



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA  
CAMPUS DE CUITÉ



**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE  
ELETRODEPÓSITOS DE Ni-W-P OBTIDOS EM  
CÉLULA DE HULL**

CUITÉ - PB  
2011

ALEX MESSIAS MARQUES

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE  
ELETRODEPÓSITOS DE Ni-W-P OBTIDOS EM  
CÉLULA DE HULL**

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

Orientador: Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva

CUITÉ - PB  
2011



M357a Marques, Alex Messias.  
Avaliação de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos de Ni-W-P obtidos em célula de Hull. / Alex Messias Marques. - Cuité: [s. n.], 2011.  
33 fl. : il. color. graf. fig.

Orientador Dr. Gecilio Pereira da Silva.  
Monografia do Curso de licenciatura em Química.  
Disponível em CD.  
Disponível para download.

1. Eletrodeposição. 2. Célula de Hull. 3. Ligas metálicas amorfas. I. Silva, Gecilio Pereira da. II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de Educação e Saúde. IV. Título

CDU 544.654.2

ALEX MESSIAS MARQUES

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE  
ELETRODEPÓSITOS DE Ni-W-P OBTIDOS EM  
CÉLULA DE HULL**

Monografia apresentada ao Curso de  
Química da UFCG, para obtenção do  
grau de licenciatura em Química.

Aprovada em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva (Orientador)

---

Prof. Dr. Paulo Sergio Gomes da Silva (2º Orientador)

---

Profª. Drª. Jacqueline do Carmo Barreto

---

Prof. Dr. Otávio Luís de Santana

### Dedicatória

Dedico este trabalho, aos meus pais: Manoel Messias F. Marques e Marizete O. Marques, pelas contínuas contribuições, nos mais diferentes aspectos da vida. A minha esposa Jacqueline F. S. Marques, e as minhas filhas Adryele e Alexia, pelo apóio e compreensão ao longo deste curso.

## AGRADECIMENTOS

No decorrer do processo de conclusão deste curso, recebi muitos auxílios de formas diretas ou indiretas. A todos, quero expressar meus sinceros agradecimentos.

Quero, no entanto, agradecer de forma especial, citando-os nesse trabalho, à:

À minha esposa e filhas, que sempre e incondicionalmente me apoiaram, dispondo de grande parte do tempo de lazer, para os respectivos estudos e conclusões desta atividade.

Aos meus pais, Messias e Marizete, que sempre deram apoio, incentivo, em meio à trajetória deste curso.

Aos meus colegas e Professores em especial Dr. Gecílio Pereira da Silva, Dr. Paulo Sergio Gomes da Silva e Dr. Renato Alexandre C. Santana, os quais foram de fundamental importância em minha formação acadêmica.

UFMG / BIBLIOTECA

## RESUMO

As ligas metálicas amorfas de tungstênio com metais do grupo do ferro, obtidas por eletrodeposição vêm despertando interesse crescente nos últimos anos, tendo em vista suas excelentes propriedades para aplicações tecnológicas, tais como: propriedades magnéticas, mecânicas, resistência ao desgaste e à corrosão, dentre outras. Essas propriedades estão relacionadas, principalmente, a composição e homogeneidade química e a ausência de defeitos associados ao estado cristalino. Vários autores têm destacado que esses materiais são potencialmente um dos mais promissores para substituir os revestimentos convencionais de cromo duro, os quais, por décadas, tem se destacado em nível mundial como um dos mais utilizados por sua elevada dureza (superior a 800 Hv) e proteção contra a corrosão. A obtenção destas ligas pode ser feita por diferentes técnicas. Contudo, a eletrodeposição tem sido uma das mais utilizadas, pois permite a obtenção de depósitos de elevada pureza química, com diferentes composições e espessuras e possibilita, também, revestir diferentes tipos de substratos, com as mais variadas formas geométricas. De modo geral, esses sistemas retêm algumas propriedades incomuns do tungstênio, como alta resistência à corrosão, dureza, baixo coeficiente de dilatação e alta condutividade térmica, além de resistir ao ataque por qualquer ácido mineral à temperatura ambiente. A maioria das citações sobre esse tema estão relacionadas a ajustes de eletrólitos e de parâmetros operacionais para obtenção de ligas de boa qualidade em condições otimizadas, deixando lacunas em relação à obtenção das mesmas em condições industriais. Em geral, os experimentos estão restritos a eletrodos com pequenas áreas a serem revestidas e a eletrodeposição feita sob condições muito refinadas em relação ao controle dos parâmetros de obtenção. Isto constitui uma limitação de natureza prática para utilização desses materiais. Neste trabalho, buscou-se a obtenção de ligas de Ni-W-P em uma célula de Hull, sobre substrato de aço 1010, a partir de um eletrólito de composição já estabelecida na literatura. Foram feitas as caracterizações físicas e químicas das ligas investigando os efeitos da extensa variação de densidade de corrente sobre a composição química, morfologia superficial, resistência à corrosão e dureza das mesmas.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, Célula de Hull, Ligas de Ni-W-P

## ABSTRACT

The amorphous alloys of tungsten with iron group metals, obtained by electrodeposition have attracted increasing interest in recent years in view of its excellent properties for technological applications such as magnetic properties, mechanical properties, wear resistance and corrosion, among other. These properties are mainly related to composition and chemical homogeneity and the absence of defects associated with the crystalline state. Several authors have highlighted that these materials are potentially one of the most promising to replace the conventional hard chromium coatings, which for decades has distinguished itself worldwide as one of the most used because of its high hardness (greater than 800 Hv) and corrosion protection. The attainment of these alloys can be made by different techniques. However, electrodeposition has been one of the most used because it allows obtaining high-purity chemical deposits with different compositions and thicknesses and allows also take different types of substrates, having various geometric shapes. In general, these systems retain some unusual properties of tungsten, such as high corrosion resistance, hardness, low coefficient of expansion and high thermal conductivity, and resist any attack by mineral acid at room temperature. Most of the quotes on this subject are related to adjustments of electrolytes and operational parameters for obtaining good quality alloy in optimized conditions, leaving gaps in relation to obtaining those under industrial conditions. In general, the experiments are restricted to areas with small electrodes to be coated and electroplated made under very refined compared to the control of acquisition parameters. This is a practical limitation for use of these materials. In this study, we sought to obtain Ni-W-P alloys in a Hull cell on 1010 steel substrate from an electrolyte composition already established in the literature. Were made to the physical and chemical characterizations of the alloys investigated the effects of wide variation in current density on the chemical composition, surface morphology, corrosion resistance and hardness of the same.

**Keywords:** Electrodeposition, Hull Cell, Ni-WP Alloys



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da Lei de Tafel.....	16
Figura 2 – Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente .....	17
Figura 3 – Célula de Hull clássica, com as dimensões em mm e esquema do posicionamento dos eletrodos e formação do gradiente de corrente.....	19
Figura 4 – Diagrama esquemático da célula de Hull .....	20
Figura 5 – Caracterização física por Microscopia Eletrônica de Varredura com corrente total de 1,0 A/dm <sup>2</sup> .....	23
Figura 6 - Caracterização física por Microscopia Eletrônica de Varredura com corrente total de 2,0 A/dm <sup>2</sup> .....	23
Figura 7 – Composição química da liga em corrente total de 1,0 A/dm <sup>2</sup> .....	24
Figura 8 – Composição química da liga em corrente total de 2,0 A/dm <sup>2</sup> .....	24
Figura 9 – Curva de polarização para liga obtida na corrente total de 1,0 A/dm <sup>2</sup> .....	26
Figura 10 – Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa Ni-W-P em potencial de circuito aberto em meio cloreto.....	26
Figura 11 – Evolução da cristalinidade da liga amorfa de Ni-W-P após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.....	27
Figura 12 – Variação da microdureza da liga Ni-W-P após tratamentos térmicos.....	28
Figura 13 - Variação Variação da microdureza do cromo duro após tratamentos térmicos.....	29

