

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO DA LIGA Ni-W OBTIDA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO EM AÇOS API 5L X70

ELECTROCHEMICAL STUDY OF CORROSION OF NI-W ALLOY OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION PROCESS ON API 5L X70 STEELS

José Webson da Silva¹
Aureliano Xavier dos Santos²

RESUMO

Os aços API 5L X70 são utilizados em malhas dutoviárias que são responsáveis pelo transporte de petróleo e seus derivados. No entanto, sua susceptibilidade à corrosão é uma preocupação, especialmente em ambientes agressivos, como solos úmidos, água do mar e meios ácidos contendo H₂S. Assim, pesquisas vem sendo desenvolvidas a partir de depósitos da liga metálica níquel-tungstênio (Ni-W) por eletrodepositados para melhorar a resistência à corrosão dessas tubulações, a qual oferece uma alternativa particularmente promissora devido às suas melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e a possibilidade de deposição em geometrias mais complexas. Estudou-se o processo de eletrodeposição de liga Ni-W sobre um cátodo, utilizando um banho eletrolítico contendo sulfato de níquel e tungstato de sódio. Neste trabalho, foram analisados os efeitos dos parâmetros operacionais: pH, temperatura e densidade de corrente do banho eletrolítico, sobre a composição química da liga binária de Ni-W. Os revestimentos de níquel-tungstênio (Ni-W) foram fabricados por eletrodeposição usando um planejamento fatorial composto central de 2³ com três pontos centrais e dois axiais, totalizando dezesseis experimentos. O planejamento Composto Central Rotacional foi associado à metodologia de superfície de resposta (MSR). Os depósitos da liga Ni-W foram caracterizados inicialmente quanto à sua composição química, e foi realizado a através da técnica de DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e resistência à corrosão para estudos morfológicos. Os resultados indicam que os revestimentos apresentaram características parcialmente amorfo, com a variável pH tendo a maior influência em comparação às variáveis densidade de corrente (mA/cm²) e temperatura (°C) do banho sobre a composição química dos revestimentos. Foi observado um favorecimento na deposição de W em níveis intermediários (0) do planejamento experimental para pH = 6,5, os melhores parâmetros obtidos para o potencial de corrosão, resistência a polarização e taxa de corrosão foram nas condições operacionais de 55 mA/cm², pH 6,5 e 55° C, com um valor de R_p igual a 12,91 (KΩ.cm²), E_{cor} de -0,558 (V) e i_{corr} 8,35 (μA/cm²).

Palavras-chave: corrosão; liga Ni-W; eletrodeposição.

ABSTRACT

API 5L X70 steels are used in pipelines responsible for transporting oil and its derivatives. However, their susceptibility to corrosion is a concern, especially in aggressive environments

¹ Bacharelado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2025.

² Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, 2018.

such as moist soils, seawater and acidic media containing H₂S. Thus, research has been developed based on nickel-tungsten (Ni-W) metal alloy deposits by electrodeposition to improve the corrosion resistance of these pipelines, which offers a particularly promising alternative due to its better mechanical and corrosion resistance properties and the possibility of deposition in more complex geometries. The process of electrodeposition of Ni-W alloy on a cathode was studied, using an electrolytic bath containing nickel sulfate and sodium tungstate. In this work, the effects of the operational parameters: pH, temperature and current density of the electrolytic bath, on the chemical composition of the Ni-W binary alloy were analyzed. Nickel-tungsten (Ni-W) coatings were fabricated by electrodeposition using a 2³ central composite factorial design with three central and two axial points, totaling sixteen experiments. The Central Composite Rotational design was associated with the response surface methodology (RSM). The Ni-W alloy deposits were initially characterized regarding their chemical composition, and XRD, Scanning Electron Microscopy (SEM) and corrosion resistance were used for morphological studies. The results indicate that the coatings presented partially amorphous characteristics, with the pH variable having the greatest influence compared to the current density (mA/cm²) and bath temperature (°C) variables on the chemical composition of the coatings. A favored W deposition was observed at intermediate levels (0) of the experimental design for pH = 6.5, the best parameters obtained for the corrosion potential, polarization resistance and corrosion rate were in the operating conditions of 55 mA/cm², pH 6.5 and 55° C, with a R_p value equal to 12.91 (KΩ.cm²), E_{cor} of -0.558 (V) and i_{corr} 8.35 (μA/cm²).

Keywords: corrosion; Ni-W alloy; electroplating.

INTRODUÇÃO

Os aços API 5L X70 são utilizados em malhas dutoviárias que são responsáveis pelo transporte de petróleo e seus derivados, desde as regiões produtoras até os centros consumidores, por outro lado, o transporte por dutos é o modo mais barato de conduzir óleo e gás, porém, deve ser realizado com confiabilidade e segurança operacional para evitar prejuízos econômicos e, principalmente, ambientais¹. A especificação API 5L classifica os tubos pelo limite de escoamento, precedido das letras A, B e X, sendo que quando precedido pela letra X, em maiúsculo, o aço utilizado é de alta resistência a tração^{1,2,4}. Os aços ARBL, apresentam como principais elementos na sua composição (w%); C(0,19), Si(0,24), Mn(0,7), P(0,018), S(0,018), Cr(0,06), Mo(0,008) e Ni(0,07). Dessa forma, esses elementos proporciona uma boa performance frente a corrosão, devido a formação da camada passiva

fornecida por alguns elementos como o (Cr, Ni). Entretanto, teores acima de 0,10% de carbono causa uma redução ductilidade e tenacidade e ainda reduz quantidade de cromo e outros elementos que formam a camada passivadora no aço, o que favorece o processo de corrosão¹.

