

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## Estudo Da Eletrodeposição Da Liga ZNCO Sobre Aço-Carbono

J. M. Falcón<sup>1</sup>, A. C. Neiva<sup>2</sup> I. V. Aoki<sup>3</sup>.

### Abstract

The development of Zn-Co alloys appeared as an alternative for obtaining layers with higher corrosion resistance than the conventional zinc and with a lower additional cost. The aim of this work is to study the electrodeposition of the Zn-Co alloy on carbon steel by the technique of cyclic voltammetry and to obtain Zn-Co electrodeposits at different potentials of deposition by using potentiostatic technique. The composition of the bath was:  $\text{ZnCl}_2=138 \text{ g/L}$ ;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}=28 \text{ g/L}$ ;  $\text{KCl}=220 \text{ g/L}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3=22 \text{ g/L}$ , rate of ions  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]=9:1$ ,  $\text{pH}=4,5 \pm 0,1$ . The cyclic voltammetry was accomplished with scan rate of  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , an electrode of  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  was used as reference and vitreous carbon and carbon steel were used as working electrodes. Before each experiment, the solutions were bubbled with nitrogen for 15 min. The corrosion experiments were performed in aerated  $0.1 \text{ mol/L}$  of  $\text{NaCl}$ . The potentials applied for the potentiostatic depositions were  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$ ,  $-1375 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  e  $-1450 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  by 3 minutes. The voltammograms showed two anodic peaks located at  $-0.65 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  and  $-0.35 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  which were attributed to the dissolution of zinc rich phases and cobalt, respectively, and a peak of maximum current in the cathodic scan as a consequence of the alloy deposition. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the electrodeposits obtained at  $-1450 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  were uniform, homogeneous and compact with higher grain refinement and corrosion resistance compared to pure zinc. Structural and composition characterization was accomplished by XRD.

**Key-words:** potentiostatic electrodeposition, Zn-Co alloys, cyclic voltammetry, corrosion resistance.

<sup>1</sup> Mestrando em Engenharia Química - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

<sup>2</sup> Doutor em Química – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

<sup>3</sup> Doutora em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

---

**Resumo**

---

O desenvolvimento das ligas de ZnCo surgiu como alternativa para obtenção de camadas mais resistentes ao zinco convencional a um mínimo incremento de custo. O objetivo deste trabalho é estudar a eletrodeposição da liga Zn/Co sobre aço-carbono pela técnica de voltametria cíclica e a obtenção de eletrodepósitos de Zn/Co a diferentes potenciais de deposição mediante a técnica potencioestática. A composição do banho de Zn/Co foi:  $\text{ZnCl}_2=138$  g/L;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}=28$  g/L;  $\text{KCl}=220$  g/L;  $\text{H}_3\text{BO}_3=22$  g/L, relação entre  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]=9:1$ ,  $\text{pH}=4,5 \pm 0,1$ . A voltametria cíclica foi realizada a uma velocidade de varredura  $100$  mV/s, um eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  foi usado como referência, uma placa de platina como contra-eletrodo e como eletrodos de trabalho foram usados carbono vítreo e aço-carbono. Antes de cada ensaio, as soluções foram desaeradas borbulhando nitrogênio por  $15$  min. Os ensaios de avaliação da resistência à corrosão foram realizados em solução naturalmente areada de  $\text{NaCl}$   $0,1$  mol/L por técnicas eletroquímicas como monitoramento do potencial de corrosão, medida da resistência de polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica. Nas deposições potencioestáticas os potenciais aplicados foram  $-1300$  mV $_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$ ,  $-1375$  mV $_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  e  $-1450$  mV $_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  por  $3$  min. Os voltamogramas mostraram dois picos anódicos situados em  $-0,65$ V $_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  e  $-0,35$ V $_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  os quais são atribuídos à dissolução de fases ricas em zinco e cobalto, respectivamente, e um pico de corrente máxima na varredura catódica como consequência da deposição da liga. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os eletrodepósitos obtidos no potencial de  $-1450$  mV $_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}$  foram uniformes, homogêneos e compactos, obtendo-se um melhor refinamento de grão e uma maior resistência à corrosão que para o zinco puro. A caracterização estrutural e química foi feita por difração de raios-X (XRD) e fluorescência de raios-X (XRF).

**Palavras-chave:** eletrodeposição potencioestática, ligas Zn/Co, voltametria cíclica, resistência à corrosão.

---

## Introdução

---

Revestimentos de zinco eletrodepositados têm sido utilizados há muito tempo na indústria automobilística, visando à obtenção de revestimentos com boa resistência à corrosão [1]. Além destas ligas serem mais resistentes ao zinco puro, elas surgiram como alternativa para substituir o cádmio (Cd) por ser este de natureza tóxica, mas que foi 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].

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 [4].

Neste trabalho, estudou-se o mecanismo de eletrodeposição da liga Zn/Co sobre aço-carbono AISI 1020 pela técnica de voltametria cíclica e a obtenção de eletrodepósitos de Zn/Co usando a técnica potencioestática (cronoamperometria). Além disso, foi avaliada a resistência à corrosão destes eletrodepósitos. As técnicas eletroquímicas para a avaliação da resistência à corrosão foram o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas e medidas de resistência de polarização linear ( $R_p$ ) e espectroscopia de impedância eletroquímica. As características morfológicas serão analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia ótica (MO). Energia dispersiva de raios X (EDX) e fluorescência de raios X (XRF) serão utilizadas para a composição elementar da liga zinco/cobalto.

## Experimental

Para os ensaios 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 fornecido pela empresa americana Alfa Aesar Stock 42822. Todos os ensaios voltamétricos foram feitos sem agitação e as soluções usadas foram desareadas mediante o borbulhamento de N<sub>2</sub> por um tempo de 15 min; a faixa de potencial usada foi de 0,5 V a -1,5 V quando a direção da varredura foi revertida para o valor inicial. Todos os valores de potencial foram expressos em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>. A velocidade de varredura adotada foi de 100 mV/s.

Para a limpeza do eletrodo de trabalho (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.

Para os ensaios de eletrodeposição potencioestática (cronoamperometria) foram usados como eletrodos de trabalho chapas de aço-carbono (AISI 1020), com geometria de face quadrangular e dimensões de 3 cm x 3 cm x 0,8 cm. Antes dos ensaios de eletrodeposição as chapas de aço-carbono AISI 1020 foram previamente polidas em lixas de carvão 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.

