

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Aureliano Xavier dos Santos

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
LIGA Ni-W OBTIDA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE
AÇOS API 5L X70**

Campina Grande – PB
2018

Aureliano Xavier dos Santos

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
LIGA Ni-W OBTIDA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE
AÇOS API 5L X70**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Theophilo Moura Maciel

Co-Orientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB
2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S237e

Santos, Aureliano Xavier dos.

Estudo do comportamento da resistência à corrosão da liga Ni-W obtida pelo processo de eletrodeposição sobre aços API 5L X70 / Aureliano Xavier dos Santos. – Campina Grande, 2018.

91 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. Theophilo Moura Maciel, Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana".

Referências.

1. Eletrodeposição. 2. Liga Ni-W. 3. Corrosão. 4. Planejamento Experimental. I. Maciel, Theophilo Moura. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

CDU 620.1(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2006);
- Mestre em Engenharia de Mecânica pela UFCG (2014).

AURELIANO XAVIER DOS SANTOS

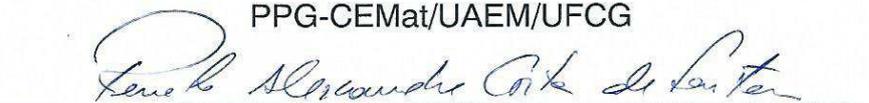
*ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA Ni-W
OBTIDA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AÇOS API 5L
X70*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

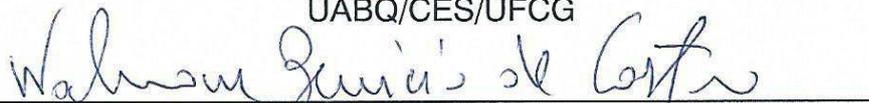
Aprovado em: 30/01/2018



Dr. Theophilo Moura Maciel
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCEG



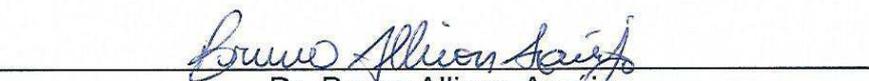
Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
Orientador Externo
UABQ/CES/UFCEG



Dr. Walman Benício de Castro
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEM/UFCEG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCEG



Dr. Bruno Allison Araújo
Examinador Externo
IFPB



Dr. Marcos Mesquita da Silva
Examinador Externo
IFPB

AGRADECIMENTOS

A DEUS por fazer oportuna mais uma etapa no decorrer da minha vida, e por está sempre presente.

Agradeço especialmente aos meus pais, Antonio Anízio e Severina Xavier, por darem a vida e a coragem de lutar por ela, ao meu irmão, Adriano Xavier. A minha esposa Juliana Meira de Vasconcelos Xavier pelo incentivo e pela paciência e o carinho dos meus filhos Matheusinho e Joãozinho.

Agradeço ao meu orientador Professor Dsc Theophilo Moura Maciel, o qual me apoiou e orientou durante todo tempo.

Agradeço ao me Coorientador Professor Dsc Renato Alexandre Costa de Santana, pela disponibilidade, contribuição, receptividade no laboratório de corrosão na UFCG/Cuité, pelo exemplo de profissional dedicado.

Ao Laboratório de Corrosão e aos demais Laboratórios de Caracterização de Materiais, pela estrutura oferecida para realização da pesquisa.

À Universidade Federal de Campina Grande e ao Programa de Pós Graduação de Ciência e Engenharia de Materiais, pela contribuição na minha formação acadêmica e pessoal.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA Ni-W OBTIDA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AÇOS API 5L X70

RESUMO

As falhas por corrosão são as principais causadoras de vazamento na indústria principalmente na de petróleo. Por esta razão tem sido muito estudada a utilização de novos materiais com melhores resistências a este fenômeno. Este estudo teve como objetivo obter ligas de Ni-W pela técnica da eletrodeposição e avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos sobre aços API 5L X70. Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga foi realizado um planejamento composto central rotacional, avaliando quantitativamente a influência das variáveis de entrada (pH, Temperatura do Banho e Densidade de Corrente) para alcançar as condições ótimas para obtenção desta liga, caracterizando-a inicialmente quanto a composição da liga, microdureza, morfologia e resistência à corrosão. Após a otimização do processo foi avaliado o efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão. Os resultados mostraram que os valores ótimos de resistência à corrosão e dureza para a liga Ni-W foram obtidos com aumento do tungstênio na liga. Os revestimentos apresentaram característica amorfa e a presença de nódulos esféricos na superfície. Os parâmetros ótimos obtidos para o potencial de corrosão e resistência a polarização foram pH de 6,5, temperatura do banho de 55°C e densidade de corrente 55 mA/cm² com um valor de R_p de 12,91 KΩ.cm². Os modelos matemáticos obtidos para o potencial de corrosão e resistência a polarização são estatisticamente significativos como também são válidos para fins preditivos. O tratamento térmico realizado na amostra otimizada mostrou que o incremento da temperatura promoveu modificação na morfologia do revestimento, além de aumentar a dureza e a resistência à corrosão.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Liga Ni-W; Corrosão; Planejamento Experimental.

RESISTANCE BEHAVIOR STUDY OF CORROSION Ni-W ALLOYS OBTAINED BY THE PROCESS OF API X70 STEEL ELECTRODEPOSITION

ABSTRACT

Corrosion failures are the main cause of leakage in the industry, especially in oil. For this reason, the use of new materials with better resistance to this phenomenon has been studied. This study aimed to obtain Ni-W alloys by the electrodeposition technique and to evaluate the corrosion resistance of coatings on API 5L X70 steels. For the optimization of the electrodeposition process of the alloy, a complete factorial design 2^3 + star configuration was performed, quantitatively evaluating the influence of the input variables (pH, Bath Temperature and Current Density) to obtain the optimal conditions to obtain this alloy, characterizing to the alloy composition, microhardness, morphology and corrosion resistance. After the optimization of the process, the effect of the heat treatment on corrosion resistance was evaluated. The results showed that the optimal values of corrosion resistance and hardness for the Ni-W alloy obtained with increasing tungsten in the alloy. The coatings presented amorphous characteristics and the presence of spherical nodules on the surface. The optimum parameters obtained for corrosion potential and polarization resistance were pH of 6.5, bath temperature of 55 ° C and current density 55 mA / cm² with a R_p value of 12.91 KΩ cm². Obtained for corrosion potential and polarization resistance are statistically significant as they are also valid for predictive purposes. The heat treatment carried out in the optimized sample showed that with increasing temperature, the corrosion resistance and the hardness and modification of the coating morphology increased.

Keywords: Electrodeposition; Ni-W alloy; Corrosion; Experimental design.

PUBLICAÇÕES

SANTOS, A. X.;COSTA, J. D. ; SOUSA, M. B. ; ALVES, J. J. N. ; EVARISTO, B. O. ; QUEIROGA, R. A.; Maciel, T. M. ; CAMPOS, A. R. N. ; SANTANA, R. A. C. ; PRASAD, S. . Effect of Electrochemical Bath Composition on the Preparation of Ni-W-Fe-P Amorphous Alloy. International Journal of Electrochemical Science ^{JCR}, 2018.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- EVOLUÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO OBTIDO PELOS DIFERENTES PROCESSOS DE LAMINAÇÃO FONTE: (ROSA, 2011).....	19
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA LEI DE TAFEL.....	36
FIGURA 3 - CURVA DE POLARIZAÇÃO ESQUEMÁTICA EM ESCALA LINEAR.	37
FIGURA 4 - DIAGRAMA DE NYQUIST, COM O SEU CIRCUITO EQUIVALENTE.	38
FIGURA 5 - DIAGRAMA DE BODE REPRESENTANDO A IMPEDÂNCIA DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR.....	39
FIGURA 6 - POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO PG STATE30 DA AUTOLAB.....	47
FIGURA 7 - ESQUEMA DE MONTAGEM DA CÉLULA DE CORROSÃO	48
FIGURA 8 - CÉLULA ELETROQUÍMICA E GAIOLA DE FARADAY PARA ANÁLISE DE CORROSÃO.	48
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES REALIZADAS.....	49
FIGURA 10 – GRÁFICO DE PARETO PARA O PERCENTUAL EM PESO DO NÍQUEL (Ni). .	52
FIGURA 11 – GRÁFICO DE PARETO PARA O PERCENTUAL EM PESO DO TUNGSTÊNIO (W).....	52
FIGURA 12 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DA PH DO BANHO VERSUS A TEMPERATURA DO BANHO PARA A DENSIDADE DE CORRENTE (MA/CM ²) FIXADA NO PONTO CENTRAL, TENDO COMO RESPOSTA PERCENTUAL DE NÍQUEL.....	53
FIGURA 13- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DA PH DO BANHO VERSUS A TEMPERATURA DO BANHO PARA A DENSIDADE DE CORRENTE (MA/CM ²) FIXADA NO PONTO CENTRAL, TENDO COMO RESPOSTA PERCENTUAL DE TUNGSTÊNIO....	54
FIGURA 14- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO OBTIDO NO EXPERIMENTO 4 COM AMPLIAÇÃO DE 2000X.	56
FIGURA 15 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO OBTIDO NO EXPERIMENTO 16 COM AMPLIAÇÃO DE 2000X.	58
FIGURA 16 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SECÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO OBTIDO NO EXPERIMENTO 16 COM AMPLIAÇÃO DE 2000X.	59
FIGURA 17- PARÂMETROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO REVESTIMENTO(LIGA Ni-W) DO EXP. 4 E EXP16, E SUBSTRATO (AÇO API 5L X70).....	60
FIGURA 18– GRÁFICO DE PARETO PARA A MICRODUREZA	63
FIGURA 19 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DA PH DO BANHO VERSUS A TEMPERATURA DO BANHO PARA A DENSIDADE DE CORRENTE (MA/CM ²) FIXADA NO PONTO CENTRAL, TENDO COMO RESPOSTA A MICRODUREZA.	64
FIGURA 20 - DIAGRAMA DE DISPERSÃO DO E CORR DOS VALORES CALCULADOS EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS, PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95 %.	68

FIGURA 21 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DO PH VERSUS A TEMPERATURA DO BANHO T(°C) PARA A DENSIDADE DE CORRENTE FIXADO NO PONTO CENTRAL, TENDO COMO RESPOSTA O POTENCIAL DE CORROSÃO.	69
FIGURA 22 - DIAGRAMA DE DISPERSÃO DA Rp DOS VALORES CALCULADOS EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS, PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%.	71
FIGURA 23 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DO PH VERSUS A TEMPERATURA DO BANHO T(°C) PARA A DENSIDADE DE CORRENTE FIXADO NO PONTO CENTRAL, TENDO COMO RESPOSTA A RESISTÊNCIA A POLARIZAÇÃO (Rp).	72
FIGURA 24 - DIAGRAMA DE DISPERSÃO DA I _{CORR} DOS VALORES CALCULADOS EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS, PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%.	74
FIGURA 25 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DO PH VERSUS A TEMPERATURA DO BANHO T(°C) PARA A DENSIDADE DE CORRENTE FIXADO NO PONTO CENTRAL, TENDO COMO RESPOSTA O CORRENTE DE CORROSÃO(Rp).....	75
FIGURA 26 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR DOS REVESTIMENTOS	77
FIGURA 27 - DIAGRAMAS DE NYQUIST DA LIGA Ni-W.	78
FIGURA 28 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO (EXP.4) RELACIONADOS AO TRATAMENTO TÉRMICO. A) COMO DESPOSITADO; (B) 300°C COM AMPLIAÇÃO DE 2000X.	81
FIGURA 29 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO (EXP.16) RELACIONADOS AO TRATAMENTO TÉRMICO. A) COMO DESPOSITADO; (B) 300°C, (C) 400°C E (D) 500°C, COM AMPLIAÇÃO DE 2000X.....	82
FIGURA 30 - ESPECTROS DE DRX RELACIONADOS AO TRATAMENTO TÉRMICO DO REVESTIMENTO COMO DEPOSITADO E NAS TEMPERATURAS DE 300, 400, 500°C.	83
FIGURA 31- CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR RELACIONADOS AO TRATAMENTO TÉRMICO DO REVESTIMENTO COMO DEPOSITADO NAS TEMPERATURAS DE 300°C, 400°C, 500°C.	86
FIGURA 32 - DIAGRAMAS DE NYQUIST RELACIONADOS AO TRATAMENTO TÉRMICO DO REVESTIMENTO COMO DEPOSITADO NAS TEMPERATURAS DE 300°C, 400°C, 500°C.....	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DO METAL DE BASE UTILIZADO.	42
TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO NA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-W.....	43
TABELA 3 - VALORES REAIS E OS NÍVEIS DOS FATORES DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO (2^3 + “CONFIGURAÇÃO ESTRELA”).....	44
TABELA 4 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS EM SUA FORMA CODIFICADA	45
TABELA 5 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: NÍVEIS (CODIFICADOS E REAIS) E RESPOSTA (COMPOSIÇÃO QUÍMICA).	51
TABELA 6 - RESULTADOS DE MICRODUREZA DOD REVESTIMENTOS ELETRODEPOSITADOS COM A LIGA Ni-W.	62
TABELA 7 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 + CONFIGURAÇÃO ESTRELA COM AS RESPOSTAS E_{CORR} , R_p E I_{CORR}	66
TABELA 8 - RESULTADOS DA ANOVA PARA O POTENCIAL DE CORROSÃO (E_{CORR}). 67	
TABELA 9 - RESULTADOS DA ANOVA PARA A RESISTENCIA A POLARIZAÇÃO(R_p). ...	70
TABELA 10 - RESULTADOS DA ANOVA PARA A CORRENTE DE CORROSÃO (I_{CORR}) ..	73
TABELA 11– MEDIDAS DE MICRODUREZA RELACIONADA AO TRATAMENTO TÉRMICO DO REVESTIMENTO COMO DEPOSITADO E NAS TEMPERATURAS DE 300, 400, 500°C.	83
TABELA 12 - PARÂMETROS DE CORROSÃO RELACIONADOS AO TRATAMENTO TÉRMICO DO REVESTIMENTO COMO DEPOSITADO NAS TEMPERATURAS DE 300, 400, 500°C.	85

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA (ARBL).....	18
2.1.1 Aço API 5L X70.....	19
2.2 ELETRODEPOSIÇÃO	20
2.2.1 Parâmetros que Influenciam nos Depósitos	22
2.3 TUNGSTÊNIO E SUAS LIGAS PARA ELETRODEPOSIÇÃO	25
2.3.1 Tungstênio	25
2.3.2 Ligas binárias de Tungstênio	26
2.3.3 Ligas Ternárias de Tungstênio	29
2.4 CORROSÃO	30
2.4.1 Polarização	31
2.4.2 Passivação	33
2.4.3 Corrosão em Dutos.....	33
2.5 TÉCNICAS PARA AVALIAR A RESISTÊNCIA À CORROSÃO	34
2.5.1 Técnicas Eletroquímicas.....	34
2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 MATERIAIS	41
3.2 MÉTODOS	42
3.2.1 Preparação dos substratos para Eletrodeposição	42
3.2.2 Preparação do Banho Eletrolítico da liga Ni-W	42
3.2.3 Eletrodeposição	43
3.2.4 Planejamento Experimental	43
3.2.5 Tratamento Térmico.....	45
3.2.6 Caracterização.....	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	50
4.2 APARÊNCIA DOS REVESTIMENTOS: MORFOLOGIA SUPERFICIAL	55
4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	59
4.4 MICRODUREZA.....	61

4.5 ANÁLISE DE CORROSÃO	65
4.5.1 Efeito das Variáveis no Potencial de Corrosão	67
4.5.2 Efeito das Variáveis na Resistência Polarização (Rp)	70
4.5.3 Efeito das Variáveis na Corrente de Corrosão (Icorr)	73
4.6 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	76
4.6.1 Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)	76
4.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	78
4.7 TRATAMENTO TÉRMICO NOS REVESTIMENTOS	80
4.7.1 Efeito do Tratamento Térmico na Morfologia	80
4.7.2 Efeito do Tratamento Térmico na Cristalinidade	82
4.7.3 Efeito do Tratamento Térmico na Microdureza	83
4.7.4 Efeito do Tratamento Térmico na Resistência a corrosão	84
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	91

1 INTRODUÇÃO

No cenário brasileiro as atividades da exploração de petróleo vêm crescendo de forma intensa e se direcionam cada vez mais para águas profundas, geralmente localizadas distante da costa (Biló *et al.*, 2014). Impulsionada pelas novas descobertas das reservas do pré-sal, a produção estimada de petróleo e gás no Brasil deve praticamente dobrar até 2020, com investimentos de US\$ 236,5 bilhões no período entre 2012-2016 (Melo *et al.*, 2011; Petrobras, 2013; Moreira *et al.*, 2014). Com isso é necessário realizar melhorias continua dos materiais empregados nas malhas dutoviárias que são responsáveis pelo transporte de petróleo e seus derivados.

Dentre os aços empregados na fabricação de tubos, os aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) são os mais utilizados por apresentarem as seguintes propriedades: alta resistência mecânica aliada à boa tenacidade, ductilidade e soldabilidade. O Instituto Americano de Petróleo API (*American Petroleum Institute*) classifica os vários graus dos aços para tubos pela norma API 5L em função de sua composição química e resistência mecânica, que podem ser classificados como aços ARBL. No Brasil os aços com grau API 5L X70 é um dos mais usados na fabricação de malhas dutoviárias (Akselsen, 1990; Chen, 1984, Beidokhti *et al.*, 2009; Alizadeh e Bordbar, 2013; Antunes *et al.*, 2013). Porém, esses aços são susceptíveis ao fenômeno da corrosão por tensão, permeação por hidrogênio e variação do pH dos fluídos transportados (Zhang *et al.*, 2009; Oskuie *et al.*, 2012; Alizadeh e Bordbar, 2013).

O fenômeno da corrosão constitui uma ameaça significativa para a integridade dos diferentes componentes estruturais da indústria do petróleo, incluindo as ferramentas de perfuração e bombas, bem como dutos para o transporte de areias de petróleo. Em sistemas de hidrotransporte de suspensão de óleo e areia, a presença de água e oxigênio, combinando com os sais contendo Cl^- , HCO_3^- e SO_4^{2-} , provoca corrosão nos dutos, que é acelerada pela pasta fluída e as partículas sólidas de areia. Os efeitos sinérgicos da corrosão e erosão podem gerar perda do material muito maior do que a causada individualmente (Tang *et al.*, 2008).

Para aumentar a vida útil do aço API 5L X70 e redução dos custos com manutenções são utilizadas técnicas de proteção superficial como: metalização por aspersão térmica, galvanização, cladização, eletrodeposição, pintura, difusão, redução química (niquelação) e soldagem para revestimento (Davis, 1993; Santos *et al.*, 2015).

Dentre as técnicas para obtenção de revestimentos, a eletrodeposição vem sendo utilizada para obtenção destes através de ligas que melhoram a resistência à corrosão e erosão dos dutos para sistemas de hidrotransporte de suspensões de óleo e areia provenientes das areias betuminosas, devido às mesmas obterem materiais com propriedades físicas, químicas e ou morfológicas específicas, além de poder revestir peças com geometrias complexas e de diferentes tamanhos Tian e Cheng (2007). A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica, geralmente contínua, podendo ser feita em superfície condutora (metais e ligas metálicas: aço carbono, latão) ou em não condutora (plásticos, couro e madeira) (Gentil, 2007). Através da eletrodeposição é possível obter materiais metálicos com propriedades adequadas de dureza, resistência à corrosão, propriedades catalíticas, boa ductilidade, etc. A eletrodeposição possibilita o controle de parâmetros experimentais, como composição da solução eletrolítica, temperatura de deposição, densidade de corrente aplicada, carga a ser depositada e pH da solução. O controle destes parâmetros favorece o estudo das características físicas e químicas dos revestimentos eletrodepósitos.

No processo de revestimento por eletrodeposição a escolha dos elementos metálicos que serão codepositados é feita de acordo com a aplicação a que se destina o revestimento. Sendo assim, o revestimento é aplicado para resolver um determinado problema. Para proteção contra corrosão o elemento mais utilizado para este fim é o cromo, mas o banho eletrolítico utilizado para obtenção deste revestimento contém espécies de cromo (VI) que são altamente tóxicas e cancerígenas (Beltowska-Lehman *et al.*, 2012). Assim, é necessário buscar alternativas para substituí-lo, uma das alternativas são as ligas de Níquel e Tungstênio, Ni-W, obtidas por eletrodeposição. Os revestimentos produzidos por esta liga são diferenciados

por apresentar elevada resistência ao desgaste, elevada dureza e resistência à corrosão (Mroz et al., 2014).

Para a eletrodeposição de algumas ligas metálicas foi atribuído o termo “codeposição induzida”, para descrever uma situação em que um metal não pode ser eletrodepositado a partir de solução aquosa na sua forma pura e sim codepositado na presença de outro metal, formando dessa forma uma liga (Brenner, 1963). Um exemplo de codeposição induzida são as ligas de W com os elementos Ni, Co, e Fe (Delphine *et al.*, 2003; Santana *et al.*, 2003).

Diante da problemática exposta, é de fundamental importância aumentar a durabilidade e até mesmo viabilizar a aplicação de ligas metálicas em componentes, nos quais se deseja elevada resistência à corrosão e ao desgaste dos dutos de transporte de petróleo que operam em ambientes agressivos.

Este trabalho tem como objetivo obter ligas de Ni-W pela técnica da eletrodeposição e avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos sobre aços API 5L X70. Será determinado os melhores parâmetros de eletrodeposição que proporcionem melhores revestimentos com maior resistência à corrosão, utilizando um planejamento experimental associada à metodologia de superfície de resposta como ferramenta de otimização deste processo avaliando também a influencia da sinergia entre as variáveis estudadas. A avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos será feita pelas técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica Linear. Além da resistência à corrosão serão avaliadas a microdureza, a morfologia da superfície e a composição química dos revestimentos eletrodepositados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços de alta Resistência e Baixa Liga (ARBL)

Dentre os materiais empregados para a fabricação das redes dutoviária, os Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) destacam-se por atender as exigências do setor e são amplamente utilizados para o transporte de petróleo e gás natural para longas distâncias, o que fez com que fosse aumentada consideravelmente a demanda por estes aços, nos últimos anos (Mohtadi-Bonab *et al.*, 2014).

Os Aços ARBL são aços microligados por meio de pequenas adições de elementos de liga que apresentam valores de limite de escoamento acima de 40ksi (276 MPa) na condição laminada, apresentando como principal característica uma boa relação entre resistência mecânica e tenacidade, atribuída a fatores como composição química, controle do processo termomecânico de fabricação e microestrutura final adequados (Zhao *et al.*, 2002).

O uso dos aços ARBL apresenta como umas das principais vantagens à espessura da parede dos tubos, a qual pode ser diminuída para a mesma pressão interna, reduzindo assim o peso e os custos envolvidos no transporte e montagem Bai e Bai,(2005).

Os aços ARBL são classificados segundo a API (American Petroleum Institute), em função de sua aplicação, composição química e resistência mecânica, aliado à boa soldabilidade na fabricação de aços e tubos para produção de dutos. A boa soldabilidade garantida destes materiais está relacionada com o baixo teor de carbono, quando comparados aos aços carbono convencionais, para a mesma resistência mecânica Soeiro Júnior *et al.*,(2013); API 5L, (2000).

