

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO

DÉBORAH DE MOURA MATTOS

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-P-W

CUITÉ-PB

2015

DÉBORAH DE MOURA MATTOS

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-P-W

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Educação e Saúde, como forma de obtenção do Grau de Licenciado.

Orientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

CUITÉ-PB

2015

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

M444e Mattos, Déborah de Moura.

Estudo da eletrodeposição da liga Ni-P-W. / Déborah de Moura Mattos. – Cuité: CES, 2015.

40 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2015.

Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana.

1. Eletrodeposição. 2. Liga Ni-Pi-W. 3.
Eletrodeposição - liga Ni-P-W. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 544.654.2

DÉBORAH DE MOURA MATTOS

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-P-W

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do grau de licenciatura em Química.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana - UFCG

Prof^a. Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos - UFCG

Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva - UFCG

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente em todos os momentos;

A meus Pais: Dionizio Matos (Painho), por sempre me apoiar, a Josefa de Moura (Mainha), a qual não mediu esforços para me ver chegar aqui, sou grata pelo seu carinho, compreensão e sobretudo pela mãe que és;

A minha linda irmã Jéssica Matos, que do seu jeito me deu força para suportar a distância de todos de casa, e como menina de Deus sempre me mostrando as maravilhas de Deus para como minha vida;

Aos Doutores e Mestres responsáveis pelo meu aprendizado durante o curso, em especial aos do Curso de Licenciatura em Química, Marciano Lucena, Jacqueline Barreto, Ana Regina Campos, José Carlos de Paula, José Carlos de Oliveira, Paulo Sérgio, Joana Barros, Gercílio, Juliano Rufino, Ladjane Pereira, que me ensinaram o possível e me incentivaram através de suas personalidades a chegar até aqui;

Ao Professor Renato Santana pela oportunidade dada em trabalhar junto ao seu grupo de pesquisa e hoje me conceder a honra de ser meu Orientador;

Aos meus amigos Cláudia Laís, Felipe Antônio, Daniel Macedo, Cosme Silva, John Anderson, Francisco Cunha, José Eudes, por acreditarem que eu era capaz de chegar até o fim e por me terem como seus amigos;

A meu amigo-irmão Neto Silva, que Deus me presenteou no momento que mais precisava, cansei de contar as vezes que pedi ajuda e o mesmo nunca me negar, obrigado meu amigo por acreditar no meu potencial, e me fortalecer tantas vezes que me vi desmotivada, meu agradecimento especial a você e toda sua família;

As pessoas especiais que encontrei durante o curso, Iêlda, Cylla, Rafaela, Danielly, Marcos, Macaullay, Alzenir, Antônia, Lidiane, Roberta, Thamyres, Délia, Ingrid, Helem Priscila, Thayanne, Anderson, Anamélia, Déborah Manuela (In Memoriam), Maria das Graças;

A mãe Daluz e Crislane, pessoas que encontrei em Cuité e me acolheram como família, por esse motivo minha mãe e minha irmã de Cuité, obrigado pelo carinho, amor, respeito, ajuda, abrigo, sou imensamente grata a Deus por ter encontrado vocês, sei que Deus não tinha pessoas melhores para me presentear. Amo vocês;

Ao meu queridíssimo e amado amigo Luiz Francisco, pessoa enviada por Deus para me fortalecer ainda mais na fé, agradeço por tudo que fizeste por mim nessa passagem em cuité, e como eu sempre falo nada é por acaso, Deus tinha planos para nós, e como tinha;

As lindas meninas, Thays Nascimento e Ana Aparecida Oliveira, pela amizade, pela parceria, pelas conversas, desabafos, por me apresentarem a cuité que até então eu não gostava, a amizade de vocês me deu mais pé no chão para enfrentar essa caminhada, meu muito obrigado a vocês, amo vocês suas maluquinhas;

A minha amiga Lili, pelo grande incentivo.

A família de Daniel do Espetinho, Vilma, Cida, Bianca e Daniel pela grande receptividade que tive na casa de vocês, me sentia estando em casa na presença de vocês, obrigado por tudo;

“(...) se acomode ou se incomode, a fé não vale de nada pra mente preguiçosa”.

(Filipe Ret)

RESUMO

A eletrodeposição de um metal ou de suas ligas são atualmente de grande importância nas diversas áreas de engenharia e tecnologia, tais como revestimentos de proteção à corrosão, sistemas eletrocatalíticos, armazenamento de energia, entre outros. Pelo processo de eletrodeposição podem ser obtidos filmes metálicos com propriedades bem específicas, como composição definida, modificação da morfologia, aumento da resistência a corrosão, e aumento da dureza do revestimento. Desta forma, a técnica de eletrodeposição para obtenção de revestimentos é amplamente utilizada, com objetivo de obter novos materiais, pois possibilita o estudo das variáveis que influenciam no processo de obtenção desses revestimentos, como densidade de corrente, temperatura do eletrólito, composição do banho eletrolítico, agentes complexantes, pH. O objetivo do presente trabalho foi obter revestimentos de Ni-P-W e avaliar o percentual de Tungstênio obtido nos depósitos no processo de obtenção dessa liga pela técnica de eletrodeposição, de modo a obter ligas resistentes à corrosão e amorfas, para isso foi utilizada uma metodologia para o banho e preparação do substrato, e como ferramenta de otimização foi utilizado um planejamento experimental completo associado a metodologia de superfícies de resposta.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Revestimentos. Planejamento Experimental.

ABSTRACT

The electrodeposition of a metal or its alloys are currently of great importance in various fields of engineering and technology, such as corrosion protection coatings, electrocatalytic systems, energy storage, among others. For electrodeposition process thin films can be obtained from metal oxides with very specific properties as defined composition, morphology modification, increased corrosion resistance, and increased hardness of the coating. Thus, techniques for obtaining electrodeposition coatings are widely studied with the objective of obtaining new materials, thereby studying the variables that influence the process of obtaining these coatings, such as current density, electrolyte temperature, electrolyte bath composition, complexing agents, pH and others. The aim of this study was to obtain Ni-PW coatings and evaluate the Tungsten percentage obtained in deposits in obtaining this alloy process by the electrodeposition technique, in order to obtain corrosion-resistant alloys and amorphous, so this methodology was used for the bath and substrate preparation, and as an optimization tool has been used a full factorial design associated with response surface methodology.

Keywords: Electrodeposition. Coatings. Experimental Planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na concentração de níquel.	28
Figura 2. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na concentração de fósforo.	29
Figura 3. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na concentração de tungstênio.	29
Figura 4. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x e 6000x (densidade de corrente 200 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 4,0).	30
Figura 5. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x e 6000x (densidade de corrente 200 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 6,5).	31
Figura 6. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x e 6000x (densidade de corrente 200 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 9,0).	31
Figura 7. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 6000x (densidade de corrente 350 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 4,0).	32
Figura 8. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 6000x (densidade de corrente 350 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 6,5).	32
Figura 9. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 6000x (densidade de corrente 350 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 9,0).	33
Figura 10. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x e 6000x (densidade de corrente 500 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 4,0).	33
Figura 11. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 6000x (densidade de corrente 500 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 6,5).	34
Figura 12. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x (densidade de corrente 500 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 9,0).	34
Figura 13. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x (densidade de corrente 350 mA/cm ² , temperatura 60°C e pH 6,5).	35
Figura 14. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na corrente de corrosão i_{corr}	36
Figura 15. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na resistência a polarização R_p	36
Figura 16. Curva de polarização do melhor (Exp 03) e pior (Exp 07) experimento da liga Ni-P-W.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes e suas respectivas concentrações.....	22
Tabela 2. Valores reais e codificados estudados.	23
Tabela 3. Matriz de planejamento e resultados para eficiência de eletrodeposição, composição química e dureza dos depósitos para o planejamento fatorial 3^2	26
Tabela 4. Resultados da ANOVA para resistência de polarização (R_p).....	27
Tabela 5. Resultados da ANOVA para corrente de corrosão (I_{corr})	27
Tabela 6. Valores correspondentes aos ensaios de corrosão da liga Ni-P-W	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1. Eletrodeposição	16
3.2. Corrosão	16
3.3. Níquel (Ni).....	17
3.4. Tungstênio (W)	18
3.5. Fósforo (P).....	19
3.6. Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).....	19
3.7. Liga Ni-P-W	20
4. METODOLOGIA.....	22
4.1. Materiais.....	22
4.1.1 Banho Eletrolítico.....	22
4.1.2 Substrato.....	22
4.2 Métodos	23
4.2.1 Processo de Eletrodeposição	23
4.2.2 Planejamento Experimental	23
4.2.3 Ensaios de corrosão	24
4.2.4 Composição da Liga	24
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
4.3 Eficiência de corrente	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1 Composição e Morfologia	28
5.2 Corrosão.....	35
6 CONCLUSÃO	39
7 REFÊRENCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais métodos de proteção a corrosão de metais é a utilização de revestimentos protetores. Estes se constituem em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do material metálico. Dentre estes revestimentos, os metálicos são de uma grande importância industrial (MELO, 2009).

As consequências da corrosão são um dos fatores alarmantes que necessitam ser amenizados, e por tal motivo os estudos avançados na área. Uma grande parte do desenvolvimento de novas tecnologias é realizada no enfoque por problemas de corrosão, devido à necessidade de os materiais terem que suportar, em muitos casos, simultaneamente, maiores temperaturas, altas pressões e ambientes corrosivos (KRUGER, 2001). Alguns casos são os sistemas de energia solar, o que exige ligas que suportem altas temperaturas por longos períodos de tempo, e sistemas de energia geotérmica, que requerem materiais que resistam a soluções altamente concentradas de sais corrosivos em altas temperaturas e pressões. Outro exemplo, a perfuração de poços de petróleo que apresenta uma gama de dificuldades envolvidas em trabalhar no ambiente marinho altamente corrosivo. Em muitos destes casos, a corrosão é um fator de limitação impedindo o desenvolvimento de sistemas economicamente ou mesmo tecnologicamente viáveis (KRUGER, 2001).

Eletrodeposição é uma técnica comprovada para preparar múltiplos revestimentos. As camadas individuais podem ser alteradas, variando facilmente a concentração dos íons metálicos, densidade de corrente, a velocidade de agitação, o pH, entre outros. (LIU, HONG; GUO; LIU, 2012)

Galvanoplastia ou eletrodeposição é um processo utilizado para obter um revestimento com as seguintes características: uniforme, aderente, geralmente de metal puro ou ligas, sobre variadas superfícies utilizando uma corrente elétrica. O revestimento produzido é geralmente para fins decorativos, de proteção ou reforço da superfície com propriedades específicas. A superfície pode ser condutora, como metal, ou não condutora, tais como plásticos, desde que seja submetida a um tratamento que a torne condutora. Produtos de galvanoplastia são amplamente usados para muitas indústrias, tais como automobilística, naval, máquinas, eletrônicos, joias, entre outros (LOU; HUANG, 2006).

Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente a atmosférica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies. Os revestimentos mais comuns são os de Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Cromo (Cr) (SANTANA et al., 2007).

Uma vantagem especial da eletrodeposição é que podemos produzir ligas que contenha elementos com temperatura de fusão muito alta, tal como o tungstênio (W), a temperatura ambiente e atmosfera normal. Essas ligas amorfas ou cristalinas com Ni-W e Ni-W-P são de interesse especial por suas excelentes propriedades mecânicas. (AHMAD et al., 2003).

A liga de Ni-X-P, em que X é tipicamente um metal de transição tal como W, Co, Mn, Mo e Re, tem propriedades superiores em comparação com a liga de Ni-P e, portanto, suas aplicações poderiam ser estendidas (LIU, HONG et al., 2012). O níquel é altamente resistente à corrosão, e sua resistência pode ser melhorada por adição de cobre (Cu), cromo (Cr), molibdênio (Mo), ou tungstênio (W). Os revestimentos de Ni-P têm sido aplicados com sucesso nas indústrias química, mecânica, entre outras, devido às suas propriedades (QIANQIAN; XIANFENG, 2015).

Segundo BALARAJU; JAHAN; RAJAM, (2006) as propriedades únicas do tungstênio, como alta dureza, um dos maiores pontos de fusão, baixo coeficiente de dilatação térmica linear, alta resistência a corrosão, possibilitou um grande interesse na comunidade científica no desenvolvimento de ligas Ni-W-P como substituto para o cromo hexavalente. Tungstênio, um metal refratário, não pode ser depositado isoladamente a partir de qualquer solução aquosa. No entanto, ligas de tungstênio com os metais de transição do grupo do ferro pode ser facilmente depositado a partir de soluções aquosas contendo íons tungstato.

Portanto, no presente trabalho foi estudado a influência dos parâmetros densidade de corrente e pH para a obtenção da liga Ni-P-W resistente a corrosão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho propõe-se avaliar o percentual de tungstênio no depósito a partir do efeito das variáveis densidade de corrente e pH no processo de obtenção da liga Ni-P-W.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar e otimizar o processo de obtenção da liga Ni-P-W;
- Analisar a composição química e morfologia superficial dos depósitos obtidos;
- Estudar o comportamento corrosivo da liga;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Eletrodeposição

Eletrodeposição (de metais puros ou ligas) envolve a redução de íons metálicos contidos em eletrólitos (LOU; HUANG, 2006). Quando uma corrente elétrica passa através de um eletrólito, as reações químicas ocorrem entre o circuito e a solução. Este processo chama-se eletrólise, o qual ocorre em uma célula eletrolítica. Em um sentido mais amplo, todas as reações de transferência de elétrons são ponderadas oxidação e redução. A substância ganhando elétrons (agente oxidante) oxida a substância que está a perder elétrons (agente redutor).

Eletrodepósitos são formados pela ação de uma passagem de corrente elétrica, numa célula eletroquímica, um dispositivo que consiste em dois eletrodos condutores ou semicondutores, imersos num eletrólito geralmente de soluções aquosas contendo íons pela dissolução dos sais metálicos. O cátodo que consiste do eletrodo de trabalho, onde a deposição será executada, e o ânodo, necessário para completar o circuito elétrico (LOU; HUANG, 2006).

3.2. Corrosão

O Comportamento da corrosão, refere-se à perda de material, deterioração, que é provocado pelo desgaste mecânico associado a exposição em meios altamente corrosivos. Ocorre amplamente em obras metálicas, como em equipamentos da área de mineração de carvão, petróleo e da engenharia química, resultando numa perda significativa do material e afetando a economia. (HE; FANG; JIN, 2014).

Reações de corrosão envolvem um metal ou liga de metal, os quais são todos susceptíveis à corrosão por um ou mais efeitos naturais ou devido a influência do meio. Estas reações provocam consequência no material como uma perda uniforme de metal além de perda da força de coesão, ou simplesmente uma alteração na aparência (KRUGER, 2001).

A possível diminuição das taxas de corrosão pode ser observada estudando a tendência do metal para oxidar, e em casos necessários reduzindo a agressividade do meio, ou isolando o metal que nesse caso pode ser feito um revestimento impermeável anticorrosivo no metal, com espessura desejada (KRUGER, 2001).

3.3. Níquel (Ni)

Eletrodeposição de níquel é comercialmente muito importante, é um processo versátil de acabamento de superfície. Sua importância comercial pode ser avaliada a partir da quantidade de níquel na forma de metal e sais consumidos anualmente para eletrodeposição, agora aproximadamente 100.000 toneladas métricas em todo o mundo, bem como a sua versatilidade a partir de suas muitas aplicações atuais. A aplicação do níquel pode ser destacada em três categorias principais: decorativo, funcional e galvanoplastia (BARI, DI, 2011).

Deposição eletrolítica de revestimentos de níquel é um processo amplamente utilizado para modificação da superfície e outras inúmeras aplicações. Estes revestimentos têm a capacidade para depositar de maneira uniforme sobre a geometria complexa de diversos substratos e podem ser adaptados para a aplicação requerida. Possuindo excelentes características de resistência à corrosão estes revestimentos são materiais candidatos mais adequados para muitas aplicações na engenharia. Eletrodeposição de níquel é considerada como o método mais eficaz para alterar as propriedades físicas dos depósitos de Ni-P. Metais como o tungstênio, cobalto, molibdênio, rênio, cobre, zinco, estanho e paládio podem ser depositados na matriz Ni-P para melhorar ainda mais as propriedades dos depósitos. (BALARAJU; KALAVATI; RAJAM, 2010). Além disso, apresentam como vantagens a capacidade de produzir espessuras homogêneas e baixos índices de porosidade. A possibilidade de se revestir uniformemente descontinuidades geométricas e a produção de revestimentos menos magnéticos soma-se às vantagens citadas (SADE, 2005).

Modernos revestimentos de níquel de múltiplas camadas em combinação com os metais são capazes de proteger aço, zinco, cobre, alumínio, e muitos outros materiais da corrosão, por períodos de tempo prolongados (BARI, DI, 2011).

O constituinte principal, o níquel, é cataliticamente ativo para o processo de deposição. A redução do segundo e o terceiro metal será determinada pelo seu potencial eletroquímico, assim como a sua atividade catalítica para o processo de redução (BALARAJU; MILLATH JAHAN; et al., 2006)

A deposição de níquel é semelhante a outro processo qualquer de eletrodeposição, utilizando o banho eletrolítico, isto é, eletrodos são imersos em uma

solução condutora, aquosa de sais de níquel. O níquel na solução está na forma de bivalente, íons carregados positivamente (BARI, DI, 2011).

As fontes de níquel e hipofosfito usualmente utilizadas são o sulfato de níquel e o hipofosfito de sódio respectivamente. Agentes complexantes são adicionados para que a reação espontânea ocorra somente na superfície do eletrodo (SADE, 2005).

Outro ponto que vale a pena mencionar é que o teor de Ni parece desempenhar um papel importante no comportamento de corrosão dos revestimentos Ni-W-P eletrodepositados, mesmo sendo um ligeiro aumento do teor de Ni na camada leva a valores mais elevados de potencial de corrosão (LIMA-NETO, DE; SILVA, DA; CORREIA, 2006).

3.4. Tungstênio (W)

Revestimentos contendo tungstênio apresentam ser uma escolha interessante e segura. O tungstênio está localizado na tabela periódica (grupo VI) e, portanto, possuem propriedades químicas semelhantes às do cromo. Além disso, é apenas levemente tóxico, a sua toxicidade para espécies aquáticas é baixa, e a produção industrial destes revestimentos produz águas residuais ambientalmente inofensivas. Por outro lado, é sabido que o tungstênio não pode ser depositado a partir de uma solução aquosa de um composto solúvel contendo este elemento. No entanto, a eletrodeposição de tungstênio com elementos dos metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co) é bem-sucedida e produz revestimentos com boa resistência à corrosão, a altas temperaturas e que podem ser altamente rígidos (LIMA-NETO, DE et al., 2006).

Nos últimos tempos a deposição de tungstênio com outros metais vem despertando grande interesse devido às propriedades físicas e químicas deste metal. O tungstênio possui o ponto de fusão mais alto entre os metais (3410 °C), o menor coeficiente de expansão térmica linear, e a maior resistência à tração. De modo geral, busca-se a obtenção de ligas que apresentem propriedades similares às do tungstênio puro, quando este está presente nas ligas (MARQUES et al, 2009). As propriedades únicas do tungstênio têm atraído interesses consideráveis no desenvolvimento de ligas de Ni-W-P ternárias (LIU, H. et al., 2012).

A adição de tungstênio na matriz Ni-P pelo processo de eletrodeposição tem sido usada para melhorar a resistência ao desgaste, resistência à corrosão, e estabilidade térmica. Mesmo sendo uma pequena quantidade depositada de

tungstênio, afeta a microestrutura, morfologia e rugosidade de revestimentos de Ni-P (LIU, H. et al., 2012).

3.5. Fósforo (P)

Atualmente a maioria das soluções comerciais usa o hipofosfito de sódio como agente redutor para eletrodeposição do fósforo. Suas vantagens sobre outros agentes redutores como os compostos de boro ou a hidrazina, incluem baixo custo, fácil controle de parâmetros de deposição e maior aumento da resistência à corrosão dos depósitos (SADE, 2005).

O teor de fósforo afeta diretamente a dureza e a resistência à corrosão. Em ligas com teores de fósforo maiores que 10% a resistência à corrosão em meio ácido é alta; em ligas com 3 a 4%, a resistência à corrosão é maior em meio alcalino. Nas ligas onde os teores de fósforo são maiores que 11%, os depósitos apresentam uma menor dureza em relação a ligas com teores de fósforo mais baixos (HOU; JENG; GER, 2007).

Geralmente, a resistência à corrosão de qualquer revestimento da liga depende da velocidade da formação de uma película protetora sobre a superfície o que pode contribuir no recobrimento do depósito, trincas, formação de produtos de corrosão insolúveis, entre outros. O fósforo pode aumentar o potencial de corrosão do revestimento de Ni-W-P e diminuir a corrente de corrosão (QIANQIAN; XIANFENG, 2015).

3.6. Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, pois se trata apenas de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. A taxa de corrosão determinada a partir das curvas de polarização é, normalmente, expressa em A/cm^2 ou suas subunidades mA/cm^2 e $\mu A/cm^2$ (WOLYNEC, 2002).

