

LIGAS DE ZINCO PARA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

.....
Célia R. Tomachuk e Isolda Costa
.....



ABSTRACT

Steel plates are anodically protected with zinc coating under certain operating conditions. The duration of protection is proportional to the dissolution rate of the coating. In recent years, electrodeposited zinc alloys electrodeposited, specifically ZnFe, ZnNi and ZnCo have been proposed as protective coatings against corrosion. These alloys are thermodynamically more stable and therefore are more durable than zinc coatings of the same thickness. This paper presents a review on the main characteristics and applicability of ZnNi, ZnFe and ZnCo. In addition, to these alloys, ZnMn alloys exhibit passive behavior in chloride-containing media.

Keywords: zinc; electrodeposition; coatings

RESUMO

Os revestimentos de zinco ou de suas ligas protegem substratos de aço contra a corrosão e a duração da proteção é, geralmente, proporcional à taxa de dissolução do revestimento. Em anos recentes, algumas ligas de zinco depositadas sobre aço por eletrodeposição, especificamente ZnFe, ZnNi e ZnCo, foram propostas como revestimentos protetores contra a corrosão. Estas ligas são termodinamicamente mais estáveis e, portanto, mais duradouras que revestimentos de zinco de mesma espessura. Esse artigo apresenta uma revisão sobre as principais características e aplicabilidade das ligas de ZnNi, ZnFe e ZnCo. Além

destas ligas, as ligas ZnMn também apresentam-se como protetoras em meios contendo cloreto.

Palavras-chave: zinco; eletrodeposição; revestimento

1. Liga ZnNi

Os eletrodepósitos de ligas zinco-níquel têm atraído grande interesse para aplicação em substituição a revestimentos de cádmio por apresentarem excelente resistência à corrosão, ductibilidade, baixa fragilização pelo hidrogênio e alta estabilidade química [1-5].

É fato conhecido que a composição das ligas ZnNi tem influência significativa em sua resistência à corrosão. As ligas com 10% a 15% de níquel apresentam resistência à corrosão superior àquelas com teores de níquel mais baixos [1, 4-12]. A composição do depósito é dependente do teor de Ni^{2+} no eletrólito [13].

Estas ligas vêm sendo utilizadas como revestimentos, muitas vezes passivados com camada de cromato, com ou sem selante. Em relação ao zinco convencional, as ligas ZnNi apresentam dureza significativamente maior e melhor resistência à corrosão, principalmente depois de tratamento térmico, o que confere propriedades adequadas para utilização em componentes de motores dos automóveis [14].

Os processos de deposição de ligas zinco-níquel, portanto, podem ser divididos em dois tipos, a saber,

em eletrólitos ácidos e alcalinos, dependendo da faixa de pH dos banhos, (Figura 1) [15-17].

O teor de níquel nas camadas de ligas zinco-níquel obtidas em banhos ácidos é mais sensível à variação da corrente catódica. Conseqüentemente, estes revestimentos apenas podem ser usados para peças de aço com formas simples e sua aplicação industrial tem sido limitada. Os eletrólitos ácidos operam a densidades de corrente mais altas e produzem teores relativamente baixos de níquel (5% a 10%) e uma distribuição não uniforme de níquel [18]. Por outro lado, os banhos alcalinos operam a baixas densidades de corrente [19] produzindo revestimentos mais uniformes e com teores mais elevados de níquel comparados com os banhos ácidos. Os revestimentos de zinco-níquel obtidos a partir de banhos alcalinos são, portanto, mais resistentes à corrosão.

Íons de zinco e de níquel são descarregados de eletrólitos ácidos ou neutros sob condições onde a corrente limite para os íons do metal mais nobre (Ni) é atingida [20]. Em correntes mais elevadas, a altas sobretensões, a formação de zinco e de fases ricas em zinco torna-se possível.

A deposição de zinco-níquel é um processo de codeposição anômala, conforme ficou provado pelo método de elipsometria in situ [21]. Segundo este processo, uma camada de zinco é inicialmente adsorvida no substrato, e esta inibe a nucleação e o crescimento de núcleos de níquel. Dessa forma, é possível obter revestimentos de zinco-níquel nanocristalinos pela codeposição destes metais [22]. Entretanto, uma codeposição normal das ligas zinco-níquel pode ser obtida sobre condições particulares do processo de revestimento.

Outra proposição para a deposição de ligas zinco-níquel é baseada na deposição conhecida como UPD (underpotential deposition) do zinco sobre ligas de zinco ricas em níquel ou sobre núcleos de níquel [23, 24].