Os eletrólitos utilizados para a realização dos diferentes ensaios eletroquímicos foram preparados a partir dos seguintes reagentes grau analítico (P.A.):

- cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>);
- cloreto de cobalto hexaidratado (CoCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O);
- cloreto de potássio (KCl);
- ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>);

Nas tabelas 1 e 2 estão apresentadas as concentrações e características do banho de zinco e cobalto inicialmente selecionados. Estas concentrações foram selecionadas tendo como base os diferentes banhos ácidos à base de cloretos usados na literatura [4, 5, 6].

### Tabela 1

### Tabela 2

Após a determinação, por voltametria cíclica, dos voltamogramas para cada solução eletrolítica, os potenciais de deposição para os metais puros e ligas foram obtidos dos picos catódicos 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<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>) em torno ao potencial de pico (E<sub>pico</sub>), ou seja:

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

Onde E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub> são potenciais determinados de modo que E<sub>1</sub> = - η x E<sub>pico</sub> e E<sub>2</sub> = + η x E<sub>pico</sub>, sendo η = 75 mV.

Depois de cada deposição potencioestática, 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 guardado num dessecador com sílica gel.

Os ensaios eletroquímicos correspondentes a potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica, resistência de polarização linear e curvas de polarização de Tafel, foram feitas numa cela vertical pequena com área exposta ao eletrodo de trabalho de 0,25 cm<sup>2</sup>, contendo uma solução arejada e não agitada de NaCl 0,1 mol/L a temperatura ambiente e usando como eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> e como contra-eletrodos (anodo) dois fios de platina. Estas medidas foram feitas num potencioestato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273A controlado pelo programa Softcorr M352.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo em solução de NaCl 0,1 mol/L. O intervalo de frequências usado foi de 50 kHz a 5 mHz com amplitude de perturbação do potencial de 10 mV rms e 10 medidas realizadas por década logarítmica de frequência em um potencioestato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273A acoplado a um

analisador de frequência Solartron modelo 1255B, controlado pelo programa de hardware, Zplot.

A caracterização por MEV das amostras depositadas potenciostaticamente 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  $\mu\text{A}$  e 150  $\mu\text{A}$ .

A análise por energia dispersiva de raios X (EDX) 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.

Para as análises por fluorescência de raios X 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 ZnCo 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 minutos 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 ItalStructures, 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.

## Resultados e Discussões

---

### 1. Voltametria cíclica

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

Os estudos sobre o mecanismo de deposição do zinco, cobalto e a liga Zn/Co com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$  9:1 sobre carbono vítreo foi realizada por voltametria cíclica dentro de uma faixa de potencial estabelecido para cada sistema, em meio de cloreto, e velocidade de varredura de 100 mV/s.

Como etapa inicial dos estudos de voltametria cíclica se fez uma varredura de potencial numa longa faixa (-2,5 V a +2,5 V), para uma solução em branco (eletrólito suporte) que continha só os reagentes de cloreto de potássio (KCl) e ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), mostrada na Figura 1.

#### Figura 1

Na Figura 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 hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Na varredura direta (catódica), o eletrodo de trabalho atua como cátodo ocorrendo sobre ele uma reação de evolução de  $H_2(g)$ , 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 [7].

Na Figura 2, observa-se o voltamograma para a solução contendo sal de zinco com um potencial de inversão catódica de  $-1,3 V_{Ag/AgCl}$ , onde se pode notar que a deposição do zinco puro começa em aproximadamente  $-1,11 V_{Ag/AgCl}$  e apresenta um pico de redução em aproximadamente  $-1,26 V_{Ag/AgCl}$  e um pico de oxidação ao redor de  $-0,75 V_{Ag/AgCl}$ , o que concorda com os resultados obtidos por outros autores em meio de cloretos [8, 9]. Este pico de oxidação do zinco foi atribuído à dissolução do zinco na fase  $\eta$  (estrutura hexagonal). Em estudos feitos para várias concentrações de zinco se mostrou que para concentrações maiores o pico de oxidação de zinco, no voltamograma, mudava para potenciais mais positivos, fato que pode ser facilmente corroborado através da equação de Nernst. Da figura também se pode notar que abaixo de  $-1,11 V_{Ag/AgCl}$  a corrente cresce rapidamente devido ao processo simultâneo de nucleação e crescimento do depósito até um valor aproximado de  $-190 mA/cm^2$  como densidade de corrente limite [9].

### Figura 2

A Figura 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  $\mu A/cm^2$ ) devido ao fato da carga depositada de cobalto nessa faixa de potencial foi muito pequena (de  $-1,0 V_{Ag/AgCl}$  a  $0,5 V_{Ag/AgCl}$ ).

### Figura 3

Na Figura 3, observa-se outro voltamograma para a solução contendo íons de cobalto usando uma faixa de potencial mais ampla ( $-1,25 V_{Ag/AgCl}$  a  $1,25 V_{Ag/AgCl}$ ), onde as correntes são muito maiores que na curva anterior. Isso ocorre devido ao fato das características de cada voltamograma dependerem dos limites de potencial. Neste caso, para a Figura 4, o limite no sentido direto catódico foi para limites mais negativos gerando um maior crescimento do depósito que na Figura 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  $-0,15 V_{Ag/AgCl}$ , o qual concorda com os resultados obtidos por outros autores no mesmo meio [10, 11].

### Figura 4

Na Figura 5, mostra-se o voltamograma para o banho contendo zinco e cobalto, usando como eletrodo de trabalho carbono vítreo, cuja área exposta foi de  $0,07 cm^2$ , dois fios de platina como contra-eletrodos e um eletrodo de  $Ag/AgCl$  como referência. Na varredura direta (catódica) se observa que a formação da liga  $Zn/Co$  começa em aproximadamente  $-1,13 V_{Ag/AgCl}$  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  $-1,3 V_{Ag/AgCl}$  relacionado à reação de desprendimento

de hidrogênio é notado antes do começo da varredura inversa. Na varredura inversa, observam-se dois picos de oxidação em potenciais de  $-0,68 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-0,35 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , os quais comparados com os valores obtidos nas Figuras 2 e 3 e com outros resultados obtidos na literatura [8, 9, 11] podem ser atribuídos aos picos de dissolução de fases ricas em zinco e cobalto, respectivamente [12]. 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 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 o tamanho do pico anódico (a corrente pico) de 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 5

## 1.2 Voltametria cíclica com eletrodo de aço-carbono AISI 1020

Na Figura 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 AISI 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 [13]. Os três picos de oxidação observados na varredura anódica podem ser atribuídos segundo Jovic et al. [14] à dissolução dos metais (zinco e cobalto) a partir de diferentes fases intermediárias ou compostos intermetálicos. Estudos feitos por diversos autores [13, 15] 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 6

## 2. Ensaios potencioestáticos de deposição - Cronoamperometria

Para os ensaios de cronoamperometria só foram consideradas as soluções eletrolíticas contendo Zn e Co para a relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ : 9/1, já que as porcentagens de cobalto encontradas nos depósitos se aproximavam mais da faixa de 0,6 % e 1 %, que é a faixa de cobalto boa para obter ligas de Zn/Co com boa resistência à corrosão. O substrato utilizado foi um aço-carbono AISI 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 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 7.

