**Estudo comparativo da resistência à corrosão de metais duros WC‑NiMo e WC-Co**

**Nádia Alves Nery Balbino1, Edmilson Otoni Corrêa2, Danilo Roque Huanca3, Flávio Amaury de Freitas Matos4**

1Universidade Federal de Itajubá, Brasil. Email: nadianery@unifei.edu.br

2Universidade Federal de Itajubá, Brasil. Email: ecotoni@unifei.edu.br

3 Universidade Federal de Itajubá, Brasil. Email: droqueh@unifei.edu.br

4 Universidade Federal de Itajubá, Brasil. Email: flavio\_eme@unifei.edu.br

**Resumo**

Metais duros com ligante de cobalto dominam o mercado, pois apresentam boas propriedades mecânicas. Entretanto, sua substituição é motivada pela baixa resistência à corrosão, alto custo e toxicidade. O níquel é um substituto promissor, porém, resulta em propriedades mecânicas inferiores. Para aprimorar essas propriedades, adição de elementos de liga, como molibdênio, tem sido estudada. O objetivo deste trabalho foi avaliar e comparar a resistência à corrosão dos metais duros WC-Co e WC-NiMo. A resistência à corrosão, em solução NaCl 3,5% em peso, foi estudada pelas técnicas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. As amostras foram caracterizadas antes e após os ensaios. O metal duro WC-NiMo apresentou microestrutura semelhante ao WC-Co, porém, observaram-se poros e ilhas de ligante. Os ensaios de corrosão obtiveram resultados promissores, o metal duro WC-NiMo apresentou resistência à corrosão superior e maior capacidade de passivação do que o WC‑Co.

**Palavras-chave:** metal duro WC-Ni; resistência a corrosão; polarização potenciodinâmica linear; espectroscopia de impedância eletroquímica.

**Abstract**

Cobalt is the binder that dominates the market due to better mechanical properties. However, due to the low corrosion resistance, high cost and toxicity, an alternative binder phase has been researched. Nickel is a promising candidate but, the mechanical properties of WC‑Ni are inferior to those of WC-Co. To improve these properties, the addition of alloying elements, such as molybdenum, has been studied. The aim of this work was to evaluate and compare the corrosion resistance of WC-Co and WC‑NiMo. The corrosion resistance of the cemented carbides was investigated by open circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, in a 3.5wt.% NaCl solution. The sintered alloys were characterized before and after corrosive tests. The WC-NiMo showed microstructures similar to those of WC-Co, however, pores and binder islands were observed. The corrosion tests had promising results, the WC-NiMo showed superior corrosion resistance and higher passivation capacity than WC-Co.

**Keywords:** WC-Ni cemented carbides, corrosion resistance, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy.

# Introdução

Metais duros são compósitos constituídos por partículas de cerâmica dura, normalmente carboneto de tungstênio (WC), e uma matriz metálica dúctil, também chamada de ligante [1]. Assim, este material apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas e um vasto campo de aplicação [2]. Contudo, os metais duros expostos a ambientes severos como ​​nas indústrias química, de mineração e de petróleo também exigem boa resistência à corrosão [3].

Convencionalmente, o cobalto (Co) é utilizado como fase ligante por apresentar elevada molhabilidade em relação ao WC, o que garante boas propriedades mecânicas [4]. No entanto, devido à baixa resistência à corrosão, escassez, alto custo e toxicidade, uma fase ligante alternativa tem sido pesquisada [5], [6].

O níquel (Ni) é o candidato mais promissor, devido ao custo relativamente menor e ao melhor desempenho das ligas WC-Ni em aplicações que requerem resistência à corrosão [6], [7]. No entanto, o metal duro resultante apresenta propriedades mecânicas inferiores. Para suprir essa deficiência, a adição de carbonetos, como carboneto de molibdênio (Mo2C), tem sido estudada com o objetivo de promover o endurecimento das ligas WC‑Ni por solução sólida [8].

De acordo com a literatura a dureza e a resistência à abrasão dos metais duros WC-Ni aumentam significativamente com a adição de Mo e Mo2C [9]–[11]. Além disso, em ambiente corrosivo, essas adições podem aumentar a resistência à corrosão e a capacidade de passivação do metal duro [4], [12].

O objetivo deste trabalho é avaliar a microestrutura e o comportamento corrosivo do metal duro WC-NiMo e comparar ao metal duro WC-Co, processados ​​por metalurgia do pó convencional.

# Métodos

## Produção dos metáis duros

As composições em peso dos metais duros estudados estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição dos metais duros WC-Co e WC‑NiMo (% em peso).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Metal Duro | WC | Co | Ni | Mo2C |
| WC-Co | 90 | 10 | - | - |
| WC-NiMo | 90 | - | 8 | 2 |

Fonte: Elaboração própria.

Os metais duros foram fabricados pela metalurgia do pó convencional. A moagem dos pós iniciais foi realizada em um moinho de bola convencional a uma velocidade de rotação de 50 rpm, durante 70 horas. Após a moagem, 1,5% em peso de parafina foi adicionado às misturas para melhorar a compactação. Assim, realizou-se a granulação e compactação em uma matriz de aço inoxidável a 140 MPa por 3 min. Em seguida, os compactados verdes foram pré‑sinterizados em atmosfera de hidrogênio puro, a 750ºC por 30 minutos, para remoção da parafina. Por fim, a sinterização foi realizada em um forno de alto vácuo (2 a 6 × 10-5 bar) a 1.460ºC por 1hora. As ligas foram retificadas e polidas com lixas e pasta diamantada.

## Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada, antes e após os ensaios de corrosão, pelas técncias de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). As análises de microscopia foram realizadas em um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX41M-LED e em um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA 15, marca ZEISS. Acoplado ao MEV, foi utilizado o EDS modelo xFlash 360, marca Bruker.

A difração de raios X foi realizada com o auxílio de um difratômetro modelo X’Pert PRO da marca PANalytical, com radiação de cobre (λ = 1,5406 Å). Os parâmetros utilizados para análise do material foram: tensão de 40 kV, corrente de 40mA, 2θ variando de 2-0º a 100º, com passo de 0,02º e tempo de contagem de 0,5 segundo. A identificação de fases foi realizada com o auxílio do software X’Pert HighScore Plus e das fichas cristalográficas 43380(WC), 64989 (Ni) e 76942 (Co) da base de dados de estruturas cristalinas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

## Ensaios eletroquímicos

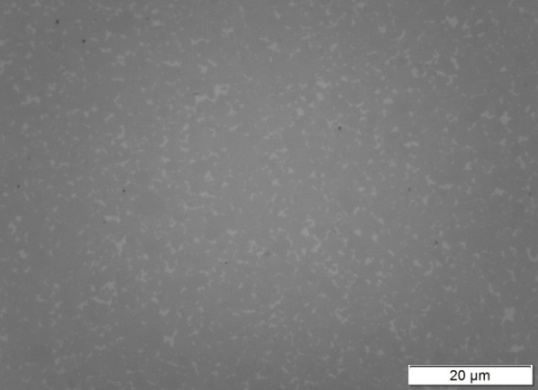
Os ensaios eletroquímicos foram realizados de acordo com a norma ASTM G5. O estudo abrangeu as técnicas de potencial de circuito aberto (), polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios foram realizados com o auxílio de um Potenciostato/ Galvanostato Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N e a aquisição dos dados foi feita pelo software NOVA 2.1.4. Utilizou-se uma célula eletroquímica típica de três eletrodos constituída pelo eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl. As medidas foram realizadas em solução aquosa de NaCl 3,5% em peso, dentro de uma gaiola de Faraday, à temperatura ambiente (25 ± 2°C) e aberta ao ar.

O foi monitorado continuamente durante 4 horas. A polarização potenciodinâmica linear foi realizada entre −500 mV e 1200 mV em relação ao potencial de circuito aberto com velocidade de varredura de 1 mV/s. As medidas de EIE também foram realizadas em relação ao potencial de circuito aberto, com uma variação da frequência de 10 mHz a 100 kHz com amplitude de onda sinusoidal de 10 mV registrando 10 pontos por década. As medidas de polarização potenciodinâmica e EIE foram realizadas 1 hora após a imersão, o que estabilizou os valores de na faixa de ±0,01 V. Todas as medidas foram repetidas três vezes. Todos os parâmetros correspondentes foram calculados e simulados diretamente pelo software NOVA 2.1.4.

# Resultados

## Caracterização microestrutural antes dos ensaios de corrosão

As Figuras 1 e 2 mostram a MO e o MEV do metal duro WC-Co, respectivamente. Na Figura 1 observou-se uma distribuição homogênea da fase ligante (pontos claros), que ocorre devido à boa molhabilidade do Co, isto é, capacidade do Co de difundir-se pelos grãos de WC durante a sinterização por fase líquida. Na Figura 2 é possível notar os grãos de WC embebidos na matriz metálica.



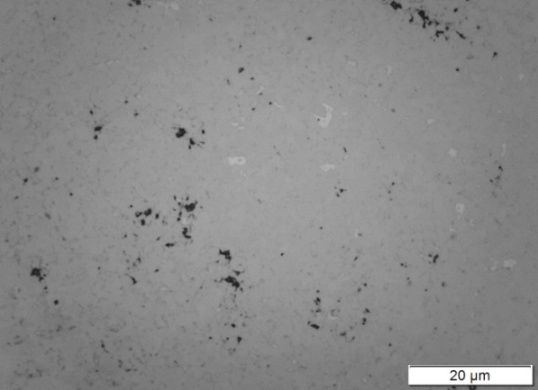
**Figura 1.** Micrografia óptica do metal duro WC-Co, antes dos ensaios de corrosão. Fonte: Elaboração própria.

Co18.tif

**Figura 2.** Micrografia eletrônica de varredura (elétrons retro espalhados) do metal duro WC-Co, após ataque químico. Antes dos ensaios de corrosão. Fonte: Elaboração própria.

As Figuras 3 e 4 mostram a MO e o MEV do metal duro WC-NiMo, respectivamente. É possível observar que o metal duro WC-NiMo apresenta microestrutura semelhante a do metal duro convencional WC-Co. No entanto, foi detectada a presença de ilhas ligantes e poros na microestrutura. As ilhas de ligantes sugerem um acúmulo da fase ligante em algumas regiões, indicando uma baixa uniformidade de distribuição do ligante na microestrutura, [8]. Ambos os defeitos microestruturais podem ser atribuídos à menor molhabilidade do Ni em relação ao WC quando comparado ao Co, o que leva a uma dispersão deficiente da fase líquida entre os grãos de WC levando a formação das ilhas de ligante e comprometendo a densificação do material final [13].