A corrosão metálica pode manifestar-se em diferentes meios e formas. De modo geral, o processo corrosivo torna o material inadequado para sua finalidade de aplicação, causando, dessa forma, problemas frequentes em diferentes áreas e atividades industriais gerando elevados prejuízos econômicos referentes à manutenção de estruturas danificadas ou reposição de materiais destruídos pela corrosão⁵. Portanto, torna-se necessária a utilização de tecnologias adequadas no controle ou inibição dos processos corrosivos, no intuito de evitar ou minimizar custos referentes aos fenômenos eletroquímicos^{6,8}.

Dessa forma, destaca-se a utilização de revestimentos formados por ligas

metálicas obtidas pelo processo de eletrodeposição que podem ser aplicados em diversas finalidades, com composição química e propriedades físicas controladas, entre elas, podem ser citadas a proteção anticorrosiva, aumento ou diminuição do coeficiente de atrito, aumento da dureza e resistência ao desgaste, melhoria das propriedades magnéticas e elétricas, podendo ser aplicados em geometrias complexas, obtidos a temperatura ambiente, utilizando equipamentos simples, o que garante uma extensa variedade de aplicações^{8,10}.

Entretanto, os revestimentos Ni-W provaram ser uma boa alternativa, devido às excelentes propriedades térmicas e mecânicas, como alta dureza e resistência ao desgaste, corrosão, e resistência ao calor¹⁰. Conseqüentemente, boa parte dessas características é devido ao tungstênio que apresenta alta resistência à corrosão, elevada dureza, baixo coeficiente de dilatação, alta condutividade e estabilidade térmica, além de não ser atacado por nenhum ácido mineral à temperatura ambiente¹¹.

Por outro lado, os revestimentos de cromo duro são obtidos a partir de cromo hexavalente, Cr (VI), que é tóxico. Em decorrência disso, os revestimentos Ni-W apresentam um método excelentes menos nocivos de obtenção ao meio ambiente, com propriedades semelhantes às do cromo duro^{10,12}. Por apresentar o mais elevado ponto de fusão entre os metais, revestimentos de tungstênio, obtidos por fusão, sobre substratos metálicos não são possíveis devido à fusão do substrato. Por outro lado, a obtenção de revestimentos de tungstênio na forma de ligas com metais do grupo do ferro pode ser obtida por eletrodeposição¹³.

No entanto, combinando W com Ni, formando a liga (Ni-W) com excelentes propriedades anticorrosivas, antidesgaste, eletrocatalíticas e magnéticas, só é possível através da codeposição induzida¹⁰, que é quando um metal não consegue ser eletrodepositado na sua sua forma elementar através de uma solução aquosa, mais codepositado com outro metal formando uma liga metálica. Com isso, as ligas Ni-W poderiam ser particularmente adequadas para promover a proteção de tubulações de aço API 5L X70 da corrosão e erosão nas indústrias petrolífera e naval se caso alcance as propriedades eletroquímicas desejadas e a boa adesividade ao substrato^{14,15}. Dessa forma, a composição da solução (bem como concentração do eletrólito), pH, temperatura e densidade de corrente são cruciais para atingir esses objetivos. Depósitos de Ni-W com composição semelhante podem exibir estrutura e morfologia de superfície diferentes¹⁵.

Entretanto, para otimização do processo e obtenção dos melhores revestimentos, foi utilizado um planejamento fatorial completo (2³) ampliado em configuração estrela associado à metodologia de superfície de resposta (MSR), que são dessa forma, para otimizar os parâmetros operacionais, foi utilizado o planejamento experimental que consiste em uma ferramenta importante para determinar as condições otimizadas de um processo, pois permite a criação de um modelo de sistema matemático adequado com o número mínimo de experimentos. Contudo, o planejamento fatorial envolve a criação de um conjunto de experimentos nos quais todos os fatores relevantes são variados simultaneamente. Com isso, o procedimento facilita a análise dos resultados, pois é possível identificar as condições ideais e as variáveis que mais influenciaram os resultados^{6,16}.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão da liga Ni-W obtida pelo processo de eletrodeposição sobre o aço ARBL API 5L X70, avaliando a influência das variáveis de deposição (pH da solução eletrolítica, densidade de corrente e temperatura). Os depósitos da liga Ni-W foram caracterizados inicialmente quanto à sua composição química, e foi realizado através da técnica de DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Resistência à Corrosão através das técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) para estudos morfológicos.

METODOLOGIA

Eletrodeposição

O material utilizado como substrato foi o aço de alta resistência e baixa liga API 5L X70. Os reagentes com grau de pureza analítica utilizados na preparação do banho eletrolítico foram: sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); tungstato de Sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); citrato de Sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Os substratos com dimensões (14x9x2) mm foram embutidos em resina acrílica autopolimerizável, seguido de tratamento mecânico com lixa de carbetto de silício nas granulometrias 100-1200 μm .

O banho eletrolítico da liga Ni-W foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel, tungstato de sódio, sulfato de amônio e citrato de sódio. Dessa forma, foi realizado a dissolução em água destilada do citrato de sódio seguida pela adição correta de sulfato de níquel, como fonte de níquel, tungstato de sódio, como fonte de tungstênio e por último foi adicionado o sulfato de amônio.

O citrato de sódio foi utilizado como agente complexante para garantir a estabilidade do banho. Além disso, banhos

com citrato mantém um pH estável durante o processo de eletrodeposição, já o sulfato de amônio, auxilia no aumento da eficiência da corrente na eletrodeposição e ainda promove um brilho agradável esteticamente ao revestimento. A Tabela 1 apresenta as concentrações dos reagentes utilizados para preparação do banho eletrolítico.