### Figura 7

Na Figura 8, encontram-se representados os transientes de corrente para cada potencial aplicado, onde ditos potenciais foram tirados da curva catódica do voltamograma para a relação Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> : 9/1. Para esta relação o potencial de -1375 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, representa o pico de redução para este sistema e os outros potenciais seriam ± 75 mV em relação ao potencial de pico.

### Figura 8

Para os transientes de corrente, correspondente a relação Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> 9:1 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 é mais negativo. Para este sistema (9:1) os dois últimos transientes obtidos a sobrepotenciais mais negativos (-1375 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e -1450 mV<sub>Ag/AgCl</sub>) para o caso da relação Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> 9:1, 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 a deposição. Estes aumentos da densidade de corrente ao início e aos 10 s do processo de deposição são consequência de processos de nucleação e crescimento do depósito, quer dizer que para ambos os casos existiram dois processos de nucleação, primária e secundária [16].

Os transientes de corrente mostrados na Figura 8 foram obtidos empregando-se um contra-eletródo de platina, mas eles 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-eletródo de platina (liberação de Cl<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>);
- um forte odor característico de gás cloro depois de finalizada a deposição (comprovada a liberação de Cl<sub>2</sub>);
- uma forte acidificação do eletrólito (comprovada a liberação de O<sub>2</sub>);

Ohba [17] obteve o mesmo problema quando usou a platina como contra-eletródo, onde concluiu que a explicação para estes fatos era a seguinte:

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



Onde esta reação origina íons H<sup>+</sup> 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 na Figura 9, onde densidades de corrente maiores foram obtidas para os mesmos potenciais, tendo havido uma melhora na eficiência do processo.

### Figura 9

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

Nas Figuras 10 e 11 mostram-se as micrografias obtidas por MEV e seus espectros correspondentes de EDS das superfícies dos depósitos das ligas obtidas com relação concentração  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1, sobre aço-carbono AISI 1020 (com área exposta de  $3,3 \text{ cm}^2$ ) e usando uma chapa de platina como contra-eletródo. Os potenciais aplicados, a carga em coulombs e as composições calculadas por EDS e XRF se encontram apresentados na tabela 3.

#### Tabela 3

Nas imagens por MEV (Fig. 10) das deposições potencioestáticas correspondentes liga com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 pode se observar que à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo o tamanho de grão do depósito decresce, devido ao aumento do teor de cobalto na liga. Na liga da imagem A, obtida a um potencial de  $-1300 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ , o tamanho de grão é maior devido a um menor teor de cobalto e um maior teor de zinco em comparação com a liga da imagem 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 [18].

#### Figura 10

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 [19, 20], estes cristais de zinco exibem uma faixa de tamanhos onde os grãos maiores chegam até aproximadamente  $5 \mu\text{m}$  em diâmetro, mas na presença de cobalto se observa um decréscimo no tamanho de grão de até  $1 \mu\text{m}$ . A inclusão de cobalto causa uma significativa distorção na estrutura hexagonal do zinco, ainda que em pequenas quantidades [20].

Nos estudos feitos por Alcalá et al. [10] e Karwas e Hepel [16] sobre a morfologia dos depósitos da liga Zn/Co em eletrólitos ácidos contendo cloreto, os autores encontraram resultados diferentes, onde depósitos de grão fino eram obtidos para altas relações de  $Zn^{2+}/Co^{2+}$ , mas quando a concentração de cobalto era incrementada os depósitos apresentavam uma estrutura do tipo dendrítica.

Para os depósitos obtidos potencioestaticamente (Fig. 11) 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, onde à medida que o sobrepotencial se torna mais negativo, 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 altos (potenciais bem negativos), estes não conseguem crescer, ficando com uma aparência mais compacta e com boa aderência (Fig. 11 C).

#### Figura 11

## 4. Ensaio de avaliação da resistência á corrosão

### 4.1 Medidas de Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 12 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<sub>Ag/AgCl</sub>, -1375 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e -1450 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e com um tempo de deposição de 3 min. Estas medidas foram tomadas durante um tempo de 1 hora de imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L e pode-se verificar que os revestimentos de Zn/Co obtidos potenciais de -1375 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e -1450 mV<sub>Ag/AgCl</sub> apresentaram potenciais de circuito aberto mais positivos.

#### Figura 12

### 4.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS.

A Figura 13 apresenta os resultados para a amostra de zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co obtidos a diferentes potenciais de deposição (-1300 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, -1375 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, -1450 mV<sub>Ag/AgCl</sub>) e durante um tempo de 3 min. Por meio do diagrama de Nyquist (Figura 13 A), pode-se observar que o diâmetro do arco capacitivo é maior para o eletrodepósito obtido a potencial de -1450 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, o que indica que em termos de valor de impedância total, esta aumenta com o aumento do sobrepotencial aplicado, ou seja,  $Z'_{1450\text{ mV}} > Z'_{1375\text{ mV}} > Z'_{1300\text{ mV}}$ . Por outro lado, no diagrama de Bode  $\log |Z| \times \log f$  (Figura 13 B), observa-se claramente que para baixas frequências o valor da impedância total dos eletrodepósitos de Zn/Co são maiores que à do zinco puro, onde o maior valor de impedância foi registrado para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a potencial de -1450 mV<sub>Ag/AgCl</sub>. Enquanto que, para os valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 13 C), observa-se que para o eletrodepósito de Zn/Co obtido a potencial de -1450 mV<sub>Ag/AgCl</sub> apresenta o maior valor de ângulo de fase (ao redor de  $70^{\circ}$ ) em comparação com os demais eletrodepósitos, indicando assim uma maior proteção conferida ao aço-carbono. Todas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

#### Figura 13

### 4.3 Resistência de polarização linear

Na Tabela 4 se apresentam os valores da resistência de polarização linear obtidos para o zinco puro e os eletrodepósitos de ZnCo com relação  $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$  : 9/1 depositados a potenciais de -1300 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, -1375 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e -1450 mV<sub>Ag/AgCl</sub>. Todas as medidas de resistência de polarização linear ( $R_p$ ) foram obtidas após 80 minutos de imersão.

#### Tabela 4

Estes valores  $R_p$  mostram que o eletrodepósito de Zn/Co obtido a um potencial de  $-1450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  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.