Os difratogramas de raios X dos metais duros WC‑Co e WC-NiMo são apresentados na Figura 5. Foram identificadas a fase dura, WC e as fases ligantes, Co e Ni, para os materiais correspondentes. Não foram detectados picos de Mo2C ou Mo devido à pequena adição desse componente, apenas 2% em massa. Também não foram identificados picos que indicassem a formação de grafita livre. Foram detectados picos com baixa intensidade de uma nova fase, que podem indicar uma pequena formação da fase frágil η. Porém esses picos são muito pequenos e não foi possível confirmar pela comparação dos picos característicos [14].



Ilha de ligante

Poros

**Figura 3.** Micrografia óptica do metal duro WC-NiMo. Antes dos ensaios de corrosão. Fonte: Elaboração própria.

Mo 2000x BSE.tif

Poros

Ilha de ligante

**Figura 4.** Micrografia eletrônica de varredura (elétrons retro espalhados) do metal duro WC-NiMo, após ataque químico. Antes dos ensaios de corrosão. Fonte: Elaboração própria

artigo.TIF

**Figura 5.** Difratogramas de raios X (DRX) dos metais duros WC-Co, e WC-NiMo. Antes dos ensaios de corrosão.

Fonte: Elaboração própria

As composições químicas, obtidas por EDS, das superfícies dos metais duros WC-Co e WC-NiMo estão apresentadas na Tabela 2. Essas estão dentro do esperado dados os teores e composições das matérias-primas, concordando que não houve perdas consideráveis no processo de produção dos metais duros.

**Tabela 2.** Composições químicas dos metais duros WC-Co e WC-NiMo (% em peso), obtidas por EDS, antes dos ensaios de corrosão.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Metal duro | Composição química (%) | | | | | |
| W | C | O | Co | Ni | Mo |
| WC-Co | 80,69 | 9,28 | 1,17 | 8,86 | - | - |
| WC-NiMo | 80,64 | 9,34 | 1,07 | - | 7,03 | 1,93 |

Fonte: Elaboração própria.

## Ensaios eletroquímicos

### Potencial de circuito aberto

A variação do potencial de circuito aberto, , em função do tempo dos metais duros WC-Co e WC-NiMo é apresentado na Figura 6. Para o metal duro WC-Co observou-se queda acentuada do potencial no início do ensaio, o que indica ataque corrosivo.

Já para o metal duro WC-NiMo ocorreu o oposto, o potencial aumentou rapidamente no começo do ensaio. Esse comportamento é típico de materiais com maior resistência a corrosão e pode indicar a formação de filme passivo. Além disso, o metal duro WC-NiMo apresentou o valor de mais alto do que o metal duro WC-Co, indicando um comportamento mais nobre [12].

artigo_potencial_circuito_aberto_portugues.tif

**Figura 6.** Variação do potencial em circuito aberto em função do tempo para os metais duros WC-Co e WC-NiMo em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente durante 4 horas. Fonte: Elaboração própria

### Polarização potenciodinâmica linear

As curvas de polarização potenciodinâmica linear dos metais duros WC-Co e WC‑NiMo são apresentadas na Figura 7. As curvas apresentam perfil semelhante. Na região catódica, de ambos os materiais, foi possível notar um platô que pode ser atribuído a reação de redução de oxigênio. Para potenciais mais negativos a densidade de corrente aumenta acentuadamente sugerindo que a evolução de hidrogênio passa a ser relevante para o mecanismo de corrosão. Essas reações são representadas pelas equações químicas 1 e 2, respectivamente [15].

Na região anódica das curvas de polarização as densidades de corrente aumentaram exponencialmente no estágio inicial (a partir de ), indicando um mecanismo de corrosão por dissolução ativa controlada pela fase ligante [16]. Os potenciais de corrosão observados para os materiais são próximos aos potenciais padrões de oxidação do Co () e do Ni evidenciando que as densidades de corrente originam-se da oxidação da fase ligante na superfície [12], [17].

Com o aumento da polarização a densidade de corrente crítica foi atingida e as densidades de corrente diminuíram e permaneceram quase independentes do potencial aplicado, assim as regiões pseudopassivas dos materiais foram obtidas. Aumentando ainda mais a polarização a região transpassiva foi atingida e a densidade de corrente voltou a subir rapidamente. O aumento da densidade de corrente na região transpassiva pode estar relacionado à reação de evolução de oxigênio (equação química 3) e, em potenciais mais elevados, a oxidação do WC [18], [19].

Embora o comportamento do metal duro WC‑Co seja semelhante ao comportamento de passivação, a densidade de corrente é mais alta do que a densidade de corrente de passivação típica. Portanto, é chamado de comportamento pseudopassivo[6], [20], [21]. Nos trabalhos de [6] foi definido que uma densidade de corrente pseudopassiva varia em torno de , enquanto uma densidade de corrente considerada passiva apresenta valores menores que 1. A densidade de corrente na região pseudopassiva variou em torno , muito superior ao valor de uma corrente verdadeiramente passiva. A queda nos valores da densidade de corrente é consequência de uma limitação da difusão do íon de Co devido à formação de um esqueleto de WC poroso que aumenta e limita o percurso de difusão desse íon [22].