Os mais importantes eletrodos de referência, utilizados nas medições eletroquímicas, são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-

sulfato de cobre. O eletrodo de calomelano tem ampla aplicação em ensaios de laboratório, devido sua elevada estabilidade. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo (WOLYNEC, 2002).

Na técnica potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio (normalmente uma solução aquosa contendo 3,5% a 4% de NaCl) na direção anódica, a partir de um certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão) e com uma velocidade de varrimento padronizada (WOLYNEC, 2002).

3.7. Liga Ni-P-W

Comparados os revestimentos de Ni-P e Ni-P-W, os revestimentos de Ni-P-W tem maior resistência ao desgaste e resistência à corrosão devido à incorporação do terceiro elemento W, o que influencia significativamente em sua estrutura, promovendo assim a formação de película de tungstênio na superfície do revestimento (QIANQIAN; XIANFENG, 2015).

O citrato de sódio é adicionado ao banho do revestimento de Ni-W como um agente de complexação para a codeposição induzida de tungstênio com níquel. Já o efeito do hipofosfito de sódio é simplesmente oposto, a ligeira alteração do teor de hipofosfito de sódio do banho resulta em uma mudança acentuada no teor de tungstênio da liga, onde o aumento do hipofosfito de sódio na solução diminui o teor de tungstênio no depósito, isso dificulta a codeposição do tungstênio, pois pequenas quantidades de hipofosfito de sódio são úteis para a introdução de fósforo nestas ligas (AHMAD et al., 2003).

Revestimentos de Ni-P e Ni-W-P foram estudados por Palaniappa; Seshadri (2008). Os resultados mostraram que os revestimentos com elevado conteúdo de tungstênio apresentaram muito boa resistência ao desgaste e foi estudado o mecanismo de corrosão com soluções de cloreto de 3,5%.

Nos estudos de QIANQIAN; XIANFENG (2015), o revestimento de Ni-W-P mostrou um aumento no potencial de corrosão. A amostra revestida teve um potencial de superfície maior e uma corrente de corrosão menos negativa em relação ao revestimento Ni-P, o que indica uma melhor proteção anódica na liga Ni-W-P. Além disso, a rápida formação de um filme passivo de proteção que foi uniforme e estável causando a elevada resistência à corrosão do revestimento.

Depósitos de liga contendo P obtidas por eletrodeposição têm sido amplamente utilizado para prevenir a corrosão. A estrutura amorfa característica deste tipo de liga é uma das mais importantes questões relacionadas com as suas propriedades de corrosão. Em um estudo feito por ORDINE et al., (2006) foi observado uma estrutura amorfa em revestimentos da liga de Ni-P eletrodepositados contendo mais do que 10% de P o que representa uma barreira de proteção anticorrosiva eficiente. Uma vez que a estrutura amorfa é uma função do teor de fósforo nestas ligas.

Segundo estudos de LIMA-NETO, et al., (2006) os revestimentos de Ni-W-P podem potencialmente substituir revestimentos com cromo em escala de aplicações industriais, particularmente em temperaturas elevadas.

Trabalhos desenvolvidos por AGARWALA; AGARWALA, (2003) mostram que os tipos de banhos determinam as relações dos teores de níquel e fósforo na liga e o aumento do teor de fósforo reduz a dureza da liga com e sem tratamento térmico.

4. METODOLOGIA

Todos os experimentos foram executados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) no CES, campus Cuité - UFCG e as análises de MEV conduzida no Laboratório do departamento de Engenharia Mecânica da UFCG em Campina Grande.

4.1. Materiais

4.1.1 Banho Eletrolítico

O banho eletrolítico utilizado para a eletrodeposição da liga Ni-P-W foi preparado com a dissolução dos reagentes com elevado grau de pureza analítica em água deionizada. Os reagentes utilizados e suas respectivas concentrações são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes e suas respectivas concentrações.

Reagentes	Concentração (M)
Citrato de Sódio	0,06
Sulfato de Níquel	0,03
Tungstato de Sódio	0,04
Hipofosfito de Sódio	0,05

O pH da solução foi ajustado adicionando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) e/ou hidróxido de amônio (NH_4OH).

4.1.2 Substrato

O substrato utilizado foi uma placa de cobre com área superficial de $4,5cm^2$, esta foi inicialmente polida com lixa de 400, 600 e 1200 de granulação e, em seguida, foi mergulhada em soluções de NaOH 10% para desengraxe e de H_2SO_4 1% para eliminar os possíveis óxidos formados e ativar a superfície do eletrodo.

4.2 Métodos

4.2.1 Processo de Eletrodeposição

A eletrodeposição foi conduzida em um galvanostato, onde a placa de cobre, o eletrodo de trabalho, cátodo, foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina, ânodo. O potenciostato/galvanostato MGPG-01 da MICRO QUÍMICA foi utilizado no controle da densidade de corrente e o termostato MTAKutesz foi usado no acompanhamento da temperatura.

4.2.2 Planejamento Experimental

Tendo como finalidade avaliar quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e pH) sobre a influência da eficiência de deposição, composição química dos revestimentos e resistência a corrosão, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos, foi utilizado um planejamento fatorial completo de três níveis e dois fatores (3^2) com oito (8) experimentos e dois (2) no ponto central totalizando dez (10) experimentos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

As eletrodeposições foram realizadas com temperatura fixa de 60°C. A Tabela 2 mostra os valores reais e codificados da matriz de planejamento. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da resistência à corrosão e eficiência do processo. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. As análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando-se o software STATISTICA 8.0 para estimar a resposta das variáveis dependentes.

Tabela 2. Valores reais e codificados estudados.

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Densidade de corrente mA/cm ²	200	350	500
pH	4	6,5	9

4.2.3 Ensaio de corrosão

As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, que foi utilizada para a medida de polarização potenciodinâmica linear (PPL). Nessas medidas foi utilizado o galvanostato/potenciostato PG STATE30. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga de Ni-P-W, o eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2/\text{Cl}_2$), e um eletrodo em espiral de platina como contra eletrodo. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Todos os testes de corrosão foram conduzidos em meio corrosivo contendo 50 ml de NaCl 0,6 M em temperatura ambiente (aproximadamente $23 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.2.4 Composição da Liga

A análise da composição química das ligas obtidas foi determinada por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizando um espectrômetro digital SHIMADZU, modelo EDX-720.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a presença ou ausência de micro rachaduras nos depósitos, os estudos superficiais dos revestimentos foram realizados por MEV, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da empresa TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras tivessem sofrido qualquer tipo de tratamento, como polimento ou ataque químico superficial.

4.3 Eficiência de corrente

A eficiência faradáica ou de corrente (EC.) foi determinada pela massa dos revestimentos obtida como resultado da diferença de massa antes e depois da

deposição, pela carga aplicada e composição química aproximada dos depósitos determinados por análise de EDX. A eficiência de corrente foi calculada pela seguinte Equação 1 (ELIAZ et al., 2005):

$$FE = \frac{w}{It} \sum \frac{c_i n_i F}{B M_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde é medido o peso do depósito (w), I é a corrente (A), t é o tempo de deposição (h), c_i é a fração em peso do elemento no depósito de liga, n_i é o número de elétrons transferidos na redução de um mol de átomos desse elemento ($Ni=2$, $W=6$ e $P=3$), M_i é a massa atômica desse elemento (g/mol), F é a constante de Faraday (96,485 C/mol) e B é um fator de conversão de unidade ($3600 \text{ C A}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A liga de Ni-P-W foi obtida com sucesso a partir do processo de eletrodeposição para isso foi estudado os efeitos dos parâmetros operacionais densidade de corrente e pH. Foi utilizada uma matriz fatorial para otimizar os parâmetros operacionais e avaliar seus efeitos nos resultados da eficiência de eletrodeposição, composição da liga e dureza são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Matriz de planejamento e resultados para eficiência de eletrodeposição, composição química e dureza dos depósitos para o planejamento fatorial 3^2 .

Exp.	j (mA/cm ²)	pH	Ni (wt%)	P (wt%)	W (wt%)	EC
1	-1	-1	79,79	19,32	0,89	1,362513
2	-1	0	77,04	20,88	2,07	0,7775
3	-1	1	80,44	18,79	0,77	0,713697
4	0	-1	75,60	21,59	2,81	0,388471
5	0	0	72,79	22,20	5,01	0,775944
6	0	1	77,11	20,61	2,27	0,777248
7	1	-1	72,03	22,43	5,51	0,350475
8	1	0	65,12	21,04	13,84	0,291287
9	1	1	72,20	21,16	6,61	0,175256
10	0	0	74,07	21,93	4,00	0,323437

O estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência de deposição e resistência à polarização do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de resposta (MSR). Através das superfícies de resposta, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga de Ni-P-W.

A análise de variância (ANOVA) foi avaliada no nível de 95% ($P < 0,05$) de confiabilidade. Também foi utilizado o coeficiente de regressão (R^2) para ajuste do modelo matemático. A avaliação estatística foi determinada pelo software STATISTICA 8.0, cujos resultados estão na Tabela 4 e 5.

Tabela 4. Resultados da ANOVA para resistência de polarização (Rp)

Fatores	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média quadrada	F	P
(1) Densidade de corrente (L)	98346162	1	98346162	7,018100	0,229782
(1) Densidade de corrente (Q)	15676650	1	15676650	1,118705	0,482157
(2) pH (L)	934965	1	934965	0,066720	0,839077
(2) pH (Q)	9533428	1	9533428	0,680317	0,560930
1 (L) com 2 (L)	22956077	1	22956077	1,638173	0,422230
1 (L) com 2 (Q)	61456291	1	61456291	4,385594	0,283612
1 (Q) com 2 (L)	30734402	1	30734402	2,193244	0,378097
1 (Q) com 2 (Q)	879160	1	879160	0,062738	0,843757
Erro	14013218	1	14013218		
Total	252326944	9			

Tabela 5. Resultados da ANOVA para corrente de corrosão (Icorr)

Fatores	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média quadrada	F	P
(1) Densidade de corrente (L)	1,85E-12	1	1,85E-12	1,032980	0,494836
(1) Densidade de corrente (Q)	9,97E-13	1	9,97E-13	0,556393	0,592001
(2) pH (L)	4,55E-12	1	4,55E-12	2,538150	0,356843
(2) pH (Q)	3,36E-14	1	3,36E-14	0,018762	0,913338
1 (L) com 2 (L)	2,35E-12	1	2,35E-12	1,312662	0,456834
1 (L) com 2 (Q)	3,79E-14	1	3,79E-14	0,021154	0,908053
1 (Q) com 2 (L)	1,82E-14	1	1,82E-14	0,010135	0,936126
1 (Q) com 2 (Q)	9,66E-13	1	9,66E-13	0,538986	0,596839
Erro	1,79E-12	1	1,79E-12		
Total	1,34E-11	9			

Os resultados da ANOVA encontrados nas Tabelas 4 e 5, mostram que os modelos estatísticos não foram significantes ($P > 0,05$), para o nível de confiança 95%. Os valores de R^2 foram 0,86589 e 0,94446 para corrente de corrosão e resistência a polarização, respectivamente. Os valores de R^2 devem ser próximos da unidade (Barros Neto *et al.*, 1995).