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Ni-W

Componentes	Concentração (M)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.2

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A eletrodeposição da liga Ni-W foi realizada sobre a superfície do substrato com uma carga de 200 C. Antes da eletrodeposição, o substrato foi imergido em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10%, para remover possíveis gorduras presentes na superfície, em seguida, o substrato foi imergido no ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 1% para ativar a superfície a ser depositada.

O sistema eletroquímico foi produzido em uma solução eletrolítica utilizando dois eletrodos, o cátodo (substrato) e ânodo (a malha de platina). O pH foi regulado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 50% e hidróxido de amônio (NH_4OH) P.A. Por outro lado, o controle da corrente foi ajustado por uma fonte externa da marca Politerm Model:POL-16B, o controle da temperatura do banho foi realizado em banho termostato.

Todas as condições do processo de eletrodeposição foram conduzidas através do Planejamento Experimental. A eficiência de corrente catódica (ϵ) foi determinada através da composição química da liga e da carga utilizada, por meio das Leis de Faraday para uma melhor eletrodeposição de acordo com a equação 1.

$$\varepsilon = \frac{m.F}{I.t} \sum \frac{C_i.n_i}{M_i} 100 \quad (1)$$

Planejamento Experimental

Para otimizar o processo de eletrodeposição das ligas de Ni-W, foi utilizado um Planejamento Composto Central Rotacional (PCCR), que consiste na rotação de 45° no cubo formado pelo planejamento fatorial 2³. Três variáveis independentes, pH, temperatura do banho e densidade de corrente, foram selecionadas para avaliação.

O delineamento experimental consistiu em 2³ experimentos fatoriais + 6 pontos axiais + 2 pontos centrais, resultando em um total de 16 experimentos. As variáveis independentes foram investigadas em cinco níveis: alto (+1), baixo (-1), central (0), alto extrapolado (+1,682) e baixo extrapolado (-1,682). Os valores reais e codificados correspondentes à matriz experimental são apresentados na Tabela 2.

Portanto, para cada experimento sucederam avaliações quantitativas com relação às variáveis independentes, sobre as variáveis de respostas: composição química (teor de Ni e W), eficiência da eletrodeposição, e as medidas eletroquímica de corrosão (potencial de corrosão, resistência à polarização e corrente de corrosão) do sistema, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos.

Dessa forma, os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis do processo: densidade de corrente, temperatura e pH.

Tabela 2 - Níveis de investigação das variáveis estudadas no delineamento experimental 2³ com duas extrapolações.

Variáveis de Entrada	Níveis				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
pH	3,98	5	6,5	8	9,02
T (°C)	29,77	40	55	70	80,23
i mA.cm ⁻²	12,96	30	55	80	97,04

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Caracterização da composição química e morfologia de superfície

Os ensaios de composição química da liga Ni-W ocorreram em um espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) SHIMADZU, modelo EDX-720. Além disso, para avaliar a cristalinidade do revestimento, realizaram-se ensaios de difração de raios-x (DRX), também da SHIMADZU, modelo XRD-6000. Por outro lado, a liga foi submetida as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150, com o objetivo de observar a influência dos parâmetros de deposição sobre a morfologia da camada obtida.

Teste de corrosão

Para avaliar o comportamento corrosivo do substrato de aço API 5L X70 revestido com a liga Ni-W eletrodepositada, foram usando a técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL). As medidas eletroquímicas para análise de corrosão, procedeu-se em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho (amostra -

WE), uma malha de Pt de 10 cm² como contraeletrodo – CE, e como eletrodo de referência - RE, o Eletrodo de Calomelano Saturado Hg/Hg₂Cl₂, KCl sat, na presença de cloreto de sódio, NaCl 3,5% (m/v). Para cada experimento, o volume da solução teste foi de 60 mL. O potencial de circuito aberto (OCP) que corresponde ao potencial de corrosão foi obtido após um período de estabilização 3600s.

Todos os testes EIE e PP foram realizados usando um potenciostato VersaStation 3. As medidas EIE foram obtidos na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, usando uma perturbação senoidal de 10 mV (rms). Dessa forma, para análise estatística foi empregado o software STATISTICA© versão 8.0., para avaliação e tratamento dos resultados. Os cálculos para obter a corrente de corrosão (I_{corr}), foram realizados mediante o método de extrapolação de Tafel, de acordo com a equação 2^{10,17}.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

Onde β_a e β_c são os coeficientes anódico e catódico de Tafel, respectivamente, e R_p é a resistência polarização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

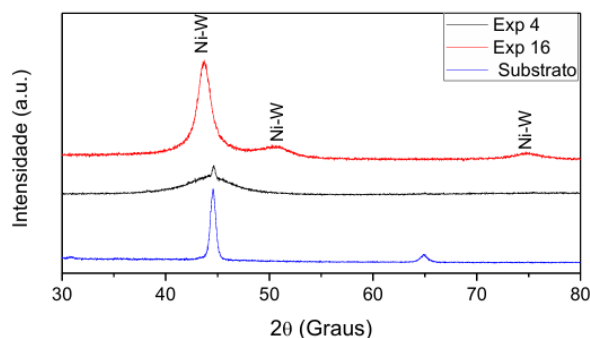
Morfologia e Composição Química

Os padrões DRX das ligas Ni-W, apresentados na figura 1, foram obtidos sob diferentes densidades de corrente de deposição, por outro lado, a seleção do experimento para apresentação dos resultados, foi a partir dos resultados frente a corrosão referente ao substrato e os experimentos 4, 16 respectivamente.

