



## Efeito do tratamento térmico na microestrutura e resistência a corrosão das ligas Ni-W-P obtidas por eletrodeposição

Helena da Costa Neto<sup>1</sup>  
Joyce Ingrid Venceslau de Souto<sup>2</sup>  
Mathews Lima dos Santos<sup>3</sup>  
Renato Alexandre Costa de Santana<sup>4</sup>

### RESUMO

As ligas de tungstênio tem-se mostrado uma excelente alternativa ao cromo, visto que suas propriedades são bem próximas e com baixa toxicidade. Uma das desvantagens a deposição do tungstênio é a necessidade de se codepositado com metais do grupo do ferro para que sua deposição ocorra. Os revestimentos binários da liga Ni-W apresenta excelentes propriedades quanto a resistência ao desgaste e corrosão, no entanto é comprovado que a inclusão do fósforo contribui para melhorias da liga. As ligas ternárias Ni-W-P apresentam melhores resistência ao desgaste, à corrosão e proporciona melhor estabilidade térmica. O tratamento térmico da liga Ni-W-P trouxe alterações na microestrutura do material além de melhorias significativas quanto a resistência à corrosão. O melhor resultado quanto a resistência à corrosão após o tratamento térmico alcançou uma resistência de polarização de  $407 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ .

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, Liga Ni-W-P, Corrosão, Citrato de Sódio.

### INTRODUÇÃO

O cromo duro é um revestimento muito utilizado na indústria devido às suas excelentes propriedades como microdureza entre 800 e 1200HV e taxa de desgaste de  $9^{-11} \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$ . Nos últimos anos, têm-se buscado alternativas competitivas para o cromo duro, por ser altamente tóxico e apresentar diversos riscos à saúde (SRIVASTAVA; ANANDAN; GRIPS, 2013). Uma das alternativas ao cromo é a deposição do tungstênio, que é um metal do grupo 6 e espera-se que ele tenha propriedades químicas e eletroquímicas bem próximas ao cromo. Além disso, sua toxicidade é bem baixa. No entanto, o tungstênio não pode

---

<sup>1</sup> Mestrando pelo Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [netohelleno@gmail.com](mailto:netohelleno@gmail.com);

<sup>2</sup> Graduanda do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [joyceingrid.cg@gmail.com](mailto:joyceingrid.cg@gmail.com);

<sup>3</sup> Mestrando do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [mathewslimads@gmail.com](mailto:mathewslimads@gmail.com);

<sup>4</sup> Professor orientador: Doutor, Engenharia de Processos - UFCG, [renatoacs@ufcg.edu.br](mailto:renatoacs@ufcg.edu.br).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



ser depositado sozinho e necessita da presença de metais do grupo ferro para que possa ocorrer a sua deposição (DE LIMA-NETO et al., 2010).

Os estudos sobre a liga Ni-W vêm se desenvolvendo com bastante rapidez. Isso ocorre devido às necessidades de sempre se estar buscando melhorias para as aplicações de engenharia. Os revestimentos da liga Ni-W apresentam excelentes propriedades de resistência ao desgaste e corrosão. Sendo assim é bastante utilizado na indústria espacial, automobilísticas e setores petrolíferos onde é aplicado em ambientes bastante adversos (LI et al., 2019; ZHANG; LI; JI, 2019). Estudos da liga Ni-P comprovam que a implementação de fósforo em níquel traz boas propriedades para a liga. Isso pode ser observado tanto em altos e quanto em baixos teores de fósforo. Revestimentos que contêm baixos teores de P apresentam boa resistência ao desgaste e elevada dureza, além de atribuir melhorias nas propriedades químicas, mecânicas e magnéticas (SAITOU; OKUDAIRA; OSHIKAWA, 2003; WANG et al., 2015)(WANG et al., 2015).