5.1 Composição e Morfologia

No processo de deposição a densidade de corrente foi avaliada no intervalo de 200-350-500 mA/cm² e o pH de 4-6,5-9. A Análise da composição dos revestimentos foram analisadas usando EDX. Para a composição química dos depósitos foi possível observar que todos os revestimentos apresentaram um valor considerável de níquel, onde a densidade de corrente não apresentou efeito significativo, sendo os maiores conteúdos de níquel encontrados na menor densidade (200 mA/cm²), porém os revestimentos com maior quantidade de níquel foram obtidos no pH 9,0. Com relação aos conteúdos de fósforo foram encontrados em maior quantidade nos revestimentos de densidade de corrente 350 mA/cm² e no pH 6,5. Já para o tungstênio os maiores conteúdos foram obtidos nos revestimentos de maior densidade de corrente (500 mA/cm²) e no pH 6,5. Esses resultados podemos observar nas superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 1 para a composição de níquel, na Figura 2 para fósforo e na Figura 3 para os conteúdos de tungstênio.

Figura 1. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na concentração de níquel.

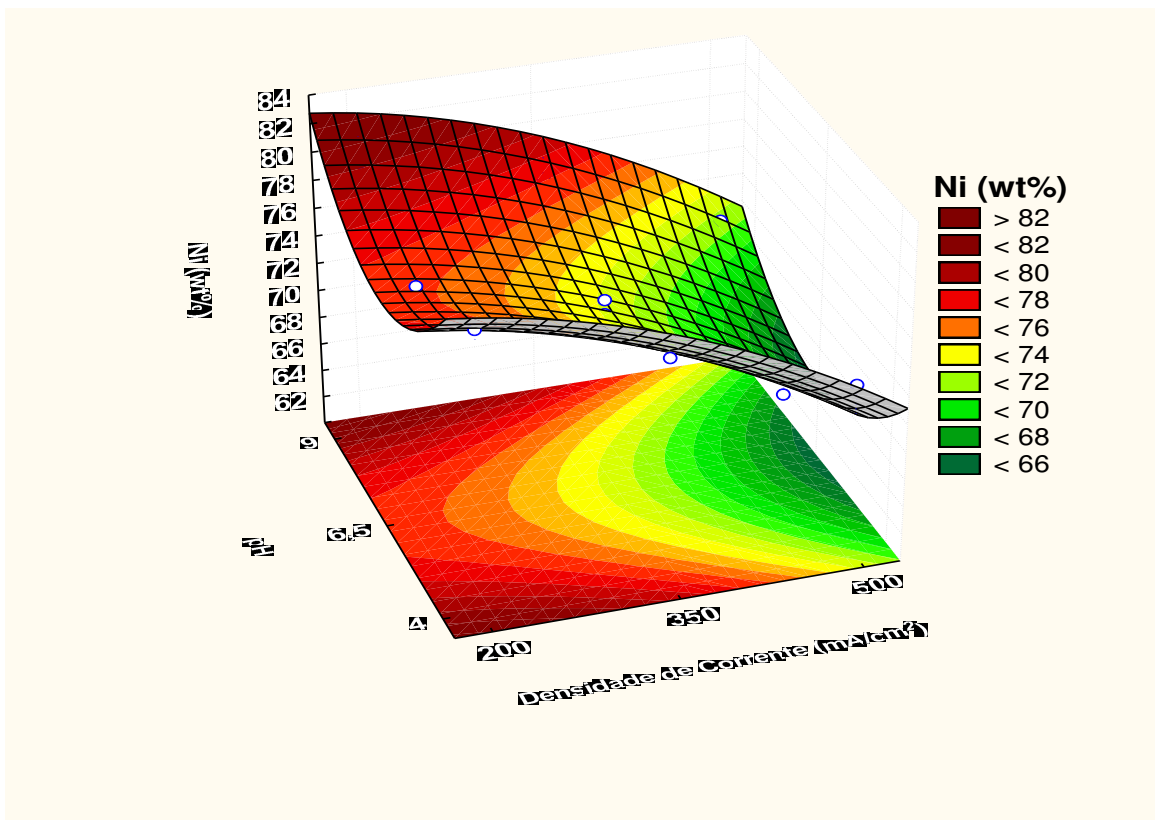


Figura 2. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na concentração de fósforo.

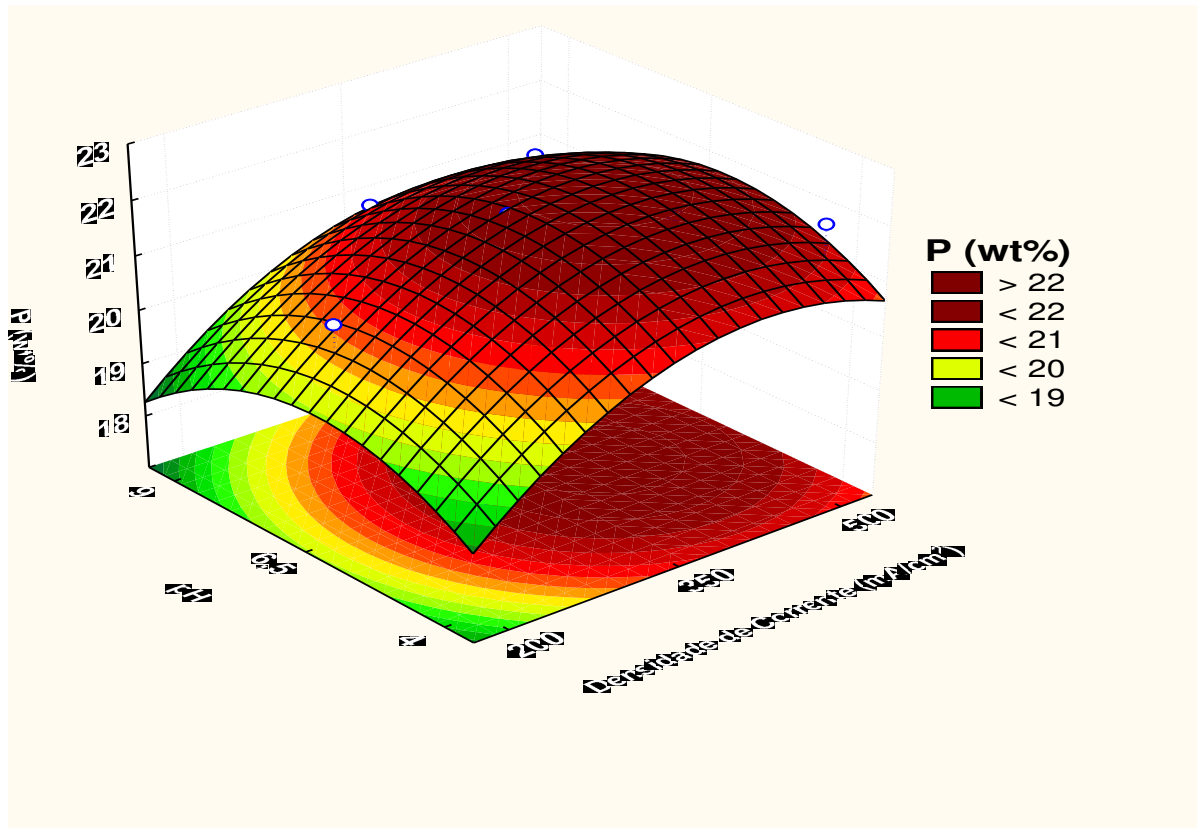
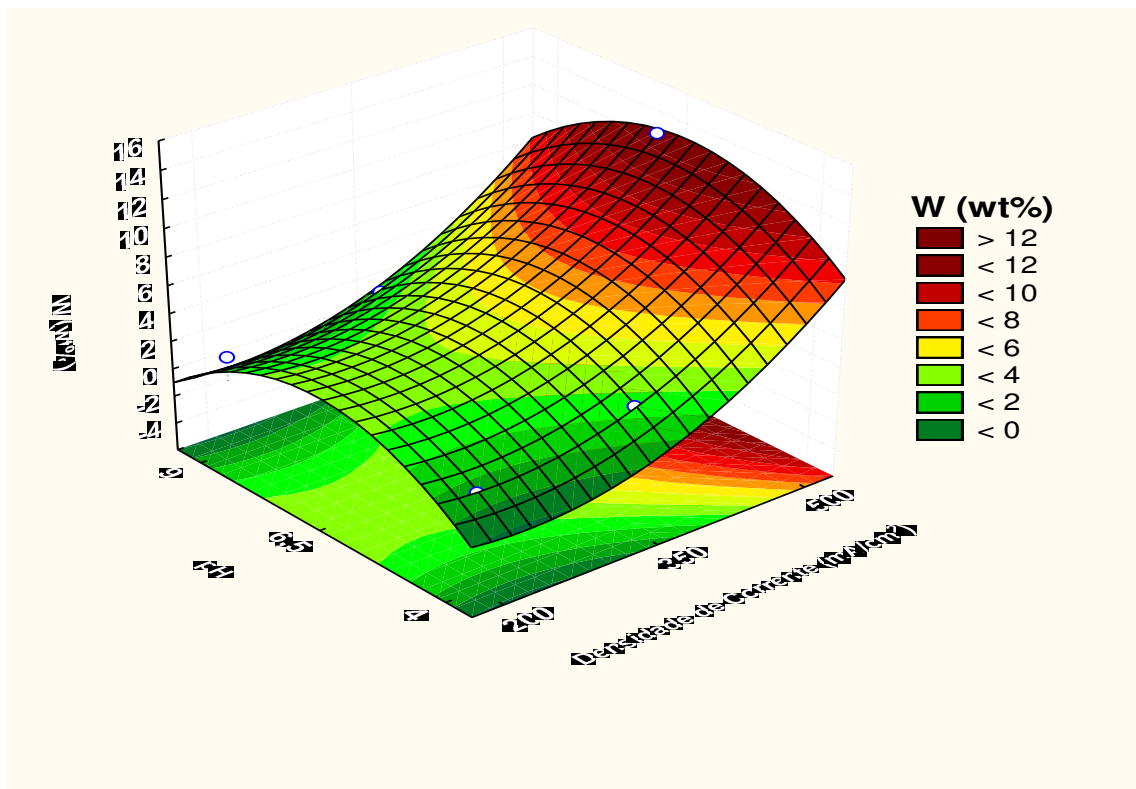


Figura 3. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na concentração de tungstênio.