Para o metal duro WC-NiMo foi possível observar valores inferiores para a densidade de corrente em toda a faixa de potencial, evidenciando um comportamento mais nobre desse material em relação ao WC-Co. A densidade de corrente crítica encontrada foi , valor consideravelmente inferior mesmo ao valor da corrente pseudopassiva para o metal duro WC-Co (). Após o valor crítico ser atingido foi observado uma queda considerável da densidade de corrente atingindo seu mínimo em torno de 25, muito próximo ao valor de uma densidade de corrente considerada passiva [6]. Também foi possível observar que a região pseudopassiva foi expandida para esse material ( a ) em comparação ao WC-Co ( a . Ainda é importante ressaltar, que na região transpassiva o WC-NiMo apresentou valores de densidade de corrente menores, ou seja, comportamento mais nobre.

A oxidação do Mo pode levar a formação de que adere na superfície durante o processo de corrosão, reduzindo a área de contato entre o metal duro e o meio corrosivo, o que aumenta resistência a corrosão do material. Além disso, a dissolução parcial do Mo em Ni pode melhorar a molhabilidade entre a fase dura e a fase ligante e aumentar a resistência à corrosão da fase ligante [23]. Assim, apesar da densidade de corrente pseudopassiva ainda ser maior que , a queda da densidade de corrente foi causada por um filme de óxido protetor, ou seja, mesmo mecanismo que ocorre na passivação e diferente do que acontece para o metal duro WC-Co.

polarizacao_artigo_portugues.tif

**Figura 7.** Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos metais duros WC-Co e WC-NiMo. Solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. Fonte: Elaboração própria

Os parâmetros eletroquímicos dos metais duros WC‑Co e WC-NiMo são apresentados na Tabela 3. O potencial de corrosão indica a estabilidade termodinâmica dos materiais no sistema eletroquímico. Por definição, quanto mais positivo é o valor de , mais nobre é o material [24]. Assim, esse resultado indica que o metal duro WC‑NiMo é mais resistente a corrosão do que o metal duro WC-Co.

Os valores de obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica linear são diferentes dos valores encontrados para o potencial de circuito aberto (. Este comportamento pode ser atribuído ao fato que a polarização foi conduzida a partir da região catódica. Como discutido anteriormente, nessa região da curva de polarização ocorre a reação de redução do oxigênio dissolvido, podendo gerar um aumento do pH local, o que favorece a dissolução das camadas de óxidos formadas. Assim, a química local na superfície da amostra provavelmente foi diferente durante os experimentos de polarização e as medições de potencial de circuito aberto, o que justifica os valores diferentes para e [25].

**Tabela 3**. Parâmetros eletroquímicos dos metais duros WC‑Co e WC-NiMo: Potencial de corrosão , densidade de corrente de corrosão , densidade de corrente crítica , densidade de corrente mínima na região passiva .

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Metal duro |  |  |  |  |
| WC-Co | -0,543 | 1190,40 | 725,74 | 556,43 |
| WC-NiMo | -0,416 | 129,68 | 142,34 | 24,80 |

Fonte: Elaboração própria.

A densidade de corrente de corrosão ( representa a cinética de um processo de corrosão, podendo refletir com precisão a taxa de corrosão que, normalmente, é proporcional aos valores de [16], [26]. Novamente, esses resultados sugeriram maior resistência à corrosão para o metal duro WC-NiMo, uma vez que a densidade de corrente de corrosão para esse material é consideravelmente menor do que para o metal duro WC-Co.

Ainda, os valores de densidade de corrente crítica ( e densidade de corrente passiva também são menores para a o metal duro WC-NiMo, indicando que esse material passiva mais facilmente do que o metal duro WC-Co.

Os resultados da polarização potenciodinâmica linear mostraram uma aumento significativo na resistência a corrosão do metal duro WC-NiMo em relação ao metal duro WC‑Co. Esses resultados concordam com vários trabalhos relatados na literatura [6], [12], [17], [27]

### Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist e Bode para os metais duros WC-Co e WC-NiMo estão apresentados na Figura 8. No Diagrama de Niquist (Figura 8(a)) o diâmetro do semicírculo indica a magnitude da resistência a transferência de carga (, refletindo a velocidade das reações eletroquímicas. Assim, quanto maior o diâmetro do semicírculo menor a taxa de corrosão e maior a resistência a corrosão do material [28]. Na Figura 8(a) observou-se que o semicírculo apresentado pelo metal duro WC-Co possui menor diâmetro, confirmando a menor resistência a corrosão desse material. O metal duro WC-NiMo apresentou um comportamento linear na região de baixa frequência, o que pode indicar o comportamento de impedância de Warburg (W), relacionada à dificuldade de transporte de massa por uma camada de óxido [26].

a)

Nyquist_parasita.TIF

b)

Bode_Z_artigo_portugues.tif

c)

Bode_angulo_artigo_portugues.tif

**Figura 8.** (a) Nyquist e (b), (c) Diagramas de Bode dos espectros de impedância dos metais duros WC-Co e WC‑NiMo em solução NaCl 3,5% em peso e temperatura ambiente. Fonte: Elaboração própria

Os semicírculos na região de alta frequência indicam reações controladas por transferência de carga, enquanto formas lineares na região de baixa frequência sugerem reações controladas por difusão iônica. Assim a Figura 8(a) indica que para o metal duro WC-Co as reações são controladas por transferência de carga em toda faixa de frequência, enquanto para o metal duro WC‑NiMo, em baixas frequências, as reações passam a ser controladas por difusão iônica [28]

Nos diagramas de Bode, Figura 8(b) e (c), observou-se que o metal duro WC-NiMo apresentou maior magnitude de impedância total e um alargamento do pico do ângulo de fase em comparação com o metal duro WC-Co, essas observações foram relatadas na literatura como indicações do aumento da resistência à corrosão [29], [30].

