



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE  
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

*Eletrodeposição de Ligas Co-B e Avaliação da Resistência à Corrosão*

Edna Carla Araújo Silva

UFCG / BIBLIOTECA

CUITÉ-PB

2012

EDNA CARLA ARAÚJO SILVA

***Eletrodeposição de Ligas Co-B e Avaliação da Resistência à Corrosão***

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva

CUITÉ – PB

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE  
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S586e Silva, Edna Carla Araújo.

Eletrodeposição de ligas Co – B e avaliação da resistência à corrosão. / Edna Carla Araújo Silva – Cuité: CES, 2012.

45 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2012.

Orientador: Paulo Sérgio Gomes da Silva.

1. Química. 2. Eletrodeposição. 3. Corrosão - resistência. I. Título.

CDU 54

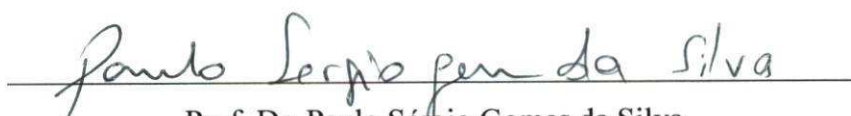
EDNA CARLA ARAÚJO SILVA

***Eletrodeposição de Ligas Co-B e Avaliação da Resistência à Corrosão***

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de Licenciado em Química.

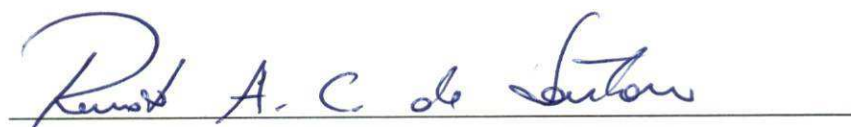
Aprovada em: 30/10/2012

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva

(Orientador - UFCG)



Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

(UFCG)



Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

(UFCG)

UFCG / BIBLIOTECA

UFCG / BIBLIOTECA

*Dedico esse trabalho aos meus pais,  
Ednaura Maria e Carlos Antonio, pelo incentivo  
incondicional e incansável todos esses anos.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, sabedoria e inspiração ao longo dessa caminhada;

Aos meus queridos pais, Ednaura Maria e Carlos Antonio pelo apoio, amor, carinho, compreensão e sempre estiveram ao meu lado nos momentos mais difíceis de minha vida;

Ao meu amado noivo Judson Pessoa, pelo amor, carinho, dedicação, cumplicidade, compreensão e incentivo para realização desse sonho;

A meu irmão David Cássio, pela paciência, generosidade e atenção todos esses anos;

A minha querida amiga Valdênia Macedo, pelos anos de amizade, carinho, companheirismo, apoio e incentivo;

A minha querida tia Marilene Barros, pelo carinho, dedicação e incentivo ao longo desses anos;

Aos familiares e meus melhores amigos, companheiros pra toda vida que tanto me incentivaram ao longo dessa jornada;

Aos meus colegas de Curso de Química pelo carinho e amizade nos momentos mais difíceis em que passamos juntos na UFCG;

A todos os professores do Curso de Química e em especial ao orientador Paulo Sérgio que tanto contribui para realização desse projeto;

A todos que contribuíram direta e indiretamente para realização desse sonho.

UFCG / BIBLIOTECA

## RESUMO

A corrosão vem causando diversos prejuízos ao meio ambiente assim como nas indústrias, pois o processo pelo qual corroer grandes construções compostas de estruturas metálicas, podem ser vistas por toda parte do mundo, levando o acumulo de lixo de peças inutilizadas ao consumo humano. Tendo em vista os graves problemas causados pela corrosão, estudos sobre revestimentos de materiais metálicos vêm sendo desenvolvidos, especialmente na área da eletroquímica. Os baixos custos e alta durabilidade nas peças obtidas pela eletrodeposição vêm ganhando um espaço considerável nas linhas de produção. Diversas ligas obtidas pelo processo de eletrodeposição, como as ligas de Co-B apresentam elevada dureza, brilho intenso e alta resistência ao desgaste. A amorficidade dessas ligas tem despertado uma nova categoria de matérias que possuem excelentes propriedades mecânicas, tendo em vista que, suas ligas são leves e possuem camada fina porem alta durabilidade e resistência contra a corrosão. O processo de obtenção não polui o meio ambiente, consome pequenas quantidades de metais dissolvidos e utiliza-se da energia elétrica, por esse motivo tem despertado o interesse de grandes empresários e ambientalistas. Neste trabalho foram desenvolvidas ligas de Co-B, obtidas por eletrodeposição em diferentes densidades de corrente, no modo galvanostático, com pH = 5,0. Sua avaliação química quanto o processo de resistência à corrosão, foi realizado por meio das técnicas de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Foi observado que a agitação interfere no aspecto visual das amostras apresentando eletrodepositos mais brilhantes e uniformes. O eletrodepósito obtido na densidade de corrente a  $9,375\text{mA/cm}^2$  apresenta o potencial de resistência a corrosão mais positivo de  $-0,155\text{V}$  de acordo com a PLP. A formação de dois arcos de impedância de  $2,15 \times 10^4 \Omega$  e  $3,02 \times 10^4 \Omega$  confirma o resultado obtido na polarização. A análise por dissolução coulométrica deste filme apresenta dois patamares de potencial sugerindo assim a presença de boro na liga.

UFCC/BIBLIOTECA

**Palavras chave:** ligas Co-B, corrosão, eletrodeposição, ligas amorfas.

## ABSTRACT

Corrosion has caused several damages to the environment as well as in the industries because the process by which erode large buildings made of metal structures, can be seen everywhere in the world, causing the accumulation of junk parts unusable for human consumption. Given the serious problems caused by corrosion studies of metallic coatings have been developed, especially in the area of electrochemistry. The low cost and high durability in pieces obtained by electrodeposition have been gaining considerable space on the production lines. Various alloys obtained by the electrodeposition process, such as Co-B alloys exhibit high hardness, high gloss and high wear resistance. The amorphicity these alloys has attracted a new class of materials that have excellent mechanical properties in order that its alloys are light and have thin but high durability and corrosion resistance. The process of obtaining not pollute the environment, consume small amounts of dissolved metals and uses of electricity, for that reason has attracted the interest of big business and environmentalists. In this work were developed Co-B alloys obtained by electrodeposition at different current densities in galvanostatic mode with  $\text{pH} = 5.0$ . Its chemical evaluation as the process of corrosion resistance, was carried out by the techniques of potentiodynamic linear polarization (PLP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). It was observed that the agitation affects the visual appearance of the samples showed more brilliant and uniform electrodeposits. The eletrodepósito obtained at current density of  $9,375\text{mA}/\text{cm}^2$  presents the potential for corrosion resistance more positive than  $-0.155\text{V}$  according to PLP. The formation of two arcs of impedance and  $2.15 \times 10^4 \Omega$  and  $3.02 \times 10^4 \Omega$  confirms the result in polarization. Analysis by dissolving coulométrica This film presents two potential levels suggesting the presence of boron in the alloy.

**Keywords:** Co-B alloy, corrosion, electrodeposition, amorphous alloys.



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Composição Química dos Eletrólitos Utilizados na Obtenção das Ligas Co-B .....	28
TABELA 2: Processo de Amostragem das Ligas Co-B .....	32
TABELA 3: Potenciais de Corrosão obtidos nas Curvas de PLP .....	35
TABELA 4: Potencial de Resistência a Corrosão Obtidos por EIE .....	38

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Perfil de variação da energia livre eletroquímica .....	25
FIGURA 2: Diagrama esquemático de uma célula eletroquímica .....	28
FIGURA 3: Moforlogia da superfície dos revestimentos de Co-B .....	33
FIGURA 4: Eletrodos de eletrodeposição nas amostras A,B e E.....	34
FIGURA 5: Curva de Polarização da corrente total a $1,87\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	35
FIGURA 6: Curva de Polarização da corrente total a $3,12\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	36
FIGURA 7: Curva de Polarização da corrente total a $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	36
FIGURA 8: Curva de Polarização da corrente total a $9,37\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	37
FIGURA 9: Curva de Polarização da corrente total a $12,50\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	37
FIGURA 10: Curva de EIE na densidade de corrente a $1,87\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	38
FIGURA 11: Curva de EIE na densidade de corrente a $3,12\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	39
FIGURA 12: Curva de EIE na densidade de corrente a $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	39
FIGURA 13: Curva de EIE na densidade de corrente a $9,37\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	40
FIGURA 14: Curva de EIE na densidade de corrente a $12,50\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	40
FIGURA 15: Curva de Dissolução Coulométrica na densidade de corrente $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	41

## LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1: Forma geral para ligas amorfas .....	20
EQUAÇÃO 2: Dissolução do metal .....	22
EQUAÇÃO 3: Dissolução do metal por Wolynecc .....	22
EQUAÇÃO 4: Representação senoidal de tensão .....	23
EQUAÇÃO 5: Corrente x tempo .....	24
EQUAÇÃO 6: Impedância .....	24
EQUAÇÃO 7: Equação de Butler-Wolmer .....	25
EQUAÇÃO 8: Simplificação da Equação de Butler-Volmer .....	26
EQUAÇÃO 9: Simplificação da Equação de Butler-Volmer .....	26
EQUAÇÃO 10: Declives de Tafel .....	26
EQUAÇÃO 11: Equação de Tafel .....	26
EQUAÇÃO 12: Reescrevendo a Equação de Tafel .....	26
EQUAÇÃO 13: Reescrevendo a Equação de Tafel .....	26

