de grão de até  $1 \mu m$ . A inclusão

de cobalto causa uma significativa distorção na estrutura hexagonal do zinco, ainda que em pequenas quantidades [72].

Nos estudos feitos por Alcalá et al. [56] e Karwas e Hepel [70] sobre a morfologia dos depósitos da liga Zn/Co em eletrólitos ácidos contendo cloreto, os autores também obtiveram depósitos de grão fino quando usaram banhos com relações  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  altas, como foi usado para nosso caso ( $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ ), mas quando a concentração de cobalto era incrementada os depósitos apresentavam uma estrutura do tipo dendrítica.

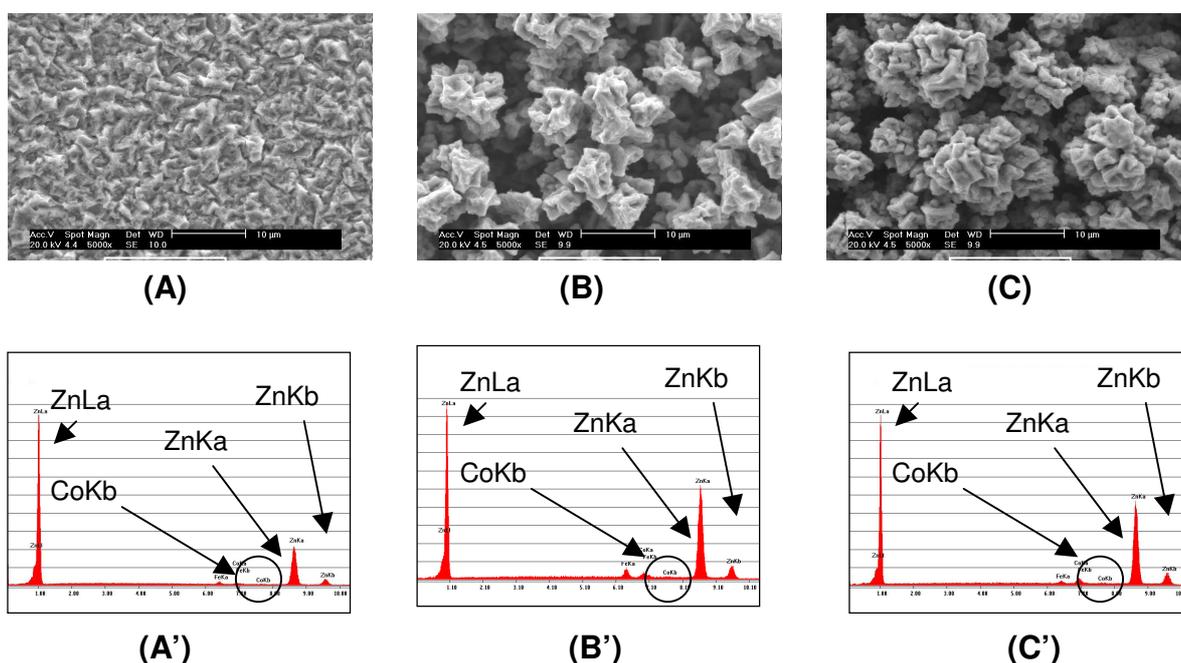


Figura 4.23 - (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , para diferentes potenciais, (A)  $E_1 = -1350$  mV vs Ag/AgCl, (B)  $E_2 = -1400$  mV vs Ag/AgCl e (C)  $E_3 = -1450$  mV vs Ag/AgCl, durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C correspondentes.

Para as deposições potencioestáticas da liga Zn/Co para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12:1$  se pode observar que para sobrepotenciais mais catódicos o tamanho de grão no depósito aumenta, ao contrário dos resultados obtidos para a liga Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9:1$ .

Para o sobrepotencial de  $-1350$  mV vs Ag/AgCl, a composição do depósito apresentou um alto teor de zinco e a estrutura do depósito esteve composta por muitos pequenos núcleos poliédricos conforme também foi obtido na literatura [56]. Esta região de potencial onde se obteve este tipo de depósito, com estas

características, foi chamada de região monotônica, já que sempre foram obtidos depósitos com alto teor de zinco. Em baixos sobrepotenciais, fases ricas em zinco sempre foram obtidas durante um período inicial de deposição.

Para estes depósitos obtidos em altos sobrepotenciais catódicos se observou também um incremento no teor de cobalto na liga, o qual produziu depósitos com maior tamanho de grão à medida que o potencial aumentava. Uma explicação referente a este fato poderia ser ao processo de inibição inicial de deposição que sofre o cobalto quando existem altas relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+} > 9/1$  no banho [66].

O início da deposição de cobalto, a qual está relacionada com o desaparecimento do processo de inibição, é manifestada por um repentino incremento no tamanho de grão do depósito e na corrente no transiente  $i - t$ , já que quando a inibição da deposição de cobalto desaparece, um novo crescimento aparece sobre os núcleos formados inicialmente, resultando na formação de um depósito de estrutura amorfa, escura, não uniforme e com uma velocidade de deposição muito alta. Portanto em altos sobrepotenciais catódicos a velocidade de crescimento excede a velocidade de nucleação, produzindo depósitos com grãos grandes, não uniformes e que não recobrem toda a superfície do substrato [73].

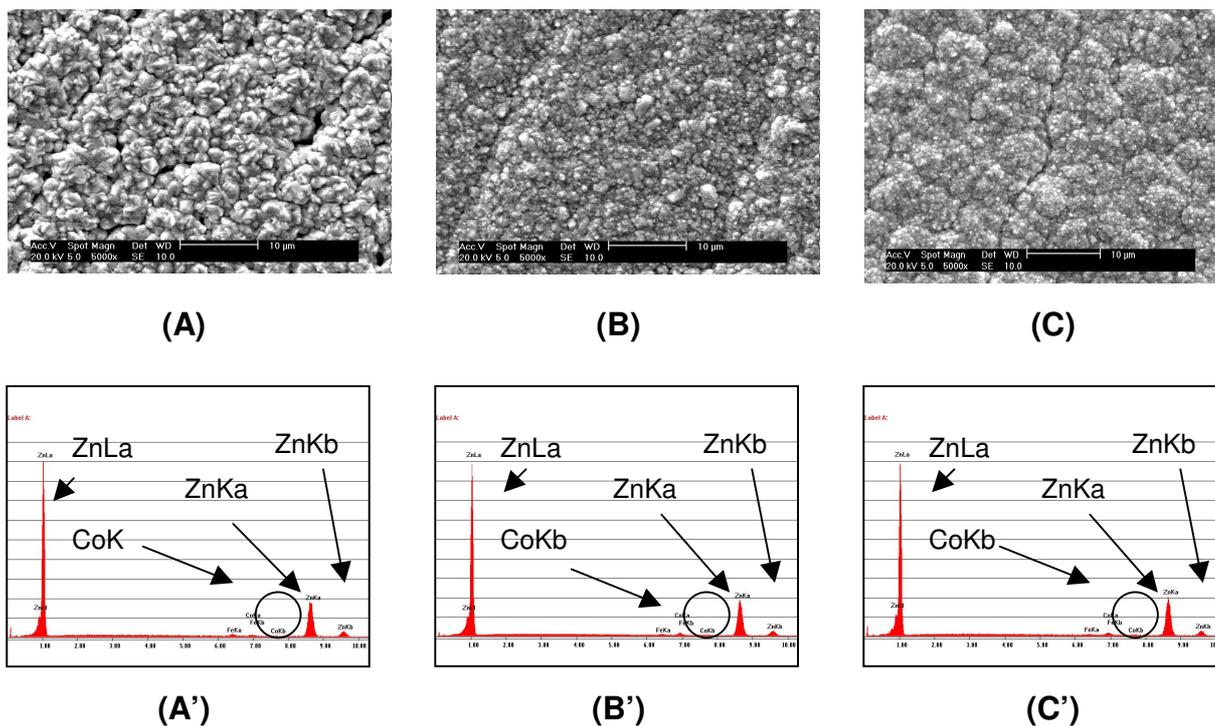


Figura 4.24 - (A), (B) e (C) Imagens obtidas em MEV por elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 usando como anodo um disco de zinco, para diferentes potenciais, (A)  $E_1 = -1300$  mV vs Ag/AgCl, (B)  $E_2 = -1375$  mV vs Ag/AgCl e (C)  $E_3 = -1450$  mV vs Ag/AgCl, durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes.

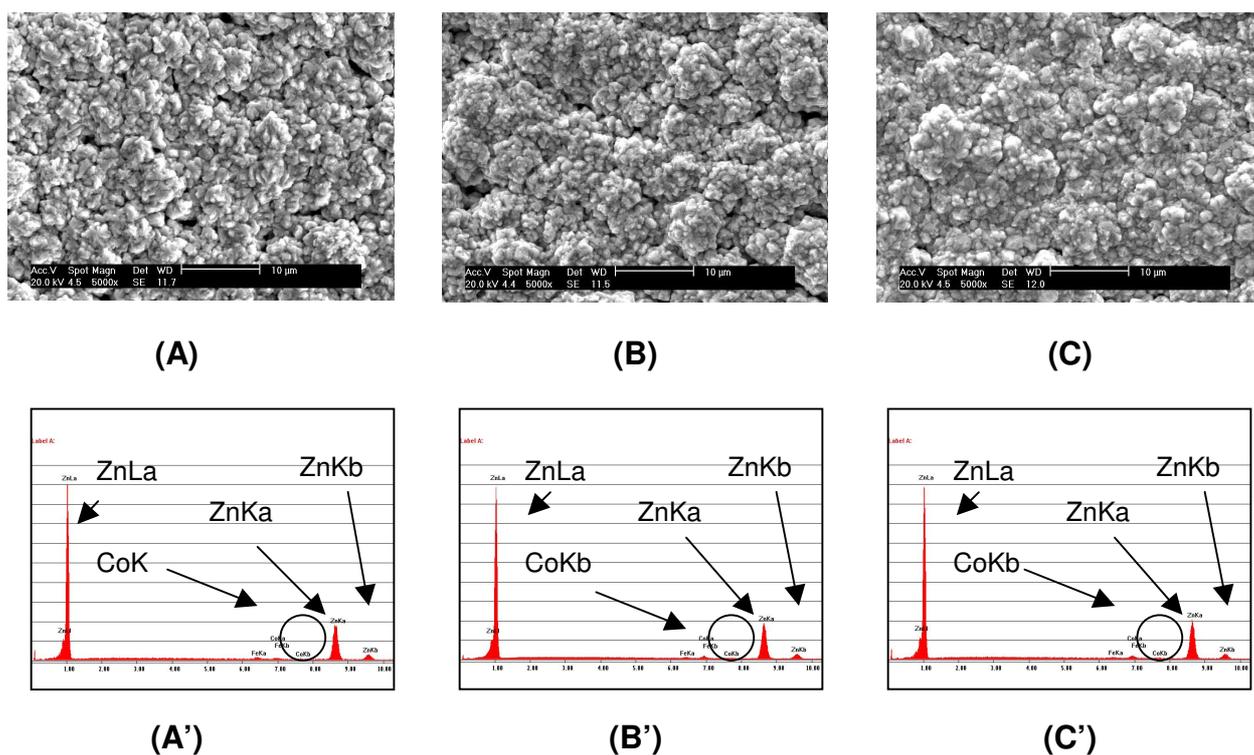


Figura 4.25 - (A), (B) e (C) Imagens obtidas em MEV por elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 usando como anodo um disco de zinco, para diferentes potenciais, (A)  $E_1 = -1350$  mV vs Ag/AgCl, (B)  $E_2 = -1400$  mV vs Ag/AgCl e (C)  $E_3 = -1450$  mV vs Ag/AgCl, durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes.

Para os depósitos obtidos potenciostaticamente com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 usando como anodo um disco de zinco, observa-se um comportamento parecido ao obtido com anodo de platina, no qual à medida que o sobrepotencial torna-se mais catódico, o tamanho de grão do depósito vai diminuindo. Esse comportamento foi mais acentuado com o anodo de zinco, já que como a velocidade de crescimento dos cristais é menor que a velocidade de nucleação em sobrepotenciais mais catódicos, estes não conseguem crescer, ficando com uma aparência mais compacta e com boa aderência (Fig. 4.24 C).

No caso dos depósitos obtidos potenciostaticamente com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 12/1 usando como anodo um disco de zinco, observa-se que estes depósitos apresentam uma melhor distribuição do depósito sobre toda a área do substrato e, além disso, um tamanho de grão menor em comparação com os depósitos obtidos com anodo de platina. A melhor distribuição destes depósitos obtidos com anodo zinco, poderia ser por causa do aumento da resposta de corrente, já que nos transientes de corrente da Figura 4.12, as densidades de

corrente resultantes para esta condição (anodo de zinco) foram maiores que as obtidas com anodo de platina (Figura 4.10). Para estes depósitos obtidos em três condições diferentes de potencial se vê que para o caso do depósito representado pela Figura 4.25 C obtido a sobrepotenciais mais catódicos (-1450 mV vs Ag/AgCl) o refinamento de grão foi moderadamente menor, assim mesmo nesta condição o poder de penetração do depósito foi melhor em comparação com outros depósitos das Figuras 4.25 A e 4.25 B, já que eles apresentaram vários sítios vazios em que o substrato não foi recoberto.

### 4.3.2 Deposição galvanostática – cronopotenciometria

Nas Figuras 4.26 e 4.27 mostram-se as micrografias obtidas por MEV e seus espectros correspondentes de EDS das superfícies dos depósitos das ligas Zn/Co para as relações  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 e  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 obtidos galvanostaticamente sobre aço - carbono ABNT 1020 (com 3,3 cm<sup>2</sup> de área exposta) e usando uma chapa de platina como contra-eletrodo. As densidades de corrente aplicadas para cada liga, a carga total em coulombs e as composições calculadas por EDS e XRF se encontram apresentados na Tabela 4.6. O desenho da célula utilizada foi mostrado na Figura 4.8.

Tabela 4.6 - Porcentagens em massa de zinco e cobalto encontrados nas ligas pelas técnicas de EDS e XRF para os eletrodepósitos obtidos galvanostaticamente.

Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]	Densidade de Corrente Catódica (mA/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>total</sub> (coulomb)	EDS		XRF	
			%massa Zn	%massa Co	%massa Zn	%massa Co
9:1	5	2,97	94,43	5,57	98,38	1,62
9:1	15	9,0	97,05	2,95	98,35	1,65
9:1	30	18,0	98,39	1,61	98,12	1,88
12:1	5	2,97	93,66	6,34	98,55	1,45
12:1	15	9,0	98,6	1,4	98,42	1,58
12:1	30	18,0	98,0	2,0	98,17	1,83

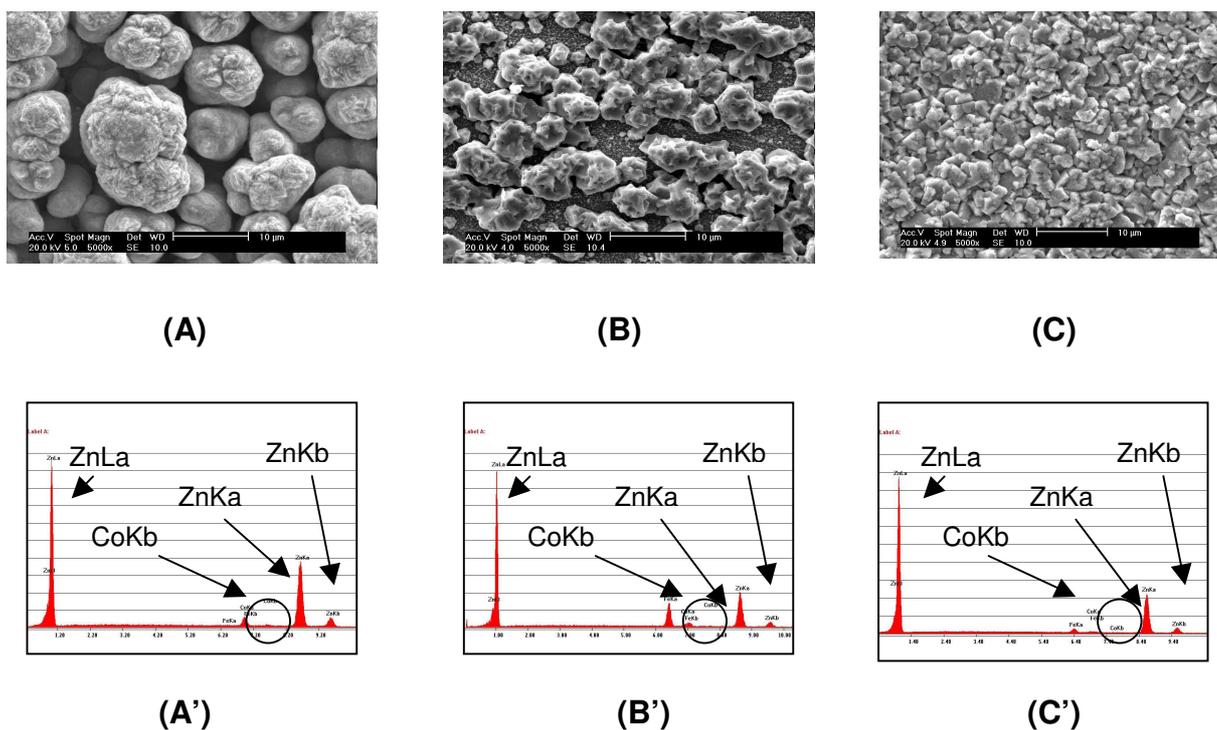


Figura 4.26 - (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 para as densidades de corrente catódica de (A)  $5 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $15 \text{ mA/cm}^2$  e (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes.

Para as deposições galvanostáticas correspondentes à relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 observa-se que para correntes menores (Figura 4.26 A) se produzem grãos grandes de forma esférica sem uma boa distribuição em toda a superfície, já que existem muitos vazios entre os grãos que não foram recobertos. Estes grãos crescem com uma orientação diferente, que é sobre saliente ao plano. Para este caso a velocidade de crescimento foi muito maior que a velocidade de nucleação gerando depósitos com estas características.

Na Figura 4.26 B pode se observar que para uma densidade de corrente catódica de  $15 \text{ mA/cm}^2$  os grãos formados foram menores, mas não apresentam uma boa distribuição sobre toda superfície, ao contrário da Figura 4.26 C cujo depósito é compacto, homogêneo e bem distribuído. Este último depósito apresentou grãos menores, já que uma densidade de corrente alta acarreta na formação de um cristalito de menor tamanho, pois como a velocidade de nucleação é mais alta nesta condição, os grãos se formam mais rapidamente e com menor tamanho. Para o caso da Figura 4.26 B pode ser observado que a

superfície do substrato não está completamente coberta pelo depósito, mostrando um depósito que não é contínuo. Uma das possíveis causas deste problema pode ter sido ao acabamento superficial do metal base, já que este fator tem uma influência marcante sobre a estrutura do depósito. As superfícies polidas mecanicamente são superfícies deformadas tendo uma maior densidade de discordâncias que geram campos de tensão e, portanto estão num estado energético maior o que favorece a nucleação [73]. Outra causa pode ser devido à tensão residual no substrato durante o processo de eletrodeposição da liga que causaria esta descontinuidade no depósito, originado possivelmente pela permeação de hidrogênio no substrato [74].

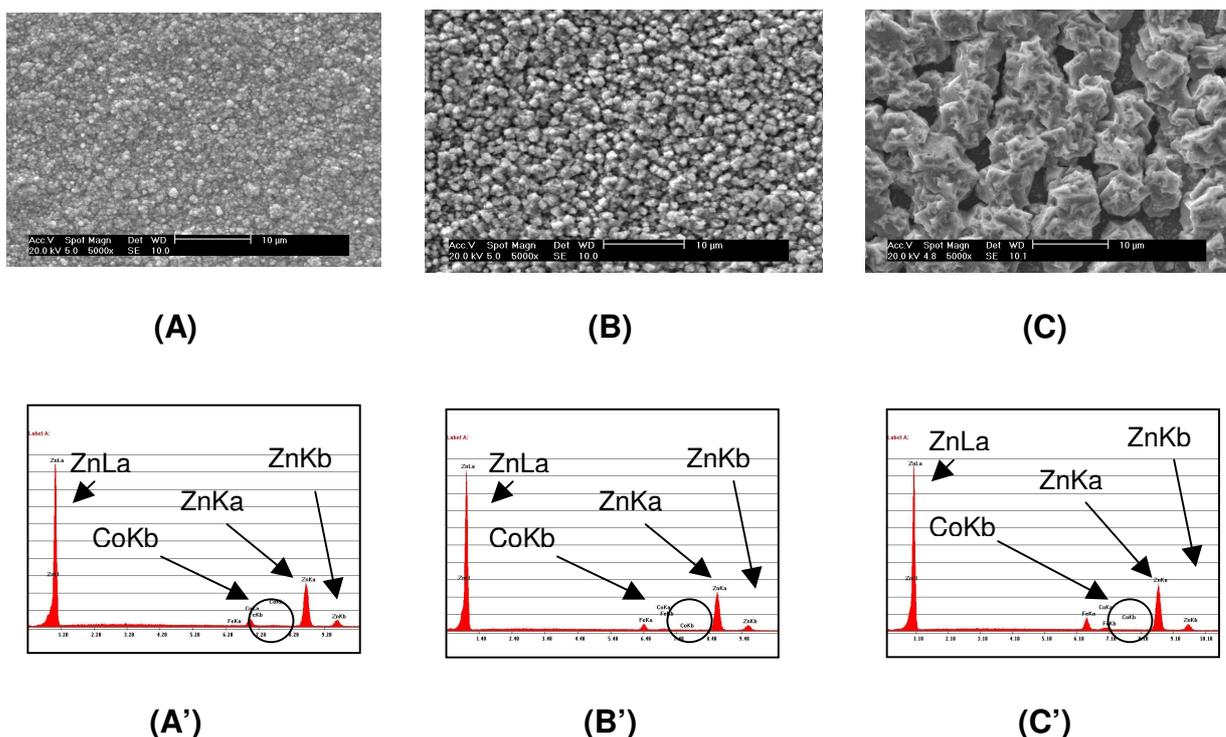


Figura 4.27 - (A), (B) e (C) Imagem obtida por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 para as densidades de corrente catódica de (A)  $5 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $15 \text{ mA/cm}^2$  e (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectro de EDS registrado sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes.

As deposições galvanostáticas para a relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1, os grãos do depósito tiveram uma tendência de crescimento sobre saliente ao plano à medida que a corrente aumentou, originando um depósito de granulação grosseira e não contínua como visto na Figura 4.27 C para a densidade de corrente

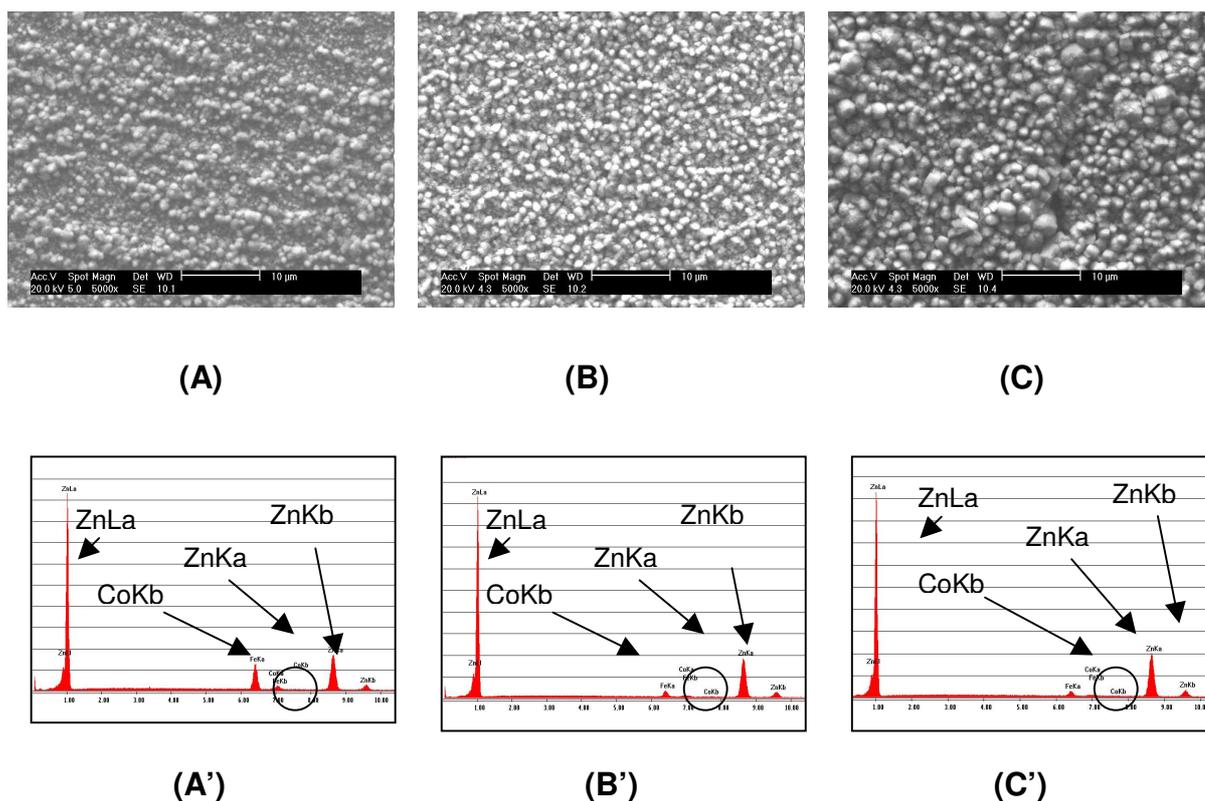


Figura 4.28 - (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1, usando como anodo um disco de zinco, para as densidades de corrente catódica de (A) 5 mA/cm<sup>2</sup>, (B) 15 mA/cm<sup>2</sup> e (C) 30 mA/cm<sup>2</sup>, durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectros de EDS registrados sobre toda a região mostrada nas micrografias A, B e C, correspondentes.

catódica de 30 mA/cm<sup>2</sup>. Uma explicação para este fato é que a velocidade de crescimento tenha sido maior que a velocidade de nucleação, ao contrário da Figura 4.27 A, onde o depósito apresenta uma granulação fina e de aspecto uniforme, com equilíbrio entre a velocidade de nucleação e crescimento dos cristais.

