

Desenvolvimento e caracterização de revestimentos Ni e Ni-Grafeno obtidos por eletrodeposição em aço API 5L X80

Development and characterization of Ni and Ni-Graphene coatings obtained by electrodeposition on API 5L X80 steel

Ivana dos Santos Araújo¹, Magda Rosângela Santos Vieira¹
Roseana Florentino da Costa Pereira², Jedaías Januário da Silva¹
Priscila Pereira Barbosa da Silva¹, Severino Leopoldino Urtiga Filho¹

¹Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural – COMPOLAB – DEMEC/PPGEM/UFPE, CEP: 50730-530, Recife, PE, Brasil.

²Instituto Federal de Pernambuco – Campus Cabo de Santo Agostinho – CCSA/IFPE, CEP: 54510-110, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brasil.

e-mail: nex.ivana@gmail.com, magrsv@hotmail.com, jedaiasjs@gmail.com, priscila-pereirab@hotmail.com, severino.urtiga@gmail.com, roseana94@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar revestimentos nanocompósitos de Ni e Ni-Grafeno aplicados em superfície de aço API 5L X80, utilizando o processo de eletrodeposição, para obter melhores propriedades anticorrosivas. Corpos de prova de dimensões de 20x20x3 mm foram submetidos à limpeza e preparação metalográfica, para posterior deposição dos revestimentos. Para o processo de eletrodeposição foi utilizado um banho à base de níquel contendo dodecil sulfato de sódio (SDS) como surfactante. Para obtenção dos revestimentos Ni-Grafeno, foram adicionadas partículas de grafeno (0,2g/L) ao banho eletrolítico. Os eletrodepósitos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A resistência à corrosão dos revestimentos foi avaliada por meio de ensaios de Polarização Linear (PL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A inserção de grafeno ao revestimento promoveu a formação de depósitos com grãos mais refinados, e com a direção de crescimento de cristais bem definida. Foram observados depósitos com estruturas lamelares sobrepostas, associadas ao grafeno incorporado à matriz de Ni. A deposição de grafeno influenciou na orientação preferencial dos grãos durante o processo de eletrodeposição, sendo o plano (200) identificado como a orientação preferencial para o nanocompósito Ni-Grafeno. O revestimento Ni-Grafeno obteve melhor desempenho anticorrosivo em comparação ao revestimento de Ni puro e ao metal base, apresentando valor de potencial de corrosão (E_{corr}) mais elevado, menor valor de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e módulo de impedância ($|Z|$) superior.

Palavras-chave: Grafeno. Nanocompósitos. Eletrodeposição. Revestimentos. Corrosão.

ABSTRACT

The aim of the present work was to develop and characterize nanocomposite coatings of Ni and Ni-Graphene applied on API 5L X80 steel surface, using the electrodeposition process, to obtain better anticorrosive properties. Test specimens of dimensions of 20x20x3 mm were submitted to metallographic cleaning and preparation, for later deposition of the coatings. For the electrodeposition process, a nickel-based bath containing sodium dodecyl sulfate (SDS) was used as the surfactant. To obtain the Ni-Graphene coatings, graphene particles (0.2 g/L) were added to the electrolytic bath. The electrodeposits obtained were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The insertion of graphene to the coating promoted the formation of deposits with more refined grains, and with a well-defined crystal growth direction. Deposits with overlapping lamellar structures were observed and associated to the

graphene incorporated into the Ni matrix. The deposition of graphene influenced the preferential orientation of the grains during the electrodeposition process, with the plane (200) being identified as the preferred orientation for the Ni-Graphene nanocomposite. The Ni-Graphene coating obtained better corrosion performance in comparing to the coating of pure Ni and the base metal, presenting a higher corrosion potential value (E_{corr}), lower corrosion current density (i_{corr}) value and higher impedance modulus ($|Z|$).