Os revestimentos de ZnNi têm mostrado bom comportamento frente à corrosão em um amplo intervalo de composição e de microestrutura, seja no ensaio de corrosão perfurante [25], seja no ensaio de corrosão cosmética [26]. Esses são os dois tipos principais de corrosão que atingem as carrocerias dos carros [27].

Teores acima de 16% de níquel tornam a liga gradativamente mais nobre do que o aço e o revestimento passa a se comportar como revestimento nobre. No que diz respeito ao mecanismo de corrosão, a maior parte dos pesquisadores estão de acordo com o proposto por Lambert [28]: as ligas ZnNi são menos ativas que o zinco puro, entretanto, exercem ainda proteção galvânica assegurada; no início, por meio da dissolução

preferencial do zinco, que determina o enriquecimento em níquel da camada e o aumento de potencial [29]. Este tipo de dissolução produz tensões que provocam a formação de trincas, no interior das quais tem-se precipitação de produtos de corrosão por aumento de pH devido à região catódica de redução de hidrogênio. As trincas ficam preenchidas pelos produtos de corrosão e o revestimento se torna um composto, formado pela liga e produtos de corrosão, os quais atuam na diminuição da velocidade de corrosão por efeito barreira [28,30].

As camadas de zinco e as ligas de zinco eletrodepositadas sobre aços sofrem, normalmente, um tratamento posterior de passivação, geralmente por cromatização. Este tem como objetivo reduzir a velocidade de formação do produto de corrosão branca, que é a corrosão apresentada pelo zinco e, também, da corrosão vermelha, que representa a corrosão do aço com formação de ferrugem vermelha [31].

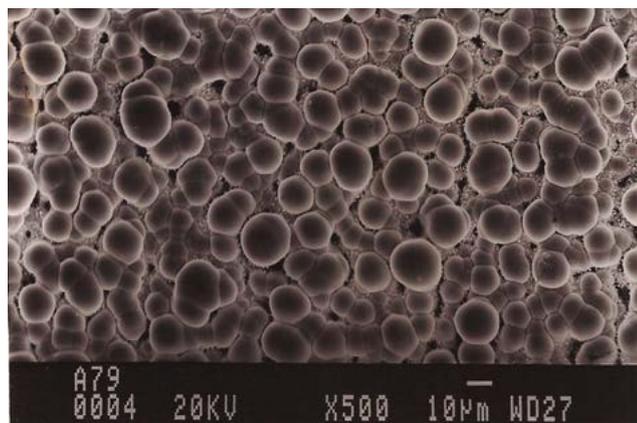
Embora camadas de ligas ZnNi tenham sido usadas nas indústrias automotivas, aeronáutica, naval, eletrônica e de construção civil, o mecanismo de deposição ainda não é claro e bem estabelecido devido aos processos complexos de codeposição. Do ponto de vista da teoria eletroquímica, a deposição do níquel deveria preceder a do zinco na codeposição da liga ZnNi uma vez que o potencial do níquel é mais positivo que o zinco. Entretanto, tem sido observado que na maioria dos métodos de deposição o zinco deposita preferencialmente [32, 33]. Este fenômeno tem sido explicado por várias hipóteses, entre estas, o mecanismo de supressão pelo hidróxido [34], segundo o qual a deposição preferencial de zinco é atribuída à reação de evolução de hidrogênio durante a deposição da liga ZnNi. A evolução de hidrogênio resulta no aumento de pH na região catódica e causa a formação de $Zn(OH)_2$, que cobre a área catódica e atua como membrana seletiva inibindo o movimento de íons de níquel do eletrólito para a área catódica. Com base neste mecanismo, qualquer parâmetro do processo de eletrodeposição que possa causar o aumento no pH do eletrólito ZnNi pode promover a deposição de Zn. Foi observado, todavia, que o teor de zinco nos revestimentos diminuía com o aumento do pH do banho eletrolítico da liga ZnNi [16, 17], o que contraria a teoria de formação de hidróxido inibindo a deposição de níquel.

Outra hipótese proposta é a de que a deposição preferencial do zinco ocorre porque a deposição do zinco sobre metais do grupo do ferro ocorre em potenciais abaixo do de equilíbrio. Isto é explicado pelo potencial de deposição do zinco sobre o ferro ser muito superior

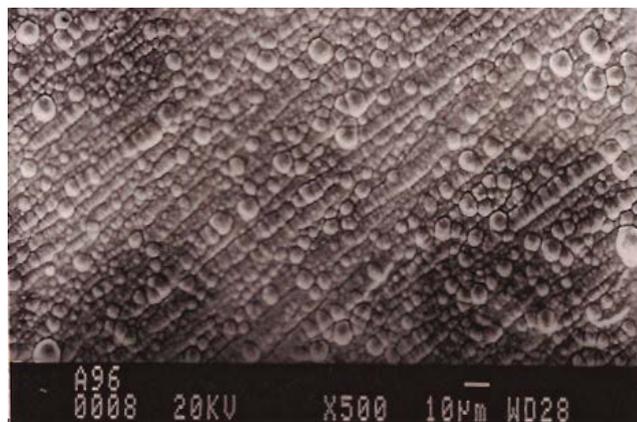
ao observado ao potencial de deposição sobre superfícies de outros metais [23, 24, 35]. Esta hipótese, entretanto, não explica a deposição preferencial do níquel em algumas condições, tais como para baixa densidade de corrente e baixo potencial de deposição [36-38].