Para as deposições galvanostáticas correspondentes à relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 e depositadas usando um anodo de zinco, obtiveram-se depósitos bem distribuídos e com um tamanho de grão muito fino em comparação com os depósitos obtidos com anodo de platina. Para depósitos com estas características pode-se afirmar que a velocidade de nucleação neste caso foi maior que a velocidade de crescimento. Enquanto que, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12:1 à medida que a densidade de corrente tornava-se mais catódica o tamanho de grão nos depósitos aumentava, mas para o caso do depósito mostrado na Figura 4.28 C

obtido a  $30 \text{ mA/cm}^2$  esta velocidade de crescimento não foi bem uniforme, já que algumas partes os grãos formados atingiram bem maiores.

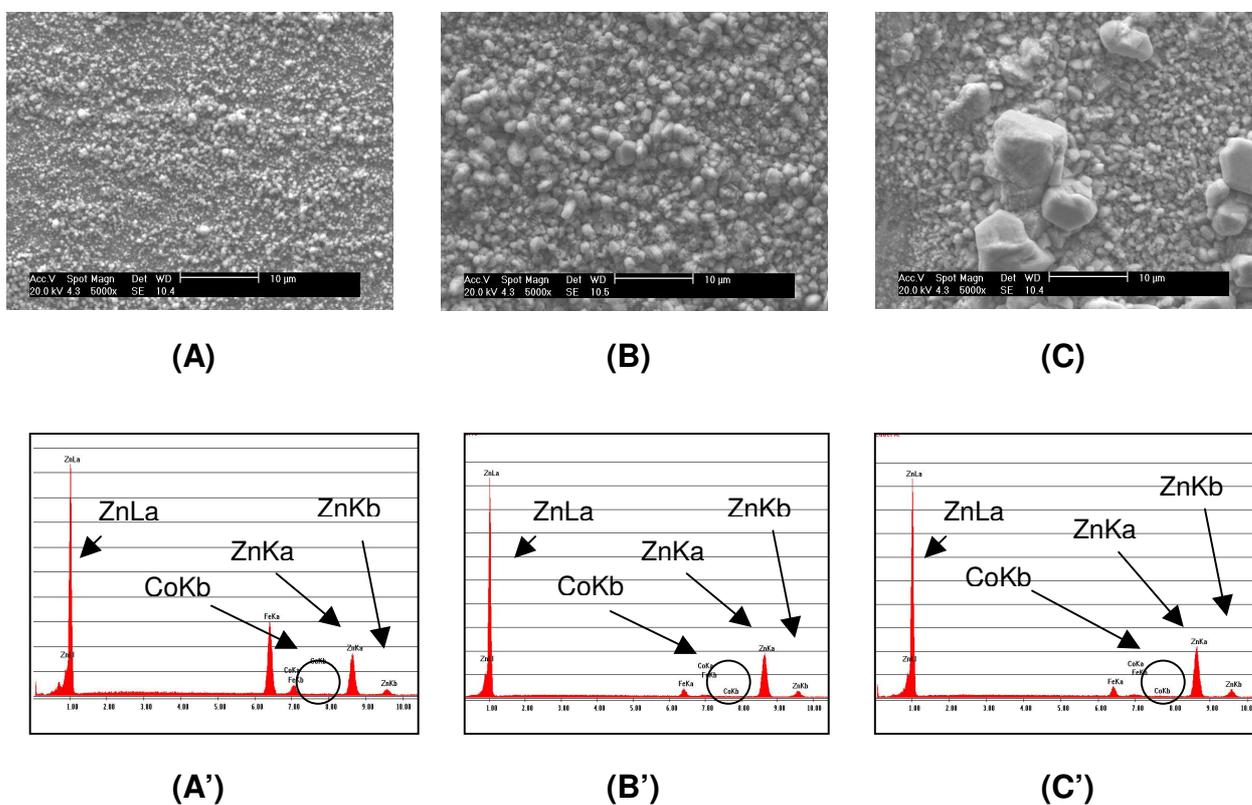


Figura 4.29 - (A), (B) e (C) Imagem obtida por MEV de elétrons secundários dos depósitos de ZnCo com relação de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+} : 12/1$ , usando como anodo um disco de zinco, para as densidades de corrente catódica de (A)  $5 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $15 \text{ mA/cm}^2$  e (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A'), (B') e (C') espectro de EDS registrado sobre toda a região mostrada nas micrografias A,B e C, correspondentes

#### **4.4 Determinação por MEV da espessura da liga Zn/Co para os eletrodepósitos obtidos potenciostaticamente usando um anodo de zinco e correspondentes às relações de $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ e $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$**

Com o depósito de Zn/Co obtido sobre a chapa de aço - carbono ABNT 1020 se formou um sanduíche, colando duas chapas de cobre (com iguais dimensões à chapa de aço) sobre ambos os lados da chapa de aço, ficando a chapa de aço no meio das duas chapas de cobre, este sanduíche foi embutido em resina a quente e cortado em duas metades numa cortadora ISOMET, sendo lixado e polido para ser levado para observação no MEV.

Nas Figuras 4.48, 4.49, 4.50, 4.51, 4.52 e 4.53, são apresentadas as imagens obtidas por MEV das secções transversais dos depósitos obtidos para as relações  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$  e  $12/1$ , a diferentes potenciais de deposição, nos quais são indicados vários valores de espessura dos depósitos. O corte transversal dos depósitos permitiu-nos observar que as camadas de Zn/Co depositadas apresentaram porosidade, mas que foram uniformes ao longo da superfície do substrato, além disso, as espessuras obtidas das camadas foram proporcionais às cargas empregadas na eletrodeposição. A condição que forneceu um depósito lamelar com alguma estrutura colunar e mais homogêneo foi a deposição potencioestática a  $-1450mV$  vs Ag/AgCl para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} = 9:1$ .

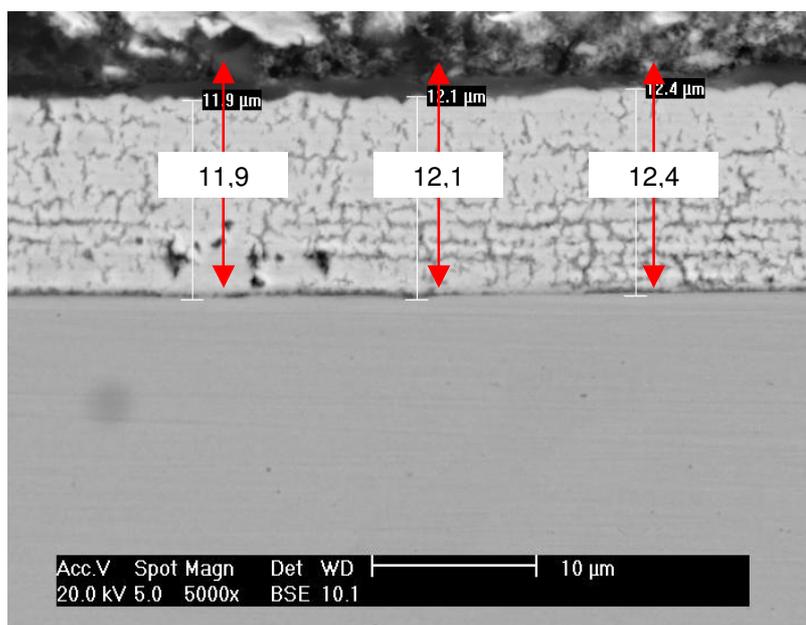


Figura 4.30 - Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1, depositada a um potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -79,3 C.

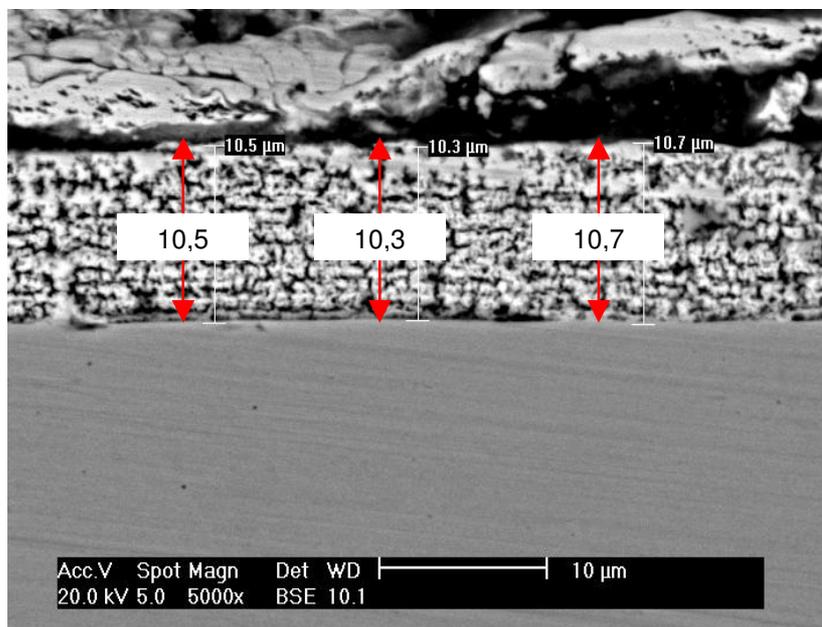


Figura 4.31 - Imagem obtida por MEV por elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1, depositada a um potencial de -1375 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -66,2 C.

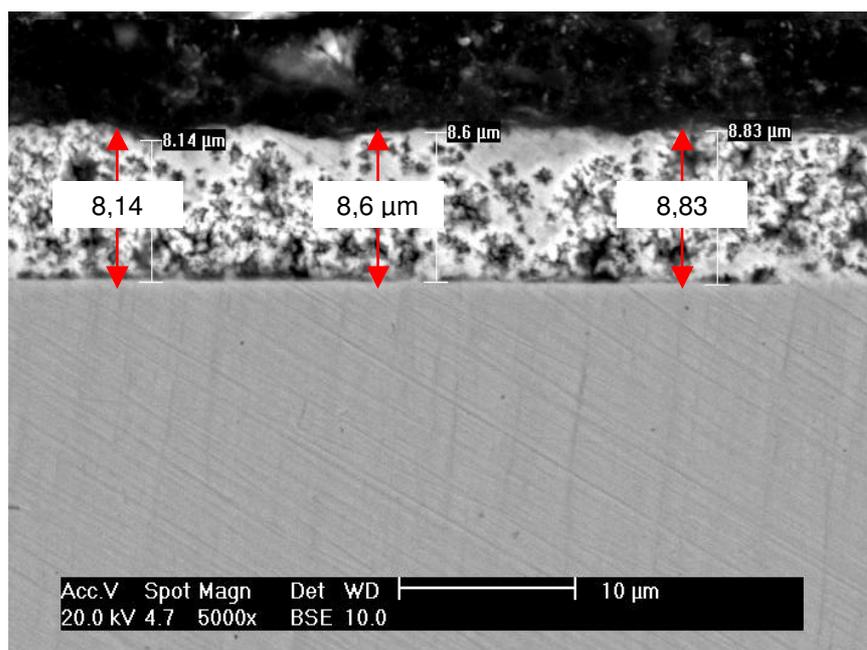


Figura 4.32 - Imagem obtida por MEV por elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 depositada a um potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -50,4 C.

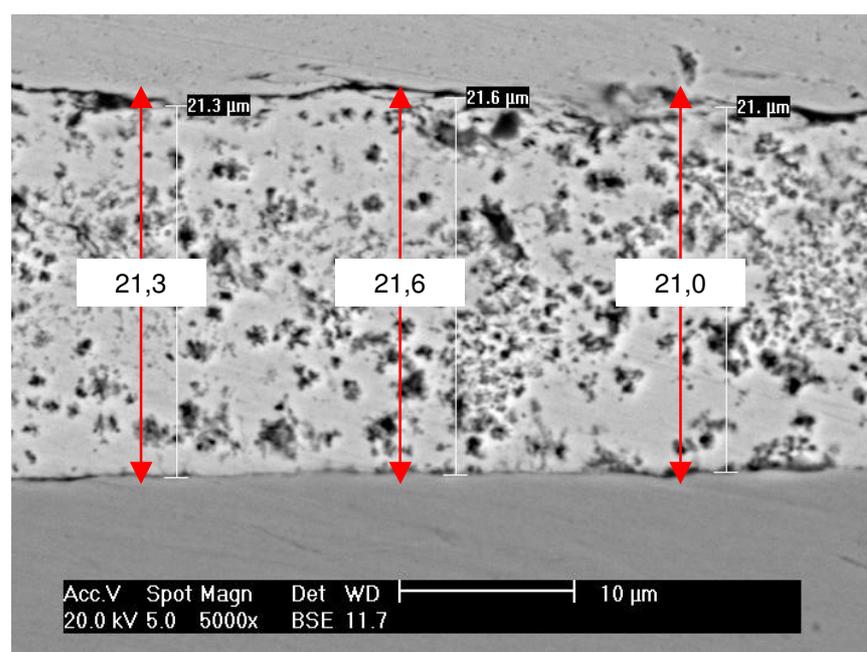


Figura 4.33 - Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1, depositada a um potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -87,32 C.

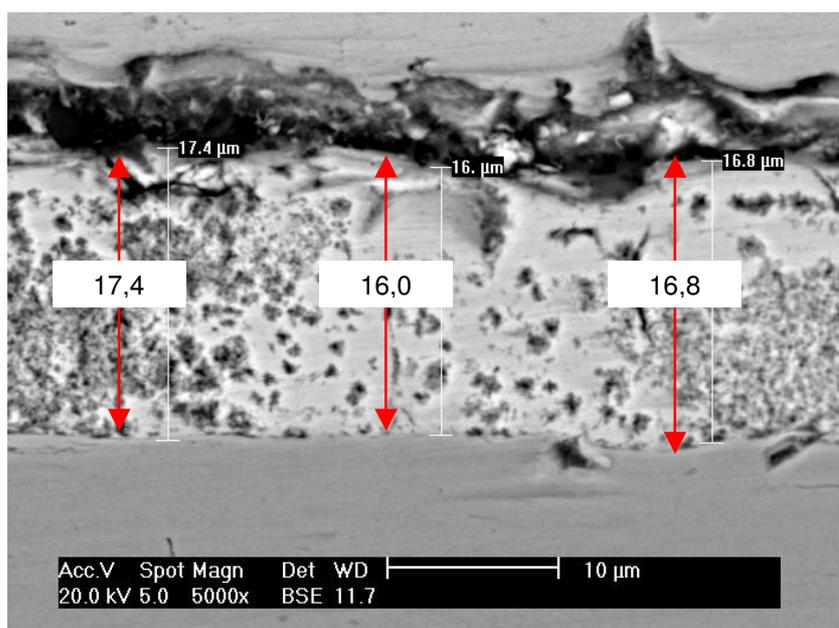


Figura 4.34 - Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  :12/1, depositada a um potencial de -1400 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -79,02 C.

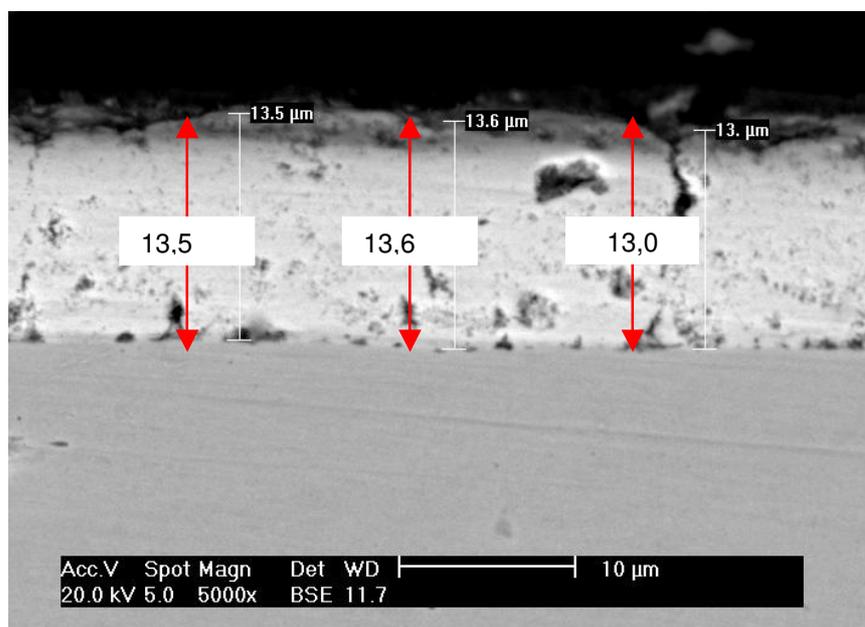


Figura 4.35 - Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  :12/1, depositada a um potencial de -1350 mV vs Ag/AgCl durante um tempo de 3 min; Q = -67,12 C.

**4.5 Determinação por MEV da espessura da liga Zn/Co para os eletrodépósitos obtidos galvanostaticamente usando um anodo de zinco e correspondentes à relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$**

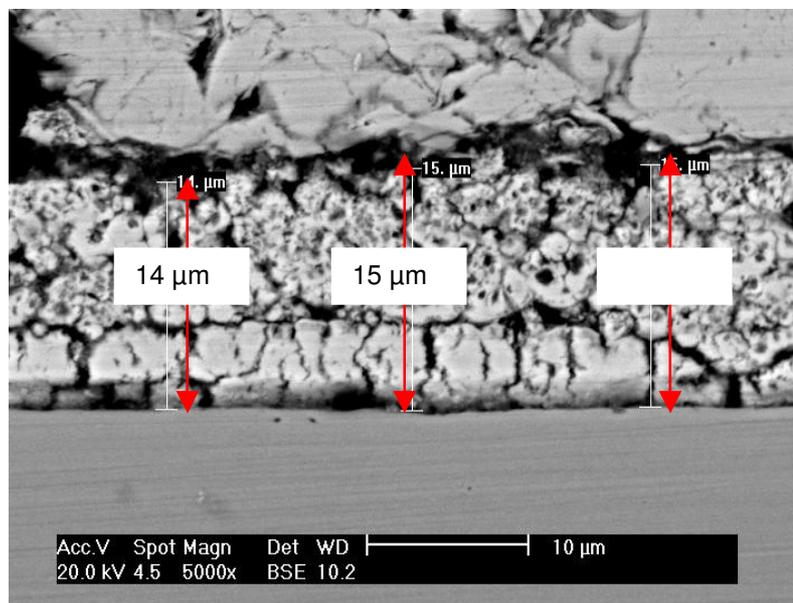


Figura 4.36 - Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , depositada a uma densidade de corrente catódica de  $5 \text{ mA/cm}^2$  durante um tempo de 1 h e 6 min;  $Q = -65,34 \text{ C}$ .

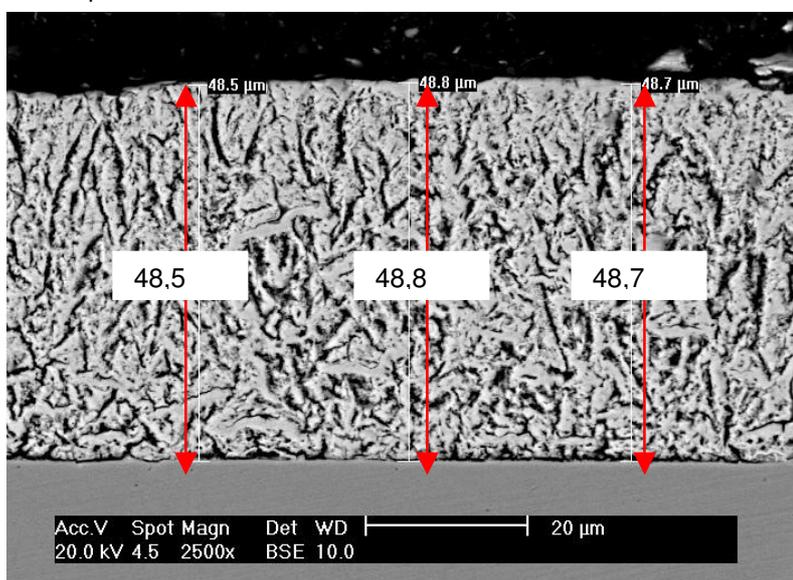


Figura 4.37 - Imagem obtida por MEV de elétrons retroespalhados da seção transversal do depósito de Zn/Co com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , depositada a uma densidade de corrente catódica de  $15 \text{ mA/cm}^2$  durante um tempo de 1 h e 6 min;  $Q = -196,02 \text{ C}$ .

Para o caso das seções transversais obtidas galvanostaticamente para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  :12/1, observa-se que para uma densidade de corrente catódica de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , o depósito obtido foi mais compacto e uniforme (Figura 4.37) em comparação com aquele obtido para uma densidade de corrente catódica menor (Figura 4.36); além disso, a espessura também foi maior devido ao fato da carga aplicada ser maior (-196,02 C).

## 4.6 Difração por Raios X

### 4.6.1 Depósitos obtidos potenciostaticamente

Nas Figuras 4.38, 4.39, 4.40, 4.41, 4.42 e 4.43 são apresentados os difratogramas para os eletrodepósitos de Zn/Co para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9/1, obtidos a potenciais de -1300 mV vs Ag/AgCl, -1375 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl, e para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12/1, obtidos a potenciais de -1350 mV vs Ag/AgCl, -1400 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl.

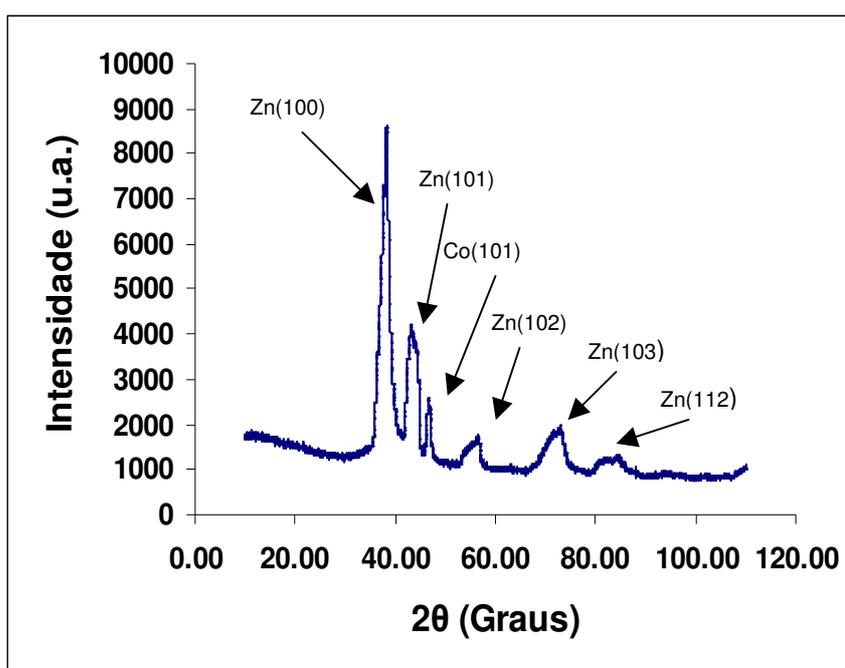


Figura 4.38 - Difratograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 e a potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl.

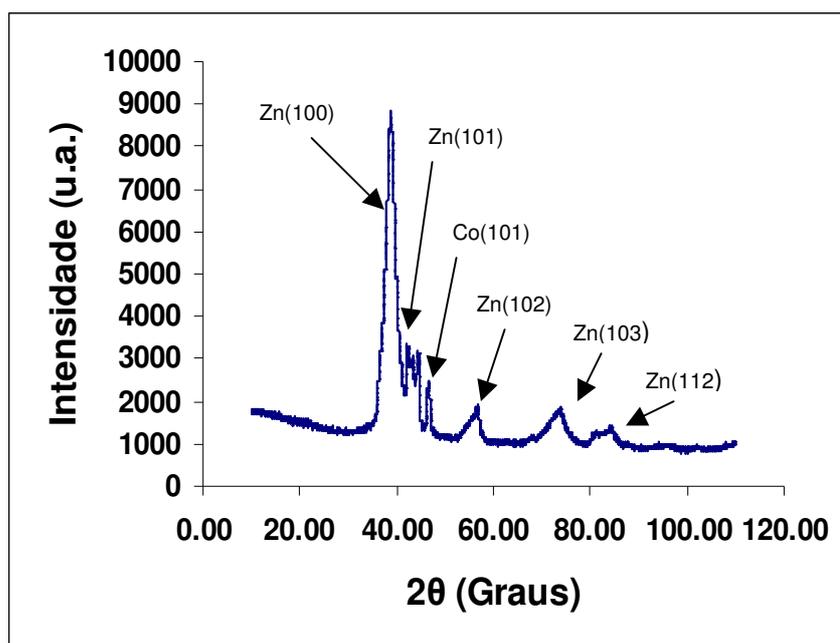


Figura 4.39 - Difratoograma do eletrodeposição de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 e a potencial de -1375 mV vs Ag/AgCl.