Assim, todos os experimentos apresentaram um comportamento amorfo

ou parcialmente amorfo característicos das fases Ni₁₇W₃ (Cartão ICDD 03-065-4828 – cúbica) e Ni₄W (Cartão ICDD 03-065-2673 – tetragonal).

Figura 1 – Padrões de DRX das ligas de Ni-W para os experimentos (4, 16 e substrato).



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

O diagrama de difração para a liga do Exp 16 (Ni₆₈W₃₂ at%) mostra picos de difração cristalina evidentes em ângulos 2θ de 43,2°, 51° e 76°, correspondentes aos planos CFC (111), (200) e (220) da liga à base de níquel. Também há traços da fase NiWO₄ em 42°, devido à incompatibilidade entre os íons Ni²⁺ e WO₄²⁻ durante a reação na solução de revestimento, resultando em traços de NiWO₄ na camada após a precipitação²¹.

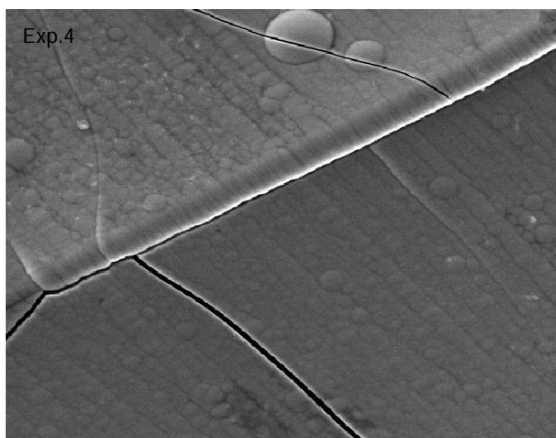
À medida que a quantidade de W aumenta na liga depositada, como no caso do Experimentos (14, 15 e 16), o pico principal (111) se torna mais largo e os picos (200) e (220) começam a desaparecer, indicando uma transição da estrutura cristalina para uma estrutura amorfa, com uma fina fração cristalina, devido à segregação do W que deforma a rede cristalina²¹. O arranjo regular original é, assim, destruído e uma estrutura amorfa é formada. Para um teor de W de 40,6 wt%, o pico de difração torna-se ainda mais passivado e suave, como relatado por^{21, 22}, que estudaram a amorfização em ligas Ni-W.

Por outro lado, a figura 2a e 2b, apresenta as morfologias das ligas Ni-W

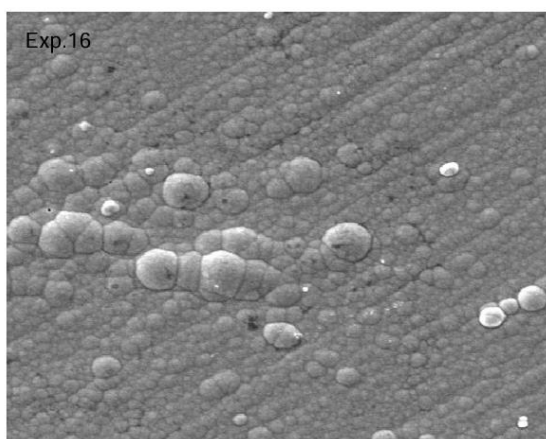
para os experimentos 4 e 16, apresentando o menor e maior teor de tungstênio respectivamente, onde é possível observar uma morfologia compacta e nodular com diferentes granulometrias. Os tamanhos desses nódulos diminuem com o aumento da densidade de corrente.

Entretanto, o exp.4 realizado com maior valor de densidade de Corrente e Temperatura do banho apresentou uma camada homogênea mais refinada, porém apresentando pequenas fissuras devido ao elevado teor de níquel na sua composição, conforme apresentado na tabela 4.

Figura 2 – morfologias das ligas Ni-W com aplicação de 2000x: a) Exp.4, b) Exp.16.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Além disso, o exp.16 conduzido pelo planejamento com a menor densidade de corrente e temperatura do banho eletroquímico, proporcionou ao

revestimento nódulos com tamanhos mais elevados e sem fissuras. De acordo com²³, o aumento densidade de corrente conduz a um aumento significativo na taxa de evolução de hidrogênio, que afeta indiretamente as características da liga Ni-W, como a morfologia e distribuição granulométrica dos tamanhos de partícula dos revestimentos.

Contudo, algumas microfissuras obtidas nos depósitos também estão associadas ao aumento do teor de W, conforme observado nos experimentos que provocam estresses internos nos revestimentos. De acordo com Silva *et al*¹⁰, teores de W superiores a 28 wt% podem causar estresse interno na liga Ni-W, resultando no surgimento e intensificação de trincas. Portanto, revestimentos amorfos, apresentam uma estrutura desordenada, o que resulta em uma maior densidade atômica e menor porosidade em comparação com os revestimentos cristalinos.

Logo, a ausência de uma estrutura cristalina impede a formação de caminhos preferenciais para a corrosão, dificultando a penetração de agentes corrosivos, como sulfetos e cloretos, que podem causar danos aos substratos.

Análise pela Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) na composição química

Através da Metodologia de Superfície de Resposta (RSM), foi possível avaliar o efeito das variáveis independentes (pH, Temperatura do banho e Densidade de Corrente), nos resultados da composição química no planejamento experimental. Os gráficos de superfície de resposta ilustrados nas figuras 3a e 3b apresentam o comportamento dos percentuais de Níquel (Ni%) e Tungstênio (W%) nos níveis

inferior, médio e superior, como também, a tabela 4, com a matriz do planejamento experimental com os níveis reais e codificados, como os resultados de composição química em percentual em massa (wt%).

Tabela 4 - Matriz de planejamento experimental com os níveis reais e codificados, os resultados de composição química do processo de eletrodeposição da liga Ni-W. Os valores representados com (X⁻ e X⁺) são referentes aos extremos do planejamento (-1,682; +1,682).