## LISTA DE SIGLAS

- (1- $\alpha$ ) – Distância do pico até o ponto c  
Ag/AgCl – Prata / cloreto de prata  
AgCl – Cloreto de Prata  
AUTOLAB – PGSTAT 30 – Programa para análise de dados  
B – Boro  
 $b_a$  – Desclive de Tafel  
 $b_c$  – Desclive de Tafel  
 $\text{cm}^3$  – Centímetros cúbicos  
Co-B – Cobalto-Boro  
Co-Cr-W – Cobalto – Cromo – Tugnstênio  
DC – Dissolução Coulométrica  
 $\text{dm}^3$  – Decímetro cúbico  
E – Potencial do eletrodo  
EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica  
Fe – Ferro  
FRA – Frequency Response Analyzer System  
GPES – 4 – General Purpose Electrochemical system  
 $\text{H}_2\text{O}$  – Água  
HCl – Ácido clorídrico  
 $i$  – Densidade de corrente  
 $I_0$  – Corrente inicial  
 $i_0$  – Densidade de corrente inicial  
 $i_a$  – Densidade de corrente anódica  
 $i_c$  – Densidade de corrente catódica  
Log – Logaritmo na base 10  
mA – Miliamperes  
MHz – Megahertz  
mHz – Milihertz  
 $\text{mV/s}^{-1}$  – Milivoltz por segundo  
NaCl – Cloreto de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

NH<sub>3</sub> – Amônia

$\sigma$  - Deslocamento de fase

OSVAT – Osvat Officina Specializzata Valvole Auto Torino

pH – potencial hidrogênionico

PLP – Polarização Linear Potenciodinâmica

REVAT – Refinaria do Vale da Paraíba

rpm – rotação por minuto

T – Tempo

V<sub>0</sub> – Potencial inicial

w – Frequência

Y – Representa elementos do grupo do fósforo

Z – Impedância (medida física)

Z\* – Representa alumínio, silício, antimônio, germânico e berilo.

$\alpha$  – Coeficiente de Transferência ou simetria

$\alpha z F \eta$  – Proporcionalidade à distância do metal

$\eta$  – Sobretensão

$\eta_a$  – Sobretensão anódica

$\eta_c$  – Sobretensão catódica

$\Omega$  - Ohm

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO .....	16
2 – OBJETIVOS .....	17
2.1 – Objetivo Geral .....	17
2.2 – Objetivos Específicos.....	17
3 – REFERENCIAL TEÓRICO .....	18
3.1 – Corrosão .....	18
3.2 – Eletrodeposição de Ligas Metálicas .....	19
3.3 – Eletrodeposição de Ligas Co-B .....	21
3.4 – Dissolução Metálica .....	22
3.5 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	23
3.6 – Polarização Linear Potenciodinâmica .....	24
4 – METODOLOGIA .....	28
4.1 – Solução Eletrolítica .....	28
4.2 – Célula Eletrolítica .....	28
4.3 – Eletrodos .....	29
4.4 – Tratamento Prévio dos Eletrodos de Trabalho para a Eletrodeposição .....	29
4.5 – Ensaio e Condições Operacionais de Eletrodeposição .....	29
4.6 – Estudos de Corrosão .....	30
4.6.1 – Técnica de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) .....	30
4.6.2 – Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	30
4.7 – Caracterização Física (óptica) .....	31
4.8 – Caracterização Físico-Química por Dissolução Coulométrica .....	31

5 – RESULTADOS E DISCURSSÃO .....	32
5.1 – Morfologia dos Revestimentos de Co-B .....	32
5.2 – Curvas de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) .....	34
5.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	38
5.4 – Caracterização Físico-Química por Dissolução Coulométrica.....	41
6 – CONCLUSÃO .....	42
7 – REFÊRENCIAS .....	43

## 1 – INTRODUÇÃO

Em nosso meio encontramos diversos metais em sua forma pura, assim como empregados na forma de ligas de três ou mais metais, obtidos por diversas técnicas de produção, sendo indispensáveis em grandes construções tais como, pontes, prédios, equipamentos, aparelhos diversos, tecnologias e etc. Por exemplo, o ferro é um elemento fundamental e muito utilizado industrialmente, por possuir características fundamentais de dureza e adaptação de sua forma estrutural. Contudo em contato com oxigênio inicia-se um processo de corrosão, diminuindo assim sua eficiência e durabilidade. Ao passarmos por uma ponte de ferro antiga podemos observar claramente essa reação, pois em sua estrutura apresentam-se a formação de óxido ferroso, devidamente formado pela corrosão denominada ferrugem. Na tentativa de minimizar esses problemas ligas metálicas vem sendo desenvolvidas por cientistas ao redor do mundo, com a finalidade de revestir esses metais isolando-os contra a ação corrosiva. Os revestimentos obtidos por eletrodeposição são extremamente utilizados nos processos industriais, em virtude de seu baixo custo de produção e alta eficiência contra corrosão (GENTIL, 1996).

O cobalto (Co) possui uma elevada dureza e uma boa resistência a corrosão. Os revestimentos de Co são aplicados em componentes expostos ao desgaste em altas temperaturas e entre as ligas mais utilizadas encontram-se as ligas de stellite-6 e stellite-1 (TAKEYAMA e D'OLIVEIRA 2006; SILVA et al, 2011).

O boro (B) é um metalóide que pode ser adicionado a várias ligas metálicas tornando-as amorfas. Na literatura há vários trabalhos confirmando que um teor de 13% ou mais de metalóides como fósforo, boro e entre outros, codepositados com metais é suficiente para promover tensões estruturais no retículo cristalino e promover a amorficidade das ligas. As ligas metálicas amorfas constituem-se em uma nova classe de materiais em virtude de suas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de resistência à corrosão (SANTANA e PRASAD, 2003).

Nesse trabalho foram sintetizadas ligas amorfas de Co-B pelo processo de eletrodeposição em diferentes densidades de corrente contínua, e foi feita a avaliação da resistência à corrosão das mesmas por meio de duas técnicas eletroquímicas: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização linear Potenciodinâmica (PLP).



## 2 – OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo Geral

Obter ligas metálicas amorfas de Co-B pelo processo de eletrodeposição em diferentes densidades de correntes e avaliar suas resistências químicas contra a corrosão em meio de NaCl 0,1M.

### 2.2 – Objetivos Específicos

- Avaliação da resistência química contra a corrosão por meio das técnicas Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização linear Potenciodinâmica (PLP).
- Fazer a caracterização física das ligas por Microscopia Óptica.

### 3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 – Corrosão

É um conceito muito disseminado e aceito mundialmente, segundo Gentil (1996) definir-se corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação física-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como, desgaste, variações químicas ou modificações estruturais tornando-o inadequado para o uso.

A corrosão é um processo geralmente espontâneo que tende a deteriorização completa dos materiais metálicos. Entretanto, a corrosão é uma reação que ocorre na superfície do metal, supondo-se que esta seja controlada pelas propriedades do produto. O composto formado pode agir como barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo assim a velocidade da reação no processo.

Grandes e graves problemas relacionados à corrosão são frequentes nas mais variadas áreas tais como, nas indústrias químicas, petroquímicas, de construção civil, navais, automobilísticas, aéreas, ferroviárias, nos meios de comunicação, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e etc. (GENTIL, 1996; SANTANA e PRASAD, 2003).

Os efeitos da corrosão marcaram nossa história, em outubro de 1998 na cidade de Campos do Jordão em São Paulo, o oleoduto do sistema OSVAT rompeu por causa da corrosão no interior das instalações da refinaria Vale do Paraíba (REVAT) causando um vazamento de óleo de aproximadamente 1.000 m<sup>3</sup> atingindo áreas alagadas causando grave impacto ambiental (CETESB, 2012). Em dezembro de 1967 nos Estados Unidos um acidente causado pela queda da ponte de Silver Bridge sobre o rio Ohio, decorrência da corrosão sob tensão fraturante causando a morte 46 pessoas (GENTIL, 1996).

A corrosão causada pela reação entre a superfície do metal e as moléculas orgânicas dentro dos tanques de combustíveis fósseis enterrados no subsolo pode causar perfurações e grandes vazamentos dos líquidos para o solo, aumentando o risco de explosões e contaminação dos lençóis freáticos (GENTIL, 1996).

As camadas protetoras são uma importante prevenção contra a corrosão, especificamente contra a corrosão atmosférica, dentre elas podemos destacar as camadas protetoras orgânicas e inorgânicas.

### 3.2 – *Eletrodeposição de Ligas Metálicas*

A formação de ligas obtidas pelo processo que envolve a eletricidade vem ganhando um amplo espaço nas indústrias em geral, devido à durabilidade, eficiência e baixos custos na linha de produção. Atualmente metais puros são raramente utilizados sozinhos na produção industrial, no entanto o metal isolado não fornece uma faixa de propriedades requeridas se comparadas a ligas de dois ou mais metais (semi-metais) que atende melhores combinações de propriedades entres seus constituintes (ROQUE, 2010). A adição de átomos de metais, diferentes no retículo cristalino, da origem a uma faixa de cristais modificados, entretanto quanto maior for a quantidade de metais diferentes depositados, melhores propriedades mecânicas, durabilidade, dureza e resistência a corrosão são encontradas (KANANI, 2004).

A eletrodeposição é um processo onde o revestimento metálico é aplicado sobre a superfície condutora como o metal, e superfícies não-condutoras, tais como os polímeros por meio de corrente elétrica geralmente controlada (METAL, 1987). O banho eletrolítico contém íons que vão ser depositados e associados a vários constituintes. O processo ocorre em soluções aquosas, utilizando-se de sais simples ou complexos, além de complexante com a finalidade de manter o íon metálico como metal complexado na solução (CHASSAING et. all. 1989). Variáveis como pH, agitação mecânica, temperatura e densidade de corrente são fundamentais para obter a composição desejada (LOWENHEIM, 1963).

