

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Influência do teor de ferro na estrutura e na resistência à corrosão de revestimentos de ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co obtidos por eletrodeposição

Roberto Zenhei Nakazato^a, Conceição Aparecida Matsumoto Dutra^b, Flávia Cristina Zenith Ferreira^c

Abstract

Coatings of zinc alloys containing iron group elements (Ni, Fe and Co) have been widely applied, mainly in the automotive industry for having good characteristics of ductility, weldability, conformability, adhesion to paint and high corrosion resistance. Electrodeposited Zn-Fe and Zn-Fe-Co alloys were obtained on copper and on cold rolled steel substrates by electrolysis at -15 mA/cm² from baths containing potassium chloride, ammonium chloride, boric acid, citrate, 0.40 mol/L of Fe²⁺, (0.10 to 0.40) mol/L of Zn²⁺ and (0,01 a 0,04) mol/L of Co²⁺, pH 3.5. The results of EDX analysis revealed a Fe contents between 1 and 56 %(wt.) in the alloy. The higher of iron content the lower of the content of Zn²⁺ ions in the bath. X-ray diffraction analysis indicated the presence of the η -phase. The study of the corrosion resistance in 3.5% NaCl solution, through potentiodynamic polarization curves showed lower corrosion current densities for coatings containing (3 to 18) % of Fe (wt.) in the alloy. The addition of small concentrations of Co²⁺ to the bath containing Zn²⁺ and Fe²⁺, keeping fixed the ratio [Co⁺²]/[Zn²⁺], resulted in a greater incorporation of iron in coatings. The behavior related to corrosion of alloys Zn-Fe-Co was similar to that of Zn-Fe binary alloys.

Keywords: Zinc alloy, corrosion resistance, electrodeposition.

Resumo

Revestimentos de ligas de zinco contendo elementos do grupo do ferro (Ni, Fe e Co), têm encontrado grande aplicação, principalmente, na indústria automobilística por apresentarem boas características de ductibilidade, soldabilidade, conformabilidade, aderência à pintura e elevada resistência à corrosão. Eletrodepósitos de ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co foram obtidos sobre substratos de cobre e de aço laminado a frio, através de eletrólise a -15 mA/cm² em banhos contendo cloreto de potássio, cloreto de amônio, ácido bórico, citrato, 0,40 mol/L de Fe²⁺, (0,10 a 0,40) mol/L de Zn²⁺ e (0,01 a 0,04) mol/L de Co²⁺, pH 3,5. Os resultados das análises de EDS revelaram teores entre (1 e 56) % de Fe (m/m) na liga, sendo o teor de Fe tanto maior quanto menor o teor de Zn²⁺ no banho. A análise de difração de raios X indicou a presença da fase η . O estudo da resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5 %, através de curvas de polarização potenciodinâmica, revelou menores densidades de corrente de corrosão para revestimentos com teores de (3 a 18) % de Fe (m/m) na liga. A adição de pequenas concentrações de Co²⁺ ao banho contendo Zn²⁺ e Fe²⁺,

^a Doutor, Químico – FEG/ UNESP

^b Doutora, Engenheira Química – FEG/ UNESP

^c Mestre, Química – FEG/ UNESP

mantendo fixa a razão $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Zn}^{2+}]$, resultaram em uma maior incorporação de ferro aos revestimentos. O comportamento quanto à corrosão das ligas Zn-Fe-Co foi similar ao das ligas binárias Zn-Fe.

Palavras-chave: Liga de zinco, resistência à corrosão, eletrodeposição.

Introdução

Ligas de zinco com elementos do grupo do ferro podem ser obtidos por codeposição anômala, ou seja, o elemento menos nobre (zinco) é depositado preferencialmente em relação aos elementos do grupo VIIB (Ni, Fe e Co) (1, 2). A presença de apenas 1 % de Co em ligas Zn-Co melhora as propriedades funcionais, enquanto ligas contendo 30 % de Co revelam excelentes propriedades anticorrosivas, porém, o teor ótimo desse elemento de liga ainda é assunto de controvérsias (3, 4). Revestimentos de ligas Zn-Fe, semelhante aos formados com outros elementos do grupo do ferro apresentam muitas aplicações, principalmente, na indústria automobilística e aeroespacial, devido às boas propriedades de ductibilidade, soldabilidade, conformabilidade, aderência à pintura e resistência à corrosão (5-7). Ligas Zn-Fe-Co contendo elevado teor de cobalto ≥ 30 % (m/m) + 1 % de Fe (m/m) revelaram estrutura nanocristalina e resistência à corrosão superior aos revestimentos de zinco e de ligas Zn-Fe-Co com baixo teor de cobalto e revestimentos de cádmio (8). Estudos anteriores revelaram que eletrodepósitos de ligas Zn-Fe com teor de Fe entre (1 e 56) % (m/m) podem ser preparados através de eletrólise em corrente constante a partir de banhos ácidos de cloreto e que estes protegem o aço através de ação galvânica e apresentam boa resistência à corrosão em meio NaCl 3,5 % (9, 10). Eletrodepósitos de liga Zn-Fe-Co obtidos a partir de banhos contendo 0,40 mol/L de Fe^{2+} , 0,05 mol/L de Co^{2+} e (0,10 a 0,40) mol/L de Zn^{2+} revelaram que os teores de ferro e de cobalto na liga dependem da razão $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$. Neste trabalho revestimentos de ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co contendo de (1 a 56) %Fe (m/m) e (1 a 2) %Co (m/m) foram obtidos a partir de banhos ácidos contendo diferentes concentrações de íons Fe^{2+} e razão $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ igual a 10/1 e caracterizados quanto à morfologia, estrutura e resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5 %.