Keywords: Graphene. Nanocomposite. Electrodeposition. Coatings. Corrosion

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema frequente que pode ocasionar elevados custos, acidentes e danos ambientais. Diversos setores industriais são atingidos, com destaque para as indústrias químicas, de petróleo e gás, petroquímicas, termoeletricas e naval [1]. Devido à grande utilização de metais, principalmente o aço, em ambientes industriais agressivos, torna-se crescente o interesse pelo desenvolvimento de alternativas mais eficientes de materiais, visando aumentar a vida útil dos equipamentos e estruturas metálicas, e consequentemente, promover a redução de custos e garantir a segurança operacional [2,3].

Em tubulações aplicadas ao transporte de petróleo e gás é muito comum a utilização de aços de alta resistência e baixa liga, como é o caso do aço API 5L X80, que apesar de possuir alta resistência a esforços, boa tenacidade e boa soldabilidade, em função de uma combinação de baixo teor de carbono e processos termomecânicos de fabricação, apresenta susceptibilidade à corrosão, requisitando o uso de métodos protetivos eficientes durante sua aplicação [4,5].

Os revestimentos nanocompósitos têm recebido muita atenção devido às possibilidades de fabricação de novos materiais com propriedades físicas e químicas distintas [6,7]. Existem vários métodos para preparar revestimentos nanocompósitos, como deposição de vapor químico, deposição de vapor físico [8], revestimento a laser [9], injeção por fusão a laser [10], métodos de brasagem e eletrodeposição. Entre todos os processos citados, a técnica de eletrodeposição tem atraído grande atenção para a preparação de nanomateriais, pois é um método convencional, bastante conhecido e que tem se mostrado econômico, envolvendo configuração simples e com menor produção de resíduos [11,12,13,14].

O processo de eletrodeposição é uma tecnologia de aplicação de revestimentos metálicos que utiliza uma célula eletrolítica, constituída de um ânodo (que pode ser do metal a ser depositado ou inerte), um cátodo (substrato a ser revestido), eletrólito (constituído de sais iônicos do metal a ser depositado sobre o substrato) e uma fonte geradora de corrente [15,16,17]. Com aparato simples, é possível desenvolver revestimentos compósitos e nanocompósitos, por meio da inserção de partículas e nanopartículas ao banho, como óxidos, carbonetos, nitretos, sulfuretos, grafite, grafeno, entre outros, que podem ser incorporadas à matriz metálica, formando materiais com propriedades físicas e/ou químicas superiores [18, 19,20].

O tipo de partícula atua como um parâmetro importante na formação de eletrodepósitos. Partículas condutoras (dissulfeto de molibdênio, carbeto de cromo, diboreto de zircônio, grafeno) atraem o cátodo e atuam como locais de depósito que resultam em crescimento dendríticos. Apesar da vantagem da fácil atração de partículas condutoras ao cátodo, a deposição seletiva nos locais de condução leva a um aumento da rugosidade superficial. Por outro lado, as partículas não condutivas promovem a formação de superfícies de depósito mais lisas e com baixa porosidade [21].

Pesquisas buscando a aplicação de revestimentos nanocompósitos de matriz metálica reforçada com grafeno tem gerado muito interesse, pois estes permitem melhorar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos, devido ao grafeno possuir uma monocamada de carbono e apresentar propriedades únicas, como: baixa densidade, impermeabilidade, resistência ao desgaste, inércia química e elevadas propriedades mecânicas. O grafeno é considerado inerte sob condições em que outros substratos passariam por rápidas reações químicas. Suas nanofolhas funcionam como barreiras impermeáveis, que contribuem para o aumento da resistência à corrosão [22, 23, 24].

H. ALGUL *et al.* [25] relataram que a adição de grafeno em revestimentos, resulta em microdureza, resistência ao desgaste e propriedades tribológicas aprimoradas, devido à resistência mecânica e ao efeito lubrificante do grafeno. CHEN *et al.* [26] demonstraram que o grafeno pode proteger o cobre da oxidação e relataram o bom desempenho dos revestimentos de grafeno como uma camada de passivação. KYLE *et al.* [27] estudaram a co-deposição de revestimentos compostos de Ni-Grafeno em aço carbono por processo de eletrodeposição, e relataram que os revestimentos compostos de Ni-Grafeno aumentaram a microdureza e melhoraram a resistência à corrosão do aço, quando comparados aos revestimentos de níquel puro.