Segundo Brenner (1963) classificaram os banhos usados na eletrodeposição são classificados como banhos complexos simples, onde o agente complexante é o mesmo para ambos os metais, e banhos complexos mistos, onde pelo menos um metal é complexado e o outro permanece em forma de sais simples. O primeiro a realizar a eletrodeposição foi Roulz com a liga composta por latão e bronze. O processo de eletrodeposição de ligas foi realizado no mesmo período em que os cianetos foram descobertos nas indústrias de revestimentos (BRENNER, 1963; ROQUE, 2004).

As ligas metálicas compostas por metais e semi-metais, por exemplo, as ligas de Co-B são chamadas de ligas amorfas por possuírem uma deformidade considerável no processo de cristalização, esse tipo de deformação aumenta a capacidade mecânica, magnética, elétrica e de resistência a corrosão, constituindo assim uma nova classe de materiais (HOLT, 1956; NAGEL, 1982; SEARSON et. all. 1990). Os metais amorfos são extremamente duros de ordem 4 vezes maior que os aços usados como materiais elétricos convencionais.

Primeiramente, os metais amorfos eram obtidos pela deposição de vapor do metal a temperaturas criogênicas. A primeira liga amorfa foi obtida por Krame em 1934 pelo método de deposição a vapor (KRAME, 1934), em 1950 Brenner obteve ligas pelo processo de eletrodeposição (BRENNER et. all. 1950), já em 1967 Duwez desenvolveu um método de preparação de ligas por resfriamento direto do material, esse método é o mais usado para sintetizar ligas amorfas (DUWEZ, 1967). As primeiras ligas eram finos filmes de materiais tais como o bismuto e germânico, e não possuíam aplicação prática por serem muito estáveis à temperatura ambiente e terem que ser mantidas a temperaturas próximas de zero para garantir suas características amorfas.

Com o desenvolvimento de metais amorfos, foram atribuindo-se propriedades ferromagnéticas as ligas através da tentativa de combinações de materiais. Curiosamente uma característica magnética satisfatória foi obtida por acidente ao se combinar aço, fósforo e carbono.

Uma forma geral foi definida para ligas amorfas termicamente estáveis, como é mostrado na Equação 01,



Sendo M um ou mais metais do conjunto formado por aço, níquel, cobalto e cromo, Y representa elementos do grupo formado por fósforo, boro e carbono; Z\* representa alumínio, silício, antimônio, germânico e berilo; e a, b, e c na faixa de 60 a 90, 10 a 30 e 0.1 a 15 respectivamente sendo que  $a + b + c = 100$  (WOLYNEC, 2003).

### 3.3 – Eletrodeposição de Ligas Co-B

No início do século passado, iniciou-se o processo de utilização de ligas a base de cobalto, utilizadas contra o desgaste e a corrosão de diversos materiais metálicos, através do desenvolvimento de ligas como Co-Cr-W.

Nesse período as ligas de cobalto apresentaram excelentes condições operacionais relacionadas à sua aparência, brilho intenso e sem o aparecimento de manchas, sendo assim conhecidas como Stellite (LIMA, 1998). Atualmente as ligas de Co mais comercializadas são stellite-1 e stellite-6 em virtude de sua maior dureza ao desgaste de temperaturas elevadas (TAKEYAMA e D'OLIVEIRA, 2006). O desenvolvimento posterior da liga instituiu condições de contato entre o metal-metal não lubrificado, erosão por fluido em alta velocidade em choques de partículas sólidas. Além disso, as ligas contendo Co foram utilizadas como fundidos sólidos, passando a ser utilizados em aplicações de soldagem e revestimentos de metais (COSTA, 2010). Além disso, o Co apresenta um baixo estado de oxidação e elevada dureza, e a apresenta melhores condições de eletrodeposição em temperaturas ambientes (COSTA et. all. 2010 / TAKEYAMA e D'OLIVEIRA, 2006).

O boro é um semi-metal do grupo do carbono que possui forma metálica dura, grande resistência a tração e formador de excelentes ligas, sendo muito utilizado em reatores nucleares e em semicondutores, como também na metalurgia (TAKEYAMA e D'OLIVEIRA, 2006).

Os revestimentos obtidos entre metal e um metalóide, do tipo Co-B, procedem de um processo de nucleação e crescimento onde o metal solidifica formando uma estrutura cristalina, característica de ligas amorfas (BEKISH et all. 2010). A desordenação em estruturas amorfas de ligas metálicas aumenta a dureza, durabilidade e alta resistência a corrosão, formando assim novos materiais eficazes no tratamento de revestimentos dos metais. Admitem uma espessura em suas lâminas 10 vezes menor que os materiais comerciais, sua combinação de dureza e espessura muito baixa com superfície rugosa contribui para um fator de empilhamento baixo de ordem de 80% comparado a 95% do aço usado em materiais elétricos (BODY e BORST, 1984).

A eletrodeposição tem diversas vantagens sobre seu método, isto é, os equipamentos são relativamente simples e de baixo custo, se comparado com os processos de deposição a

vácuo, onde os substratos são aquecidos bem acima da temperatura ambiente, a eletrodeposição normalmente é feita a temperatura ambiente. Além disso, a composição morfológica e propriedades magnéticas dos depósitos podem ser ajustadas através do controle de parâmetros, tais como potencial, corrente, pH e composição do banho (SCRUGGS e CROOPNICK, 1991). As ligas de Co-B apresentam finos filmes eletrodepositados, para obter um revestimento com a espessura desejada o processo deve ser repetido varias vezes. Os depósitos de Co-B utiliza somente ácido bórico como fonte de boro e sulfato de cobalto como fonte de cobalto, apresentam morfologia superficial composta por uma mistura de liga Co-B e Co metálico. Por ser uma técnica ecologicamente correta, a eletrodeposição de ligas composta por dois ou mais metais, que utilizar-se da energia elétrica tem um futuro promissor, diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos ao longo dos anos por todo mundo e em especial os revestimentos obtidos a base de Co-B (COSTA et. all. 2010).

### 3.4 – Dissolução Metálica

Em muitos processos em que ocorre a dissolução metálica, podemos observar que as moléculas polares da água são agregadas ao íon metálico pelas forças do campo eletrostático criado quando o metal passa para a solução, entretanto, o mesmo processo ocorre quando são utilizadas soluções contendo amônia ou íons complexos.

A dissolução do metal é geralmente representa pela equação:



Entretanto, segundo Stephan Wolynec (2003) a forma mais correta seria:



A razão para esta última representação está no fato que as moléculas de água são polares, isto é, apresentam o centro de gravidade das cargas positivas distinto do das cargas negativas. Dessa forma as moléculas H<sub>2</sub>O são anexadas ao íon metálico pela ação das forças do campo eletrostático por ele instituído quando se passa do metal para solução. Um íon,

portanto é um agregado do metal, despojado dos seus elétrons de valência. As moléculas da H<sub>2</sub>O do íon formam a bainha de solvatação primária e cada molécula constitui um ligante, onde em alguns casos esse ligante pode ser uma molécula como a NH<sub>3</sub>. A bainha de solvatação primária tem a função proteger as moléculas de H<sub>2</sub>O ou íons vizinhos do intenso campo elétrico produzido pelo íon metálico, promovendo ao íon um entorno eletrônico o mais semelhante possível aquele existente na superfície do metal.

Podemos destacar algumas de técnicas de dissolução de metais, como a absorção atômica, e outras que dispensam a solubilização da amostra, tais como a espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha e a espectrometria de fluorescência de raios-X (DULSKI, 1993). No entanto, esse processo analítico requer a utilização de material de referência certificado, com a mesma composição da amostra, para padronização dos equipamentos (MONTASER, 1987) e em alguns casos, não estão disponíveis no mercado. Com a volumetria, técnica utilizada na química analítica, podemos identificar alguns compostos presentes na dissolução metálica, por exemplo, podemos identificar a quantidade do teor de B em uma solução metálica dissolvida, por meio da titulação do ácido bórico com solução padronizada de NaOH na presença de manitol (ALCARDE et. all. 1973).

### 3.5 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Segundo Macdonald (1987) a impedância (Z) é uma medida física que se refere à facilidade de se passar corrente por um sistema. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) trata da análise resposta física de um sistema eletroquímico em estado quase estacionário, ou no o equilíbrio, quando este é submetido ao uma pequena perturbação, seja de corrente, seja de potencial. Assim, quando o sistema é submetido uma perturbação senoidal de tensão com frequência, representada pela letra  $w$ .

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad \text{Eq. 04}$$

Ele fornece uma resposta sinusoidal de corrente da mesma frequência:

$$I(t) = I_0 \cos (wt - \vartheta) \quad \text{Eq. 05}$$

Em que  $V_0$  é potencial inicial do sistema,  $I_0$  a corrente inicial que passa pelo sistema,  $t$  é o tempo e  $\vartheta$  é o deslocamento de fase, que é determinado pelo processo de relaxação do sistema. Após receber o pulso de tensão, o sistema sofre uma variação e depois relaxar, voltando ao estado anterior ao pulso. A função que rege essa resposta é dada pela impedância, definida como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(wt)}{I_0 \cos(wt - \vartheta)} = Z_0 \frac{\cos(wt)}{\cos(wt - \vartheta)} \quad \text{Eq. 06}$$

e medida em Ohm ( $\Omega$ ). A impedância é uma função complexa da frequência. Assim os dados de  $Z$  é uma representação gráfica das respostas obtidas dentro de uma determinada faixa de frequência estudada, que em geral vai de alguns mHz até a faixa de MHz.