As ligas depositadas de Ni-P-W foram submetidas a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar a morfologia da superfície. As Figuras de 4 a 13 mostram os resultados para todos os experimentos com ampliação de 3000x e 6000x. Observa-se que a superfície morfológica dos revestimentos de Ni-P-W é uniforme, alguns obtendo uma camada sem excessos de microfissuras como é o caso do experimento 3 o qual apresentou melhor resultado. Foi possível equiparar esses resultados com os resultados obtidos no estudo de QIANQIAN; XIANFENG, (2015), o qual estudou o comportamento da corrosão na liga de Ni-W-P.

Figura 4. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x e 6000x (densidade de corrente 200 mA/cm², temperatura 60°C e pH 4,0).

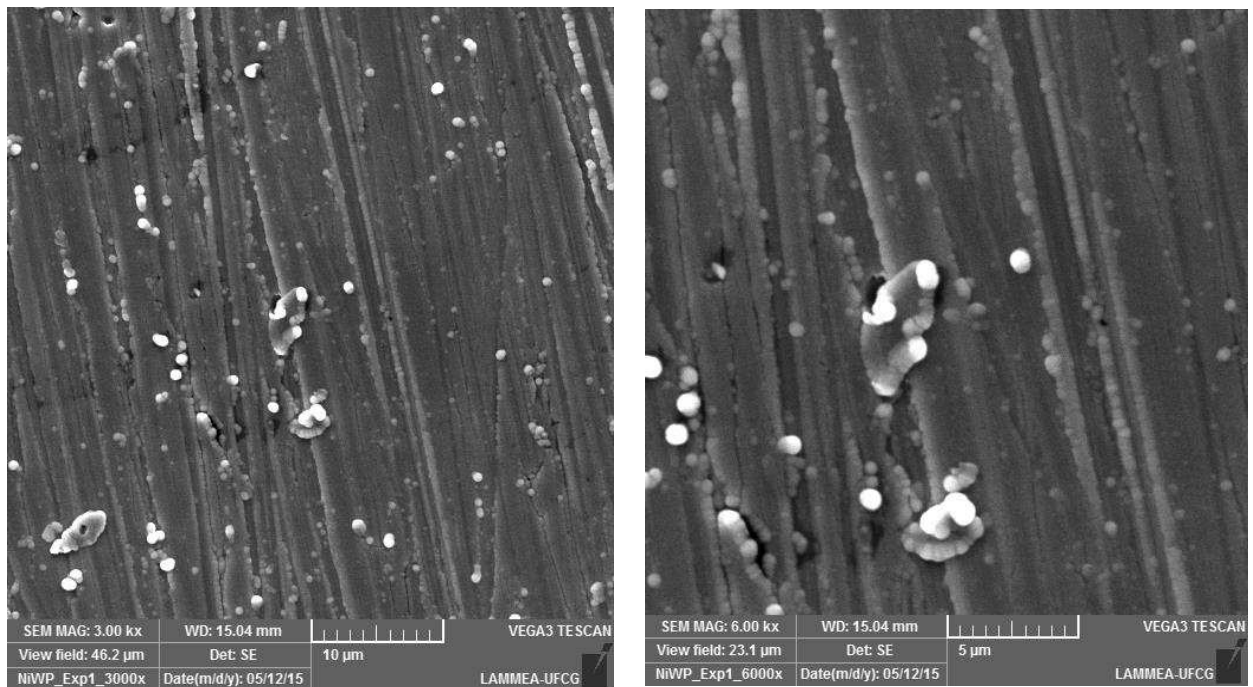


Figura 5. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x e 6000x (densidade de corrente 200 mA/cm², temperatura 60°C e pH 6,5).

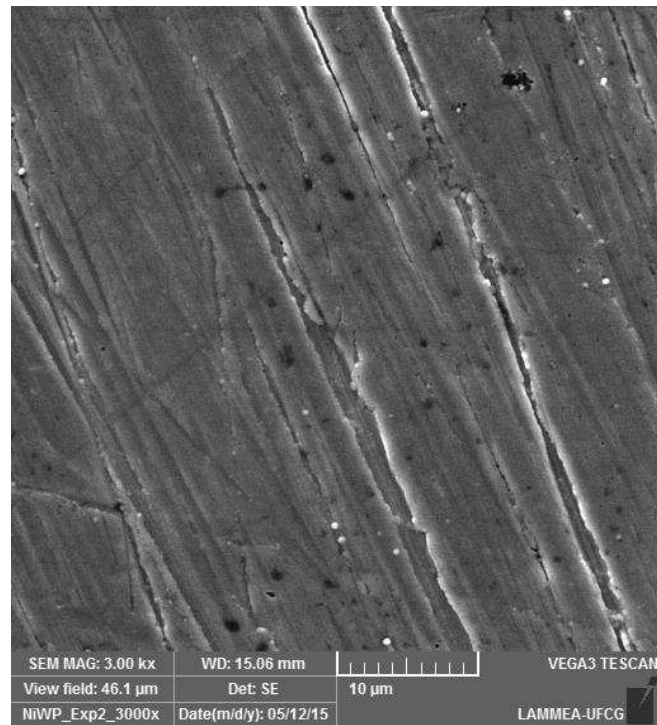


Figura 6. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x e 6000x (densidade de corrente 200 mA/cm², temperatura 60°C e pH 9,0).

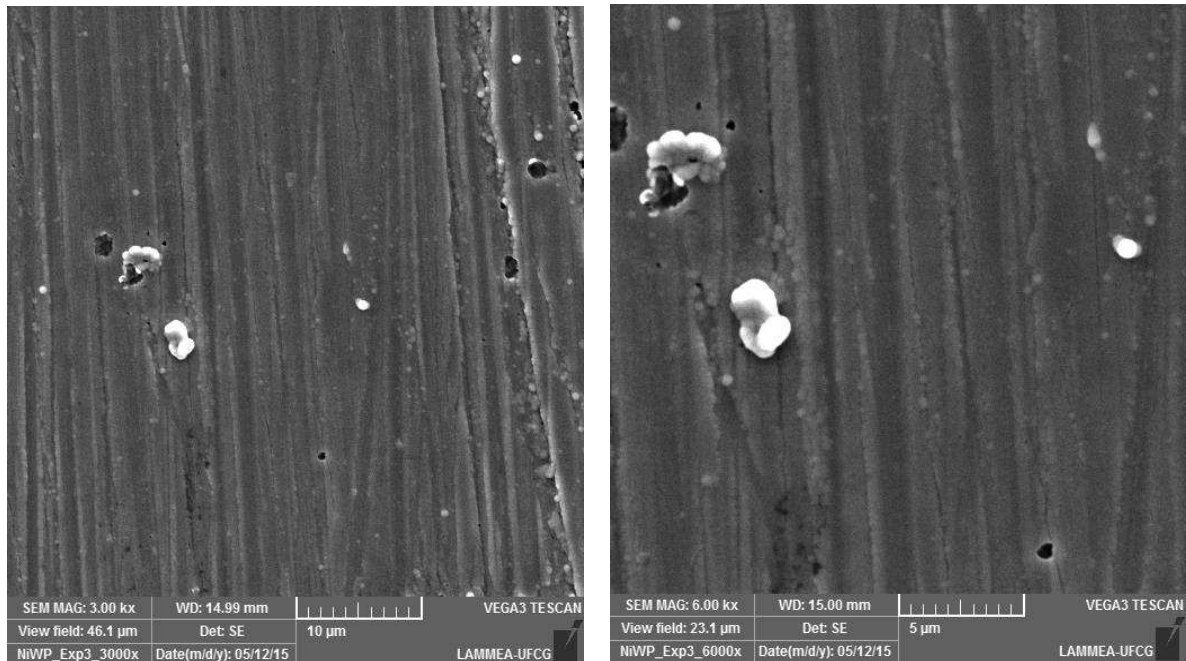


Figura 7. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 6000x (densidade de corrente 350 mA/cm², temperatura 60°C e pH 4,0).

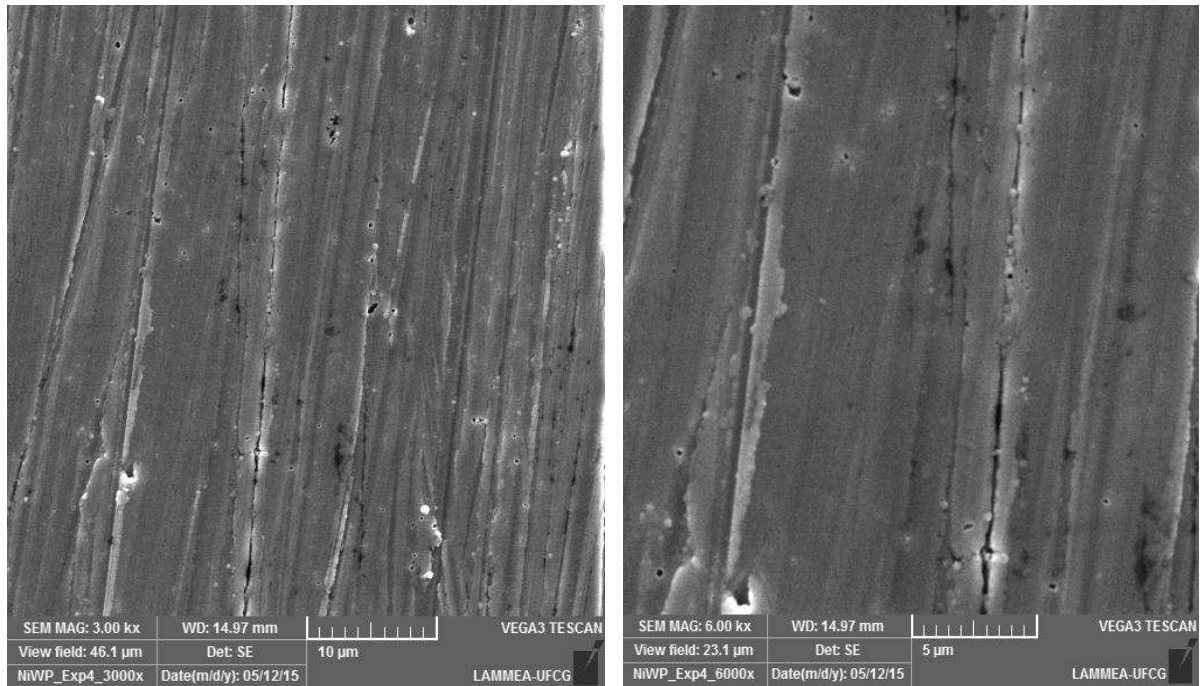


Figura 8. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 6000x (densidade de corrente 350 mA/cm², temperatura 60°C e pH 6,5).