O processo de codeposição é afetado por muitos fatores, tais como composição do banho, temperatura, densidade de corrente, potencial e pH do banho [36, 39-41]. A temperatura de deposição é um dos fatores mais importantes na eletrodeposição de ligas pois é diretamente relacionado com a composição, estrutura e propriedades das ligas [37, 42]. Variando-se a temperatura de deposição sob condições galvanostáticas, ambos os tipos de deposição da liga zinco e níquel, normal e anômala, podem ocorrer [43].

As ligas ZnNi contendo mais de 25% de níquel e as ligas ZnCo com teor superior a 1% de cobalto não são adequadas para tratamento de cromatização.



(a) eletrólito ácido



(b) eletrólito alcalino

Figura 1: Microestrutura de revestimento de ZnNi obtido por eletrodeposição

2. Ligas ZnFe

Camadas de ligas ZnFe são utilizadas há muito tempo e sua aplicação vem aumentando nos últimos anos [44]. As camadas destas ligas (0,3% a 0,9% Fe) são co-

depositadas a partir de banhos alcalinos sem cianetos, compostos basicamente de hidróxido de sódio, agentes complexantes para solubilizar o ferro, niveladores e abrillantadores [10] utilizando os mesmos aparatos da eletrodeposição convencional de zinco (Figura 2).

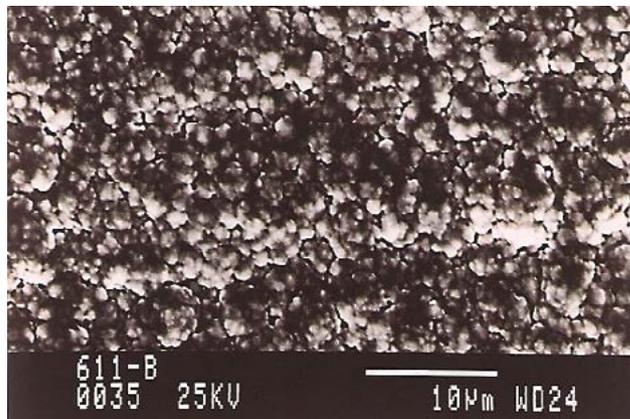


Figura 2: Microestrutura de revestimento de ZnFe eletrodepositado obtido a 30 mA/cm²

As ligas ZnFe podem ser cromatizadas nas cores azul, amarelo e preto. Ligas com teores de ferro mais altos, na faixa de 8% a 25%, produzidas a partir de banhos ácidos têm despertado interesse [45]. A morfologia e a microestrutura de ligas ZnFe de diversas composições (0,5% a 27%) foram estudadas por Kondo [46, 47]. As camadas destas ligas obtidas por eletrodeposição apresentam as seguintes características: boa soldabilidade, excelente resistência à corrosão. Os aços para estampagem profunda podem ser revestidos com estas ligas sem perda de propriedades [48].

3. Ligas ZnCo

A eletrodeposição de ligas zinco-cobalto é de grande interesse uma vez que estas ligas apresentam resistência à corrosão superior à do zinco puro [49-53]. Revestimentos com baixos teores de cobalto são menos nobres que o aço e, portanto, apresentam proteção sacrificial a substratos de aço. Os que possuem alto teor de Co são mais nobres que o aço e proporcionam proteção por efeito barreira [54]. Comparado com o zinco puro, as camadas de ligas zinco-cobalto possuem outras propriedades protetoras como dureza, ductilidade, tensão interna, soldabilidade e habilidade para receber revestimento de tintas.

O primeiro processo de eletrodeposição de ligas ZnCo é citado por Brenner [34] e foi obtido por Kochergin e Pobemskii, em 1958, com eletrólitos alcalinos à base de sulfato. Porém, estudos acadêmicos sobre a eletrodeposição dessas ligas foram iniciados na década de 70, e mostraram que a adição de até 1% de cobalto ao zinco aumenta a resistência à corrosão sem com-

prometer a proteção galvânica [55]. Adições acima de 1% não proporcionam ação benéfica [44, 56].