Metodologia

Os revestimentos de Zn-Fe e Zn-Fe-Co foram obtidos a partir de soluções de eletrodeposição preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água deionizada. O pH da solução foi ajustado em 3,5 com auxílio de pHmetro HANNA, modelo pH 21. A composição das soluções empregadas é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das soluções empregadas na eletrodeposição de ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co, pH 3,5.

Liga	Concentração (mol/L)						
	KCl	NH_4Cl	H_3BO_3	$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	FeCl_2	ZnCl_2	CoCl_2
Zn-Fe	2,5	0,40	0,50	0,10	0,40	0,10 a 0,40	--
Zn-Fe-Co	2,5	0,40	0,50	0,10	0,40	0,10 a 0,40	0,010 a 0,040

Chapas de cobre eletrolítico 99,5 % e de aço-carbono (laminado a frio, BFE-CSN) com dimensões de 100 mm x 15 mm e espessura de 0,5 mm e 0,3 mm, respectivamente, foram empregadas como substrato na eletrodeposição. A preparação das chapas foi feita através de

polimento mecânico com lixas d'água de grana 230, 600, 1200 e 1500, lavadas com água deionizada e álcool isopropílico, em banho de ultrassom, durante 10 min e depois secas com jato de ar.

Os revestimentos de ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co foram obtidos sobre as chapas de cobre e de aço aplicando-se uma densidade de corrente de -15 mA/cm^2 por 20 min. A eletrólise foi realizada em uma célula eletrolítica contendo 250 mL de solução e a agitação foi feita através de borbulhamento de nitrogênio gasoso de grau analítico. Após a eletrodeposição, os revestimentos foram lavados com água deionizada, álcool isopropílico, secas em jatos de ar e armazenadas em dessecador a vácuo.

Para a caracterização dos revestimentos, as amostras foram seccionadas com dimensão de 15 mm x 15 mm. A análise da morfologia dos revestimentos foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio ZEISS - EVO LS15 e uma sonda OXFORD INSTRUMENTS - INCAx-act foi empregada na análise da composição da dos revestimentos de liga, por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS). A verificação da estrutura e a formação de fases foram feitas através de difração de raios X (DRX) em um difratômetro SHIMADZU, XDR-6000. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ de 10° a 100° , empregando radiação Cu-K α .

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula de corrosão tipo “flat” EG&G PAR, com capacidade para 250 mL de solução, apresentando compartimentos para o contraeletrodo de platina, o eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de calomelano saturado, Hg/Hg₂Cl₂, KCl_{sat}, (ECS, +242 mV vs. ENH). Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, aerada naturalmente, a uma velocidade de 0,333 mV/s (20 mV/min), no intervalo de $-0,25 \text{ V}$ versus o potencial de circuito-aberto (E_{CA}) a $+0,2 \text{ V}$, com auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N, interfaceado a um microcomputador através de programa GPES.

Resultados e discussão

Caracterização dos revestimentos de liga Zn-Fe e Zn-Fe-Co através de MEV/EDS e DRX

A análise através de microscopia eletrônica de varredura foi realizada nos revestimentos depositados sobre cobre para evitar que houvesse a interferência do substrato nas análises de EDS. A Figura 1 mostra as imagens das superfícies dos revestimentos de liga Zn-Fe obtidas a partir dos banhos de eletrodeposição com concentrações de Zn²⁺ variando de 0,40 mol/L a 0,10 mol/L, mantendo fixa a concentração de Fe²⁺ em 0,40 mol/L e de citrato em 0,10 mol/L. A análise morfológica dos revestimentos revelou que a diminuição de íons Zn²⁺ na solução resulta no aumento do teor de ferro na liga fazendo com os grãos tornem-se progressivamente menores até atingir um aspecto aparentemente amorfo. Quando o banho contém a máxima concentração de Zn²⁺ (0,40 mol/L), nota-se a presença cristais hexagonais, muito semelhantes à morfologia de zinco puro (Figura 1a). A análise da composição do revestimento revelou a presença de cerca de 1 % de Fe (m/m). Revestimentos com aspecto semelhante foram obtidos por Gómez (11) que observou que a estrutura dos eletrodepósitos com até 6 % de Fe é semelhante à do zinco puro. Na Figura 1(b), a imagem do revestimento obtido do banho contendo 0,20 mol/L de Zn²⁺ mostra uma morfologia muito semelhante a da Figura 1(a),