Diante do que foi exposto, o presente trabalho teve como objetivo obter e caracterizar revestimentos de Ni e Ni-Grafeno eletrodepositados sobre aço API 5L X80, para obter melhores propriedades

anticorrosivas. A influência da incorporação do grafeno à matriz de níquel foi investigada em comparação ao revestimento de níquel puro e ao metal base. A morfologia e espessura dos revestimentos foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A estrutura cristalina e a composição dos revestimentos foram caracterizadas, respectivamente, por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDXS). Para avaliar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos em relação ao metal base, foram realizados ensaios de Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das amostras

Corpos-de-prova com as dimensões aproximadas de 20 mm x 20 mm x 3 mm foram cortados a partir de um tubo de aço API 5L X80, com a composição química (% em massa): C 0,030; S 0,004; Cr 0,159; Mn 1,72; Si 0,170; Al 0,028 e residual de Fe. Todas as faces do corpo-de-prova foram seladas com resina epóxi para delimitar uma área de trabalho de 1,5 cm², sobre a qual foram obtidos os revestimentos.

Antes da eletrodeposição, a superfície do aço API 5L X80 foi lixada sequencialmente com lixas abrasivas de granulometria #220, #320, #400, #600, #1000 e #1200. As amostras foram imersas em solução desengraxante contendo Na₂CO₃ (30 g/L) e NaOH (10 g/L) à temperatura ambiente (~25°C). Em seguida, foram lavadas com água deionizada em banho ultrassônico por 120 s, e ativadas em solução de HCl 1: 1 (v/v) por 50 s e novamente submetidas ao banho ultrassônico por 120 s. Por fim, as amostras foram secas ao ar quente.

2.2 Composição do Banho Eletrolítico

O eletrólito utilizado como banho eletrolítico foi preparado de acordo com a composição apresentada na Tabela 1. Todos os produtos químicos eram reagentes de grau analítico e foram solubilizados ou dispersos em água deionizada. As nanofolhas de grafeno foram fornecidas pela empresa ACS Material, com a seguinte especificação: diâmetro de 2-7 µm e espessura de 2-10 nm. Para a obtenção dos revestimentos de Ni-Grafeno foram adicionados ao banho nanopartículas de grafeno (0,2g/L), e dodecil sulfato de sódio (0,4 g/L) como surfactante, para dispersão das partículas.

Tabela 1: Composição do banho e condições de eletrodeposição.

COMPOSIÇÃO DO BANHO	
Componente	Concentração (g L ⁻¹)
NiSO ₄ .6H ₂ O	110
NiCl ₂ . 6H ₂ O	20
H ₃ BO ₃	40
Dodecil sulfato de sódio	0,4
Grafeno (ACS – Material Graphene Nanoplatelets)	0,2
CONDIÇÕES DE ELETRODEPOSIÇÃO	
Parâmetros	Valores
pH	3–4
Temperatura (°C)	40 ± 5
Densidade de corrente catódica (mA/cm ²)	50
Rotação (rpm)	400
Tempo de eletrodeposição (min)	60

A eletrodeposição foi realizada pela aplicação de uma densidade de corrente catódica de 50 mA/cm², com tempo de deposição de 60 min, agitação do banho de 400 rpm e temperatura de 40 °C. Cada deposição foi conduzida utilizando um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB, controlado pelo programa NOVA 2.0. O corpo-de-prova de aço API 5L X80 foi utilizado como cátodo e um contra-eletródo de platina atuou como ânodo.