Uma das vantagens do uso da EIE é a natureza não destrutiva da técnica. A aplicação de perturbações infinitesimais sobre o estado estacionário de um sistema não traz qualquer tipo de prejuízo, tanto que a técnica é muito utilizada no estudo de restauração de obras de artes. Outra vantagem é pode trabalhar o domínio frequências que apresenta equações matemáticas muito mais simples do que se o sistema fosse estudado no domínio tempo. A varredura de frequências executadas durante a aquisição de dados permite que os mais diferentes processos ao qual um sistema esta sujeito possam ser detectados. Difusão, transferência de cargas, formação de dupla camada elétrica e ate o movimento de cargas dentro de um solido são alguns dos processos que podem ser identificados no EIE (ESTEVEES, 2009).

### 3.6 – Polarização Linear Potenciodinâmica

Segundo Wolyneec (2003), quando um metal é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. Se a polarização for anódica, isto é, se o potencial do metal for tornado mais nobre, então se cria condições para remoção dos elétrons produzidos na reação,



e com isso, essa reação procederá no sentido de dissolução anódica ( $i_a$ ). Quando a polarização for catódica, isto é, se o potencial do metal for tornado menos nobre, tem-se um suprimento de elétrons e a remoção procederá no sentido de deposição catódica ( $i_c$ ). Desse modo a densidade de corrente resultante  $i$  ( $i_a$  ou  $i_c$ ), varia com a sobretensão  $\eta$  ( $\eta_a$  ou  $\eta_c$ ).

No entanto, quando ocorre a polarização, a configuração da energia livre eletroquímica na interface metal-solução, correspondente às condições de equilíbrio, sofre uma alteração, conduzindo a um desequilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos anódico e catódico. Demonstra-se que a relação entre  $i_c$  e  $\eta_c$  é do mesmo tipo, independentemente do tipo de polarização, onde a equação geral que correlaciona à densidade de corrente resultante com sobretensão aplicada.

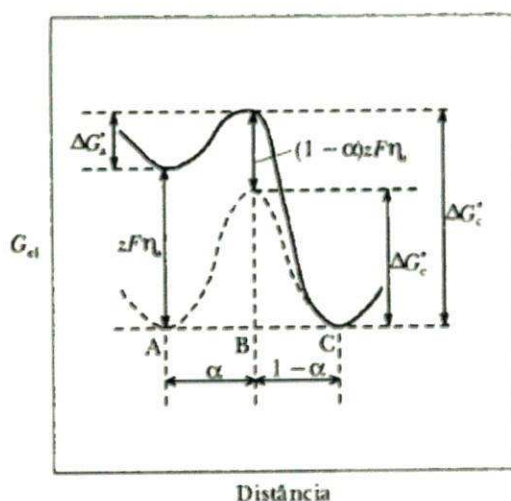


Figura 1: Perfil de variação da energia livre eletroquímica.

Onde,  $\alpha$  é o coeficiente de transferência ou de simetria,  $\alpha zF\eta$  é a proporcionalidade à distância do metal,  $(1 - \alpha)zF\eta$  é a distância do pico da barreira energética que ocorre dentro da dupla camada,  $(1 - \alpha)$  é a distância do pico até o ponto c (Figura 1). Essa equação é dada por:

$$i = i_0 \left( \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right) \quad \text{Eq. 07}$$

A Eq. 07 é chamada de Equação de Butler–Volmer, porem é bastante complexo e não permite que  $\eta$  seja expresso em função de  $i$ . No entanto simplificando para valores acima de 0,03 volts, o segundo termo se torna desprezível com relação ao primeiro, para  $\eta > 0,03$  volts, temos:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad \text{Eq. 08}$$

Do mesmo modo quando  $\eta < - 0,03$  volts, o primeiro termo da equação torna-se desprezível com relação ao segundo.

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad \text{Eq. 09}$$

$$\text{onde, } \quad b_a = \frac{-2,303 RT}{(1 - \alpha)zF}, \quad b_c = \frac{-2,303 RT}{(1 - \alpha)zF} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\text{e } \quad i_c = i_0 \exp \frac{-(1 - \alpha)zF\eta_c}{RT} \quad i_a = i_0 \exp \frac{-(1 - \alpha)zF\eta_a}{RT}$$

De modo que, a Eq. 08 e 09 é semelhante à equação de Tafel (Eq. 11);

$$\eta = b \log \frac{|i|}{i_0} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde os coeficientes  $b_a$  e  $b_c$  são considerados *desclives de Tafel* (anódico e catódico), reescrevendo a equação temos;

$$\eta = a + b \log i \quad \text{Eq. 12}$$

$$a = - b \log i_0 \quad \text{Eq. 13}$$

A Eq. 11 é mais usada quando se faz a representação gráfica da polarização, quanto maior for o valor de  $i_0$ , menor será o valor de  $\eta$  para uma dada corrente  $i$ . A visualização das

curvas de polarização (anódica e catódica) é dada pela influência da polarização e densidade de corrente, é chamada de curvas de polarização, onde seus gráficos são representados por diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (*i*).

## 4 – METODOLOGIA

### 4.1 – Solução Eletrolítica

O preparo da solução foi obtido conforme demonstrado na Tabela 1 abaixo;

Tabela 1: Composição química dos eletrólitos utilizados na obtenção das ligas Co-B

Substância	Concentração (M)	Função
Acido Bórico	0,036	Fonte de B
Citrato de Sódio	0,0172	Complexante dos metais
Sulfato de Cobalto	0,1	Fonte de Co
Dodecilsulfato de Sódio	$6 \times 10^{-5}$	Redutor da tensão superficial

### 4.2 – Célula Eletrolítica

Na síntese das ligas utilizou-se uma célula cilíndrica convencional de 100 ml, construída em vidro pirex, com tampa de teflon para três eletrodos conforme mostra o diagrama esquemático (Figura 2);

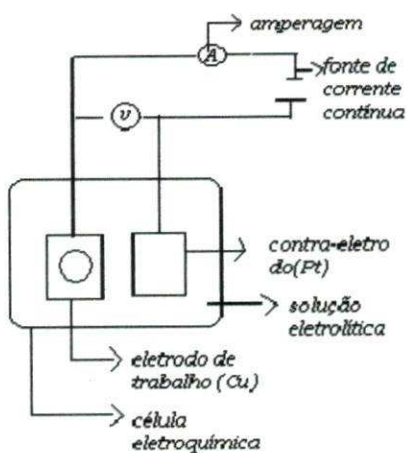


Figura 2: Diagrama esquemático de uma célula eletroquímica (Costa et. all.2010).

#### 4.3 – Eletrodos

- ❖ Eletrodo de trabalho – placa de cobre com área geométrica aproximadamente de  $8\text{cm}^2$ ;
- ❖ Eletrodo contra eletrodo – uma malha fina de platina;
- ❖ Eletrodo de referência – prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

#### 4.4 – Tratamento Prévio dos Eletrodos de Trabalho para a Eletrodeposição

Na preparação e remoção de resíduos das amostras, foram utilizados no polimento lixas de 100, 400 e 600. Em seguida foram submersos em solução a 10% de NaOH por alguns segundos, esse processo é usado para remoção de resíduos orgânicos. Em seguida foi mergulhado em uma solução a 10% de HCl para neutralização dos resíduos da base e ativação da superfície metálica. O processo foi repetido em todas as amostras.

#### 4.5 – Ensaio e Condições Operacionais de Eletrodeposição

- ❖ Temperatura:  $27^\circ\text{C}$  (ambiente)
- ❖ Tempo de duração: 2min
- ❖ Densidade de Corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ): 1,85; 3,12; 6,25; 9,37 e 12,50
- ❖ Tamanho do eletrodo:  $8\text{cm}^2$
- ❖ Agitação mecânica: 30rpm
- ❖ Modo galvanostático

## 4.6 – Estudos de Corrosão

### 4.6.1 – Técnica de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP)

As análises das amostras de Co-B, foram feitas mediante a imersão do eletrodo de trabalho, eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e contra eletrodo de platina (Pt) em solução aquosa de NaCl a 1,0M. As curvas de PLP, foram obtidas em modo poteciostático a 1mV/s a 27°C (ambiente), utilizando-se um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTAT30, conectado a um computador pelo programa GPES-4 (General Purpose Electrochemical System), o qual transmite os dados para análise do tratamento experimental. Os experimentos foram analisados dentro de uma gaiola de Faraday, para evitar que a influencia de perturbações externas – ruídos elétricos – interfira na densidade de corrente da análise.

### 4.6.2 – Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os eletrodos contendo as ligas Co-B foram analisados pela EIE, composta por um eletrodo de trabalho, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. As curvas de EIE foram obtidas por um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTAT30 no modo potenciostático, conectado a um computador e controlado pelo programa FRA (Frequency Response Analyzer System) que permite o tratamento e interpretação dos dados.

#### 4.7 – Caracterização Física (óptica)

As caracterizações físicas das ligas foram feitas por meio da microscopia óptica, utilizou-se um microscópio XJP-6A, câmera PL10 0.25, com ampliação de 400 vezes, esse equipamento encontra-se no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da UFCG.