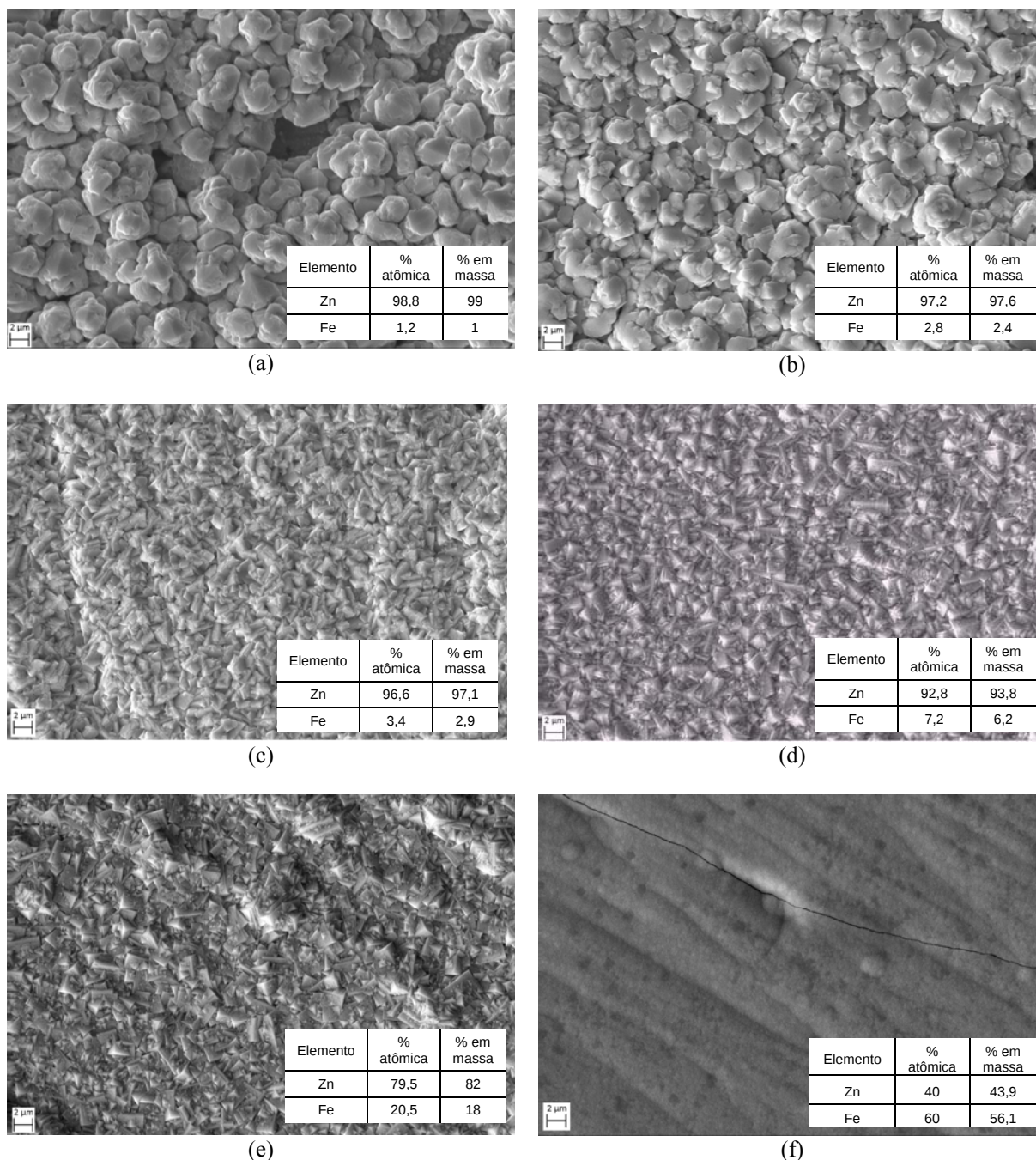


Figura 1 - Imagem (MEV) e composição (EDS) dos revestimentos de liga Zn-Fe obtidos, sobre cobre, a partir de banhos contendo 0,40 mol/L de Fe^{2+} , 0,10 mol/L de citrato e Zn^{2+} : (a) 0,40 mol/L; (b) 0,20 mol/L; (c) 0,18 mol/L; (d) 0,16 mol/L; (e) 0,13 mol/L; (f) 0,10 mol/L.

no entanto, observa-se uma diminuição no tamanho dos cristais, mantendo aspecto hexagonal do zinco. O refinamento da estrutura é atribuído ao maior teor de ferro na liga, cerca de 2,4 % de Fe (m/m). As Figuras 1(c), 1(d) e 1(e) obtidas dos revestimentos contendo, respectivamente, 0,18 mol/L; 0,16 mol/L e 0,13 mol/L de Zn^{2+} no banho revelaram a formação de cristais ainda menores, com a perda da estrutura hexagonal. Os cristais adquiriram aspecto cúbico. As análises através de EDS indicaram, respectivamente, teores de 2,9 %; 6,2 % e 18 % de Fe (m/m) nesses revestimentos. Quando a concentração de Zn^{2+} na solução diminuiu para 0,10 mol/L, o revestimento mostra-se liso, com a presença de fissuras (Figura 1f). O teor de ferro na liga foi

cerca de 56 % (m/m). De acordo com Gómez (11), a mudança da morfologia e a diminuição do tamanho dos grãos estão relacionadas, principalmente, com o aumento do teor de ferro no revestimento.

A análise dos revestimentos de liga Zn-Fe contendo diferentes teores de ferro, através de difração de raios X, revelou mudança de estrutura do material. A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X dos revestimentos de liga Zn-Fe com teor de ferro variando de (1,0 a 56) % (m/m). Quando 1,0 % de Fe (m/m) foi incorporado à liga, o difratograma apresentou os seguintes máximos localizados em 2θ : 36,6°; 38,4°; 54,4°; 70,4°; 82°; 84° e 86°. A presença de picos largos e pequenos deslocamentos nos valores de 2θ indica a incorporação dos átomos de ferro na estrutura do zinco com distorção dos parâmetros de rede e formação da fase η Zn-Fe, como verificada anteriormente por Gómez (11).