A evolução dos aços API em termos microestruturas é ilustrada através da Figura 1, onde é possível verificar a redução do tamanho de grão e a sua correlação com o processo termomecânico utilizado Rosa, (2011).

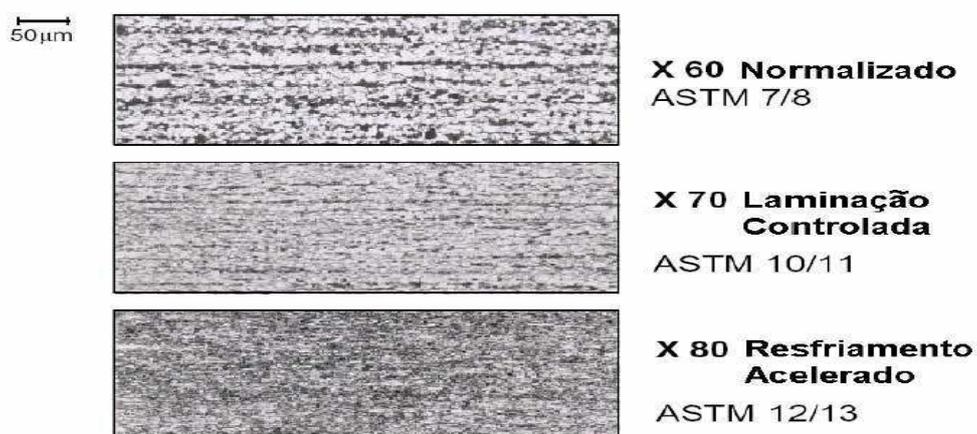


Figura 1- Evolução do tamanho de grão obtido pelos diferentes processos de laminação Fonte: (Rosa, 2011)

2.1.1 Aço API 5L X70

Mundialmente, desde a década de 80 até os dias atuais o aço API 5L X70 tornou-se o aço padrão para fabricação de tubos destinados à construção de malhas dutoviárias. O primeiro duto utilizando tubos de aço API 5L X70 foi construído na Alemanha ainda na década de 70. Entretanto, o futuro aponta para a redução de seu uso em favor de chapas de aço com graus superiores (Hulka, 2013).

O grau API, American Petroleum Institute, indica o limite mínimo e máximo de resistência ao escoamento para estes aços, assim o aço API 5L X70 possui um mínimo de resistência ao escoamento da ordem de 70 Ksi (483 MPa), e máximo da ordem de 90 Ksi (621 MPa). A estrutura mais comumente encontrada nos aços API 5L X70 é do tipo ferrítica -perlita permitido boas propriedades de resistência e tenacidade (Deardo, 1995).

Os aços API 5L X70 são bastante utilizados nas indústrias de petróleo e oleodutos para a transmissão de petróleo, devido à boa combinação de força e resistência, boa soldabilidade e baixa temperatura de transição dúctil para frágil. No entanto, o aço API X70 pode sofrer corrosão durante transporte de petróleo e de gás devido à presença de S_2 , O_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HS^- e H_2 (Huang *et al.*, 2011; Jia *et al.*, 2011; Heydari e Javidi, 2012; Zhao *et al.*, 2012; Zhao *et al.*,

2012; Mohtadi-Bonab *et al.*, 2013; Zheng *et al.*, 2013; Gadala e Alfantazi, 2014).

2.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição é considerada como sendo uma das técnicas mais importantes para obtenção de revestimentos metálicos, especialmente liga com filmes finos, pois a composição, microestrutura, e as dimensões dos materiais depositados podem ser controladas ajustando parâmetros eletroquímicos incluindo a densidade de corrente, composição do eletrólito e temperatura. Além disso, a eletrodeposição é uma técnica eficaz em termos de custos (Myung e Nobe, 2001; Eliaz *et al.*, 2005).

Com a eletrodeposição é possível produzir filmes com microestrutura amorfa ou cristalina, com tamanho de grãos variados e, até com microestrutura nanocristalina como no caso das ligas metálicas (Beltowska-Lehman *et al.*, 2012; Halim *et al.*, 2012).

A eletrodeposição é um processo relevante comercialmente, pois apresenta uma ampla faixa de aplicabilidade, devido a conferir muitas aplicações industriais, como por exemplo, aplicação de revestimentos em trocadores de calor, em sistemas micro-eletromecânicos, revestimento de metais, etc (Abdel-Hamid e Hassan, 2012). Este último é o exemplo mais próximo da vida cotidiana das pessoas, pois estamos cercados por objetos que têm um revestimento protetor ou decorativo. Exemplos desses objetos são relógios, botões, fivelas de cinto, maçanetas, guidões, nos circuitos de computadores, televisores, etc (Pasa *et al.*, 2006).

O processo de eletrodeposição consiste basicamente na imersão eu uma peça a ser revestida em um recipiente contendo o eletrólito e um contra-eletrodo que é a constituição essencial de uma célula eletrolítica. Os dois eletrodos são conectados a uma fonte de energia externa para que seja possível a corrente fluir, ou seja, é aplicada uma diferença de potencial por meio de uma fonte de energia externa de modo a provocar uma redução em um dos eletrodos, chamado cátodo, e uma oxidação no outro chamado ânodo. Sendo assim, o objeto a ser revestido (cátodo) é conectado ao terminal

negativo da fonte de energia externa, de tal modo que os íons metálicos são reduzidos a átomos de metal na superfície dele formando o depósito (Gamburg e Zangari, 2011).

A deposição de ligas segue os mesmos princípios da deposição de um metal simples. Contudo, ela requer, por definição, a codeposição de dois ou mais metais cujos íons metálicos devem estar presentes na solução eletrolítica que proporcionam um filme catódico. Os potenciais de deposição individuais dos metais podem ter valores próximo um do outro ou mesmo serem idênticos. Contudo, se seus potenciais diferem muito o único modo de conseguir a deposição da liga é controlando a atividade dos íons pela variação de suas concentrações. Com a eletrodeposição de ligas é possível obter depósitos com propriedades superiores aos obtidos por eletrodeposição de metais simples (Paunovic e Schlesinger, 2006).

A deposição catódica de metais simples ou de ligas ocorre através de três estágios principais, a saber: migração iônica, transferência de elétrons e incorporação. Elas descrevem o caminho percorrido pelos íons solvatados ou complexados através da solução até a superfície do cátodo. O movimento desses íons ocorre por meio de gradientes de concentração, no caso da difusão, e pela presença de um campo elétrico aplicado (migração). Na migração, os íons hidratados no eletrólito migram para o cátodo sob a influência de potencial aplicado por meio de difusão e/ou convecção. Para atingir a superfície do cátodo onde será realizada a transferência de elétrons e redução do metal, os íons solvatados ou complexados tem que entrar na dupla camada de difusão onde as moléculas de água dos íons hidratados são alinhadas pelo campo dessa camada. Eles continuam a avançar e entram, posteriormente, na dupla camada fixa onde por causa do maior campo presente perdem a estrutura hidratada e, assim, na superfície do cátodo o íon individual pode ser neutralizado e é adsorvido. O passo final é a aglomeração desses átomos adsorvidos que crescem formando núcleos de crescimento. Essa etapa é a incorporação em que os átomos adsorvidos deslocam-se para um ponto de crescimento no cátodo e é incorporado no retículo de crescimento (Paunovic e Schlesinger, 2006).

Existem cinco tipos de sistemas de deposição de ligas que são caracterizados pelo tipo de transporte iônico das espécies, pelo potencial dos metais, características da solução, maior deposição de um metal em relação ao outro e pela deposição de determinados metais que não podem ser depositados sozinhos. São eles: codeposição regular, irregular, de equilíbrio, anômala e induzida.

Na codeposição regular a deposição acontece sob controle por difusão. Sendo assim, os efeitos das variáveis na composição dos depósitos são determinados por mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão do cátodo e podem ser explicadas pela teoria da difusão simples. Na codeposição irregular a deposição é controlada mais pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão. Na codeposição de equilíbrio a deposição ocorre por meio de uma solução que está em equilíbrio químico com ambos os metais a serem eletrodepositados. Na codeposição anômala o metal menos nobre tende a depositar preferencialmente. No último tipo de codeposição, a induzida, é a deposição de ligas que contém metais que não podem ser depositados sozinhos a partir de banhos aquosos, tais como molibdênio, tungstênio ou germânio (Mudali e Raj, 2008).

Os revestimentos eletrodepositados não são apenas aplicados a fim de proteger o metal substrato da corrosão, mas também para aumentar a resistência ao desgaste, melhorar as propriedades elétricas, soldabilidade, aparência decorativa, etc (Mroz *et al.*, 2014).

2.2.1 Parâmetros que Influenciam nos Depósitos

O processo de eletrodeposição de ligas metálicas é geralmente influenciado pelos parâmetros que afetam as propriedades finais dos filmes obtidos, dentre os parâmetros destacam-se os parâmetros físicos: espessura, estrutura cristalina e orientação do substrato, por outro lado, a concentração do eletrólito, pH, temperatura, densidade de corrente, potenciais de deposição e uso de aditivos, como os parâmetros químicos.

Com o ajuste dos parâmetros químicos de deposição é possível controlar e otimizar as propriedades estruturais, mecânicas, magnéticas, etc, dos filmes eletrodepositados. Esses parâmetros determinam a qualidade dos

depósitos obtidos. Depósitos que apresentam elevada qualidade são caracterizados por serem contínuos, uniformes, não porosos, com boa aderência ao substrato, finamente granulados, brilhantes e lustrosos, além de dúcteis.

2.2.1.1 Densidade de Corrente

A densidade de corrente é o mais importante parâmetro do processo de eletrodeposição, uma vez que ela controla a composição química, a microestrutura, ou seja, na nucleação ou eletrocristalização influenciando a natureza dos grãos formados, bem como a taxa de eletrodeposição e eficiência de corrente (Santana *et al.*, 2003; Beltowska-Lehman *et al.*, 2012).

A taxa de deposição é aumentada quando são utilizados valores elevados de densidades de corrente, enquanto que em baixos valores de densidade de corrente, o metal é depositado lentamente fornecendo tempo adequado para o núcleo metálico crescer impedindo que novos núcleos sejam criados. Como resultado, o depósito é grosseiramente granulado. Todavia, a densidade de corrente pode ser aumentada até um valor limite sem prejuízos para os depósitos. Um aumento da densidade de corrente, dentro desse limite, aumenta a taxa de eletrodeposição, o tamanho do cristal é reduzido e, assim, os depósitos produzidos nesta faixa serão finamente granulados e uniformes. Por outro lado, quando a densidade de corrente ultrapassa o valor limite para um dado banho e temperatura, depósitos de baixa qualidade são obtidos. Estes são rugosos devido à rápida descarga de íons metálicos no cátodo com uma tendência a crescer por fora para o volume da solução. Outra possibilidade quando a densidade de corrente está acima do seu valor limite é a formação de um depósito queimado e esponjoso que é resultado de fatores como descarga de hidrogênio no cátodo, aumento da concentração de hidroxila no eletrólito e em volta do cátodo. Com isso hidróxidos do metal são precipitados. Quando hidróxidos estão incluídos nos eletrodepósitos em quantidade adequada, o depósito tem aparência queimada, esponjosa e escura. Portanto, para obter-se depósito de boa qualidade a partir de determinado banho uma densidade de corrente ótima deve ser aplicada (Gadag e Shetty, 2007)

2.2.1.2 pH do Banho

No processo de eletrodeposição, o parâmetro pH do banho eletrolítico possui forte influência, devido ao potencial da descarga de hidrogênio, na composição dos complexos com os metais a serem depositados e o grau de adsorção dos agentes de adição que são inviáveis de serem preditos, de forma que não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para um determinado processo de eletrodeposição, se não pelo empirismo, conforme (Santana, 2010). A evolução de hidrogênio que ocorre durante a eletrólise da solução provocada pela descarga de íons hidrogênio junto com íons dos metais que estão sendo depositados não só tem influência prejudicial na taxa de revestimento e na eficiência de corrente catódica, mas, frequentemente, afeta desfavoravelmente a estrutura e propriedades do metal a ser depositado por produzir depósitos esponjosos e pulverulentos, sulcos ou outros defeitos. O metal com a menor sobrevoltagem de hidrogênio é muito sensível à concentração de íons hidrogênio no eletrólito no processo de eletrodeposição (Abdel-Hamid e Hassan, 2012).

2.2.1.3 Temperatura do Banho

Assim como os outros fatores, o efeito do aumento Temperatura do Banho no processo de eletrodeposição, geralmente, provoca um decréscimo na polarização, aumenta a concentração de metal na camada de difusão e pode afetar a eficiência de corrente catódica da deposição do metal, particularmente aqueles depositados a partir de íons complexos (Santana et al., 2003), aumenta o tamanho do cristal, aumenta a solubilidade dos sais dos metais que, por sua vez leva a um aumento na condutividade da solução, a mobilidade dos íons dos metais aumenta e a viscosidade diminui, de modo que a camada de difusão é mais rapidamente reabastecida e, também aumenta a densidade de corrente obtida com uma dada voltagem (Abdel Hamid; Hassan, 2012).

2.3 Tungstênio e suas Ligas para Eletrodeposição

2.3.1 Tungstênio

Dentre os elementos, o tungstênio é o 18º elemento mais abundante da crosta terrestre, na tabela periódica pertence ao grupo 6 dos metais de transição ao lado do cromo e molibdênio. É um metal de massa atômica 183,85 u, número atômico 74 e apresenta estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrada, CCC, em condições ambientes, possui coloração cinza-aço, ponto de fusão 3422°C, massa específica 19,3 g/cm³, coeficiente de dilatação linear térmica 4,3x10-6°C⁻¹ e condutividade térmica muito alta (0,487 cal/cm°C) (Lassner, E. E Schubert, 1998).

Ele ocorre principalmente na forma de tungstatos: volframita, scheelita, ferberita (FeWO₄) e hubnerita (MnWO₄). Com teores de WO₃ da ordem de 75-80% em massa, a scheelita e a volframita são hoje a principal fonte do tungstênio produzido no mundo (Rieck, 1967). As reservas mundiais totalizam cerca de 3 milhões de toneladas, sendo mais de 60% localizadas na China. No Brasil, as principais jazidas de volframita estão situadas no Pará, Rondônia, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo. Os principais depósitos de scheelita localizam-se na região de Seridó, entre os estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba. Nossas reservas representam cerca de 1% do total mundial e o país responde por 0,3% da produção mundial do elemento (cerca de 61 mil toneladas em 2010). A China é a maior produtora mundial (85%) e é o país que mais consome tungstênio no mundo (Paulino ; Afonso, 2013).

Por apresentar propriedades interessantes e não ser atacado por nenhum ácido mineral, o metal tungstênio e suas ligas são bem solicitados em situações que necessitam de altas temperaturas e temperatura ambiente (Prasad, 1993).

Então, por motivos ambientais e de saúde pública, pesquisas têm sido desenvolvidas para encontrar alternativas de substituir o cromo, metal mais usado em revestimentos contra a corrosão, pois embora apresentando excelentes propriedades e baixos custos de produção, a solução do eletrólito utilizada em sua preparação contém íons Cr hexavalente tóxico (VI), de acordo

com as diretivas da UE(2000/53/WE2011/37/UE), deve ser eliminado (Brooman, 2000).

Dentre as alternativas possíveis, as ligas contendo o tungstênio parece ser uma escolha interessante e segura, porque o tungstênio fica situado no mesmo grupo do cromo da tabela periódica (grupo VI) e espera-se assim possuir as propriedades químicas similares àquelas do cromo (Lima Neto; Silva; Correia, 2006).

2.3.2 Ligas binárias de Tungstênio

As ligas de Tungstênio encontram aplicações em diversos campos, especialmente devido ao fato de que estes materiais mostram uma boa combinação de propriedades mecânicas e térmicas: alta densidade, alta resistência mecânica também em altas temperaturas, alto módulo de Young, ductilidade moderada, baixa expansão térmica, alta condutividade térmica e excelente resistência à corrosão. Por esta questão, elas são comumente utilizadas na indústria aeroespacial, automotivo, militares e tecnologias nucleares. Em mais detalhe, estes materiais são muitas vezes utilizados para balanceamento, absorvedores de vibrações (Lamporesi et al., 2007).

O alto ponto de fusão do tungstênio puro torna impossível aplicar as técnicas geralmente usadas de fabricação de ligas para outros metais, como a fundição e despejo em um molde. Neste caso, a técnica do metal em pó é frequentemente usada para a produção desta liga, em que os pós de tungstênio são misturados com os outros elementos de baixo ponto de fusão, tais como cobre, níquel, ferro, cobalto e cromo (Scapin, 2015).

Outra técnica de obtenção de ligas é a eletrodeposição através de banhos eletroquímicos, o qual vem se tornando uma técnica bastante atrativa para a preparação destas, pois obtém-se revestimentos metálicos mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico. A eletrodeposição constitui-se em um dos métodos mais utilizados para a obtenção de revestimentos metálicos, pois permite o controle de parâmetros importantes dos depósitos, como: composição química, composição de fases, microestrutura e espessura da camada (Landolt, 2007).

Com isso diversos estudos vêm sendo realizados a fim de investigar o processo de eletrodeposição do tungstênio com os metais do grupo do ferro em soluções aquosas, nos quais podemos destacar as ligas (Ni-W, Co-W, Fe-W), devido à ampla aplicação industrial (Younes-Metzler; Zhu; Gileadi, 2003). A adição do metal tungstênio nas ligas confere melhorias na sua durabilidade, dureza e resistência a altas temperaturas (Donten *et al.*, 2000).

2.3.2.1 Ligas Ni-W

As ligas Ni-W apresentam boas propriedades mecânica (por exemplo, elevada resistência à tração e dureza, assim como a resistência à abrasão), boa resistência a ácidos oxidantes fortes, elevada temperatura de fusão e aplicações de engenharia (Eliaz *et al.*, 2005; Argañaraz *et al.*, 2011). O interesse por eletrodeposição de ligas Níquel-Tungstênio (Ni-W) tem aumentado nos últimos anos devido à sua combinação única de tribológica, magnética, elétrica e eletro-erosão. Elas podem ser obtidas por meio de uma co-deposição induzida, isto é, o tungstênio(W) é codepositadas a partir de soluções aquosas com um metal do grupo do ferro formando uma liga (Cardinal *et al.*, 2009).

Mroz *et al.*(2014), estudaram a influência da liga Ni-W eletrodepositada em aço de baixo carbono no comportamento à fadiga, no qual uma das faces do substrato foi revestida com esta liga. Foram comparados o substrato puro e o substrato revestido com liga. O substrato revestido apresentou menor resistência à fadiga sob uma amplitude de tensão elevada. No entanto, em menores amplitudes de tensão, a resistência à fadiga de ambos os tipos de amostra foram semelhante.

Argañaraz *et al.*(2011), estudaram o revestimentos duros, dúctil, nanoestruturado e aderente de Ni-W, nos quais foram eletrodepositadas sobre aço de carbono, SAE 1010, a partir de uma solução de um eletrólito com pH 9,5 contendo tungstato de sódio, sulfato de níquel e citrato de sódio, utilizando diferentes pulso de corrente. A frequência de pulso atual foi o fator dominante para definir composição química, tamanho de grão, espessura, dureza e resistência corrosão do revestimento de Ni-W. O revestimento depositado apresentou entre 15 e 30% em W, o tamanho de grão variou de 65-140 nm,

dureza de 650-850 HV, e adesão ao aço(substrato) foi excelente. O carboneto de tungstênio presente no revestimento contribui para a sua elevada dureza.

Goldasteh e Rastegari (2014) produziram em seus trabalhos, revestimentos de Ni-W-TiO₂, em substratos de aço de baixo carbono, por meio de pulso de eletrodeposição. Para este fim, os efeitos de frequência, ciclo de funcionamento, tipo de corrente, e a presença de nano-partículas TiO₂ sobre o aço e as propriedades dos revestimentos foram investigados. Os resultados indicaram que a frequência de pulso igual a 1000 Hz e concentração de nano-partículas TiO₂ de 10 g/L foram as melhores condições de revestimento. A quantidade de nano-partículas de TiO₂ incorporados no revestimento produzidos sob as condições ótimas de revestimento foi de 1,47% em peso. Além disso, o tamanho do grão do revestimento foi de 4 nm e a microdureza igual a 780 Hv.

Lima Neto *et al.* (2006), desenvolveram um estudo comparativo das propriedades físico-químicas e eletroquímicas do cromo e as ligas eletrodepositadas de Ni-W-P. Segundo esses pesquisadores, o processo de eletrodeposição da referida liga amorfa foi coroado de êxito e apresentou melhor comportamento em relação à corrosão. O tratamento térmico conduziu às morfologias de superfície rachadas nas camadas do Cr, quando a morfologia de superfície das camadas Ni-W-P permaneceu homogênea e sem rachaduras.

2.3.2.2 Ligas Co-W

Estudos eletroquímicos mostram o interesse em obter ligas de cobalto-tungstênio (Co-W), pois uma vez desenvolvida possuem coeficientes de atrito mais baixo quando em contato com outro metal. O cobalto, Co, apresenta propriedades tribológicas superiores, pois possui uma estrutura cristalina hexagonal e uma microestrutura nanoescala (Weston *et al.*, 2010).

O desenvolvimento de Ligas de Co-W com estruturas amorfas ou nanocristalino é de grande interesse, uma vez que tais materiais com microestruturas possuem frequentemente melhor resistência à corrosão e propriedades tribológicas quando em comparação com os seus homólogos cristalinas (Capel; Shipway; Harris, 2003).

Ibrahim; Abd El Rehim; Moussa, 2003, estudaram a eletrodeposição induzida de ligas de Co-W sobre substratos de aço a partir de banhos de citrato de ácido para justificar os fatores que influenciam o teor de tungstênio. Os efeitos de alguns parâmetros, tais como, densidade de corrente, o pH e a temperatura foram avaliados. Observaram que a percentagem tungstênio na liga aumenta com o aumento do pH e que diminui com o aumento da densidade de corrente.

2.3.2.3 Ligas Fe-W

Na eletrodeposição de ligas de Fe-W ocorrem pelo menos quatro processos, ou seja, a redução de ambos os complexos de ferro e íons Tungstato, a evolução de hidrogênio, e a formação de produtos resultantes da redução incompleta de íons de ferro. As ligas Fe-W apresentam dificuldade em aderir aos substratos de aço (Tsyntsaru *et al.*, 2009).

As propriedades mecânicas dos revestimentos das ligas Fe-W depositados a partir de vários eletrólitos, com densidades de corrente variando de 1 a 35 A/dm^2 a temperaturas entre 40 - 90°C, foram relatados por (Donten, Mikolaj, Cesiulis; Stojek, 2000; Capel *et al.*, 2003), no qual a dureza máxima foi obtida para revestimentos de Fe-W eletrodepositadas em banhos de citrato de amônia na temperatura de 70 ° C.

2.3.3 Ligas Ternárias de Tungstênio

As ligas ternárias de Tungstênio obtidas por eletrodeposição também é de grande interesse, podendo destacar as ligas Fe-Ni-W e Co-Fe-W, por apresentar uma variedade de aplicações industriais.

O processo de eletrodeposição de ligas binárias de Ni-Fe tem sido extensivamente estudada nos últimos anos, devido às propriedades magnéticas e resistência à corrosão destas ligas (Son *et al.*, 2013). A introdução de tungstênio na liga de Ni-Fe tornando-a em ternária, Ni-W-Fe, podendo melhorar a sua durabilidade, dureza e resistência à corrosão quando sujeito a altas temperaturas (Younes-Metzler *et al.*, 2003).