Os revestimentos da liga Ni-W-P apresentam alta resistência a corrosão, alta resistência ao desgaste e dureza, além de boa estabilidade térmica (HE; FANG; JIN, 2014). Revestimentos ternários Ni-W-P apresentam melhor resistência ao desgaste do que revestimentos binários Ni-P. Esses benefícios são alcançados a partir da inclusão de W na liga, que além de melhorar a estabilidade térmica e aderência do revestimento, melhora a compactação e diminui a porosidade, o que pode melhorar consideravelmente a resistência à corrosão do revestimento (BISWAS; DAS; SAHOO, 2019; ZHOU et al., 2018).

O recozimento em temperatura adequada pode promover diversos benefícios a liga, causando mudanças de fases, tamanho do grão e aliviando as tensões internas, além de melhorias significantes nas propriedades de resistência à corrosão, dureza e desgaste (LASZCZY et al., 2018).

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do tratamento térmico de recozimento nas propriedades das ligas Ni-W-P obtidas por eletrodeposição, quanto a sua microestrutura e resistência à corrosão.

## **METODOLOGIA**

### **ELETRODEPOSIÇÃO**

Os revestimentos da liga Ni-W-P foram obtidas através da eletrodeposição, com as seguintes concentrações: citrato de sódio ( $C_6H_5Na_3O_7$ ) 0,35mol/L, sulfato de níquel ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) 0,05mol/L, tungstato de sódio ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) 0,30mol/L, hipofosfito de Sódio



( $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0,05mol/L e sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) 0,10mol/L, respeitando os parâmetros descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Parametros para obtenção da liga Ni-W-P.

Experimento	pH	Densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
1	9	50
2	5	50
3	7	90

### TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico das amostras foi realizado em forno resistivo para tratamentos térmicos da marca EDG, modelo F3000 10P. As temperaturas utilizadas foram de 300, 500 e 700°C e o tempo de permanência foi de 1h. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera inerte.

### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas utilizando um microscópio Tescan Oxford modelo VEGA 3SBH. As micrografias foram obtidas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial.

### CORROSÃO

Para analisar o comportamento da resistência à corrosão foram utilizadas as técnicas de Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Nos ensaios de corrosão, foram utilizados uma célula eletroquímica convencional e foi inserido como meio corrosivo NaCl 3,5% e três eletrodos. Um eletrodo de calomelano saturado ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de aço SAE 1020 revestido com a liga Ni-W-P como eletrodo de trabalho. Para isso, foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTATE 302F acoplado ao software NOVA 2.1.4 para a coleta dos dados e tratamento dos resultados.

### REFERENCIAL TEÓRICO

### TRATAMENTO TÉRMICO



Tratamento térmico é denominado como um conjunto de operações que consistem em aquecimento, manter o material a determinadas temperaturas e resfriamento. Essas condições de operações são realizadas em materiais em seu estado sólido e conferem benefícios quanto as suas propriedades mecânicas (CHIAVERINI, 1986).

O recozimento é um tratamento térmico que consiste na exposição de um material a altas temperaturas por um certo período de tempo e então resfriá-lo lentamente. O recozimento tem como objetivo o alívio de tensões residuais, tornar o material mais maleável, dúctil e tenaz, além de promover alterações na microestrutura (CALLISTER JR, 2002).

## **CORROSÃO**

O processo corrosivo pode ser considerado termodinamicamente espontâneo. Dessa forma, a corrosão transforma constantemente materiais em produtos que podem prejudicar sua utilidade. Em um conceito geral, a corrosão pode ser definida como sendo a deterioração de um determinado material, metálico ou não, causada pela interação ou reação com o meio ambiente ao qual está inserido, essa deterioração pode ser associada também a esforços mecânicos. Dessa forma, o material corroído perde sua funcionalidade e torna-se inadequado para sua finalidade de utilização (GENTIL, 2007).