Quando o revestimento de Zn-Fe possui 2,4 % de Fe (m/m), observa-se uma mudança significativa do difratograma, onde os picos localizados em 36,6° e 38,4° já não são observados, dando origem a um pico largo em 38,1° e outro de pequena intensidade em 41,1°. Este último pico também é observado para teores de 2,9 %; 6,2 % e 18 % de Fe (m/m). Este pico foi atribuído à presença de uma possível fase Zn-Fe com uma estrutura cúbica de face centrada, CFC, em ligas Zn-Fe com alto teor de ferro (11). Os difratogramas dos revestimentos de liga Zn-Fe contendo teor igual ou superior a 2,9 % de Fe (m/m) mostram padrões que são comuns, indicando a presença de novas fases Zn-Fe, porém não puderam ser identificadas a partir dos padrões de difração constantes na literatura. A dificuldade na caracterização destas fases pode ser atribuída à formação de estruturas metaestáveis, diferentes das observadas em condições de equilíbrio.

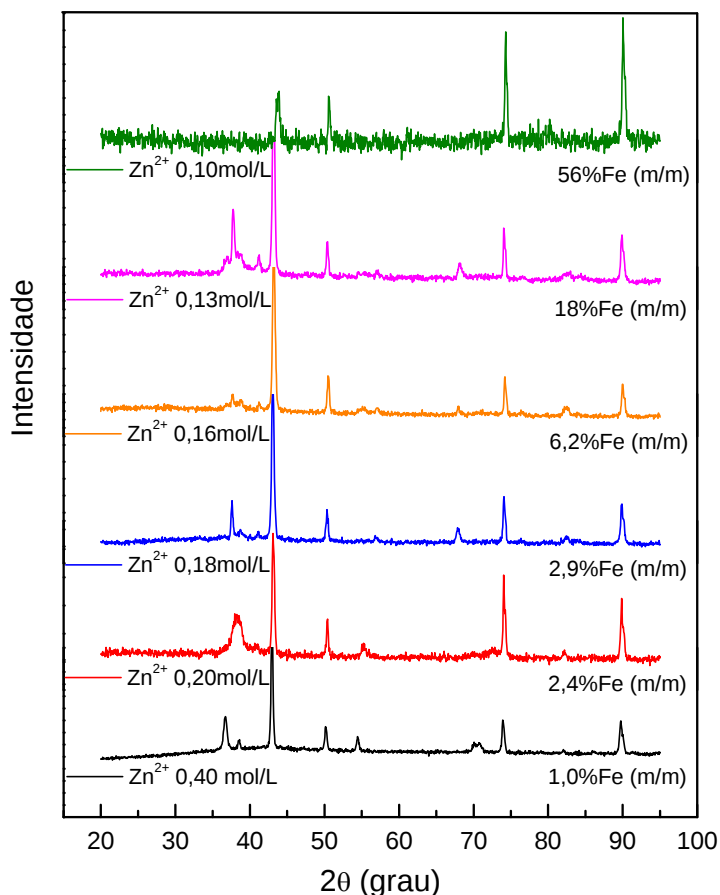


Figura 2 - Difratomogramas de raios X dos revestimentos de liga Zn-Fe obtidos a -15 mA/cm^2 , sobre cobre, a partir de soluções com diferentes concentrações de Zn^{2+} .

Os revestimentos obtidos a partir dos banhos contendo uma concentração fixa de Fe^{2+} e as mesmas concentrações de Zn^{2+} e Co^{2+} , variando de (0,40 a 0,10) mol/L, resultaram na mudança da morfologia do depósito. A Figura 3 mostra as imagens das superfícies dos revestimentos obtidos quando a razão $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ é mantida em 10/1. A morfologia dos revestimentos de liga Zn-Fe-Co, obtida a partir de 0,40 mol/L de Zn^{2+} , Figura 3(a), é diferente daquela apresentada para os revestimentos da liga binária Zn-Fe. A incorporação de 0,8 % de Fe e 1,2 % de Co (m/m) à liga diminui o tamanho dos grãos, que adquirem aspecto globular, como observado anteriormente na literatura (4, 11). Os eletrodepósitos obtidos a partir de soluções contendo concentrações 0,20 mol/L de Zn^{2+} + 0,020 mol/L de Co^{2+} e 0,18 mol/L de Zn^{2+} + 0,018 mol/L de Co^{2+} também mostram uma redução no tamanho dos cristais e grãos com aspecto globular, como resultado da incorporação de um maior teor de ferro: 3,2 % e 4,4 % (m/m) e teor de cobalto entre 1 % e 2 % (m/m), respectivamente. As imagens desses revestimentos são mostradas nas Figuras 3(b) e 3(c). Quando o teor de ferro na liga Zn-Fe-Co aumenta para 8,9 % (m/m), Figura 3(d), a morfologia dos cristais é semelhante aos observados para a liga Zn-Fe, com composição entre 2,9 % e 18 % (m/m), Figuras 1(c) a 1(e). O aumento do teor de ferro na liga para 38,0 % (m/m) altera significativamente a morfologia dos grãos, que se apresentam como pequenas esferas. Quando se compara a composição dos revestimentos de liga Zn-Fe-Co, Figuras 3(a), 3(b), 3(d) e 3(e), com os de Zn-Fe, Figuras 2(b), 2(c), 2(d) e 2(e), quanto ao teor de ferro, verifica-se que a presença de Co^{2+} no banho de eletrodeposição favorece a incorporação de ferro à liga.

A Figura 3(f) mostra a imagem do revestimento de liga Zn-Fe-Co obtida a partir do banho contendo 0,10 mol/L de Fe^{2+} + 0,010 mol/L de Co^{2+} . Nessas condições, foi observado um depósito heterogêneo, com regiões contendo elevado teor de ferro (**A**) (72 %, em massa) e ausência de cobalto. Já, uma análise geral da superfície revela teores de 7 % de Fe e 0,5 % de Co, indicando que na matriz o teor de ferro é ainda menor.