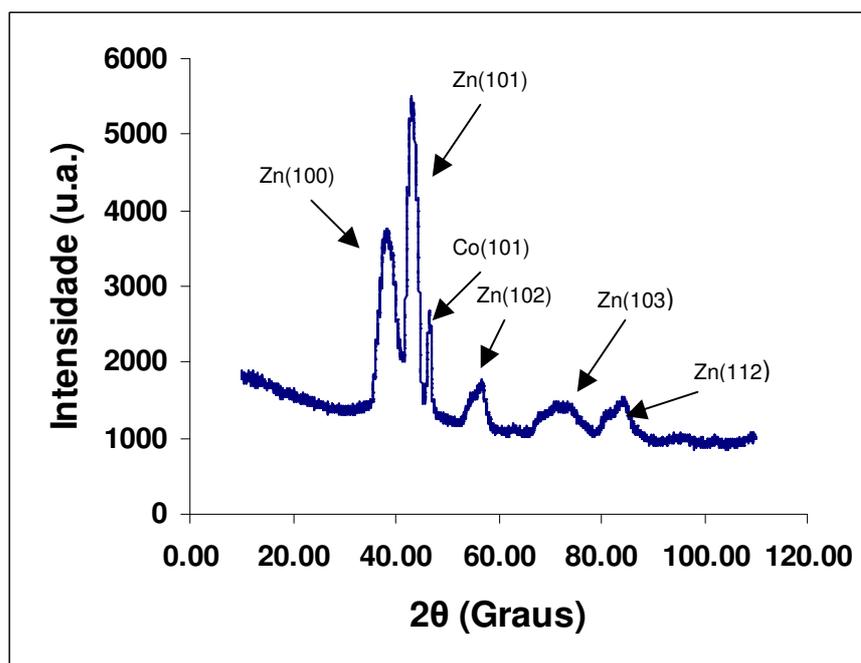


Figura 4.40 - Difratoograma do eletrodeposição de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 e a potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl.

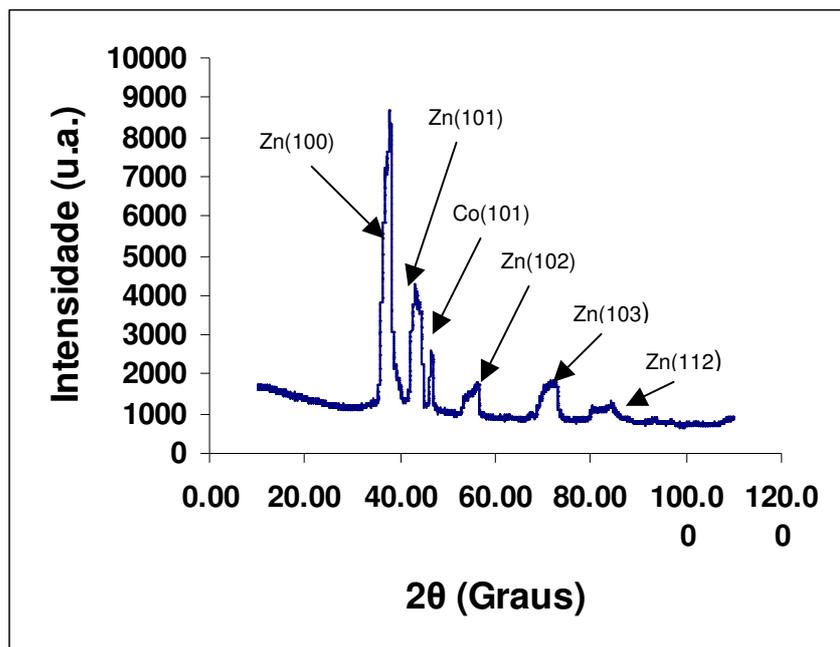


Figura 4.41 - Difratoograma do eletrodeposição de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 e a potencial de -1350 mV vs Ag/AgCl.

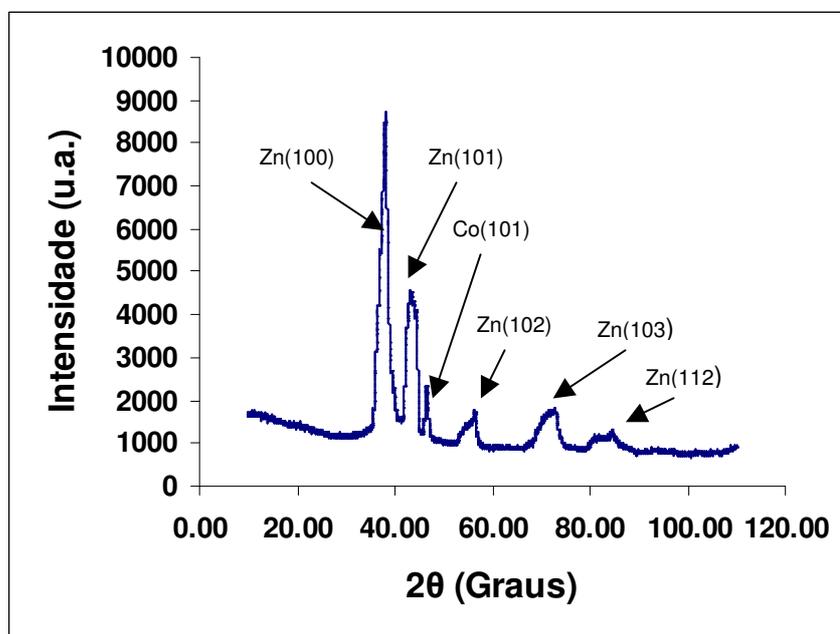


Figura 4.42 - Difratoograma do eletrodeposição de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 e a potencial de -1400 mV vs Ag/AgCl.

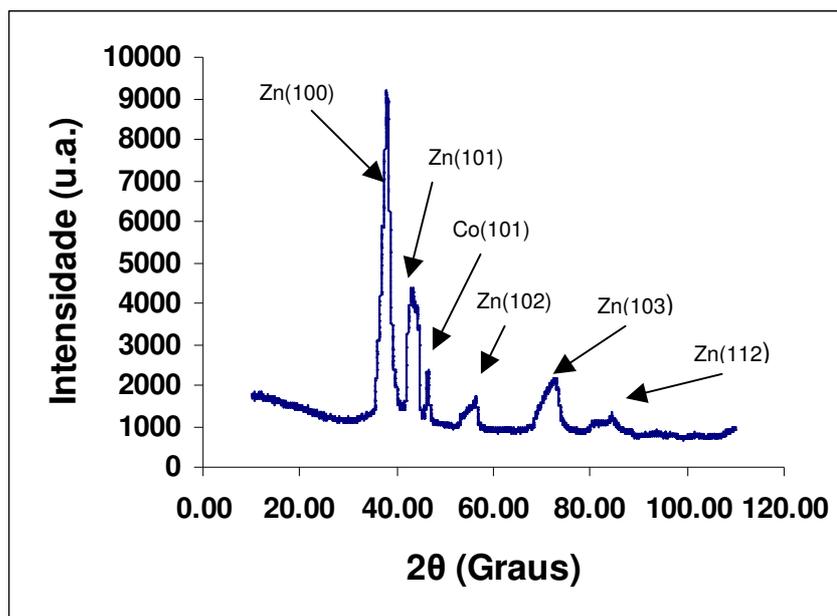


Figura 4.43 - Difratoograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 e a potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl.

Verifica-se que o depósito obtido potenciostaticamente, em potencial de -1450mV, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1, a intensidade do pico relativo ao zinco plano 100 diminui e aumenta o pico do zinco relativo ao plano 101. Nota-se que os picos estão mais largos (bandas) denotando a maior presença de fases amorfas ou de baixo índice de cristalinidade. Outra verificação importante é que os depósitos com maior relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  apresentam maior quantidade de zinco evidenciada pela maior intensidade dos picos de zinco obtidos. O pico de cobalto foi maior para esse potencial de -1450mV e para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9/1. Para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  12/1, a intensidade do pico do cobalto diminui de forma acentuada.

#### 4.6.2 Depósitos obtidos galvanostaticamente

Nas Figuras 4.44, 4.45, 4.46, 4.47, 4.48 e 4.49, são apresentados os difratogramas para os eletrodepósitos de Zn/Co obtidos para as relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9/1 e 12/1 e a densidades de corrente catódica de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup>.

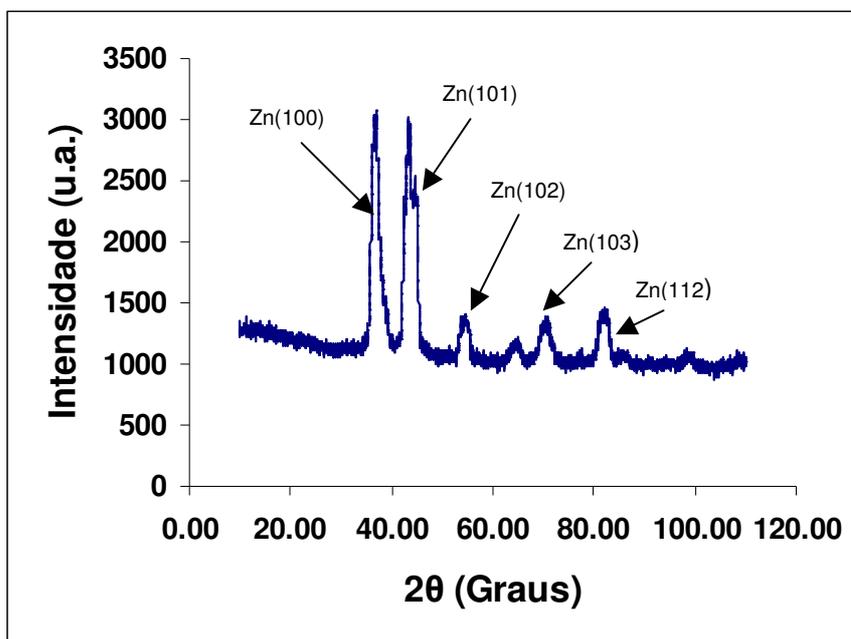


Figura 4.44 - Difratoograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$  e a densidade de corrente catódica de  $5 \text{ mA/cm}^2$ .

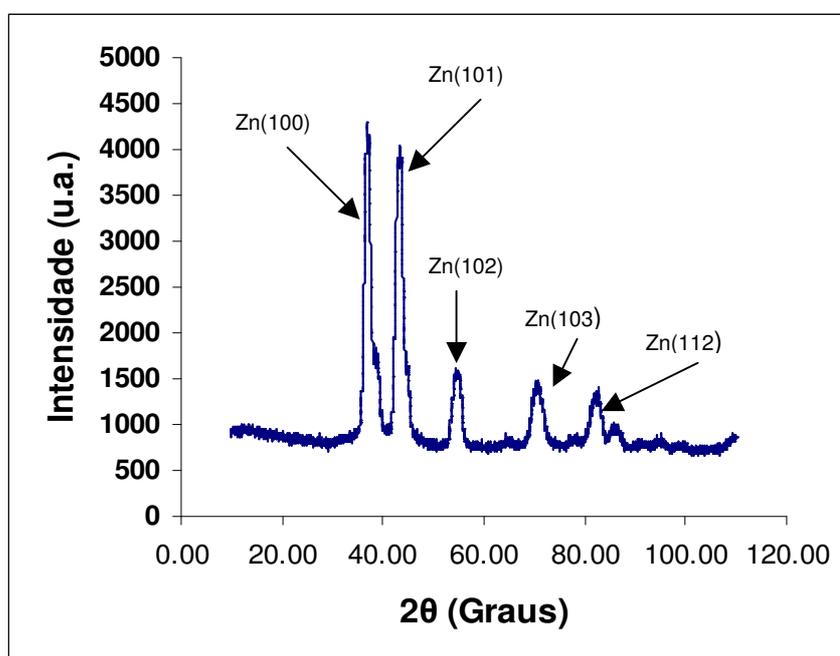


Figura 4.45 - Difratoograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$  e a densidade de corrente catódica de  $15 \text{ mA/cm}^2$ .

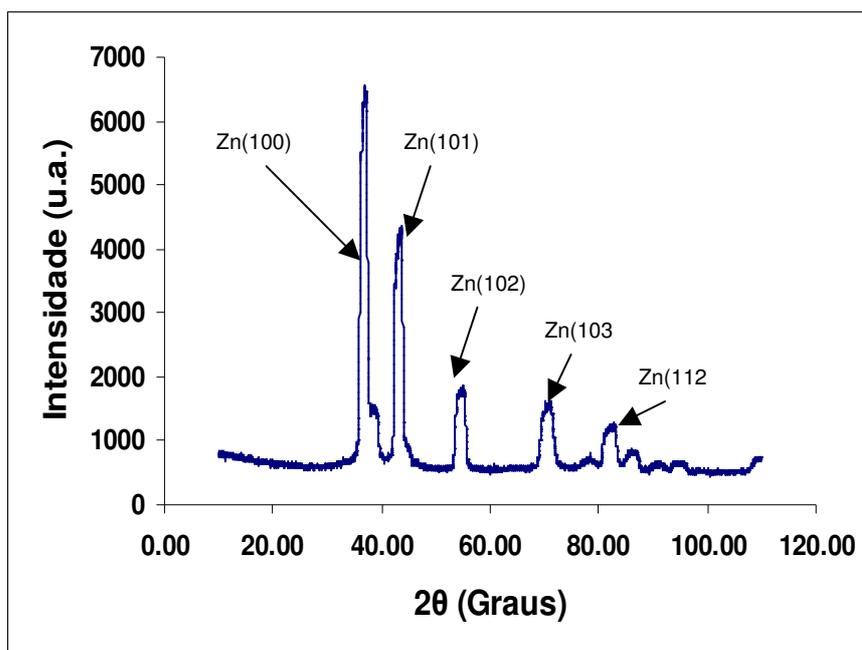


Figura 4.46 - Difratoograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$  e a densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$ .

Os picos de zinco relativos aos planos 101 e 100 são de intensidades iguais para os depósitos obtidos galvanostaticamente para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ , ao passo que para os demais depósitos, a intensidade do pico do plano 100 é sempre maior que o do plano 101.

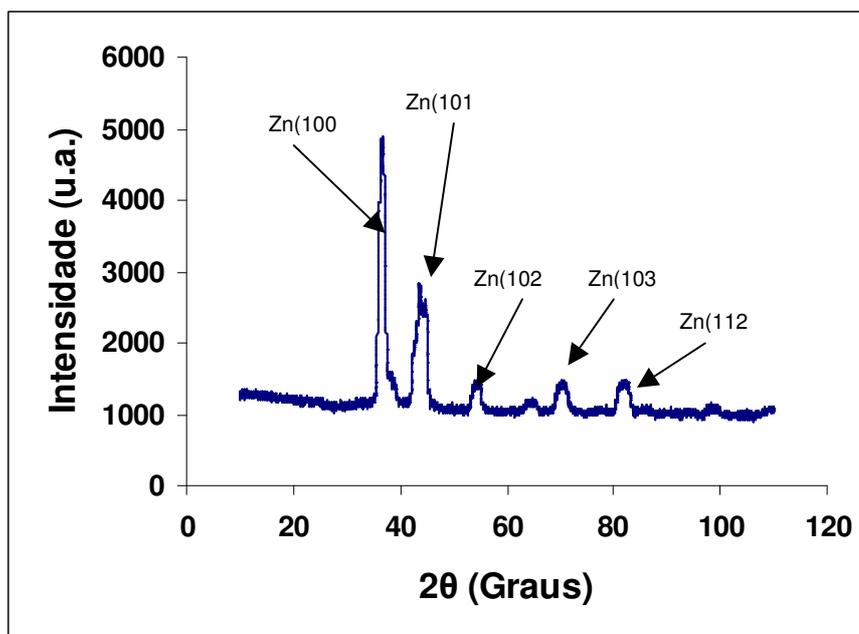


Figura 4.47 - Difratoograma do eletrodepósito de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$  e a densidade de corrente catódica de  $5 \text{ mA/cm}^2$ .

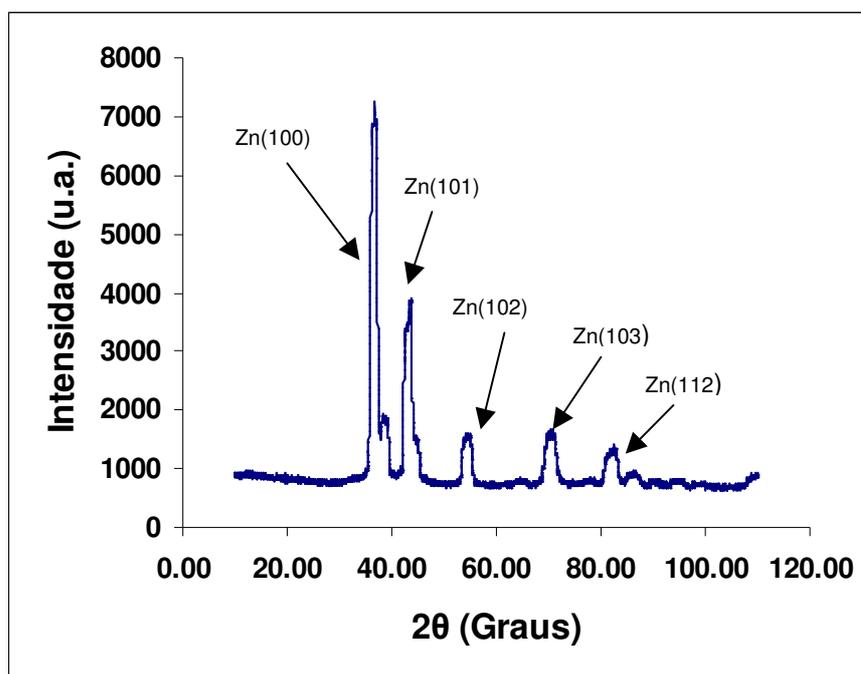


Figura 4.48 - Difratoograma do eletrodeposição de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 e a densidade de corrente catódica de 15 mA/cm<sup>2</sup>.

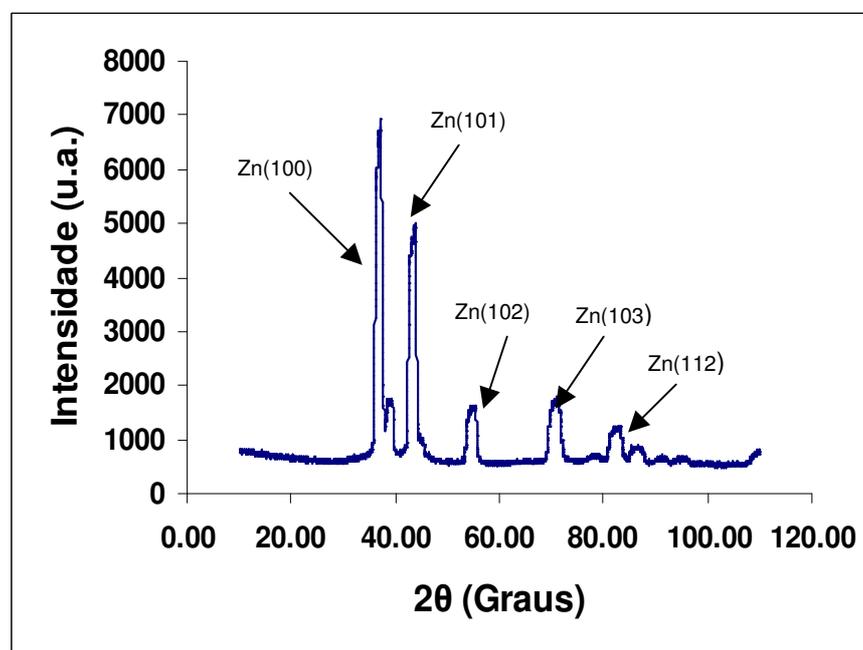


Figura 4.49 - Difratoograma do eletrodeposição de Zn/Co, obtido para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1 e a densidade de corrente catódica de 30 mA/cm<sup>2</sup>.

Todos os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos potenciostaticamente e galvanostaticamente para as relações  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/ 1 e 12/1 apresentam os picos fortes nos ângulos indicados na Tabela 4.7. A tabela apresenta também as distâncias interplanares calculadas segundo a lei de Bragg (com  $n = 1$  e  $\lambda = 1,5418$  Å):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.1)$$

Tabela 4.7 - Ângulos aproximados dos principais picos encontrados na maioria dos espectros obtidos.

<b>2<math>\theta</math> (Graus)</b>	<b>d (Angstrom)</b>
38,1	2,36187
43,1	2,08037
47	1,93329
57	1,61560
73	1,29601
82,1	1,17448

A comparação com espectros das fases contendo Zn e Co presentes em depósitos Co/Zn apresentadas na literatura ou listadas no sistema de fichas JCPDS não permitem a indexação do pico em 38,1°. Este pico, contudo, foi também identificado por Célia Tomachuk Santos [75] para deposição com teor de Co no depósito inferior a 2%.<sup>1</sup> Neste espectro, a autora identifica este pico como gerado pela fase Zn, mas não indica seu índice de Müller, não menciona o ângulo correspondente nas tabelas, nem faz comentários sobre a discrepância.

Como este ângulo não é muito distante de 38,8°, que corresponde ao plano (100) para o Zn puro (ficha JCPDS 03-065-5973), podemos fazer a hipótese de que o Zn esteja com o reticulado deformado em relação ao do Zn puro, por efeito da dissolução de Co. A relação entre o espaçamento interplanar ( $d$ ) e os parâmetros de reticulado ( $a$  e  $c$ ) para uma estrutura hexagonal é dada por:

$$1 / d^2 = ((4/3) (h^2 + hk + k^2) / a^2) + (l^2 / c^2) \quad (4.2)$$

<sup>1</sup> No depósito desta autora com teor de cobalto >3%, o espectro atende perfeitamente à ficha JCPDS do Zn, além de mostrar um pico  $CoZn_{13}$  em 42,5°.

Atribuindo-se o pico em  $38,1^\circ$  ao plano (100), obtém-se o valor de  $a$ :

$$1 / 2,362^2 = 4 a^2 / 3 \quad \text{ou} \quad a = 2,727 \text{ \AA}.$$

Este valor é 2,3% superior ao parâmetro  $a$  do Zn puro ( $a = 2,665 \text{ \AA}$ , ficha JCPDS 03-065-5973).

Atribuindo-se o pico em  $43,1^\circ$  ao plano (101), obtém-se o valor de  $c$ :

$$1 / d^2 = 4 a^2 / 3 + 1 / c^2$$

$$1 / 2,0801^2 = 4 * 2,727^2 / 3 + 1 / c^2 \quad \text{ou} \quad c = 4,502 \text{ \AA}.$$

Este valor é 9,0% inferior ao parâmetro  $c$  do Zn puro ( $c = 4,947 \text{ \AA}$ , ficha JCPDS 03-065-5973).

Este ajuste ignorou os demais picos da fase Zn.<sup>2</sup> Como veremos a seguir, contudo, os ângulos observados para estes picos se ajustam bem a estes valores de parâmetros de rede.

Os ângulos calculados para estes novos parâmetros de rede são apresentados na Tabela 4.8, usando-se as equações 4.1 e 4.2.

---

<sup>2</sup> Se quiséssemos considerar todos os picos, o sistema de equações ficaria indeterminado e precisaríamos recorrer a métodos de otimização ou, melhor ainda, a um ajuste pelo método de Rietveld.

Tabela 4.8 - Cálculo dos ângulos correspondentes a estrutura hexagonal do Zn para  $a = 2,727 \text{ \AA}$  e  $c = 4,502 \text{ \AA}$ , utilizando-se radiação Cu K- $\alpha$ . Para comparação, apresentam-se também os ângulos correspondentes ao Zn puro (ficha JCPDS 03-065-5973), bem como a intensidade relativa dos picos segundo aquela ficha.

	h	k	l	$1/d^2 (\text{\AA}^{-2})$	d ( $\text{\AA}$ )	$2\theta$	$2\theta$ da fase Zn pura (ficha JCPDS)	Intensidade na ficha JCPDS (%)
1	0	0	2	0.197	2.251	40.053	36.319	39.6
2	1	0	0	0.179	2.362	38.100	39.026	23.3
3	1	0	1	0.229	2.092	43.256	43.256	100
4	1	0	2	0.377	1.630	56.469	54.367	14.4
5	1	0	3	0.623	1.267	74.978	70.138	15.2
6	1	1	0	0.538	1.364	68.850	70.695	10
7	0	0	4	0.789	1.126	86.458	77.119	2.3
8	1	1	2	0.735	1.166	82.747	82.165	10.7
9	2	0	0	0.717	1.181	81.504	83.831	1.2
10	2	0	1	0.766	1.142	84.888	86.624	6.5
11	1	0	4	0.969	1.016	98.701	90.012	1.9

Observa-se que alguns picos importantes passam a se situar em ângulos distantes daqueles do Zn puro. É o caso dos picos (102) e (103). Em nossos espectros, estes picos foram observados nos ângulos corrigidos. O mesmo ocorreu com o pico (112), que sofreu um deslocamento menor.