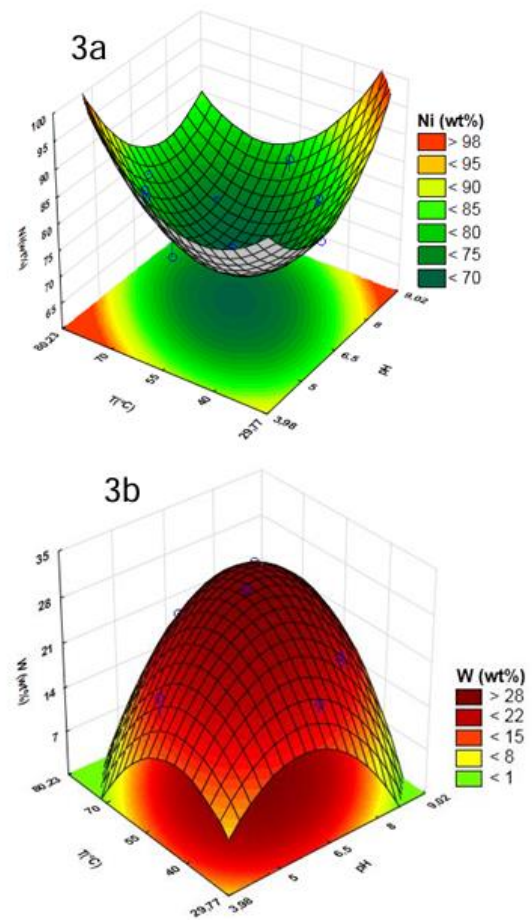
Ex	Níveis codificados e reais			Resultados	
	pH	T (°C)	I (mA/m ²)	Ni (%)	W (%)
1	5 (-1)	40 (-1)	30 (-1)	72	28
2	5 (-1)	40 (-1)	80 (1)	73	27
3	5 (-1)	70 (1)	30 (-1)	80	20
4	5 (-1)	70 (1)	80 (1)	85	15
5	8 (1)	40 (-1)	30 (-1)	79	21
6	8 (1)	40 (-1)	80 (1)	72	28
7	8 (1)	70 (1)	30 (-1)	80	20
8	8 (1)	70 (1)	80 (1)	78	22
9	3,98-	55 (0)	50 (0)	83	17
10	9,02+	55 (0)	50 (0)	80	20
11	6,5 (0)	29,7-	50 (0)	79	21
12	6,5 (0)	80,2+	50 (0)	80	20
13	6,5 (0)	55 (0)	12,96-	79	21
14	6,5 (0)	55 (0)	97,04+	71	29
15	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)	70	30
16	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)	69	31

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Dessa forma, foi observado que a variável pH apresentou uma maior influência na proporção percentual em peso dos metais Níquel (Ni) e Tungstênio (W) em relação às variáveis densidade de corrente e temperatura do banho, como ilustrado na figura 3. Logo, os maiores percentuais de Níquel (Ni) foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi

avaliado nos níveis extremos (superiores e inferiores) do planejamento experimental, na faixa de pH entre 3,98 e 9,02 conforme ilustrado na tabela 4 confirmando o fenômeno de codeposição anômala para a liga de Ni-W, em conformidade com a literatura [13].

Figura 3 – MRS na composição química da liga Ni-W: a) Ni (wt%), b) W (wt%).



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Dessa forma, foi observado que a variável pH apresentou uma maior influência na proporção percentual em peso dos metais Níquel (Ni) e Tungstênio (W) em relação às variáveis densidade de corrente e temperatura do banho. Logo, os maiores percentuais de Níquel (Ni) foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi avaliado nos níveis extremos (superiores e inferiores) do planejamento experimental,

na faixa de pH entre 3,98 e 9,02 conforme ilustrado na tabela 4 confirmando o fenômeno de codeposição anômala para a liga de Ni-W, em conformidade com a literatura¹³.

Os dados desta pesquisa revelam que os revestimentos obtidos em faixas de pH mais ácidas apresentam maiores teores de W, atingindo um valor de 31t wt% de W para o revestimento obtido em pH 6,5 (Exp.16), devido ao aumento dos complexos $[(WO_4)(Cit)(H)]^{4-}$ e $[Ni(WO_4)(Cit)(H)]^{2-}$ no eletrólito dentro desta faixa de pH (3,98 a 6,5). Por outro lado, os menores percentuais de tungstênio foram observados quando a temperatura e densidade de corrente foram mantidos alta, como também, mencionado por¹⁰.

Entretanto, em faixas de pH alcalino, o aumento do teor de Ni na liga foi favorecido. De acordo, com a literatura de que o teor de W em ligas Ni-W tende a aumentar com o aumento do pH da solução eletrolítica, obtendo melhor desempenho em faixas de pH neutro-alcálico^{18,19}. Foi descoberto que as ligas Ni-W são suscetíveis ao pH da solução, de modo que a composição química da liga é diretamente afetada pelas variações de pH figura 4, como aponta¹⁰. Isso está relacionado à cinética do processo de deposição, uma vez que o pH diminui a energia de ativação e forma compostos complexos necessários ao processo de redução do metal.

Com isso, a variável temperatura apresentou maior influência no percentual de tungstênio (W) nos níveis inferiores e intermediários do planejamento (29,77°C a 40°C) e (55°C), com um aumento máximo a 55°C. Logo, os menores percentuais de tungstênio foram observados a 70°C. No caso do percentual de níquel, observou-se um comportamento inverso: os maiores valores foram obtidos nos níveis inferior e superior do planejamento, enquanto o nível

intermediário apresentou o menor percentual.