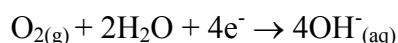
Estudos anteriores realizados com revestimentos de liga Zn-Fe-Co, contendo cerca de 1 % de Fe e 2 % de Co (m/m) (9,10), também mostram morfologia de aspecto globular, Figura 4. O difratograma de raios X para este revestimento mostra a presença de máximos de intensidade localizados em 2θ igual a $38,6^\circ$, $55,2^\circ$, $69,9^\circ$ e $82,2^\circ$, que indicam a presença da fase η Zn-Fe. Os padrões de difração de raios X obtidos para os revestimentos de liga Zn-Fe-Co foram semelhantes aos observados para os revestimentos de liga Zn-Fe, indicando que a incorporação de (1 a 2) % de Co (m/m) na liga não altera de forma significativa a estrutura desses materiais, quando comparada com a das ligas binárias Zn-Fe. A maior alteração no difratograma está relacionada com o aumento do teor de ferro nas ligas.

Estudo da resistência à corrosão dos revestimentos de liga Zn-Fe e Zn-Fe-Co em NaCl 3,5 %

O estudo da resistência à corrosão dos revestimentos de ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co foi realizado através de obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, iniciando-se a varredura de potenciais em $-0,25$ V abaixo do potencial de circuito aberto (E_{CA}) até 0,2 V a uma velocidade de 0,333 mV/s.

Na Figura 5, são mostradas as curvas de polarização para os revestimentos de liga Zn-Fe obtidos dos banhos contendo (0,40 a 0,13) mol/L de Zn^{2+} , ou seja, com teores de ferro variando de 1,0 % a 18 % (m/m), respectivamente. De um modo geral, as curvas apresentam perfis semelhantes. Na região catódica, observa-se corrente limite, que indica um processo controlado por difusão, característico da reação de redução do oxigênio sobre o metal.

A reação de redução do oxigênio em meio neutro ou básico é representada pela equação:



Na região anódica, nota-se amplo processo de oxidação, cujo aumento de corrente é atribuído à dissolução ativa do revestimento de liga. A diminuição de corrente indica que todo o material do revestimento foi consumido. Em potenciais mais positivos observa-se o comportamento do substrato no eletrólito.

A partir da análise das curvas de polarização foram obtidos os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e o respectivo valor de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}).