Levando em consideração toda a discussão levantada e a complexidade das microestruturas dos materiais, os circuitos equivalentes apresentados na Figura 9 (a) e (b), foram propostos como um primeiro modelo para o ajuste dos dados para os metais duros WC-Co e WC-NiMo, respectivamente. Embora existam circuitos equivalentes diversificados esse tipo de configuração é amplamente utilizado e oferece uma interpretação física coerente dos resultados com o mínimo possível de elementos elétricos [25], [28], [31], [32].

a)

circuito_Cr.tif

b)

circuito_Mo_artigo.tif

**Figura 9.** Circuitos equivalentes utilizadso na modelagem dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. a) WC-Co b)WC-NiMo. Fonte: Elaboração própria

De acordo com os circuitos equivalentes , e representam as resistências do eletrólito, camada de óxidos ou produtos de corrosão, poros e transferência de carga, respectivamente. e representam o elemento de fase constante da camada de óxido, poros e da dupla camada elétrica, respectivamente. O elemento Warburg (W), presente apenas na liga WC-NiMo, foi introduzido no circuito equivalente devido à formação de filmes de produtos estáveis, que levam a reações controladas por difusão iônica.

O capacitor é frequentemente substituído por um , que representa uma capacitância não ideal (equação 4) [33]. O comportamento do ocorre devido a heterogeneidades de superfície, tais como rugosidade, porosidade, adsorção de espécies na superficie etc [34].

Onde é a frequência angular e esão parâmetros independentes da frequência, sendo que é o valor de exponencial do epode variar de . Este parâmetro está diretamente relacionado com o caráter capacitivo ou não do sistema. Por exemplo, se , tem-se um capacitor puro; se , um resistor puro é obtido [29].

A partir das simulações com circuitos equivalentes, foi calculado os parâmetros eletroquímicos relacionados à espectroscopia de impedância eletroquímica dos metais duros WC-Co e WC-NiMo em NaCl 3,5%. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros eletroquímicos da técnica de EIE, calculados pela simulação de circuitos equivalentes, dos metais duros WC-Co e WC-NiMo em NaCl 3,5%.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | WC-Co | WC-NiMo |
|  | 35,75 | 56,02 |
|  | 13,10 | 53,03 |
|  | 766,18 | 155,76 |
|  | 0,50 | 0,61 |
|  | 41,93 | 295,49 |
|  | 842,17 | 97,60 |
|  | 0,75 | 0,72 |
|  | 1222,40 | 1970,70 |
|  | 294,44 | 942,37 |
|  | 0,90 | 0,21 |
|  | - | 3973,30 |

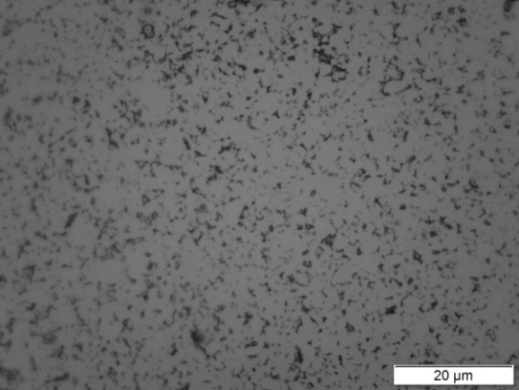
Fonte: Elaboração própria.

A resistência a transferência de carga, , é um importante parâmetro dessa técnica, pois é uma medida da taxa de corrosão. Quanto maior o valor de menor a taxa de corrosão e, logo, maior a resistência à corrosão [35]. Para o metal duro WC‑NiMo a é maior, evidenciando resistência à corrosão superior para esse material. A também é maior para o metal duro WC‑NiMo, esse parâmetro pode ser influenciado pela resistência causada por produtos de corrosão [34], o que concorda com a discussão sobre a formação de uma camada de óxido mais estável para este material, que também foi indicada pela Impedância de Warburg (W) e pela . A também é maior para o metal duro WC‑NiMo, devido à maior concentração de poros.

Os circuitos equivalentes permitem um melhor entendimento do mecanismo de corrosão. No entanto, devido à complexa microestrutura dos metais duros e a presença de poros, não é trivial analisar os dados e extrair informações úteis. A análise dos dados de EIE usando circuitos equivalentes deve ser complementada por informações microestruturais. A compreensão do comportamento eletroquímico só é possível quando as informações de diferentes técnicas são recolhidas e analisadas [25].