#### 4.4 Levantamento das Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 150 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L obtidas para a amostra de zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] : 9/1$  depositados sobre aço carbono e a potenciais de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $-1375 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-1450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  são apresentadas na Figura 14. Mediante os resultados observados na Figura 14, pode-se verificar que os valores de potenciais de corrosão do zinco puro e o eletrodepósito de Zn/Co obtido a potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  são muito próximos e que a menor densidade de corrente de corrosão foi registrada para o eletrodepósito de ZnCo obtido a potencial de  $-1450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ .

#### Figura 14

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 eletrodepósitos Zn/Co com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] : 9/1$  foi a um potencial aplicado de  $-1450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  com um tempo de 3 minutos, o qual concorda com o resultado de outros autores [21,22,23] que também obtiveram depósitos de Zn/Co com melhor resistência à corrosão que o zinco puro.

---

#### Conclusões

---

Os experimentos de voltametria cíclica feita para os metais individuais de zinco e cobalto sobre carbono vítreo forneceram-nos informações para a identificação dos potenciais de oxidação e redução no voltamograma da liga Zn/Co, onde o pico de redução para o cobalto não foi percebido devido a sua baixa concentração na solução, o qual gerou correntes bem baixas.

A voltametria cíclica realizada feita 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, fará com que este também será oxidado através dos defeitos do revestimento.

Pelos resultados obtidos por MEV para as deposições potenciostáticas, observa-se que para os eletrodepósitos da liga Zn/Co com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] : 9:1$ , o aumento do sobrepotencial para valores mais negativos 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.

Os ensaios eletroquímicos de avaliação da resistência à corrosão mostraram que entre os valores de potenciais usados para a obtenção dos eletrodepósitos de Zn/Co, a melhor condição para obter um eletrodepósito com maior resistência à corrosão que o zinco puro foi a um potencial de  $-1450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  com um tempo de deposição de 3 min. Além

disso, as imagens por MEV mostraram que para dita condição de potencial a distribuição e refinamento de grãos foi melhor.

### 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, 2º 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. 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.
6. AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I general theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103 -1112, Dec. 1939.
7. GABE, D. R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 908-915, Jun. 1997.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.

12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. TREJO, G. Effect of benzylideneacetone on the electrodeposition mechanism of Zn-Co alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, p. 373-379, Dec. 2003.
16. KARWAS, C.; HEPPEL, 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.
17. 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.
18. 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.
19. FRATESI, R.; ROVENTI, G.; GIULIANI, G. Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, p. 1088-1094, Nov. 1997.
20. 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.
21. 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.
22. BOSHKOV, N.; PETROV, K.; VITKOVA, S.; NEMSKA, G.; RAICHEVSKY. 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.
23. 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.

## Agradecimentos

---

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

## Ilustrações e Tabelas

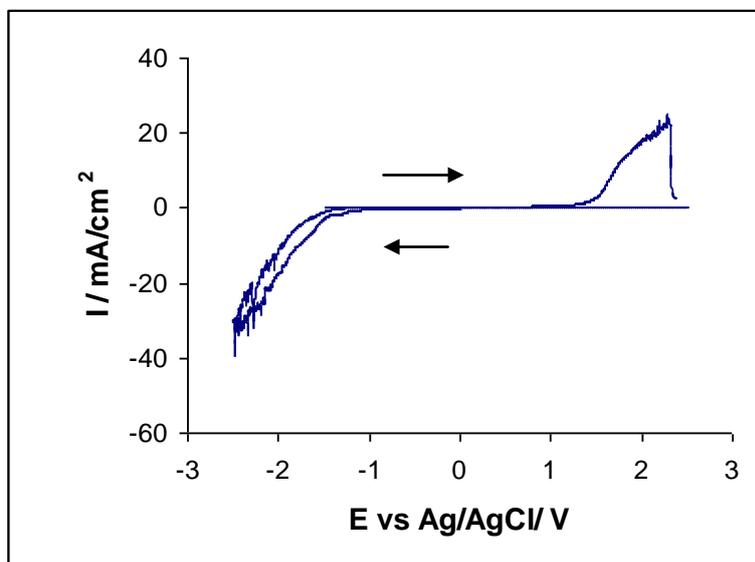
---

**Tabela 1.** Valores de concentração em função dos sais usados para a preparação do banho de zinco e cobalto.

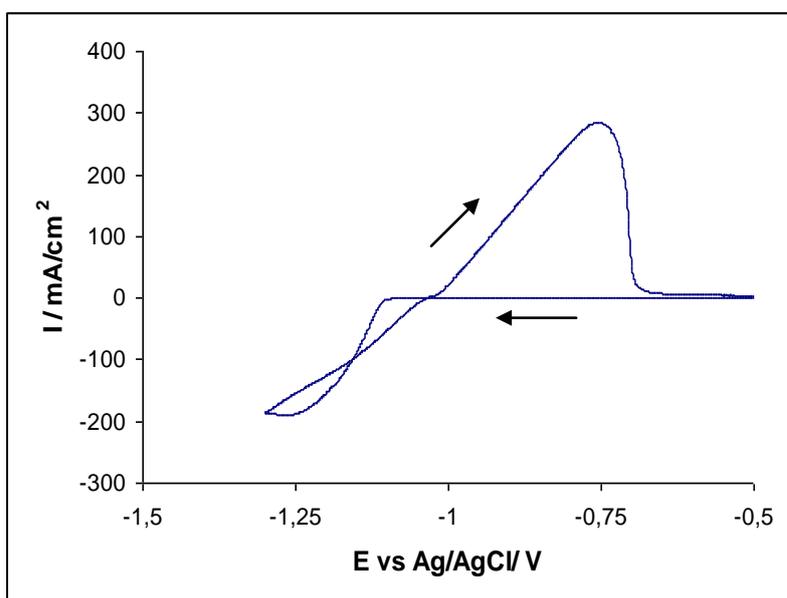
Cloreto de zinco [ZnCl <sub>2</sub> ]	Cloreto de cobalto [CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O]	Cloreto de potássio [KCl]	Acido bórico [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]	Relação [ZnCl <sub>2</sub> ]/[CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O]	pH
138 g/L (0,9 mol/L)	28 g/L (0,1 mol/L)	220 g/L (4,5 mol/L)	22 g/L (0,35 mol/L)	9	5,5