Medidas eletroquímica de corrosão da liga Ni-W

As medidas eletroquímicas de corrosão foram obtidas usando as técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Assim, foram avaliados a influência das variáveis independentes (pH, temperatura do banho e densidade de corrente) na resistência à corrosão dos revestimentos eletrodepositados, nos parâmetros eletroquímicos, como Potencial de Corrosão (E_{corr}), Corrente de Corrosão (I_{corr}) e Resistência à Polarização (R_p), os quais foram extraídos a partir das curvas PPL, extrapolando as linhas de Tafel conforme resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Respostas E_{corr} , R_p e I_{corr} .

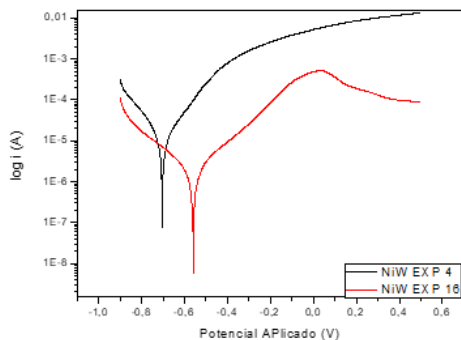
Exp.	E_{corr} (V)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
1	-0,637	9,09	10,13
2	-0,620	9,41	9,86
3	-0,702	3,64	11,17
4	-0,730	1,85	11,61
5	-0,682	4,66	10,85
6	-0,598	9,97	9,51
7	-0,691	3,98	10,99
8	-0,639	8,49	10,16
9	-0,720	2,37	11,45
10	-0,704	3,50	11,20
11	-0,703	3,61	11,18
12	-0,717	2,42	11,40
13	-0,677	7,86	10,77
14	-0,525	12,59	8,88
15	-0,550	12,87	8,75
16	-0,558	12,91	8,35

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

As curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL), apresentadas

na figura 4, indicam que o revestimento com maior resistência à corrosão foi obtido no Exp. 16, com composição (Ni₆₉W₃₁at.%). Observou-se um deslocamento do (E_{corr}) para valores mais positivos no Exp. 16 (-0,558 mV) em comparação ao Exp. 4 (-0,730 mV) da liga com composição (Ni₈₅W₁₅ at.%), indicando maior resistência à polarização.

Figura 4 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica da liga Ni-W para o Exp 4 e Exp.16



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

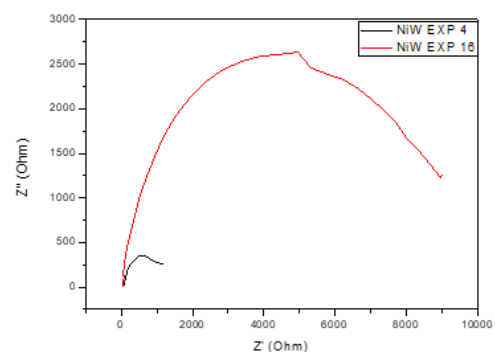
Entretanto, na região do catódica todas as curvas exibiram o mesmo comportamento característico para esta medição. Contudo, ao examinar os resultados dos experimentos, foi constatado que para um potencial de corrosão (E_{corr}) mais positivo e um menor valor de corrente de corrosão (I_{corr}) apresentam uma maior tendência termodinâmica da liga Ni-W para resistir aos processos corrosivos¹⁰. Dessa forma, o experimento 4 obtido na condição do planejamento apresentou o potencial de corrosão mais negativo e o maior valor de corrente de corrosão e, portanto, são menos resistentes à corrosão do que os outros revestimentos aqui analisados.

Por outro lado, o experimento 16 apresentou um potencial mais catódico e menor valor de corrente de corrosão em relação aos outros experimentos, como também, o maior valor de resistência de polarização (R_p) observado na tabela 5, sendo mais resistentes à corrosão. Entretanto, ainda na figura 4, foi observado a formação de um filme de passivação

estável no experimento 16, ocorrendo entre potenciais de -0,4 V e 0,2V, onde características semelhantes também foram relatadas por⁸. Portanto, a formação deste filme contribuiu para um aumento significativo na resistência à corrosão em que é possível notar que a porcentagem de tungstênio presente na Liga Ni-W proporcionou um aumento significativo na resistência à polarização (R_p).

Logo, os revestimentos com porcentagens de tungstênio entre 29 e 31 em w% tabela 4, apresentaram os melhores valores de potencial de corrosão, corrente e resistência a polarização. Este resultado pode estar associado à formação de revestimentos amorfos, com nódulos na sua superfície e não exibindo microfissuras, Fig.2b, o que pode favorecer a formação de um filme passivante eficiente e uniforme constituído pelos óxidos (WO₂ ou WO₃), o que minimiza a interação entre a solução e o metal, também apontado por¹⁷. O autor ainda relata que, a formação de óxido de tungstênio (WO₃) é provavelmente a principal causa das mudanças significativas observadas na resistência à corrosão e no potencial de corrosão. Todavia, experimento 4 liga Ni₈₅W₁₅, que apresentou o mais baixo teor de tungstênio, apresenta um comportamento que pode estar associado ao aumento da tensão residual devido ao alto valor da densidade de corrente utilizada, o que causou a formação de microfissuras Figura 2a.