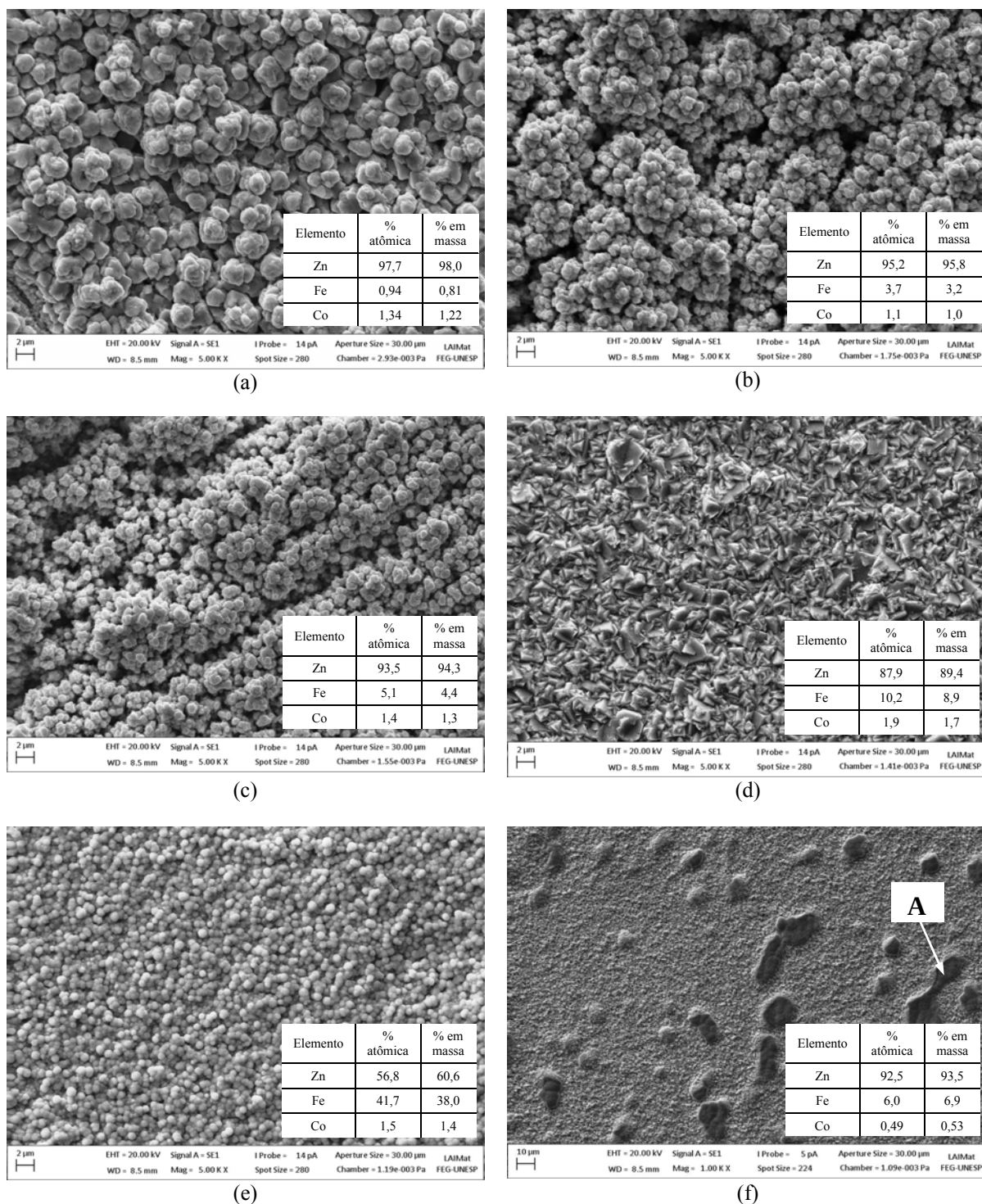


Figura 3 - Imagem (MEV) e composição (EDS) dos revestimentos de liga Zn-Fe-Co obtidos, sobre cobre, a partir de banhos contendo 0,40 mol/L de Fe^{2+} , 0,10 mol/L de citrato e $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$: (a) 0,40/0,040 mol/L; (b) 0,20/0,020 mol/L; (c) 0,18/0,018 mol/L; (d) 0,16/0,016 mol/L; (e) 0,13/0,013 mol/L; (f) 0,10/0,010 mol/L.

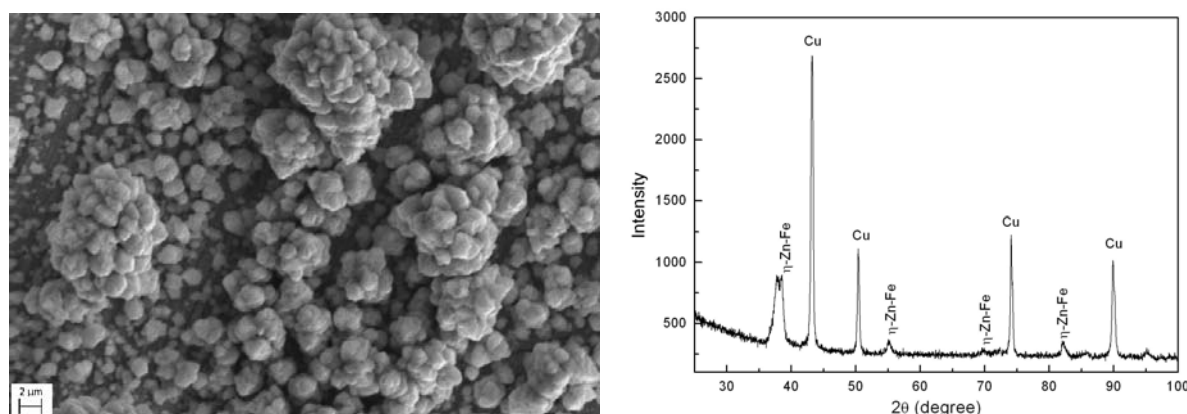


Figura 4 - (a) Imagem de MEV e (b) difratograma de raios X do revestimento de liga Zn-Fe-Co obtido sobre cobre a -15mA/cm^2 a partir solução contendo $0,40\text{ mol/L}$ de Zn^{2+} + $0,05\text{ mol/L}$ de Co^{2+} (9).

Os valores de E_{corr} e j_{corr} para os revestimentos de liga Zn-Fe, contendo diferentes teores de ferro em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, são mostrados na Tabela 2. Os valores de j_{corr} correspondem ao valores de correntes limite em $-1,0\text{ V}$, pois, como os ensaios foram realizados em meio aerado, o mecanismo que controla o processo de corrosão é o mesmo para todos os sistemas estudados. A análise desses parâmetros revela uma pequena variação nos valores de E_{corr} , sendo que este é ligeiramente deslocado para valores mais positivos, quando o teor de ferro no revestimento aumenta. Apesar do enobrecimento do potencial, estes revestimentos protegem o substrato de aço por ação galvânica. Já, os valores de densidade de corrente de corrosão para os revestimentos indica boa resistência à corrosão desses materiais em NaCl 3,5 %. Os revestimentos de liga Zn-Fe contendo (3 a 18) % de Fe (m/m) apresentaram os menores valores de j_{corr} , da ordem de 10^{-6} A/cm^2 , enquanto para os demais esse parâmetro foi da ordem de 10^{-5} A/cm^2 .

Os revestimentos de liga Zn-Fe-Co em sua maioria apresentaram teores de ferro mais elevados do que os revestimentos de liga Zn-Fe obtidos nas mesmas condições, além de possuir de (1 a 2) % de Co na composição. As curvas de polarização obtidas para as ligas Zn-Fe-Co em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2 são apresentados na Figura 6. Semelhante ao observados para os revestimentos de liga Zn-Fe, as curvas apresentam na região catódica uma corrente limite, porém não bem definida, indicando que o mecanismo de corrosão é controlado, principalmente, pela reação de redução de oxigênio sobre a superfície da liga, podendo haver uma contribuição de uma componente de ativação, devido à presença do cobalto. Os resultados obtidos dos ensaios de corrosão são apresentados na Tabela 3. Os valores de potenciais de corrosão obtidos para os revestimentos de liga Zn-Fe-Co são mais positivos do que os obtidos para a liga Zn-Fe. Este comportamento pode ser atribuído à presença de um maior teor de ferro na composição da liga Zn-Fe-Co, favorecida pela presença de Co^{2+} no banho de eletrodeposição. Comparando os potenciais de corrosão dos revestimentos de liga Zn-Fe-Co também se observa que estes se tornam mais positivos quando o teor de ferro na liga aumenta.