**Tabela 2.** Valores de concentração em função dos íons presentes no banho de zinco e cobalto.

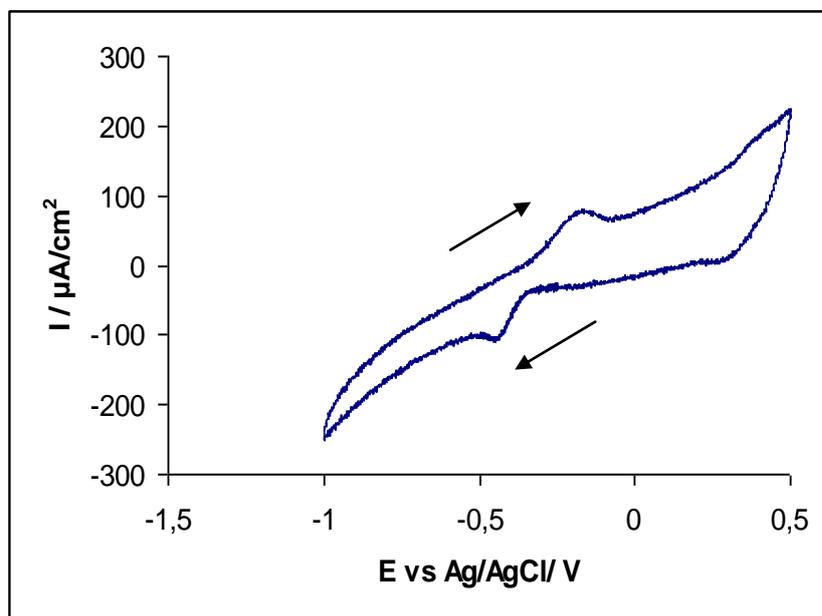
Íons de zinco [Zn <sup>2+</sup> ]	Íons de cobalto [Co <sup>2+</sup> ]	Íons de cloreto [Cl <sup>-1</sup> ]	Íons borato [BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]	pH
65,2 g/L (0,9 mol/L)	7 g/L (0,1 mol/L)	162 g/L (4,5 mol/L)	20,9 g/L 0,35 mol/L	9	5,5



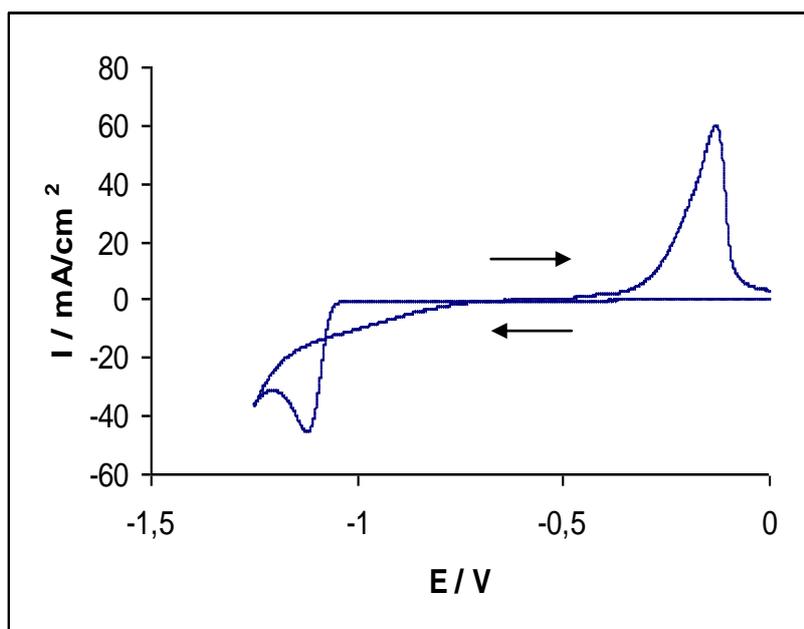
**Figura 1.** Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido no eletrólito suporte contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{KCl}$ , registrado a  $100 \text{ mV/s}$ , entre limites de potencial de  $-2,5 \text{ V}$  a  $2,5 \text{ V}$ .



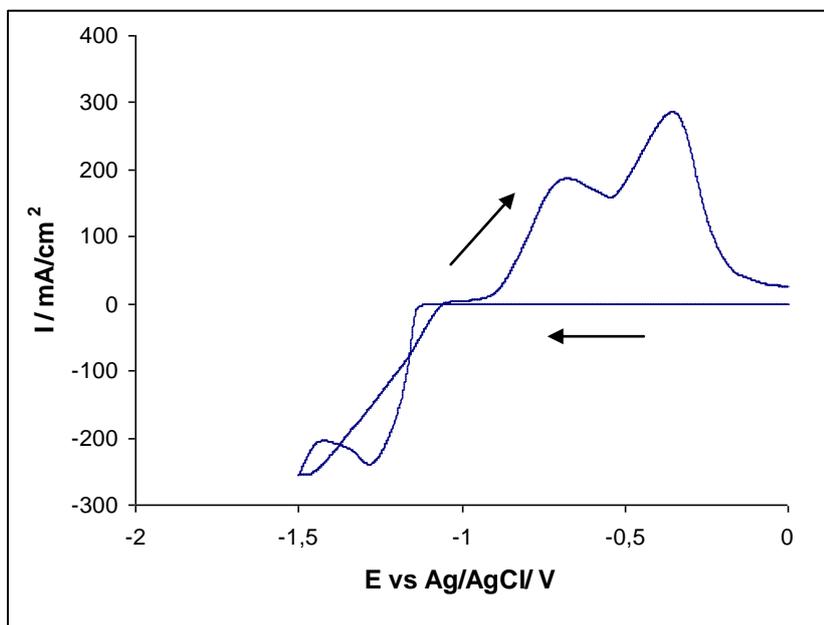
**Figura 2.** Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido no eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{ZnCl}_2$ , registrado a  $100 \text{ mV/s}$ , entre limites de potencial de  $-0,5 \text{ V}$  a  $-1,3 \text{ V}$ .



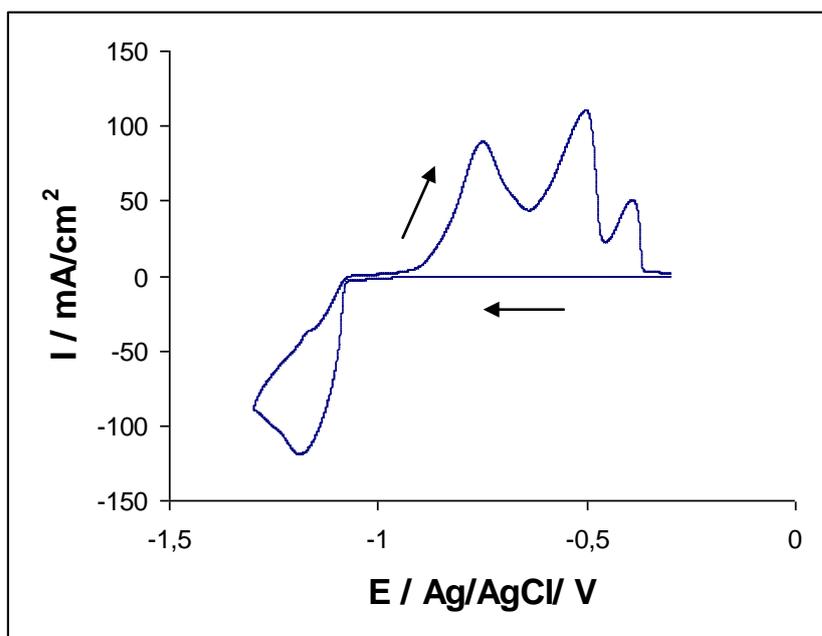
**Figura 3** Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido para o eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , registrado a  $100 \text{ mV/s}$ , com limites de potencial de  $0,5 \text{ V}$  a  $-1,0 \text{ V}$ .