Figura 5 – Diagramas de Nyquist liga Ni-W para o Exp 4 e Exp.16



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Para confirmar os resultados obtidos nos ensaios de PPL, foram realizados ensaios de EIE em diferentes potenciais selecionados a partir das curvas de polarização. A Figura 4, apresenta os diagramas de Nyquist para os experimentos 4 e 16, obtidas no potencial de circuito aberto após estabilização por 3600 segundos. Observa-se nos diagramas de Nyquist a formação de um único arco capacitivo caracterizando um processo de transferência de cargas na superfície do revestimento já no potencial de circuito aberto (PCA). Verificou-se que o diâmetro do semicírculo e consequentemente da impedância da liga Ni69W31 (Exp. 16) é muito maior quando comparada à impedância da liga Ni85W15 (Exp.4). Logo, o Experimento 16 de fato apresentou maiores valores de impedância em decorrência ao aumento percentual de tungstênio e ao processo passivo ativo que pode representar um aumento no valor da resistência à polarização (R_p).

Por outro lado, quando a solução eletrolítica foi avaliada nos níveis intermediários (0) do planejamento, ou seja, em pH ácido (6,5), Temperatura (55°C) e Densidade de Corrente (55 mA/cm^2), a impedância foi maior para os experimentos (15 e 16), que representaram em média maiores valores de resistência à polarização (R_p), potencial de corrosão (E_{corr}) e menores valores corrente de corrosão (I_{corr}). Além disso, a morfologia dos revestimentos, nódulos com tamanhos mais elevados e sem fissuras (Figura 2b) potencializaram os melhores resultados de impedância devido isenção de trincas, onde não ocorreu o surgimento de íons H^+ na solução eletrolítica, o que resulta em uma melhoria considerável em sua resistência à corrosão. O autor²⁰, destaca que ligas Ni-W, depositada com o maior teor de W são mais resistentes à corrosão em comparação a todas as ligas depositadas do mesmo banho.

Além disso²⁰, ainda relata que a estabilidade à corrosão de tal liga pode ser

resultado do aumento da área de superfície devido a microfissuras e à formação de uma camada de óxidos mistos de níquel-tungstênio (NiO , NiOOH e WO_3), que formam uma camada de hidróxido de níquel adsorvida no eletrodo, que reage com íons de tungstato para formar um óxido misto. Contudo²⁰, ilustra que para uma camada de óxido de superfície estável e protetora, com uma mistura de Ni, W, Ni(OH)_2 e WO_3 , foi obtida apenas para ligas com alto teor de W.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A eletrodeposição do revestimento formado pelos metais níquel e tungstênio, foram realizados com sucesso utilizando os parâmetros estabelecidos neste trabalho, pois houve a deposição dos dois metais em todas as condições avaliadas, confirmando a formação da liga binária Ni-W;

- A variável pH teve a maior influência em comparação as variáveis densidade de corrente e temperatura do banho sobre a composição química dos revestimentos. Foi observado um favorecimento na deposição de W em níveis intermediários (0) do planejamento experimental para $\text{pH} = 6,5$ resultando em maiores quantidades de tungstênio e menores níquel;
- Os padrões DRX das ligas Ni-W, apresentam picos parcialmente amorfo característicos pelos picos de difração cristalino evidentes em ângulos 2θ de $43,2^\circ$, 51° e 76° , correspondentes aos planos CFC (111), (200) e (220) da liga à base de níquel;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga Ni-w, para os experimentos 4 e 16. Foi constatado, que a liga Exp.16 ($\text{Ni}_{68}\text{W}_{32}$ at%) exibiu nódulos grandes, quando o revestimento foi obtido

com menor densidade de corrente, o que acarretou uma maior quantidade de tungstênio, e caráter parcialmente amorfo. Por outro lado, a liga Exp. 4 (Ni₈₅W₁₅ at%) depositado em alta densidade de corrente apresentaram fissuras devido ao alto teor de níquel o que reduziu a sua resistência a corrosão;

- O revestimento com maior resistência à corrosão foi obtido no experimento 16 nas condições operacionais de 55 mA/cm², 55° C e pH 6,5.

REFERÊNCIAS

- 1 SOEIRO JUNIOR, J. C.; ROCHA, D. B.; BRANDI, S. D. Uma breve revisão histórica do desenvolvimento da soldagem dos aços API para tubulações. **Soldagem & Inspeção**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 176–195, jun. 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/si/a/dSVxVWJPRq4Lq9wtFchVgTH/?lang=pt>. Acesso em: 12 mar. 2025.
- 2 SOARES, B. L. S.; FERREIRA, B. C. de F.; SANTOS, A. Xavier dos; MACIEL, T. M.; SANTANA, R. A. C. de. Influência da corrente e taxa de alimentação na resistência à corrosão de revestimentos à base da liga Inconel 625 depositada por PTA-P. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, Campinas, v. 39, n. 1, p. 56-66, jan-abr. 2020. Disponível em: <http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/1157>. Acesso em: 12 mar. 2025.
- 3 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **ANSI/API specification 5L: Specification for line pipe / ISO 3183:2007 (Modified)**, Petroleum and natural gas industries—Steel pipe for pipeline transportation systems. 44. ed. Chicago: American Petroleum Institute, 2007. Disponível em: <https://www.hu-steel.com/attached/file/20160920/20160920112156975697.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2025.
- 4 GIORGETTI, V.; SANTOS, E. A.; MARCOMINI, J. B.; SORDI, V. L. Stress corrosion cracking and fatigue crack growth of an API 5L X70 welded joint in an ethanol environment. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, [s. l.], v. 169, p. 223–229, jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308016116303180?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2025.
- 5 LIMA-NETO, P.; 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**, [s. l.], v. 51, n. 23, p. 4928–4933, 15 jun. 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468606000855?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2025.
- 6 OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. de; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 619, p. 697–703, 15 jan. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838814022245?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2025.
- 7 SILVA, G. P.; SANTOS, A. G.; CUNHA, R. de S.; SILVA, P. S. G.; OLIVEIRA, J. A. M. Evaluation of physical and chemical properties of electrodeposited ni-w-p obtained in hull

cell. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 10, p. 1253-1259, dez. 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/TNn97Xd4kW8C74ZjWmc6NnH/?lang=pt>. Acesso em: 15 mar. 2025.