A corrosão metálica pode ser causada por reações eletroquímicas ou por outras reações químicas diversas (heterogêneas) que ocorrem na interface entre a superfície do metal e o meio corrosivo ao qual este está inserido. Além da corrosão metálica, outros materiais não-metálicos podem ser deteriorados pela ação do meio ao qual estão expostos e, dessa forma, essa deterioração pode ser considerada como consequência da corrosão. Entre esses materiais, podem ser citados como exemplos a corrosão em borrachas e polímeros, concreto, madeira, entre outros. Dessa forma, dependendo de fatores como morfologia da superfície metálica, causas ou mecanismos envolvidos nas reações químicas ou eletroquímicas, fatores de estresse mecânicos, meio corrosivo e da localização do ataque, entre outros, a corrosão pode se manifestar sob diferentes formas. Assim, o conhecimento desses fatores e formas de corrosão tornam-se de grande importância no desenvolvimento de tecnologias capazes de amenizar os efeitos destrutivos causados por processos corrosivos (WOLYNEC, 2003).

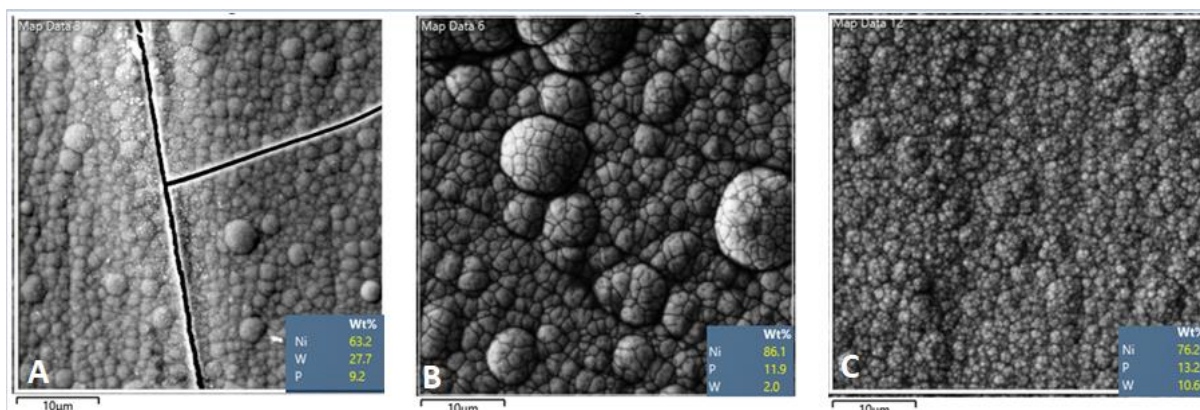


## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### MORFOLOGIA

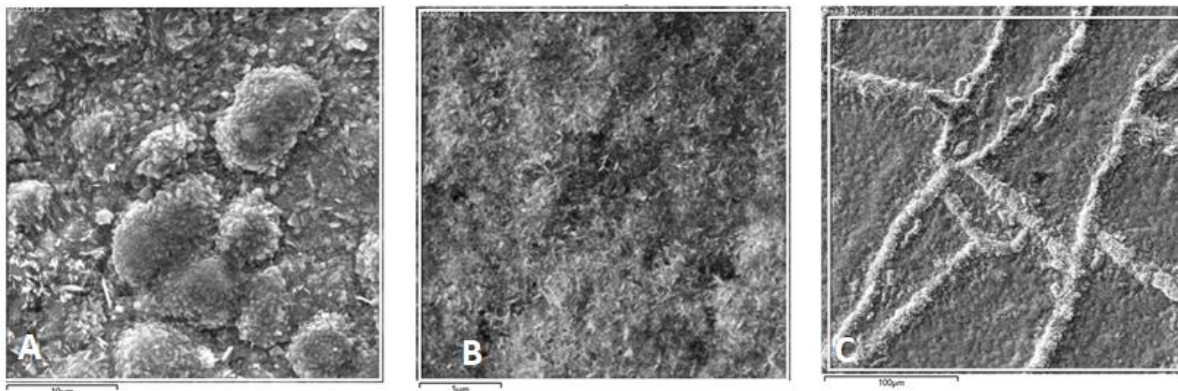
As micrografias obtidas a partir dos revestimentos da liga Ni-W-P são apresentadas na Figura 1. O experimento 1, apresentou tincas bem definidas, o que pode ocasionar menor resistência à corrosão, essas trincas estão relacionadas com o aumento das tensões internas provocadas pelo aumento do teor de tungstênio na liga (VERNICKAITE et al., 2019).