O processo de eletrodeposição da liga ZnCo é do tipo anômalo, ou seja, o metal menos nobre deposita-se preferencialmente. Neste caso específico, tem-se a deposição preferencial do zinco que é o elemento menos nobre, em detrimento do elemento mais nobre, no caso, o cobalto [35].

A aceitação da liga ZnCo no mercado é mostrada pelo número crescente de especificações dos usuários, tais como: Bosch, Renault, Volvo, Rolls Royce, Ford, General Motors, Karwax, Nissan [57]. O sucesso comercial dos revestimentos de ZnCo deve-se aos seguintes fatores [45, 58-60]:

- Atua como revestimento de sacrifício;
- Apresenta compatibilidade com as instalações existentes para deposição de zinco a partir de banhos ácidos a base de cloretos;
- Capacidade de operar em tambores e gancheiras;
- Facilidade de operação e de controle do processo;
- Facilidade de cromatização, muito superior à das ligas ZnNi;
- Eletrodepósitos brilhantes e uniformes (figura 3).
- Eletrólitos de ZnCo operam sem agentes complexantes que podem intervir no tratamento de efluentes;
- A liga ZnCo pode ser um substituto econômico para o cádmio;
- A eficiência da corrente na liga eletrodepositada está próxima a 100% e é constante para toda porcentagem de cobalto no depósito;
- Alta resistência à corrosão. Fornece resistência à corrosão branca de 500 h em comparação com as 140 h de revestimentos de zinco puro, além de ter uma resistência à corrosão vermelha de 1,5 a 2,5 vezes maior que do que os revestimentos de zinco puro;
- Tem alto poder de cobertura, mesmo em peças complexas e boa soldabilidade.

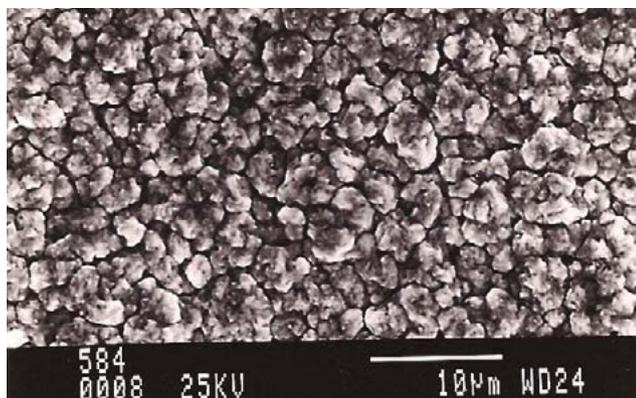


Figura 3: Microestrutura de revestimento de ZnCo eletrodepositado obtido a 20 mA/cm²

Os ensaios para verificação de desempenho das camadas de ligas ZnCo são realizados tendo como base comparativa os revestimentos de ZnNi e os de zinco puro. Os resultados obtidos, permitem concluir que [44, 55]:

- Os revestimentos de ZnNi são superiores aos de ZnCo em meios clorados. Em regiões marítimas e em países com invernos rigorosos que utilizam sal para derreter o gelo, o revestimento de ZnNi é preferido;
- Em atmosferas industriais contaminadas com SO₂, os revestimentos de ligas ZnCo mostram-se superiores aos de ZnNi;
- Em condições de abrasão ou de solicitação mecânica, os revestimentos de ZnCo são indiscutivelmente superiores aos de ZnNi, independentemente do tipo de ambiente;
- É necessário 0,5 % a 1,0 % de cobalto no depósito para conseguir a mesma proteção da liga ZnNi com teores de 13 % a 15 % de níquel;
- A concentração de Ni no depósito depende fortemente da densidade de corrente aplicada e de outros parâmetros do processo, enquanto que a concentração de Co no depósito é pouco dependente da densidade de corrente, resultando em um revestimento uniforme.

Giridhar e Van Ooij [30] estudaram a eletrodeposição de ligas binárias de ZnNi e ZnCo em banhos ácidos com o objetivo de desenvolver sistemas de revestimentos de dupla camada sobre chapas de aço, principalmente em “cintas de aço” de pneus radiais. Observaram que revestimentos de dupla camada, o NiZn (aproximadamente 80% em peso de Ni) sobre ZnCo (aproximadamente 1% em peso de Co), exibem propriedades adequadas para aplicação em “cintas de aço”. A adesão entre as duas camadas de ligas e a adesão da subcamada de ZnCo ao aço são suficientemente altas. A camada de liga ZnCo consiste de fase η (camada inferior) e na liga ZnNi, de fase α (camada superior). O revestimento é suficientemente dúctil e suporta forte deformação à frio. Excelente adesão de revestimento ao composto de borracha natural é obtida quando o composto contém pequenas quantidades de um promotor de adesão de cobalto.