## Caracterização microestrutural após os ensaios de corrosão

As Figuras 10 e 11 mostram a micrografia óptica e a micrografia eletrônica de varredura do metal duro WC-Co, respectivamente. Na Figura 10 foi possível observar a dissolução do ligante de forma generalizada, deixando os grãos de WC expostos. Comparando a Figura 10 com a Figura 1 (antes do ensaio de corrosão) notou-se a ausência dos pontos claros (fase ligante) na microestrutura após o ensaio de corrosão, evidenciando o frágil esqueleto de WC remanescente.



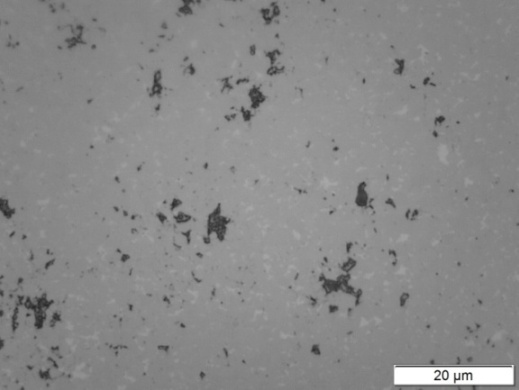
**Figura 10.** Micrografia óptica do metal duro WC-Co, após os ensaios de corrosão. Fonte: Elaboração própria.

Co01.tif

**Figura 11.** Micrografia eletrônica de varredura (elétrons retro espalhados) do metal duro WC-Co, após os ensaios de corrosão. Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 11 observou-se o acúmulo de produtos de corrosão (pontos escuros), indicando a ocorrência de corrosão localizada. O início da corrosão localizada pode ser resultado da evolução da dissolução do ligante que leva a formação de alguns poros na superfície do metal duro, onde pode ocorrer a infiltração do eletrólito e continuação do processo corrosivo [23], [36]. Além disso, uma dissolução mais rápida do ligante em locais específicos, como em defeitos da fase ligante ou próximo aos contornos de grãos do WC, onde o efeito do acoplamento microgalvânico é maior, podem gerar um ataque mais profundo [15].

As Figuras 12 e 13 apresentam as micrografias óptica e eletrônica de varredura para o metal duro WC-NiMo, respectivamente. Na Figura 12 Foi possível observar os pontos claros (ligante) distribuído na microestrutura do material, indicando que não ocorreu a dissolução severa do ligante a base de Ni para esse material. Diferente do que ocorreu para o metal duro WC-Co. Na Figura 13 notou-se que a corrosão localizada foi minimizada, ocorrendo apenas pequenas áreas com acúmulo de produto de corrosão, preferencialmente nas ilhas de ligante e nos poros. De acordo com a literatura as ilhas de ligante atuam como um ponto de início de corrosão por ser a fase mais exposta e a porosidade leva a uma penetração do eletrólito mais rápida na microestrutura, favorecendo a corrosão [21], [37].



**Figura 12.** Micrografia óptica do metal duro WC-MiMo, após os ensaios de corrosão. Fonte: Elaboração própria.

Mo10.tif

**Figura 13.** Micrografia óptica do metal duro WC-NiMo, após os ensaios de corrosão. Fonte: Elaboração própria.

Os difratogramas de raios X dos metais duros WC‑Co e WC-NiMo, após os ensaios de corrosão, foram apresentados na Figura 14. Para ambos os materiais a fase duro continua sendo identificada. Porém, para o metal duro WC-Co não se observa mais os picos referentes ao Co, enquanto para o metal duro WC‑NiMo os picos referentes ao Ni continuam sendo identificados. Esse resultado indica à dissolução mais severa da fase ligante a base de Co e concorda com os resultados previamente apresentados nesse trabalho e na literatura [38]–[41]. Ainda, observou-se que os picos referentes ao WC para o metal duro WC‑Co apresentaram menor intensidade que para o metal duro WC‑NiMo, sugerindo que, mesmo para a fase dura, a corrosão foi mais intensa nesse material.

apos_artigo_portugues.tif

**Figura 14.** Difratogramas de raios X (DRX) dos metais duros WC-Co, e WC-NiMo. Após ensaios de corrosão.

Fonte: Elaboração própria

As composições químicas, obtidas por EDS, das superfícies dos metais duros WC-Co e WC-NiMo após os ensaios de corrosão, estão apresentadas na Tabela 5. Esses resultados concordam com todos os resultados previamente apresentados, confirmando a dissolução mais severa do ligante a base de Co, que apresentou concentração de apenas 0,23%, e a superioridade da resistência a corrosão do metal duro WC-NiMo, que apresentou concentração de 7,78% de Ni. O ligante de Co oxida para formar , como camada pseudopassiva primária. Posteriormente, reage com para formar e , que são facilmente dissolvidos no eletrólito. Após a dissolução do Co, ocorre o desprendimento das partículas de WC que vão reagir lentamente para formar [23], [31].

Para o metal duro WC-NiMo a técnica utilizada não identificou concentrações de Mo na superfície do material após a corrosão sugerindo a oxidação desse elemento. Segundo [4], [23] a oxidação do Mo pode formar gerando um comportamento passivo ou pseudopassivo, que leva a proteção do ligante. Esses resultados são coerentes com os ensaios de corrosãos realizados, que sugerem a formação de uma camada pseudopassiva mais estável para o metal duro WC-NiMo

**Tabela 5**. Composições químicas dos metais duros WC-Co e WC-NiMo (% em peso), obtidas por EDS, após ensaios de corrosão.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Metal duro | Composição química (%) | | | | | |
| W | C | O | Co | Ni | Mo |
| WC-Co | 90,34 | 8,39 | 1,01 | 0,23 | - | - |
| WC-NiMo | 81,65 | 9,40 | 1,18 | - | 7,78 | 0,00 |

Fonte: Elaboração própria.