#### 4.8 – Caracterização Físico-Química por Dissolução Coulométrica

Os ensaios de Dissolução Coulométrica (DC), foram realizados em modo galvanostático a  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  a  $27^\circ\text{C}$  (ambiente) utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTAT30, conectado a um computador pelo programa GPES-4 (General Purpose Electrochemical System), o qual transmite os dados para análise e tratamento dos dados experimentais. Os eletrodos contendo as ligas Co-B foram analisados por DC em uma célula eletroquímica trieletrodo (Figura 2), composta por um eletrodo de trabalho (liga Co-B), contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl, Utilizando um eletrólito de NaCl a 3,5% e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,05%.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros operacionais são de suma importância no processo de eletrodeposição e análise de seus resultados, pois pequenas mudanças nas condições operacionais podem alterar a composição da liga desejada. Observou-se que com a aplicação da rotação mecânica (30rpm) houver melhora no aspecto da amostra, apresentando brilho uniforme sem o aparecimento de manchas nas bordas do eletrodo, isto pode estar associado ao movimento rotacional na camada de difusão, onde a concentração do metal em volta do cátodo igual à concentração na solução no momento da eletrodeposição.

Verificou-se que após obtido a solução o pH resultante foi igual a 5, deste modo, obteve-se um pH ácido o que não é muito comum na eletrodeposição do Co, entretanto com a junção deste dois parâmetros (rotação e pH) obtiveram-se revestimentos semelhantes se comparados aos revestimentos de Ni-B (BEKISH et. all. 2010).

O cobalto deposita-se em melhores condições em temperaturas ambientes, como já foram descritos na literatura (SCRUGGS e CROOPNICK, 1991), os eletrodepósitos de Co-B apresentaram ótimas condições na temperatura a 27°C (ambiente) já estabelecida. Para a facilitação o processo de amostragem dividiu-se em 05 amostras, contendo suas respectivas densidades de correntes, como é demonstrado na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Processo de Amostragem das ligas Co-B

Amostra	A	B	C	D	E
Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	1,87	3,12	6,25	9,37	12,50

### 5.1 – Morfologia dos Revestimentos de Co-B

A microscopia óptica nos mostra a superfície dos revestimentos de Co-B em uma ampliação de 400 vezes. Observou-se que em todas as amostras há revestimento uniforme da liga (Figura 3).



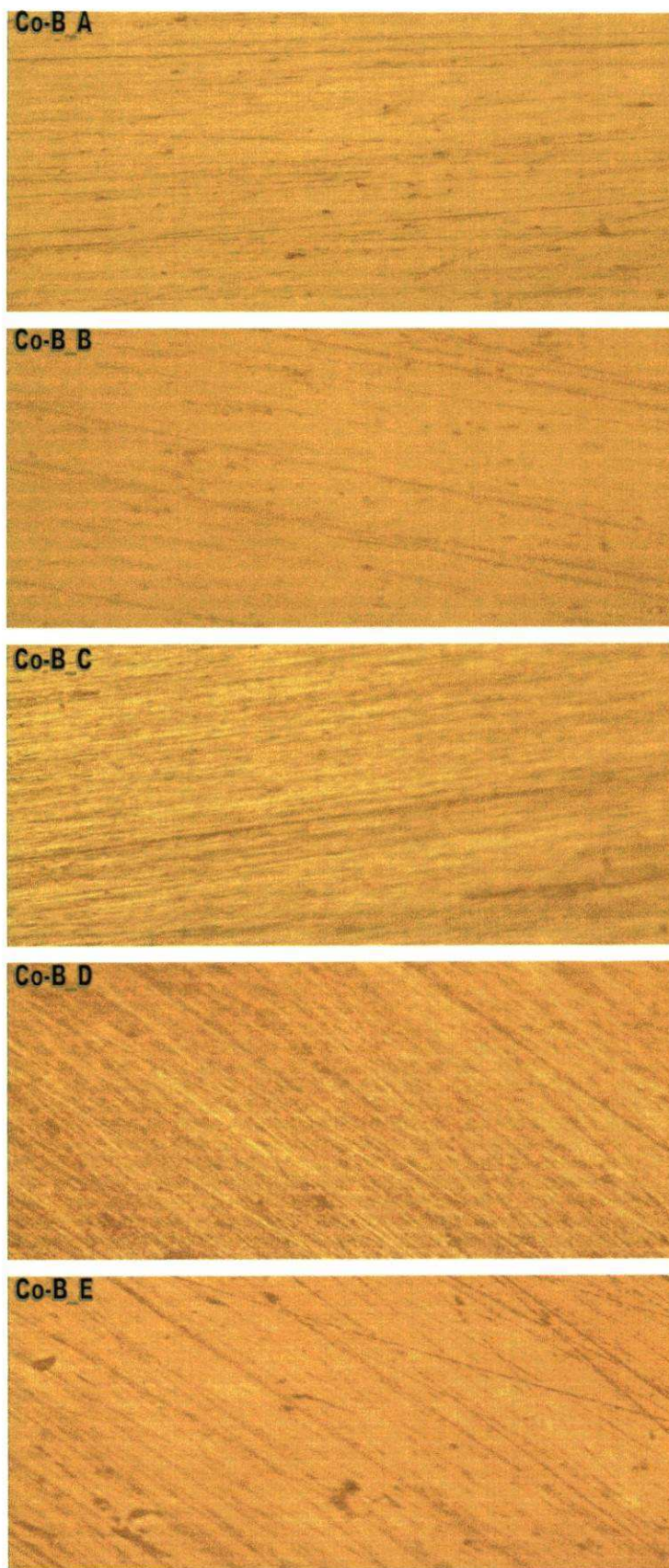


Figura 3: Morfologia da superfície dos revestimentos de Co-B obtidas por microscopia óptica a 400 vezes.

Na amostra B obteve-se um maior grau de cobertura (revestimento) se comparado as demais ligas. Porém a amostra E apresentou queima na superfície seu depósito, entretanto apresentou o segundo melhor lugar de grau de revestimento entre as demais. As amostras A e B respectivamente mostram-se as maiores propriedades quanto ao brilho intenso, como é mostrado na Figura 4.

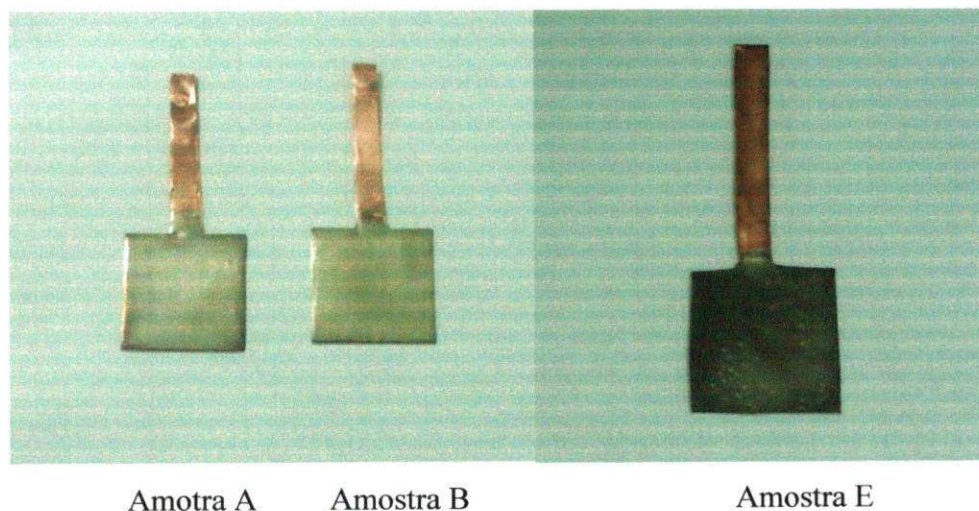


Figura 4: Eletrodos de eletrodeposição nas amostras A,B e E.

Os revestimentos finos apresentados em todas as amostras já eram esperados, pois em estruturas contendo Co-B obtende-se camadas extremamente finas (SCRUGGS e COOPNICK, 1991).

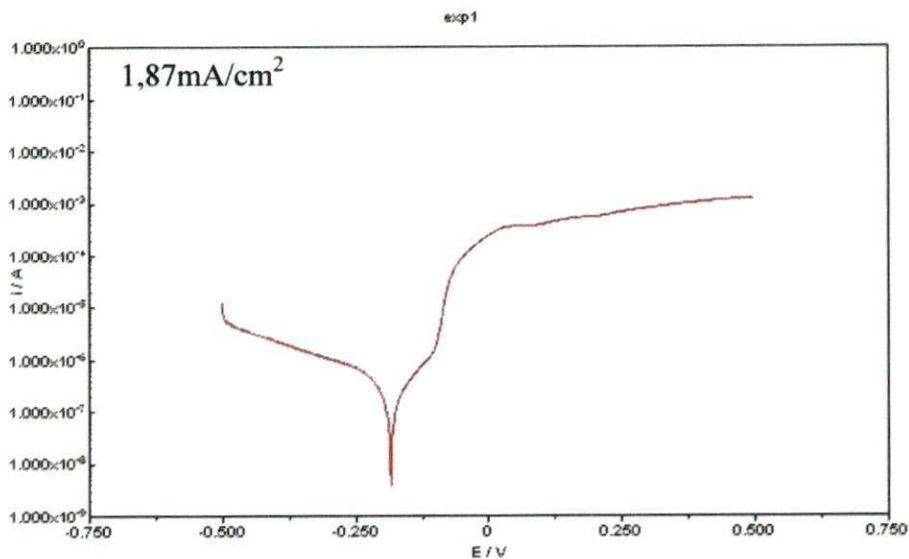
## 5.2 – Curvas de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP)

As curvas de PLP obtidas dos revestimentos de Co-B foram analisadas em uma varredura de -0,5V a 0,5V, a  $1\text{mVs}^{-1}$  (Ag/AgCl) em meio de NaCl 0,1M. Nestas curvas observou-se que as amostras eletrodepositadas a  $6,25\text{mA/cm}^2$  obtiveram o maior potencial de corrosão, com um potencial de -0,155V. Na tabela 3 podemos observar os valores dos potenciais de corrosão obtidos em cada amostra.