## LISTA DE SIGLAS

- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDX – Energia Dispersiva de Raio-X
- DRX – Difração de Raios-X
- PLP – Polarização Linear Potenciodinâmica
- EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE SIGLAS.....	9
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>13</b>
2.1 Eletrodeposição do Tungstênio .....	13
2.2 Corrosão.....	14
2.3 Técnicas Eletroquímicas.....	15
2.3.1 Extrapolação das Retas de Tafel.....	15
2.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	17
2.3.3 Celula de Hull.....	18
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>20</b>
3.1 Composição do Banho.....	20
3.2 Experimentos em Célula de Hull.....	20
3.3 Caracterização Física e Química dos Revestimentos.....	21
3.4 Ensaio de Corrosão.....	21
3.5 Tratamentos Térmicos.....	22
3.6 Microdureza dos Depósitos.....	22
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>30</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>31</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de ligas é um processo mais sofisticado do que a de metais puros e requer um maior refinamento dos parâmetros operacionais de obtenção das mesmas. No entanto, dois ou mais metais podem ser codepositados como uma liga metálica e estas podem exibir propriedades muito superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um metal puro (Santana, 2003). Elas podem apresentar maior densidade, dureza e resistência a corrosão em determinadas faixas de composição, bem como melhores propriedades magnéticas, o que as tornam adequadas para muitas aplicações. A expressão "codeposição induzida" foi atribuída por Brenner para a formação de algumas ligas metálicas para descrever uma condição em que um metal não pode ser eletrodepositado na sua forma pura a partir de solução aquosa, mas sim conjuntamente com outro metal. Como exemplos de codeposição induzida podem ser citadas as ligas de W e de Mo com os elementos Ni, Co e Fe. A eletrodeposição do tungstênio no estado puro, seja a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido conseguida com êxito, mas a deposição conjunta com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido (Gao, 2004). Estas ligas têm sido apresentadas como os materiais mais promissores que se conhece até o presente, para substituir os revestimentos de cromo duro, pois retêm algumas propriedades incomuns do tungstênio, dentre as propriedades de interesse tecnológico, destacam-se a elevada dureza e resistência a corrosão.

A maioria dos trabalhos reportados na literatura sobre estas ligas está relacionada à otimização da composição dos eletrólitos e dos parâmetros operacionais para a obtenção de camadas de alta qualidade. Também tem sido dada ênfase especial ao estudo das propriedades de resistência à corrosão e aos efeitos dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura e a dureza dos eletrodepósitos. Os eletrólitos alcalinos (pH entre 7,0 e 9,0) são os mais recomendados por serem bastante estáveis e possibilitar elevado rendimento catódico. Estes eletrólitos usualmente contêm o tungstênio na forma de tungstato, ao lado de metais do grupo do ferro e como agente complexante citrato de sódio. A amônia é, também, frequentemente adicionada aos eletrólitos no intuito de aumentar a eficiência faradaica, e as densidades de corrente sugeridas variam, geralmente, entre 5,0 e 40 mA·cm<sup>-2</sup>. Nessas condições, o conteúdo de tungstênio das ligas situa-

UFRRJ

se entre 5 e 25 % em at.%, ou entre 13 e 50 % em peso. Teores mais elevados podem ser obtidos, principalmente utilizando-se corrente pulsante, mas existe uma dificuldade experimental em manter em solução excesso de  $WO_4^{2-}$  em relação aos íons metálicos  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ . Por outro lado, ligas com teores muito elevados de tungstênio podem apresentar boas propriedades para aplicações em engenharia, mas o aumento do teor de tungstênio na liga é, em geral, acompanhado por uma diminuição da eficiência faradaica e, para aplicações em substituição ao cromo, são economicamente muito dispendiosas.

Existe uma lacuna na literatura em relação à simulação de condições industriais de obtenção dessas ligas. Neste sentido, a investigação das propriedades dessas ligas obtidas em célula de Hull é de grande importância, uma vez que este dispositivo possibilita a obtenção de depósitos sobre substratos com grandes áreas superficiais e em extensas faixas operacionais de densidades de corrente. Assim, a partir das análises de composição química, microestrutura, resistência à corrosão e presença de falhas ou descontinuidades dos depósitos obtidos por este método, podem ser estabelecidas faixas de densidade de corrente que permitem a formação de eletrodepósitos estáveis e de boa qualidade (Silva, 2006; Hamid, 2003; Wu *et al.* 2004; Mizushima *et al.* 2005)

Neste trabalho, buscou-se a obtenção de ligas de Ni-W-P sobre substrato de aço SAE 1010 em uma célula de Hull, onde o processo de eletrodeposição em condição industrial foi simulado. Foram investigados os efeitos da extensa variação de densidade de corrente, durante a síntese das ligas e seus efeitos sobre a composição química, morfologia superficial, resistência à corrosão e dureza das mesmas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Eletrodeposição do Tungstênio

O tungstênio é um elemento de transição metálico, duro e prateado. Suas propriedades incomuns são de considerável interesse em relação à eletrodeposição, pois, de todos os metais, o tungstênio apresenta o mais elevado ponto de fusão ( $3.416^{\circ}\text{C}$ ), o que inviabiliza sua deposição por meio térmico sobre outros metais; menor coeficiente de dilatação térmica linear ( $4,3 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$ ); é um dos metais mais densos ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ); conserva sua elevada dureza mesmo em altas temperaturas; possui alta resistência a corrosão e não é atacado a temperatura ambiente por nenhum ácido mineral simples. Em função dessa combinação de propriedades tem encontrado inúmeras aplicações na indústria e na engenharia, tais como: inserção no vidro pyrex, filamento de lâmpada, contatos elétricos, ligas de alta dureza e de alta resistência à corrosão (Marinho *et al.* 2002).

A literatura relata que a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, seja a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido conseguida com êxito. Mas a deposição conjunta com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido (Capel *et al.* 2003; Metzler *et al.* 2003). Os eletrólitos usualmente contêm o tungstênio na forma de tungstato, ao lado de metais do grupo do ferro e de agentes complexantes (Hamid, 2003). Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a codeposição induzida do tungstênio nestas ligas, sendo o mais aceito o que presume a formação de complexos mistos do tungstênio com metal do grupo do ferro como precursores para a codeposição. Metzler *et al.* (2003) estudaram a codeposição de tungstênio e níquel sobre eletrodo de disco rotatório, em meio de sulfato e utilizando citrato de sódio como complexante. Segundo estes autores, a velocidade de deposição do tungstênio é profundamente influenciada pelo transporte de massa, indicando que as espécies eletroativas em solução encontram-se realmente na forma de complexos precursores do tipo  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$  ou  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)_2(\text{H})_2(\text{Cit})]^{3-}$  em baixas concentrações, tendo em vista a elevada repulsão eletrostática entre as cargas dos íons reagentes. Assim, a obtenção destas ligas requer um cuidadoso controle sobre o pH do eletrólito, uma vez que a estabilidade dos complexos em geral está associada a este parâmetro.

Delphine *et al.* (2003) estudaram as características do tungstênio no processo de eletrodeposição na preparação de filmes semicondutores e obtiveram como resultado que os filmes eletrodepositados são materiais que em condições controladas podem ser usados na fabricação de eficientes células solares. Gao *et al.* (2004) estudaram as propriedades das ligas Ni-P e Ni-W-P e obtiveram como resultado que a adição de um terceiro elemento como W melhora a resistência de corrosão das mesmas. Mizushima *et al.* (2005) estudaram o desenvolvimento de um novo processo de eletrodeposição de ligas Ni-W adicionando diferentes complexantes (citrato de sódio, glicina e trietanolamina) aos eletrólitos e verificaram que revestimentos obtidos de banhos contendo um único agente complexante como o citrato de sódio, glicina e trietanolamina são caracterizados pela presença de rachaduras e por baixos teores de tungstênio. A melhor eficiência catódica foi obtida utilizando glicina como complexante. Eliaz *et al.* (2005) estudaram os efeitos dos parâmetros operacionais de um banho eletroquímico para obtenção de ligas Ni-W contendo citrato e verificaram que uma diminuição na concentração de citrato de sódio causa um aumento na eficiência de deposição. Lima-Neto *et al.* (2006) fizeram estudo comparativo entre as propriedades físico-químicas e eletroquímicas das ligas de Cr e Ni-W-P e obtiveram como resultados que os revestimentos de  $Ni_{65}W_{20}P_{15}$  podem substituir revestimentos de Cr em muitas aplicações industriais. Gómez *et al.* (2006) estudaram a influência da adição do surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamonio (DTAC) no banho para eletrodepósitos de Co-Ni e obtiveram como resultados que o aumento da concentração de surfactante ao banho causa a obtenção de depósitos não muito homogêneos e com uma estrutura hexagonal.