Outro fato que se observa em todos os espectros é a grande intensidade do pico em  $38,1^\circ$  (que indexamos como (100)), sempre superior à do pico em  $43,1^\circ$  (101). Na ficha JCPDS 03-065-5973, a intensidade do pico (100) é 23% da intensidade do pico (101). Esta discrepância pode ser explicada por uma orientação preferencial (100) da fase Zn no depósito.

A outra fase que foi possível identificar foi Co (ficha JCPDS 01-089-4308), com seu pico mais intenso (101) em  $47,4^\circ$ . Não foi possível identificar picos das demais fases consideradas:  $\text{CoZn}_{13}$  (monoclínica, 00-029-0523),  $\text{CoZn}_{13}$  (monoclínica, 03-065-1237) e  $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$  (cúbica, 00-004-0887, 00-004-0882 e 00-022-0521).

Nos difratogramas para as deposições galvanostáticas com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 12/1 das Figuras 4.46 e 4.47 observa-se o aparecimento de um pequeno em aproximadamente  $39^\circ$ , o qual corresponderia ao plano de zinco 100 não deformado e com parâmetros de rede diferentes.

Cabe destacar que nos difratogramas obtidos por ambos os métodos (potenciostático e galvanostático) os picos formados não foram bem definidos por causa da falta de cristalinidade, já que as inclusões do cobalto nas redes cristalinas do zinco provocaram distorção na estrutura dos depósitos.

## **4.7 Ensaios eletroquímicos para medida da resistência à corrosão**

### **4.7.1 Resistência à corrosão de depósitos obtidos potenciostaticamente**

Fizeram-se ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância de eletroquímica, resistência de polarização linear e curvas de polarização potenciodinâmicas dos depósitos obtidos potenciostaticamente para relação de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1, já que foi para essa relação que os depósitos obtidos apresentaram melhor aspecto em comparação com os da relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 12/1.

#### **4.7.1.1 Medidas de Potencial de Circuito Aberto**

Na Figura 4.50 são mostradas as curvas de potencial de circuito aberto ( $E_{oc}$ ) em função do tempo obtidas para a amostra de zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 depositados sobre aço carbono e a potenciais de -1300 mV vs Ag/AgCl, -1375 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl e com um tempo de deposição de 3 mim. Estas medidas foram tomadas durante um tempo de 1 hora de imersão na solução de NaCl 0,1 M e pode-se verificar que os revestimentos de Zn/Co obtidos potenciais de -1375 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl apresentaram potenciais de circuito aberto mais positivos. Esses valores estão relacionados ao maior teor de cobalto nos depósitos, que torna-os mais nobres.

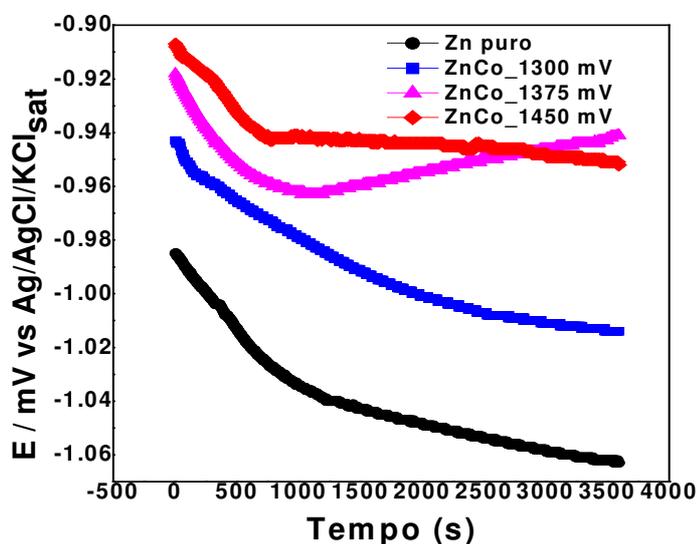


Figura 4.50 - Curvas de potencial com o tempo para o zinco puro e para os eletrodépósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1, obtidos a potenciais de -1300 mV vs Ag/AgCl, -1375 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl, em solução de NaCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.7.1.2 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIS.

Para conhecer a evolução do comportamento eletroquímico com o tempo foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o zinco puro e eletrodépósitos de Zn/Co obtidos a diferentes potenciais (-1300 mV, -1375 mV e -1450 mV) para tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L de 15 min, 30 min, 45 min e 60 min, as quais são mostradas nas Figuras 4.51 a 4.54.

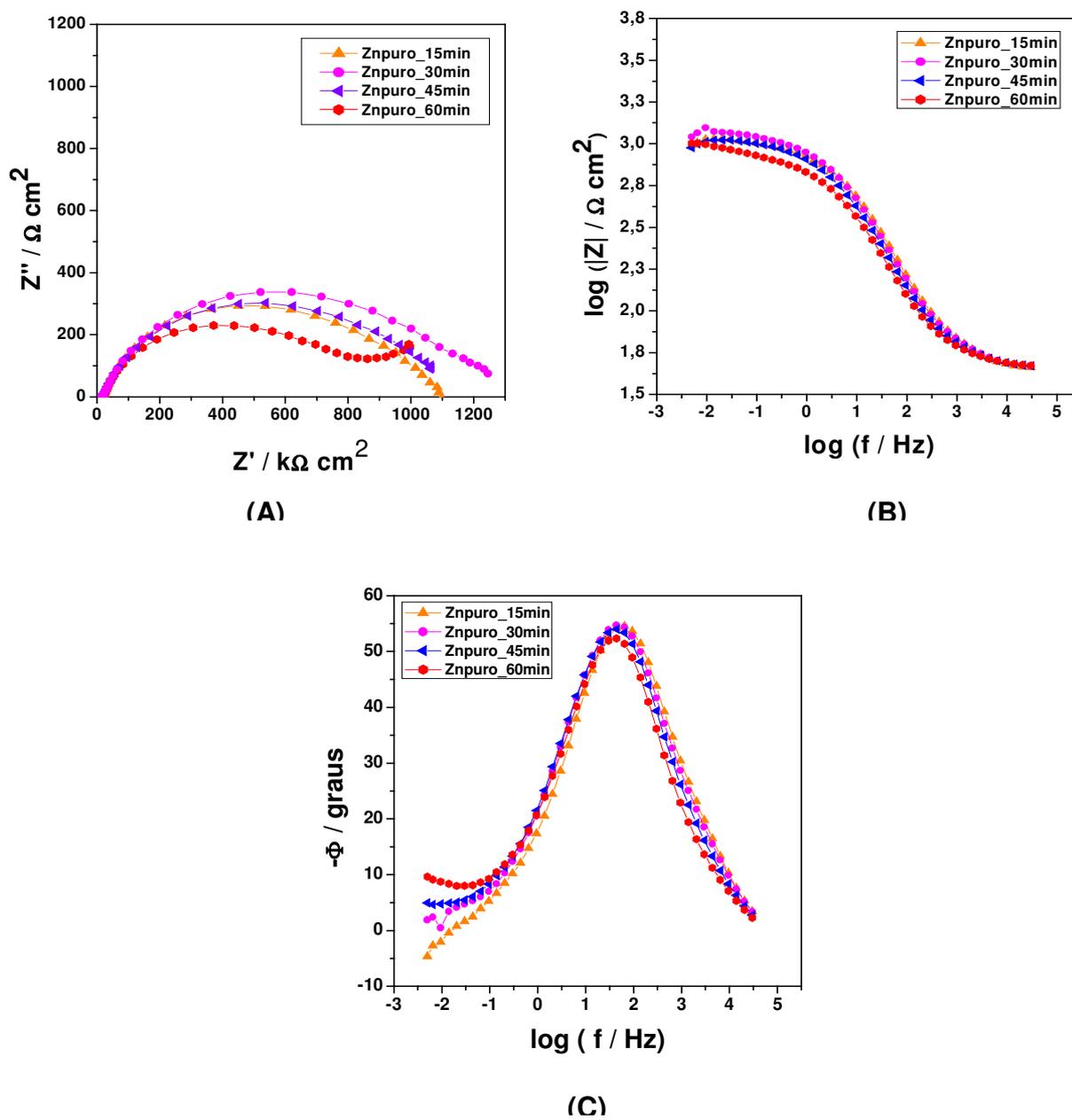


Figura 4.51 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para a amostra de zinco puro, para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.

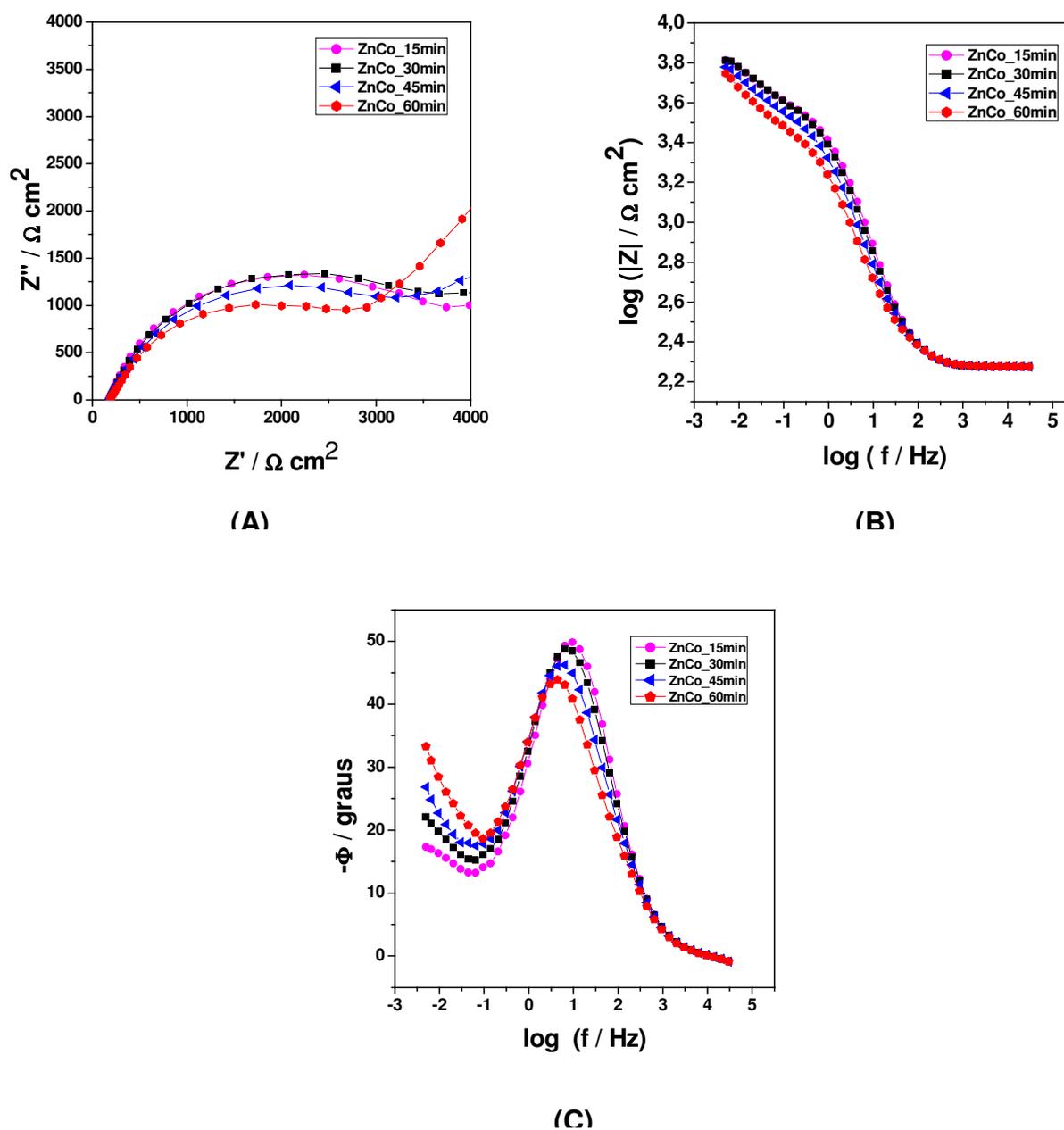


Figura 4.52 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para o eletrodeposição de Zn/Co obtido a  $-1300 \text{ mV}$  e com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] : 9/1$ , para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol/L}$ .

Para o caso do zinco puro e o eletrodepósito de Zn/Co obtido a -1300 mV observa-se que no diagrama de Nyquist (Figuras 4.51 A e 4.52 A), o diâmetro do arco capacitivo vai diminuindo com o tempo, como consequência da mudança nas características do filme pré-existente de óxido de zinco que se torna poroso para maiores tempos de imersão, permitindo a passagem de espécies (oxigênio, água e íons cloreto) que podem chegar à interface zinco/eletrólito promovendo sua corrosão. Este fato pode ser corroborado pelo aparecimento do componente de impedância de Warburg, em baixas frequências indicando que o processo de corrosão é controlado por transferência de massa que ocorre por difusão das espécies através dos poros do filme existente. A constante de tempo que aparece em médias frequências (entre 10 Hz e 100 Hz) pode ser atribuída ao zinco recoberto com a camada de ZnO prévia e naturalmente formada ao ar. Para maiores tempos de imersão, a constante de tempo continua presente na mesma faixa de frequências, apenas com valores menores de ângulo de fase (Figura 4.51 C) indicando que nenhuma outra camada é formada, e sim, que a camada previamente presente sobre o zinco vai sendo modificada, tornando-se mais porosa e, portanto, funcionando menos como barreira protetora para o metal base. O comportamento apresentado pela liga Zn/Co (vide Figura 4.52) obtida a -1300 mV é bastante semelhante ao comportamento de zinco puro descrito acima. Isso, em parte, é explicado pelo baixo teor de Co nessa liga (1,54 % Co).

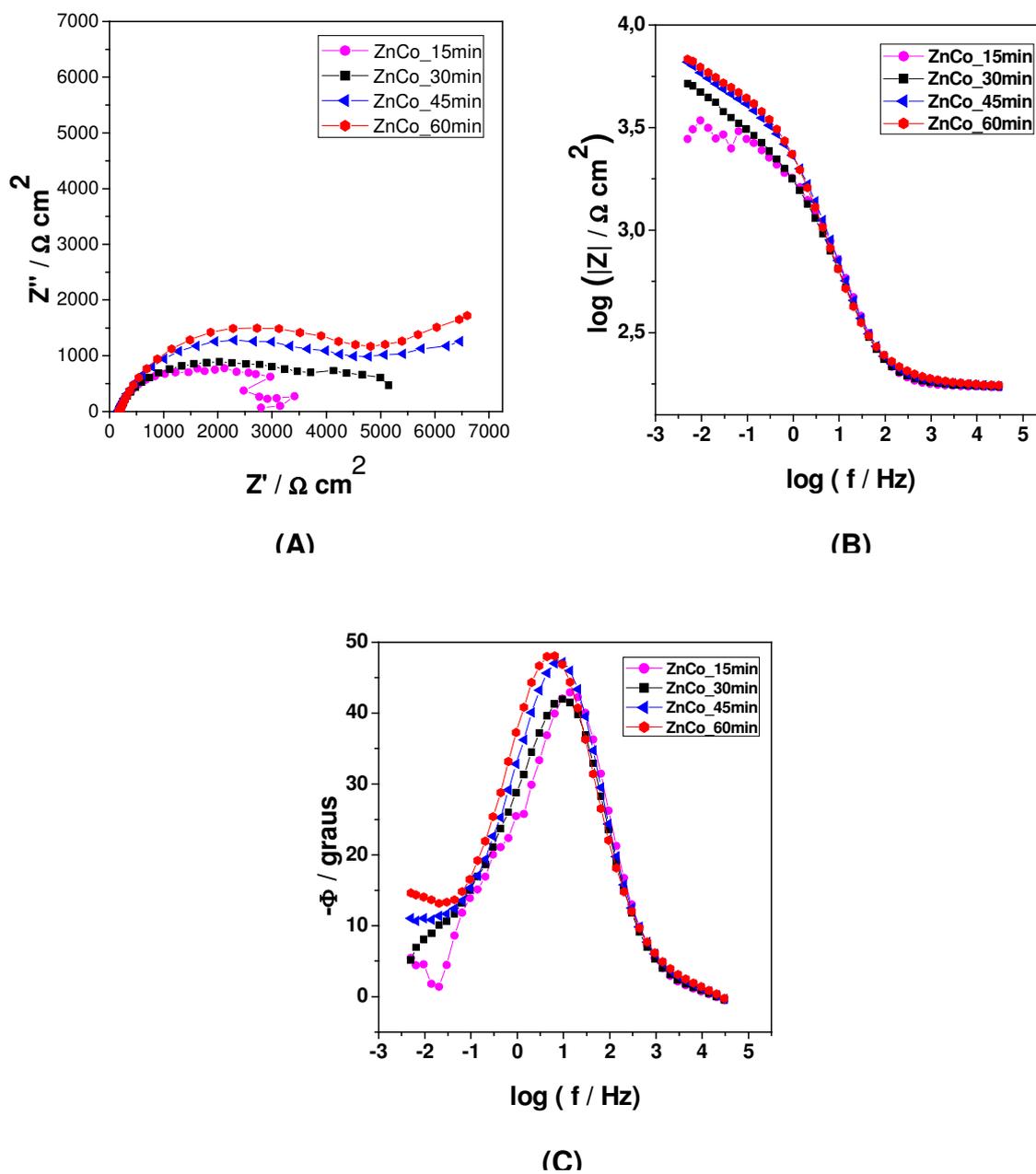


Figura 4.53 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para o eletrodeposição de Zn/Co obtido a -1375 mV e com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$  : 9/1, para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.

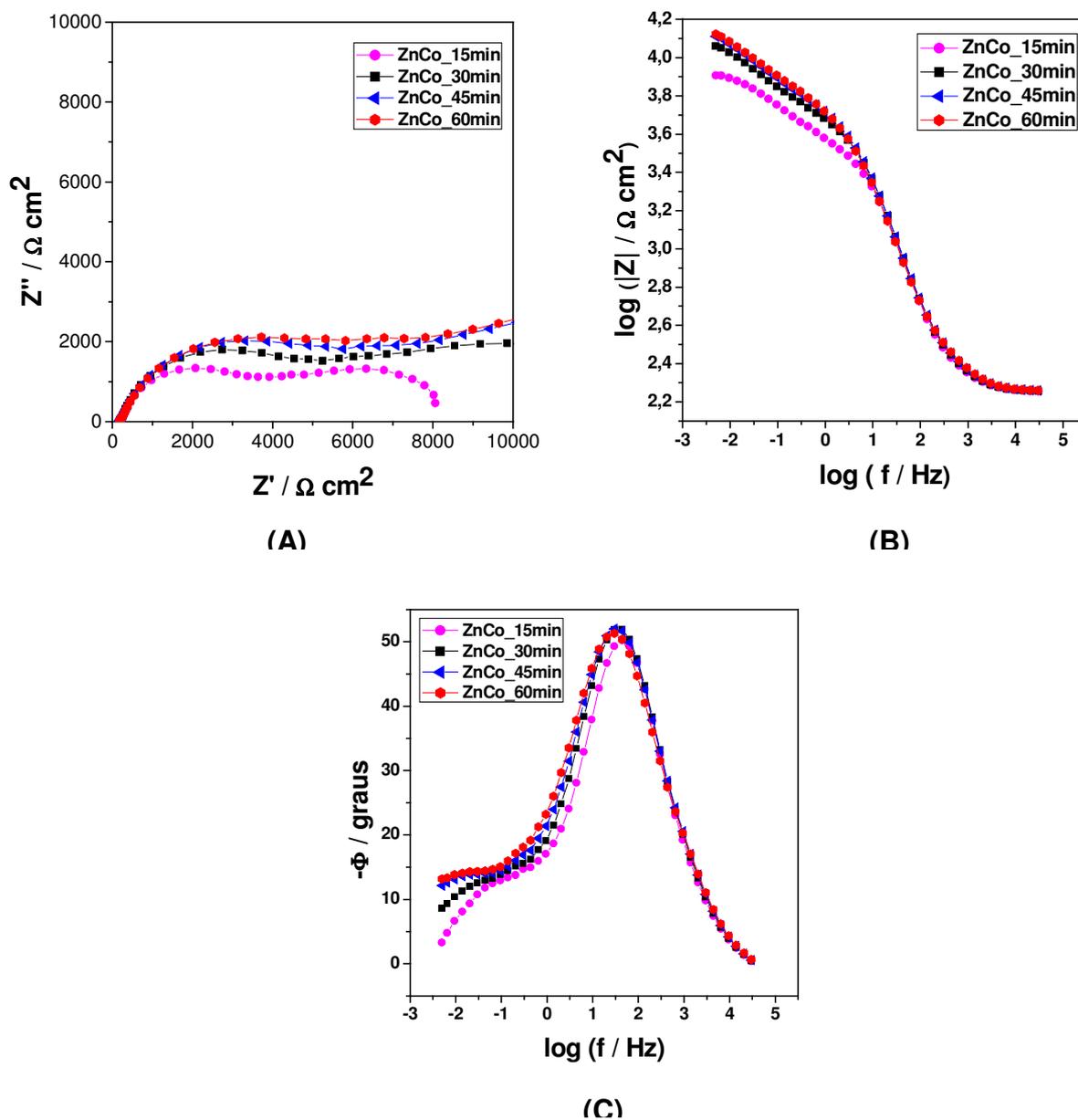


Figura 4.54 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para o eletrodeposição de Zn/Co obtido a  $-1450 \text{ mV}$  e com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] : 9/1$ , para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol/L}$ .

No caso dos eletrodepósitos de Zn/Co obtidos a -1375 mV e -1450 mV observa-se que no diagrama de Nyquist, o diâmetro do arco capacitivo aumenta com o tempo de imersão, o qual pode ser explicado pelo espessamento do óxido previamente existente sobre essas ligas (formado por exposição ao ar) e com melhores propriedades de barreira devido à presença de maior teor de Co nelas (1,67 % e 2,51 %, respectivamente), mas que não impede que a corrosão continue [75]. Os maiores valores de módulo de impedância (Figura 4.53 B e Figura 4.54 B) e de ângulo de fase (Figura 4.53 C e Figura 4.54 C) obtidos para tempos maiores de imersão confirma essa hipótese. Deve-se ressaltar que para a liga Zn/Co obtida a -1450mV obtiveram-se os maiores valores de módulo de impedância comparados àqueles para a liga obtida em -1375mV. O deslocamento das constantes de tempo em médias frequências (Figuras 4.53 C e 4.54 C) para frequências menores revela o caráter mais protetor do filme presente nessas ligas, para maiores tempos de imersão. No entanto, para tempos de imersão maiores que 30 minutos, em baixas frequências, aparece uma segunda constante de tempo que não tem característica de ser uma impedância difusiva de Warburg, mas sim o aparecimento de uma superfície com característica diferente, possivelmente atribuída à dissolução preferencial de fases ricas em zinco, levando a um enriquecimento da superfície em cobalto, o que também foi relatado por Lee e Hiam [76] que mostraram que para ligas de Zn/Fe a dissolução preferencial de fases ricas em zinco originava um incremento na resistência de polarização linear dessas ligas.