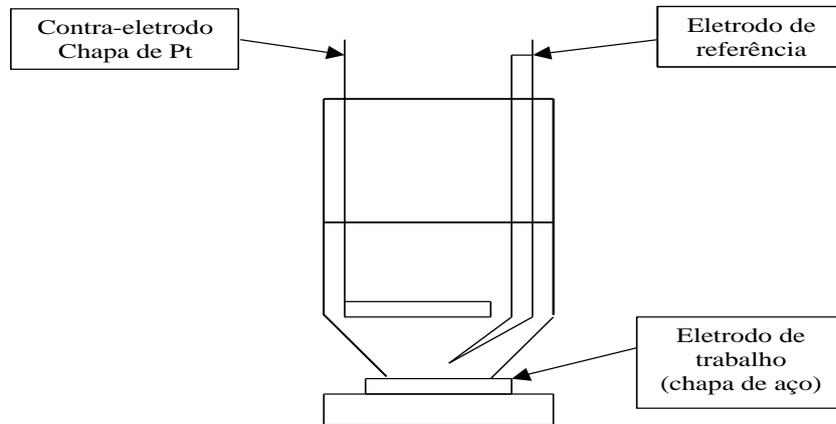
**Figura 4.** Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , registrado a  $100 \text{ mV/s}$ , entre limites de potencial de  $0,0 \text{ V}$  a  $-1,25 \text{ V}$ .



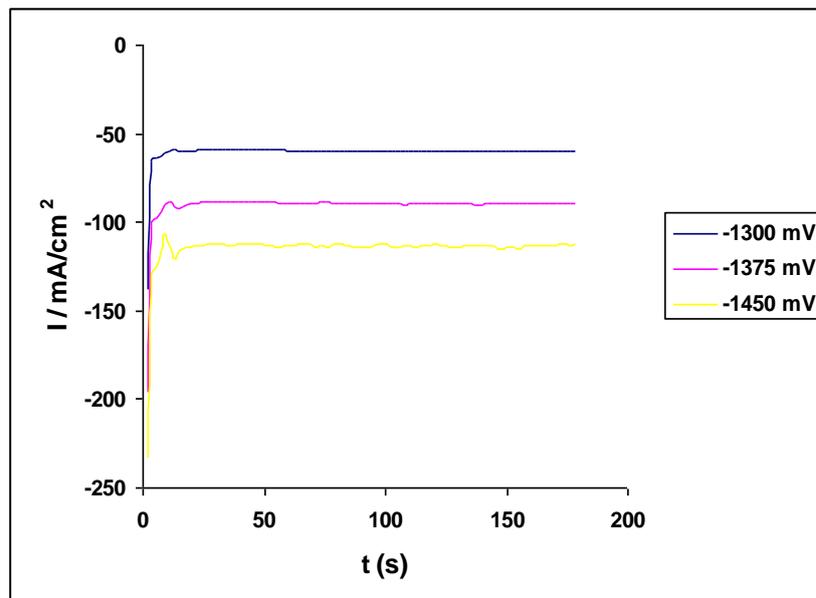
**Figura 5.** Voltamograma cíclico para carbono vítreo obtido para o eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ : 6/1, registrado a 100 mV/s, entre limites de potencial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



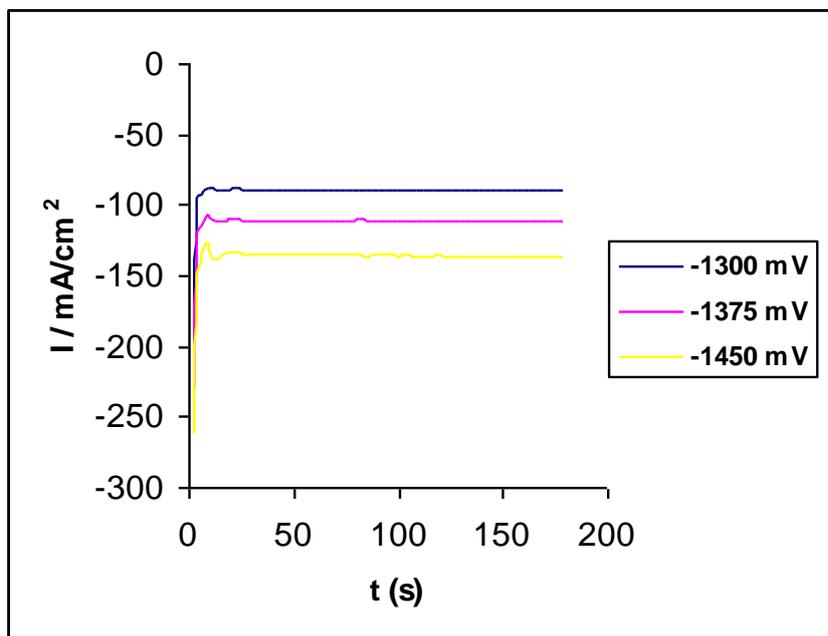
**Figura 6.** Voltamograma cíclico para aço carbono 1020 obtido para o eletrólito contendo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 100 mV/s, com relação  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ : 6/1, entre limites de potencial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