Existem várias pesquisas na literatura que estudam as propriedades de ambas as ligas binárias Ni-W e Fe-W e alguns trabalhos que estudam as ligas de Ni-W-Fe (Donten, Mikolaj, Cesiulis, Stojek, 2000) (Sriraman; Raman; Seshadri, 2007).

Oliveira *et al.*, 2015, estudaram a otimização dos parâmetros para obter uma liga de Ni-W-Fe com elevada resistência à corrosão. Então, obteve revestimentos de ligas de Ni-W-Fe com bom brilho e adesão, obtendo melhores propriedades anticorrosivas em elevadas Densidade de corrente (125 mA/cm^2) e em alta temperatura do banho (70°C).

No caso das ligas Ligas amorfas Co-W, a introdução do terceiro elemento Ni, produzindo a liga Ni-W-Co por eletrodepositadas ocorre melhorias na resistência à corrosão (Santana *et al.*, 2007).

2.4 Corrosão

A corrosão é conceituada como a deterioração de um material, comumente metálico, por reações de natureza química ou eletroquímica, na qual os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra. De maneira simplificada, este processo subdividi-se em três etapas: processo anódico (passagem de íons para a solução), deslocamento de elétrons e íons (transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução), e processo catódico (recepção dos elétrons pelos íons ou moléculas da solução) (Gentil, 2007).

Com o crescente desenvolvimento mundial da produção de petróleo e gás, em reservas marítimas, as indústrias de exploração de petróleo registram a ocorrência de diversos tipos de corrosão em tubulações e equipamentos empregados na extração de petróleo e gás, quando expostos a meio contendo íons de cloreto.

Aços de oleodutos são conhecidos por serem suscetíveis a dois tipos de corrosão sob tensão: intergranular (clássica) e transgranular (não-clássica) (Oskuie *et al.*, 2012).

Considerando que a corrosão em meio aquoso, é a principal causa de deterioração de equipamentos e instalações industriais, cerca de 80% dos

casos de deterioração por corrosão são de natureza eletroquímica, o que explica a importância e o interesse das pesquisas no estudo da corrosão. O grau de nocividade da corrosão é definido pela avaliação da sua forma, intensidade e extensão da área atingida, sendo a forma de corrosão por pite a mais severa (Mariano, 2006).

O processo de corrosão em ambiente marítimo de águas profundas é caracterizado em baixas temperaturas, alta concentração de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de CO_2 e H_2S , microorganismos e alta concentração de sais dissolvidos. Entre os tipos de corrosão, a formação de pites é muito comum em água do mar e a mais difícil de controlar (Anselmo *et al.*, 2006).

Para avaliar a resistência à corrosão é necessário o conhecimento prévio dos fenômenos da polarização e passivação para um melhor entendimento dos resultados a serem obtidos pelas técnicas eletroquímicas.

2.4.1 Polarização

A polarização pode ser conceituada como a variação do potencial de equilíbrio estabelecido por um metal devido a reações que ocorrem em sua superfície, como a formação de produtos de corrosão.

Quando um eletrodo metálico se encontra em equilíbrio eletroquímico estabelece-se um potencial de equilíbrio (E_e) através da dupla camada elétrica, no qual a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução. Entretanto, quando se impõe a esse sistema um potencial externo que altera esse potencial, diz-se que o eletrodo está polarizado. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E_x , tem-se então a equação 6:

$$\eta = E_x - E_e \quad (1)$$

Quando η é positivo diz-se que a polarização é anódica e são criadas condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação, a qual procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente anódica (i_a). Quando η é negativo a polarização é dita catódica, tem-se um

suprimento de elétrons e a reação ocorre no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente catódica (i_c) (Wolyneq, 2003).

Sendo o potencial inicial diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, que é o que ocorre em corrosão, o valor é conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial misto. Da mesma forma, ao circular uma corrente pelo eletrodo, o potencial de corrosão sofrerá uma polarização (Gentil, 2007).

A velocidade de corrosão de um material, em um determinado meio, é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo e da relação entre a área anódica e catódica. Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo.

Entre os numerosos métodos utilizados para se estudar a corrosão, a polarização é fundamental. O método experimental consiste em realizar uma eletrólise, onde o eletrodo e o eletrólito são respectivamente o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente).

A polarização pode ocorrer de três formas:

- **Polarização por concentração** ($\eta_{conc.}$): é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrodo que está em contato com eletrólito e o resto da solução;
- **Polarização por ativação** ($\eta_{ativ.}$): é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação);
- **Polarização ôhmica** (η_{Ω}): resulta de uma queda de $I.R$, onde I é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa a resistência existente entre eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (Gentil, 2007).

2.4.2 Passivação

Existem situações em que a velocidade de corrosão de um metal em determinado meio é cineticamente limitada, nestas situações, este caráter aparentemente inerte ocorre quando o potencial do metal está deslocado de seu valor reversível. Assim, quando o potencial excede aquele que corresponde ao equilíbrio entre o metal e seu óxido, forma-se óxido ou hidróxido na superfície do metal. Dessa maneira, filmes com características especiais podem se formar na superfície metálica, diminuindo a velocidade de corrosão do metal. Nessa condição diz-se que o metal está passivado.

Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre), devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante.

A resistência à corrosão de uma liga em uma dada situação é maior, quanto mais extensa for à região de passivação e menor a densidade de corrente da região ativo-passivo (de passivação).

Os metais que se passivam são os formadores de películas protetoras. Como por exemplo: cromo, níquel, titânio, aço inoxidável que se passivam na presença dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera etc.

2.4.3 Corrosão em Dutos

A corrosão foi identificada como principal mecanismo responsável por falhas de dutos para transporte de petróleo e gás. A corrosão de oleodutos é um fenômeno muito complexo, e a complexidade surge como um resultado da interação de várias reações e processos que ocorrem simultaneamente, que, por sua vez, são muito específicos tanto para o material, quanto para interação com o ambiente. Particularmente, os ambientes onde as tubulações são encontradas desde altamente corrosivo, coleta de gás e petróleo, onde altos teores de gases como o CO_2 e H_2S são dissolvidos em várias fases para fluir os fluidos, ou em meios levemente corrosivos, ou seja, no solo, onde as

propriedades dos revestimentos e performance da proteção catódica (CP), são afetadas por corrosão devido às características do solo e atividade microbiana do ambiente (CHENG, 2015).

O aço API 5L X70 é um material típico de tubulações da indústria do petróleo e gás e frequentemente estão sob condições de corrosão, entretanto, poucos trabalhos foram realizados sobre a aplicação da técnica de revestimento por eletrodeposição de ligas em aços ARBL visando melhorar resistência à corrosão e ao desgaste.

Tian e Cheng, 2007, apresentaram em seus estudos que a obtenção de ligas por eletrodeposição de Ni-Co em aço API 5L X65 é capaz de melhorar significativamente a dureza e resistência ao desgaste e corrosão do aço no transporte das suspensões de óleo e areia provenientes das areias betuminosas, através da incorporação de micro partículas de Al_2O_3 .

Yang; Cheng, 2013, estudaram revestimentos compósitos de Ni-Co-SiC que foram preparados por uma corrente pulsada por eletrodeposição sobre aço API X65. Efeitos dos parâmetros de eletrodeposição, tais como ciclo de trabalho e frequência de pulso em propriedades e desempenho do revestimento depositado foram investigados. Os resultados mostram que, com a diminuição do ciclo e aumento da frequência de pulso, ocorrem as mudanças na morfologia do revestimento de nodular para uma estrutura acicular, apresentando grãos mais finos. Além disso, a quantidade de partículas de SiC depositadas no revestimento é aumentada. A microdureza e a resistência à corrosão do revestimento foi aumentada a um baixo ciclo de trabalho e uma frequência alta (10 Hz), o que está relacionado com o aumento da quantidade de partículas de SiC depositadas no revestimento.

2.5 Técnicas para Avaliar a Resistência à Corrosão

2.5.1 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas são as mais comuns utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão

controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos, a extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência de polarização, impedância, etc (Wolyneec, 2003).

2.5.1.1 Extrapolação das Retas de Tafel

Através da dupla camada elétrica, nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação.

Quando o sistema está em equilíbrio e, por exemplo, é imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada for alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η .

Sendo a corrente anódica igual à corrente de corrosão que circula no metal no potencial de corrosão (E_{corr}), o valor da corrente neste ponto será sempre zero, embora esteja ocorrendo um processo corrosivo e, portanto, nele circule uma corrente. Neste caso a corrente de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos. Um método que pode ser aplicado está baseado na extrapolação das curvas de Tafel.

A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (West, 1970). A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel (equação 2),

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

(2)

Pode-se representar graficamente a lei de Tafel em um diagrama E versus $\log i$ (Figura 2).

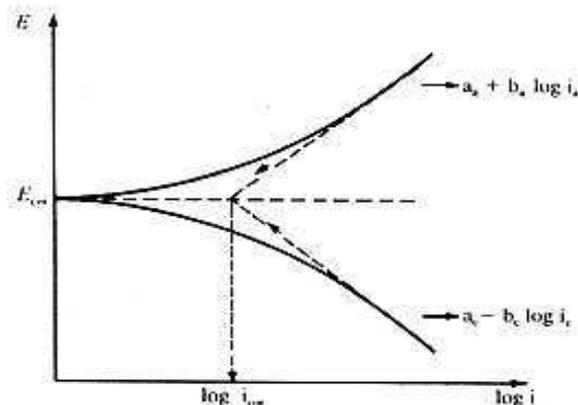


Figura 2 - Representação gráfica da lei de Tafel

Fonte: (Gentil, 2007).

Partindo do potencial de corrosão, é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Ao avanço da polarização os fenômenos, catódico e anódico tornam-se independentes se aproximando das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel ao potencial de corrosão será obtida a corrente de corrosão.

A equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel seguem 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 (Santana *et al.*, 2007).

2.5.1.2 Resistência à Polarização Linear

Esta técnica possui a vantagem de determinar a velocidade de corrosão através da realização da polarização anódica ou catódica de alguns milivolts em torno do potencial de corrosão do metal ou liga metálica (Lee e Kang, 2000). Evita algumas dificuldades práticas quando comparado ao método da extrapolação das curvas de Tafel.

O método de polarização linear, inicialmente assim chamado, foi popularizado por *Stern & Geary* em 1957 e recebe ultimamente o nome de método da resistência de polarização, por apresentar unidades de uma resistência (Ωm^2). A Figura 6 ilustra de forma esquemática a linearidade nas proximidades do potencial de corrosão quando as curvas de polarização são realizadas em escala linear. A resistência de polarização (R_p), é definida como o inverso da inclinação da reta da Figura 3, é independente do grau de linearidade.

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. Os equipamentos disponíveis funcionam basicamente com um circuito semelhante. O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais favorável para uso em laboratório, pois os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados (Wolynech, 2003).

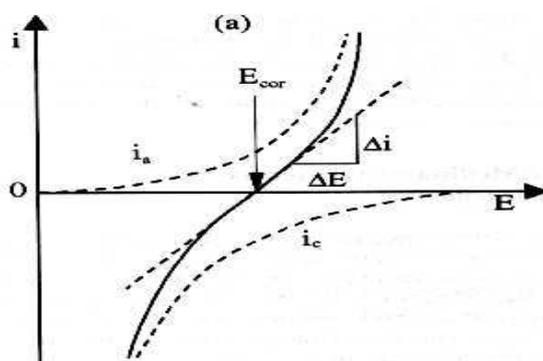


Figura 3 - Curva de polarização esquemática em escala linear.

Fonte: (Wolynech, 2003).

2.5.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorrem em

diferentes velocidades, e estas informações obtidas são de grande interesse na eletroquímica (Carvalho *et al.*, 2006).

Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude, aplicado num 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.

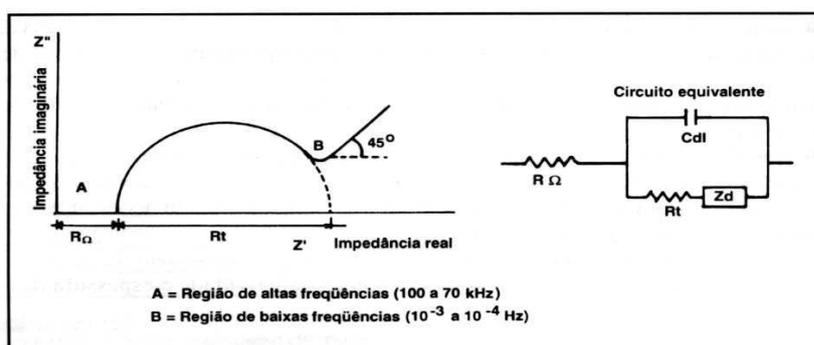


Figura 4 - Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.

Fonte: (Wolyneq, 2003)

O diagrama de Nyquist ilustrado na Figura 4 é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. 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 (Altube *et al.*, 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 (Es-Salah *et al.*, 2004).

A impedância eletroquímica é uma ferramenta de extrema valia para a investigação de mecanismos de corrosão, como nos resultados de investigação da dissolução de ferro em soluções ácidas obtidos por (Lebrini *et al.*, 2009). Com base nos resultados obtidos e mediante simulações matemáticas, os autores conseguiram demonstrar que a dissolução do ferro em meio ácido ocorre através da formação de três espécies intermediárias, cada uma correspondente a um dos arcos indutivos ou capacitivos observados.

O diagrama de Bode, Figura 5, é outra forma de representação de dados de impedância é menos comum de ser encontrado nos trabalhos técnicos. Este diagrama consiste de um plano de eixos ortogonais, nos quais se tem no eixo das ordenadas, duas grandezas: logaritmo da impedância ($\log |Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (Φ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log \omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas através do logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz (Wolyneec, 2003).

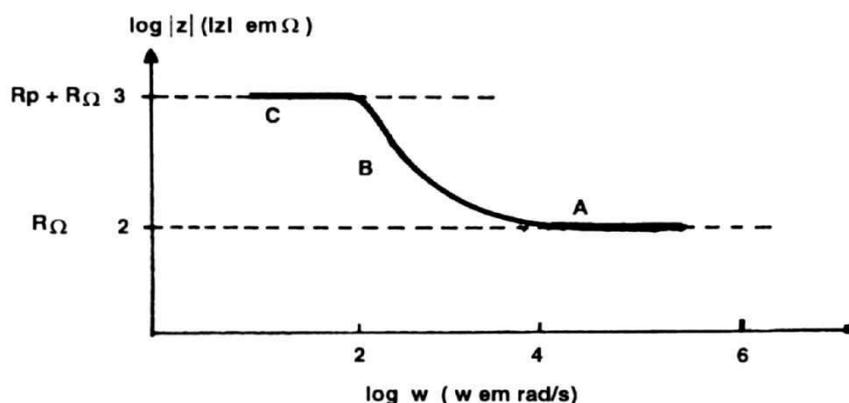


Figura 5 - Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.

Fonte: (Wolyneec, 2003)

2.6 Planejamento Experimental

Com a evolução tecnológica dos vários segmentos industriais, as empresas têm buscado cada vez mais a diminuição de custos, defeitos e variabilidade em seus processos. Para isto, a aplicação de métodos estatísticos nos processos de manufatura e de serviços tem se constituído em fator importante e diferencial entre as empresas.

Os métodos estatísticos são usados para análise de dados, além de ser utilizados para planejamento de experimentos, os quais são coletados. Por mais elaborada a análise que se faça, a falta de planejamento pode acarretar em grandes prejuízos, e o pesquisador pode perder muito tempo para que se perceba que deveria ter planejado os seus experimentos de maneira adequada.

A metodologia do planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método, os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não uma-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados (Santana *et al.*, 2007). Essa metodologia é considerada poderosa para melhorar a qualidade e a produtividade, tendo sido, cada vez mais utilizada pelas indústrias brasileiras (Rosa *et al.*, 2009).

Conforme Rosa *et al.* (2009) a metodologia do planejamento experimental é muito utilizada para se determinar, durante a fase de experimentação, quais dados e em quais condições devem ser coletados. Para Neto; Scarminio e Bruns(2007), o emprego deste método na sua forma tradicional, com matrizes completas 2^k , onde k representa a quantidade de fatores investigados e uma réplica completa requer $2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ observações, implica em um grande número de experimentos, o que pode tornar inviável o estudo, devido aos altos custos com ensaios.

A aplicação de planejamento de experimentos também pode ser realizada empregando matrizes fracionadas, proporcionando diminuição significativa na quantidade de experimentos. A aplicação da matriz fracionada implica, todavia, em prejuízo à análise estatística, uma vez que se confundem os efeitos dos fatores com os das interações (Benyounis e Olabi, 2008).

De acordo com (Montgomery e Runger, 2009), a ANOVA é um método estatístico utilizado para interpretar os dados experimentais nas tomadas de decisões e para testar estatisticamente as médias dos resultados, em suas diferentes condições. Com esse método, podem-se comparar três ou mais fatores e suas interações, fazendo uso do teste F, para comprovar quais são os fatores realmente significantes no processo, como também obter o valor do coeficiente de determinação (R^2) (Correia e Cardoza, 2011).

O coeficiente de determinação ou explicação R^2 quantifica a qualidade do ajustamento, pois fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas (Rodrigues e Lemma, 2005).

O Teste F apresenta a razão entre o F calculado e o F tabelado, sempre que esta relação for maior que um a regressão é estatisticamente significativa havendo relação entre as variáveis independentes e dependentes. Para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão deve ser no mínimo maior que quatro (Neto; Scarminio e Bruns, 2007).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. Objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O material utilizado para elaboração dos substratos foi fornecido pela USIMINAS na forma de chapa plana de aço ARBL de especificação API 5L X70 com espessura de 19 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química (% em peso) aço API 5L X70.

Tabela 1- Composição química (% em peso) do metal de base utilizado.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
API 5L X70	0,19	0,24	0,7	0,018	0,018	0,06	0,008	0,07

Fonte: USIMINAS

Os reagentes com levado grau de pureza analítica utilizados para preparação do banho eletrolítico foram;

- Citrato de Sódio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$);
- Sulfato de níquel ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$);
- Tungstato de Sódio ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$);
- Sulfato de Amônio ($(NH_4)_2SO_4$).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos substratos para Eletrodeposição

A preparação dos substratos consistiu inicialmente em corte da chapa de aço, para se obter os corpos de prova com dimensões (19x13x10)mm. Os corpos de prova foram lixados com lixas com granulação de 100, 180, 220, 320, 400, 600, 800 e 1000 até 1200 μm , utilizando a lixadeira manual e politriz.

3.2.2 Preparação do Banho Eletrolítico da liga Ni-W

A Tabela 2 apresenta a concentração dos reagentes que foram utilizados na preparação do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga Ni-W. O banho eletrolítico para eletrodeposição foi preparado pela dissolução de Citrato de Sódio em água bidestilada seguida pela adição de quantidades adequadas de Sulfato de Níquel, Tungstato de Sódio, e Sulfato de Amônia. O pH da solução foi ajustado pela adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de amônio. O Citrato de Sódio foi utilizado como agente complexante, para melhorar a estabilidade do banho eletrolítico. O Sulfato de Níquel e Tungstato de Sódio foram utilizados como espécies eletroativas e fonte de íons de níquel

e tungstênio, respectivamente. Já o Sulfato de Amônio foi utilizado para aumentar a eficiência da corrente na eletrodeposição.

Tabela 2 - Concentração do banho eletrolítico na eletrodeposição da liga Ni-W.

Composição do eletrólito	Concentração
	M
$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	0,5
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0,2
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,3
$(NH_4)_2SO_4$	0,2

Fonte: Autor

3.2.3 Eletrodeposição

A eletrodeposição da liga Ni-W sobre o aço API 5L X70 foi realizada em uma célula eletroquímica composta por uma solução eletrolítica e por dois eletrodos (substrato e placa de platina). O substrato de aço com uma área exposta de $2,47\text{cm}^2$ foi utilizado como o cátodo, enquanto que a placa de platina com área de 1cm^2 foi usada como ânodo, nos quais foram colocados a uma distância de 3 cm a partir do cátodo. As condições do processo de eletrodeposição foram conduzidas através do Planejamento Experimental descrito a seguir.

3.2.4 Planejamento Experimental

Para otimizar o processo de eletrodeposição das ligas de Ni-W, foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 ampliado em configuração estrela, também chamado de Planejamento Composto Central Rotacional, que consiste na rotação de 45° no cubo formado pelo planejamento fatorial 2^3 .

A matriz do Planejamento Experimental aplicado é apresentada na Tabela 3. Foram realizados 16 experimentos, sendo oito fatoriais (combinações dos níveis -1 e $+1$), seis axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$) e duas repetições no ponto central (0) para verificação do erro. Os ensaios foram efetuados em ordem aleatória, segundo o procedimento determinado por Barros Neto, Scarminio e Bruns (1996).

O deslocamento axial (níveis - α , -1, 0, +1, + α) é utilizado para o ajuste dos modelos quadráticos, e o cálculo do valor de α é feito usando a equação 3 determinada por Box e Wilson (1951).

$$\alpha = [2^K]^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

K = número de variáveis independentes (K= 3), logo, $\alpha = 1,682$.

Tabela 3 - Valores reais e os níveis dos fatores do planejamento fatorial completo (2^3 + “configuração estrela”).

Variáveis de Entrada	Níveis				
	-1,682	- 1	0	+ 1	+1,682
pH	3,98	5	6,5	8	9,02
Temperatura do Banho(°C)	29,77	40	55	70	80,23
Densidade de corrente(mA/cm ²)	12,96	30	55	80	97,04

Fonte: Autor

A Tabela 4 apresenta, de acordo com as regras do planejamento fatorial ampliado em configuração estrela, a sequência das dezesseis combinações possíveis das variáveis de entrada com o ponto central, para as eletrodeposições dos revestimentos de tungstênio.

Tabela 4 - Matriz do planejamento dos experimentos em sua forma codificada

Exp.	pH	Temperatura do Banho (°C)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
1	5 (-1)	40 (-1)	30 (-1)
2	5 (-1)	40 (-1)	80 (1)
3	5 (-1)	70 (1)	30 (-1)
4	5 (-1)	70 (1)	80 (1)
5	8 (1)	40 (-1)	30 (-1)
6	8 (1)	40 (-1)	80 (1)
7	8 (1)	70 (1)1	30 (-1)
8	8 (1)	70 (1)	80 (1)
9	3,98 (-1,68)	55 (0)	55 (0)
10	9,02 (1,68)	55 (0)	55 (0)
11	6,5 (0)	29,77 (-1,68)	55 (0)
12	6,5 (0)	80,23 (1,68)	55 (0)
13	6,5 (0)	55 (0)	12,96 (-1,68)
14	6,5 (0)	55 (0)	97,04 (1,68)
15	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)
16	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)

Fonte: Autor

3.2.5 Tratamento Térmico

As amostras com os revestimentos que apresentarem os melhores e os piores resultados com relação à análise de corrosão foram submetidas ao Tratamento Térmico na presença do fluxo de nitrogênio, com a finalidade de avaliar o efeito do Tratamento Térmico na Cristalinidade e na Resistência a Corrosão dos revestimentos.