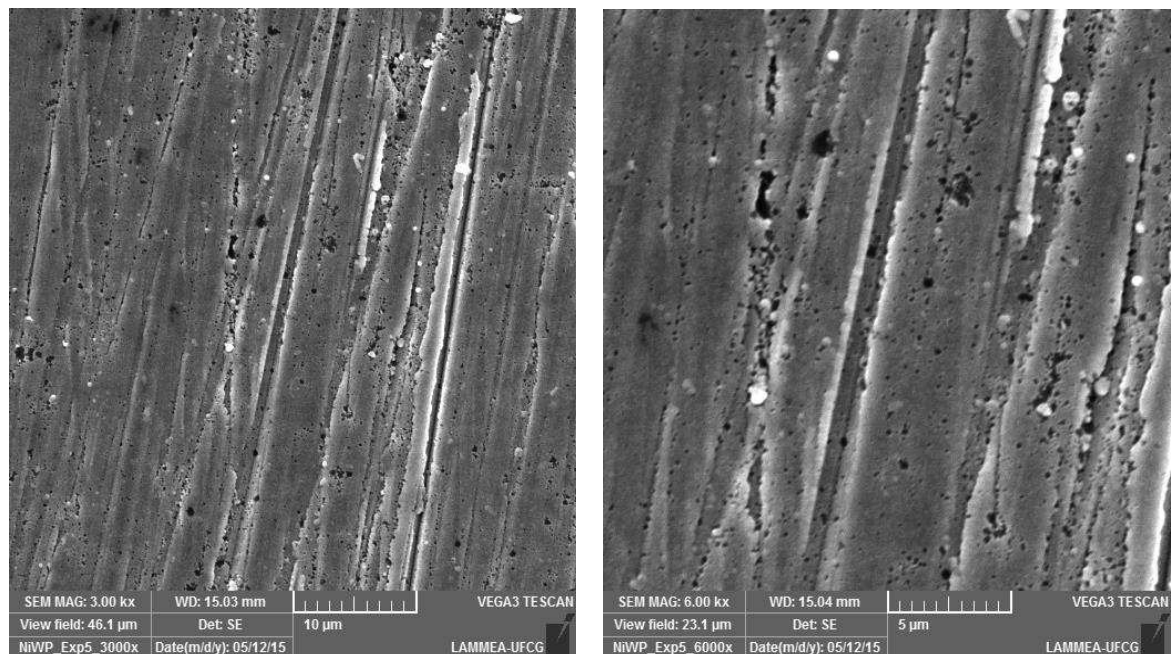


Figura 9. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 6000x (densidade de corrente 350 mA/cm², temperatura 60°C e pH 9,0).

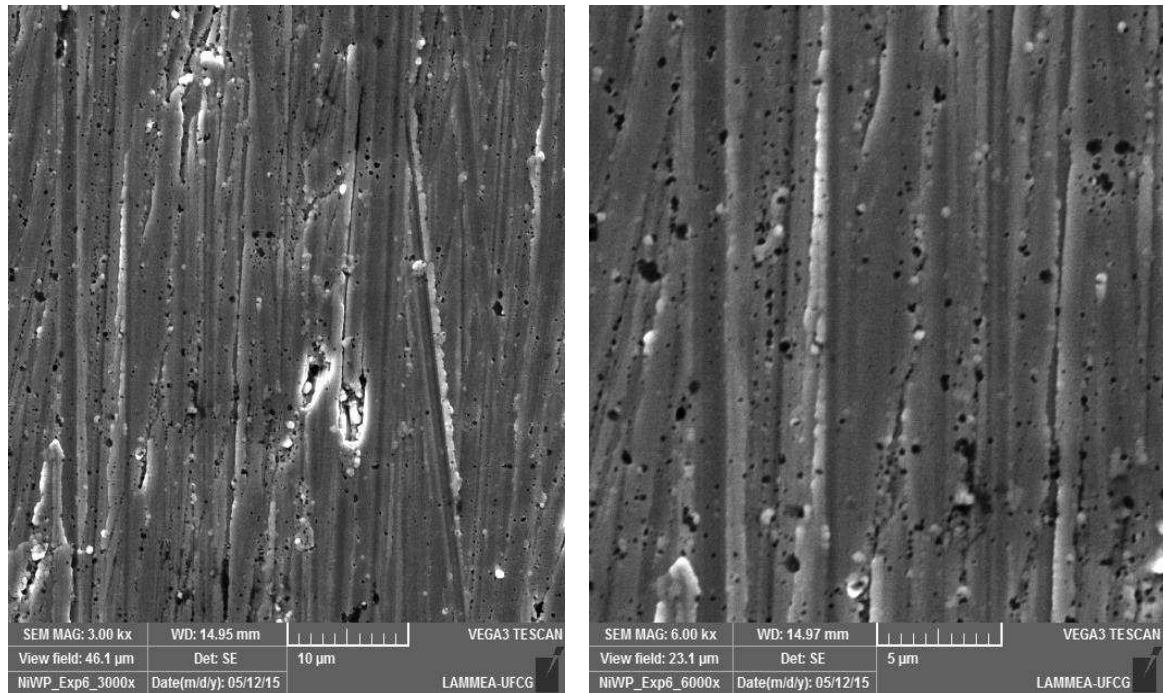


Figura 10. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x e 6000x (densidade de corrente 500 mA/cm², temperatura 60°C e pH 4,0).

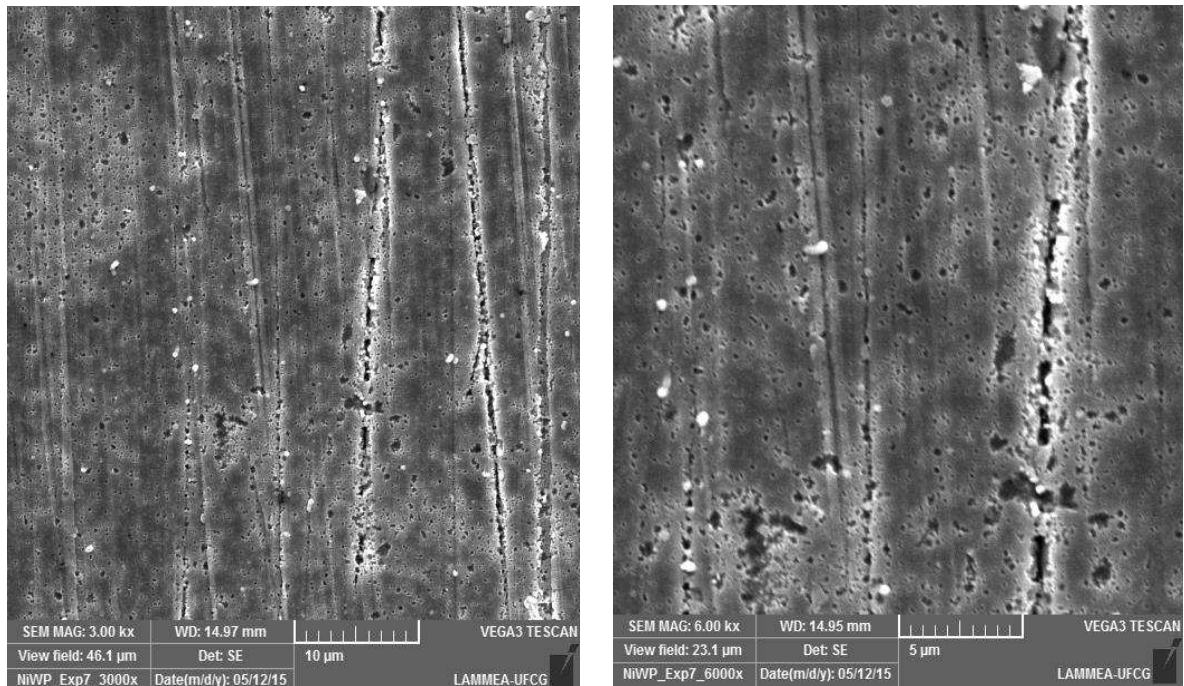


Figura 11. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 6000x (densidade de corrente 500 mA/cm², temperatura 60°C e pH 6,5).

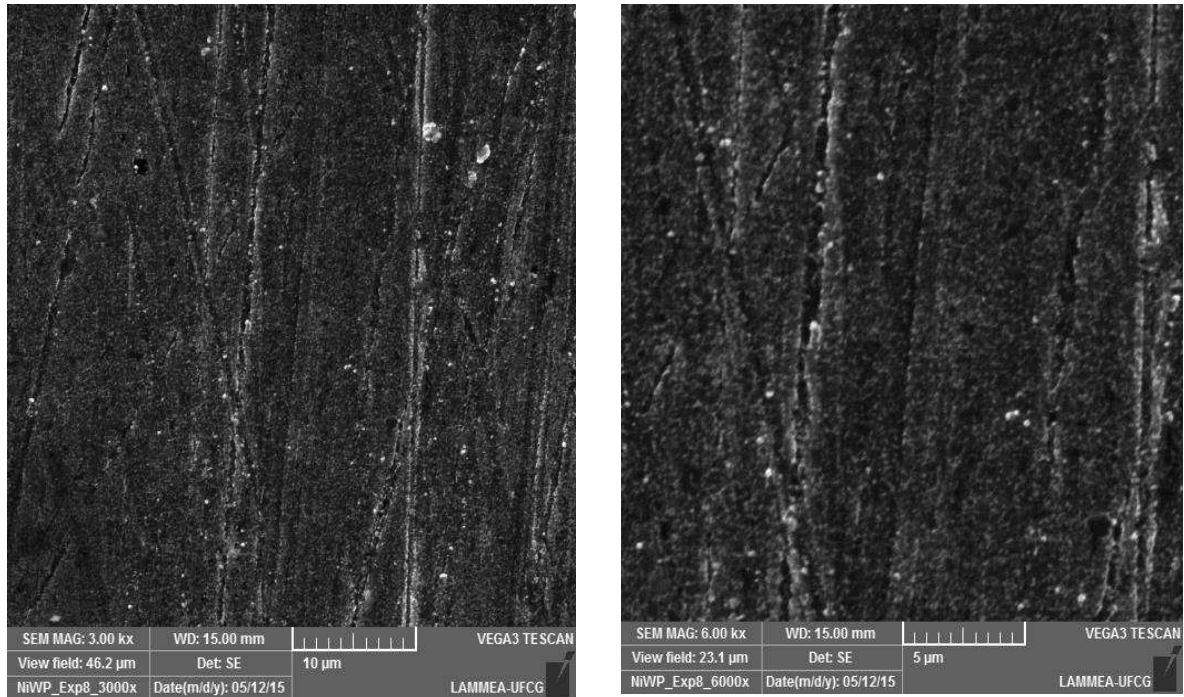


Figura 12. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x (densidade de corrente 500 mA/cm², temperatura 60°C e pH 9,0).