4. Ligas ZnMn

A eletrodeposição de ligas ZnMn foi proposta há cerca de 20 anos [61]. Estas ligas apresentam comportamento passivo em meios de cloreto e, para teores de Mn entre 30% e 40%, estas ligas apresentam resistência à corrosão maior que as demais ligas de zinco [62,

63]. Apesar desta vantagem, o processo de deposição desta liga apresenta desvantagens em relação ao das outras ligas, principalmente com relação ao controle do processo e eficiência de corrente.

O efeito de proteção das ligas ZnMn é dependente do teor de Mn na liga. A elevada resistência à corrosão das ligas ZnMn tem sido atribuída ao efeito duplo de proteção observado, primeiramente devido à dissolução do manganês protegendo o zinco e, em segundo lugar, por assegurar a formação de um produto de corrosão de baixa solubilidade, o $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ sobre o revestimento galvânico [63, 64]. Para ligas ZnMn contendo 11% de Mn em meio de sulfato de sódio, tem sido proposto que a corrosão da liga leva à formação de sulfato básico de zinco como produto de corrosão [65]. Revestimentos de ZnMn compactos e com diferentes morfologias podem ser obtidos a baixas densidades de corrente [66]. Corrente pulsada pode também ser usada na eletrodeposição deste tipo de revestimento e os resultados mostram que, para uma mesma faixa de densidade de corrente média, todos os métodos levaram à formação de camadas com teores de Mn maiores ou similares aos obtidos por corrente direta, porém as eficiências de corrente foram menores [67].

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A indústria automobilística decidiu no final da década de 1990 aumentar a qualidade e a resistência à corrosão de seus veículos devido as pressões do mercado e exigências dos usuários [68]. Para tanto, atuou em três pontos:

- (1) Qualidade: aderência, resistência mecânica e resistência à corrosão;
- (2) Proteção do meio ambiente: redução da poluição (metais pesados e cianetos no processamento);
- (3) Redução dos custos de produção: maior produtividade e redução dos custos da matéria-prima.

As ligas ZnNi, ZnFe, ZnCo e ZnMn surgiram por oferecerem propriedades superiores no que diz respeito a resistência à corrosão, além de custo adequado quando comparadas com o zinco puro. É necessário lembrar que, à semelhança dos revestimentos de zinco, a grande maioria das ligas de zinco recebem tratamento posterior, particularmente a cromatização, que tem como objetivo reduzir a rápida formação do produto de corrosão branca, que é a corrosão apresentada pelo zinco e também a corrosão vermelha, que é a corrosão do aço que na maior parte das vezes é utilizado como substrato [31].

Vale ressaltar que as ligas de ZnFe e ZnCo apresentam boa resistência a combustíveis à base de metanol, apresentando inclusive resultados comparáveis aos do aço inoxidável, a um custo menor [69]. Algumas aplicações dos revestimentos de liga ZnFe incluem componentes do sistema de combustível, como componentes de chassis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP (Processo 2015/09952-0 e Processo 2016/50454-6) pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

- 1 Hall D E. *Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings – a review. Plating and Surface Finishing.* 70 (11) (1983) 59-65.
- 2 Gnanamuthu R M, Mohan S, Saravanan G, Lee C W. *Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn-Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material, Journal of Alloys and Compounds.* 513 (2012) 449-454.
- 3 Gavrilu M, Millet J P, Mazille H, Marchandise D, Cuntz J M. *Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings electrodeposited on steel. Surface and Coatings Technology.* 123 (2-3) (2000) 164-172.
- 4 Hammami O, Dhouibi L, Triki E. *Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. Surface and Coatings Technology.* 202 (19) (2009) 2863-2870.
- 5 Conde A, Arenas M A, De Damborenea J. *Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel, Corrosion Science.* 53 (4) (2011) 1489-1497
- 6 Müller C, Sarret M, Benballa M, *Some peculiarities in the codeposition of zinc-nickel alloys. Electrochimica Acta.* 46 (18) (2001) 2811-2817.
- 7 Pushpavanam M, Natarajan S R, Balakrishnan K, Sharma L R. *Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. Journal of Applied Electrochemistry.* 21 (7) (1991) 642-645.
- 8 Fratesi R, Roventi G. *Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. Surface and Coatings Technology.* 82 (1-2) (1996) 158-164.
- 9 Amaral C A, Wojciechowski A J. *Zinco-níquel uma alternativa para alta resistência à corrosão. Tratamento de Superfície.* 25 (1992) 25-30.
- 10 Natorsky T J. *Zinc and zinc alloy plating in the 90's. Metal Finishing.* 90 (1992)15-17.
- 11 Barcelo G, Garcia E, Sarret M, Muller C. *Pregonas J. Characterization of zinc-nickel alloys obtained from an industrial chloride bath. Journal of Applied Electrochemistry.* 28 (28) (1998) 1113-1120.
- 12 Felloni L, Fratesi R, Quadrini E, Roventi G. *Electrodeposition of Zinc-Nickel alloys from chloride solution. Journal of Applied Electrochemistry.* 17 (3) (1987) 574-582.
- 13 Hwa Y L, Sung G K. *Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for ZnNi alloy deposition on steel plates. Surface and Coatings Technology.* 135 (1) (2000) 69-74.
- 14 Fedrizzi L, Fratesi R, Lunazzi G, Roventi G. *Field and laboratory corrosion tests on zinc-nickel alloy coatings. Surface and Coatings Technology.* 53 (2) (1992) 171-176.
- 15 Beltowska-Lehman E, Ozga P, Swiatek Z, Lupi C. *Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths. Surface and Coatings Technology.* 151-152 (2002) 444-448.