As densidades de corrente de corrosão obtidas para os revestimentos de liga Zn-Fe-Co, Tabela 3, resultaram em valores da ordem de 10^{-5} A/cm^2 , sendo a liga com menor teor de ferro a que apresentou maior valor de j_{corr} . Quando se comparam os valores de j_{corr} para estes dois conjuntos de revestimentos, verifica-se que as ligas de Zn-Fe contendo (3 a 18) % de Fe mostraram maior resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

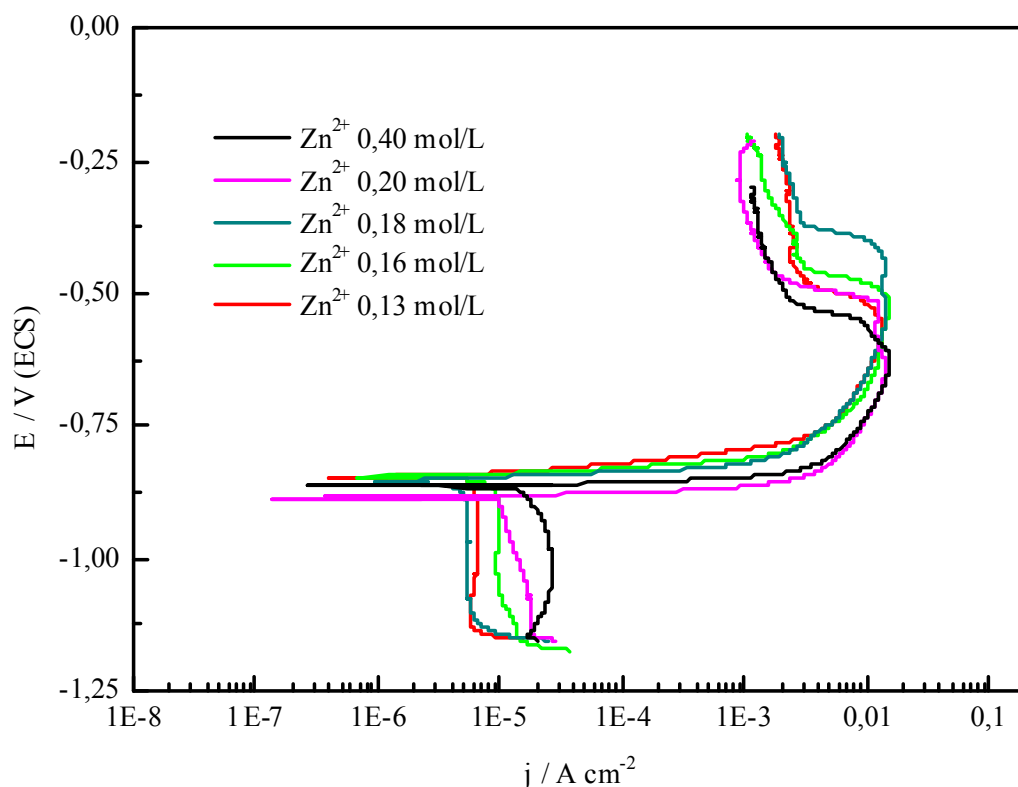


Figura 5 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de liga Zn-Fe-Co obtidos a partir de banhos de eletrodeposição contendo 0,40 mol/L de Fe^{2+} , 0,10 mol/L de citrato e (0,40 a 0,13) mol/L de Zn^{2+} . Solução aerada de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

Tabela 2 – Valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) obtidas das curvas de polarização potenciodinâmica para os revestimentos de liga Zn-Fe em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

[Zn^{2+}] no banho (mol/L)	Teor de Fe na liga (m/m)	Parâmetros de corrosão	
		E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm^2)
0,40	1,0	-0,87	$2,6 \times 10^{-5}$
0,20	2,4	-0,89	$1,2 \times 10^{-5}$
0,18	2,9	-0,86	$5,4 \times 10^{-6}$
0,16	6,2	-0,85	$9,7 \times 10^{-6}$
0,13	18	-0,85	$6,6 \times 10^{-6}$