As amostras foram colocadas no forno à temperatura ambiente, as quais foram aquecidas a uma taxa constante de 10 °C/ min nas temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C por 1 hora sob atmosférica de nitrogênio a uma taxa de fluxo igual a 120 mL/min.

3.2.6 Caracterização

3.2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras eletrodepositadas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o objetivo de observar a influência dos parâmetros de deposição sobre a morfologia da camada obtida. Foi utilizado um microscópio TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150.

3.2.6.2 Difração de Raios-x

Para avaliar a cristalinidade do revestimento foram realizados ensaios de difração de raios-x (DRX), utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6000 com a radiação K-alfa do Cobre, ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA. Os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de 2θ compreendida entre $30 - 90^\circ$, com passo de $0,02^\circ$, velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$, com ângulo de incidência de 3° . A técnica de difração de raios-x permite identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nos materiais, determinar parâmetros de rede da célula unitária e tamanho de cristal.

3.2.6.3 Ensaio de Microdureza

Para realização do ensaio de microdureza foi utilizado o microdurômetro Shimadzu da série HMV, com escala Vickers. As medidas de microdureza dos revestimentos eletrodepositados foram feitas antes e após o Tratamentos Térmicos das amostras. A carga aplicada foi de 10 g (98,07 mN), com um tempo de carregamento de 30 segundos.

3.2.6.4 Análise de Composição Química

Os revestimentos foram submetidos à análise de composição química utilizando o EDX - Energy Dispersive X-Ray (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X), utilizando-se um espectrômetro digital SHIMADZU,

modelo 720. Nestes testes foram utilizadas as seguintes condições de operação do equipamento: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) e com um colimador de 10 mm, com um detector de estado-sólido tipo Si(Li) com resfriamento por nitrogênio líquido.

3.2.6.5 Análise de Corrosão

Na análise de corrosão, as amostras foram submetidos à análise de resistência à corrosão, por Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE), utilizando o Equipamento Potenciostato/Galvanostato PG STATE30 da Autolab, Figura 6, o qual funciona com auxílio de uma placa de interface PCI instalada em um computador, que possui o software NOVA 1.9, para a aquisição de dados.



Figura 6 - Potenciostato/Galvanostato PG STATE30 da Autolab.

Fonte: Autor

O esquema de montagem da célula de corrosão (Figura 7) foi constituindo de uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, sendo: o Eletrodo de Trabalho os substratos revestidos com a liga Ni-W, o Eletrodo de Calomelano Saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) como eletrodo de referência e um Eletrodo de fio de platina como contra-eletrodo em forma de espira para aumentar a superfície de contato. As análises foram realizadas com uma solução de 1M de NaCl à temperatura ambiente, no interior de uma Gaiola de Faraday, conforme apresentado na Figura 8.

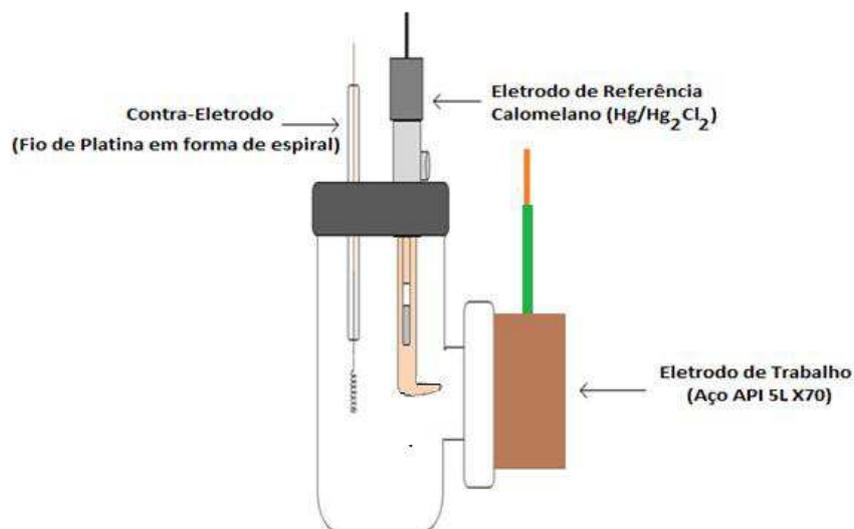


Figura 7 - Esquema de montagem da célula de corrosão



Figura 8 - Célula eletroquímica e Gaiola de Faraday para análise de corrosão.

Fonte: Autor

As curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear, PPL, foram obtidas a uma taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas com os potenciais selecionados das curvas de PPL, com um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz com uma amplitude de 0,01V (ASTM Standards G5, 1994).

Figura 9 apresenta o fluxograma das atividades que foram realizadas.



Figura 9 - Fluxograma de Atividades Realizadas

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta todos os resultados obtidos na caracterização da liga de Ni-W sobre o aço API 5L X70. Serão apresentados e discutidos, baseando-se na literatura, os resultados das caracterizações e otimização do processo de eletrodeposição para obtenção dos melhores resultados de composição química, morfologia da superficial, microdureza e da resistência à corrosão dos revestimentos obtidos. A apresentação dos resultados foi dividida em duas partes. A primeira parte mostra a influência das variáveis de entrada (pH do banho eletrolítico, temperatura do banho eletrolítico e densidade de corrente) na resistência à corrosão e a segunda parte a influência do tratamento térmico no revestimento que apresentou o melhor comportamento contra a corrosão.

4.1 Composição Química

Durante o processo de eletrodeposição foi avaliado o efeito do pH do banho, da temperatura do banho e da densidade de corrente na composição química dos revestimentos obtidos. Para obter a composição química em percentual em peso dos metais níquel e tungstênio foi utilizado as medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX). A Tabela 5 mostra a matriz do planejamento e os resultados obtidos através do EDX para todos os experimentos realizados.

A Tabela 5 apresenta os resultados de composição química que comprovam a formação da liga Ni-W, pois houve a deposição dos dois metais em todas as condições avaliadas.

Tabela 5 - Matriz do planejamento experimental: níveis (codificados e reais) e resposta (composição química).

Exp.	Níveis codificados e reais			Resultados	
	pH	Temperatura do Banho (T) °C	Densidade de Corrente (j) (mA/cm ²)	Ni (wt%)	W (wt%)
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 (-1,682)	55 (0)	55 (0)	83	17
10	9,02 (1,682)	55 (0)	55 (0)	80	20
11	6,5 (0)	29,77 (-1,682)	55 (0)	80	20
12	6,5 (0)	80,23 (1,682)	55 (0)	80	20
13	6,5 (0)	55 (0)	12,96 (-1,682)	79	21
14	6,5 (0)	55 (0)	97,04 (1,682)	71	29
15	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)	70	30
16	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)	69	31

Fonte:Autor

Foi observado que a variável pH apresentou uma maior influência na proporção percentual em peso dos metais Níquel (Ni) e Tungstênio (W) em relação as variáveis densidade de corrente e temperatura do banho, conforme os resultados apresentados através dos diagramas de Pareto, Figura 10 e 11. Os diagramas de Pareto permitem determinar quais os coeficientes do modelo que apresenta maior influência estatística representada pelas colunas, e a linha transversal às colunas correspondente ao nível de significância de 5%.

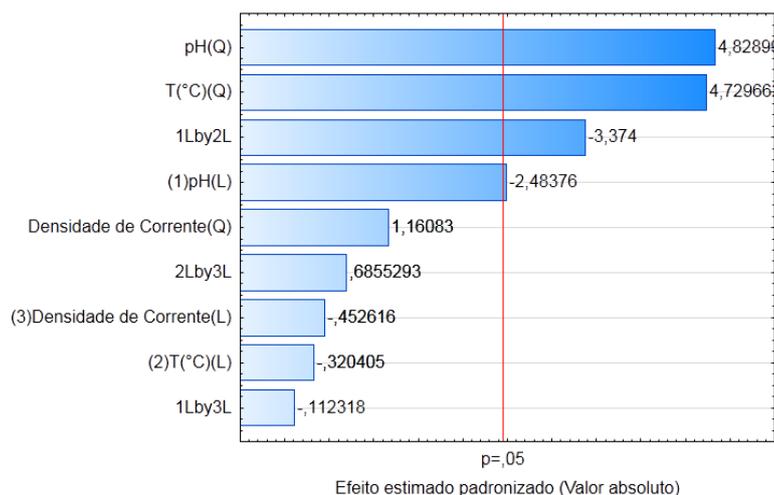


Figura 10 – Gráfico de Pareto para o percentual em peso do Níquel (Ni).

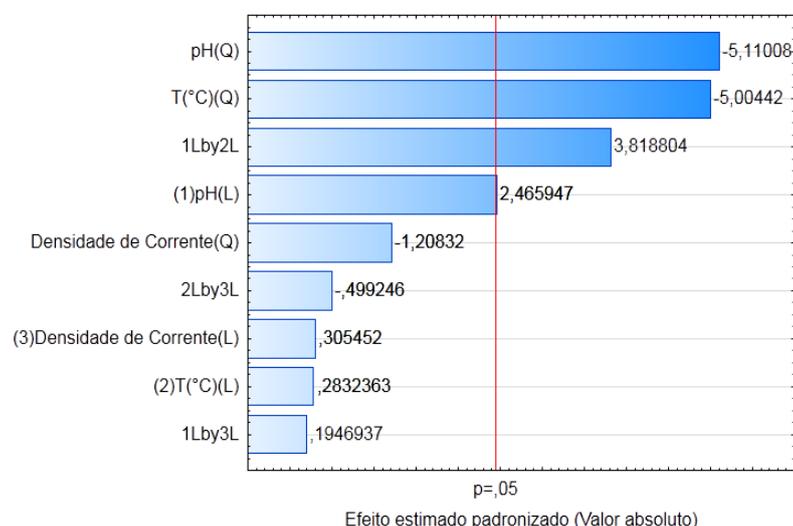


Figura 11 – Gráfico de Pareto para o percentual em peso do Tungstênio (W).

Os maiores percentuais de níquel (Ni) foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi avaliado nos níveis inferiores (-1 e -1,682) e superiores (+1 e +1,682) do planejamento, ou seja, em valores de pH ácido (3,98 e 5) e alcalino (8 e 9,02). Por outro lado, os menores percentuais de Tungstênio (W) foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi avaliado nos níveis inferiores (-1 e -1,682) e superiores (+1 e +1,682) do planejamento, ou seja, em valores de pH ácido (5 a 3,98) e alcalino (8 a 9,02). Já no valor de pH intermediário, ou seja, no ponto central (0) do planejamento (pH = 6,5), foi observado os maiores percentuais de Tungstênio (W) e os menores percentuais de níquel (Ni). Resultados semelhantes para este comportamento foram relatados na literatura (Younes-Metzler *et al.*,2003); os autores

estudaram o fenômeno da codeposição anômala de tungstênio na presença de níquel (Ni) na faixa de pH de 4 a 8, no qual obtiveram um aumento no percentual de Tungstênio na faixa de pH de 4 a 7, o que corresponde ao aumento dos complexos $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$ e $[\text{Ni}(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$ no eletrólito dentro desta faixa. Por outro lado, um aumento adicional no valor de pH até 8 levou a uma diminuição no percentual de Tungstênio. A Equação 4 mostra como pode ser formado o complexo misto:



A literatura relata diversos tipos de mecanismos para explicar a indução na deposição do W por metais do grupo do ferro (grupo 8B: Fe, Ni e Co). De um modo geral, diferentes compostos iônicos de W são formados dependendo do pH do banho eletrolítico, como, por exemplo, o íon tungstato (WO_4^{2-}). Estes compostos devem ser induzidos para que o W seja depositado na forma de uma liga, pois, na sua forma pura o W não pode ser depositado a partir de uma solução aquosa devido à formação de uma camada de WO_3 insolúvel na superfície do cátodo (Lima-Neto et al., 2010; Argañaraz et al., 2011; Tsyntsaru et al., 2013).

Através dos gráficos de superfície de resposta das Figuras 12 e 13, pode-se observar o comportamento dos percentuais de Níquel (Ni) e Tungstênio (W) níveis inferiores, intermediário e superiores do planejamento.

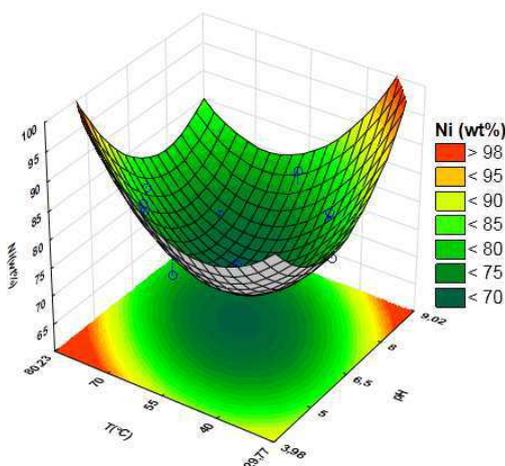


Figura 12 - Superfície de resposta dos efeitos da pH do Banho versus a Temperatura do Banho para a Densidade de Corrente (mA/cm^2) fixada no ponto central, tendo como resposta percentual de Níquel.

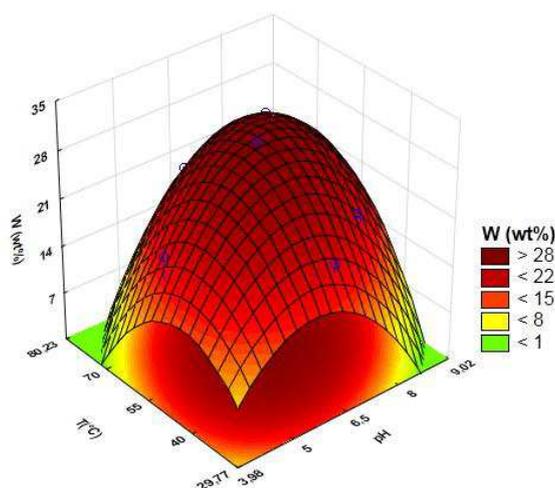


Figura 13- Superfície de resposta dos efeitos da pH do Banho versus a Temperatura do Banho para a Densidade de Corrente (mA/cm^2) fixada no ponto central, tendo como resposta percentual de Tungstênio.

O efeito da variável temperatura do banho foi mais efetivo no percentual de tungstênio nos níveis de inferiores (-1 e -1,682) a intermediário (0) do planejamento, ou seja, em valores de temperatura do banho ($29,77^\circ\text{C}$ e 40°C) e (55°C), no qual houve um aumento no percentual de tungstênio atingindo valor máximo em 55°C . Por outro lado, os menores percentuais de Tungstênio (W) foram obtidos quando a temperatura do banho foi avaliada nos níveis superiores (+1 e +1,682), ou seja, nas temperaturas de 70° e $80,23^\circ\text{C}$. No caso do percentual de Níquel, foi observado um comportamento contrário, ou seja, nos níveis inferiores e superiores do planejamento foram obtidos os maiores percentuais de Níquel, enquanto no nível intermediário foi obtido o menor percentual. Cabe destacar que foram obtidos uma maior proporção de Ni em todos os experimentos. Resultados semelhantes foram relatados na literatura (Chang et al., 2011; Santana et al., 2013); os autores avaliaram o efeito da temperatura e da densidade de corrente sobre a composição química da liga Ni-W e observaram os percentuais em massa de níquel nos revestimentos obtidos aumentam com a diminuição da densidade de corrente e com a diminuição da temperatura do banho. Consequentemente foi observado que com o aumento da densidade de corrente e da temperatura do banho ocorreu o aumento dos percentuais em massa de tungstênio nos revestimentos. A literatura relata que a deposição do W pode ser controlada

por mecanismos de difusão de íons complexos contendo o W, como por exemplo, os complexos de tungstato e citrato representados de maneira geral como: $[(WO_4)_p(HCit)_qH_r]^{(2p+3q-r)-}$, além do mecanismo de codeposição induzida. Essa difusão pode ser acelerada quando são utilizados valores elevados de densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico (Farzaneh *et al.*, 2010; Tsyntsar *et al.*, 2013).

A variável densidade de corrente no processo de eletrodeposição é a mais importante, uma vez que ela controla a composição química, a microestrutura, bem como a taxa de eletrodeposição (Santana *et al.*, 2003; Beltowska-Lehman *et al.* 2012). Observou-se que a deposição do Tungstênio não foi favorecida quando a densidade foi avaliada nos níveis superiores (+1 e +1,682), ou seja, nas densidades de corrente (80 mA/cm² e 97,04 mA/cm²). Resultados semelhantes foram encontrados por (Lee *et al.*, 2015), os autores avaliaram o controle da densidade de corrente aplicada e o pH do eletrólito sobre a composição química da liga níquel-tungstênio (Ni-W) e observaram em seus estudos que o aumento da Densidade de Corrente, Temperatura do Banho e pH do Banho, o conteúdo de Tungstênio diminui na eletrodeposição da liga Ni-W. A variação no percentual de W depende das correntes aplicadas e pode ser atribuído à baixa eficiência de corrente devido ao aumento da evolução do gás hidrogênio em alta densidade de corrente. A evolução do gás hidrogênio pode induzir um aumento do pH próximo da superfície do substrato, resultando na deficiência do complexo $[(WO_4)(Cit)(H)]^4$.

4.2 Aparência dos revestimentos: morfologia superficial

A técnica de caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar o efeito das variáveis pH do banho, temperatura do banho e densidade de corrente sobre a morfologia da superfície dos revestimentos, liga Ni-W, eletrodepositados em aço API 5L X70.

A morfologia dos depósitos foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 2000 x. Resultados mostraram que nos Experimentos 4 e 16, a densidade de corrente afeta diretamente a

morfologia de ambos revestimentos. O mesmo comportamento foi observado por (Senna *et al.*, 2005) e por (Krishnan *et al.*, 1996).

Observa-se através das imagens por MEV, Figuras 14 e 15, as morfologias obtidas a partir dos revestimentos depositados com a liga Ni-W nas condições dos Experimentos 4 e 16, respectivamente,

A Figura 14 apresenta a imagem por MEV o revestimento obtido através do experimento 4. O revestimento apresentou uma camada homogênea com pequenos nódulos (grãos) e pequenas trincas (fissuras) que podem estar associada ao efeito da elevada Densidade de Corrente utilizadas (80 mA/cm^2).

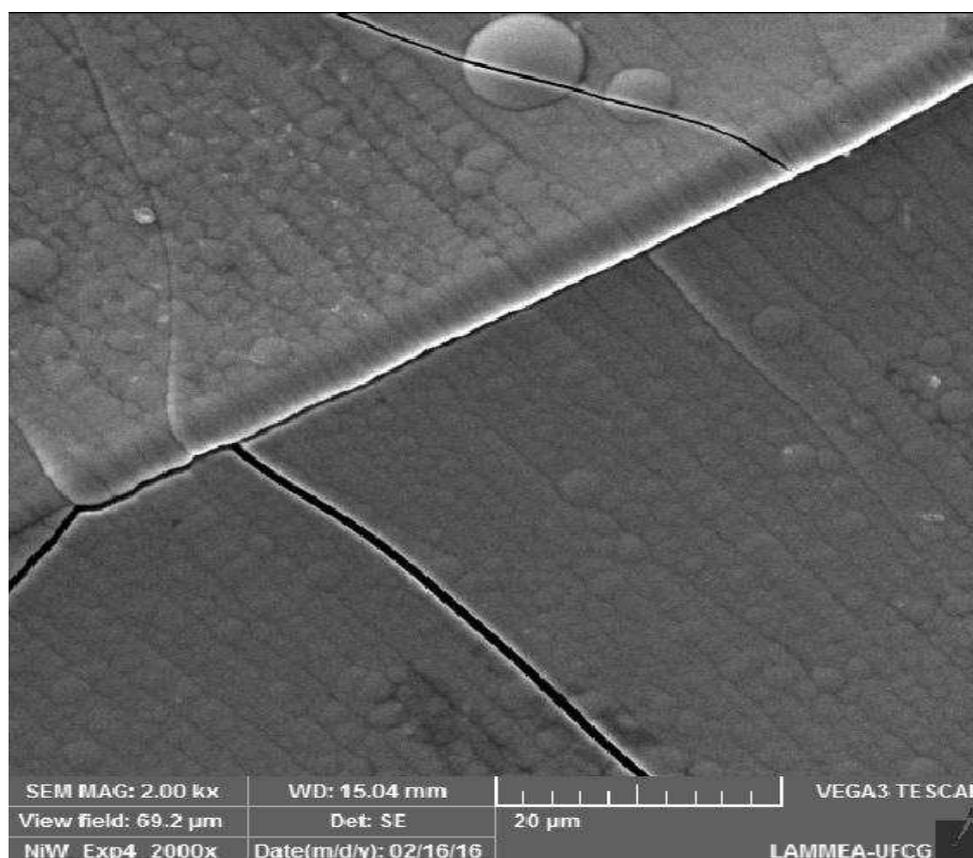


Figura 14- Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do Revestimento obtido no experimento 4 com ampliação de 2000x.

A Figura 15 apresenta a imagem por MEV do revestimento obtido nas condições do experimento 16, no qual apresentou-se uma camada homogênea, sem trincas, com nódulos(grãos) maiores que os que foram observados no revestimento obtido pelo Experimento 4. A diferença entre os tamanho dos nódulos está relacionada com o aumento da densidade de corrente, isto é, com o aumento da densidade de corrente ocorre o refinamento dos nódulos.

Resultados semelhantes foram encontrados por (Santana *et al.*, 2013) que estudaram a otimização das condições de operações para eletrodeposição da liga Ni-W e Hanwei e Shouya (2010) que estudaram a eletrodeposição da liga Cu-Ni-W. Este fenômeno esta relacionado com o uso da densidade de corrente em níveis mais elevados, que proporciona um refinamento dos grãos. Isto é, os nódulos foram diminuídos de tamanho dessa forma favorecendo o processo de nucleação. As trincas presentes no revestimento estão relacionadas com as tensões internas geradas em função da densidade de corrente aplicada. De acordo com Ribic-Zelonic *et al* (2010)., o aumento na densidade de corrente conduz a um aumento na taxa de evolução do hidrogênio que indiretamente afeta as características do revestimento obtido. A evolução do hidrogênio pode afetar significativamente a morfologia da liga e distribuição de tamanhos das partículas dos revestimentos.