Para fins de comparação da resistência à corrosão das ligas eletrodepositadas, na Figura 4.55 apresentam-se os resultados para a amostra de zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co obtidos a diferentes potenciais de deposição (-1300 mV vs Ag/AgCl, -1375 mV vs Ag/AgCl, -1450 mV vs Ag/AgCl) para relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] : 9/1$  e para um tempo de imersão de 60 min em solução de NaCl 0,1 mol/ L. Por meio do diagrama de Nyquist (Figura 4.55 A) pode-se observar que o diâmetro do arco capacitivo é maior para o eletrodepósito obtido a potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl, o que significa, em termos de valor de valor de impedância total, que esta aumenta com o aumento do sobrepotencial aplicado, ou seja,  $Z'_{1450 \text{ mV vs Ag/AgCl}} > Z'_{1375 \text{ mV vs Ag/AgCl}} > Z'_{1300 \text{ mV vs Ag/AgCl}}$ . Outro detalhe importante a destacar no diagrama de Nysquit é que para o zinco puro e

eletrodepósitos de Zn/Co observa-se o aparecimento de um componente de difusão de Warburg na faixa das baixas frequências, o qual é relacionado à difusão de oxigênio, água e cloretos através do filme de óxido. Esta característica é típica de superfícies contendo produtos de corrosão que agem como barreira contra a corrosão. No entanto, a presença de destes produtos de corrosão sobre superfície não evita a evolução dos processos de corrosão, apenas diminui sua intensidade, atribuindo melhor resistência à corrosão dessas ligas. A aparição do componente de difusão de Warburg (claramente para zinco puro e liga obtida a -1300 mV) indica que a reação de corrosão é controlada pela difusão de espécies através da camada porosa de óxido existente. Em poucas palavras, a reação de corrosão é controlada inicialmente por ativação, mas com o tempo passa a ser controlada por difusão [75]. Para as ligas obtidas a -1375 mV e -1450 mV, poder-se-ia fazer um tratamento matemático proposto por De Levie [77] para se determinar se está ocorrendo um processo difusivo em poros semi-infinitos do substrato de aço. Esse tratamento será feito em trabalho futuro, pois foge do escopo deste trabalho de Mestrado. Por outro lado, no diagrama de Bode  $\log |Z| \times \log f$  (Figura 4.55 B), se observa claramente que para baixas frequências o valor da impedância total dos eletrodepósitos de Zn/Co é maior que para o zinco puro, sendo que o maior valor de impedância foi registrado para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl. Para os valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.55 C), se observa que o eletrodepósito de Zn/Co obtido a potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl apresenta o maior valor de ângulo de fase (ao redor de  $50^\circ$ ) em comparação com os demais eletrodepósitos, indicando assim uma maior proteção conferida ao substrato de aço carbono. Deve-se chamar a atenção para o deslocamento da constante de tempo (picos do ângulo de fase) a médias frequências, (Figura 4.55 C) para valores maiores de frequência, indicando uma alteração da superfície, muito provavelmente devido á dissolução preferencial de fases ricas em zinco e o enriquecimento da superfície em cobalto, como já discutido anteriormente.

Em resumo, a liga Zn/Co eletrodepositada que apresentou a maior resistência à corrosão foi aquela obtida a -1450mV.

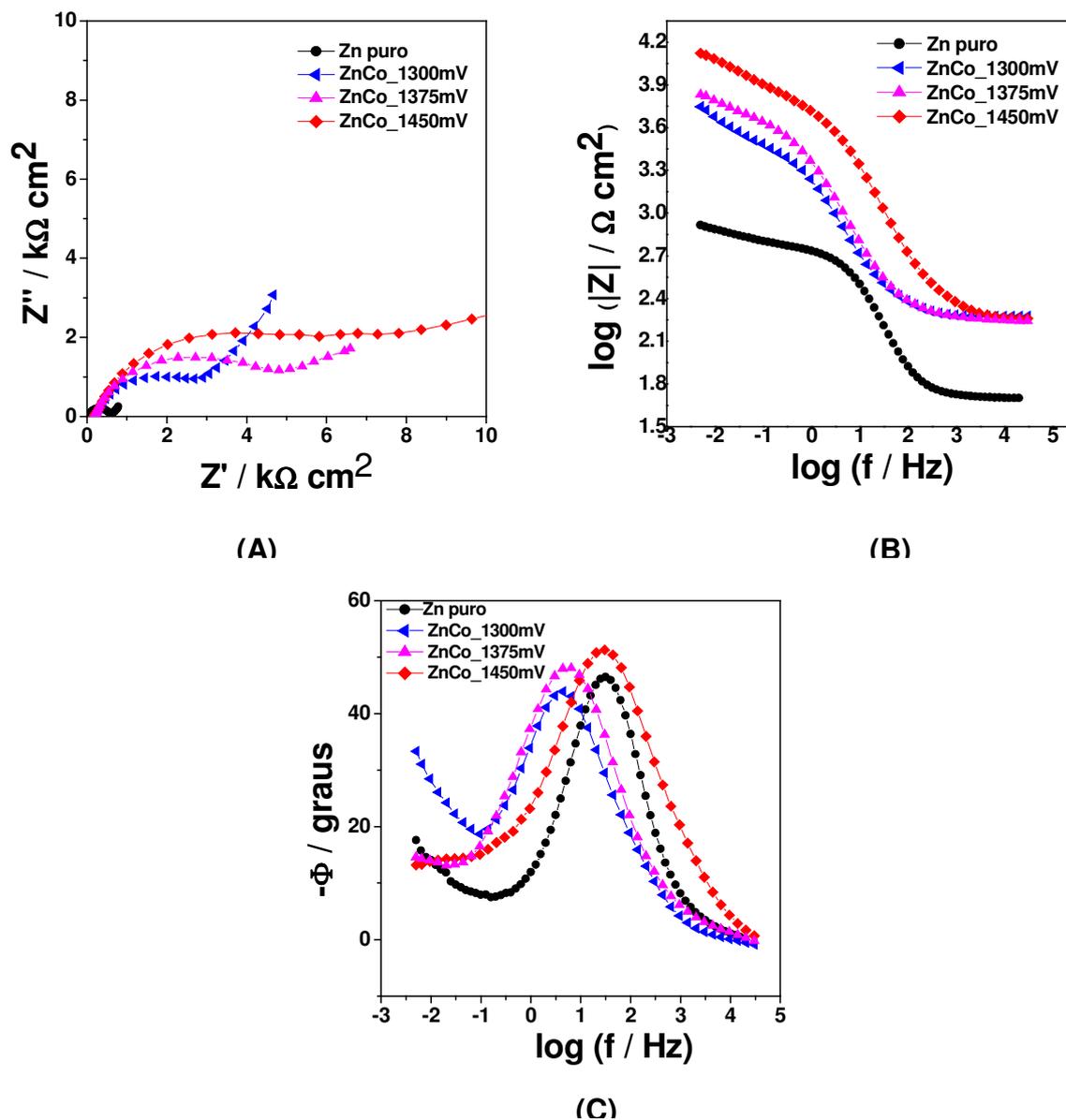


Figura 4.55 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para as amostras de zinco puro e eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1, obtidos a diferentes potenciais de deposição. Os resultados foram obtidos após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.

#### 4.7.1.3 Resistência de polarização linear

Na Tabela 4.9 se apresentam os valores da resistência de polarização obtidos para o zinco puro e os eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 depositados a potenciais de -1300 mV vs Ag/AgCl, -1375 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl. Todas as medidas de resistência de polarização linear ( $R_p$ ) foram obtidas após 80 minutos de imersão.

Tabela 4.9 - Valores da resistência de polarização para as amostras de zinco e eletrodepósitos de Zn/Co a diferentes potenciais de deposição.

Amostras	$R_p$ ( $k\Omega\text{ cm}^2$ )
Zn puro	3.8
Zn/Co (-1300 mV vs Ag/AgCl)	16.6
Zn/Co (-1375 mV vs Ag/AgCl)	12.9
Zn/Co (-1450 mV vs Ag/AgCl)	38.6

Estes valores  $R_p$  mostram que o eletrodepósito de Zn/Co obtido a um potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl apresenta um valor de  $R_p$  bem maior em comparação com o zinco puro, o qual concorda com os resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica. Essa maior resistência à corrosão pode ser também associada ao fato dos depósitos obtidos nessas condições terem se revelado mais compactos (vide Figura 4.22 C e 4.48).

#### 4.7.1.4 Levantamento das Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 150 min de imersão em solução de NaCl  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  obtidas para a amostra de zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 depositados sobre aço-carbono e a potenciais de -1300 mV vs Ag/AgCl, -1375 mV vs Ag/AgCl e -1450 mV vs Ag/AgCl são apresentadas na Figura 4.56. Mediante os resultados observados na Figura 4.56 pode-se verificar que os valores de potenciais de corrosão do zinco puro e o eletrodepósito de Zn/Co obtido a potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl são muito próximos, e que a menor densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) foi registrada para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl.

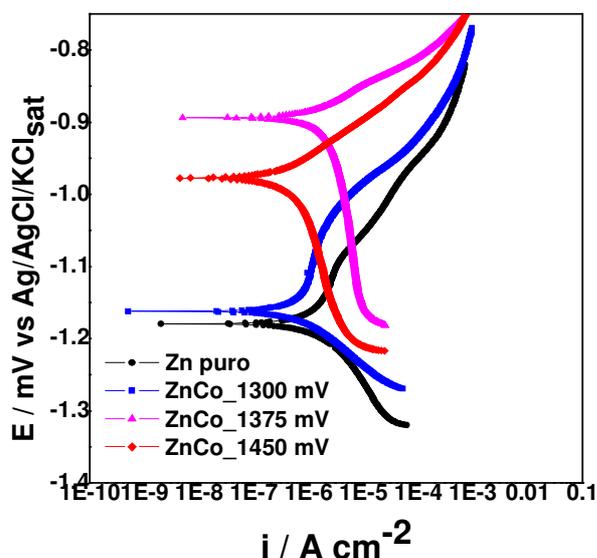


Figura 4.56 - Curvas de Polarização para as amostras de zinco puro e eletrodépósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1, obtidos a diferentes potenciais de deposição. Os resultados foram obtidos após 150 min de imersão em solução 0,1 mol/L de NaCl, com velocidade de varredura  $v = 0.5$  mV/s.

Os ensaios eletroquímicos de impedância eletroquímica, resistência de polarização linear e curvas de polarização, forneceram-nos dados que nos permitiu concluir que a melhor condição para a obtenção de eletrodépósitos Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 foi a um potencial aplicado de -1450 mV vs Ag/AgCl com um tempo de 3 minutos.

#### 4.7.2 Resistência à corrosão de depósitos obtidos galvanostaticamente

Fizeram-se ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância de eletroquímica, resistência de polarização linear e curvas de polarização potenciodinâmicas dos depósitos obtidos galvanostaticamente para relação de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1, já que foi para essa relação que os depósitos obtidos apresentaram melhor aspecto em comparação com os da relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 12/1. O uso de um tempo fixo de deposição de 3 minutos fez com que se obtivessem depósitos com diferentes espessuras e isso contribuiu para os melhores resultados de resistência à corrosão para densidades de corrente maiores.

#### 4.7.2.1 Medidas de Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 4.57, são mostradas as curvas de potencial de circuito aberto ( $E_{OC}$ ) em função do tempo obtidas para a amostra de zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 depositados sobre aço-carbono e com densidades de corrente catódica de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup> e com um tempo de deposição de 3 mim. Estas medidas foram tomadas durante um tempo de 1 h de imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L e pode-se verificar que os revestimentos de Zn/Co obtidos para tais densidades de corrente apresentaram potenciais de circuito aberto mais positivos que o zinco puro, pois a presença de cobalto na liga torna-a mais nobre

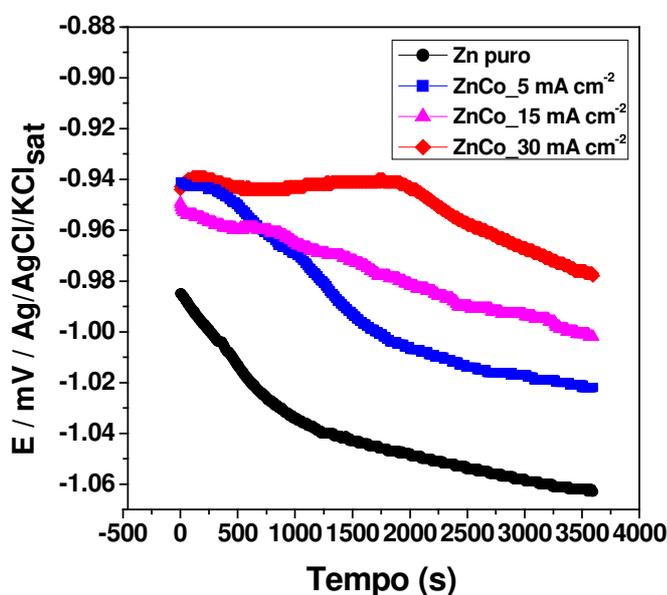


Figura 4.57 - Curvas de potencial com o tempo para o zinco puro e os eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1, obtidos a densidades de corrente catódica de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup>, em solução de NaCl 0,1 mol/ L.

#### 4.7.2.2 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIS.

A Figura 4.58 apresenta-se os resultados para a amostra de zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1, obtidos a diferentes densidades de corrente catódica ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $15 \text{ mA/cm}^2$  e  $30 \text{ mA/cm}^2$ ) e durante um tempo de 3 min. Por meio do diagrama de Nyquist (Figura 4.58 A) pode-se observar que o diâmetro do arco capacitivo é ligeiramente maior para o eletrodepósito obtido a densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$ , o que significa que o valor da impedância total aumenta com o valor da densidade de corrente aplicada, ou seja,  $Z'_{30 \text{ mA/cm}^2} > Z'_{15 \text{ mA/cm}^2} > Z'_{5 \text{ mA/cm}^2}$ . Enquanto que, no diagrama de Bode  $\log |Z| \times \log f$  (Figura 4.58 B), se observa que para baixas frequências o valor da impedância total do eletrodepósitos de Zn/Co são também ligeiramente maiores que à do zinco puro, no qual o maior valor de impedância foi registrado para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a densidade de corrente de  $30 \text{ mA/cm}^2$ . No diagrama de Nyquist para o zinco puro observa-se o aparecimento do componente de impedância de Warburg, em baixas frequências indicando que o processo de corrosão é controlado por transferência de massa que ocorre por difusão das espécies através dos poros do filme existente, enquanto que para os eletrodepósitos de Zn/Co não se observa este componente de Warburg, sendo para este caso a reação de corrosão controlada por ativação. Cabe destacar que para estes eletrodepósitos de Zn/Co obtidos a diferentes densidades de corrente, as informações tiradas de seus diagramas de impedância não mostraram um aumento significativo no valor de resistência à corrosão em relação ao zinco puro, já que as camadas de Zn/Co obtidas neste caso foram bastante finas devido à menor carga empregada no processo de eletrodeposição. Para os valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.58 C), se observa que o maior ângulo de fase corresponde ao eletrodepósito de Zn/Co obtido a densidade de corrente de  $30 \text{ mA/cm}^2$  (ao redor de  $50^\circ$ ), indicando assim um ligeiro aumento na proteção conferida ao aço carbono. Verifica-se também que o ângulo de fase apresenta valores elevados numa larga faixa de frequências para os eletrodepósitos da liga e que apresentam uma constante de tempo a baixas frequências ( $0,1 \text{ Hz}$ ), o que não ocorre para zinco puro, indicando uma resistência maior para os processos de transferência de carga na interface eletrodepósito da liga Zn/Co/eletrólito. Na comparação da resistência à corrosão dos eletrodepósitos

da liga Zn/Co obtidos potencioestática e galvanostaticamente, fica claro que aqueles obtidos potencioestaticamente se mostraram mais resistentes, isso devido à maior espessura obtida em função da maior carga empregada na eletrodeposição. Todas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L.

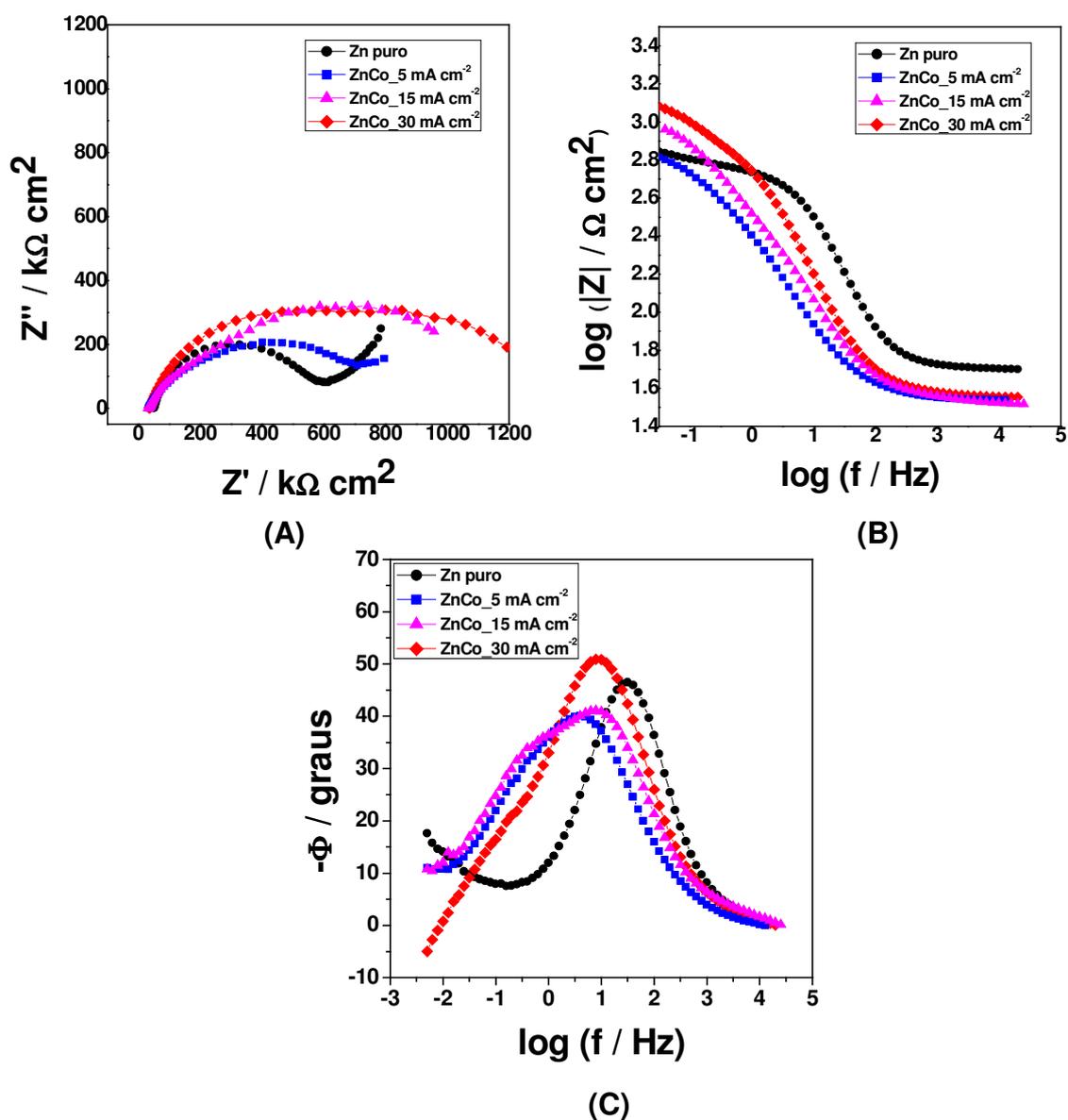


Figura 4.58 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para as amostras de zinco puro e eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ : 9/1, obtidos a densidades de corrente catódica de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup>. Os resultados foram obtidos após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/ L.

#### 4.7.2.3 Resistência de polarização linear

Na Tabela 4.10 se apresentam os valores da resistência de polarização para o zinco puro e eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 obtidos a densidades de corrente catódica de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup>. Todas as medidas de resistência de polarização linear ( $R_p$ ) foram obtidas após 80 minutos de imersão.

Tabela 4.10 - Valores da resistência de polarização para as amostras de zinco e eletrodepósitos de Zn/Co a diferentes densidades de corrente catódica.

Amostras	$R_p$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
Zn puro	3,8
Zn/Co_5 mA cm <sup>-2</sup>	3,4
Zn/Co_15 mA cm <sup>-2</sup>	3,3
Zn/Co_30 mA cm <sup>-2</sup>	4,9

Os eletrodepósitos de Zn/Co obtidos a densidades de corrente catódica de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup> não fizeram maior diferença como ligas com maior resistência a corrosão que o zinco puro, já que os valores de  $R_p$  para estas três ligas não tiveram um aumento significativo em comparação ao zinco puro. Os valores de  $R_p$  para os depósitos obtidos galvanostaticamente foram menores que os valores obtidos para os depósitos obtidos potenciostaticamente, revelando que os últimos são mais resistentes à corrosão.

#### 4.7.2.4 Levantamento das Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 150 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> obtidas para a amostra de zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 depositados sobre aço carbono e a densidades de corrente catódica de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup> são apresentadas na Figura 4.59. Nos resultados pode-se observar que os valores de potenciais de corrosão do zinco puro e o eletrodepósito de Zn/Co obtido a uma densidade de corrente catódica de 5 mA/cm<sup>2</sup> são quase iguais e bem próximos ao

potencial de corrosão do eletrodepósito obtido a 15 mA/cm<sup>2</sup>. Por outro lado, pode-se verificar que a maior densidade de corrente de corrosão foi registrada para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a 30 mA/cm<sup>2</sup>.

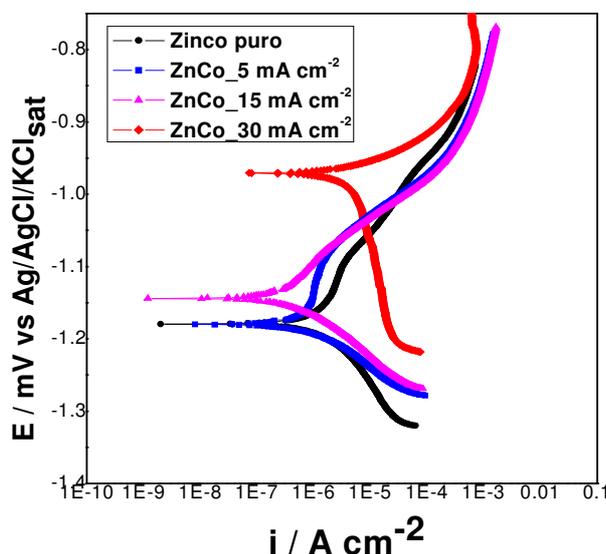


Figura 4.59 - Curvas de Polarização para as amostras de zinco puro e eletrodépósitos de Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1, obtidos a densidades de corrente de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup>. Os resultados foram obtidos após 150 min de imersão em solução 0,1 mol/L de NaCl, com velocidade de varredura  $v = 0.5$  mV/s.

Para o caso das deposições galvanostáticas, os ensaios eletroquímicos de impedância eletroquímica, resistência de polarização linear e curvas de polarização permitiu-nos concluir que para as densidades de corrente de deposição consideradas em nosso estudo, não se obtiveram eletrodépósitos de Zn/Co com uma resistência a corrosão apreciavelmente maior à do zinco puro, como foi obtida para o caso das deposições potenciostáticas, no que se conseguiu, por exemplo, um valor de  $R_p$  de 38,6 k $\Omega$  cm<sup>2</sup>.

#### 4.8 Influência do tipo de substrato e do arranjo dos eletrodos na célula sobre a composição da liga Zn/Co

Fizeram-se estudos de eletrodeposição potencioestática um potencial de -1300 mV da liga Zn/Co sobre substratos de carbono vítreo e aço-carbono ABNT1020 para diferentes arranjos destes eletrodos na célula, com o objetivo de verificar se existia uma mudança na relação Zn/Co na liga depositada.

*Primeiro arranjo:* o primeiro arranjo de eletrodos é mostrado na Figura 4.60, cujos eletrodos foram os seguintes;

- eletrodo de trabalho: chapa de aço-carbono ABNT 1020 com dimensões de 3 cm x 3 cm x 0,8 cm;
- eletrodo de referência: Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>;
- contra-eletrodo: chapa de Pt;

*Segundo arranjo:* o segundo arranjo de eletrodos é mostrado na Figura 4.61, na qual foram estudados dois casos e cujos eletrodos foram os seguintes;

##### caso 1

- eletrodo de trabalho: eletrodo de carbono vítreo embutido;
- eletrodo de referência: Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>;
- contra-eletrodo: chapa de Pt;

##### caso 2

- eletrodo de trabalho: eletrodo de aço - carbono ABNT 1020 embutido;
- eletrodo de referência: Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>;
- contra-eletrodo: chapa de Pt;

Nas Tabelas 4.11, 4.12 e 4.13, apresentam-se as áreas dos picos de zinco e cobalto obtidas por XRF para cada relação de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  no banho.

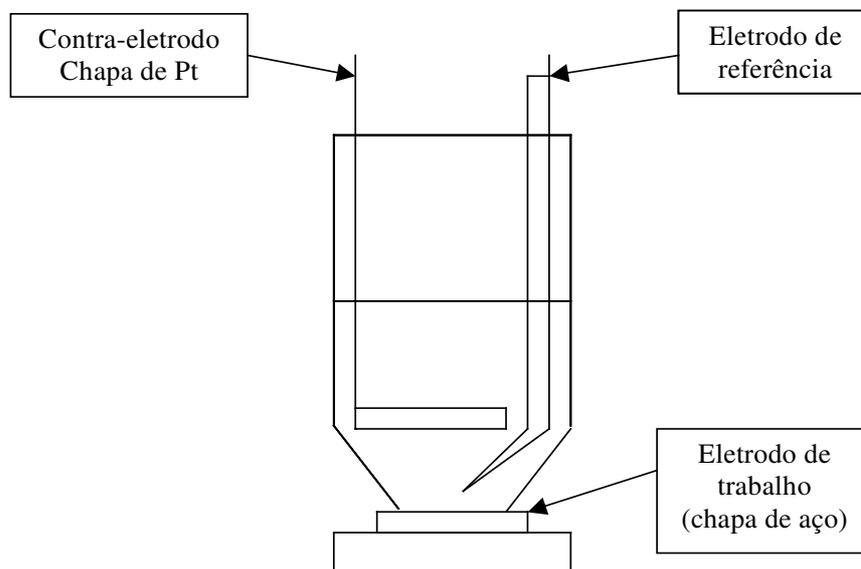


Figura 4.60 - Primeiro arranjo de célula utilizado para as deposições usando como eletrodo de trabalho uma chapa de aço-carbono.