**Figura 7.** Desenho da célula eletroquímica usada para os ensaios de deposição potencioestática.



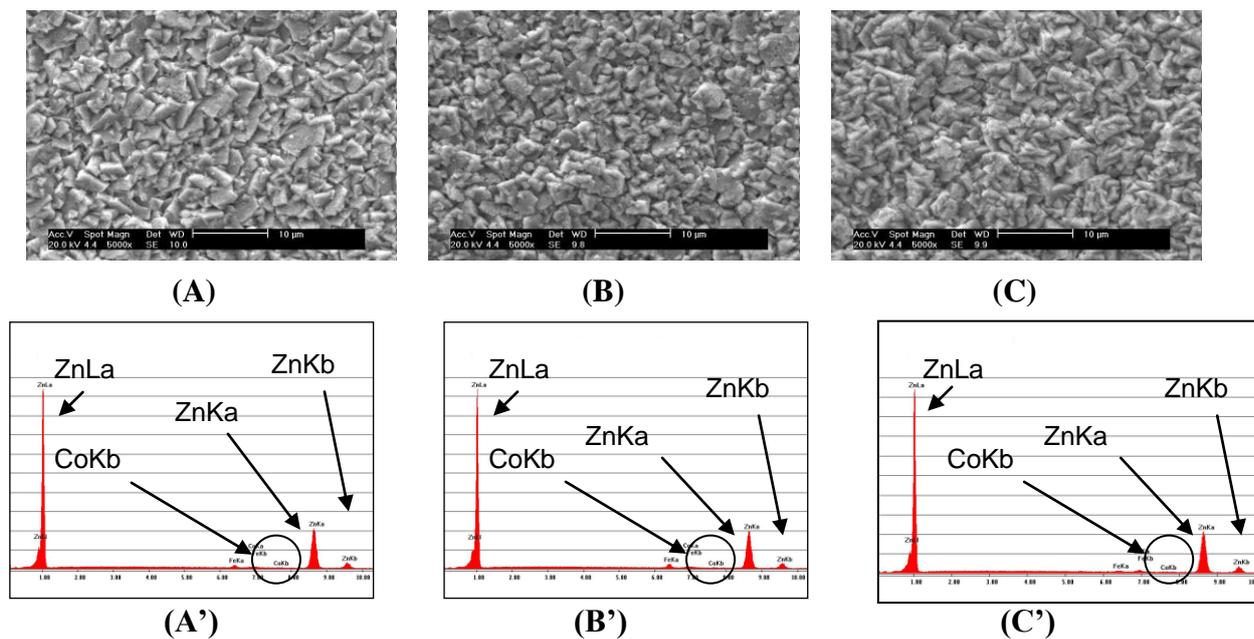
**Figura 8.** Transientes de corrente para as deposições potencioestáticas da liga ZnCo, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 sobre aço-carbono SAE 1020, a diferentes potenciais de deposição,  $E_1 = -1450 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ ,  $E_2 = -1375 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$  e  $E_3 = -1300 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ , por 3 min. célula de área grande ( $A = 3,3 \text{ cm}^2$ ).



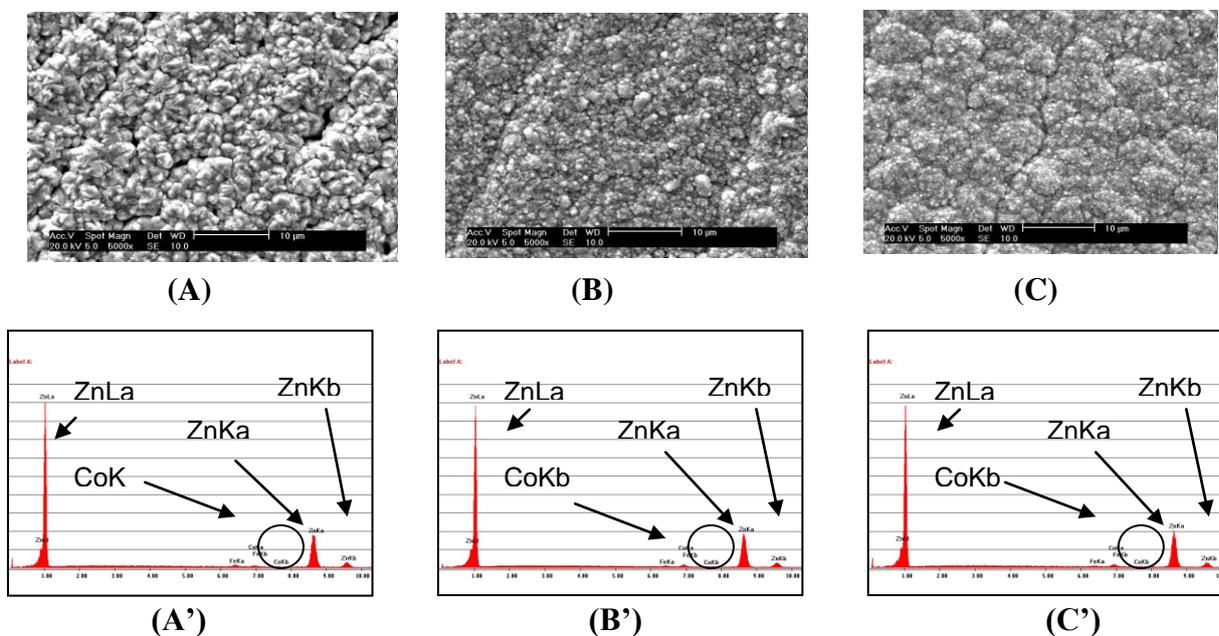
**Figura 9.** Transientes de corrente para a deposição potenciostática da liga ZnCo, para a relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  9:1 sobre aço-carbono AISI 1020, usando como anodo um disco de zinco, a diferentes potenciais de deposição,  $E_1 = -1300$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>,  $E_2 = -1375$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>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

**Tabela 3.** Porcentagens em massa de zinco e cobalto encontradas pelas técnicas de EDS e XRF para os depósitos obtidos potenciostaticamente.

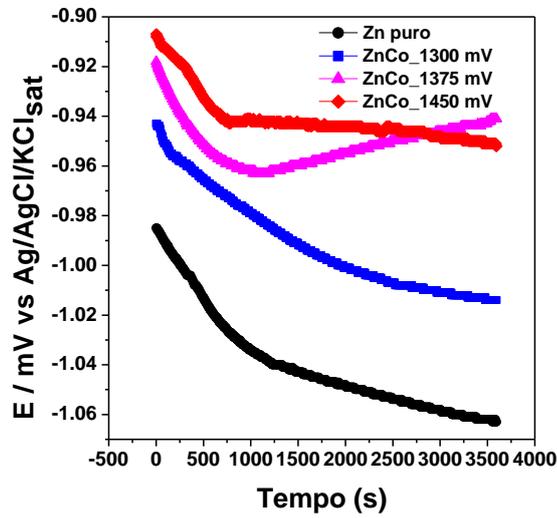
Relação [Zn <sup>2+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]	Potencial (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	Q <sub>total</sub> (C)	EDS		XRF	
			% massa Zn	% massa Co	% massa Zn	% massa Co
9:1	-1450	67,12	97,49	2,51	95,81	4,19
9:1	-1375	53,46	98,33	1,67	98,41	1,59
9:1	-1300	35,64	98,46	1,54	98,01	1,99