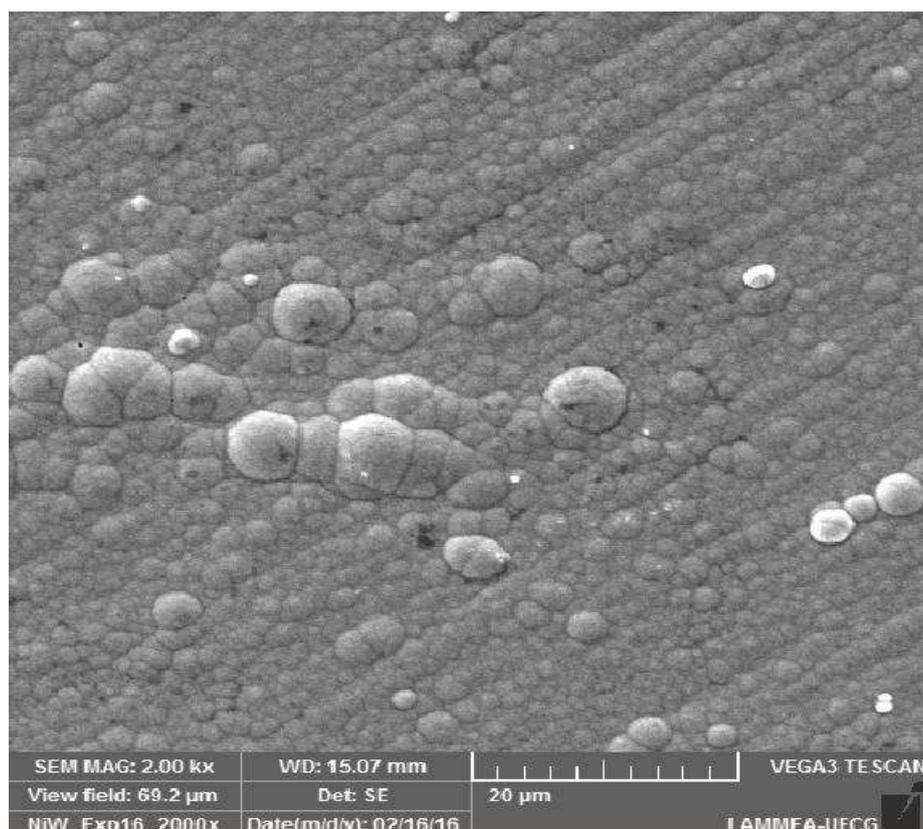


Figura 15 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do Revestimento obtido no experimento 16 com ampliação de 2000x.

Observa-se na Figura 16, através de imagem por MEV da secção transversal do revestimento obtido através do experimento 16 (liga $\text{Ni}_{69}\text{W}_{31}$), não apresentou imperfeições capazes de atingir a superfície do substrato, logo apresentou boa adesão do revestimento depositado no substrato.

O revestimento apresentou uma espessura de camada de 10,05 μm (Exp. 16) aproximadamente. Resultados semelhantes foram encontrados por (Antonakaki *et al.*, 2016) que estudaram o efeito do revestimento nanocristalino Ni-W sobre as propriedades mecânicas do substrato.

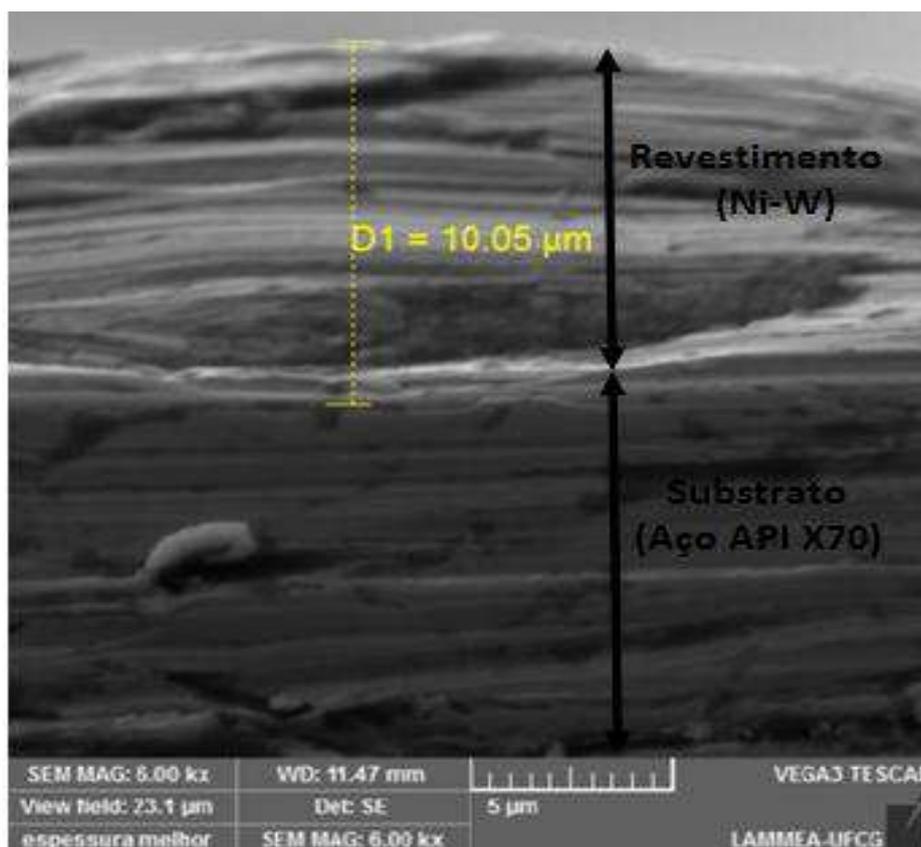


Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal do Revestimento obtido no experimento 16 com ampliação de 2000x.

4.3 Caracterização por Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para avaliar a presença ou não de estrutura cristalina dos revestimentos de Ni-W, eletrodepositados em aço API 5L X70. A seleção do experimento para apresentação dos resultados, foi a partir da análise de composição química, ou seja, nos experimentos que apresentaram menor e maior percentual de Tungstênio referente aos experimentos (4 e 16) respectivamente. A Figura 17 mostra os difratogramas para os experimentos 4 e 16 e também do substrato. Todos os revestimentos apresentaram ausência de estrutura cristalina, isto é, comportamento amorfo ou parcialmente amorfo.

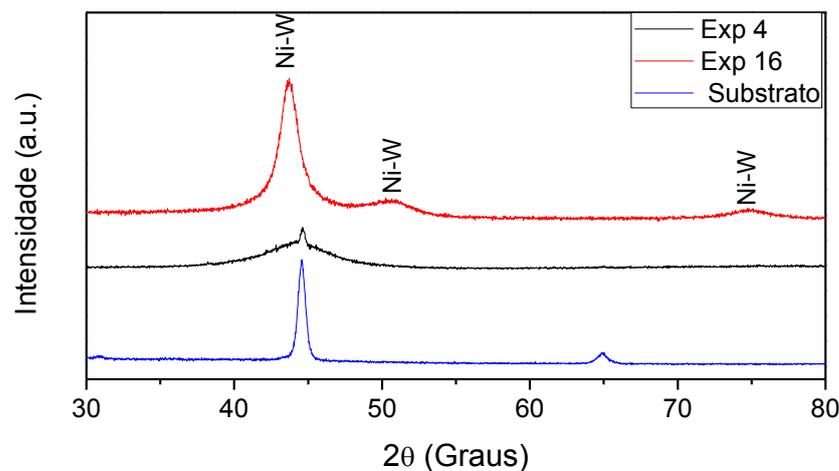


Figura 17- Parâmetros de difração de raios-X do revestimento(liga Ni-W) do Exp. 4 e Exp16, e Substrato (Aço API 5L X70)

Inicialmente para o revestimento como depositado, verifica-se na Figura 17 que o revestimento analisado apresentou-se um sinal, banda larga, em $2\theta = 43,78^\circ$, característico amorfo. Pode -se observar que o experimento 16 possui um pico que pode indicar um revestimento parcialmente amorfo podendo apresentar uma estrutura parcial cristalina com configuração cúbica de face centrada (CFC) correspondente ao plano cristalográfico (111), resultados estes confirmados na literatura por Chianpairot et al., (2011). O plano de estrutura CFC da fase do níquel puro, indica que a estrutura da liga de Ni-W é uma solução sólida, a medida que W substituiu a posição de Ni na rede de cristal (Shu *et al*; 2006).

Segundo Grabchikov *et al.*(2009) os mecanismos de formação de revestimentos amorfos são muito diversos e complicados, pois diferentes fenômenos podem influenciar no mecanismo de nucleação. No caso de ligas amorfas de W os autores propuseram que a formação do filme amorfo pode ser explicada com base no modelo clássico de nucleação. De acordo com esse modelo várias etapas são responsáveis pela formação da película, sendo elas: a formação de centros de nucleação, crescimento e junção dos centros de nucleação, formação de canais ou fronteiras entre os grãos e, por fim, a formação do revestimento contínuo. Os autores também apontaram a influência

do aumento na composição química do W na formação da estrutura amorfa das ligas Ni-W.

De acordo com Królikowski *et al.* (2009); Yamasaki, (2000) e Zhu *et al.* (2002), quando o conteúdo de tungstênio atinge o valor crítico acima de 20%wt, a estrutura cristalina é alterada para estado amorfo. Já de acordo com HE; WANG; LU, (2006) e OLIVEIRA *et al.*, (2015), as ligas binárias de Ni-W apresentam um caráter amorfo quando o teor de W no revestimento somente quando atinge os valores a partir de 42%wt.

As propriedades microestruturais das ligas de Ni-W dependem principalmente da composição química e condições de deposição (Grabchikov e Yaskovich, 2006). De acordo com a literatura, filmes amorfos podem apresentar propriedades interessantes do ponto de vista industrial, como propriedades catalíticas, elevada resistência à corrosão, melhores propriedades mecânicas, ausência de efeitos de tensões internas que podem ser causados em materiais com estrutura cristalina, entre outras propriedades. (GRABCHIKOV; YASKOVICH, 2006; LIMA-NETO *et al.*, 2006; SANTANA *et al.*, 2006; SANTANA *et al.*, 2007a; ALIMADADI *et al.*, 2009)

4.4 Microdureza

A Tabela 6 apresenta os resultados de microdureza dos revestimentos obtidos na escala Vickers (HV) em relação às variáveis pH do banho, temperatura do banho e densidade de corrente.

De acordo com os resultados do ensaio de microdureza, nota-se que o revestimento (Experimento 16) apresentou a maior microdureza, enquanto que o revestimento (Experimento 4) apresentou o menor, conforme destacados em vermelho na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados de microdureza dos revestimentos eletrodepositados com a liga Ni-W.

Exp.	pH	Temperatura do Banho (°C)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Microdureza (HV)
1	5 (-1)	40 (-1)	30 (-1)	516
2	5 (-1)	40 (-1)	80 (1)	522
3	5 (-1)	70 (1)	30 (-1)	463
4	5 (-1)	70 (1)	80 (1)	310
5	8 (1)	40 (-1)	30 (-1)	479
6	8 (1)	40 (-1)	80 (1)	564
7	8 (1)	70 (1)	30 (-1)	468
8	8 (1)	70 (1)	80 (1)	504
9	3,98 (-1,682)	55 (0)	55 (0)	381
10	9,02 (1,682)	55 (0)	55 (0)	398
11	6,5 (0)	29,77 (-1,682)	55 (0)	438
12	6,5 (0)	80,23 (1,682)	55 (0)	389
13	6,5 (0)	55 (0)	12,96 (-1,682)	481
14	6,5 (0)	55 (0)	97,04 (1,682)	580
15	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)	622
16	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)	625

Fonte: Autor

Foi observado que a variável pH e temperatura apresentou uma maior influência nos valores da microdureza em relação a variável densidade de corrente conforme os resultados apresentados através do diagrama de Pareto na Figura 18.

Os menores valores de microdureza do revestimento depositado foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi avaliado nos níveis inferiores (-1,682 e -1) e superiores (+1 e +1,682) do planejamento, ou seja, em valores de pH ácido (3,98 e 5) e alcalino (8 e 9,02), respectivamente. Nestas condições, foram observados os menores percentuais de Tungstênio (W). Já no valor de pH intermediário, ou seja, no ponto central (0) do planejamento (pH = 6,5), foi observado os maiores valores de microdureza do revestimento depositado. Nesta condição, a deposição de tungstênio foi bem favorável, no qual foram observados os maiores percentuais de Tungstênio (W).

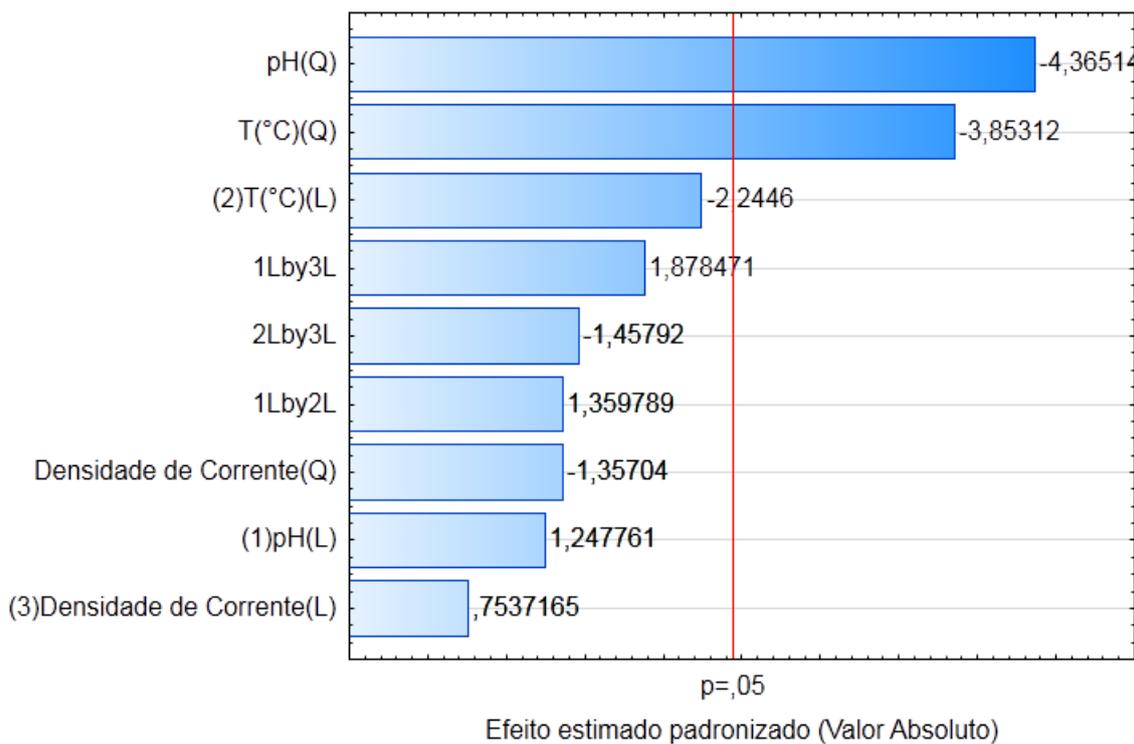


Figura 18– Gráfico de Pareto para a microdureza .

A partir dos dados de microdureza apresentados na tabela 6, um gráfico de superfície de resposta, Figura 19, foi gerado para melhor visualizar os efeitos de cada variável (pH do banho , temperatura do banho e densidade de corrente na eletrodeposição processo.

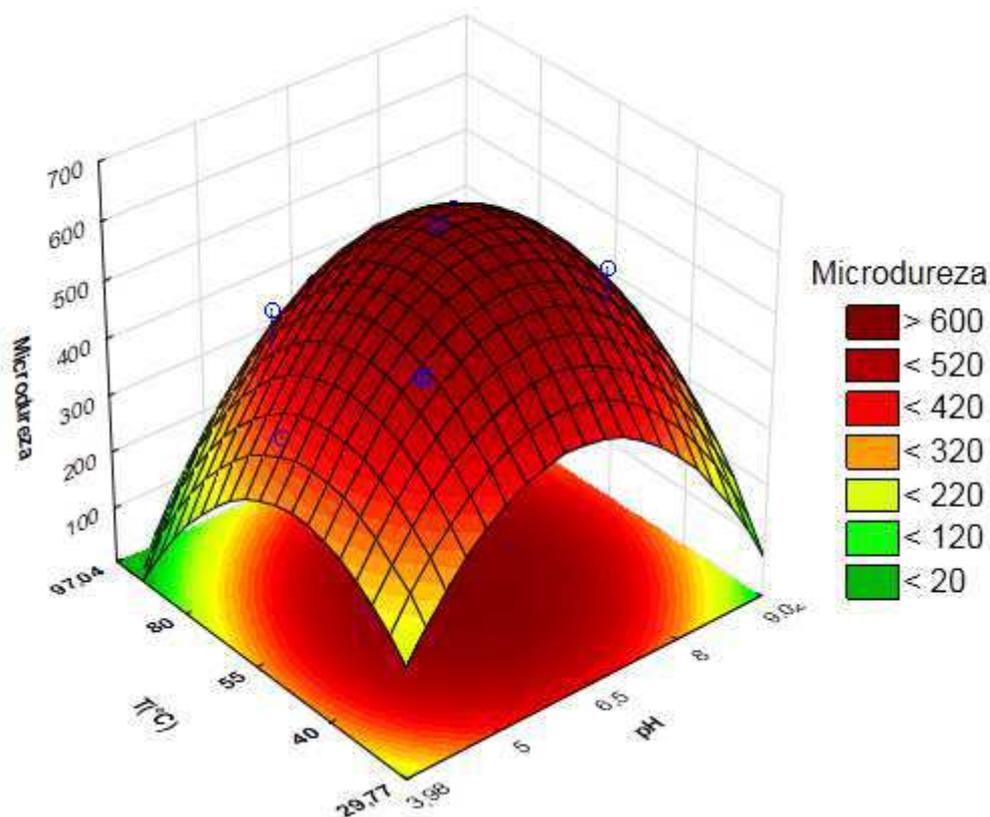


Figura 19 - Superfície de resposta dos efeitos da pH do Banho versus a Temperatura do Banho para a Densidade de Corrente (mA/cm^2) fixada no ponto central, tendo como resposta a Microdureza.

As variáveis densidade de corrente e temperatura do banho apenas apresentaram influência na microdureza quando avaliadas nos níveis de inferiores (-1 e -1,682) a intermediário (0) do planejamento, ou seja, em valores de temperatura do banho ($29,77^\circ\text{C}$ e 40°C) e (55°C) e densidade de corrente ($12,96 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$) e ($55 \text{ mA}/\text{cm}^2$), no qual houve um aumento nos valores da microdureza atingindo valor máximo no nível intermediário. Nesta condição apresentou-se os maiores percentuais de Tungstênio (W).

Portanto, verificou-se que o teor de Tungstênio (W) apresentou uma maior influência na microdureza do revestimento eletrodepositado. Esta constatação é confirmada observando que o W é o metal que apresenta a maior dureza quando comparado aos demais metais da liga, no caso o níquel (Ni). O revestimento que apresentou o maior valor de microdureza (625 HV) foi obtido nas seguintes condições operacionais: $55 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 55°C e pH 6,5 (Experimento 16) e apresentou a seguinte composição química: $\text{Ni}_{69}\text{W}_{31}$.

Resultados semelhantes foram relatados na literatura (Argañaraz et al., 2011); os autores avaliaram as propriedades mecânicas e a composição química de revestimentos de Ni-W eletrodepositados em aço carbono e observaram que os valores da microdureza aumentavam com o aumento do percentual de w, obtendo os seguintes valores: 650 HV e 30%wt. Lima-Neto et. al., (2010) obtiveram revestimentos de Ni-W com uma variação na microdureza de 350 a 450 HV. Conforme Eliaz *et al*, 2005, o aumento no teor de tungstênio em uma liga de Ni-W melhora a dureza do revestimento. O revestimento do Experimento 4 foi o que apresentou o menor conteúdo de tungstênio e teve o maior número de rachaduras. Este experimento possui uma alta tensão interna que fragiliza os revestimentos deixando-os quebradiços e conseqüentemente diminuindo sua dureza. (Tsyntsar et al. 2010) informou que a presença de microfissuras na superfície da deposição pode causar uma diminuição na microdureza. (Wu et al.; 2010) avaliaram a microdureza dos revestimentos de Ni-W e descobriram que um aumento no conteúdo de tungstênio promoveu um aumento da microdureza para certos conteúdos, uma vez que muito deste elemento promove diminuição da microdureza.

4.5 Análise de Corrosão

Para avaliar a influência das variáveis (pH, temperatura do banho e densidade de corrente) na resistência à corrosão dos revestimentos obtidos, os experimentos foram realizados usando Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Para quantificar essas informações, os parâmetros eletroquímicos, como a Potencial de Corrosão (E_{Corr}), Corrente de corrosão (I_{Corr}), Resistência à polarização (R_p) foram extraídas a partir das curvas PPL, extrapolando as linhas de Tafel e estão apresentadas na Tabela 7. A corrente de corrosão foi calculado a partir da equação 5 de Stern-Geary:

$$I_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c) \cdot R_p} \quad (5)$$

onde b_a e b_c representam as inclinações das equações anódicas e catódicas de Tafel, respectivamente, e I_{corr} representa a corrente de corrosão.

A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento fatorial 2^3 + configuração estrela utilizado no processo de otimização dos parâmetros da eletrodeposição, e os resultados dos parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel Potencial de Corrosão (E_{corr}), da Resistência à Polarização (R_p) obtidos através da técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).

Tabela 7 - Matriz do Planejamento Fatorial 2^3 + configuração estrela com as respostas E_{corr} , R_p e I_{corr}

Exp.	pH	Temperatura do Banho (T) °C	Densidade de Corrente (j) mA/cm ²	E_{corr} (V)	R_p (KΩ.cm ²)	i_{corr} (μA/cm ²)
1	5 (-1)	40 (-1)	30 (-1)	-0,637	9,09	10,13
2	5 (-1)	40 (-1)	80 (1)	-0,620	9,41	9,86
3	5 (-1)	70 (1)	30 (-1)	-0,702	3,64	11,17
4	5 (-1)	70 (1)	80 (1)	-0,730	1,85	11,61
5	8 (1)	40 (-1)	30 (-1)	-0,682	4,66	10,85
6	8 (1)	40 (-1)	80 (1)	-0,598	9,97	9,51
7	8 (1)	70 (1)	30 (-1)	-0,691	3,98	10,99
8	8 (1)	70 (1)	80 (1)	-0,639	8,49	10,16
9	3,98	55 (0)	55 (0)	-0,720	2,37	11,45
10	9,02	55 (0)	55 (0)	-0,704	3,5	11,2
11	6,5 (0)	29,77	55 (0)	-0,703	3,61	11,18
12	6,5 (0)	80,23	55 (0)	-0,717	2,42	11,4
13	6,5 (0)	55 (0)	12,96	-0,677	7,86	10,77
14	6,5 (0)	55 (0)	97,04	-0,525	12,59	8,88
15	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)	-0,550	12,87	8,75
16	6,5 (0)	55 (0)	55 (0)	-0,558	12,91	8,35

Fonte: Autor

Conforme os resultados do ensaio de corrosão, nota-se que o revestimento (Experimento 16) apresentou o maior resultado frente a corrosão, enquanto que o revestimento (Experimento 4) apresentou o menor, conforme destacados em vermelho na Tabela 7.

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), a fim de verificar o efeito das variáveis (pH, temperatura do banho e densidade de corrente), quanto a influencia nos resultados do

Potencial de corrosão(E_{Corr}), Resistência a polarização (R_p) e Corrente de corrosão(I_{Corr}).

4.5.1 Efeito das Variáveis no Potencial de Corrosão

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para o Potencial de Corrosão(E_{Corr}). Verificou-se que: as variáveis pH(Q), Temperatura do Banho T(Q) e a Densidade de Corrente (L) apresentaram influência significativa no (E_{Corr}); Coeficiente de regressão (R^2) é igual a 96,2%, ou seja, as variáveis independentes explicam 96,2% da variabilidade do (E_{Corr}); Valor de $F_{calculado}$ é igual a 82,05, sendo maior que o valor de $F_{Tabelado} = 4,1$, com o valor da razão de $F_{calculado}$ por $F_{Tabelado}$ igual a 20,01 a um nível de confiança de 95%. Segundo Barros Neto et al., 1996, pode-se afirmar que o modelo matemático apresentou significância estatística devido ao valor razão $F_{calculado}/F_{Tabelado}$ ser maior que um e que o mesmo pode ser utilizado para fins preditivos em consequência de ser maior que quatro.