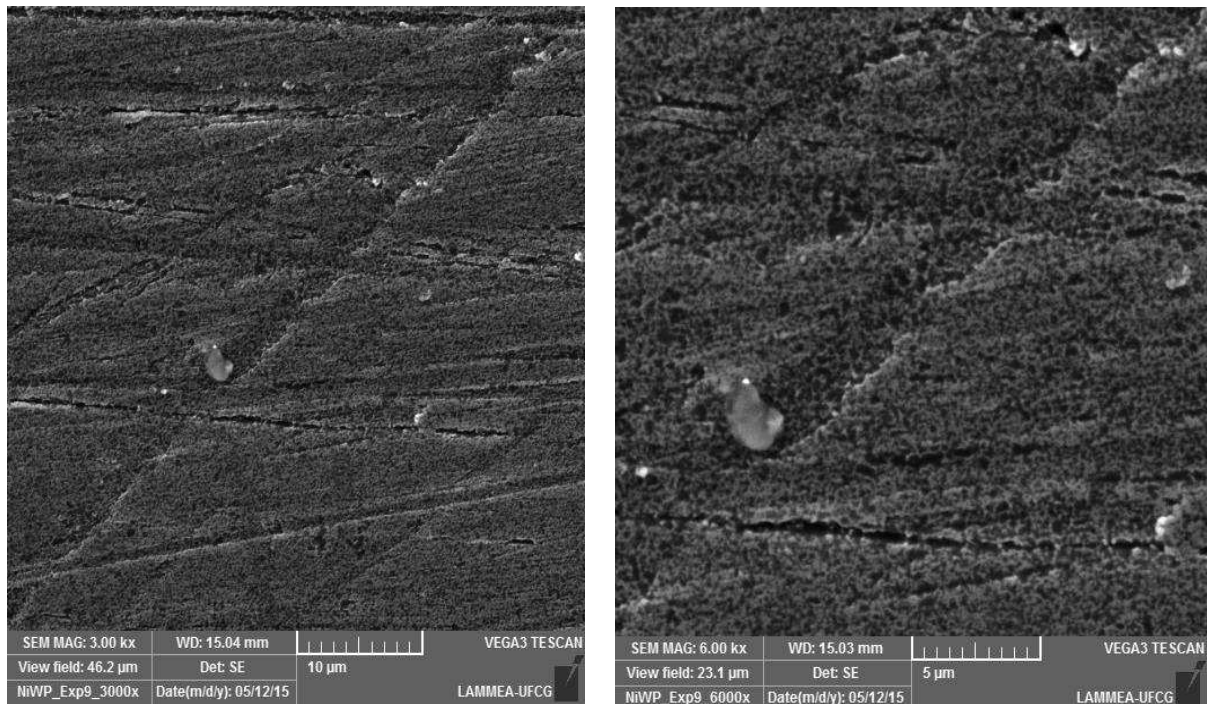
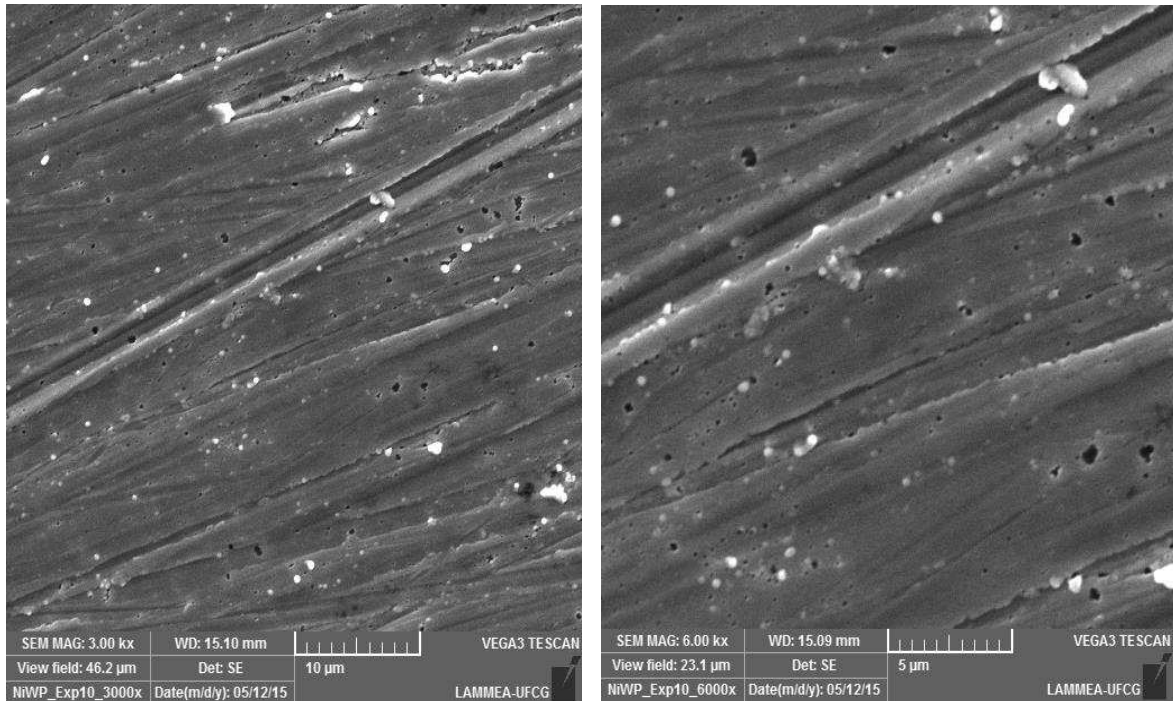


Figura 13. MEV da liga Ni-P-W com ampliação de 3000x (densidade de corrente 350 mA/cm², temperatura 60°C e pH 6,5).



5.2 Corrosão

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica linear (PPL) que revelou, para o melhor experimento (3), uma resistência à polarização (R_p) de 20120 Ohm/cm² e corrente de corrosão (i_{corr}) de $1,029 \times 10^{-6}$ mA/cm² e para o pior experimento (7) uma resistência à polarização de 6224 Ohm/cm² e corrente de corrosão (i_{corr}) $5,117 \times 10^{-6}$ A.

O menor valor para corrente de corrosão, sendo assim o melhor resultado foi encontrado no revestimento de menor densidade de corrente (200 mA/cm²) e pH 9,0, acontecendo o mesmo para resistência a corrosão, onde apresentou melhor resultado no pH 9,0 e na densidade de corrente de 200 mA/cm². Nas Figuras 14 e 15 a seguir estão representados a influência da densidade de corrente e do pH para a corrente de corrosão e resistência a polarização, respectivamente.

O experimento apresentou composição de Ni 80,44%, P 18,79% e W 0,77% sem rachaduras como mostra a Figura 6. Diferente do pior experimento representado na Figura 10 o qual apresentou muitas fissuras.

Figura 14. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na corrente de corrosão i_{corr} .