## 2.2 Corrosão

Define-se corrosão como sendo um conjunto de fenômenos de degradação progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio ambiente, que, uma vez iniciada, tende a continuar, levando à deterioração do metal. A corrosão pode combinar-se com outras formas de deterioração de materiais, acelerando o processo destrutivo, como ocorre nos casos de fadiga, erosão e abrasão. Em temperaturas

elevadas a corrosão metálica é, em geral, bastante intensa e ocorre através da interação com os gases, constituindo a oxidação, ou com sais ou óxidos fundidos, constituindo a corrosão quente.

A lista de tipos e formas com que a corrosão se manifesta é bastante extensa e os mecanismos envolvidos são bastante complexos e, em muitos casos, ainda pouco conhecidos. A corrosão sob tensão, apesar de ser um dos fenômenos mais intensamente investigados em corrosão, ainda está à espera de um modelo que explique a sua ocorrência. Do mesmo modo, apesar dos grandes avanços na tecnologia de controle da corrosão, ainda se tem muitas formas de ataque de difícil controle (Prasad, 1996).

## 2.3 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais em diferentes condições. Essas técnicas podem fornecer informações sobre taxas de velocidades de corrosão, potenciais de corrosão, resistências à polarização, além de indicações sobre os tipos de corrosão envolvidos em um processo e seus mecanismos.

### 2.3.1 Extrapolação das Retas de Tafel

A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para os casos de equilíbrio eletroquímico. Em casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel, (Lei de Tafel)

$$\eta = a + b \log i$$

Para Tafel anódico tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \text{ onde;}$$

$$a_a = (-2,3 RT/\beta nF) \log i_{\text{corr}}$$

$$b_a = 2,3 RT/ \beta nF$$

Para Tafel catódico tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \text{ onde;}$$

$$a_c = (-2,3 RT/(1-\alpha)nF) \log i_{\text{corr}}$$

$$b_c = 2,3 RT/ (1-\beta)nF$$



Onde:

$a$  e  $b$  são constantes de Tafel;

$R$  é a constante dos gases;

$\alpha$  e  $\beta$  são coeficientes de transferência;

$n$  é o número de oxidação da espécie eletroativa;

$F$  é a constante de Faraday;

$i$  é a densidade de corrente medida;

$i_{\text{corr}}$  é a corrente de corrosão;

$\eta$  é o sobrepotencial em relação ao potencial de corrosão ( $E - E_{\text{corr}}$ ).

Pode-se representar graficamente a lei de Tafel em um diagrama (Figura 01).

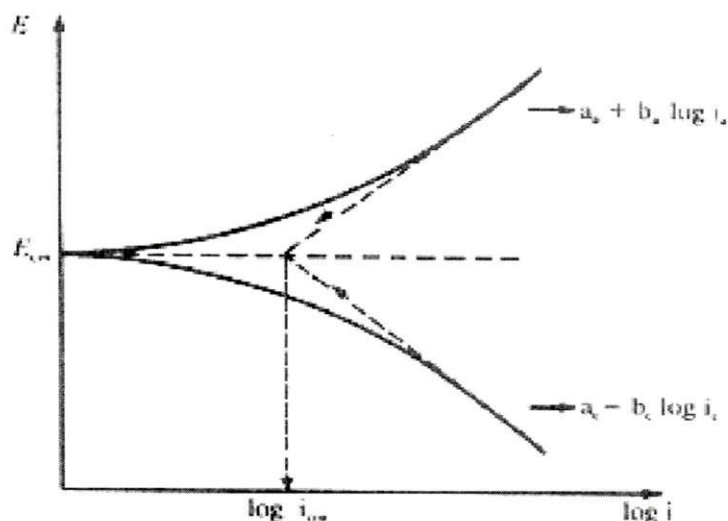


Figura 01 – Representação gráfica da lei de Tafel.

Partindo do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Com o avanço da polarização os fenômenos, catódico e anódico tornam-se independentes, aproximando-se das retas de Tafel. Extrapolando-se as retas de Tafel obtêm-se a resistência de polarização e a corrente de corrosão.

Os coeficientes  $a$  e  $b$  são chamados de declives de Tafel e podem ser determinados experimentalmente, sendo de grande importância nos estudos fundamentais para elucidação dos mecanismos de corrosão. Ao utilizar a equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel, parte-se da suposição de que a velocidade de reação que ocorre na interface é determinada por

uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão pela qual a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação. Existem outras formas de polarização, porém, as equações de Butler-Volmer e de Tafel não se aplicam nestes casos.

### 2.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude, aplicado em um sistema constituído de uma interface eletrodo/solução, origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema. A técnica para determinar a impedância de um sistema eletroquímico é a espectroscopia de impedância.

A impedância de um circuito representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. Quando uma voltagem alternada for aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada utilizando a lei de Ohm ( $V = IR$ ) através da substituição da resistência  $R$  pela reatância  $X$  de cada elemento passivo em questão. Dessa forma é possível representar qualquer reatância, ou a impedância  $Z$  de uma combinação de reatâncias, como um vetor em um plano real-imaginário, de acordo com o diagrama de Argand. Uma forma de representar a variação da impedância com a frequência é o diagrama de Nyquist (Figura 02), o qual é uma extensão do diagrama de Argand, utilizando a frequência como uma variável.

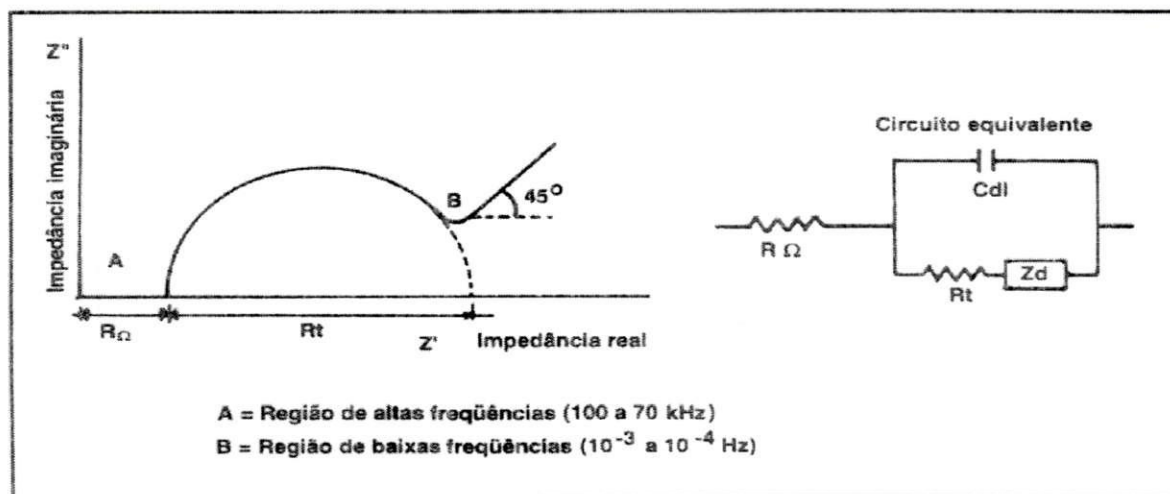


Figura 02 - Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.

O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Este consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem, nas abscissas, a parte real (termos resistivos) e, nas ordenadas, a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Tanto a mudança de fase quanto a amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma determinada amostra são obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz), dessa forma produzindo o diagrama de Nyquist (Wolyneq, 2003).

Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise será a mais baixa possível. No processo inverso, quanto menor a impedância tanto menor será a restrição à passagem corrente, corrente esta que está associada ao processo eletroquímico de corrosão.

### 2.3.3 Célula de Hull

A célula de Hull (Figura 03), de formato trapezoidal, permite um arranjo entre os eletrodos de tal maneira que um gradiente de distribuição de corrente seja obtido. Experimentos com célula de Hull são muito utilizados, uma vez que permitem que uma ampla faixa de densidades de corrente seja explorada em um único ensaio. A alteração no paralelismo dos eletrodos muda as distâncias entre os mesmos e faz surgir ao longo do cátodo (painel da célula) um gradiente de linhas de campo, no qual se observam densidades de corrente maiores na região do cátodo mais próxima ao ânodo. A estimativa do valor da densidade de corrente catódica em determinado ponto da superfície do cátodo pode ser feita pelo uso de uma equação empírica:  $i = 100I(5,102 - 5,24\log L)$ , onde  $i$  é a densidade de corrente (em  $\text{Am}^{-2}$ ),  $I$  é a corrente aplicada (em A), e  $L$  o comprimento ao longo do painel (em cm). Nos experimentos, aplica-se uma densidade de corrente média, calculada dividindo-se a corrente aplicada pela área do eletrodo, para que a mesma seja distribuída irregularmente ao longo do cátodo. Regiões mais próximas ao contra-eletródo recebem uma densidade de corrente maior que a média; o inverso ocorre nos

pontos mais distantes. Analisando os filmes obtidos pode-se determinar em qual faixa de densidades de corrente, correspondente a regiões específicas do painel, são obtidas as melhores eficiências catódicas de eletrodeposição e as melhores características químicas e físicas dos mesmos. Aspectos visuais da camada como, brilho, uniformidade e aderência também são considerados.

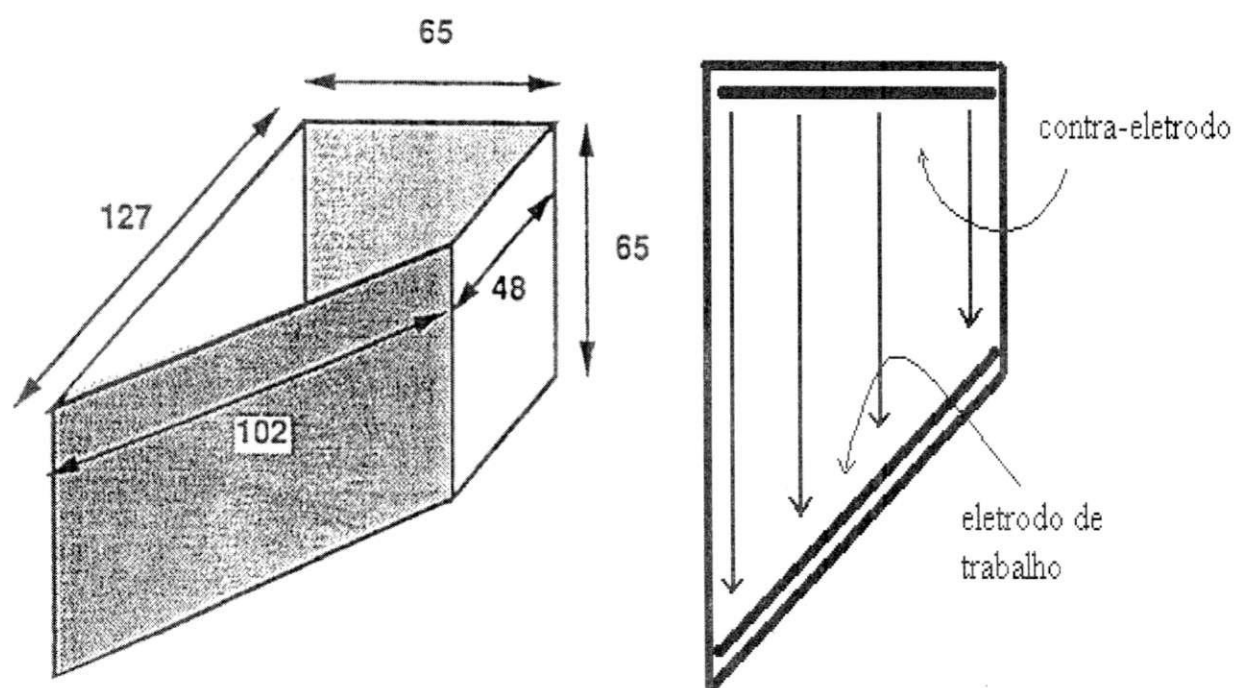


Figura 03: Célula de Hull clássica, com as dimensões em mm (esquerda) e esquema do posicionamento dos eletrodos e formação do gradiente de corrente, indicado pelas setas (direita).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Composição do Banho

Na preparação das soluções eletrolíticas foram empregados reagentes de grau analítico e água deionizada. Os eletrodepósitos foram obtidos a partir de uma solução de composição já estabelecida na literatura (Tabela 1) (Silva, 2006).

Tabela 1 – Composição do banho eletrolítico.

Componente	Concentração g/L	Função
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80,72	Fonte de W
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,04	Fonte de Ni
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	14,20	Fonte de P
$\text{H}_3\text{BO}_3$	11,43	Ajuste de pH
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	9,00	Ajuste de pH
$\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60,00	Complexante
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$	0,03	Redutor de tensão Superficial

#### 3.2 Experimentos em célula de Hull

A figura 04 mostra um diagrama da célula de Hull e a disposição dos eletrodos. Como cátodo utilizou-se um painel de aço-carbono SAE 1010, com área geométrica de  $70 \text{ cm}^2$ , e como anodo, uma liga Ti-Ru (eletrodo inerte). Os experimentos foram feitos utilizando-se uma célula de Hull padrão, com capacidade de 267 mL, nas seguintes condições operacionais: temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , sem agitação de eletrólito, corrente total de  $1,0 \text{ A dm}^{-2}$  ou  $2,0 \text{ A dm}^{-2}$  e carga de 500 C.

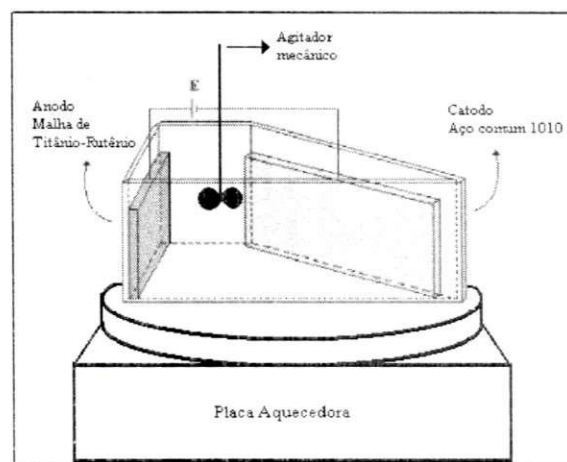


Figura 04 - Diagrama esquemático da célula de Hull.

### 3.3 – Caracterizações Físicas e Químicas dos Revestimentos

As caracterizações morfológicas superficiais das ligas foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um microscópio Philips (modelo XL-30). As micrografias foram obtidas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. As análises de composição química foram feitas por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX), utilizando-se um espectrômetro digital EDAX (modelo XL 30), acoplado ao microscópio Philips.

A avaliação da presença ou ausência de estrutura cristalina, bem como a caracterização das fases formadas durante os tratamentos térmicos, foram feitas por difração de raios-X. Utilizou-se um difratômetro de raios-X da marca Philips, modelo X'Pert Pro, operando com uma radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) em 40 kV e 40 mA, com padrões obtidos no modo contínuo na região de  $2\theta$  compreendida entre 20 e 80 °, com passo de 0,02 °, velocidade de 0,5 °/min, com ângulo de incidência de 3 °.