Tabela 8 - Resultados da ANOVA para o Potencial de Corrosão (E_{corr}).

Fatores	Soma Quadrática a	Grau de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)pH (L)	0,000998	1	0,000998	1,14219	0,326290
pH (Q)	0,025590	1	0,025590	29,29616	0,001644
(2)Temperatura do Banho (L)	0,004167	1	0,004167	4,77023	0,071657
Temperatura do Banho(Q)	0,023236	1	0,023236	26,60203	0,002099
(3) Densidade de corrente(L)	0,013328	1	0,013328	15,25830	0,007927
Densidade de corrente(Q)	0,001235	1	0,001235	1,41354	0,279386
Interação entre 1(L) e 2(L)	0,001653	1	0,001653	1,89258	0,218058
Interação entre 1(L) e 3(L)	0,001275	1	0,001275	1,45983	0,272413
Interação entre 2(L) e 3(L)	0,000153	1	0,000153	0,17531	0,690013
Erro residual	0,005241	6	0,000873		
Total	0,065596	15			
Coeficiente Regressão (R^2)	96,2%	$F_{calculado}$ 82,05	$F_{Tabelado}$ 4,1	$F_{calculado}/F_{Tabelado}$ 20,01	

O ajuste do modelo para o E_{corr} pode ser constatado pelo Diagrama de Dispersão dos valores (Figura 20) calculados pelo modelo em função dos

valores observados, para os limites de confiança de 95 %. Na Figura 20, pode ser observado que a maioria dos pontos está próximo à linha de regressão e dentro dos limites de confiança estabelecidos.

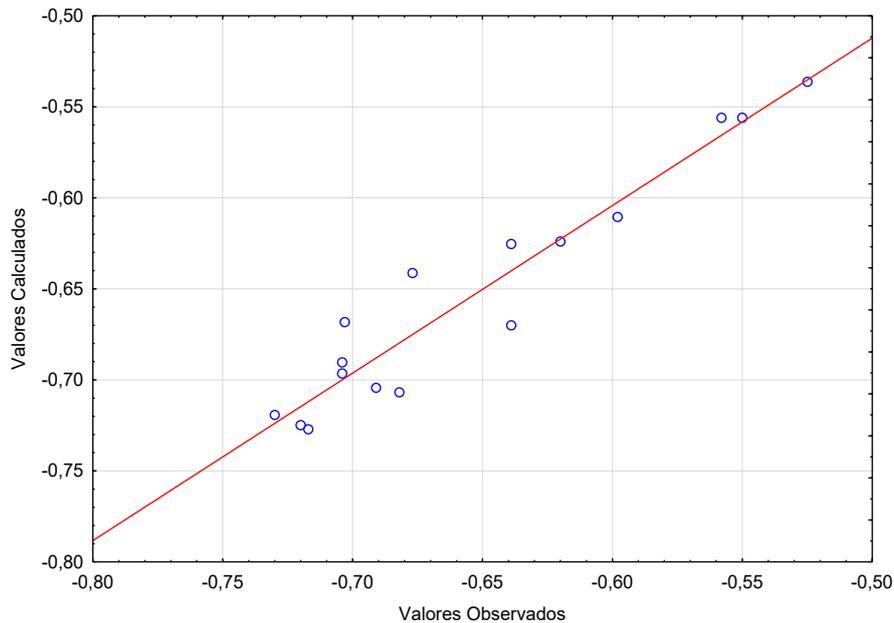


Figura 20 - Diagrama de Dispersão do Ecorr dos valores calculados em função dos valores observados, para intervalo de confiança de 95 %.

A partir dos dados do Ecorr apresentados na Tabela 7, um gráfico de superfície de resposta, Figura 21, foi gerado para melhor visualizar os efeitos de cada variável (pH do banho , temperatura do banho e densidade de corrente) no processo da eletrodeposição.

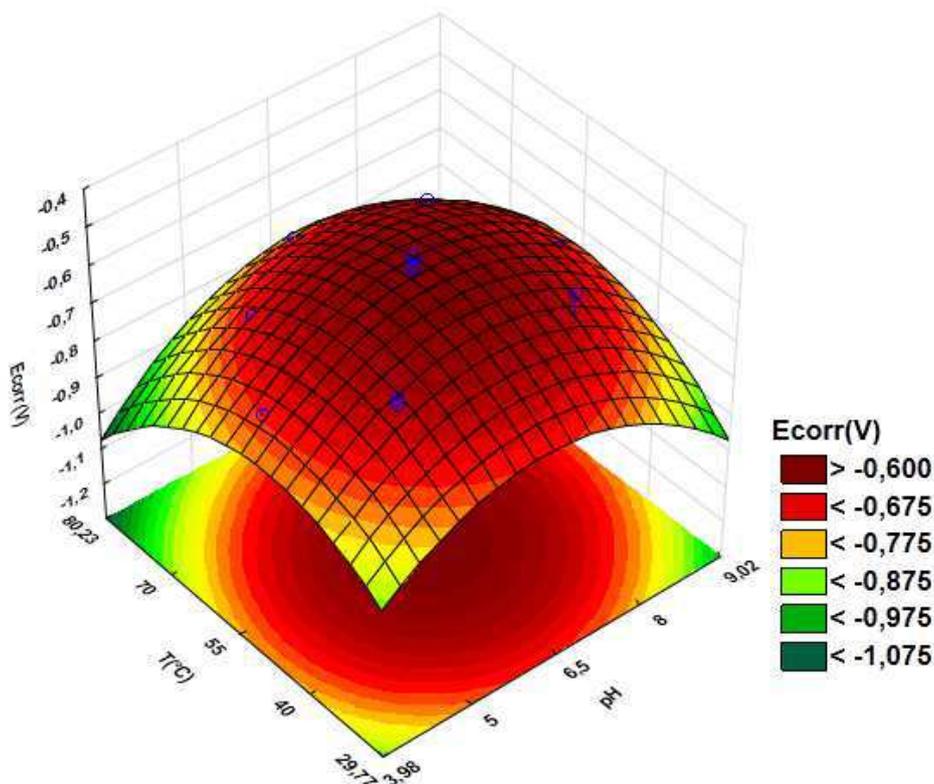


Figura 21 – Superfície de Resposta dos efeitos do pH versus a Temperatura do Banho $T(^{\circ}C)$ para a Densidade de Corrente fixado no ponto central, tendo como resposta o potencial de corrosão.

De acordo com Gráfico da Figura 21, os menores valores do potencial de corrosão, E_{corr} , do revestimento depositado, foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi avaliado nos níveis inferiores (-1,682 e -1) e superiores (+1 e +1,682) do planejamento, ou seja, em valores de pH ácido (3,98 e 5) e alcalino (8 mA/cm^2 e 9,02), respectivamente. Nestas mesmas condições, foram observados os menores percentuais de Tungstênio (Tabela 5) e menores valores de microdureza (Tabela 6). Já no valor de pH intermediário, ou seja, no ponto central (0) do planejamento (pH = 6,5), foi observado os maiores valores de E_{corr} nos Experimentos 14, 15 e 16. Nesta condição, a deposição de tungstênio foi bem favorável, no qual foram observados os maiores percentuais de Tungstênio (Tabela 5), como também os maiores valores de microdureza (Tabela 6). Resultado próximo foi obtido por (Argañaraz *et al.*, 2011), onde obteve potencial de corrosão igual a -0,500 V, usando as seguintes condições: pH igual a 7, Temperatura do Banho igual a 65°C e Densidade de Corrente igual a 70 (mA/cm^2).

4.5.2 Efeito das Variáveis na Resistência Polarização (Rp)

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para o Resistência a Polarização (Rp). Verificou-se que: as variáveis pH(Q), Temperatura do Banho (Q) e a interação entre pH(L) e Temperatura do Banho T(L) apresentaram influência significativa no (Rp); Coeficiente de regressão (R^2) é igual a 95,58%, ou seja, as variáveis independentes explicam 95,58% da variabilidade do (Rp); Valor de $F_{\text{calculado}}$ é igual a 42,54, sendo maior que o valor de $F_{\text{Tabelado}} = 4,1$, com o valor da razão de $F_{\text{calculado}}$ por F_{Tabelado} igual a 10,37 a um nível de confiança de 95%. Segundo Barros Neto et al., 1996, pode-se afirmar que o modelo matemático apresentou significância estatística devido ao valor razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$ ser maior que um e que o mesmo pode ser utilizado para fins preditivos em consequência de ser maior que quatro.

Tabela 9 - Resultados da ANOVA para a Resistencia a Polarização(Rp).

Fatores	Soma Quadr ática	Grau de liberdade	Média Quadrátic a	F	p
(1)pH (L)	4,2223	1	4,2223	0,38891	0,555824
pH (Q)	123,35	1	123,3500	11,36159	0,015030
(2) Temperatura do Banho (L)	44,481	1	44,4819	4,09716	0,089386
Temperatura do Banho (Q)	91,536	1	91,5364	8,43128	0,027204
(3) Densidade de corrente (L)	54,410	1	54,4101	5,01163	0,066469
Densidade de corrente (Q)	51,145	1	51,1453	4,71092	0,073015
Interação entre 1(L) e 2(L)	69,797	1	69,7971	6,42891	0,044348
Interação entre 1(L) e 3(L)	22,882	1	22,8826	2,10768	0,196765
Interação entre 2(L) e 3(L)	0,0153	1	0,0153	0,00141	0,971260
Erro residual	65,140	6	10,8568		
Total	414,78	15			
Coeficiente Regressão (R^2)	$F_{\text{calculado}}$	F_{Tabelado}	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$		
95,58%	42,54	4,1	10,37		

O ajuste do modelo para o Rp pode ser constatado pelo Diagrama de Dispersão dos valores (Figura 22) calculados pelo modelo em função dos valores observados, para os limites de confiança de 95 %. Na Figura 22, pode ser observado que a maioria dos pontos está próximo à linha de regressão e dentro dos limites de confiança estabelecidos.

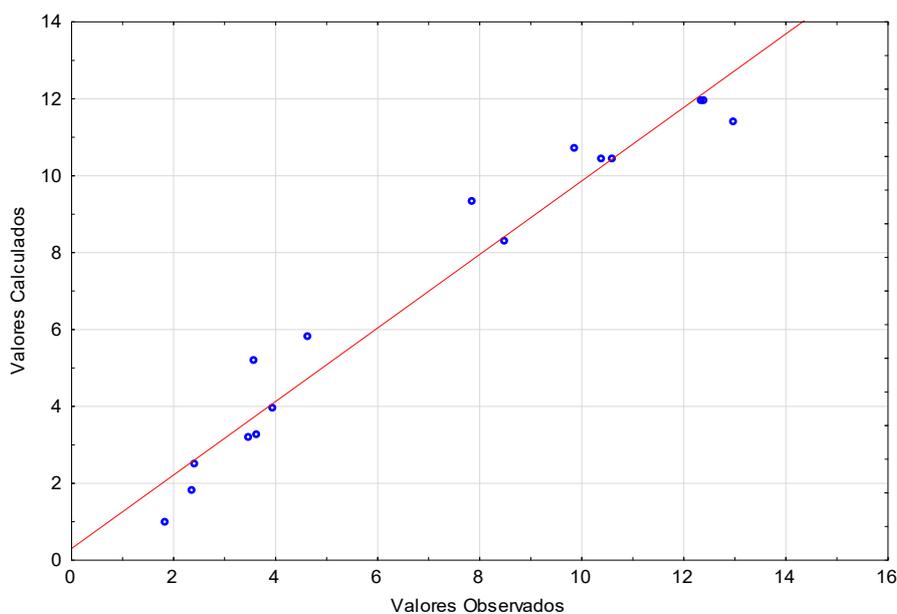


Figura 22 - Diagrama de Dispersão da Rp dos valores calculados em função dos valores observados, para intervalo de confiança de 95%.

A partir dos dados do Rp apresentados na Tabela 7, um gráfico de superfície de resposta, Figura 23, foi gerado para melhor visualizar os efeitos de cada variável (pH do banho, temperatura do banho e densidade de corrente) no processo da eletrodeposição.

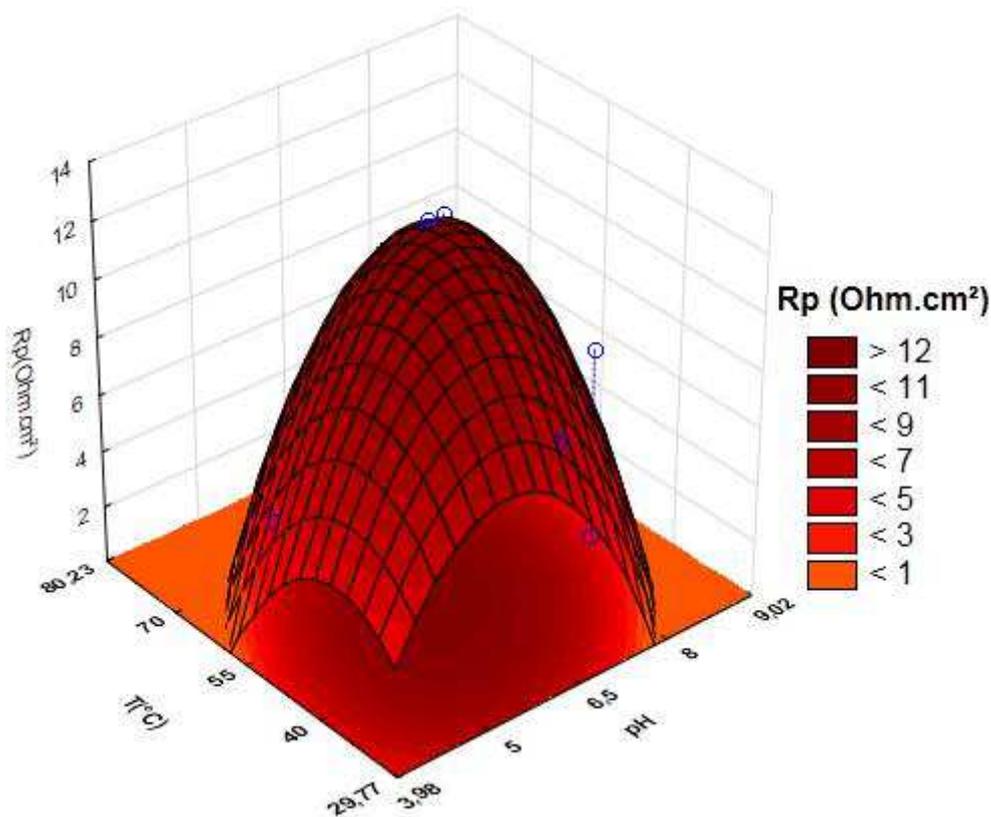


Figura 23 – Superfície de Resposta dos efeitos do pH versus a Temperatura do Banho T(°C) para a Densidade de Corrente fixado no ponto central, tendo como resposta a Resistência a Polarização (R_p).

Conforme o comportamento do Gráfico da Figura 23, os menores valores do Resistência a Polarização, R_p , do revestimento depositado foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi avaliado nos níveis inferiores (-1,682 e -1) e superiores (+1 e +1,682) do planejamento, ou seja, em valores de pH ácido (3,98 e 5) e alcalino (8 e 9,02), respectivamente. Nestas mesmas condições, foram observados os menores percentuais de Tungstênio (Tabela 5) e menores valores de microdureza (Tabela 6). Já no valor de pH intermediário, ou seja, no ponto central (0) do planejamento (pH = 6,5), foi observado o maior valor de R_p , sendo igual a 12,91 Ω .cm² para o experimento 16. Este comportamento pode estar associado a maior quantidade de tungstênio na liga que forma um filme de passivação mais estável favorecendo o aumento da resistência à corrosão.

4.4.3 Efeito das Variáveis na Corrente de Corrosão (Icorr)

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para o Corrente de Corrosão (Icorr). Verificou-se que: as variáveis pH(Q), Temperatura do Banho (Q) e a Densidade de Corrente (L) apresentaram influência significativa no (Rp); Coeficiente de regressão (R^2) é igual a 97,5%, ou seja, as variáveis independentes explicam 97,5% da variabilidade do (Icorr); Valor de $F_{\text{calculado}}$ é igual a 81,11, sendo maior que o valor de $F_{\text{Tabelado}} = 4,1$, com o valor da razão de $F_{\text{calculado}}$ por F_{Tabelado} igual a 19,78 a um nível de confiança de 95%. Segundo Barros Neto et al., 1996, pode-se afirmar que o modelo matemático apresentou significância estatística devido ao valor razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$ ser maior que um e que o mesmo pode ser utilizado para fins preditivos em consequência de ser maior que quatro.

Tabela 10 - Resultados da ANOVA para a corrente de corrosão (Icorr)

Fatores	Soma Quadrática a	Grau de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)pH (L)	0,20678	1	0,206776	0,84766	0,392729
pH (Q)	7,24432	1	7,244317	29,69739	0,001588
(2)Temperatura do Banho (L)	1,14246	1	1,142463	4,68342	0,073657
Temperatura do Banho(Q)	7,04299	1	7,042988	28,87206	0,001706
(3) Densidade de corrente(L)	1,96369	1	1,963686	8,04995	0,029674
Densidade de corrente(Q)	1,16070	1	1,160702	4,75819	0,071930
Interação entre 1(L) e 2(L)	0,50000	1	0,500000	2,04970	0,202199
Interação entre 1(L) e 3(L)	0,68445	1	0,684450	2,80584	0,144942
Interação entre 2(L) e 3(L)	0,18605	1	0,186050	0,76269	0,416066
Erro residual	1,46363	6	0,243938		
Total	16,54377	15			
Coeficiente Regressão (R^2)	97,5%	$F_{\text{calculado}}$ 81,11	F_{Tabelado} 4,1	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$ 19,78	

O ajuste do modelo para o (Icorr) pode ser constatado pelo Diagrama de Dispersão dos valores (Figura 24) calculados pelo modelo em função dos valores observados, para os limites de confiança de 95 %. Na Figura 24, pode

ser observado que a maioria dos pontos está próximo à linha de regressão e dentro dos limites de confiança estabelecidos.

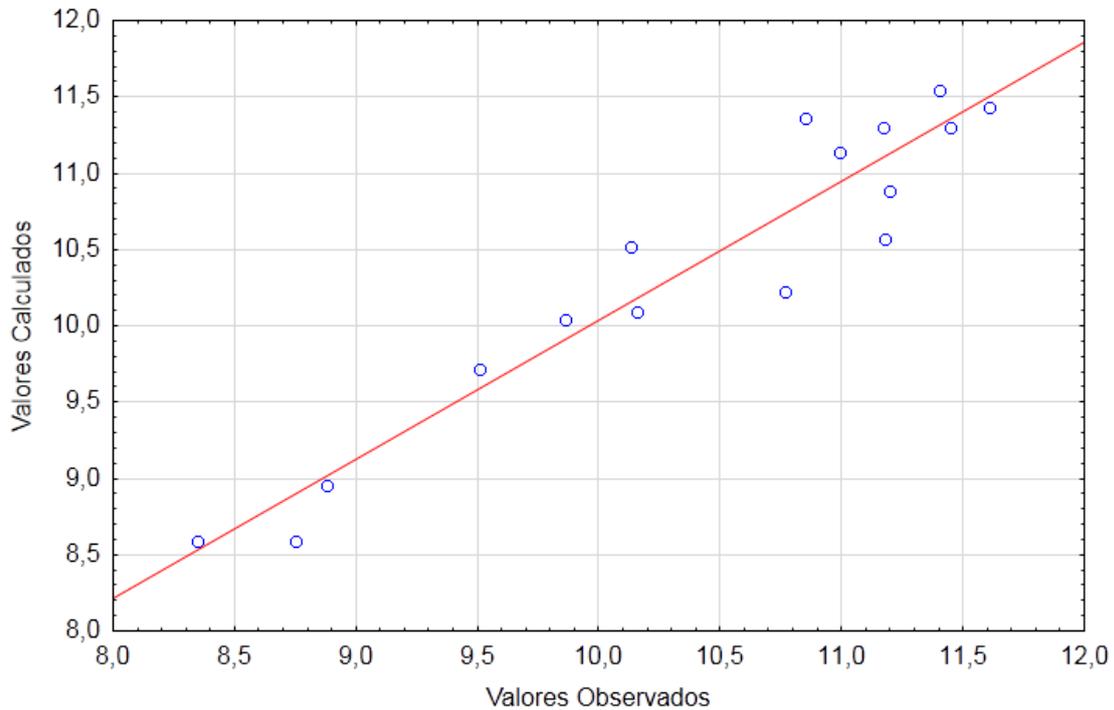


Figura 24 - Diagrama de Dispersão da Icorr dos valores calculados em função dos valores observados, para intervalo de confiança de 95%.

A partir dos dados do Icorr apresentados na Tabela 7, um gráfico de superfície de resposta, Figura 25, foi gerado para melhor visualizar os efeitos de cada variável (pH do banho, temperatura do banho e densidade de corrente) no processo da eletrodeposição.

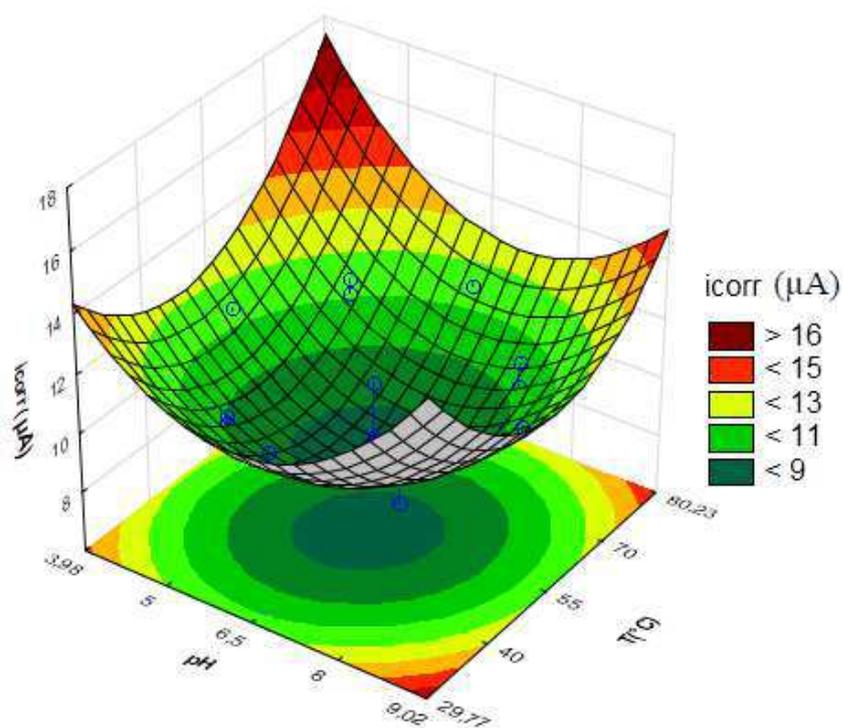


Figura 25 – Superfície de Resposta dos efeitos do pH versus a Temperatura do Banho T(°C) para a Densidade de Corrente fixado no ponto central, tendo como resposta o corrente de corrosão(R_p).