# Conclusões

Um estudo eletroquímico comparativo dos metais duros WC-Co e WC-NiMo foi realizado em solução de NaCl 3,5% em peso. O resultado sugere que a liga WC‑NiMo possui maior resistência à corrosão e maior capacidade de passivação em solução de NaCl em comparação com a liga WC-Co.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica linear mostraram comportamento pseudopassivo para ambos os materiais. Para o metal duro WC-Co a dissolução ativa da fase ligante foi observada e o comportamento pseudopassivo foi atribuído a limitação da difusão do íon de Co devido à formação de um esqueleto de WC. Para o metal duro WC-NiMo foi observado um comportamento mais nobre em toda a faixa de potencial analisada, a regiõe pseudopassiva foi expandida e as densidades de corrente foram consideravelmente menores em todo o ensaio, com valores mínimos muito próximos aos considerados passivos. Os resultados das medidas de polarização potenciodinâmica, em geral, concordam com os resultados observados nos ensaios de EIE e na caracterização microestrutural e química após a corrosão.

# Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e a FAPEMIG

# Referencias

[1] Fernandes; Senos, “Cemented carbide phase diagrams: A review,” *J. Refract. Met. Hard Mater.*, pp. 405–418, 2011.

[2] D. D. Phuong, P. Van Trinh, L. Van Duong, and L. D. Chung, “Influence of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of WC-8Ni cemented carbide produced by vacuum sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 13, pp. 14937–14943, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.134.

[3] Ž. Alar, V. Alar, and T. A. Fabijanić, “Electrochemical corrosion behavior of near-nano and nanostructured WC-Co cemented carbides,” *Metals (Basel).*, vol. 7, no. 3, 2017, doi: 10.3390/met7030069.

[4] S. Guo, R. Bao, J. Yang, H. Chen, and J. Yi, “Effect of Mo and Y2O3 additions on the microstructure and properties of fine WC-Co cemented carbides fabricated by spark plasma sintering,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 69, no. April, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.07.010.

[5] Z. Guo, J. Xiong, M. Yang, S. Xiong, J. Chen, and S. Bi, “Characterization and properties of MTCVD Ti(C,N) coated cemented carbide substrates with Fe/Ni binder,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 2, pp. 238–242, 2010, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2009.10.004.

[6] A. M. Human and H. E. Exner, “The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 15, no. 1–3, pp. 65–71, 1997, doi: 10.1016/S0263-4368(96)00014-5.

[7] S. Imasato, K. Tokumoto, T. Kitada, and S. Sakaguchi, “Properties of ultra-fine grain binderless cemented carbide ‘RCCFN,’” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 305–312, 1995, doi: 10.1016/0263-4368(95)92676-B.

[8] E. O. Correa, J. N. Santos, and A. N. Klein, “Microstructure and mechanical properties of WC Ni-Si based cemented carbides developed by powder metallurgy,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 572–575, 2010, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.04.003.

[9] N. Lin, C. H. Wu, Y. H. He, and D. F. Zhang, “Effect of Mo and Co additions on the microstructure and properties of WC-TiC-Ni cemented carbides,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 107–113, 2012, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.07.011.

[10] Z. Guo, J. Xiong, M. Yang, X. Song, and C. Jiang, “Effect of Mo2C on the microstructure and properties of WC-TiC-Ni cemented carbide,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, no. 6, pp. 601–605, 2008, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2008.01.007.

[11] R. M. Genga, L. A. Cornish, and G. Akdogan, “Effect of Mo2C additions on the properties of SPS manufactured WC-TiC-Ni cemented carbides,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 41, pp. 12–21, 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.008.

[12] Q. Zhang, N. Lin, and Y. He, “Effects of Mo additions on the corrosion behavior of WC-TiC-Ni hardmetals in acidic solutions,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 38, pp. 15–25, 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.12.003.

[13] Z. Zhao, J. Liu, H. Tang, X. Ma, and W. Zhao, “Effect of Mo addition on the microstructure and properties of WC-Ni-Fe hard alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 155–160, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.277.

[14] K. H. Shi, K. C. Zhou, Z. Y. Li, X. Q. Zan, S. Z. Xu, and Z. Y. Min, “Effect of adding method of Cr on microstructure and properties of WC-9Ni-2Cr cemented carbides,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 38, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.11.010.

[15] F. S. da Silva *et al.*, “Corrosion behavior of WC-Co coatings deposited by cold gas spray onto AA 7075-T6,” *Corros. Sci.*, vol. 136, no. March, pp. 231–243, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.03.010.

[16] W. Qiu, Y. Liu, J. Ye, H. Fan, and Y. Qiu, “Effects of (Ti,Ta,Nb,W)(C,N) on the microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of WC-Co cemented carbides,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 3, pp. 2918–2926, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.124.

[17] P. Farahmand and R. Kovacevic, “Corrosion and wear behavior of laser cladded Ni-WC coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 276, pp. 121–135, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.039.