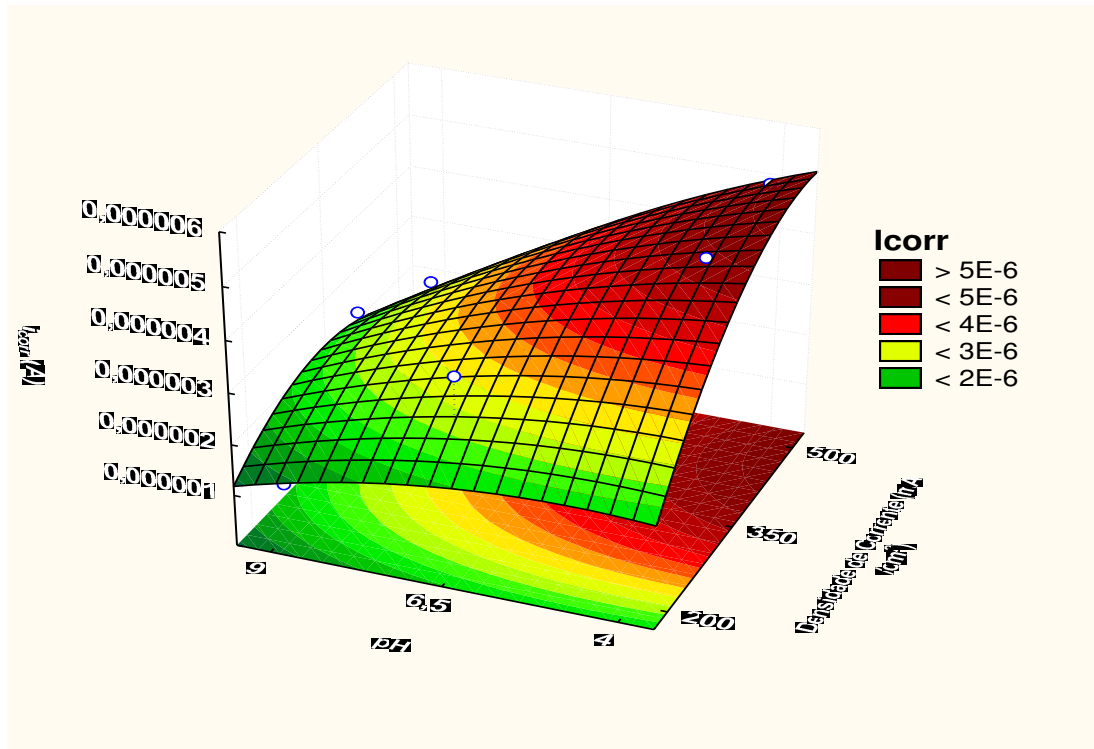
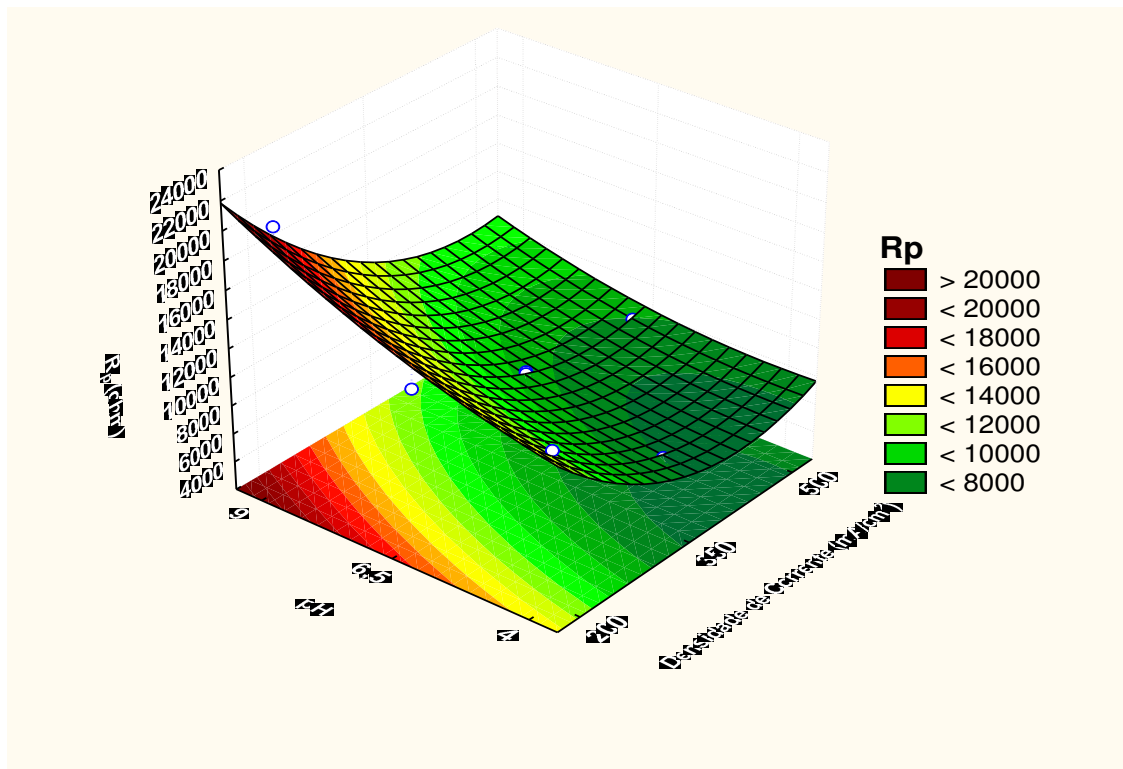
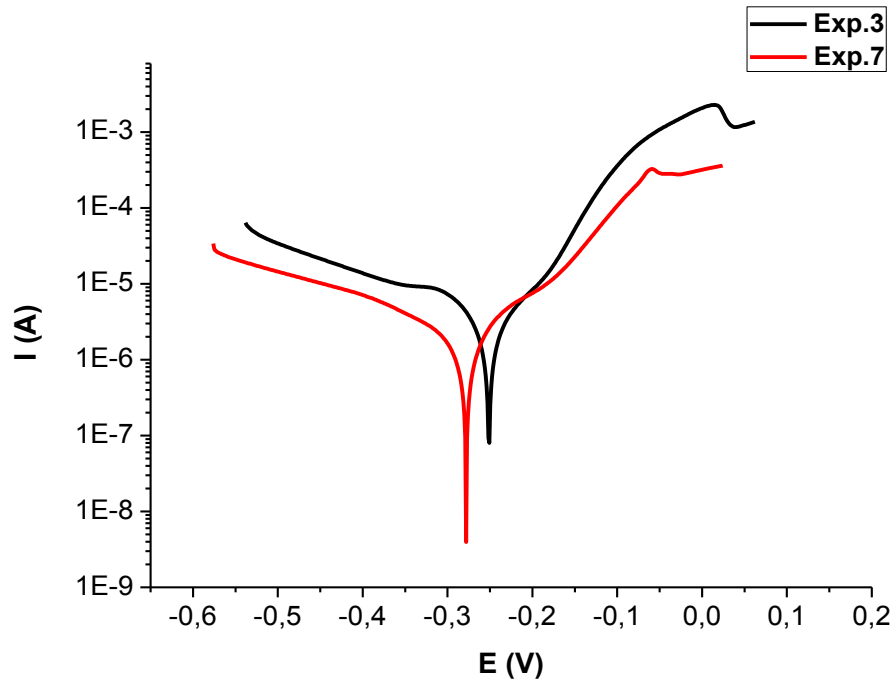


Figura 15. Superfície de resposta para a influência da densidade de corrente versus pH na resistência a polarização R_p .



A Figura 16 ilustra a curva de polarização potenciodinâmica para o pior e o melhor experimento da liga de Ni-P-W otimizada para resistência a corrosão

Figura 16. Curva de polarização do melhor (Exp 03) e pior (Exp 07) experimento da liga Ni-P-W.



O Experimento 3 apresentou melhor resistência a polarização no ensaio de PPL, diferente do experimento 7 que apresentou pior resistência, e como visto no MEV da Figura 10 apresentou maiores rachaduras e muitos defeitos. Esse mesmo resultado foi relatado por Souza et al., (2014) que descobriram que a presença de numerosas microfissuras diminui a resistência à corrosão em comparação com revestimentos com menos microfissuras.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (i_{corr}) e resistência a polarização (R_p) dos revestimentos de Ni-P-W foram obtidos diretamente das curvas de polarização potenciodinâmica e são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores correspondentes aos ensaios de corrosão da liga Ni-P-W

	Ecorr (V)	Rp (Ohm)	icorr (A)
Exp. 01	-0,268	12650	0,000001861
Exp. 02	-0,257	12880	0,000003760
Exp. 03	-0,247	20120	0,000001029
Exp. 04	-0,260	7239	0,000005105
Exp. 05	-0,278	9361	0,000002679
Exp. 06	-0,253	10470	0,000002893
Exp. 07	-0,251	6224	0,000005117
Exp. 08	-0,248	8478	0,000003397
Exp. 09	-0,277	10010	0,000002059
Exp. 10	-0,275	9196	0,000001743

6 CONCLUSÃO

A liga Ni-P-W foi obtida com sucesso seguindo os parâmetros operacionais propostos como metodologia. O experimento 3 conduzido na densidade de corrente 200 mA/cm² e pH 9,0 foi o melhor experimento encontrado, com resultados de resistência a polarização (R_p) de 20120 Ohm e corrente de corrosão (i_{corr}) de $1,029 \times 10^{-6}$ A, o mesmo apresentou uma morfologia de superfície sem muitas microfissuras. Já o pior experimento conduzido na densidade de corrente de 500 mA/cm² e pH 4,0 apresentou uma resistência à polarização de 6224 Ohm e corrente de corrosão (i_{corr}) $5,117 \times 10^{-6}$ A, apresentando uma superfície com mais rachaduras e defeitos. Com relação a eficiência o experimento que apresentou melhor resultado foi o experimento 1, tendo 1,362513% de eficiência, sendo esse obtidos da menor densidade de corrente (200 mA/cm²) e pH 4,0.

7 REFÊRENCIAS

AGARWALA, R. C.; AGARWALA, V. Electroless alloy / composite coatings : A review. **Sadhana**, v. 28, n. August, p. 475–493, 2003.

AHMAD, J.; ASAMI, K.; TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Effect of Sodium Hypophosphite on the Structure and Properties of Electrodeposited Ni-W-P Alloys. **Materials Transactions**, v. 44, n. 4, p. 705–708, 2003.

BALARAJU, J. N.; JAHAN, S. M.; RAJAM, K. S. Studies on autocatalytic deposition of ternary Ni-W-P alloys using nickel sulphamate bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3-4, p. 507–512, 2006.

BALARAJU, J. N.; KALAVATI; RAJAM, K. S. Electroless ternary Ni-W-P alloys containing micron size Al₂O₃ particles. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 2, p. 575–581, 2010.

BALARAJU, J. N.; MILLATH JAHAN, S.; ANANDAN, C.; RAJAM, K. S. Studies on electroless Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloy coatings using chloride-based bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16-17, p. 4885–4890, 2006.

BARI, G. A. DI. Electrodeposition of Nickel. **Modern Electroplating: Fifth Edition**, p. 79–114, 2011.

BARROS NETO, B. DE; SCARMÍNIO, I.S; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1995. 299p.

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.

HOU, K. H.; JENG, M. C.; GER, M. D. The heat treatment effects on the structure and wear behavior of pulse electroforming Ni-P alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 437, n. 1-2, p. 289–297, 2007.

KRUGER, J. ELECTROCHEMISTRY OF CORROSION. **Chemical Engineering**, p. 1–8, 2001.

LIMA-NETO, P. DE; SILVA, G. P. DA; CORREIA, A. N. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 23, p. 4928–4933, 2006.

LIU, H.; GUO, R. X.; LIU, Z. Characteristics of microstructure and performance of laser-treated electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 12, p. 3012–3020, 2012.

LIU, H.; GUO, R. X.; VIEJO, F.; LIU, Z. Comparison of microstructure and residual stress characteristics of electroless Ni-W-P coatings annealed with a laser and a furnace. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 8-9, p. 2380–2387, 2012.

LOU, H. H.; HUANG, Y. Electroplating. **Encyclopedia of chemical processing**, v. 1, p. 839–848, 2006.

MARQUES, A. M.; FERREIRA, J.; MARQUES, S.; GOMES, Á. P.; REGINA, A.; CAMPOS, N.; SÉRGIO, P.; PEREIRA, G. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ELETRODEPÓSITOS DE Ni-W-P OBTIDOS EM CÉLULA DE HULL. , p. 1–4, 2009.

MELO, R. L. ELETRODEPOSIÇÃO , CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE CORROSÃO DE CAMADAS DE Ni-Mo-P. , 2009.

ORDINE, A. P.; DÍAZ, S. L.; MARGARIT, I. C. P.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. Electrochemical study on Ni-P electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8-9, p. 1480–1486, 2006.

PALANIAPPA, M.; SESHADRI, S. K. Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings. **Wear**, v. 265, n. 5-6, p. 735–740, 2008.

QIANQIAN, S.; XIANFENG, T. Corrossion Behavior of Ni-W-P Coating in Hypersaline Brine. , n. Ap3er, p. 147–151, 2015.

SADE, W. Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Recobrimentos Químicos de Ni-P. , 2005.

SANTANA, R. A C.; CAMPOS, A. R. N.; MEDEIROS, E. A.; OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA, L. M. F.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 22, p. 9137–9144, 2007.

WOLYNEC, S. NOÇÕES BÁSICAS DE ELETROQUÍMICA. , p. 163, 2002.

YUAN, X. Y.; XIE, T.; WU, G. S.; LIN, Y.; MENG, G. W.; ZHANG, L. D. Fabrication of Ni-W-P nanowire arrays by electroless deposition and magnetic studies. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 23, n. 1-2, p. 75–80, 2004.