- 16 Fabri Miranda F J, Barcia O E, Mattos O R, Wiart R. Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. *Electrochimica Acta*. 41 (7-8) (1996) 1041-1049.
- 17 Abd el Rehim S S, Fouad E E, Abd el Wahab S M, Hassan H H. Electroplating of zinc-nickel binary alloys from acetate baths. *Electrochimica Acta*. 41 (9) (1996) 1413-1418.
- 18 Byk T V, Gaevskaia T V, Tsybul'skaia L S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 202 (24) (2008) 5817-5823.
- 19 Bates J A. Comparison of alkaline Zn-Ni as a replacement coating for cadmium. *Plating and Surface Finishing*. 81 (1994) 36-40.
- 20 Tsybul'skaia L S, Gaevskaia T V, Purovskaya O G, Byk T V. Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath. *Surface and Coatings Technology*. 202 (3-4) (2008) 234-239.
- 21 Ohtsuka T, Komori A. Study of initial layer formation of Zn-Ni alloy electrodeposition by in situ ellipsometry. *Electrochimica Acta*. 43 (21-22) (1998) 3269-3276.
- 22 Li G Y, Lian J S, Niu L Y, Jiang Z H. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath. *Surface and Coatings Technology*. 191 (1) (2005) 59-67.
- 23 Nicol M J, Philip H I. Underpotential deposition and its relation to the anomalous deposition of metals in alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 70 (2) (1976) 233-237
- 24 Swathirajan S. Electrodeposition of zinc-nickel alloy phases and electrochemical stripping studies of the anomalous codeposition of zinc. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 221 (1-2) (1987) 211-228.
- 25 Roev V G, Gudin N V. New aspects of zinc-nickel alloy co-deposition. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 74 (5) (1996) 153-157.
- 26 Shastry C R, Townsend H E. Mechanisms of cosmetic corrosion in painted zinc and zinc-alloy coated sheet steels. *Corrosion Science*. 45 (2) (1989) 103-119.
- 27 Loar G W, Romer K R, Aoe T J. Zinc-alloy electrodeposits for improved corrosion protection. *Plating and Surface Finishing*. 78 (1991) 74-79.
- 28 Lambert M R, Hart R G. Corrosion mechanism of Zn-Ni alloy electrodeposited coatings. *SAE Technical Paper 831817*. 1983. doi:10.4271/831817.
- 29 Abibsi A, Dennis J K, Short N R. The effect of plating variables on zinc-nickel alloy electrodeposition. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 69 (1991)145-148.
- 30 Giridhar J, Van Ooij W J. Study of Zn-Ni and Zn-Co coatings electrodeposited on steel strips. I. Alloy electrodeposition and adhesion of coatings to natural rubber compounds. *Surface and Coatings Technology*. 52 (1) (1992) 17-30.
- 31 Abibsi A. Electrodeposition of corrosion resistant zinc alloy coatings [doctor thesis]. Birgminghan: University of Aston; 1988.
- 32 Chouchane S, Levesque A, Zabinski P, Rehamnia R, Chopart J-P. Electrochemical corrosion behavior in NaCl medium of zinc-nickel alloys electrodeposited under applied magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds*. 506 (2) (2010) 575-580.
- 33 Eliaz N, Venkatakrishna K, Chitharanjan Hedge A. Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys. *Surface and Coatings Technology*. 205 (7) (2010) 1969-1978.
- 34 Brenner A. *Electrodeposition of Alloys*. New York: Academic Press; 1963.
- 35 Fratesi R, Roventi G, Giuliani G, Tomachuk C R. Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. *Journal of Applied Electrochemistry*. 27 (9) (1997) 1088-1094.