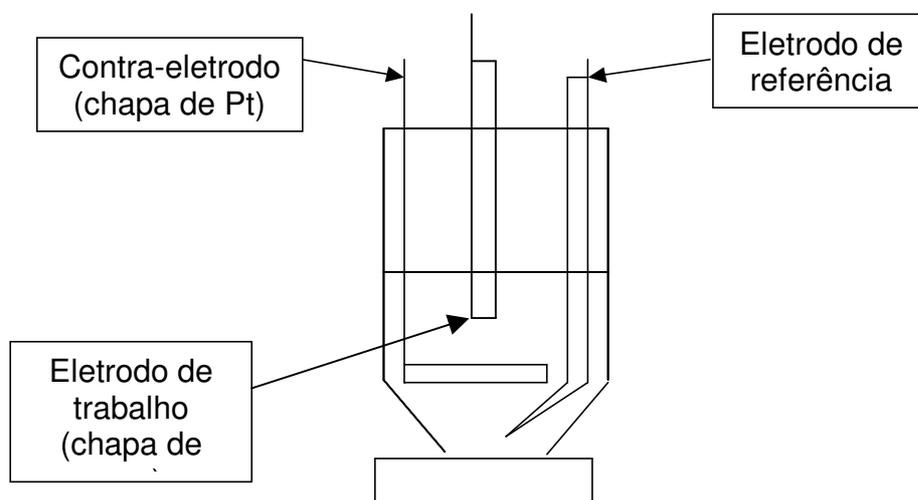


Figura 4.61 - Segundo arranjo de célula utilizado para as deposições usando como eletrodos de trabalho; carbono vítreo e aço-carbono.

Tabela 4.11 - Valores das áreas sob picos obtidos por XRF da liga Zn/Co depositada potenciostaticamente sobre uma chapa de aço-carbono usando o primeiro arranjo da célula.

Zn K $\alpha$ (área de pico)	Co K $\beta$ (área de pico)	Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]	Relação de áreas de picos Zn K $\alpha$ /Co K $\beta$
518927	28362	1	18,30
709556	17225	3	41,19
1160830	12527	6	92,67
1500144	9281	9	161,64
1722494	8513	12	202,34

Tabela 4.12 - Valores das áreas sob picos obtidos por XRF da liga Zn/Co depositada potenciostaticamente sobre um eletrodo de carbono vítreo embutido usando o segundo arranjo da célula.

Zn K $\alpha$ (área de pico)	Co K $\beta$ (área de pico)	Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]	Relação de áreas de picos Zn K $\alpha$ /Co K $\beta$
42284	1538	1	27,49
373235	10673	3	34,97
701927	12622	6	55,61
607361	9136	9	66,48
1477944	18277	12	80,86

Tabela 4.13 - Valores das áreas sob picos obtidos por XRF da liga Zn/Co depositada sobre um eletrodo de aço-carbono embutido usando o segundo arranjo da célula.

Zn K $\alpha$ (área de pico)	Co K $\beta$ (área de pico)	Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]	Relação de áreas de picos Zn K $\alpha$ /Co K $\beta$
133748	5226	1	25,59
433948	13066	3	33,21
944575	17612	6	53,63
962122	10476	9	91,84
1491612	17395	12	85,75

Nas Figuras 4.62 e 4.63 faz-se uma comparação para os diferentes arranjos utilizados na célula, onde fica claro que o arranjo dos eletrodos, bem como a distribuição de corrente e a área exposta do eletrodo são fatores importantes na composição da liga. Por exemplo na Figura 4.62 pode-se observar que para relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  no banho maiores que 3, a relação de Co/Zn da liga depositada sobre a chapa de aço diminui com maior rapidez que para a relação de Co/Zn depositada sobre aço carbono embutido. Isto pode ter sido causado pela diferença de área entre ambos os eletrodos de trabalho ( $0,07\text{ cm}^2$  e  $3,3\text{ cm}^2$ ), já que com uma área de exposição maior, como foi o caso do chapa de aço, a densidade de corrente foi menor, favorecendo a deposição do zinco e portanto, diminuindo a relação entre Co/Zn na liga depositada. Para a Figura 4.59, observa-se uma correlação linear para os valores obtidos com o mesmo arranjo, mas com diferente tipo de substrato.

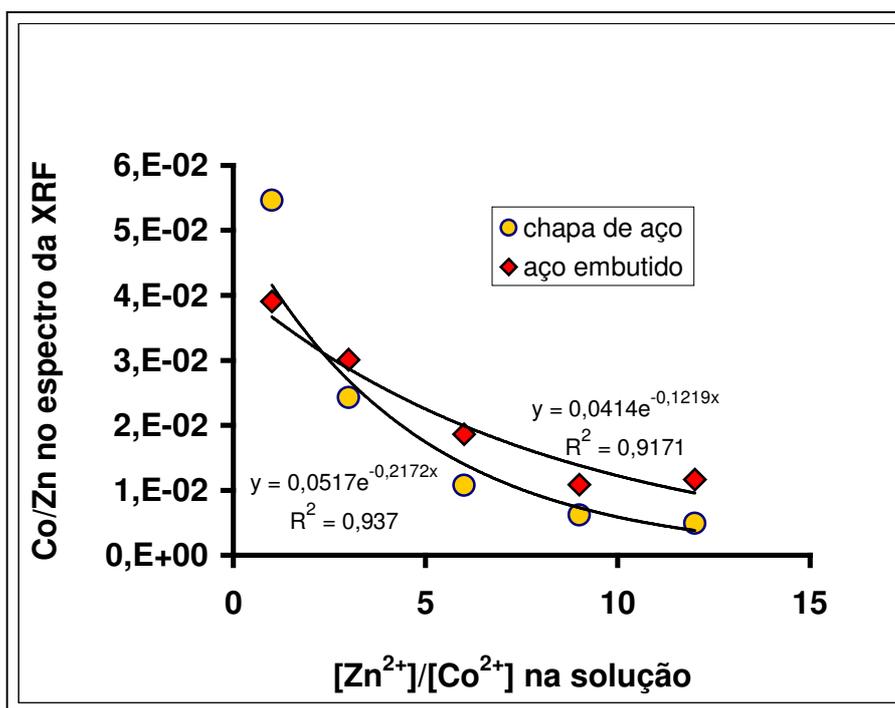


Figura 4.62 - Resultados obtidos para diferentes eletrodos de trabalho situados em diferentes posições na célula: chapa de aço carbono (parte do fundo da célula) e aço carbono embutido (parte de cima da célula).

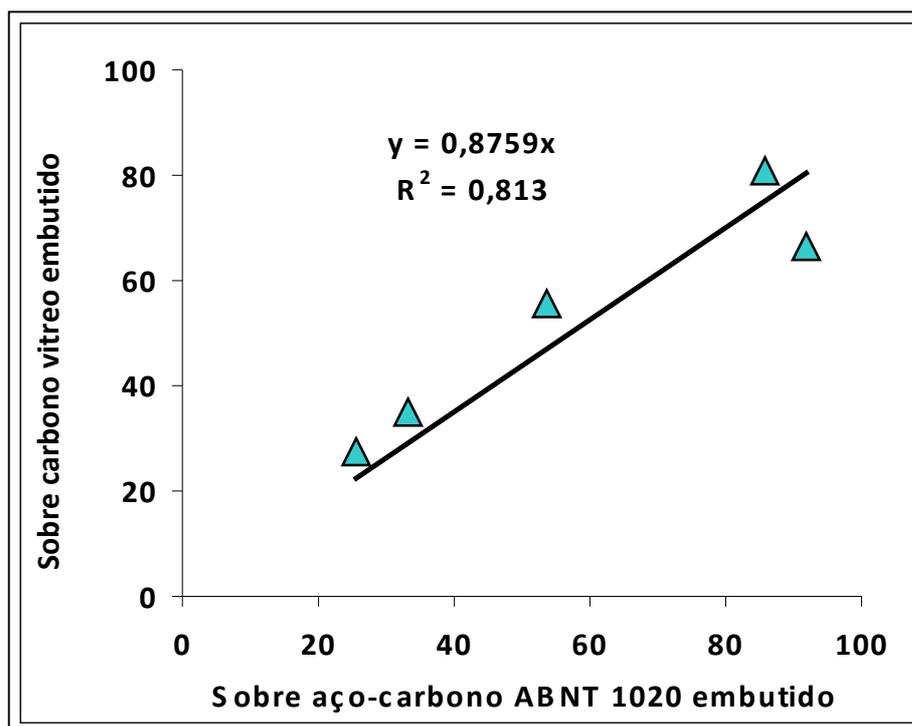


Figura 4.63 - Comparação entre os resultados obtidos para diferentes eletrodos de trabalho situados na mesma posição (parte de acima da célula): carbono vítreo embutido e aço-carbono embutido.

#### 4.9 Análises da composição dos depósitos da liga Zn/Co sobre aço-carbono: correlação dos resultados pelas técnicas EDS e XRF.

##### 4.9.1 Picos escolhidos

Tanto para o zinco como para o cobalto podem ser obtidos picos da linha K com grande intensidade. Em princípio, pode-se tomar a área  $K\alpha$  ou então a área total  $K\alpha + K\beta$  como base para uma estimativa quantitativa para ambos. Entretanto, os espectros apresentam também picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  muito intensos de ferro, originados no substrato, o que dificulta a medida da área do pico  $K\alpha$  do cobalto (6,93 keV), que se sobrepõe parcialmente ao pico  $K\beta$  do ferro (7,06 keV), gerando uma incerteza na determinação de suas áreas. Assim, adota-se como base para o cobalto a área de seu pico  $K\beta$  e para o zinco como base a área de seu pico  $K\alpha$ .

### 4.9.2 Reprodutibilidade

a) Em um mesmo ponto (reprodutibilidade do método de medida)

Tabela 4.14 - Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$  e Co-K $\beta$  em um mesmo ponto (centro) de uma amostra X.

	Área Zn-K $\alpha$	Área Co-K $\beta$	Relação de áreas Co/Zn
Valor 1	1719613	9437	0,00548
Valor 2	1700180	8901	0,00523
Valor 3	1610977	8157	0,00506
Valor 4	1662053	8614	0,00518
média	1673206	8777	0,00524
<b>Desvio-padrão</b>	<b>47881</b>	<b>536</b>	<b>0.00018</b>
<b>Desvio-padrão (%)</b>	<b>2,9</b>	<b>6,1</b>	<b>3,4</b>

Observa-se que o desvio-padrão relativo foi mais elevado para a área do Co-K $\beta$  (6,1 %), o que se deve à sua menor intensidade. Este desvio não se reflete totalmente na relação entre as áreas (desvio relativo de 3,4 %), porque em parte ele também se deve a perturbações nas condições do ensaio, que afetam as áreas dos dois picos de modo semelhante. Portanto, nas Tabelas seguintes, vai-se calcular as médias e desvios apenas das relações entre áreas, e não das próprias áreas.

b) Em diferentes pontos de um mesmo depósito (homogeneidade da amostra)

Tabela 4.15 - Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$  e Co-K $\beta$  em diferentes pontos da amostra Y.

Posição	Área Zn-K $\alpha$	Área Co-K $\beta$	Relação de áreas Co/Zn
Centro	1475485	7451	0,00505
Norte	1685043	7626	0,00452
Sul	1451125	6914	0,00476
Leste	1677404	8266	0,00492
Oeste	1494431	5941	0,00397
			<b>Média = 0,00464</b>
			<b>Desvio padrão = 0,00042</b>

O desvio-padrão observado corresponde a 9,1 % da média obtida.

c) Entre diferentes amostras obtidas em condições semelhantes

Tabela 4.16 - Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$  e Co-K $\beta$  em diferentes amostras obtidas com o mesmo arranjo experimental, com relação de Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 9/1, potencial de -1375 mV vs Ag/AgCl e um disco de zinco como anodo. Medidas feitas no centro das amostras.

<b>Amostras</b>	<b>Área Zn-K<math>\alpha</math></b>	<b>Área Co-K<math>\beta</math></b>	<b>Relação de áreas Co/Zn</b>
aa	1396151	4431	0,00317
ab	1400417	4795	0,00342
ac	1367286	4829	0,00353
			<b>Média = 0,00338</b>
			<b>Desvio padrão = 0,00018</b>

O desvio-padrão observado corresponde a 5,4 % da média obtida.

Tabela 4.17 - Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$  e Co-K $\beta$  em diferentes amostras obtidas no mesmo arranjo experimental, com relação de Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 9/1, potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl e um disco de zinco como anodo. Medidas feitas no centro das amostras.

<b>Amostras</b>	<b>Área Zn-K<math>\alpha</math></b>	<b>Área Co-K<math>\beta</math></b>	<b>Relação de áreas Co/Zn</b>
ba	1199209	2803	0,00233
bb	1303644	2859	0,00219
bc	1214172	3150	0,00259
			<b>Média = 0,0023</b>
			<b>Desvio padrão = 0,0002</b>

O desvio-padrão observado corresponde a 8,6 % da média obtida.

Tabela 4.18 - Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$  e Co-K $\beta$  em diferentes amostras obtidas no mesmo arranjo experimental, com relação de Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 9/1, potencial de -1450 mV vs Ag/AgCl e um disco de zinco como anodo. Medidas feitas no centro das amostras.

<b>Amostras</b>	<b>Área Zn-K<math>\alpha</math></b>	<b>Área Co-K<math>\beta</math></b>	<b>Relação de áreas Co/Zn</b>
ca	1475485	7451	0,00505
cb	1530385	8460	0,00553

<b>Média = 0,0053</b>
<b>Desvio padrão = 0,00034</b>

O desvio-padrão observado corresponde a 6,4 % da média obtida.

Tabela 4.19 - Áreas sob os picos Zn-K $\alpha$  e Co-K $\beta$  em diferentes amostras obtidas no mesmo arranjo experimental, com relação de Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 9/1, potencial de -1300 mV vs Ag/AgCl e uma malha de platina como anodo. Medidas feitas no centro das amostras.

<b>Amostras</b>	<b>Área Zn-K<math>\alpha</math></b>	<b>Área Co-K<math>\beta</math></b>	<b>Relação de áreas Co/Zn</b>
da	1160701	1691	0.001457
db	1253706	1934	0.001543
			<b>Média = 0,001500</b>
			<b>Desvio padrão = 0,000060</b>

O desvio-padrão observado corresponde a 4,0 % da média obtida.

#### 4.9.3 Correlação com concentrações obtidas por EDS

Para correlacionar as áreas dos picos obtidos com as concentrações de Co e Zn no depósito, uma das possibilidades existentes é a adoção de um método absoluto, baseado em princípios físicos (absorção, emissão primária, emissão secundária, eficiência do detector em função da energia, etc). Usualmente, os métodos absolutos não conseguem incluir todas as variáveis envolvidas no processo, e dependem de correções baseadas em medidas feitas com padrões certificados. Eles são adequados para amostras homogêneas cujas composições estejam razoavelmente próximas daquelas dos padrões utilizados. Neste caso, tem-se dois obstáculos para a adoção destes métodos: a) os depósitos são heterogêneos ao longo da espessura, e b) não se dispõe de padrões certificados de depósitos Zn/Co sobre aço.<sup>3</sup> Uma alternativa para que se tenha uma estimativa

<sup>3</sup> A composição do substrato afeta o espectro obtido de duas maneiras. A primeira, bem evidente, é a presença dos picos dos elementos constituintes do substrato. Se o substrato não possuir cobalto e zinco, estes picos não afetam os cálculos (embora possam eventualmente dificultar a medida das áreas dos picos de interesse, caso haja superposições). A segunda maneira como o substrato afeta o espectro é através da fluorescência secundária, ou seja, a fluorescência causada pelos raios X gerados na região analisada. No presente caso, a fluorescência secundária causada pelo substrato é muito pequena, pois seu principal componente é o Fe, cujos picos K $\alpha$  e K $\beta$  têm energia menor que as bordas de absorção K do Co e do Zn, não conseguindo portanto, excitá-los.

semi-quantitativa é comparar as relações de áreas sob os picos Co-K $\beta$  e Zn-K $\alpha$  obtidas por XRF, com as relações de áreas Co/Zn obtidas nos mesmos depósitos por outra técnica. No caso, a outra técnica utilizada foi a análise por EDS em microscópio eletrônico de varredura.

A Tabela 4.20 apresenta as relações entre as áreas sob os picos Co-K $\beta$  e Zn-K $\alpha$  em diferentes amostras (obtidas em diferentes condições experimentais por XRF) e os teores de Co e Zn obtidos por EDS no MEV nestas mesmas amostras.

A Figura 4.64 apresenta estes resultados. Obtém-se uma correlação linear com  $R^2 = 0,947$  para uma reta que não passe pela origem. Por outro lado, uma reta passando pela origem, teria uma correlação muito mais pobre ( $R^2 = 0,757$ ). Este fato pode-se explicar pela necessidade de utilizar um pico pouco intenso para o cobalto<sup>4</sup> no caso do XRF, o que dificulta sua medida no caso das amostras com baixos teores de cobalto. No caso do MEV, esta dificuldade não existe, pois a penetração de elétrons na amostra é muito mais difícil do que a de raios X, e assim o efeito do substrato é muito menor em MEV do que em XRF.

Deste modo, a correlação  $y = 5,703 x + 0,010$  foi utilizada para uma estimativa semi-quantitativa dos teores de Co e Zn nos depósitos.

---

<sup>4</sup> Como mencionado no início, esta necessidade surgiu devido à superposição dos picos K $\alpha$  do cobalto (6,93 keV) e K $\beta$  do ferro (7,06 keV).

Tabela 4.20 - Comparação entre a relação entre os teores de Zn e Co obtidas por EDS no MEV e a relação entre as áreas sob os picos Co-K $\beta$  e Zn-K $\alpha$  em diferentes amostras.

amostras	EDS			XRF
	%massa Zn	%massa Co	Relação %massa Co / %massa Zn	Relação entre áreas sob picos Co-K $\beta$ e Zn-K $\alpha$
1	94,0	6,0	0,0638	0,00964
2	94,0	6,0	0,0280	0,00272
3	92,1	7,9	0,0860	0,01302
4	96,3	3,7	0,0385	0,00380
5	97,1	2,9	0,0303	0,00304
6	98,4	1,6	0,0164	0,00170
7	97,5	2,5	0,0257	0,00307
8	98,3	1,7	0,0170	0,00136
9	98,5	1,5	0,0156	0,00162
10	94,4	5,6	0,0061	0,00073
11	98,3	1,7	0,0173	0,00036
12	97,4	2,6	0,0267	0,00170
13	96,8	3,2	0,0328	0,00505
14	97,2	2,8	0,0284	0,00342
15	98,4	1,6	0,0167	0,00219
16	98,6	1,4	0,0142	0,00039
17	98,0	2,0	0,0204	0,00161
18	96,8	3,2	0,0331	0,00329
19	97,5	2,5	0,0253	0,00188
20	98,6	1,4	0,0144	0,00101
21	98,6	1,4	0,0142	0,00039
22	98,7	1,3	0,0131	0,00057
23	98,0	2,0	0,0204	0,00161

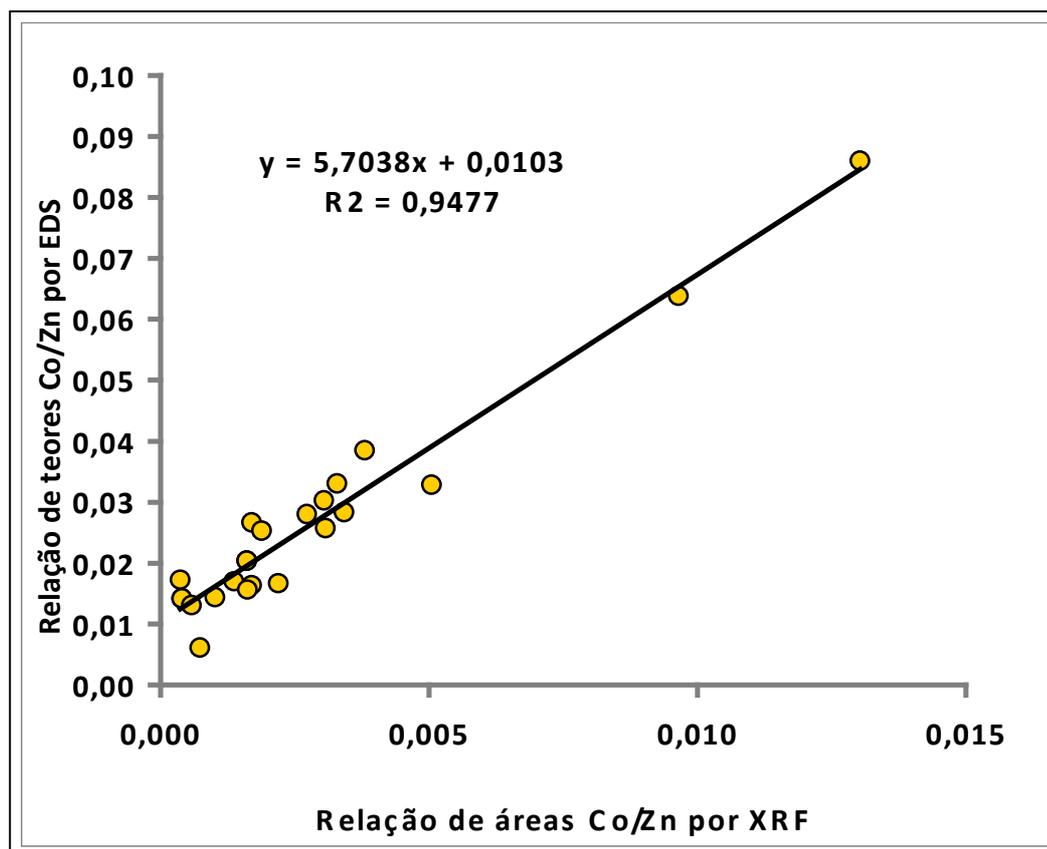


Figura 4.64 - Relação entre os teores de Co e Zn obtidas por EDS no MEV em função da relação entre as áreas dos picos Co-K $\beta$  e Zn-K $\alpha$ , em diferentes amostras.

#### 4.9.4 Relação entre as massas de cobalto e zinco obtidas por EDS em função da composição do eletrólito

A Figura 4.65 apresenta o efeito da composição da solução sobre a relação estimada de massas Co/Zn, para as deposições potencioestáticas e galvanostáticas<sup>5</sup>. Observa-se, como esperado, que a concentração de cobalto no depósito diminui para soluções contendo menores concentrações deste metal, sendo esta relação mais pronunciada para as deposições potencioestáticas.

<sup>5</sup> Os valores indicados são médias para todo o conjunto de experimentos, o que inclui, no caso das deposições potencioestáticas, experimentos com diferentes potenciais, e, no caso das deposições galvanostáticas, experimentos com diferentes correntes.

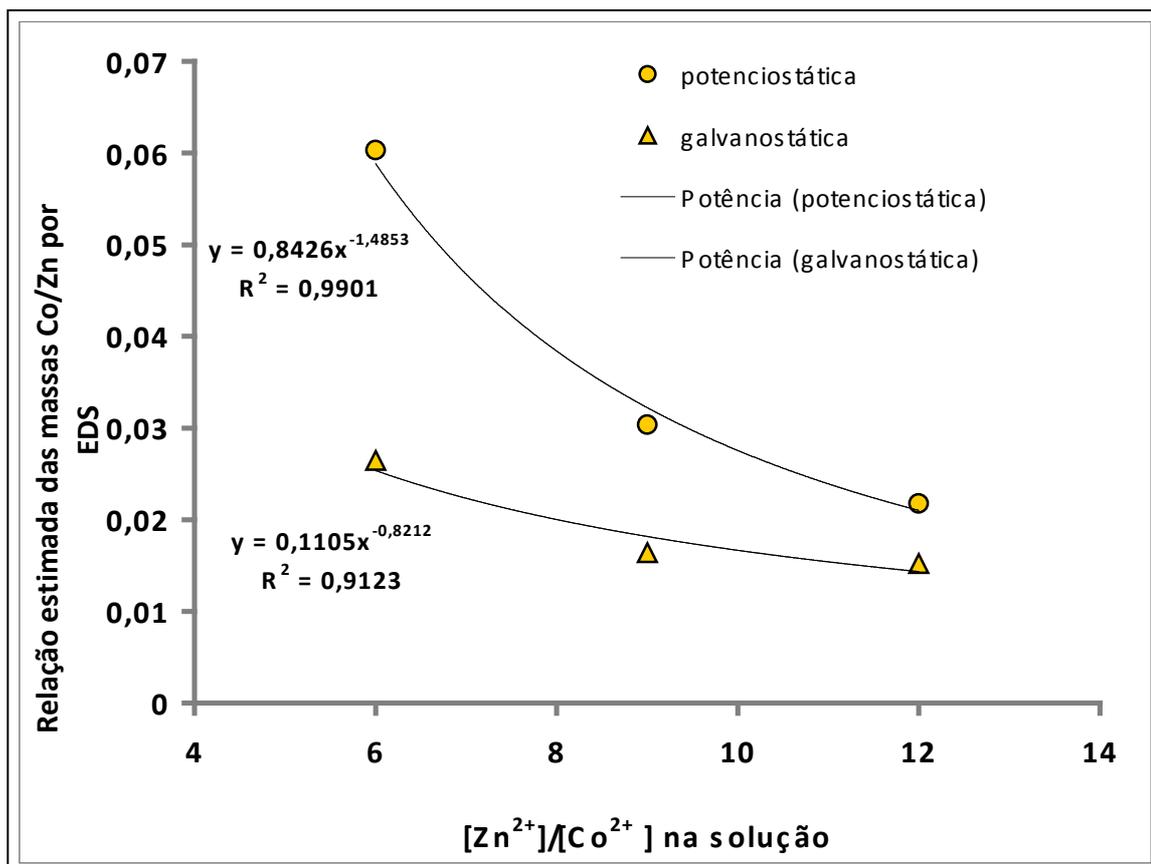


Figura 4.65 - Relação estimada de massas Co/Zn em função da composição do eletrólito.