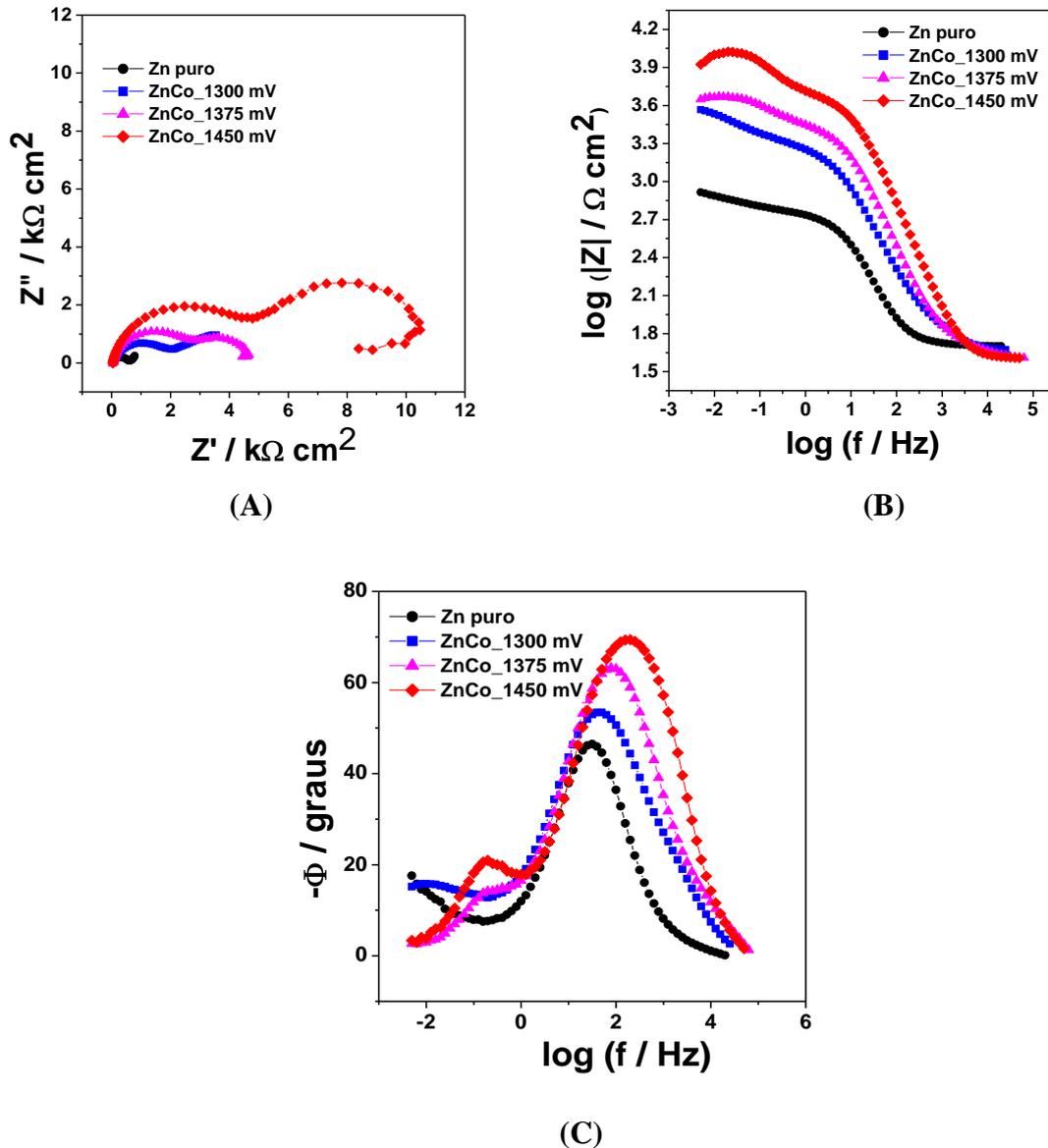
**Figura 10.** (A), (B) e (C) Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários dos depósitos de ZnCo com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1, para diferentes potenciais, (A)  $E_1 = -1300$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>, (B)  $E_2 = -1375$  mV<sub>Ag/AgCl</sub> e (C)  $E_3 = -1450$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>, durante 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 11.** (A), (B) e (C) Imagens obtidas em MEV por elétrons secundários dos depósitos de ZnCo com relação  $Zn^{2+}/Co^{2+}$  : 9/1 usando como anodo um disco de zinco, para diferentes potenciais, (A)  $E_1 = -1300$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>, (B)  $E_2 = -1375$  mV<sub>Ag/AgCl</sub> e (C)  $E_3 = -1450$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>, 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.



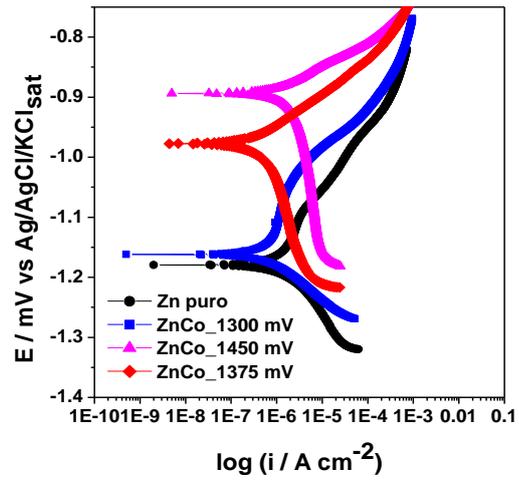
**Figura 12** – Curvas de potencial com o tempo para o zinco puro e para os eletrodepósitos de Zn/Co a potenciais de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $-1375 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-1450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ , em solução de NaCl 0,1 mol/L.



**Figura 13** - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) para as amostras de zinco puro e eletrodepósitos de Zn/Co a diferentes potenciais de deposição. Os resultados foram obtidos após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L.

**Tabela 4.** Valores da resistência de polarização para as amostras de zinco e eletrodepósitos de Zn/Co a diferentes potenciais de deposição.

Amostras	Rp (kohm cm <sup>2</sup> )
Zn puro	3,8
ZnCo (-1300 mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	16,6
ZnCo (-1375 mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	12,9
ZnCo (-1450 mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	38,6



**Figura 14** - Curvas de Polarização para as amostras de zinco puro e eletrodepósitos de ZnCo a diferentes potenciais de deposição. Os resultados foram obtidos após 150 min de imersão em solução 0,1M de NaCl, com velocidade de varredura  $v=0.5$  mV s