Figura 1. MEV dos revestimentos sem tratamento térmico, (a) Exp 1, (b) Exp 2, (c) Exp 3.



As micrografias apresentadas na Figura 2 são referentes aos experimentos 1, 2 e 3 após o tratamento térmico. É possível observar que ocorreu uma mudança significativa na estrutura dos revestimentos. No experimento 1, é possível observar que trincas foram fechadas. No experimento 2, ocorreu uma transição microestrutural onde a estrutura passou do tipo couve-flor para uma estrutura com ausência de nódulos e umas espécies de agulhas. No experimento 3, onde a estrutura era caracterizada por pequenos nódulos, ocorreu uma transição macroestrutural, onde possivelmente deve haver mais uma microestrutura na liga, essa afirmação se dá devido a formação dessas camadas mais definidas sobre a camada mais uniforme.

Figura 2. MEV dos revestimentos tratamento térmico, (a) Exp 1, (b) Exp 2, (c) Exp 3.



## CORROSÃO

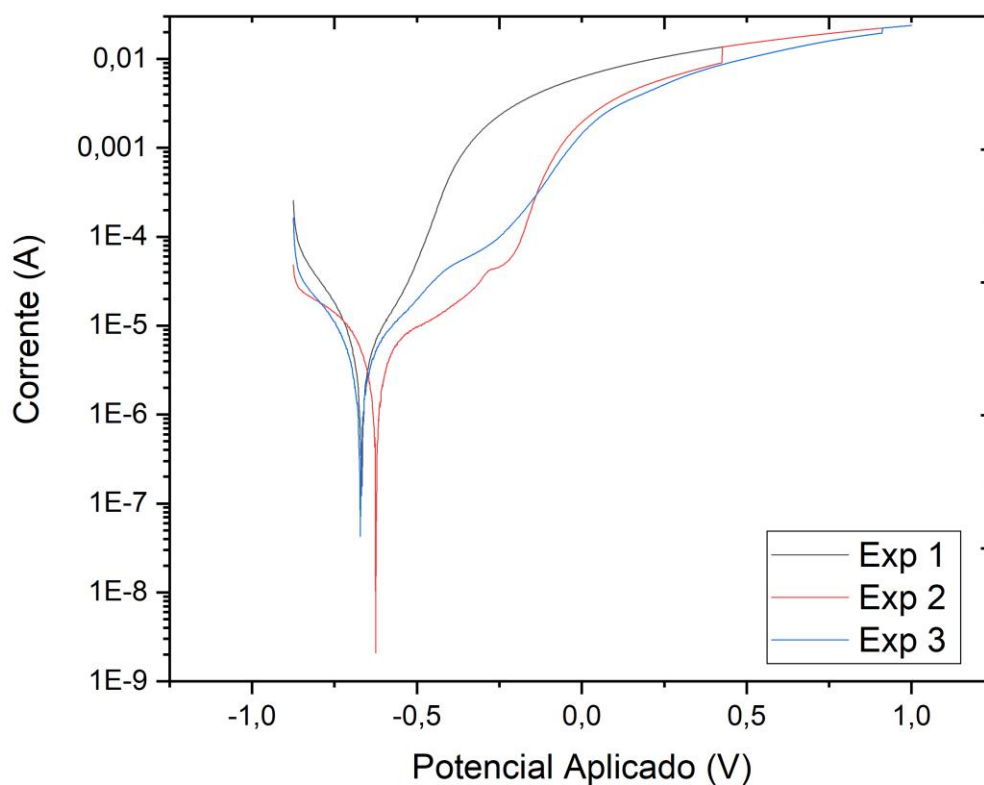
Para analisar a resistência à corrosão a liga Ni-W-P foi utilizada a técnica de Polarização Potenciodinâmica (PP), onde foi possível determinar o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), as constantes de Tafel  $b_a$  e  $b_c$  e resistência a polarização ( $R_p$ ). As análises de resistência à corrosão foram realizadas com e sem tratamento térmico. Na Tabela 2, é possível observar que o melhor revestimento foi o experimento 2, o qual alcançou uma resistência de polarização de  $11,2 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Já o experimento com pior resultado de resistência de polarização obteve  $5,8 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , o qual está associado à presença de trincas no revestimento, o que provavelmente ocasionou o contato da solução corrosiva com o substrato. A Figura 3 é possível observar as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas sem tratamento térmico.