### 3.4 Ensaio de Corrosão

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram feitos em NaCl 0,1 M, utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: calomelano saturado ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) como eletrodo de referência, platina como contra eletrodo, e um painel de aço SAE 1010 revestido com as ligas Ni-W-P, para cada caso, como eletrodo de trabalho. A avaliação da resistência à corrosão foi feita utilizando as técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PLP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Esses ensaios foram feitos utilizando-se um postentostato/galvanostato Autolab PG STATE 30. Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com software GPES, para as medidas de PLP e FRA2 para EIE.

As curvas de PLP foram obtidas com uma taxa de varredura de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e os valores de potencial de corrosão e de resistência de polarização foram obtidos diretamente das curvas.

Os ensaios de corrosão por EIE, foram feitos em potencial de circuito aberto, com amplitude de 5,0 mV, de 10,0 KHz a 4,0 mHz.

### 3.5 Tratamentos Térmicos

Os eletrodepositos de Ni-W-P foram submetidos a tratamentos térmicos nas temperaturas de 100, 200, 400 e 600 °C, com o objetivo de avaliar a influência da temperatura sobre as propriedades dos mesmos. Estes tratamentos foram feitos em um forno do tipo túnel, com câmara interna de vidro, dotado de controlador programável de temperatura, da marca EDG, modelo EDGCON-5P. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup>, com tempo de permanência em temperatura de patamar de 50 minutos. Os revestimentos utilizados foram obtidos em eletrodos embutidos em resina e somente o substrato de cobre com uma das faces circulares revestida foi levado ao forno.

### 3.6 Microdureza dos Depósitos

As medidas de microdureza foram realizadas à temperatura ambiente, antes e após os tratamentos térmicos. Utilizou-se nestas medidas um microdurômetro da marca SHIMADZU, modelo HMV-2-SERIES – MICRO HARDNESS TESTER, tendo-se seguido a norma JIS Z2244, de 1992. A carga aplicada foi de 10 g (98,07 mN), com um tempo de carregamento de 30 segundos. As amostras utilizadas apresentaram espessura de camada superior a 20 µm para impedir qualquer influência do substrato sobre os resultados, e cada medida foi repetida 10 vezes, em diferentes regiões dos eletrodos. Após estes ensaios as amostras foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura para visualização e constatação de que as endentações não afetaram o substrato, ou seja, não havia fratura da película nas proximidades das mesmas.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi feita uma análise visual dos painéis revestidos com as ligas Ni-W-P. Em todos os experimentos os depósitos se apresentaram brilhantes e aderentes, recobrando completamente os painéis em todas as faixas de densidade de corrente. Os depósitos obtidos com corrente total de 1,0 A se apresentaram mais brilhantes e uniformes. As figuras 05 e 06 mostram as micrografias das ligas obtidas com densidade de corrente total aplicada de 1,0 e 2,0 A  $\text{dm}^{-2}$ , que correspondem às faixas de densidade de corrente: 0,05 a 4,00 A  $\text{dm}^{-2}$  e 0,10 a 8,00 A  $\text{dm}^{-2}$ , respectivamente. A Figura 05 mostra que as ligas obtidas com 1,0 A  $\text{dm}^{-2}$  apresentam caráter nodular crescente com a densidade de corrente, e não exibem defeitos como falhas, descontinuidades, superposição de camadas ou microfissuras, como ocorreu com os depósitos obtidos com 2,0 A. A presença de nódulos nessas ligas são características de depósitos obtidos em densidades de corrente elevadas, de acordo com Dolati e colaboradores. A diminuição da homogeneidade em termos de tamanho dos nódulos e, em especial, a ocorrência de nódulos maiores, é consequência do fenômeno conhecido como coalescência ou fusão de nódulos menores, e isto ocorre como consequência do aumento na velocidade de deposição.

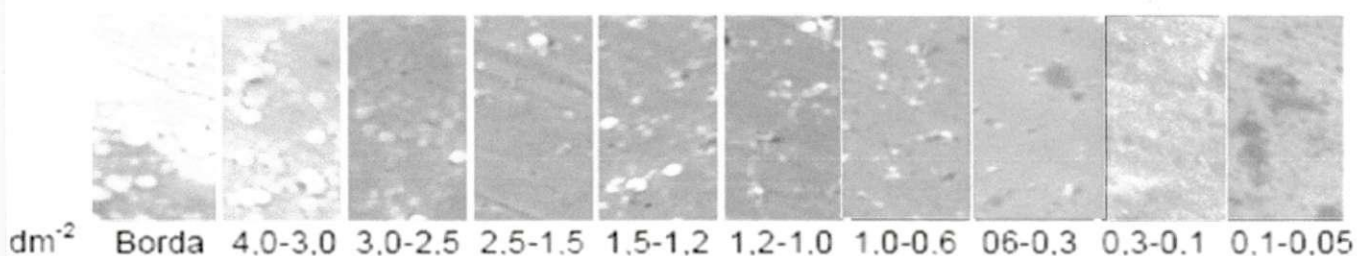


Figura 05 - Caracterização física por Microscopia Eletrônica de Varredura com corrente total de 1,0 A/ $\text{dm}^2$

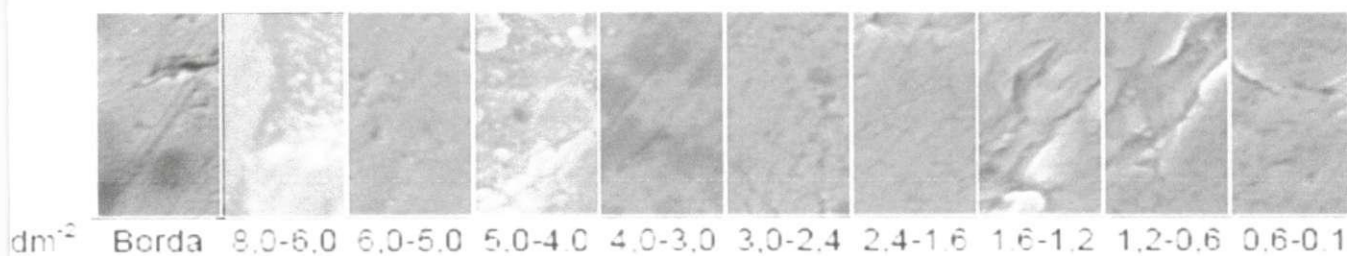


Figura 06 - Caracterização física por Microscopia Eletrônica de Varredura com corrente total de 2,0 A/ $\text{dm}^2$



As Figuras 07 e 08 mostram a variação da composição química das ligas com a variação de densidade de corrente ao longo dos painéis. Observa-se para ambos os experimentos que não ocorrem variações significativas nas composições das ligas entre 4,0 e 0,3 A dm<sup>-2</sup>, Figura 07, bem como entre 8,0 e 1,2 A dm<sup>-2</sup>, Figura 08. No entanto, em densidades de corrente menores ocorre significativa variação da composição, com aumento no teor de P e redução no de Ni em ambos os depósitos. Este resultado está em conformidade com o trabalho de Metzler, Hamid e colaboradores.

A partir desses resultados, as ligas obtidas com 1,0 A dm<sup>-2</sup> foram selecionadas para análises posteriores.