#### 4.9.5 Relação entre as massas de cobalto e zinco obtidas por EDS em função do potencial de deposição

A Figura 4.66 apresenta a relação estimada de massas Co/Zn em função do potencial para deposições potestáticas. Observa-se que a concentração de cobalto no depósito decresce para potenciais de deposição mais positivos.

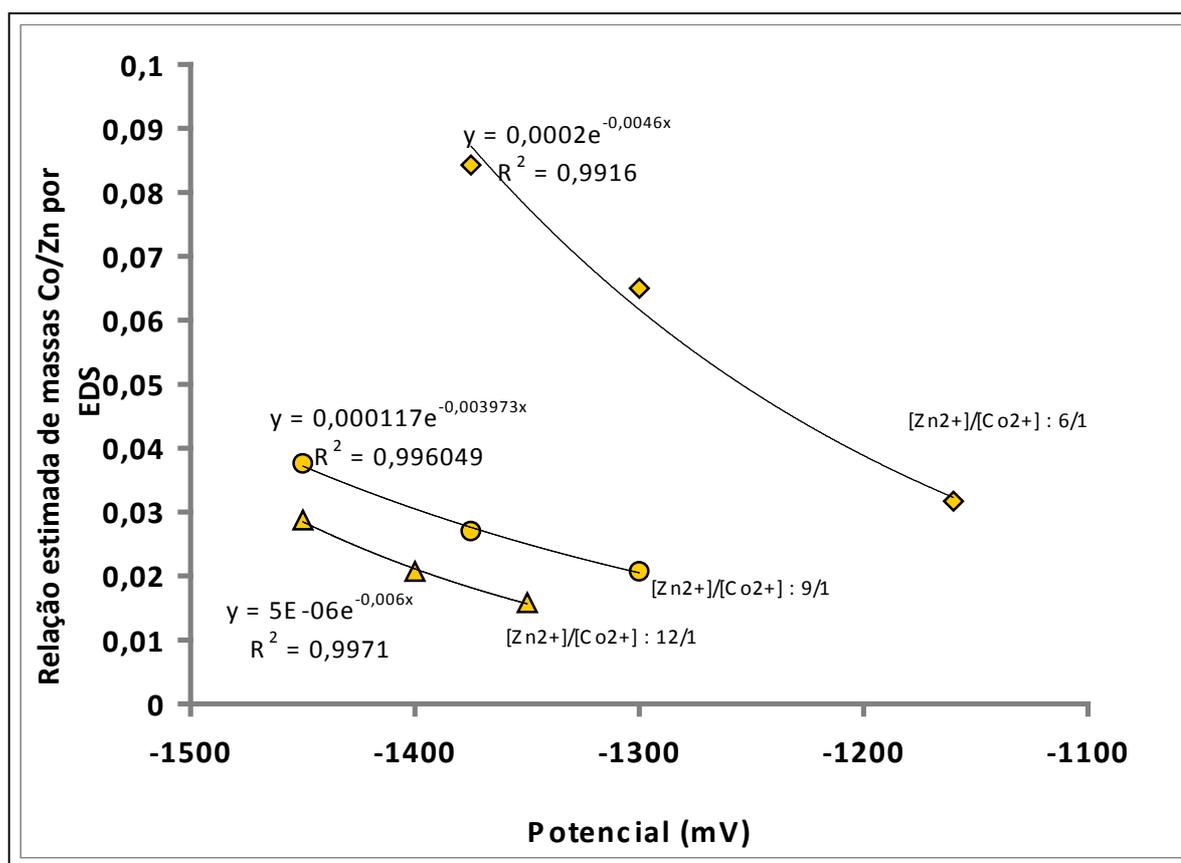


Figura 4.66 - Relação estimada de massas Co/Zn em função do potencial para deposições potencioestáticas.

#### 4.10 Deposições potencioestáticas e galvanostáticas da liga Zn/Co sobre aço carbono ABNT 1020 para as relações $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ e $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ usando uma cela pequena de tipo industrial

Para obtenção dos depósitos de Zn/Co sobre aço-carbono ABNT 1020 foi usada uma cela pequena de 250 mL com características semelhantes às utilizadas na indústria, como se mostra na Figura 4.67.

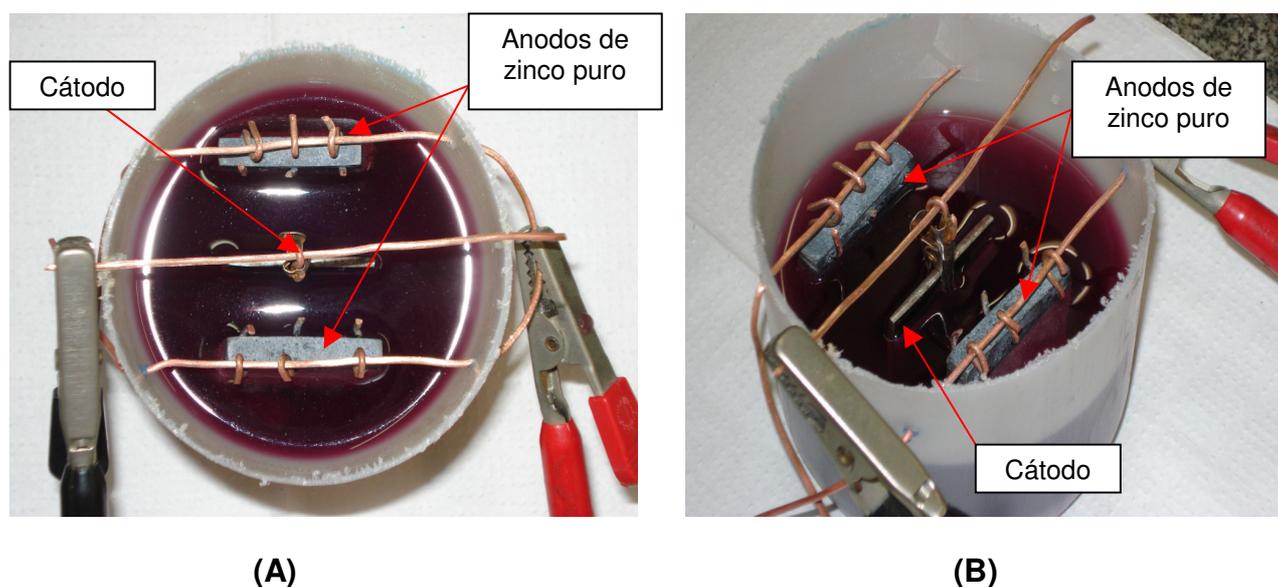


Figura 4.67 - Cela industrial de pequeno porte usada para as deposições da liga Zn/Co. (A) vista de cima, (B) vista do lado.

Os corpos de prova usados foram chapas de aço-carbono ABNT 1020 com dimensões de 3 cm x 3 cm x 0,8 cm e com área exposta ao banho de 15 cm<sup>2</sup>, os anodos foram duas barras de zinco puro e um retificador de corrente contínua de marca INSTRUTHERM modelo FA - 3050. Para as deposições potencioestáticas foram usados potenciais de -1300 mV, -1400 mV e -1500 mV, enquanto que, para as deposições galvanostáticas as densidades de corrente catódica usadas foram de 5 mA/cm<sup>2</sup> e 15 mA/cm<sup>2</sup> e 30 mA/cm<sup>2</sup>, todas as deposições foram feitas sem agitação do eletrólito.

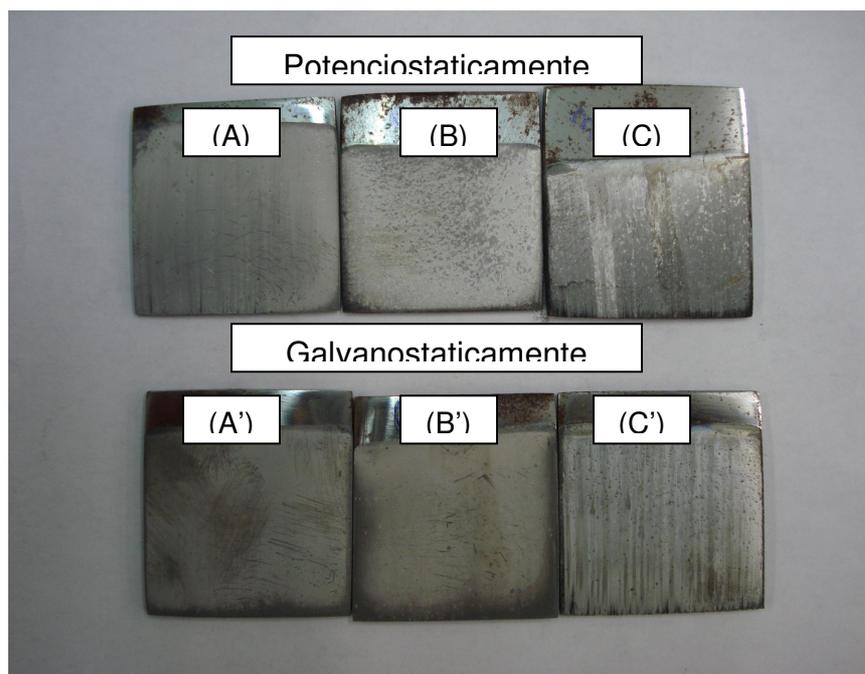


Figura 4.68 - Aspecto visual dos depósitos obtidos **potenciostaticamente** com potenciais de (A) -1300 mV (B) -1400 mV e (C) -1500 mV e **galvanostaticamente** com densidades de corrente catódica de (A') 5 mA/cm<sup>2</sup> (B') 15 mA/cm<sup>2</sup> e (C') 30 mA/cm<sup>2</sup> para a relação Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 9/1, usando uma cela industrial de pequeno porte e durante um tempo de 3 min.

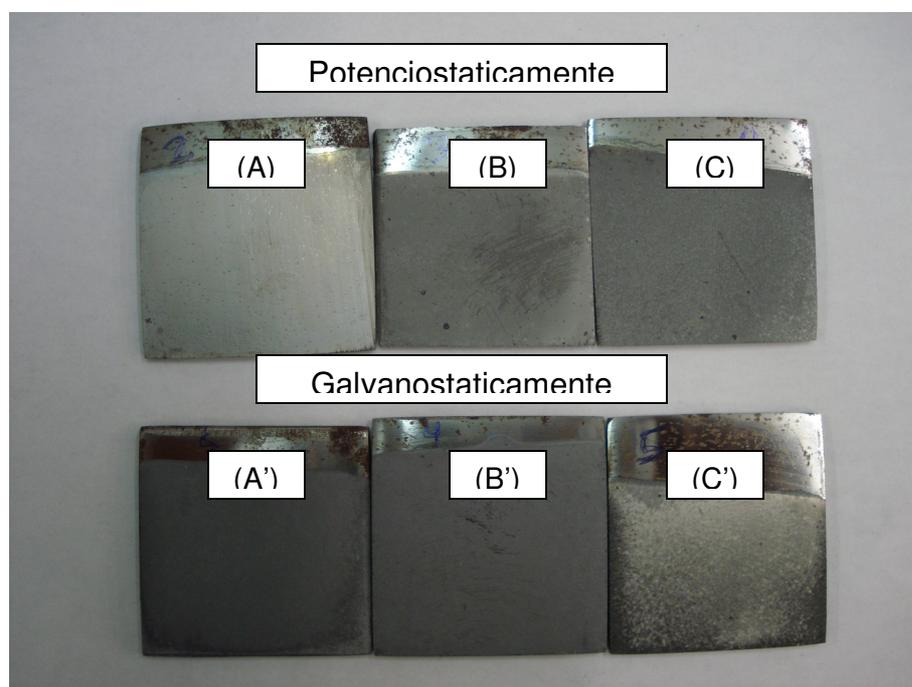
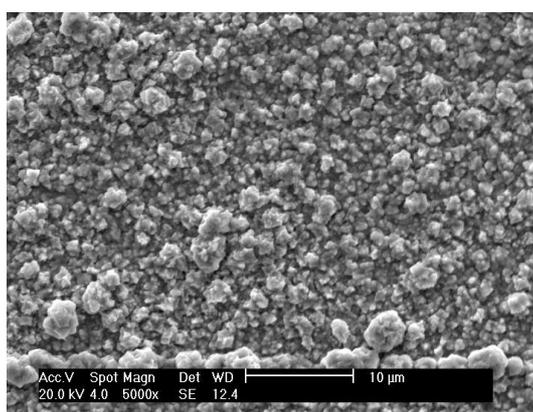


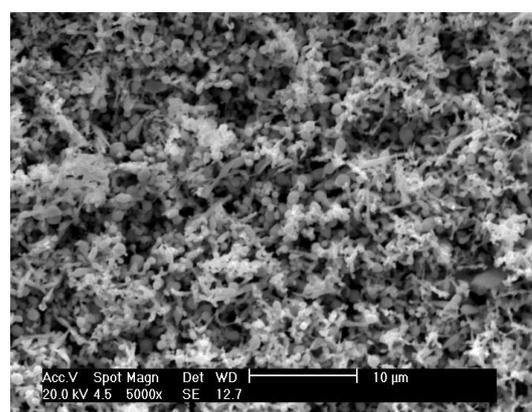
Figura 4.69 - Aspecto visual dos depósitos obtidos **potenciostaticamente** com potenciais de (A) -1300 mV (B) -1400 mV e (C) -1500 mV e **galvanostaticamente** com densidades de corrente catódica de (A') 5 mA/cm<sup>2</sup> (B') 15 mA/cm<sup>2</sup> e (C') 30 mA/cm<sup>2</sup> para a relação Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 12/1, usando uma cela industrial de pequeno porte e durante um tempo de 3 min.

Da Figura 4.68 se observa que tanto para os depósitos obtidos potenciostaticamente como galvanostaticamente com relação de  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 9/1$ , um aumento no potencial ou densidade de corrente, origina depósitos queimados devido à alta densidade de corrente e de má aparência, sendo para um potencial de -1300 mV o depósito que apresentou melhor aspecto em comparação com as demais. Por outro lado, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$  (Figura 4.69) se observou também que para baixas densidades de corrente ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ) ou baixo potencial (1300 mV) os depósitos obtidos apresentaram melhor aparência que aqueles obtidos em alto potencial ou densidade de corrente alta, sendo os depósitos obtidos a  $5 \text{ mA/cm}^2$  e  $15 \text{ mA/cm}^2$  escolhidos para observar a influência de um aditivo orgânico (glicina) sobre sua morfologia (MEV) e aspecto visual.

Na Figura 4.70 se mostram as micrografias por MEV para as deposições obtidas a  $5 \text{ mA/cm}^2$ , para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$  com e sem glicina. Na Figura 4.70 A se observa que para o depósito obtido sem glicina os grãos formados foram mais definidos em comparação com aqueles depósitos obtidos com glicina, os quais apresentaram uma estrutura quase completamente dendrítica (Figura 4.70 B). Outro detalhe que cabe destacar é que para a micrografia da Figura 4.70 A os grãos não foram tão refinados como aqueles obtidos para a mesma condição, mas com diferente cela (vide Figura 4.27 A), o que indica que as características e arranjo dos eletrodos da cela têm influência importante nas estruturas dos depósitos obtidos.



(A)

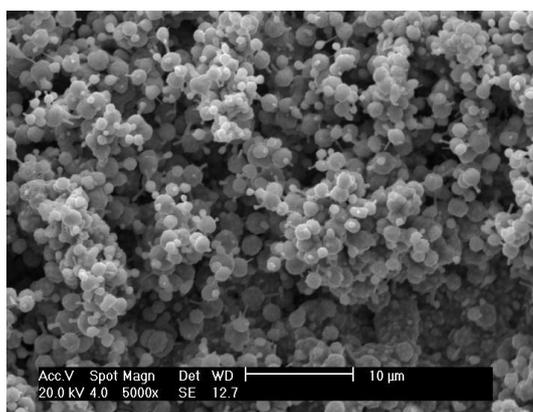


(B)

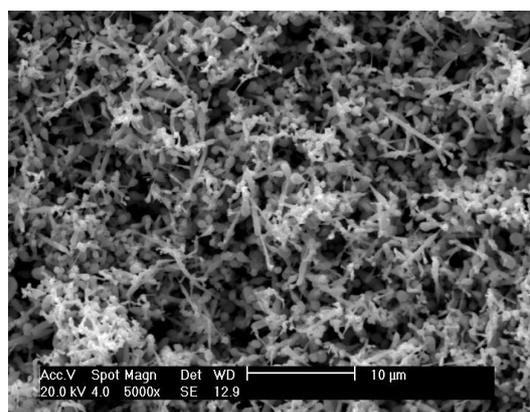
Figura 4.70 - Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+} : 12/1$ , usando uma cela industrial de pequeno porte, para uma densidade de corrente catódica de  $5 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A) sem glicina (B) com glicina.

com uma orientação de crescimento fora do plano, que poderia ser por causa do aumento da densidade de corrente. Na Figura 4.71 B o depósito apresenta uma estrutura dendrítica similar à obtida na Figura 4.70 B, causado pela adição de glicina ao banho.

Baseando-se nestes resultados se verificou que a adição da glicina ao banho de Zn/Co modifica a estrutura de grão do depósito, mas sem originar depósitos de aspecto brilhante. Os ensaios feitos nesta cela industrial foram bastante preliminares, já que para se obterem as melhores condições de deposição nesta cela se precisa de um maior tempo de estudo, da mesma forma como se fez com as células eletroquímicas usadas para o presente estudo (vide Figura 3.4).



(A)



(B)

Figura 4.71 - Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de Zn/Co com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 12/1, usando uma cela industrial de pequeno porte, para uma densidade de corrente catódica de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 3 min; (A) sem glicina (B) com glicina.

## 5. CONCLUSÕES

1. Os experimentos de voltametria cíclica feita para os metais individuais de zinco e cobalto sobre carbono vítreo forneceram-nos informações necessárias para a identificação dos potenciais de oxidação e redução no voltamograma da liga Zn/Co, no qual o pico de redução para o cobalto não foi percebido devido a sua baixa concentração na solução, o qual gerou correntes bem baixas.
2. Nas respostas voltamétricas para as diferentes relações de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  (1:1, 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1) na solução, vê-se que à medida que a relação de Zn/Co no banho aumenta, o potencial de redução da liga Zn/Co torna-se mais negativo. Isto se deve, ao fato de que, quando se aumenta o teor de zinco no banho, se obtém um depósito com maior teor de zinco, tornando-o menos nobre.
3. A voltametria cíclica realizada sobre substrato de aço-carbono gerou três picos de oxidação em comparação com o substrato de carbono vítreo que só gerou dois; este fato comprovou a literatura segundo a qual o tamanho e número de picos vão depender de muitos fatores como composição da solução, tipo de substrato, agitação, etc. Por exemplo, a presença de ferro do aço-carbono, poderia também ser oxidado através dos defeitos do revestimento gerando o terceiro pico.
4. Nas deposições potencioestáticas para a relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1, os depósitos foram compactos e homogêneos, assim como também as porcentagens de cobalto para estas ligas estavam próximas às requeridas para um bom desempenho de resistência à corrosão e que está entre 1 % e 2 %.
5. Nos mecanismos de nucleação para as deposições potencioestáticas das relações  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1 e  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  12:1, a análise dos transientes indica que o processo de eletrocristalização da liga Zn/Co, em meio cloreto e para as condições utilizadas, se inicia de forma progressiva passando à instantânea.
6. Pelos resultados obtidos por MEV para as deposições potencioestáticas usando como contra-eletródo um anodo de platina, observa-se que para o caso da liga Zn/Co com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1, o aumento do sobrepotencial para valores mais catódicos originou um refinamento dos cristais, tornando-se a

superfície mais nodular devido a um aumento no teor de cobalto no depósito como foi relatado nas análises por EDS. Ao contrário dos depósitos obtidos para a relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  12:1, o tamanho de grão cresceu em altos sobrepotenciais catódicos, já que provavelmente para estas condições, exista uma inibição inicial de redução do cobalto, mas com o tempo esta inibição desaparece e o cobalto impõe sua própria estrutura, originando depósitos com essas características (cristais menores e mais refinados), enquanto que, para as deposições galvanostáticas usando como contra-eletródo um anodo de platina, os depósitos obtidos para a relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1 e a densidades de corrente catódicas altas apresentavam uma diminuição no tamanho de grão, mas quando a relação era de  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  12:1 o tamanho de grão diminuiu em densidades de corrente catódicas baixas.

7. Os resultados obtidos por MEV para as deposições potenciostáticas usando como contra-eletródo um disco de zinco e para as relações  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1 e  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  12:1, mostraram que para as ambas relações, os depósitos apresentavam boas características como uniformidade, poder de cobertura e melhor distribuição do depósito sobre o substrato. Nas deposições galvanostáticas para a relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1, os depósitos foram de grãos mais grosseiros para as diferentes densidades de corrente aplicadas, sendo os grãos mais finos obtidos a mais alta densidade de corrente; enquanto que, para a relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  12:1, os depósitos apresentaram tamanhos de grão bastante finos em baixas densidades de corrente.

8. Pelas imagens obtidas por MEV das seções transversais das amostras depositadas potenciostaticamente usando como anodo um disco de zinco e correspondentes à relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1, observa-se que a maior espessura da camada de Zn/Co é obtida em altos sobrepotenciais catódicos (-1450 mV vs Ag/AgCl), como consequência da maior carga empregada na eletrodeposição. Esse depósito se apresenta bastante homogêneo e sem muita porosidade.

9. Os resultados de composição da liga Zn/Co depositada sobre substratos de diferente natureza (aço-carbono e carbono vítreo) obtidos para diferentes posições dos eletrodos na célula, foram diferentes. No caso do substrato de aço carbono, a

relação de Zn/Co no depósito aumentava significativamente à medida que relação de Zn/Co no banho aumentava, enquanto que, para o substrato de carbono vítreo, a relação de Zn/Co no depósito era menor. Para o caso em que os diferentes substratos foram colocados em posições relativamente iguais na célula, as relações de porcentagem em peso de Zn/Co no depósito foram quase semelhantes, mostrando a importância do arranjo físico dos eletrodos na cela eletroquímica.

10. As condições mais adequadas para a obtenção de eletrodepósitos da liga Zn/Co são a deposição potenciostática a -1450 mV vs Ag/AgCl com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1 e para a deposição galvanostática com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  12:1 a 5 mA/cm<sup>2</sup>.

11. As análises por difração de raios X mostraram que não houve formação de compostos intermetálicos ou fases intermediárias tanto nos depósitos obtidos potenciostaticamente como galvanostaticamente, e que os compostos detectados corresponderam ao zinco com orientações planares de (100), (101), (102), (103) e (112), e para cobalto com orientação de (101). Além disso, alguns picos formados nos difratogramas não foram bem definidos devido à falta de cristalinidade dos depósitos, que foi originada pela presença do cobalto na rede cristalina do zinco.

12. Os estudos eletroquímicos de impedância eletroquímica, resistência de polarização linear e curvas de polarização potenciodinâmicas mostraram que o depósito obtido potenciostaticamente para a relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1 e com potencial de deposição de -1450 mV vs Ag/AgCl apresentou maior resistência à corrosão em comparação com outros depósitos obtidos. Para os depósitos obtidos galvanostaticamente para a relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  9:1 não houve diferença significativa na resistência à corrosão dos depósitos obtidos nas diferentes densidades de corrente e todos eles apresentaram resistência à corrosão menor que os depósitos obtidos potenciostaticamente.

13. As diferentes análises feitas mediante as técnicas de energia dispersiva de raios X (EDS) e fluorescência de raios X (XRF) ajudaram a obter várias correlações, uma das quais relaciona as porcentagens em massa entre Co e Zn

calculadas por EDS e as relações de massas de Co e Zn calculadas por XRF, o qual permitiu estimar de forma semi-quantitativa os teores de zinco e cobalto nos depósitos. Outras correlações obtidas relacionam as porcentagens de massas entre Co e Zn calculadas por EDS como função da concentração entre zinco e cobalto no banho ( $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ ) e o potencial aplicado.