[18] F. Guo, Y. Tian, Y. Liu, and Y. Wang, “Tribological behaviors of graphite sliding against cemented carbide in CaCl2 solution,” *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, vol. 3, no. 4, 2015, doi: 10.1088/2051-672X/3/4/044003.

[19] A. M. Human and H. E. Exner, “Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals,” vol. 209, pp. 180–191, 1996.

[20] J. E. Cho, S. Y. Hwang, and K. Y. Kim, “Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 8, pp. 2653–2662, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.142.

[21] J. M. Tarragó *et al.*, “Microstructural influence on tolerance to corrosion-induced damage in hardmetals,” *Mater. Des.*, vol. 111, pp. 36–43, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.08.066.

[22] S. Sutthiruangwong and G. Mori, “Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 21, no. 3–4, pp. 135–145, 2003, doi: 10.1016/S0263-4368(03)00027-1.

[23] S. Guo *et al.*, “The role of Y2O3, Cu, Mo and Mo2C additives on optimizing the corrosion resistance of WC-6Co cemented carbide in HCl and NaOH solutions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 827, p. 154269, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154269.

[24] C. Op’t Hoog, N. Birbilis, and Y. Estrin, “Corrosion of pure Mg as a function of grain size and processing route,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 579–582, 2008, doi: 10.1002/adem.200800046.

[25] R. Ahmed *et al.*, “Comparative Study of Corrosion Performance of HVOF-Sprayed Coatings Produced Using Conventional and Suspension WC-Co Feedstock,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 27, no. 8, pp. 1579–1593, 2018, doi: 10.1007/s11666-018-0775-2.

[26] L. Zhang, Y. Chen, Y. P. Feng, S. Chen, Q. L. Wan, and J. F. Zhu, “Electrochemical characterization of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 53, pp. 68–73, 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2015.03.018.

[27] S. Hochstrasser(-Kurz), Y. Mueller, C. Latkoczy, S. Virtanen, and P. Schmutz, “Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 2002–2020, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.022.

[28] Q. Zhang, X. Xi, Z. Nie, L. Zhang, and L. Ma, “Electrochemical dissolution of cemented carbide scrap and electrochemical preparation of tungsten and cobalt metals,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 79, no. December 2018, pp. 145–153, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.12.001.

[29] M. R. Derakhshandeh, M. J. Eshraghi, A. Jam, H. Rajaei, and A. Fazili, “Comparative studies on corrosion and tribological performance of multilayer hard coatings grown on WC-Co hardmetals,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 92, no. July, p. 105339, 2020, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105339.

[30] F. J. J. Kellner, H. Hildebrand, and S. Virtanen, “Effect of WC grain size on the corrosion behavior of WC–Co based hardmetals in alkaline solutions,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 806–812, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2009.02.004.

[31] B. Fan *et al.*, “Comparative study on corrosion behavior of WC-MgO composite and WC-6Co cemented carbide in NaCl solution,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 5, pp. 7106–7116, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.11.063.

[32] X. Zhang *et al.*, “Effects of Ni addition on mechanical properties and corrosion behaviors of coarse-grained WC-10(Co, Ni) cemented carbides,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 80, no. November 2018, pp. 123–129, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.01.004.

[33] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, “CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1473–1479, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.128.

[34] B. Han *et al.*, “Electrochemical corrosion behavior of hot-pressing sintered WC-Al2O3 composite in alkaline and acidic solutions,” *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 6, pp. 4120–4134, 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05521-6.

[35] A. M. F. Rocha *et al.*, “Corrosion behaviour of WC hardmetals with nickel-based binders,” *Corros. Sci.*, vol. 147, no. November 2018, pp. 384–393, 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.11.015.

[36] A. Fazili, M. R. Derakhshandeh, S. Nejadshamsi, L. Nikzad, M. Razavi, and E. Ghasali, “Improved electrochemical and mechanical performance of WC-Co cemented carbide by replacing a part of Co with Al2O3,” *J. Alloys Compd.*, vol. 823, p. 153857, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153857.

[37] N. Espallargas, J. Berget, J. M. Guilemany, A. V. Benedetti, and P. H. Suegama, “Cr3C2-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 8, pp. 1405–1417, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.048.

[38] B. Bozzini, G. P. De Gaudenzi, M. Serra, A. Fanigliulo, and F. Bogani, “Corrosion behaviour of WC-Co based hardmetal in neutral chloride and acid sulphate media,” *Mater. Corros.*, vol. 53, no. 5, pp. 328–334, 2002, doi: 10.1002/1521-4176(200205)53:5<328::AID-MACO328>3.0.CO;2-G.

[39] D. S. Konadu, J. van der Merwe, J. H. Potgieter, S. Potgieter-Vermaak, and C. N. Machio, “The corrosion behaviour of WC-VC-Co hardmetals in acidic media,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 9, pp. 3118–3125, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.05.033.

[40] Y. F. Zheng *et al.*, “Assessment of corrosion-induced changes on the mechanical integrity of cemented carbides at small length scales,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 84, no. July, p. 105033, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105033.

[41] Y. F. Zheng, G. Fargas, O. Lavigne, and L. Llanes, “Indentation and scratch testing of a WC-6%wtCo cemented carbide: Corrosion effects on load-bearing capability and induced damage,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 17591–17598, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.059.