Conforme o comportamento do Gráfico da Figura 25, os maiores valores do Corrente de Corrosão (I_{corr}), do revestimento depositado foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi avaliado nos níveis inferiores (-1,682 e -1) e superiores (+1 e +1,682) do planejamento, ou seja, em valores de pH ácido (3,98 e 5) e alcalino (8 e 9,02), respectivamente. Nestas mesmas condições, foram observados os menores percentuais de Tungstênio (Tabela 5) e menores valores de microdureza (Tabela 6). Já no valor de pH intermediário, ou seja, no ponto central (0) do planejamento (pH = 6,5), foi observado o menor valor de (I_{corr}), sendo igual a $8,35 \mu A/cm^2$ para o experimento 16. Nesta condição, a deposição de tungstênio foi bem favorável, no qual foram observados os maiores percentuais de Tungstênio (Tabela 5), como também o maior valor de microdureza (Tabela 6), confirmando que o revestimento obtido nas condições do experimento 16, apresentaram maior resistência a corrosão.

Com base nos resultados experimentais obtidos, foi possível ajustar os dados para obter os modelos matemáticos empíricos, codificados e de 2ª ordem, encontrados, com os seus respectivos coeficientes estatísticos nos quais estão apresentados nas Equações 6, 7 e 8, onde os valores em negrito são os parâmetros estatisticamente significativos.

$$E_{\text{corr}} = -0,556 + 0,0085 \cdot \text{pH} - 0,0525 \cdot \text{pH}^2 - 0,0174 \cdot T - 0,0500 \cdot T^2 + 0,0312 \cdot j - 0,0115 \cdot j^2 + 0,0143 \cdot \text{pH} \cdot T + 0,0126 \cdot \text{pH} \cdot j - 0,0043 \cdot T \cdot j$$

(6)

$$R_p = 15,365 - 0,556 \cdot \text{pH} - 3,648 \cdot \text{pH}^2 - 1,804 \cdot T - 3,143 \cdot T^2 + 1,996 \cdot j - 2,439 \cdot j^2 + 2,953 \cdot \text{pH} \cdot T + 1,691 \cdot \text{pH} \cdot j + 0,043 \cdot T \cdot j$$

(7)

$$I_{\text{corr}} = 8,590 - 0,123 \cdot \text{pH} + 0,884 \cdot \text{pH}^2 + 0,28 \cdot T + 0,871 \cdot T^2 - 0,25 \cdot \text{pH} \cdot T - 2925 \cdot T + 0,1525 \cdot j + 0,017 \cdot \text{pH} \cdot j + 1,67 \cdot T \cdot j$$

(8)

4.6 Medidas Eletroquímicas

Técnicas eletroquímicas foram utilizadas para avaliar a resistência a corrosão dos revestimentos, liga Ni-W, eletrodepositados em aço API 5L X70.

4.6.1 Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

Inicialmente, as curvas Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) foram obtidas e são apresentadas na Figura 26. As curvas PPL indicam que os revestimentos com maior resistência à corrosão são obtidos nas condições dos experimentos 14, 15 e 16. Observou-se um deslocamento do Potencial de Corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos no experimento 14 (-0,525 V) em comparação ao experimento 4 (-0,730 V). Isto é, possui um potencial mais catódico e maiores valores de resistência à polarização em relação aos outros experimentos. Entretanto, o melhor revestimento foi o obtido no experimento 16, devido ter apresentando o maior valor de resistência de polarização e menor corrente de corrosão (I_{corr}).

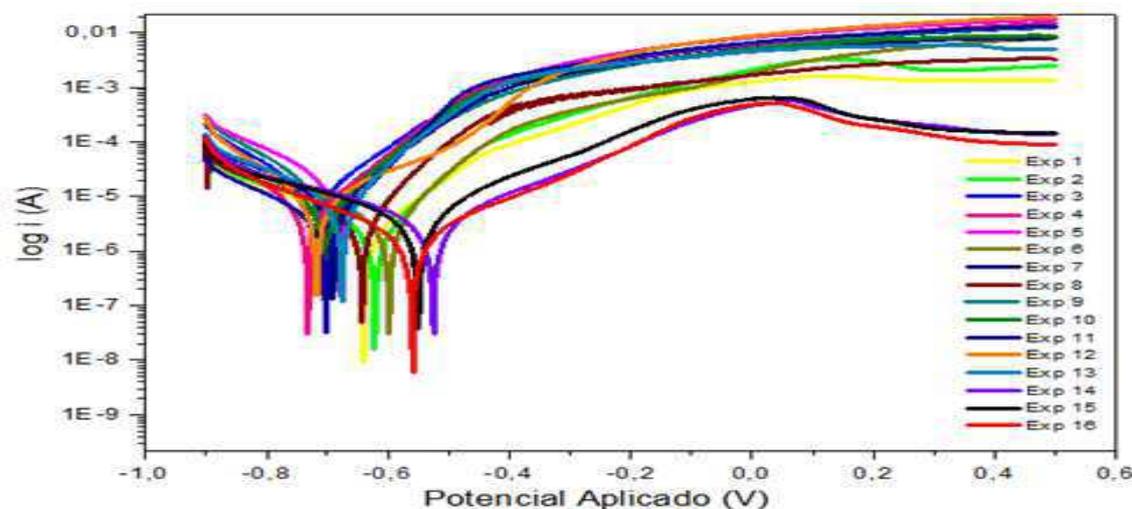


Figura 26 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear dos revestimentos (liga Ni-W).

O processo de dissolução foi observado para os dois revestimentos a partir do potencial de corrosão, porém, observou-se que o experimento 16 apresentou uma menor corrente de corrosão em comparação ao experimento 4 (Tabela 7), estes resultados confirmam a maior resistência à corrosão da liga $\text{Ni}_{69}\text{W}_{31}$. Observou-se que a porcentagem de tungstênio nos revestimentos obtidos influenciou a resistência à corrosão. Os revestimentos com porcentagens de tungstênio entre 29 e 31 em w% apresentaram os melhores valores de resistência a polarização. Este resultado pode estar associado à formação de revestimentos amorfos, com nódulos na sua superfície e não exibindo microfissuras, Figura 15, o que pode favorecer a formação de um filme de passivação eficiente. Isto pode favorecer a formação de uma camada passiva uniforme consistindo em WO_2 ou WO_3 , o que minimiza a interação entre a solução e o metal. Este comportamento pode ser observado na Figura 26 o experimento 16 possui uma inclinação suave entre -0,4 V e -0,1V quando comparado com o experimento 4 liga $\text{Ni}_{85}\text{W}_{15}$, que possui 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 14, tornando o revestimento frágil. (Santana *et al.*, 2007) concluíram que a liga de Ni-W-Co apresentou uma maior proteção contra corrosão em comparação à liga de Co-W. Os autores atribuíram a elevação das propriedades anticorrosivas da liga

com o aumento do conteúdo de W no revestimento. Sriraman *et al.*(2010) relataram comportamento semelhante.

Outro fator importante a se destacar é a presença de microfissuras na superfície do experimento 4, Figura 14, fato não observado no experimento 16, Figura 11. As microfissuras são causadas possivelmente devido a intensificação da reação de evolução de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição, pois o experimento 4 foi obtido em uma solução ácida (pH 5, nível -1), ou seja, em um eletrólito com uma maior concentração de íons H^+ em relação ao experimento 16 que foi obtido em solução menos ácida (pH 6,5, nível 0). A presença de imperfeições ou falhas no revestimento pode ser um caminho de entrada do meio corrosivo até a superfície do substrato, assim, o processo corrosivo pode ser acelerado devido a ineficiente barreira de proteção promovida pelo revestimento Santana *et al.*, (2006); Alimadadi *et al.*, (2009); Lima-Neto *et al.*, (2010).

4.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para confirmar os resultados obtidos nos ensaios de PPL foram realizados ensaios de EIE em diferentes potenciais selecionados a partir das curvas de polarização (PPL). A Figura 27 apresenta os diagramas de Nyquist da impedância dos 16 experimentos realizados, obtidas no potencial de circuito aberto (E_{PCA}) após estabilização por 1200 segundos.

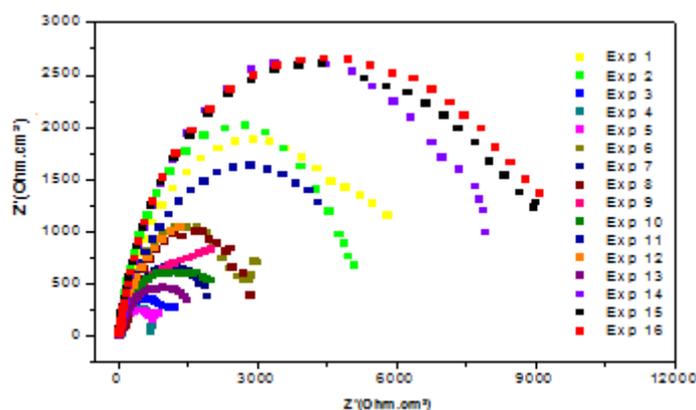


Figura 27 - Diagramas de Nyquist da liga Ni-W.

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 (E_{PCA}). Verificou-se que o diâmetro do semicírculo e conseqüentemente da impedância do revestimento $Ni_{69}W_{31}$ (Experimento 16) é muito maior quando comparada à impedância do revestimento $Ni_{85}W_{15}$ (Experimento 4). Isto é, o revestimento $Ni_{70}W_{30}$ (Experimento 16) apresentou maiores valores de impedância decorrente ao maior percentual de tungstênio e ao processo passivo ativo que pode representar um aumento no valor da resistência à polarização (R_p), devido a baixa corrente de corrosão, ou seja, teremos uma maior restrição do sistema à condução de corrente. Este aumento da resistência à polarização está associado à formação do filme de passivação. O aumento do valor de R_p pode ser atribuído a um filme passivo rico de WO_3 (Sriraman *et al.*, 2007) e (Oldham e Mansfeld, 1971). Por outro lado, o processo de transpassivação ocorreu no revestimento do experimento 4, onde o valor de R_p diminuiu, no qual está associada à quebra do filme de passivação e conseqüentemente, a dissolução do revestimento.

Portanto, as medidas eletroquímicas de impedância confirmam os resultados obtidos nas curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e a formação de um filme de passivação no revestimento do experimento 16, no qual explica o aumento da resistência à corrosão. O revestimento do experimento 16 tem resistência à polarização igual a $12,59 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$, que é maior que os resultados obtidos na literatura, por exemplo, a melhor liga obtida por (Sriraman *et al.*; 2007), cujo resistência à polarização relatada foi de $6,67 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ para liga de Ni-W.

4.7 Tratamento Térmico nos Revestimentos

Com o objetivo de substituir o cromo duro revestimento comercial utilizado na indústria foi realizado estudo do efeito do tratamento térmico nos revestimentos com maior e menor resistência de polarização, experimentos 16 e 4 respectivamente. O cromo duro quando submetido a altas temperaturas diminui sua resistência a corrosão.

O efeito do tratamento térmico foi realizado para avaliar o comportamento da morfologia, cristalinidade, dureza e resistência a corrosão do revestimento nas temperaturas 300°C, 400°C e 500°C. O experimento 4 quando submetido ao tratamento térmico ficou quebradiço e se despreendeu do substrato assim, só foi possível avaliar as características do revestimento do experimento 16.

4.7.1 Efeito do Tratamento Térmico na Morfologia

A Figura 28 apresenta a imagem por MEV do revestimento como depositado obtido através do experimento 4, como também tratado termicamente na temperatura de 300°C por 1 hora, onde verifica-se um crescimento nos tamanhos dos nódulos. Resultados semelhantes para este comportamento foram relatados na literatura (Yang *et al*, 2012); os autores estudaram o efeito do tratamento térmico na microestrutura, no qual observaram no revestimento nanocristalino da liga Ni-W um crescimento do tamanho grão de 6,8 nm a 9,2 nm, quando tratado termicamente em temperatura abaixo de 400°C. Não foi possível avaliar a morfologia do experimento 4 nas temperaturas de 400°C e 500°C.

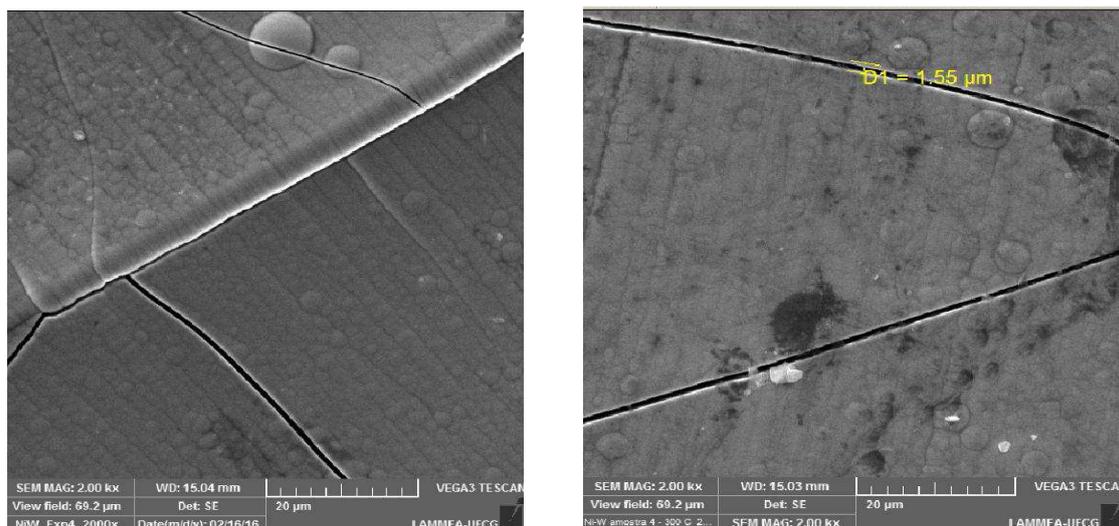


Figura 28 - Imagem por MEV da superfície do revestimento (Exp.4) relacionados ao Tratamento Térmico. a) Como despositado; (b) 300°C com ampliação de 2000x.

As Figuras 29(a), 29(b), 29(c) e 29(d) mostram a morfologia do revestimento como depositado (Exp. 16) e após tratamento térmico nas temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C respectivamente. Observa-se que ao tratar termicamente a 300°C por 1 hora ocorre um aumento no tamanho dos nódulos(grãos), e quando é realizado a 400°C e 500°C apresentam comportamento similar. Resultados semelhantes para este comportamento foram relatados na literatura (VAMSI *et al.*, 2017), onde os autores estudaram a influência do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânica de revestimentos Ni-W eletrodepositadas a pulso, no qual observaram no revestimento da liga Ni-W um crescimento do tamanho grão tratado termicamente em temperatura acima de 500 °C.

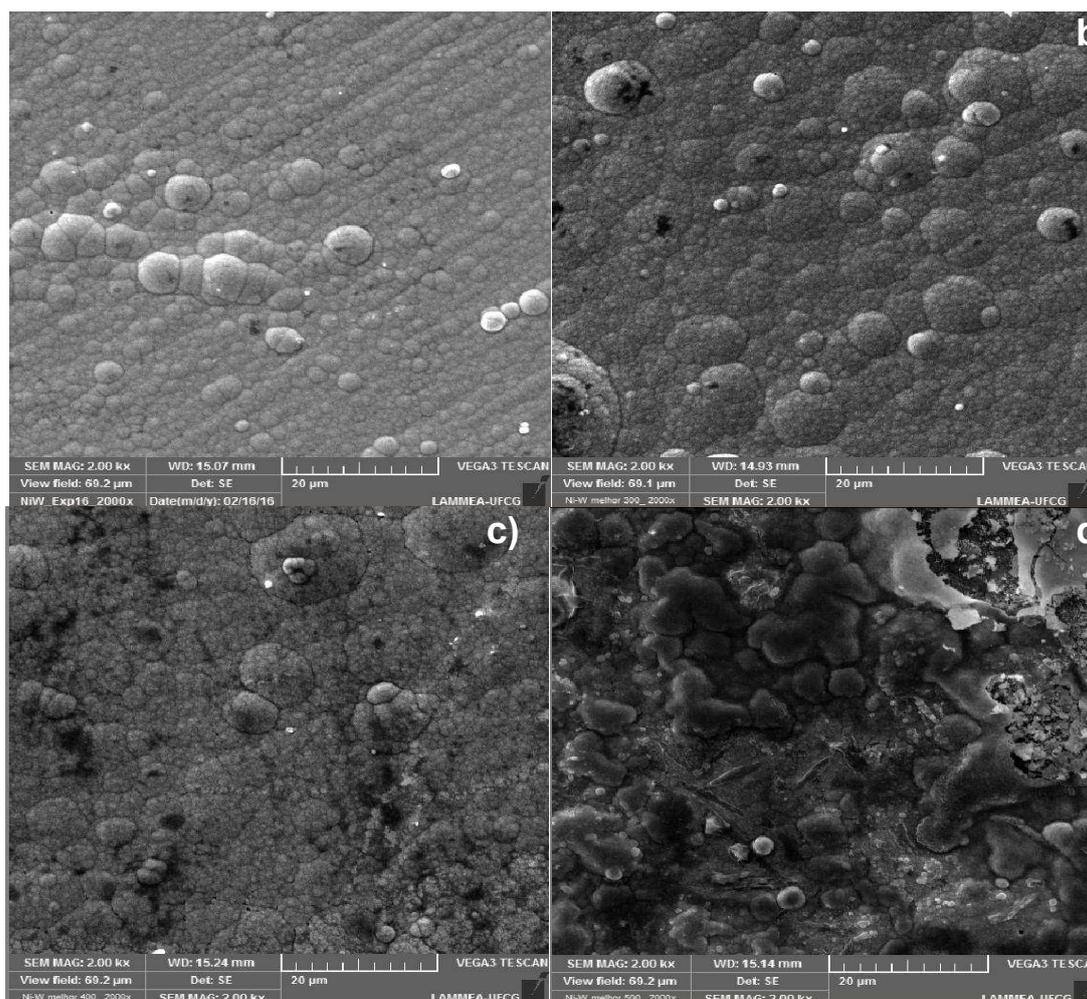


Figura 29 - Imagem por MEV da superfície do revestimento (Exp.16) relacionados ao Tratamento Térmico. a) Como despositado; (b) 300°C, (c) 400°C e (d) 500°C, com ampliação de 2000x.

4.7.2 Efeito do Tratamento Térmico na Cristalinidade

A Figura 30 apresenta o efeito do tratamento térmico na cristalinidade do revestimento. A amostra tratada termicamente a 300°C não apresentou mudança no parâmetro do DRX, isto é, não houve mudança aparente, quando comparando-se com o revestimento como depositado. A amostra tratada termicamente a 400°C houve um aumento na intensidade do pico (111) de difração. A literatura relata que esse aumento na intensidade do pico promove um aumento no crescimento dos grãos da microestrutura do revestimento Wang *et al.*, (2012). Verifica-se também, que o aumento da temperatura de

400° C a 500°, o pico (111) fica mais estreito, caracterizando assim a cristalização em 500 ° C do revestimento com o aparecimento do pico Ni₄W, ou seja, a estrutura cristalina da fase Ni₄W consiste em Tetragonal de Corpo Centrado (NASU *et al.*, 2004). Com isso, intensifica o aumento no tamanho do grão com o aumento da temperatura (Wang *et al.*, 2012).

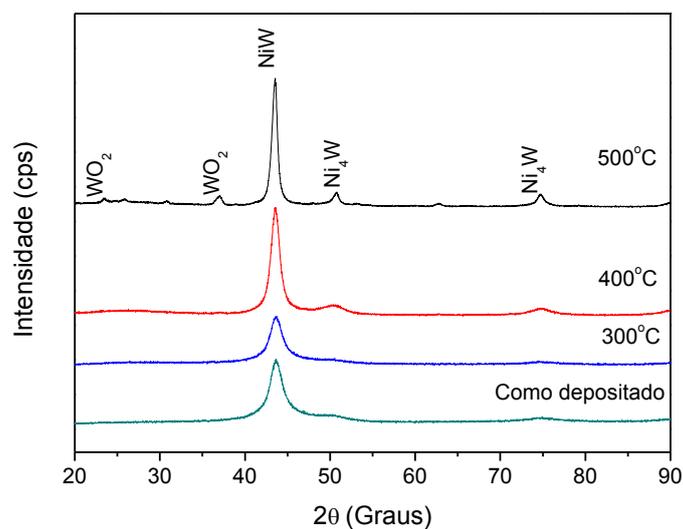


Figura 30 - Espectros de DRX relacionados ao Tratamento Térmico do revestimento como depositado e nas temperaturas de 300, 400, 500°C.

4.7.3 Efeito do Tratamento Térmico na Microdureza

Os efeitos do tratamento térmico nas propriedades mecânicas das ligas de Ni-W dependem da composição da liga, temperatura de tratamento térmico e tempo. A Tabela 11 apresenta as medidas de microdureza relacionados ao Tratamento Térmico do revestimento como depositado e nas temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C.

Tabela 11– Medidas de Microdureza relacionada ao Tratamento Térmico do revestimento como depositado e nas temperaturas de 300, 400, 500°C.

Revestimento	Como Depositado	300°C	400°C	500°C
Microdureza	625 HV	815 HV	954 HV	1204 HV

Fonte: Autor

Observou-se que, o revestimento como depositado obtido através do experimento 16, após ser tratado termicamente a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nos patamares de temperatura: 300°C , 400°C e 500°C durante 1 h sob atmosfera inerte de nitrogênio, aumentou os valores de microdureza em função do aumento da temperatura de tratamento. Verifica-se que através dos valores apresentados na Tabela 11, que houve um aumento de 625 HV para 815 HV, quando houve um aumento da temperatura do revestimento como depositado para 300°C . Já no intervalo de 300°C a 400°C , a microdureza aumentou de 815 HV para 954 HV. Por fim, no intervalo de 400°C a 500°C , obteve-se o maior valor de microdureza, ou seja, ocorreu um aumento de 954 HV para 1204 HV. Resultados semelhantes para este comportamento foram relatados na literatura Auerswald e Fecht (2010), os autores estudaram a resistência ao desgaste de revestimento Ni-W nanocristalino eletrodepositados, no qual mediu a microdureza dos revestimentos Ni-W depositados, tendo como resultado para o revestimento como depositado 693 HV, e após realizar tratamento térmico a 600°C , obteve a microdureza igual a 1258 HV. De acordo com Hou *et al.*, 2010), esse comportamento está relacionado com a precipitação de compostos intermetálicos como Ni_4W e NiW , que podem ajudar a melhorar a microdureza em temperaturas acima de 300°C .

4.7.4 Efeito do Tratamento Térmico na Resistência a corrosão

Conforme observado na Tabela 7, o revestimento obtido com o Experimento 16 apresentou maior resistência a corrosão em termos de I_{corr} . A Tabela 12 apresenta os valores de E_{corr} , R_p e I_{corr} , e a Figura 31 mostra o comportamento das curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) do revestimento como depositado (Experimento 16), e quando são tratados termicamente nas temperaturas 300°C , 400°C e 500°C . Observou-se que as curvas PPL indicam que o revestimento como obtido (Experimento 16), após tratamento térmico, aumenta a resistência à corrosão, a medida que aumenta o valor da temperatura, ou seja, ocorre deslocamento do Potencial de Corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos na amostra tratada a 500°C , apresentando maior valor para E_{corr} igual -0.392 V .