- 36 Elkhatabi F, Benballa M, Sarret M. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys. *Electrochimica Acta*. 44 (10) (1999) 1645-1653.
- 37 Lee H Y, Kim S G. Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for Zn-Ni alloy deposition on steel plates. *Surface and Coatings Technology*. 135 (1) (2000) 69-74.
- 38 Roventi G, Fratesi R, Della Guardia R A. Normal and anomalous codeposition of Zn-Ni alloys from chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*. 30 (2) (2000) 173-179.
- 39 Albalat R, Gomez E, Muller C, Pregonas J, Sarret M, Vallés E. Zinc-nickel coatings – relationship between additives and deposit properties. *Journal of Applied Electrochemistry*. 21 (1) (1991) 44-49.
- 40 Abou-Krishna M M. Influence of Ni²⁺ concentration and deposition potential on the characterization of thin electrodeposited Zn-Ni-Co coatings. *Materials Chemistry and Physics*. 125 (3) (2011)621-627.
- 41 Dulal S M S I, Yun H J, Shin C B, Kim C-K. Electrodeposition of CoWP film. III. Effect of pH and temperature. *Electrochimica Acta*. 53 (2) (2007) 934-943.
- 42 Srimathi S N, Mayanna S M. Alkaline sulfate bath containing EDTA and citrate. *Metal Finishing*. 11 (1985) 35-38.
- 43 Qiao X, Li H, Zhao W, Li D. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. *Electrochimica Acta*. 89 (2013) 771-777.
- 44 Panossian Z. Propriedades do revestimento de zinco. *Tratamento de Superfície*. 95 (1999) 32-39.
- 45 Van Ooij W J, Sabata A. Under-vehicle corrosion testing of primed zinc and zinc alloy coated steels. *Corrosion*. 46 (2) (1990) 162-171.
- 46 Kondo K, Hinotani S, Ohmori Y. Crystal structure and morphology of electrodeposited zinc-iron binary alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*. 18 (1) (1988) 154-161.
- 47 Kondo K. Morphology and microstructure of pulse electrodeposited zinc-iron binary alloys. *ISIJ International*. 30 (1990) 464-468.
- 48 Crotty D, Griffin R. Performance characteristics of zinc alloys. *Plating and Surface Finishing*. 84 (4) (1997) 57-61.
- 49 Ramanauskas R, Quintana P, Bartolo-Perez P, Diaz-Ballote L. Effect of corrosion products on the atmospheric corrosion of electrodeposited zinc and zinc alloy coatings. *Corrosion*. 56 (6) (2000) 588-597.
- 50 Bajat J B, Stankovic S, Jokic B M, Stevanovic S I. Corrosion stability of Zn-Co alloys deposited from baths with high and low Co content – The influence of deposition current density. *Surface and Coatings Technology*. 204 (16-17) (2010) 2745-2753.
- 51 Stakeviciute A, Leinartas K, Bikulcius G, Virbalyte D, Sudavicius A, Juzelunas E. Deposition of Zn-Co by constant and pulsed current. *Journal Applied Electrochemistry*. 28 (1) (1998) 89-95.
- 52 Rashwan S M, Mohamed A E, Abdel-Wahaab S M, Kamel M M. Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn-Co alloys obtained from glycinate baths. *Journal Applied Electrochemistry*. 33 (11) (2003) 1035-1042.
- 53 Chen P-Y, Sun I-W. Electrodeposition of cobalt and zinc-cobalt alloys from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. *Electrochimica Acta*. 46 (8) (2001) 1169-1171.
- 54 Kirilova I, Ivanov I, St. Rashkov. Electrodeposition of Zn-Co alloy coatings from sulfate-chloride electrolytes. *Journal Applied Electrochemistry*. 27 (12) (1997) 1380- 1384.
- 55 Tomachuk C R, Freire C M A, Ballester M, Fratesi R, Roventi G. Pulse electrodeposited ZnCo alloys. *Surface and Coatings Technology*. 122 (1) (1999) 6-9.