Tabela 2. Resultados referentes a resistência a corrosão da liga Ni-W-P.

Experimento	pH	Densidade De corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$E_{Corr}$ (V)	$R_p$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$B_a$ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ )	$b_c$ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ )
1	5	50	-0,661	5,837	0,298	0,209
2	9	50	-0,492	11,215	0,253	0,391
3	7	90	0,484	8,587	0,246	0,408



Figura 3. Curvas de Polarização obtidas com NaCl 3,5% sem tratamento térmico.



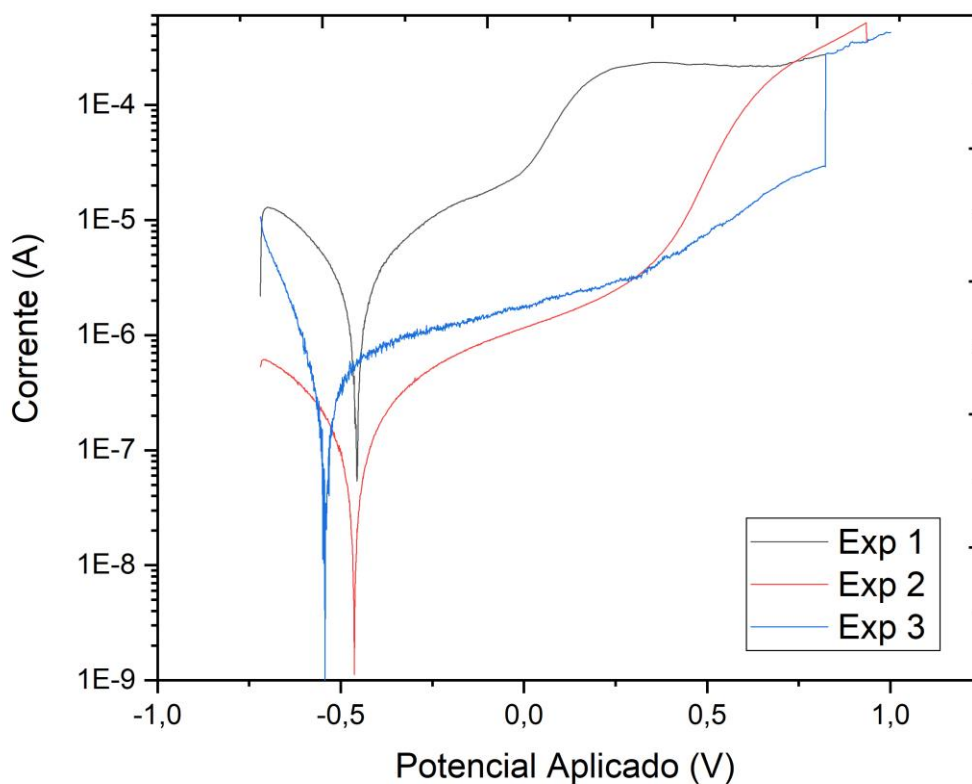
Após o tratamento térmico, foi notado que todos os experimentos melhoraram quanto à resistência à corrosão. Os resultados das medidas eletroquímicas estão apresentados na Tabela 3. O experimento 1 conseguiu melhorar sua resistência de polarização, chegando a 18,980  $K\Omega.cm^2$ . Essa melhoria pode estar relacionada com o fechamento das trincas durante o tratamento térmico. O experimento 2 conseguiu um aumento significativo na sua resistência de polarização, alcançando 407  $K\Omega.cm^2$ . O experimento 3 também obteve resultados significativos, chegando a 93,108  $K\Omega.cm^2$  de resistência de polarização, as curvas de polarização após o tratamento térmico podem ser observadas na Figura 4.