8 OLIVEIRA, J. A. M.; SILVA, P. S. G. da; SANTANA, R. A. C. de; SILVA, G. P. da. Estudo do efeito do pH do banho eletrolítico nas propriedades da liga ni-w obtida por eletrodeposição. **Educação, Ciência e Saúde**, Cuité, Paraíba, v. 6, n. 1, p. 16, 2019. Disponível em: <https://periodicos.ces.ufcg.edu.br/periodicos/index.php/99cienciaeducacaosaude25/article/view/173>. Acesso em: 15 mar. 2025.

9 OLIVEIRA, J. A. M.; RAULINO, A. de M. D.; RAULINO, J. L. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; SANTANA, R. A. C. de. Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/f4f76C8wYJC8rB9Wx6mbpFL/?lang=pt>. Acesso em: 15 mar. 2025.

10 SILVA, C. R. P.; COSTA, J. D.; ALMEIDA, A. F. de; SANTANA, R. A. C. d; CAMPOS, A. R. N.; ALVES, J. J. N., SANTOS, T. F. de A. Chemical composition variation of the Ni-W alloy as a function of parameters used in the electrodeposition process. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 611-623, out. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10800-023-01992-y>. Acesso em: 20 mar. 2025.

11 TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; DONTEN, M.; SORT, J.; PELLICER, E.; PODLAHA-MURPHY, E. J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. **Surface**

Engineering and Applied Electrochemistry, v. 48, n. 6, p. 491-520, fev. 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1068375512060038>. Acesso em: 20 mar. 2025.

12 BATHINI, L.; PRASAD, M. J. N. V.; WASEKAR, N. P. Development of continuous compositional gradient Ni-W coatings utilizing electrodeposition for superior wear resistance under sliding contact. **Surface & Coatings Technology**, [s. l.], v. 445, p. 128728, set. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897222006491?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2025.

13 OLIVEIRA, J. A. M.; ALMEIDA, A. F. de; COSTA NETO, H. da; SOUSA, M. B. de; COSTA, J. D.; DANTAS, D. L.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C. de. Otimização do banho eletrolítico utilizado no processo de eletrodeposição da liga de Ni-W. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 9, n. 9, 2020. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/7331>. Acesso em: 20 mar. 2025.

14 SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, Ganesh Sundara S.; SESHADRI, S. K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. **Materials Science & Engineering. A**, v. 460-461, p. 39-45, jul. 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509307003620?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2025.

15 ARGANÑARAZ, M. P. Q.; RIBOTTA, S. B.; FOLQUER, M. E.; GASSA, L. M.; BENÍTEZ, G.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. Ni-W coatings

electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 17, p. 5898–5903, jul. 2011. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468611006918?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2025.

16 COSTA, J. D.; SOUSA, M. B.; ALVES, J. J. N.; EVARISTO, B. de O.; QUEIROGA, R. A.; SANTOS, A. X. dos; MACIEL, T. M.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C. de; PRASAD, S. Effect of electrochemical bath composition on the preparation of Ni-W-Fe-P amorphous alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 2969–2985, mar. 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1452398123057875?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2025.

17 ALJOHANI, T. A.; HAYDEN, B. E. A simultaneous screening of the corrosion resistance of Ni–W thin film alloys. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 111, p. 930–936, nov. 2013.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468613016277?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2025.

18 BRATOEVA, M.; ATANASOV, N. Effect of sulfamate-citrate electrolyte pH on the Ni-W alloy electrodeposition.

Russian Journal of Electrochemistry, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 60–63, jan. 2000.

Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02757797>. Acesso em: 20 mar. 2025.

19 WU, Y.; CHANG, D.; KIM, D.; KWON, S. C. Influence of boric acid on the electrodeposition process and structures of Ni–W alloy coating. **Surface & Coatings Technology**, [s. l.], v. 173, n. 2–3, p. 259–264, ago. 2003. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897203004493?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2025.

20 BENAICHA, M.; ALLAM, M.; DAKHOUCHE, A.; HAMPLA, M. Electrodeposition and characterization of W-rich NiW alloys from citrate electrolyte.

International Journal of

Electrochemical Science, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 7605–7620, set. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1452398123176784?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2025.

21 SANTANA, R. A. C. de; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.

Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007.

Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/ppdpsnYQwKRScqvYcR4qxcJ/?lang=pt>. Acesso em: 20 mar. 2025.

22 SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S., CAMPOS, A. R. N.; ARAÚJO, F. O.; SILVA, G. P. da; LIMA-NETO, P. de. Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–B amorphous alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 105–113, set. 2005. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10800-005-9046-2>. Acesso em: 20 mar. 2025.

23 WANG, S.; ZENG, C.; LING, Y.; WANG, J.; XU, G. Phase transformations and electrochemical characterizations of electrodeposited amorphous Fe–W coatings. **Surface & coatings technology**, v. 286, p. 36–41, jan. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897215304424?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2025.

AGRADECIMENTOS

Ao campus de Engenharia da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), ao meu orientador, Professor Aureliano Xavier dos Santos, aos amigos que fiz ao longo dessa trajetória, em especial ao Ermerson Alexandre Bezerra Lacerda, à minha noiva, Barbara Kelly dos Santos, e à minha mãe, Edinete Maria da Silva, que abriu mão de seus próprios sonhos para que eu pudesse me formar.