• MATÉRIA TÉCNICA •

- 56 Sharples T E. Zn-Co: Fighting Corrosion in the 90's. *Products Finishing*. 54 (1990) 38-44.
- 57 Crotty D. Zinc alloy plating for the automotive industry. *Metal Finishing*. 94 (1996) 54-58.
- 58 Lay D E, Eckles W E. The fundamentals of zinc/cobalt. *Plating and Surface Finishing*. 77 (1990) 10-14.
- 59 Fei J-Y, Wilcox G D. Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current. *Electrochimica Acta*. 50 (13) (2005) 2693-2698.
- 60 Tomachuk C R, Ballester M. Camadas eletrodepositadas de ZnCo: eletrodeposição e principais propriedades. *Tratamento de Superfície*. 118 (2003) 56-61.
- 61 Savall C, Rebere C, Sylla D, Gadouleau M, Refait Ph, Creus J. Morphological and structural characterization of electrodeposited Zn-Mn alloys from acidic chloride bath. *Materials Science and Engineering:A*. 430 (1-2) (2006) 165-171.
- 62 Díaz-Arista P, Ortiz Z I, Ruiz H, Ortega R, Meas Y, Trejo G. Electrodeposition and characterization of Zn-Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive. *Surface and Coating Technology*. 202 (2009) 1167-1175.
- 63 Boshkov N. Galvanic Zn-Mn alloys - electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability. *Surface and Coatings Technology*. 172 (2-3) (2003) 217-226.
- 64 Boshkov N, Petrov K, Kovacheva D, Vitkova S, Nemska S. Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings. *Electrochimica Acta*. 51 (1) (2005) 77-84.
- 65 Boshkov N, Petrov K, Raichevski G. Corrosion behavior and protective ability of multilayer galvanic coatings of Zn and Zn-Mn alloys in sulfate containing medium. *Surface and Coatings Technology*. 200 (20-21) (2006) 5995-6001.
- 66 Müller C, Sarret M, Andreu T. Electrodeposition of Zn-Mn alloys at low current densities. *Journal Electrochemistry Society*. 149 (2002) C600-C609.
- 67 Müller C, Sarret M, Andreu T. ZnMn alloys obtained using pulse reverse and superimposed current modulations. *Electrochimica Acta*. 48 (17) (2003) 2397-2404.
- 68 DUPRAT, J.J. Requirements evolution in zinc and zinc alloys coatings. In: INTERFINISH' 97, 1997, São Paulo. Anais. São Paulo: ABTS, 1997.
- 69 Pagotto-Júnior S.O. Estudo do Processo de Eletrodeposição da liga Zn-Fe. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 94p. Dissertação (Mestrado). 🚩

Célia R. Tomachuk

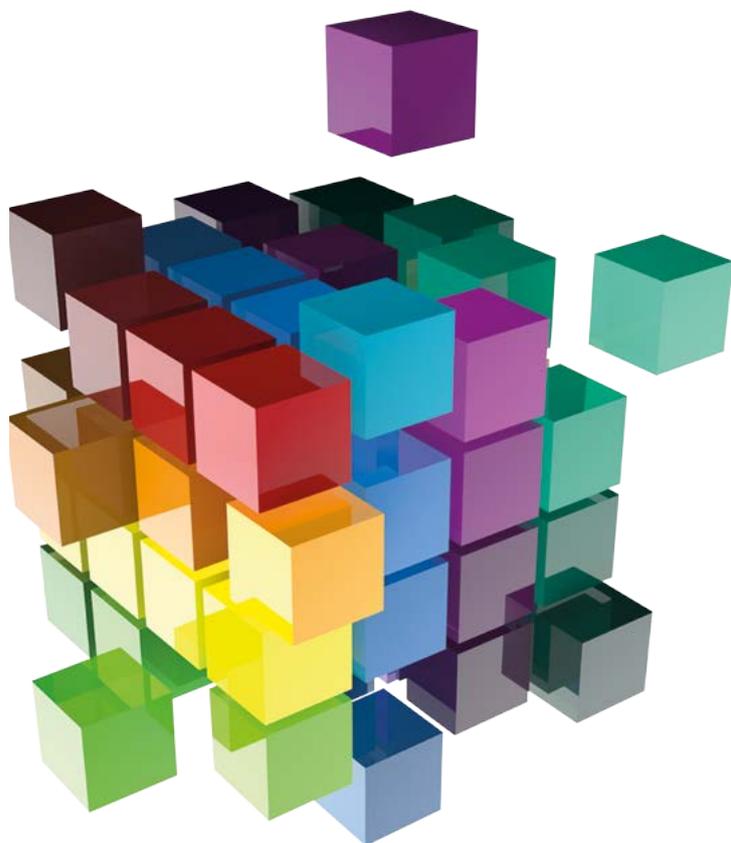
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo,
Departamento de Ciências Básicas e Ambiental.

celiatomachuk@usp.br

Isolda Costa

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN, Centro de
Ciências e Tecnologia de Materiais

icosta@ipen.br




**LECHLER
TECH**
Wherever paint matters!

“Wherever Paint Matters”

É a proposta de valor Lechler Tech, uma marca do grupo Lechler para o setor industrial, que através da pintura agregam valor competitivo ao produto no mercado, tanto no campo estético quanto no desempenho de resistência e durabilidade.