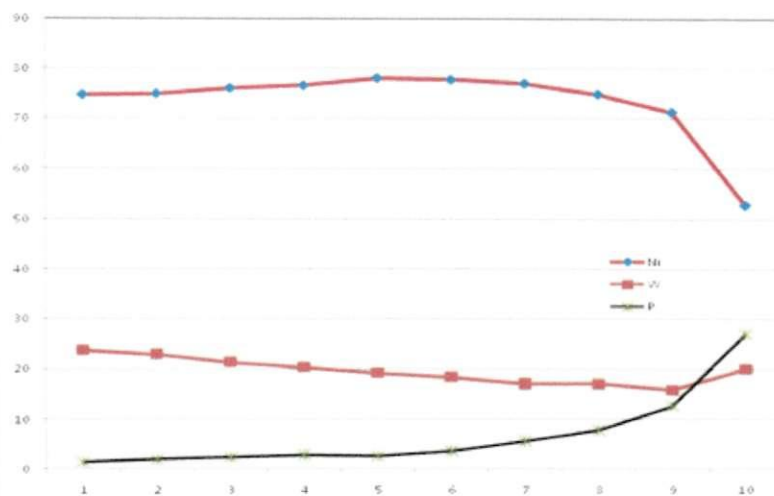


Figura 07 – Composição química da liga em corrente total de 1,0 A/dm<sup>2</sup>

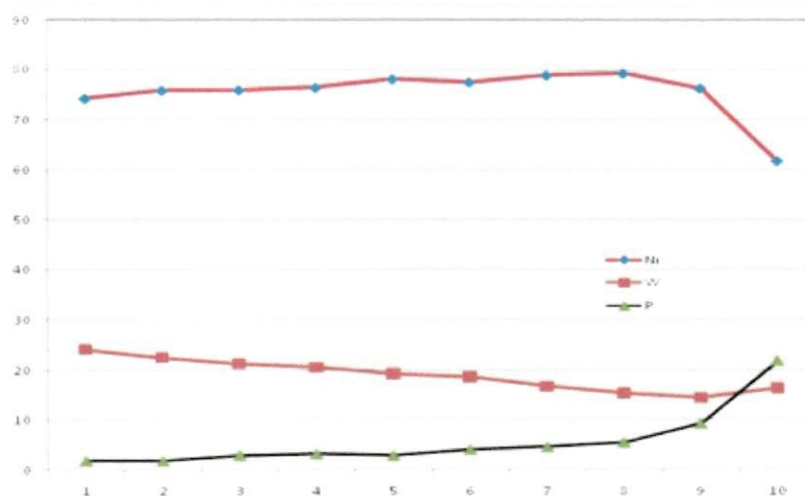


Figura 08 – Composição química da liga em corrente total de 2,0 A/dm<sup>2</sup>

Os valores de potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e de resistências a polarização ( $R_p$ ) obtidos estão dispostos na Tabela 2. As Figura 09 mostra as curvas de Polarização Linear Potenciodinâmicas (PLP) referentes as ligas previamente selecionadas. Os resultados mostram que tanto os potenciais de corrosão como as resistências de polarização variaram significativamente com a densidade de corrente. As ligas que exibiram os valores mais positivos de  $E_{\text{corr}}$  (-0,311V) e, de forma coerente, os maiores valores de  $R_p$  ( $9,888 \times 10^3 \Omega$ ), foram as obtidas em densidades de corrente entre 0,3 e 1,0  $\text{Adm}^{-2}$ . Como o  $E_{\text{corr}}$  é um parâmetro termodinâmico que indica o caráter mais ou menos nobre de um material, assim como a  $R_p$ , que é um parâmetro cinético para a reação eletroquímica, pode-se afirmar que as ligas obtidas com 0,3 a 1,0  $\text{Adm}^{-2}$  apresentam caráter mais nobre e cinética de corrosão mais lenta que as demais e, portanto, maior resistência à corrosão. Esse resultado é coerente com os obtidos nas análises morfológicas e de composição, uma vez que as ligas obtidas nessa faixa de densidades de corrente apresentam morfologias semelhantes, ausência de defeitos e composição química bastante estável.

Para confirmar os resultados obtidos das curvas de polarização, foram feitas medidas de impedância eletroquímica em potenciais de circuito aberto. A Figura 10 mostra os diagramas de EIE obtidos, onde se verifica para todos os sistemas, a formação de um único arco capacitivo, caracterizando um único processo de transferência de carga. As ligas que apresentam os maiores valores de resistência total (impedância) foram as obtidas em densidades de corrente entre 0,3 e 1,0  $\text{Adm}^{-2}$ , indicando que a taxa de corrosão ao longo do sistema de análise é a menor. Assim, os resultados de EIE também estão em concordância com os obtidos anteriormente.

Tabela 2 – Resultados das análises de corrosão.

Corrente (A)	Faixa de Densidade ( $\text{A/dm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$E_{\text{corr}}$ ( $\text{V}_{\text{Ag/AgCl}}$ )
1,0	4,00 - 3,00	$2,319 \times 10^3$	-0,456
	3,00 - 1,50	$4,86 \times 10^3$	-0,40
	1,50 - 1,00	$5,76 \times 10^3$	-0,36
	1,00 - 0,30	$9,98 \times 10^3$	-0,31
	0,30 - 0,05	$3,89 \times 10^3$	-0,41

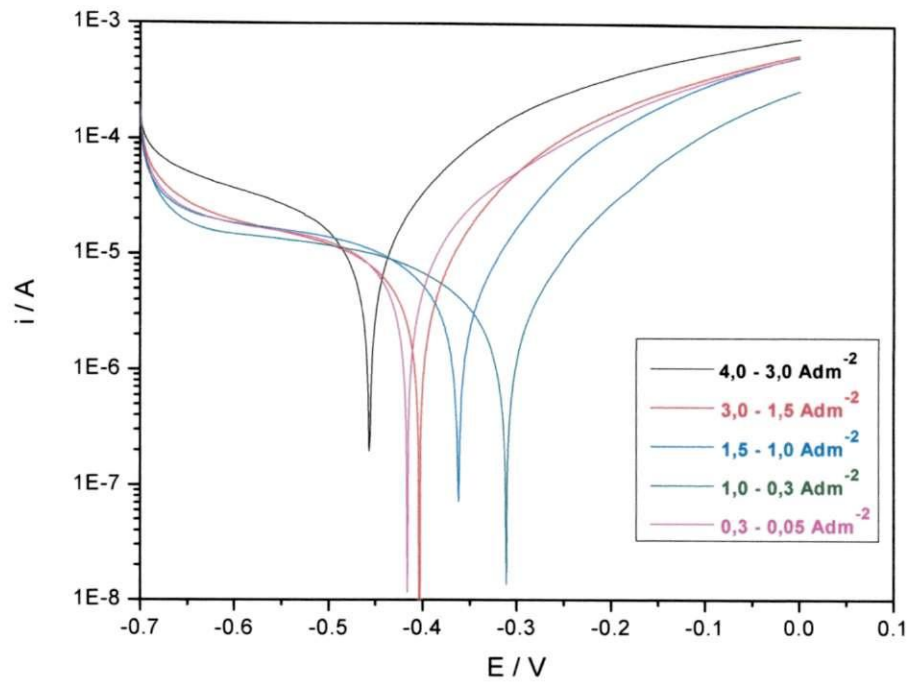


Figura 09 – Curva de polarização para liga obtida na corrente total de  $1,0 \text{ A/dm}^2$

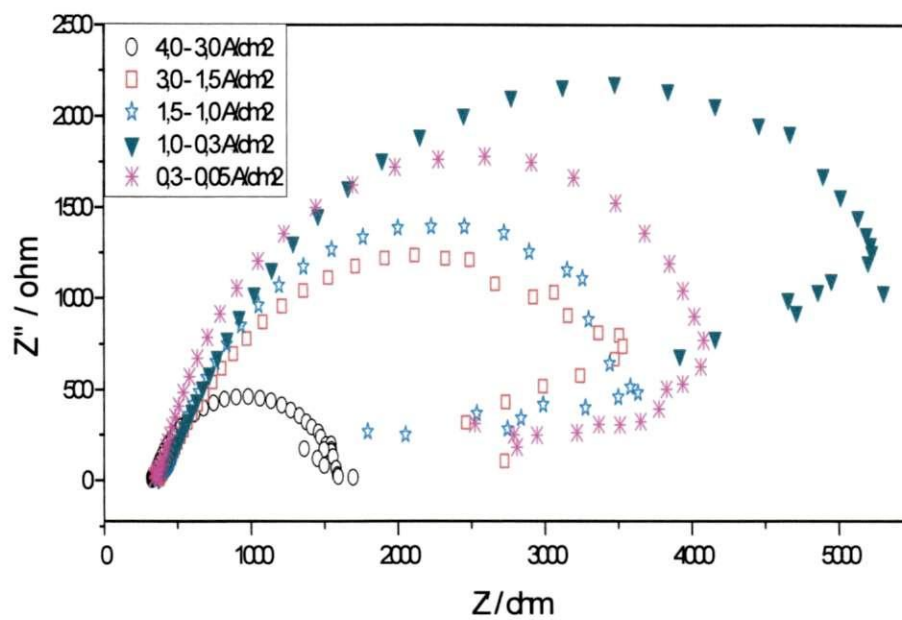


Figura 10 – Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa Ni-W-P em potencial de circuito aberto em meio cloreto ( $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