Tabela 3: Potenciais de Corrosão obtidos nas curvas de PLP

Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	1,87	3,12	6,25	9,37	12,50
Potencial de corrosão(V)	-0,183	-0,335	-0,155	-0,306	-0,299

As Figuras 5, 6, 7, 8 e 9 apresentam as curvas de PLP obtidas pela eletrodeposição do Co-B, respectivamente. A liga obtida na densidade de corrente a 1,87mA/cm<sup>2</sup> apresentou um potencial de resistência a corrosão de -0,183V o segundo maior potencial obtido nestas condições, como é demonstrado na Figura 5.

Figura 5: Curva de Polarização da corrente total a 1,87mA/cm<sup>2</sup>.

Adicionalmente a liga obtida a 3,12mA/cm<sup>2</sup> apresentou mais de um patamar de dissolução, isto pode estar relacionado à diferentes proporções de boro na composição da liga em função da densidade de corrente, como mostra a Figura 6.

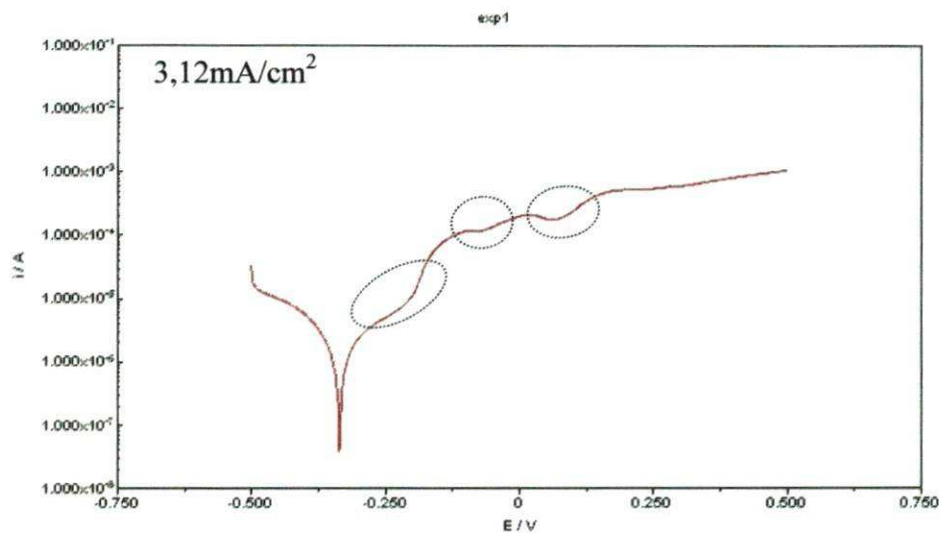


Figura 6: Curva de Polarização da corrente total a  $3,12 \text{ mA/cm}^2$ .

Por outro lado, a liga obtida a  $6,25 \text{ mA/cm}^2$  obteve o maior potencial de corrosão entre as demais, e só apresentou dissolução a partir de  $0,0 \text{ V}$ , como mostra a Figura 7.

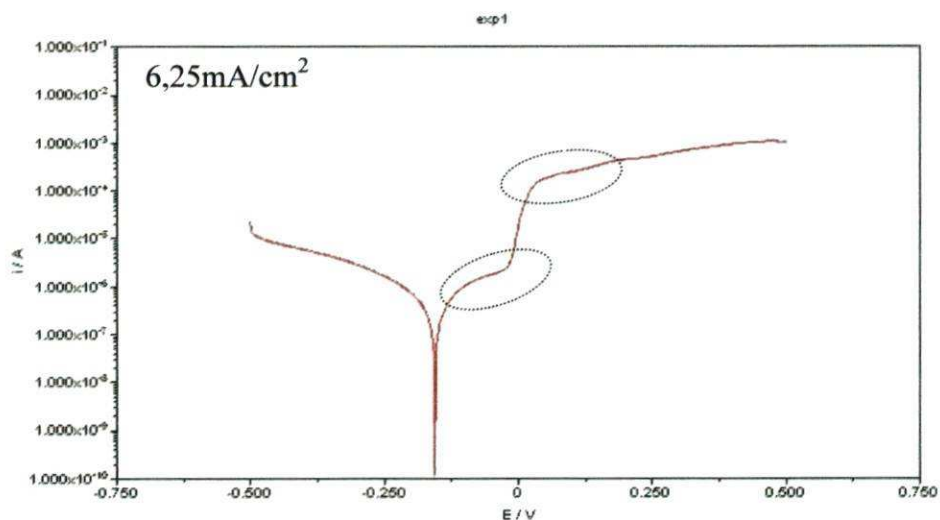


Figura 7: Curva de Polarização da corrente total a  $6,25 \text{ mA/cm}^2$ .

Nestas curvas pode-se observar que o filme obtido na densidade de corrente de  $9,37 \text{ mA/cm}^2$ , apresenta imediata dissolução após o potencial de corrosão, como é demonstrado na Figura 8.

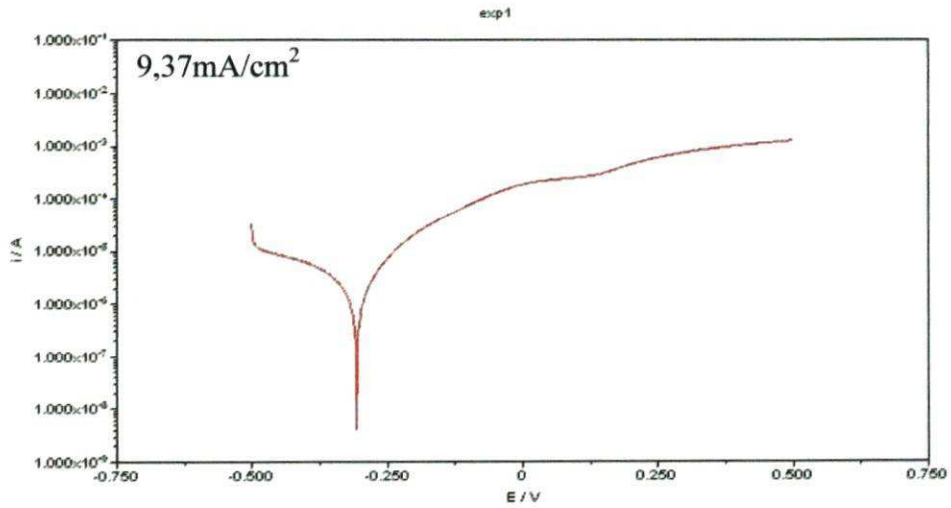


Figura 8: Curva de Polarização da corrente total a  $9,37 \text{ mA/cm}^2$ .

A liga obtida a  $12,50 \text{ mA/cm}^2$  apresentou um potencial de corrosão de  $-0,299 \text{ V}$ , como demonstra a Figura 9 abaixo.

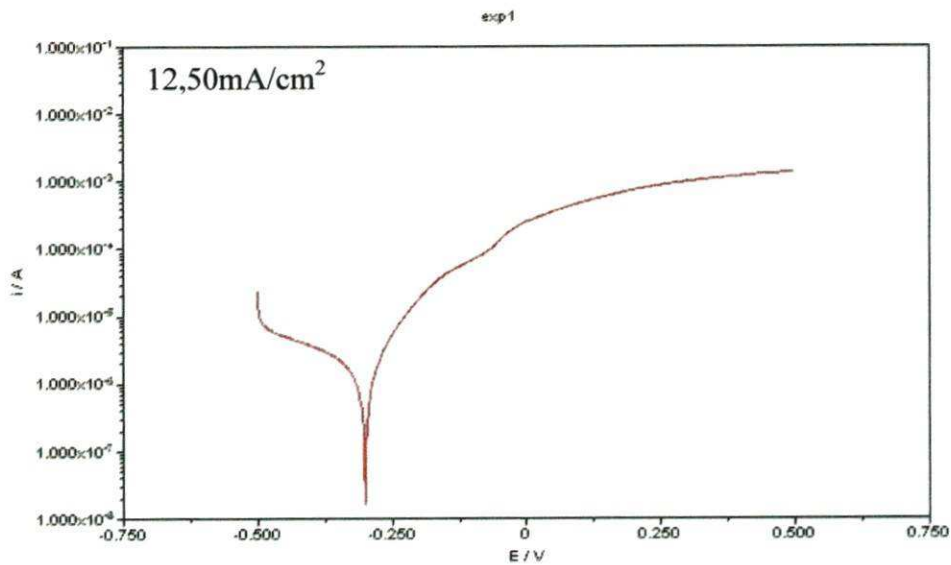


Figura 9: Curva de Polarização da corrente total a  $12,50 \text{ mA/cm}^2$ .

### 5.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As curvas obtidas por EIE apresentam a resistência de polarização dos revestimentos Co-B, onde podemos observar que a amostra obtida a  $6,25\text{mA/cm}^2$  tem maior resistência de polarização que as demais ligas obtidas, como é demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4: Potencial de resistência a corrosão obtidos por EIE

Densidade de Corrente ( $\text{mA/cm}^2$ )	1,87	3,12	6,25	9,37	12,50
Resistência de Polarização por EIE( $\Omega$ )	$1,5 \times 10^4$	$1,72 \times 10^4$	$2,15 \times 10^4$ e $3,02 \times 10^4$	$2,44 \times 10^3$	$2,64 \times 10^4$

Nas densidades de corrente a  $1,87\text{mA/cm}^2$  e  $3,12\text{mA/cm}^2$  foram observados resistências de polarização de  $1,5 \times 10^4 \Omega$  e  $1,72 \times 10^4 \Omega$  respectivamente, como é demonstrado na Figura 10 e Figura 11.