Tabela 3. Resultados referentes a resistência a corrosão da liga Ni-W-P após tratamento térmico

Experimento	pH	Densidade De corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	ECorr (V)	Rp (KΩ.cm <sup>2</sup> )	Ba (mV.dec <sup>-1</sup> )	bc (mV.dec <sup>-1</sup> )
1	5	50	-0,519	18,980	1,731	1,281
2	9	50	-0,438	407,550	1,896	1,579
3	7	90	-0,391	93,108	1,177	0,152

Figura 4. Curvas de Polarização obtidas com NaCl 3,5% após tratamento térmico.







## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível obter o tratamento térmico a 700°C, onde o revestimento continuou aderente ao substrato. Além de promover benefícios quanto à resistência à corrosão (elevou a resistência à corrosão), o tratamento térmico promoveu alterações na microestrutura do revestimento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e ao LaMMEA pelo fornecimento de parte dos insumos para o desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- BISWAS, A.; DAS, S. K.; SAHOO, P. Investigation of the tribological behavior of electroless Ni-W-P coating pre and post phase transformation regime. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, 2019.
- CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª Edição. **Rio de Janeiro: LTC**, 2002.
- CHIAVERINI, V. Tecnologia mecânica: estrutura e propriedades das ligas metálicas. **Ed. Pearson Education do Brasil, São Paulo**, v. 2, 1986.
- DE LIMA-NETO, P. et al. Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 2078–2086, 2010.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª ed. [s.l.: s.n.].
- HE, F. J.; FANG, Y. Z.; JIN, S. J. The study of corrosion-wear mechanism of Ni-W-P alloy. **Wear**, v. 311, n. 1–2, p. 14–20, 2014.
- LASZCZY, A. et al. Applied Surface Science Influence of post – deposition heat treatment on the properties of electrodeposited Ni – Mo alloy coatings. v. 462, n. April, p. 432–443, 2018.
- LI, B. et al. Electrodeposition of Ni e W / ZrO<sub>2</sub> nanocrystalline film reinforced by CeO<sub>2</sub> nanoparticles : Structure , surface properties and corrosion resistance. v. 229, n. March, p. 495–507, 2019.
- SAITOU, M.; OKUDAIRA, Y.; OSHIKAWA, W. Amorphous structures and kinetics of phosphorous Incorporation in electrodeposited Ni-P thin films. **Journal of the**



**Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. 140–143, 2003.

SRIVASTAVA, M.; ANANDAN, C.; GRIPS, V. K. W. Applied Surface Science Ni – Mo – Co ternary alloy as a replacement for hard chrome. **Applied Surface Science**, v. 285, p. 167–174, 2013.

VERNICKAITE, E. et al. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 318, p. 597–606, 2019.

WANG, Y. et al. Effect of Plastic Deformation on the Crystal Structure and Crystallization Activation Energy of Ni-W-P Alloy Coating. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 7, p. 2653–2657, 2015.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. EDUSP ed. São Paulo -SP - Brasil: [s.n.].

ZHANG, W.; LI, B.; JI, C. Synthesis and characterization of Ni-W/TiN nanocomposite coating with enhanced wear and corrosion resistance deposited by pulse electrodeposition. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14015–14028, 2019.

ZHOU, H. HUI et al. Pulse electroplating of Ni-W-P coating and its anti-corrosion performance. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 28, n. 1, p. 88–95, 2018.