A Figura 11 mostra os difratogramas de uma liga típica obtida entre 0,3 e 1,0  $\text{Adm}^{-2}$ . O caráter amorfo é confirmado e a evolução da cristalinidade da liga com os tratamentos térmicos fica bastante evidente. Informações do banco de dados do International Center For Diffraction Data foram coletadas e foi feita a correlação entre os picos formados durante os tratamentos térmicos entre 400 e 600 °C e as fases cristalinas formadas com seus respectivos parâmetros cristalográficos (h,k,l). Assim, foram identificadas as fases cristalinas: Ni,  $\text{Ni}_3\text{P}$  e possivelmente NiW. A ocorrência da fase NiW é sugerida na Figura 11 pelo leve deslocamento dos picos referentes as fases Ni (111) e Ni (200). De acordo com Tsai e colaboradores o pico principal em  $2\theta$  correspondendo a 44,18 se forma pela sobreposição das fases  $\text{Ni}_3\text{P}$  (112) e Ni (111), e, segundo estes autores, este pico está relacionado a fase Ni-W (111). Resultados semelhantes são discutidos por Papachristos.

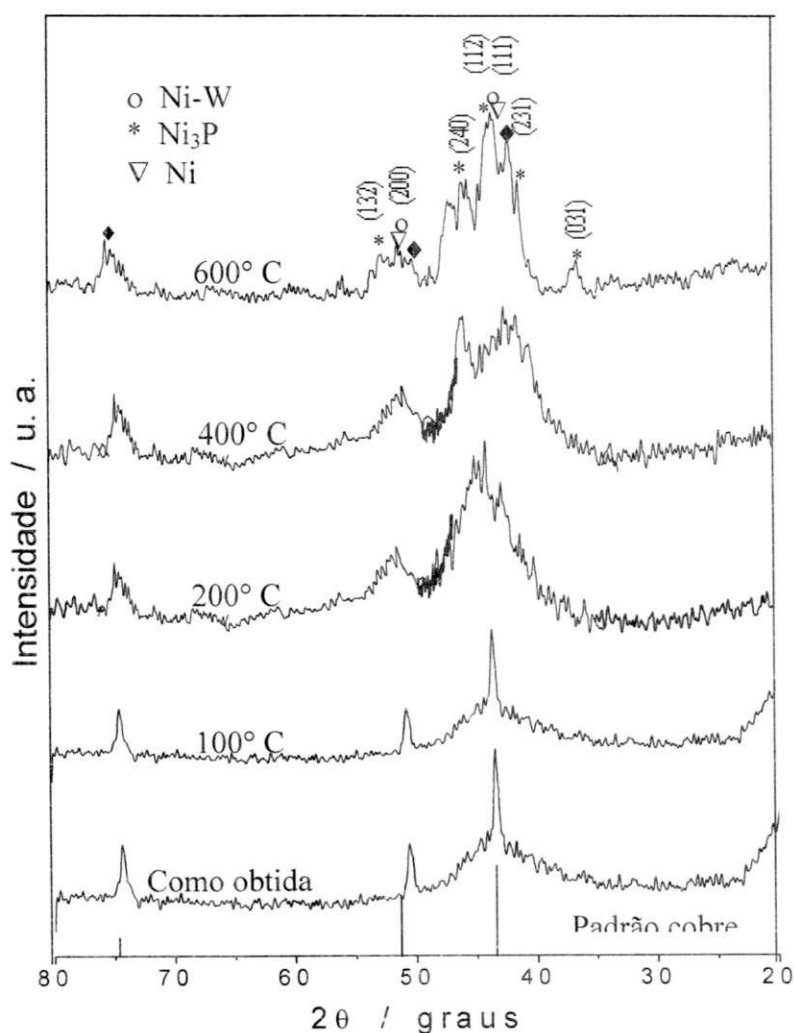


Figura 11 - Evolução da cristalinidade da liga amorfa de Ni-W-P após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.

A Figura 12 mostra a variação comparativa de dureza da liga antes e após os tratamentos térmicos. Esta figura mostra que ocorre uma pequena variação de dureza entre a temperatura ambiente e 400 °C e um aumento mais acentuado entre 400 e 600 °C. O aumento de dureza das ligas com os tratamentos térmicos, de acordo com a literatura, está associado à homogeneização, aumento de densidade e formação de fases cristalinas de elevada dureza. As fases cristalinas Ni, Ni<sub>3</sub>P e NiW formadas nos tratamentos térmicos são reconhecidas como materiais de elevada dureza. Assim, o aumento de dureza após os tratamentos térmicos possivelmente está associado à formação destas fases cristalinas, pois os aumentos de dureza mais acentuados ocorreram nos intervalos que compreendem as temperaturas de cristalização das mesmas. A Figura 13 mostra a variação comparativa de dureza do cromo antes e após os tratamentos térmicos. Esta figura mostra que ocorre uma diminuição gradual na dureza do cromo pelo efeito da temperatura entre a temperatura ambiente e 600 °C, sendo mais acentuada até 100 °C (de ≈ 850 para 540 Hv). A significativa redução de dureza do cromo verificada nestes experimentos possivelmente está relacionada à ocorrência de micro-fissuras na camada, que se formam durante o tratamento térmico. (Tsai, 2001)

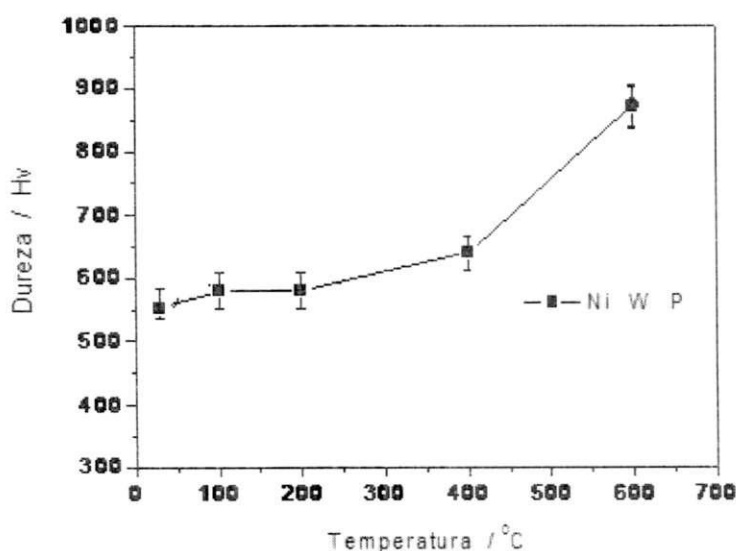


Figura 12 – Variação da microdureza da liga Ni-W-P após tratamentos térmicos.