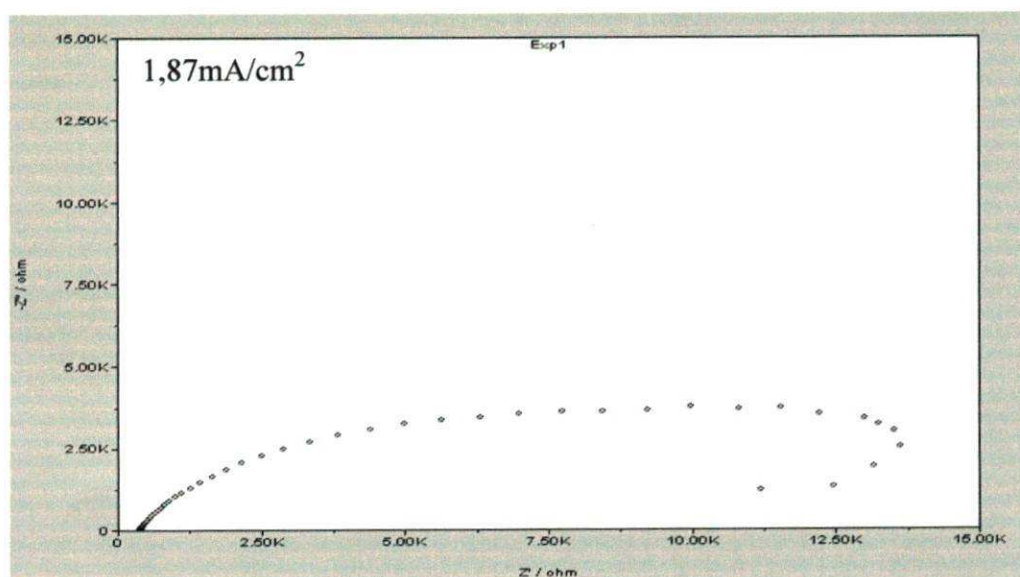


Figura 10: Curva de EIE na densidade de corrente a  $1,87\text{mA/cm}^2$ .

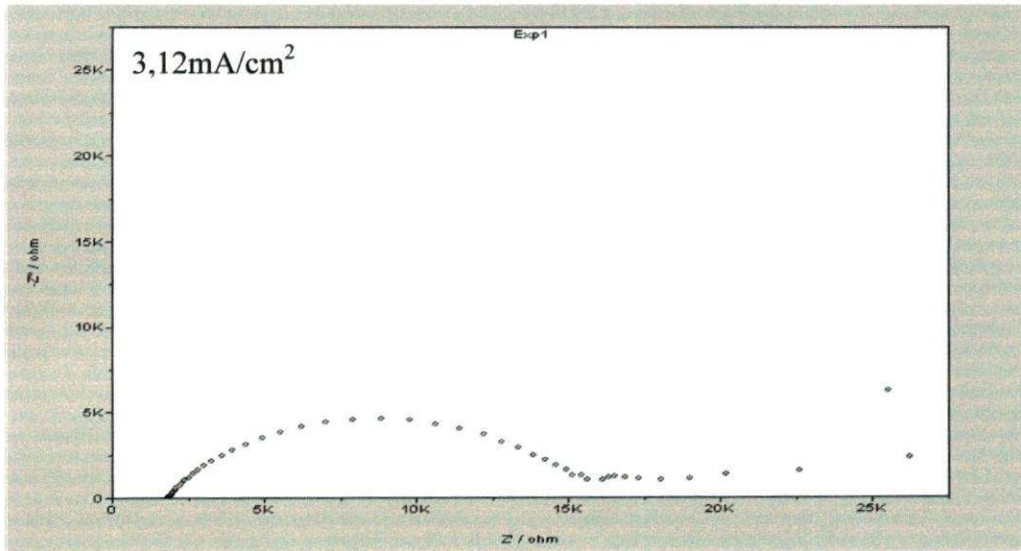


Figura 11: Curva de EIE na densidade de corrente a  $3,12\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Os melhores resultados de resistência a corrosão foram obtidos na densidade de corrente  $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$  apresentando dois arcos de  $2,15 \times 10^4 \Omega$  e  $3,02 \times 10^4 \Omega$ , o maior arco entre os demais, como é mostrado na Figura 12.

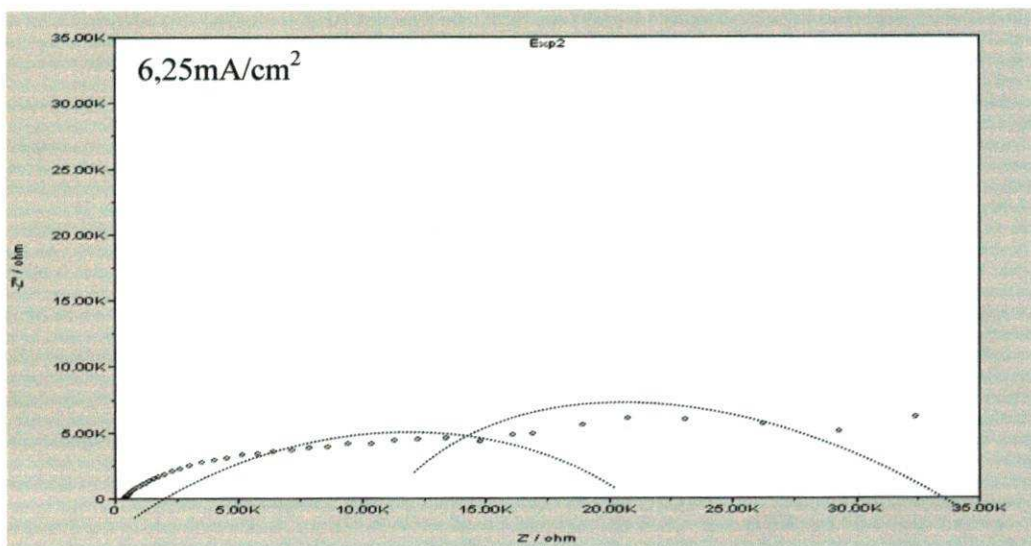


Figura 12: Curva de EIE na densidade de corrente a  $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Estes arcos de impedância caracterizam dois processos de resistência à polarização, os valores na ordem de grandeza 10 vezes maiores que nos outros revestimentos, pode ser atribuído à composição que se pode obter na referida densidade corrente de eletrodeposição,

onde a concentração do boro no revestimento não só aumenta a resistência polarização deste como altera os processos de transferência de carga no revestimento obtido.

Nas ligas obtidas nas densidades de corrente a  $9,37\text{mA/cm}^2$  e  $12,50\text{mA/cm}^2$  foram observados resistências de polarização de  $2,44 \times 10^3 \Omega$  e  $2,64 \times 10^4 \Omega$  respectivamente, como é demonstrado na Figura 13 e Figura 14.

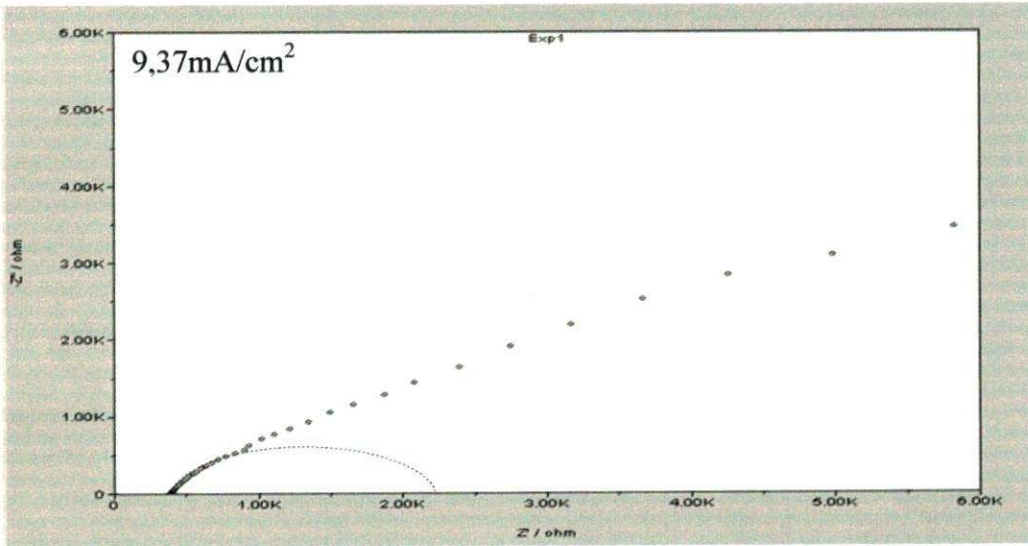


Figura 13: Curva de EIE na densidade de corrente a  $9,37\text{mA/cm}^2$ .