Portanto, o tratamento térmico pode aumentar significativamente a resistência à corrosão dos revestimentos. Com o aumento da temperatura, o i_{corr} igual a $8,35 \mu A \cdot cm^{-2}$ do revestimento como depositado diminuindo para a $3,67 \mu A \cdot cm^{-2}$ quando tratada termicamente a $500^{\circ} C$. Assim, o tratamento térmico do revestimento Ni-W a $500^{\circ}C$ tem a maior resistência à corrosão porque ocorreu a diminuição da corrente de corrosão. Quando a corrente de corrosão diminui a dissolução do revestimento e aumenta a resistência de corrosão. Foi observado que o revestimento sem tratamento térmico (como depositado) mostrou o mesmo comportamento do revestimento tratado a $300^{\circ}C$ mostrando assim, que os revestimentos só apresentam modificação nas suas propriedades acima de $300^{\circ}C$.

O aumento da resistência pode estar associado à formação de um filme de óxido de tungstênio WO_2 que foi identificado nas medidas de DRX(Figura 30), quando o revestimento foi submetidos a temperaturas acima de $400^{\circ}C$. O filme passivo aumenta a resistência do revestimento onde cria uma barreira entre o revestimento e o meio corrosivo.

Tabela 12 - Parâmetros de corrosão relacionados ao Tratamento Térmico do revestimento como depositado nas temperaturas de 300, 400, $500^{\circ}C$.

Revestimento	Como Depositado	300°	400°	500°
E_{corr} (V)	-0,558	- 0,541	- 0,426	- 0,392
R_p (K Ω)	12,91	15,12	18,12	21,15
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	8,35	8,35	5,35	3,67

Fonte: Autor

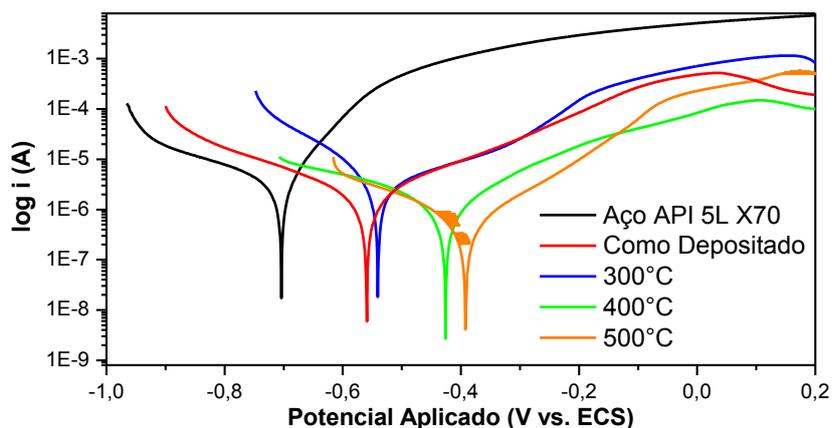


Figura 31- Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear relacionados ao Tratamento Térmico do revestimento como depositado nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C.

Para confirmar os resultados obtidos nas curvas de PPL, Figura 31, foram realizadas medidas eletroquímica por EIE. Os Diagramas de Nyquist para diferentes temperaturas de tratamento são mostrados na Figura 32.

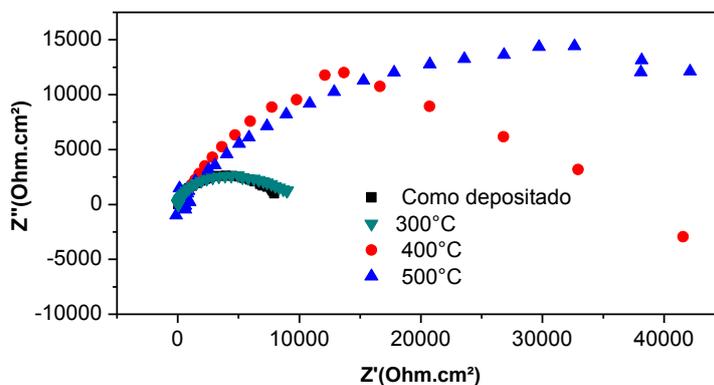


Figura 32 - Diagramas de Nyquist relacionados ao Tratamento Térmico do revestimento como depositado nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C.

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 (E_{PCA}). Verificou-se que o diâmetro do semicírculo e conseqüentemente da Impedância do revestimento

como depositado e tratado a 300°C, não houve um aumento tão significativo em termos de valores de Impedância. Já quando a temperatura de tratamento foi 400°C e 500°C, verificou-se um aumento nos valores de impedância, caracterizado pelo aumento no valor da impedância.

Portanto, as medidas eletroquímicas de impedância confirmam os resultados obtidos nas curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL), e fica confirmado que o efeito da temperatura favorece ao aumento na resistência a corrosão em termos de corrente de corrosão.

5 Conclusões

Com base nos resultados experimentais obtidos neste trabalho, as conclusões são as seguintes:

- A eletrodeposição do revestimento formado pelos metais níquel e tungstênio foi realizada 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 no nível intermediário do planejamento para o pH, ou seja, no ponto central (0) do planejamento (pH = 6,5), foi observado os maiores percentuais de Tungstênio (W) e os menores percentuais de níquel (Ni);
- Os modelos matemáticos obtidos para o Potencial de Corrosão, Resistência a Polarização e Corrente de Corrosão são estatisticamente significativos como também são validos para fins preditivos;
- Os Revestimentos obtidos com menor Densidade de Corrente apresentaram morfologia com nódulos grandes, maiores teores de Tungstênio proporcionando maiores valores de microdureza e caráter parcialmente amorfo;
- Os Revestimentos obtidos com altas Densidade de Corrente apresentaram fissuras na superfície do revestimento, em função do elevado teor de Níquel;

- O tratamento térmico realizado na amostra otimizada mostrou que com o aumento da temperatura ocorreu o aumento da resistência à corrosão e da dureza e modificação da morfologia do revestimento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros são propostos os seguintes temas:

- Avaliar a corrosão em sistema com fluido corrosivo em movimento para isso usar um Loop;
- Desenvolver uma liga ternária inserido mais um elemento na liga Ni-W como por exemplo: cobalto, cobre, zinco, etc.;
- Estudar a resistência a corrosão em outros meios corrosivos;
- Estudar a adesão do revestimento no substrato;
- Quantificar o tamanho dos nódulos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements - Designation G5 -94. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: 1994 v.03.02.

AKSELSEN, O. M., GRONG, O., RORVIK, G. Embrittlement phenomena in the grain coarsened heat affected zone of low carbon microalloyed steels. **Scandinavian Journal Materials Science and Technology of Metallurgy**, v.19, p. 258-264, 1990.

ABDEL HAMID, Z.; HASSAN, H. B. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 37–45, 2012.

ALIZADEH, M.; BORDBAR, S. The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution. **Corrosion Science**, v. 70, p. 170–179, 2013.

ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A. R. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet–Co amorphous alloys. **Corrosion Science**, v. 45, p. 685–692, 2003.

ANSELMO, N.; MAY, J. E.; MARIANO, N. A.; NASCENTE, P. A P.; KURI, S. E. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering A**, v. 428, p. 73–79, 2006.

ANTUNES, R. A.; ANTONIO, C.; ALMEIDA, V. DE. Influence of Testing Temperature on the Corrosion Behavior of Api 5L X70 Pipeline. , v. 4, n. COBEM, p. 3252–3256, 2013.

API 5L. Specification for Line Pipe. **American Petroleum Institute**, v. 42, p. 153, 2000.

ARGAÑARAZ, 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**, v. 56, p. 5898–5903, 2011.

AUERSWALD, J., FECHT, H.J., Nanocrystalline Ni–W for wear-resistant coatings and electroforming, **J. Electrochem. Soc.** 157 (2010) D199–D205.

BAI, Y.; BAI, Q. **Subsea Pipelines and Risers**. 2005. 565–583 p.

BEIDOKHTI, B.; DOLATI, A.; KOUKABI, A. H. Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. **Materials Science and Engineering A**, v. 507, n. 1-2, p. 167–173, 2009.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; BIGOS, A.; INDYKA, P.; KOT, M. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 67–71, 2012.

BELTOWSKA-LEHMAN E; BIGOS A; INDYKA, P; KOT, M. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo coatings. **Surface and Coatings Technology**, p. 67–71, 2012.

BENYOUNIS, K. Y.; OLABI, A. G. Optimization of different welding processes using statistical and numerical approaches - A reference guide. **Advances in Engineering Software**, v. 39, p. 483–496, 2008.

BILÓ, T. C.; ALMEIDA, C.; CECCOPIERI, W.; BELMIRO, B.; CASTRO, M. DE. Methods for estimating the velocities of the Brazil Current in the pre-salt reservoir area off southeast Brazil (23 ° S – 26 ° S). 2014., 2014.

BRENNER, A. No Title. **Electrodeposition of Alloys**, v. 2, 1963.

BROOMAN, E. W. Corrosion Performance of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium Coatings: Chromium: Part I. **Finishing**, p. 39–45, 2000.

CAPEL, H.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys. **Wear**, v. 255, p. 917–923, 2003.

CARDINAL, M. F.; CASTRO, P. A.; BAXI, J.; LIANG, H.; WILLIAMS, F. J. Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni-W-MoS₂ composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 1-2, p. 85–90, 2009.

CARVALHO, L.E. ANDRADE, A. R. BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Revista Química Nova**, v. 29, p. 796–804, 2006.

Chang L. M., Wang, Z.T., Shi, S.Y., Liu W. Study on microstructure and properties of electrodeposited Ni–W alloy coating with glycolic acid system.

Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 1501–1504, 2011.

CHEN, J. H. et al. Micro-fracture behavior induced by MA constituent (island martensite) in simulated welding heat affected zone of HT80 high strength low alloyed steel. **Acta Metallurgica**, v.32, n.10, p.1779-1788, 1984.

CHENG, Y. F. Pipeline corrosion. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 50, n. 3, p. 161–162, 2015.

CHIANPAIROT, G. LOTHONGKUM, C.A. SCHUH, Y. BOONYONGMANEERAT, Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt.% NaCl solutions, **Corrosion Science**. 53 (2011) 1066–1071.

CORREIA, E. A. S.; CARDOZA, J. A. S. Planejamento de experimentos no processo produtivo utilizando o método Taguchi. **Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, v. 1, p. 55–56, 2011.

DAVIS, J. . Hardfacing, weld cladding, and dissimilar metal joining. . In: INTERNATIONAL, A. (Ed.). **METALS HANDBOOK. Welding, Brazing and Soldering**. 10^a. ed. Ohio, 1993. .

DEARDO, A. J. Multi-phase Microstructures and Their Properties in High Strength Low Alloy Carbon Steels. **ISIJ International**, v. 35, p. 946–954, 1995.

DELPINE, S.M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. No Title. **Materials Chemistry and Physics**, v. 81, p. 78, 2003.

DONTEN, MIKOLAJ, CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and properties of Ni W , Fe W and Fe Ni W amorphous alloys . A comparative study. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 2000, p. 3389–3396, 2000.

ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2893–2904, 2005.

ES-SALAH, K.; KEDDAMB, M.; RAHMOUNIA, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu–30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2771–2778, 2004.

FUJITA,K; SUIDU,T; YAMASAKI,T. Tensile Properties in Electrodeposited Nanocrystalline NiW alloy, **J. Japan Inst. Metals**, Vol.75, No.6, pp.348-354 (2011).

GADAG, R. V; SHETTY, A. N. **Engineering Chemistry**. 2007.

GADALA, I. M.; ALFANTAZI, A. Electrochemical behavior of API-X100 pipeline steel in NS4, near-neutral, and mildly alkaline pH simulated soil solutions. **Corrosion Science**, v. 82, p. 45–57, 2014.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. Theory and practice of metal electrodeposition. **Chemistry & biodiversity**, v. 1, p. 1829–1841, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5^a. ed. Rio de Janeiro, 2007.

GOLDASTEH, H.; RASTEGARI, S. The influence of pulse plating parameters on structure and properties of Ni–W–TiO₂ nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, p. 393–400, 2014.

GRABCHIKOV, S., YASKOVICH, A., Effect of the structure of amorphous electrodeposited Ni-W and Ni-Co-W alloys on their crystallization, Russ. **Metall. (Metally)** 2006 (2006) 56–60.

HALIM, J.; ABDEL-KARIM, R.; EL-RAGHY, S.; NABIL, M.; WAHEED, A. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, n. Iv, 2012.

HEYDARI, M.; JAVIDI, M. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions. **Corrosion Science**, v. 61, p. 148–155, 2012.

HOSOKAWA, H.; YAMASAKI, T.; SUGAMOTO, N.; TOMIZAWA, M.; SHIMOJIMA, K.; MABUCHI, M. Bending Properties of Nanocrystalline Ni-18 at % W. **Alloy Produced by Electrodeposition**, v. 45, n. 5, p. 1807–1810, 2004.

HOU, K.H., CHANG, Y.F., . CHANG, S.M, CHANG, C.H., The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni-W alloy coatings. **Thin Solid Films** 518 (2010) 7535–7540.

HUANG, F.; LI, X. G.; LIU, J.; QU, Y. M.; JIA, J.; DU, C. W. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 715–722, 2011.

HULKA, K. High Strength Large Diameter Pipe Plate from Standard Production To X80/X100. 2013.

IBRAHIM, M. A M.; ABD EL REHIM, S. S.; MOUSSA, S. O. Electrodeposition of noncrystalline cobalt-tungsten alloys from citrate electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 627–633, 2003.

JIA, Y. Z.; WANG, J. Q.; HAN, E. H.; KE, W. Stress Corrosion Cracking of X80 Pipeline Steel in Near-Neutral pH Environment under Constant Load Tests with and without Preload. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 27, n. 11, p. 1039–1046, 2011.

KRÓLIKOWSKI, E. PŁOŃSKA, A. OSTROWSKI, M. DONTEN, Z. STOJEK, Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel–tungsten alloys, **J. Solid State Electrochem.** 13 (2009) 263–275.

LAMPORESI, G.; BERTOLDI, A.; CECCHETTI, A.; DUHLACH, B.; FATTORI, M.; MALENGO, A.; PETTORRUSO, S.; PREVEDELLI, M.; TINO, G. M. Source mass and positioning system for an accurate measurement of G. **Review of Scientific Instruments**, v. 78, n. 2007, 2007.

LANDOLT, D. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. April, p. 7171, 2007.

LASSNER, E. E SCHUBERT, W. D. **Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds**. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

LEBRINI, M. FONTAINE, G. GENGEMBRE, L. TRAISNEL, M. LERASLE, O. GENET, N. Corrosion protection of galvanized steel and electroplating steel by decanoic acid in aqueous solution: Electrochemical impedance spectroscopy, XPS and ATR-FTIR. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1201–1206, 2009.

LEE, C.R.; KANG, S. . Electrochemical stability of Co–Mo intermetallic compound electrodes for hydrogen oxidation reaction in hot KOH solution. **Journal of Power Sources**, v. 87, p. 64–68, 2000.

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

MARIANO, N. . Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Revista Escola de Minas**, p. 135–139, 2006.

MELO, C. L.; A.THEDY, E.; ROCHA, P. S.; ALMEIDA, A. S. DE; MUSSE, A. P. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3394–3398, 2011.

MOHTADI-BONAB, M. A.; SZPUNAR, J. A.; COLLINS, L.; STANKIEVECH, R. Evaluation of hydrogen induced cracking behavior of API X70 pipeline steel at different heat treatments. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 6076–6088, 2014.

- MOHTADI-BONAB, M. A.; SZPUNAR, J. A.; RAZAVI-TOUSI, S. S. A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 33, p. 163–175, 2013.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4^a. ed. 2009. 514 p.
- MOREIRA, J. R.; PACCA, S. A.; PARENTE, V. The future of oil and bioethanol in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 7–15, 2014.
- MROZ, K. P.; BIGOS, A.; KUCHARSKI, S.; DOLINSKI, K. Ni-W Electrodeposited Coatings on Low Carbon Steel Substrate: Fatigue Observations. , v. 23, n. October, p. 3459–3466, 2014.
- MUDALI, K.; RAJ, B. **Corrosion Science and Technology: Mechanism, Mitigation and Monitoring**. 2008.
- MYUNG, N. V.; NOBE, K. Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys: Structure-Property Relationships. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p. C136, 2001.
- NAKAYAMA, S.; ADACHI, H.; YAMASAKI, T. Development of plastic elongation in nanocrystalline and amorphous Ni–W dual phase alloys by brushing technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. S22–S26, 2015.
- NASU, T. SAKURAI M., KAMIYAMA T, USUKI T., UEMURA, O., TOKUMITSU, K., YAMASAKI, T. Structural comparison of M–W(M, Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition and mechanical alloying, **Mater. Sci. Eng. A** 375 (2004) 163–170
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 3^a. ed. 2007. 480 p.
- ODA, N.; OKADA, T.; SONOBE, M.; YAMASAKI, T.; FUKAMI, T. Formation of high-strength nano-micro duplex structures in electrodeposited Ni-based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434-435, p. 283–285, 2007.
- 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**, v. 619, p. 697–703, 2015.
- OSKUIE, A. A.; SHAHRABI, T.; SHAHRIARI, A.; SAEBNOORI, E. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of X70 pipeline steel stress corrosion cracking in high pH carbonate solution. **Corrosion Science**, v. 61, p. 111–122, 2012.
- PASA, ANDRÉ AVELINO; MUNFORD, M. L. Electrodeposition. **Encyclopedia of Chemical Processing**, p. 821–832, 2006.
- PAULINO, JÉSSICA FRONTINO; AFONSO, J. C. Tungstênio. **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**, v. 35, p. 141–142, 2013.
- PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. 2006. 49 p.
- PETROBRAS. Plano de Negócios e Gestão 2013–2017. , 2013. Rio de Janeiro.
- PRASAD, S. No Title. **Tratamento de Superfície**, v. 58, p. 23, 1993.
- RIECK, G. D. **Tungsten and its compounds**. 1967.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2^a. ed. Campinas, 2005.

ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M. B.; BALDAN, C. A.; PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 1181–1188, 2009.

ROSA, L. B. Estudo do comportamento termomecânico do aço API 5L microligado ao Nb-V-Ti por ensaios de torção a quente. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo**, Vitória, ES, Brasil, 2011.

SANTANA, R. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS Co-Mo E Ni-Co-Mo PARA MITIGAR O EFEITO OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS Co-Mo E Ni-Co-Mo PARA MITIGAR O EFEITO. 2010. 1– 87 f. Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

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

SANTANA, R. A C. DE; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. DE. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente á corrosão e ao desgaste. **Ecletica Quimica**, v. 28, p. 69–76, 2003.

SANTANA, R. A. C. DE; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização do Banho Eletrolítico da Liga Fe-W-B Resistente a Corrosão. **Química Nova**, v. 30, n. 2, 2007.

SANTOS, A. X. DOS; MACIEL, T. M.; SANTANA, R. A. C. DE. Avaliação de Revestimentos à base de Inconel 625 depositados através do Processo de Soldagem GMAW em aço API 5L X70 utilizando Planejamento Fatorial. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 34, p. 128, 2015.

SCAPIN, M. Mechanical characterization and modeling of the heavy tungsten alloy IT180. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 50, p. 258–268, 2015.

SENNA, L. F.; DÍAZ, S. L. & SATHLER, L. Electrodeposition of copper–zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Vol. 33, No. 12 (December 2003), pp. 1155–1161. ISSN: 0021-891X (2003).

SENNA, L. F.; DÍAZ, S. L. & SATHLER, L. Hardness Analysis and Morphological Characterization of Copper-Zinc Alloys Produced in

Pyrophosphate-Based Electrolytes. **Materials Research**, Vol. 8, N°. 3, pp. 275-279. ISSN: 1516-1439. (July 2005).

SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S. K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 461, p. 39-45, 2007.

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**, v. 18, p. 176-195, 2013.

SON, S. H.; PARK, S. C.; LEE, W.; LEE, H.-K. Manufacture of μ -PIM gear mold by electroforming of Fe-Ni and Fe-Ni-W alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 2, p. 366-371, 2013.

SRIRAMAN, K. R.; GANESH SUNDARA RAMAN, S.; SESHADRI, S. K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 460-461, p. 39-45, 2007.

TANG, X.; XU, L. Y.; CHENG, Y. F. Electrochemical corrosion behavior of X-65 steel in the simulated oil-sand slurry. II: Synergism of erosion and corrosion. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1469-1474, 2008.

TIAN, B. R.; CHENG, Y. F. Electrolytic deposition of Ni-Co-Al₂O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 511-517, 2007.

TSYNTSARU, N.; BOBANOVA, J.; YE, X.; CESIULIS, H.; DIKUSAR, A.; PROSYCEVAS, I.; CELIS, J. P. Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 20-21, p. 3136-3141, 2009.

VAMSI, M.V.N., WASEKAR, N.P., SUNDARARAJAN, G.; Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-W alloy coatings. *Surface & Coatings Technology* 319 (2017) 403-414.

WESTON, D. P.; HARRIS, S. J.; SHIPWAY, P. H.; WESTON, N. J.; YAP, G. N. Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co-W alloy coatings produced from a gluconate bath. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 20, p. 5695-5708, 2010.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 2003.

SHU, X., WU, Y., SHI, C., **Nonferrous Met.** 8 (2006) 31-35.

YANG, Y.; CHENG, Y. F. Fabrication of Ni-Co-SiC composite coatings by pulse electrodeposition - Effects of duty cycle and pulse frequency. **Surface and Coatings Technology**, v. 216, p. 282-288, 2013.

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

ZHANG, L.; LI, X.; DU, C.; HUANG, Y. Effect of applied potentials on stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in alkali solution. **Materials and Design**, v. 30, n. 6, p. 2259-2263, 2009.

ZHAO, W.; WANG, Y.; ZHANG, T.; WANG, Y. Study on the mechanism of high-cycle corrosion fatigue crack initiation in X80 steel. **Corrosion Science**, v. 57, p. 99–103, 2012.

ZHAO, W.; XIN, R.; HE, Z.; WANG, Y. Contribution of anodic dissolution to the corrosion fatigue crack propagation of X80 steel in 3.5wt.% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 63, p. 387–392, 2012.

ZHAO, M. C.; YANG, K.; SHAN, Y.-Y. The Effects of Thermo-mechanical Control Process on Microstructures and Mechanical Properties of a Commercial Pipeline Steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 335, p. 14–20, 2002.

ZHENG, S.; CHEN, L.; CHEN, C. Failure analysis of an A333Gr6 pipeline after exposure to a hydrogen sulfide environment. **Engineering Failure Analysis**, v. 35, p. 516–523, 2013.

ZHU L., YOUNES, O., ASHKENASY, N., SHACHAM-DIAMAND, Y., GILEADI, E., STM/AFM Studies of the evolution of morphology of electroplated Ni/W alloys, **Appl. Surf. Sci.** 200 (2002) 1–14.

YAMASAKI, T., High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition, **Mater. Phys. Mech.** (Russia) 1 (2000) 127–132.

WANG, Y.C., ZHAO, D.P., LI, S.K., LIU J.X., WANG, F.C.; The heat treatment effect on microstructure and dynamic mechanical properties of electroformed nanocrystalline Ni–W alloy, **Mater. Sci. Eng. A**, 2010.

WANG, Y.C., ZHAO, D.P., LI S.K., LIU, J.X., WANG, F.C., The heat treatment effect on microstructure and dynamic mechanical properties of electroformed nanocrystalline Ni-W alloy, **Mater. Sci. Eng. A** 547 (2012) 104–109.