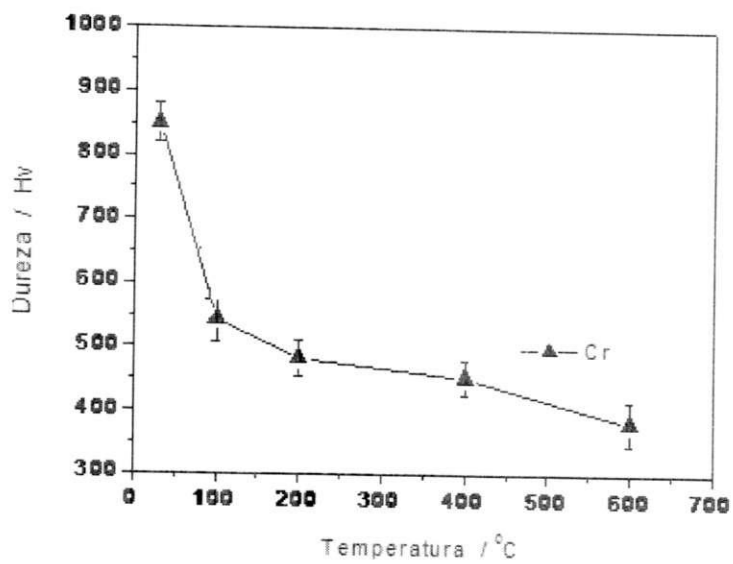


Figura 13 – Variação da microdureza do cromo duro após tratamentos térmicos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

## 5 CONCLUSÃO

A técnica da eletrodeposição foi eficiente para a obtenção de ligas de Ni-W-P em célula de Hull, aderentes, brilhantes e recobrindo toda a extensão dos painéis. As ligas obtidas com corrente total aplicada de 1,0 A, no intervalo de 0,3 a 1,0  $\text{Adm}^{-2}$  nos painéis, apresentaram boa estabilidade composicional e morfologia bastante homogênea. Nesse aspecto, os experimentos mostram que as ligas Ni-W-P podem ser sintetizadas em condições industriais, pois se mantêm bastante estáveis, mesmo obtidas em amplas faixas de variações de densidades de corrente, como ocorre sistematicamente nos processos industriais. Os ensaios eletroquímicos de corrosão por PLP e EIE mostraram que estas apresentam maior resistência à corrosão que as demais, e seus valores de  $E_{\text{corr}}$  (-0,31 V) e de  $R_p$  ( $9,9 \times 10^3 \Omega$ ), comparados aos do cromo nas mesmas condições ( $E_{\text{corr}} = -0,35 \text{ V}$  e  $R_p = 1,83 \times 10^4 \Omega$ ), (Silva, 2006), demonstram que as mesmas são mais nobres que o cromo, pois exibem maior potencial de corrosão e valores de Resistência a polarização da mesma ordem de grandeza.

As análises estruturais das ligas Ni-W-P mostram que as mesmas são amorfas e cristalizam-se entre 400 e 600 °C. Nesse intervalo de temperatura formam-se as fases cristalinas Ni,  $\text{Ni}_3\text{P}$  e possivelmente NiW. Assim, o aumento nas microdurezas das ligas pelo efeito da temperatura entre 100 e 600 °C foi associado à formação dessas fases.

Quando as variações de microdurezas das ligas são comparadas com as do cromo no mesmo intervalo de temperatura, fica patente que, desse ponto de vista, as ligas Ni-W-P são mais estáveis termicamente e muito mais adequadas para aplicações que envolvem mudanças de temperatura, o que é muito comum em diversas aplicações tecnológicas.

Em termos gerais pode-se concluir que as ligas Ni-W-P selecionadas nos experimentos de célula de Hull apresentaram um desempenho muito superior ao do revestimento de cromo duro nas análises comparativas. Esses resultados indicam que estas ligas podem ser obtidas na prática industrial, apresentam um conjunto de propriedades de grande interesse tecnológico e reúnem condições de substituir os revestimentos de cromo duro em muitas aplicações.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHLQUIST, H. **Tese para obtenção do título de doutor**. Laboratório de Metalurgia e Química, A Faculdade de Ciências e Tecnologia de Lincéniur, Suíça, 2003.
- ARMYANOV, S. **Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys**. *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 3323-335, 2000.
- BRENNER, A., COUCH, D. E., WILLIAMS, E. K., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 44 (1950) 109-122.
- BUBENDORFF, J.L.; MÉNY, C.; BEAUREPAIRE E.; PANISSOD P.; BUCHER J.P. **Electrodeposited cobalt films: hcp versus fcc nanostructuring and magnetic properties**. *European Physical Journal B*, v. 17, pp. 635-643, 2000.
- CAPEL, H.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J. **Sliding wear behaviour of electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-iron alloys**. *Wear*, 255(2003), p. 1-7.
- CHEN, W. Y., TIEN, S. K., DUH, J. G., *Surf. Coat. Technol.* 182 (2004) 85-91.
- DELPHINE, S. M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. **Pulsed electrodeposition and characterization of tungsten diselenide thin films**. *Materials Chemistry and Physics*, 81(2003), p. 78-83.
- DOLATI, A. G., GHORBANI, M., AFSHAR, A., *Surf. Coat. Technol.* 166 (2003) 105-110.
- ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. **Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition**. *Electrochimica Acta*, 50(2005), p. 2893-2904.
- GAMBOA, S. A. *et al.* **Evaluation of the corrosion resistance of Ni-Co-B coatings in simulated PEMFC environment**. *Electrochimica Acta*, 51(2006), p. 4045-4051.
- GAO, Y.; ZHENG, Z. J.; ZHU, M.; LUO, C. P. **Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures**. *Materials Science and Engineering*, 381(2004), p. 98-103.
- GÓMEZ, E.; PANÉ, S.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. **Influence of a cationic surfactant in the properties of cobalt-nickel electrodeposits**. *Electrochimica Acta*, (2006).
- HAMID Z. A. *et al.* **Mechanism of electroless deposition of Ni-W-P alloys by adding surfactants**. *Surf. Interface Anal (SIA)*. 2003; 35: 496-501.
- HAMID, Z. A. **Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants**. *Materials Letters*, 2003, 57, 2558-2564.



HAMID, Z. A., **Mat. Letter.** 57 (2003) 2558-2564.

LALVANI, S. B., KANG, J. C., **J. Appl. Electrochem.** 22 (1992) 787-794

LANGLAIS, V.; ARRIL S.; PONTONNIER L.; TOURILLON, G. **Relationship between structural and magnetic properties of nanosized objects.** Scripta Materialia, v. 44, pp. 1315-1319, 2001.

LIMA-NETO, P; SILVA. G. P.; CORREIA. A. N. A. **Comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr an Ni-W-P amorphous electrocoatings.** Electrochimica Acta, 51(2006), p. 4928-4933.

MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; **Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(2002), p. 522-528.

METZLER, O. Y.; ZHU, L.; GILEADI, E. **The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel.** *Electrochimica Acta*, 48(2003), p. 2551-2562.

MIZUSHIMA, I.; TANG, P. T.; HANSEN, H. N.; SOMERS, M. A. J. **Development of a new electroplating process for Ni-W alloy deposits.** *Electrochimica Acta*, 51(2005), p. 888-896.

OLIVEIRA, A. L. M., Santana R. A. C., Medeiros E.A., Melo F. L. Campos A.R.N. Shiva Prasad – **X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica** - Univap, 2394-2397.

OSAKA, T. **Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century.** *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 3311-3321, 2000.

PAPACHRISTUS, V. D., PANAGOPOULOS, C. N., WAHLSTROM, U., CHRISTOFFERSEN, L. W., LEISNER, P., **Mater. Sci. Engng.** A279 (2000) 217.

PIMENTA, G. S. **Corrosão.** Disponível em: <[http://www.iope.com.br/3i\\_corrosao](http://www.iope.com.br/3i_corrosao)>. Acesso em: mar. 2011

PRASAD, S. **Tese do concurso para professor titular.** Departamento de engenharia química, A Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 1996.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle.** São Paulo: Hemus Editora Ltda. 1998.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. **Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente a corrosão e ao desgaste.** *Eclética Química*, 2003, 28, 69-76.

SILVA, G. P., **Dissertação de Mestrado**, UFC, DQOI, 2005.

SILVA, G. P.; Freire, N. S.; Matos, D. E.; Correia, A. N.; Neto, P. L.; **Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos**. Química Nova, 2006, 29, 15-19.

SRIRAMAN K.R, S. Raman G. S, Seshadri S.K. **Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys**. Materials Science and Engineering. 460-461 (2007) 39-45.

TSAI, R. Y.; Wu, S. T. **Thermal stability and mechanical properties of Ni-W-P electroless deposits**. Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147, 502-507.

TSAI, Y. Y, WU, F. B., CHEN, Y. I., PENG, P. J., DUH, J. G. TSAI, S. Y., **Surf. Coat. Technol.** 146-147 (2001) 502-507.

WOLYNEC S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WU, F. B.; TIEN, S. K.; CHEN, W. Y.; DUH, J. G. **Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy coatings**. *Surface and Coating Technology*, 177-178(2004), p. 312-316

UFPA / BIBLIOTECA