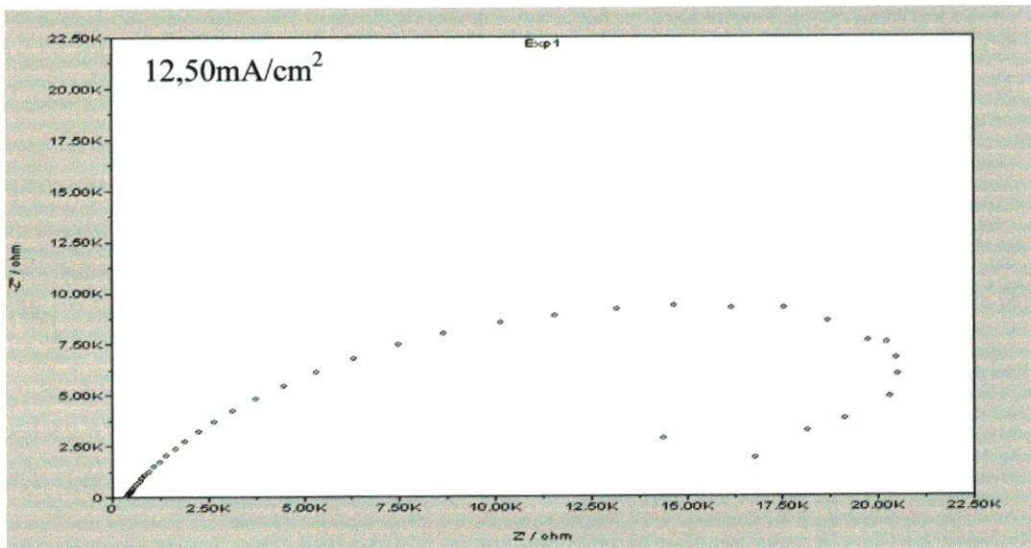


Figura 14: Curva de EIE na densidade de corrente a  $12,50\text{mA/cm}^2$ .



#### 5.4 – Caracterização Físico-Química por Dissolução Coulométrica

Os ensaios de Dissolução Coulométrica (DC), foram realizados em modo galvanostático. A partir dos ensaios de dissolução coulométrica, onde aplica-se uma corrente catódica constante que irá dissolver o revestimento obtido de acordo com a faixa de potencial específica para cada componente específico deste revestimento. A Figura 15 apresenta a curva de DC para o revestimento obtido a  $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$ .

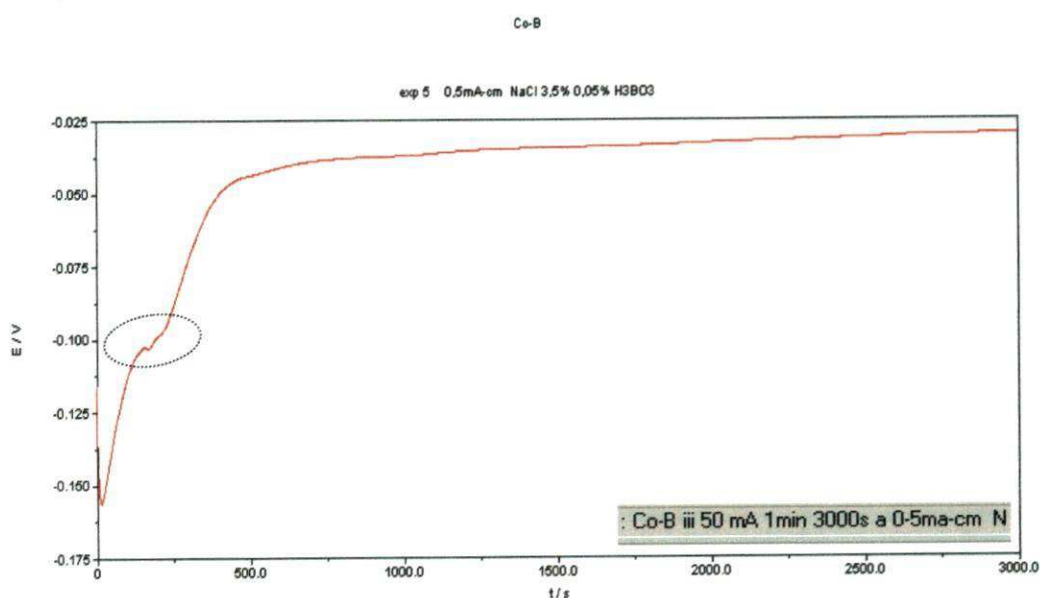


Figura 15 – Curva de Dissolução Coulométrica na densidade de corrente  $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Nesta curva pode se observar a presença de dois patamares de potencial que pode ser associado à presença de mais de um componente presente no revestimento. Este resultado estar de acordo com as curvas de EIE onde foram observados dois arcos característicos de dois processos de transferência de carga. A medida do potencial de dissolução é característico do tipo de material presente no revestimento.

## 6 – CONCLUSÃO

Os revestimentos obtidos por Co-B observados foram promissores, quanto ao brilho, resistência a corrosão. A liga obtida na densidade de corrente de  $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$  apresentou o maior potencial de resistência a corrosão entre as ligas estudadas. As curvas de polarização demonstram que a liga obtida também nessas condições, apresentou as melhores condições de resistência ao ataque corrosivo. A formação de dois arcos em seu gráfico confirma que a presença de B influencia diretamente no processo de resistência à corrosão da liga. Deste modo, na dissolução foram observados que dois patamares que indicam a presença de um segundo metal no revestimento diferentemente do Co, esse fato pode ser atribuído a presença de B na estrutura se comparado aos resultados mostrados pelas as curvas de resistências a corrosão na PLP e EIE para ligas contendo Co-B. Portanto, podemos concluir que os melhores revestimentos obtidos por Co-B foram encontrados nas ligas de densidade de corrente de  $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$ , por apresentarem uma boa resistência quanto à corrosão.

## 7 – REFERÊNCIAS

1. ALCARDE J. C.; CATANI, R. A.; KROLL, F. M, *Determinação volumétrica do boro em fertilizantes*. Estudos sobre a quantidade de manitol. Anais da ESALQ, v.24 p. 273-284.
2. BEKISH, Y. N.; POZNYAK, S.K.; TSYBULSKAYA L.S.; GAEVSKAYA T.V.; Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, Corrosion Resistance and Mechanical Properties, *Electrochimica Acta*, v.55, 2223-2231, 2010.
3. BODY, E. L, e BORST, J. D. *Design concepts for an amorphous metal distribution transformer*. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, vol. PAS – 103, No. 11, p.3365-3372, 1984.
4. BRENEER, A.; COUCH, D. E.; WILLIAMS, E. K. Electrodeposition of alloy of phosphorus with nickel or cobalt. *J. Res. Natl. Bur. Standards*, v.44, p.109-122, 1950.
5. BRENNER, A. *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. New York: Academic Press INC, v.1, 714p, 1963.
6. CHASSAING, E.; VU QUANG K.; WIART R. *Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes*. *J. Appl. Electrochem*, v.18, p839-843, 1989.
7. CETESB, *Acidentes no Estado São Paulo*, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2012.
8. COSTA, E. L. S.; SILVA, P S. G. da; SILVA, G. P. da; SANTANA, R. A. C. de; CAMPOS, A. R. N. *Obtenção da liga cobalto-boro Co-B por eletrodeposição e sua avaliação eletroquímica quanto a corrosão*. Congresso nacional de engenharia mecânica, Campina Grande, 2010.

9. DUWEZ, P. *Rapidly chilled amorphous alloy films*. U. S. Patent 3,297,436, jan. 1967. *Trans Am. Soc. Metals*, v.60, p.607-616, 1967.
10. ESTEVES, M. C. *Eletrodeposição de filmes finos e matérias nanoestruturados das ligas magnéticas Cobalto-Boro e Cobalto-Niquel*. Tese – Programa de Pós Graduação em Química da USP. P. 116, São Paulo, 2009.
11. GENTIL, V. *Corrosão*, 3 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos editora S.A, 1996.
12. HOTL, M. L. *Less-common metals and alloys*. Metal Finish, p. 48-55, 1956.
13. KANANI, N. *Electroplating: basic principles and practice*. United Kingdom: Elsevier Advanced Technology, 2004, 353p.
14. KRAME, J. *Noconducting modification of metals*. J. Annln. Phy., v.19, p. 37-64, 1934.
15. LOWENHEIM, F. A.; *Modem Electroplating*. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1963. 769p.
16. MACDONALD, J. R. (Ed). *Impedance Spectroscopy*, Jonh Wiley & Sons, 1º ed. New York, 1987
17. METAL. *Handbook*, 9<sup>th</sup> ed. Metals Park: ASM, v.5, 1987.
18. NAGEL, S. R. *Advanced chemical physies*. New York: Wiley, 1982. P. 227-275.
19. SANTANA R. A. C. de; PRASAD S.; SANTANA F. S. M. de - *Revestimento Eletrolítico com uma Liga Amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste*. São Paulo, 2003 - Editora Unesp, volume 28, pág. 69-76.

20. ROQUE, J. M. F. Estudo da Eletrodeposição da Liga Zn/Co sobre Aço Carbono e sua Resistência à Corrosão. Tese – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, ed. rev. 180p, São Paulo, 2010.
21. SCRUGGS D. M; CROOPNICK G. A. *Eletrodeposição Ligas Amorfais*. PI8506751-2 Dresser Industrias, Inc (US), US. 1991.
22. SEARSON, P. C.; NAGASKAR, P. V.; LATANISION, R. M. In WHITE R. E.; BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, R. B. (ed). *Modern aspects of electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1990. p. 121-161.
23. SILVA, P. S. G.; SILVA, G. P.; SILVA, E. C. A.; COSTA, E. L. *Estudo eletroquímico e microestrutural da liga Co-B obtida por eletrodeposição*. In 34ª Reunião Anual da SBQ, Florianópolis 2011.
24. TAKEYAMA, R. R.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M, *Modificação de Ligas de Cobalto pela Adição de Carbonetos de Tungstênio*, congresso da ABM, Rio de Janeiro, 2006.
25. WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão* – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo 2003, v. 20-21, 37-44.