14. Comparando os depósitos obtidos potenciostaticamente e galvanostaticamente na cela industrial de pequeno porte, pode-se concluir que para uma cela de características e arranjos diferentes é preciso sempre um novo estudo para estabelecer as melhores condições de deposição.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- continuar com os estudos de deposição na cela industrial pequena e encontrar as condições ótimas de potencial e corrente para poder melhorar as características dos depósitos.
- continuar fazendo um estudo sobre a influência de outros aditivos orgânicos como sacarosa, thioureia, dextrina nas propriedades dos depósitos obtidos na cela industrial pequena.
- fazer um estudo da influência de outras variáveis de operação como temperatura e agitação usando a cela industrial pequena.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOMACHUK, C. R. et al. Características morfológicas, estruturais e de resistência à corrosão da liga ZnCo obtida por corrente pulsada. **Revista Matéria**, v.7, n.1, 2<sup>o</sup> trimestre de 2002.
2. LODHI, Z. F. et al. Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes. **Surface & Coatings Technology**, v.202, p. 84-90, 2007.
3. DE LIMA NETO, P. et al. Estudos da corrosão de eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22, 2002, Salvador Bahia.
4. LAY, D. E.; ECKLES, W. E. The fundamentals of zinc/cobalt. **Plating and Surface Finishing**, v. 77, n.10, p. 10-14, Oct. 1990.
5. PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**, 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 2006. 372 p.
6. BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York: Academic Press INC, 1963, v.1, 714 p.
7. KANANI, N. **Electroplating: basic principles, processes and practice**. United Kingdom: Elsevier Advanced Technology, 2004, 353 p.
8. LOWENHEIM, F. A.; **Modern Electroplating**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1963. 769 p.
9. LAINER, V. I., KUDRYAVTSEV, N. T. **Fundamentals of Electroplating**. Washington, D. C: U. S. Department of Commerce and National Science Foundation, 1957, v.2, 526 p.
10. DAHMS, H.; CROLL, I. M. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. **Journal Electrochemical Society**, v. 112, n. 8, p.771-775, Aug.1965.
11. GLASSTONE, S.; SYMES, T.E. The electro-deposition of iron-nickel alloys. **Transactions of Faraday Society**, v. 24, p. 370-378, Apr.1928.
12. BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York: Academic Press INC, 1963, v. 2, 656 p.
13. FELLONI, L.; FRATESI, R.; QUADRINI, E.; ROVENTI, G. Electrodeposition de Zinc-nickel alloys from chloride solution, v. 17, n. 3, p. 574-582, May.1987.
14. HIGASHI, K.; FUKUSHIMA, H.; UROKAWA, T.; ADANITA, T.; MATSUDO K. Mechanism of electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt. **Journal Electrochemical Society**, v. 128, n. 10, p. 2081-2085, Oct .1981.

15. FRATESI, R.; ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc alloys in chloride baths containing cobalt ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 23, p. 529-540, May. 1989.
16. YAN, H.; DOWNES, J.; BODEN, P.J.; HARRIS, S.J. Zn-Co electrodeposits: heterogeneous structure and anomalous deposition. **Philos. Mag. A**, v. 70, p.373-389, Mar.1994.
17. GOMEZ, E.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys in chloride medium. **Current Topics in Electrochemistry**, v.4, p. 195-205, 1997.
18. ZELIN, L.; CAI, J.; ZHOU, S. New insight into the anomalous codeposition of alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 77, p. 149-151, 1999.
19. OHBA, M. **Estudo da eletrodeposição do zinco, do cobalto e da eletrodeposição simultânea do zinco/cobalto através de curvas de polarização**. 2003. 213 p. Dissertação (Doutorado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2003.
20. LANGER, H.; SPIER, L. R., MAIER, R. Comparação dos processos de zinco alcalinos/ácidos e ligas. **Tratamento de Superfície**, v.11, n. 43, p. 15-24, Feb./Mar. 1990.
21. CROTTY, D.; GRIFFIN, R. Performance characteristics of zinc alloys. **Plating and Surface Finishing**, v. 84, n. 4, p. 57-61, 1997.
22. WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited zinc alloy coatings. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1251-1258, 1993.
23. SOARES, M. E.; SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E. Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p. 2953-2959, 2006.
24. BALDWIN, K. R.; ROBINSON, M. J.; SMITH, C. J. E. The corrosion resistance of electrodeposited Zinc-Nickel alloy coatings. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1267-1272, 1993.
25. PANOSSIAN, Z. Revestimentos alternativos para o zinco. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997.
26. ADANIYA, T.; HARA, T.; SAGIYAMA, M.; HOTMA, T.; WATANABE, T. **Plating and Surface Finishing**, v. 8, p. 35, 1985.

27. KARAHAN, I. H.; ÇETINKARA, H. A.; GUDER, H. S. Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in presence of gelatin as additive. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 86, n. 3, p. 157-161, May. 2008.
28. LAN, C. J.; LIU, W. Y.; KE, S. T.; CHIN, T. S. Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn-Fe alloys. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p. 3103-3108, 2006.
29. ROPER, M. E.; O'Grady, J. Zinc alloy coatings - European perspective. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 74, n. 4, p. 3-5, Jul. 1996.
30. KIRILOVA, I.; IVANOV, I.; RASHKOV, St. Electrodeposition of zinc + cobalt alloy from sulphate- chloride electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, p. 1380-1384, 1997.
31. FRATESI, R.; ROVENTI, G.; GIULIANI, G. Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, p. 1088-1094, Nov. 1997.
32. MAHIEU, J.; DE WIT, K.; DE BOECK, A.; DE COOMAN, B. C. The properties of electrodeposited Zn-Co coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*. v. 8, p. 561-570, May. 1999.
33. RAMANAUSKAS, R.; JUSKENAS, R.; KALINICENKO, A.; GARFIAS-MESIAS, L. F. Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc alloy coatings. *Journal Solid State Electrochemical*, v. 8, p. 416-421, 2004.
34. ZHEN-MI, T.; JING-SHUANG, Z.; WENNLING, L.; ZHE-LONG, Y.; MAOZHONG, A. The electrodeposition of Zn-Co alloy from a zincate bath. *Institute of Metal Finishing*. v. 73, n. 2, p. 48, set. 1994.
35. SHARPLES, T. E. electroplated zinc cobalt: a cost effective, high performance alloy coating to meet future corrosion requirements. In: VI ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFICIE, 1989, São Paulo, 1989, São Paulo, *Anais*. São Paulo: ABTS, 1989, v.1, p. 65-78.
36. RAJENDRAN, S.; BHARATHI, S.; KRISHNA, C.; VASUDEVAN, T. Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from cyanide-free alkaline plating bath. *Plating & Surface Finishing*. v. 84, n. 10, p. 53-58, Oct. 1997.
37. SILUVIA, M.; PUSHPAVANAM, M.; BALAKRISHNAN, K. Conversion coatings for zinc-cobalt alloy electrodeposits. *Bulletin of Electrochemistry*. v. 12, n. 1-2, p. 80-82, Jan-Feb. 1996.
38. NIKOLOVA, M.; RAICHE V. G.; BANOVA, R.; RASHKOV, ST. Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-cobalt alloy coatings. *Bulletin of Electrochemistry*. v. 5, n. 5, p. 314-318, May. 1989.

39. JULVE, E. Electrodeposición de aleaciones de cinc anticorrosivas: comportamiento de las aleaciones de cinc-cobalto frente a la corrosión. **Anales de Química**, v. 89, n. 2, p. 534-538, 1993.
40. CUNHA, A.; CARPENTER, S. D.; FERREIRA, J. Z.; CARPENTER, D. E. O. S.; FARR, J. P. G. Relationship between corrosion resistance, microstructure and cobalt content in a Zn-Co alloy electroplated from alkaline electrolyte. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 38, n. 4, p. 313-316, 2003.
41. BOSHKOV, N.; PETROV, K.; VITKOVA, S.; NEMSKA, S.; RAICHEVSKY, G. Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn-Co and their influence on the protective ability. **Surface & Coatings Technology**, v. 157, p. 171-178, 2002.
42. DINI, J. W. **Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates**. New York: Noyes Publications/William Andrew publishing, 1993, 367 p.
43. PANOSSIAN, Z. **Tratamento de Superfície**, v.75, p. 22, 1996.
44. TREJO, G. Effect of benzylideneacetone on the electrodeposition mechanism of Zn-Co alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, p. 373-379, Dec. 2003.
45. MOUANGA, M.; RICQ, L.; BERCOT, P. Electrodeposition e characterisation of zinc + cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive. **Surface & Coatings Technology**, v.202, p. 1645-1651, 2008.
46. RASHWAN, S. M. et al. Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn-Co alloys obtained from glycinate baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, p. 1035-1042, 2003.
47. ORTIZ-APARICIO, J. L. et al. Electrodeposition of zinc – cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. **Electrochimica Acta**, v.52, p. 4743-4751, Jan. 2007.
48. NARASIMHAMURTHY, V.; SHESHADRI, B. S. Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from an alkaline sulfate bath containing triethanolamine and gelatin. **Metal Finishing**. v. 96, n. 4, p. 24-27, Apr. 1998.
49. VALMIR, J. **Construção de equipamento para eletroquímica e caracterização de filmes de polipirrol**. 1991. 175 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
50. SAWYER, D. T.; ROBERTS, J. L. **Experimental Electrochemistry for Chemists**. New York: John Wiley & Sons, 1974. 435 p.
51. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 883 p.

52. GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. New York: Ellis Horwood Limited/John Wiley & Sons, 1985. 439 p.
53. PACHECO, W. F.; **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. 2004. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
54. RUSLING, J. F.; SUIB, S. L. Characterizing materials with cyclic voltammetry. **Advance Materials**, v. 6, n. 12, p. 922-930, Sep. 2004.
55. GOMEZ, E.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: initiations and development of anomalous co-deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.421, p. 157-163, 1997.
56. ALCALÁ M. L.; GÓMEZ E.; VALLÉS E. Electrodeposition of zinc – cobalt alloys. Relation between the electrochemical response and the composition and morphology of the deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.370, p. 73 - 85, sep. 1994.
57. NEYVA, A.C. **Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração**. São Paulo. PQI EPUSP, 2004. Epusp, 2004. Apostila para a disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química, PQI-5841- Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração.
58. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Companhia editora Bookman, 5 th edição, 2002. 836 p.
59. SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies and multiples nucleation. **Electrochimica Acta**, v.28, n. 7, p. 879- 889, Nov. 1983.
60. BARRIOS, K. I.; AVACA, L. A.; SMANIOTTO, C. Estudo da eletrocristalização de Ni e Ni-P sobre ultramicroeletrodo de platina. **Química Nova**, v.31, n. 5, p. 1150-1155, Jun. 2008.
61. FERNANDES, V. **Ferromagnetismo robusto em filmes fotoeletrodepositados de CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> dopados com Co sobre Si (001)**. 2007. 78 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia e ciências dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
62. ARAÚJO, A. X. **Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo**. 2005. 140 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

63. AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I general theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, Dec. 1939.
64. MONTEIRO, N. F. **Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades do revestimento de liga Zinco/Cobalto**. 2004. 45 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
65. GABE, D. R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 908-915, Jun. 1997.
66. GÓMEZ E.; VALLÉS E. Electrodeposition of zinc – cobalt alloys. Inhibitory effect of zinc with convection and pH of solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.397, p. 177-184, May. 1995.
67. SWATHIRAJAN, S. Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product. **Journal Electrochemical Society**, v.133, p. 671-680, Apr.1986.
68. ABOU-KRISHA, M. M.; ABUSHOFFA, A. M. Stripping voltammetric, conductance and anodic linear polarization analysis on dissolution of electrodeposited zinc-cobalt alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, v.2, p. 418-432, May. 2007.
69. JOVIC, V. D. et al. Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.18, p. 511-520, Dec. 1987.
70. KARWAS, C.; HEPEL, T. Morphology and composition of electrodeposited cobalt-zinc alloys and the influence of boric acid. **Journal Electrochemical Society**, v.136, p. 1672-1678, Jun. 1989.
71. YAN, H.; DOWNES, J.; BODEN, P. J.; HARRIS, J. a model for nanolaminated growth patterns in Zn and Zn-Co electrodeposits. **Journal Electrochemical Society**, v.143, p. 1577-1583, May.1996.
72. GOMEZ, E.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. Characterisation of zinc + cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 505, p. 54-61, Feb. 2001.
73. PANOSSIAN, Z. **Mecanismos de Eletrodeposição de Metais**. São Paulo. Epusp, 1990, 155 p. Apostila para a disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PM-5742 - Mecanismos de Eletrodeposição de Metais.
74. TOMACHUK, C.R. **Codepositos de ZnCo: estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada**. 1998. 125 p. Dissertação de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

75. DE LIMA NETO, P.; CORREIA, A. N.; COLARES, R. P.; ARAUJO, W. S. Corrosion study of electrodeposited Zn and ZnCo coatings in chloride médium. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.18, n. 6, p. 1164-1175, Set.2007.
76. Lee, H, H.; Hiam, D. Corrosion Resistance of Galvannealed Steel, **Corrosion**, v. 45, n. 10, p. 852.
77. DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions – IV. **Electrochimica Acta**, v. 9, n. 9, p. 1231-1245, Set. 1964.
78. PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1985, 190 p.
79. MASSALSKI, T. B.; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L. **Bynary Alloy Phase Diagrams**. 2. ed. ASM Internacional , 1992, Vol. 2, 2104 p.

## APÊNDICE 1 - CRISTALOGRAFIA

A cristalografia é uma ciência experimental que tem como objeto de estudo a disposição dos átomos nos sólidos.

### Sistemas cristalinos

Os tipos de redes cristalinas tridimensionais estão convenientemente agrupados em sete sistemas cristalinos de acordo com os sete tipos convencionais de células unitárias, que são: cúbico, ortorrômbico, tetragonal, monoclinico, romboédrico, triclinico e hexagonal.

Para representar os sistemas cristalinos usamos na representação cartesiana os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , entre os eixos, como é visto na Figura A1.1.

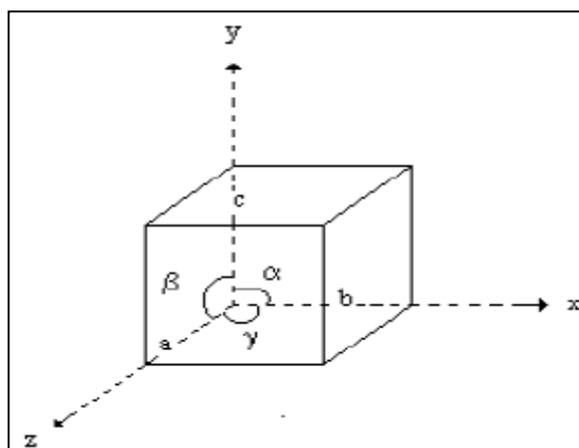


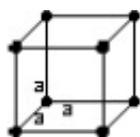
Figura A1.1 – Representação cartesiana de um sistema cristalino.

Em 1848, o cristalógrafo francês A. Bravais mostrou que na natureza há 14 redes cristalinas. Estas redes cristalinas são chamadas reticulados espaciais e cada estrutura cristalina é baseada num dos possíveis reticulados espaciais. Um reticulado espacial é um arranjo infinito, tridimensional, de pontos e no qual todo ponto tem uma mesma vizinhança e se chama ponto do reticulado. É importante destacar que a cada ponto do reticulado, conforme se mostram na Tabela A1.1 e Figura A1.2, podem estar arranjos de 14 maneiras diferentes, denominadas

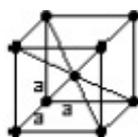
reticulados de Bravais, envolvendo sete sistemas diferentes, chamados sistemas de Bravais [78].

Tabela A1.1 - Geometria dos sistemas de Bravais.

<b>Sistemas cristalinos</b>	<b>Dimensões e ângulos</b>	<b>Retículos de Bravais</b>
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simplex Corpo centrado Face centrada
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simplex Lateral centrada Face centrada
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simplex Corpo centrado
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simplex Lateral centrada
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simplex
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simplex
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$	Simplex

**Sistema cúbico**

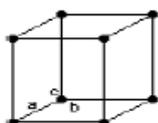
Cúbicos simples



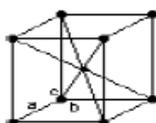
Cúbico corpo centrado



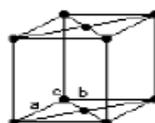
Cúbico face centrada

**Sistema ortorrômbico**

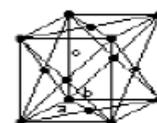
Ortorrômbico



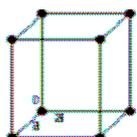
Ortorrômbico



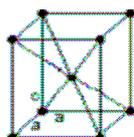
Ortorrômbico base



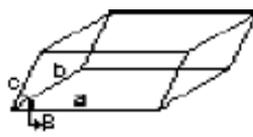
Ortorrômbico face

**Sistema tetragonal**

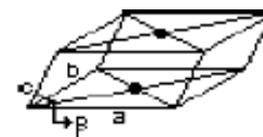
Tetragonal simples



Tetragonal corpo



Monoclínico simples



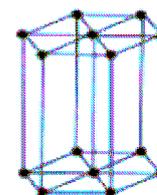
Monoclínico base centrada

**Sistema monoclínico****Sistema romboédrico**

Romboédrico

**Sistema triclínico**

Triclínico

**Sistema hexagonal**

Hexagonal

Figura A1.2 - Os 14 reticulados de Bravais.

## Sistemas de índices

### Coordenada de pontos

A posição de um ponto numa rede cristalina é definida, num sistema de coordenadas cartesianas, em termos do número de parâmetros de rede em cada direção. As coordenadas são descritas como as três distâncias, separadas por vírgulas. Na Figura 86, se observa uma célula cúbica unitária, no qual se mostram os valores das intersecções com os eixos X, Y e Z.

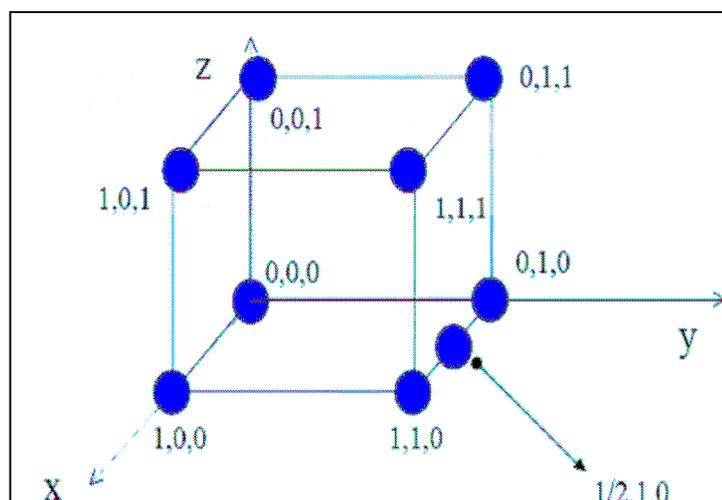


Figura A1.3 - Célula cúbica unitária mostrando os átomos no reticulado.

### Orientações na cela unitária

Algumas direções são particularmente importantes na cela unitária. Por exemplo, os metais costumam deformar-se em certas direções ao longo das quais os átomos se tocam. Certas propriedades dos materiais podem depender da direção na qual ela é medida. Existe uma notação, chamada de índices de Miller que é utilizada para definir tais direções, na Figura A1.4 se mostram algumas direções, as quais podem ser representadas da seguinte forma:

Para o vetor A:  $[-1 \ -1 \ 2]$

Para o vetor B:  $[1 \ 1 \ 1]$

Para o vetor C:  $[1 \ 0 \ 0]$

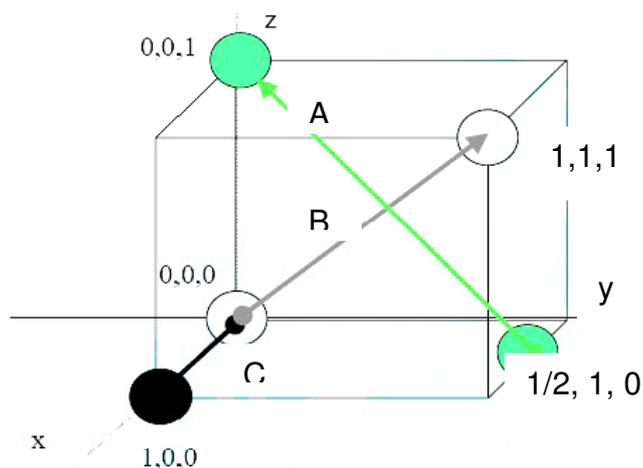


Figura A1.4 – Célula cúbica unitária mostrando algumas direções.

### Planos cristalinos

Os planos cristalinos são importantes para poder determinar a estrutura cristalina, já que os métodos de difração medem diretamente a distância entre planos paralelos de pontos da rede cristalina. Esta informação é usada para determinar os parâmetros de rede de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos da rede, os quais são usados para determinar os ângulos interaxiais de um cristal.

Um plano cristalino se representa de maneira similar que as direções usando os índices de Miller ( $hkl$ ). Na Figura A1.5 se mostram alguns planos cristalinos com suas respectivas representações.

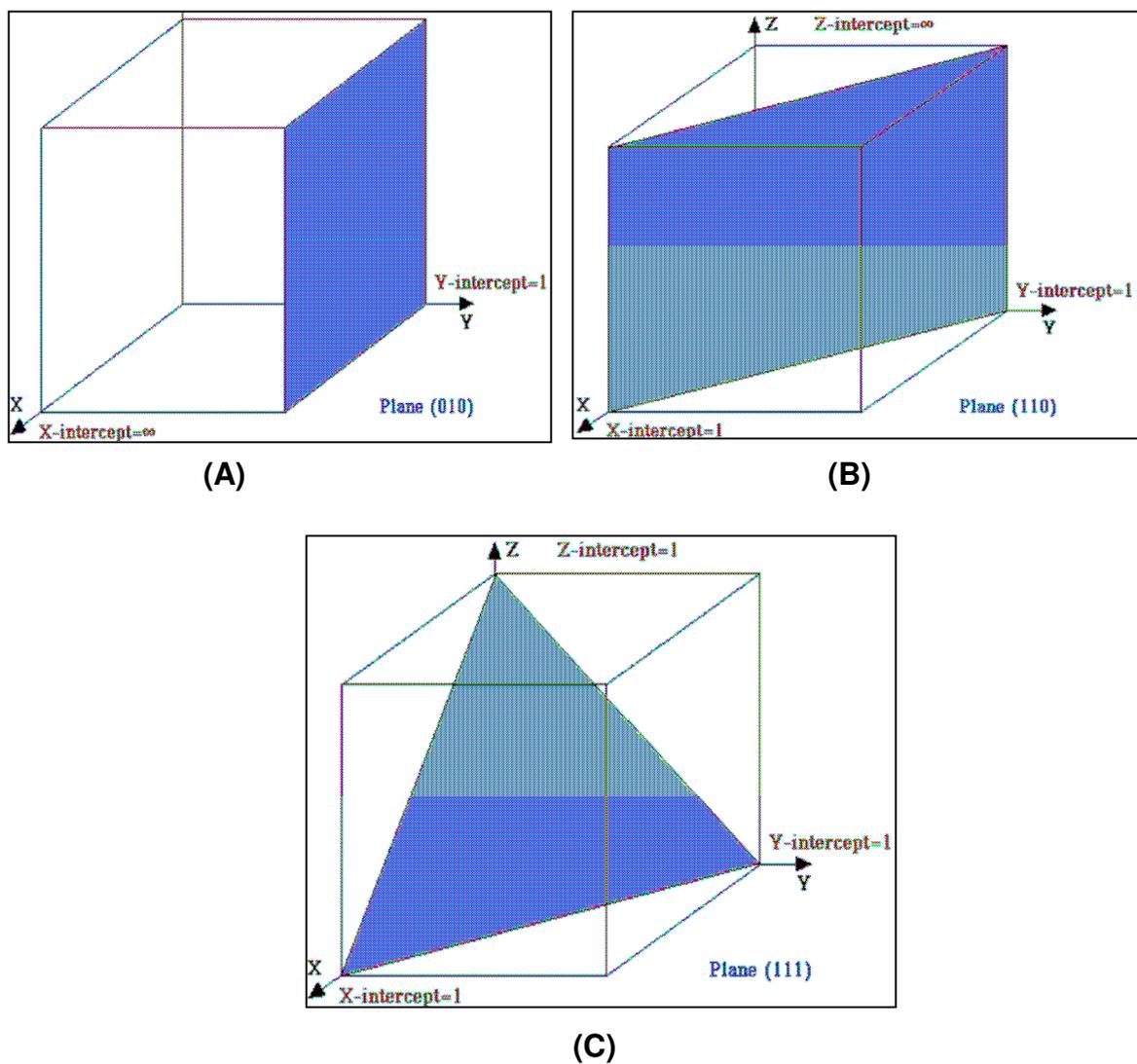


Figura A1.5 – Diferentes planos cristalinos (A) plano paralelo aos eixos X e Z (B) plano paralelo ao eixo Z e que corta aos eixos X e Y (C) plano que corta aos 3 eixos X, Y e Z.

APÊNDICE 2 – DIAGRAMA DE FASES DA LIGA Zn/Co [79]