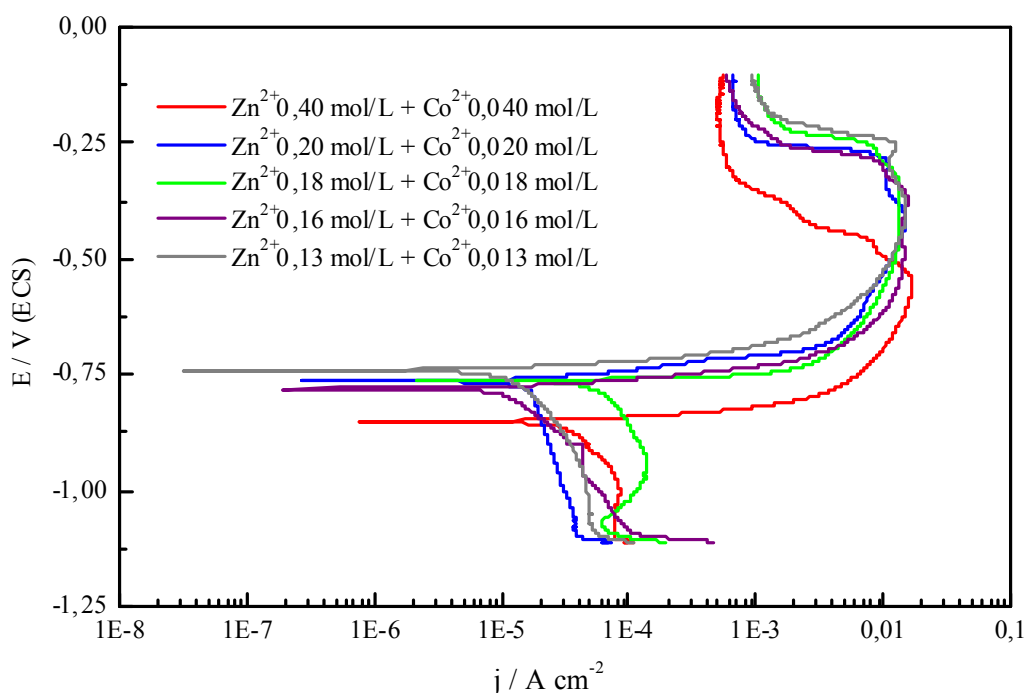


Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de liga Zn-Fe-Co obtidos a partir de banhos de eletrodeposição contendo 0,40 mol/L de Fe^{2+} , 0,10 mol/L de citrato e razão $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$: 0,40/0,040 mol/L; 0,20/0,020 mol/L; 0,18/0,018 mol/L; 0,16/0,016 mol/L e 0,13/0,013 mol/L, em solução aerada de NaCl 3,5%, pH 8,2.

Tabela 3 - Valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e de densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) obtidas das curvas de polarização potenciodinâmica para os revestimentos de liga Zn-Fe-Co.

$[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ no banho (mol/L)	Teor de Fe na liga %(m/m)	Teor de Co na liga %(m/m)	Parâmetros de corrosão	
			E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm ²)
0,40 / 0,040	0,81	1,3	-0,85	$8,2 \times 10^{-5}$
0,20 / 0,020	3,2	1,0	-0,80	$3,1 \times 10^{-5}$
0,18 / 0,018	4,4	1,3	-0,79	$6,0 \times 10^{-5}$
0,16 / 0,016	8,9	1,8	-0,82	$5,4 \times 10^{-5}$
0,13 / 0,013	38	1,4	-0,78	$5,1 \times 10^{-5}$

Conclusão

O aumento do teor de ferro na composição das ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co resultou na diminuição do tamanho dos grãos, até se tornarem lisos para ligas contendo teor de ferro acima de 50 % (m/m). A incorporação (1 a 2) % de Co e o aumento do teor de ferro nos revestimentos de liga Zn-Fe-Co resultaram em uma maior incorporação de cobalto na liga, formação de grãos com aspecto globular e também na diminuição do tamanho dos cristais. As ligas com teor de zinco elevado apresentam uma fase rica em zinco (η -Zn-Fe). Todos os revestimentos de ligas Zn-Fe e Zn-Fe-Co estudados protegem o aço por ação galvânica, sendo que as ligas Zn-Fe contendo (3 a 18) % de Fe (m/m) mostraram os menores valores de densidade de corrente, indicando maior resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à colaboração da CSN pelo fornecimento do aço BFE, à EEL/USP pela realização das análises de raios X e ao LAIMat, FEG/ UNESP pela realização das análises de MEV e EDS e à FAPESP pelo auxílio concedido.

Referências bibliográficas

- (1) BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York: Academic Press, 1963.
- (2) DÍAZ, L.S.; MATTOS, O.R.; BARCIA, O.E.; FABRI MIRANDA, F.J. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. **Electrochimica Acta**, v. 47, p.4091-4100, 2002.
- (3) BAJAT, J. B.; MISKOVIC-STANKOVIC, V.B.; MAKSIMOVIC, M.D.; DRAZIC, D.M.; ZEC, S. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. **Electrochimica Acta**, v.47. p. 4101-4112, 2002.
- (4) LODHI, Z. F.; TICHELAAR, F.D.; KAWAKAERMAAK, C.; MOL, J. M. C.; TERRY, H.; WIT, J. H. W. A combined composition and morphology study of electrodeposited Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys coatings. **Surface & Coating Technology**, v. 202, p.2755-2764, 2007.
- (5) ZHANG, Z.; LENG, W.H.; SHAO, H.B.; ZHANG, J.Q.; WANG, J.M.; CAO, C.N. Study on the behavior of Zn-Fe alloy electroplating, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.516, p.127-130, 2001.
- (6) PANAGOPOULOS, C.N. C.N.; GEORGIU, E.P.; AGATHOCLEOUS, P.E.; GIANNAKOPOULOS, K.I. Mechanical behaviour of Zn-Fe alloy coated mild steel. **Materials and Design**, v.30, p. 4267-4272, 2009.
- (7) LODHI, Z. F. et al. Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes. **Surface & Coating Technology**, v. 202, p.84-90, 2007.
- (8) LODHI, Z. F.; MOL, J. M. C.; HAVESTAD, A.; HOEN-VELTEROP, L.; TERRY, H.; DE WIT, J.H.W. Corrosion resistance of Zn-Co-Fe alloy coatings on high strength steel, **Surface & Coating Technology**, v. 203, p.1415-1422, 2009.
- (9) NAKAZATO, R.Z.; FERREIRA, F.C.Z.; DUTRA, C.A.M.; CODARO, E.N. Study of Zn-Fe and Zn-Fe-Co alloys coatings obtained by electrodeposition from acid baths containing citrate ions. In: 67º Congresso da ABM, Rio de Janeiro, 2012. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2012.
- (10) FERREIRA, F.C.Z. **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnFeCo para proteção de aço**. 2012. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.
- (11) GÓMEZ, E; ALCIBE, X; VALLÉS. E. Electrodeposition of zinc + iron alloys. II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.475, p.66-72, 1999.