2.3 Caracterização por DRX

Para determinação da orientação cristalográfica e do tamanho de grão dos revestimentos obtidos, foram realizadas análises de DRX usando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação Cu K α de comprimento de onda 0,154 nm, taxa de varredura de 1°/min e intervalo angular (2 θ) compreendido entre 20° e 120°.

O tamanho médio dos grãos dos depósitos foi calculado a partir da equação (1) de Debye Scherrer.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde L é o tamanho médio de grão, K é a constante de Scherer, λ é o comprimento de onda, β é a largura na metade da altura do pico de difração e θ ângulo de difração.

O coeficiente de textura (TC) do revestimento foi calculado a partir dos dados obtidos pela análise de DRX de acordo com a metodologia desenvolvida por Berube e L'Esperance, conforme equação (2) [28-32].

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}}{\sum (I_{(hkl)} / I_{o(hkl)})} \cdot 100\% \quad (2)$$

Onde - $I_{(hkl)}$ é a intensidade obtida da amostra e $I_{o(hkl)}$ é a intensidade do padrão (referente às intensidades dos picos da amostra de pó Ni padrão, retirado do arquivo JCPDS 65-2865).

2.4 Caracterização por MEV

A morfologia dos revestimentos foi analisada usando um microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN MIRA 3. Para medição da espessura dos revestimentos, foram obtidas micrografias da seção transversal, e a espessura foi considerada como sendo a média de três medições.

2.5 Resistência à corrosão

Ensaio eletroquímico de Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados para avaliar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos em comparação ao aço API-5LX80. Foi utilizada uma célula de 3 eletrodos constituída de um eletrodo de trabalho (corpo de prova com revestimento ou metal base); um eletrodo de platina como contra-eletrodo (CE), um eletrodo de Ag/AgCl (3M) como eletrodo de referência (RE) e uma solução de NaCl 3,5% (m/v) foi utilizada como eletrólito. Os ensaios foram realizados em triplicata, à temperatura ambiente, utilizando um pontenciostato AUTOLAB PGSTAT A 302N, com o software Nova 2.0 para aquisição de dados.

O Potencial de Circuito Aberto (ECA) obtido após 24h foi tomado como base para realização dos ensaios de polarização e EIE. A Polarização Linear foi realizada a uma taxa de varredura de 0,1 mV/min e faixa de potencial de -800 mV a +800 mV em relação ao ECA medido após 24h de estabilização, que foi considerado como sendo o potencial de corrosão. As medidas de EIE foram realizadas numa faixa de frequência de 10 mHz a 100.000 Hz, com amplitude de perturbação de 10 mV, também em relação ao potencial de corrosão. Através do software Nova 2.0 foram realizados tratamentos de dados a partir de simulações para obtenção do circuito equivalente mais adequado para descrever os sistemas eletroquímicos investigados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise de DRX

Os difratogramas dos revestimentos de Ni e Ni-grafeno são apresentados na Figura 1 (a) e (b). O tamanho médio dos grãos foi calculado utilizando a equação de Debye Sherrer, obtendo-se os valores de 37 nm e 47 nm, respectivamente, para os revestimentos de Ni-Grafeno e Ni puro, conforme mostrado na Figura 1 (c).

O menor tamanho de grão observado para o compósito Ni-Grafeno pode ser associado à presença das nanopartículas de grafeno, que devido à sua elevada condutividade aumenta os locais de nucleação e bloqueia o crescimento do níquel reduzido no substrato, conforme foi observado por KUMAR, VENKATESHA E SHABADI [28] e YASIN *et al.* [29]. Além disso, a presença de grafeno bloqueia a área de superfície ativa do cátodo, o que aumenta o potencial de deposição, levando a um menor crescimento de cristais de níquel e formação de grãos mais refinados [28, 29].

A comparação entre os perfis de DRX na Figura 1 (a) e (b) revela uma clara diferença de textura cristalográfica nos depósitos. A Figura 1(d) mostra o gráfico de barras do coeficiente de textura dos revestimentos de Ni e Ni-grafeno.

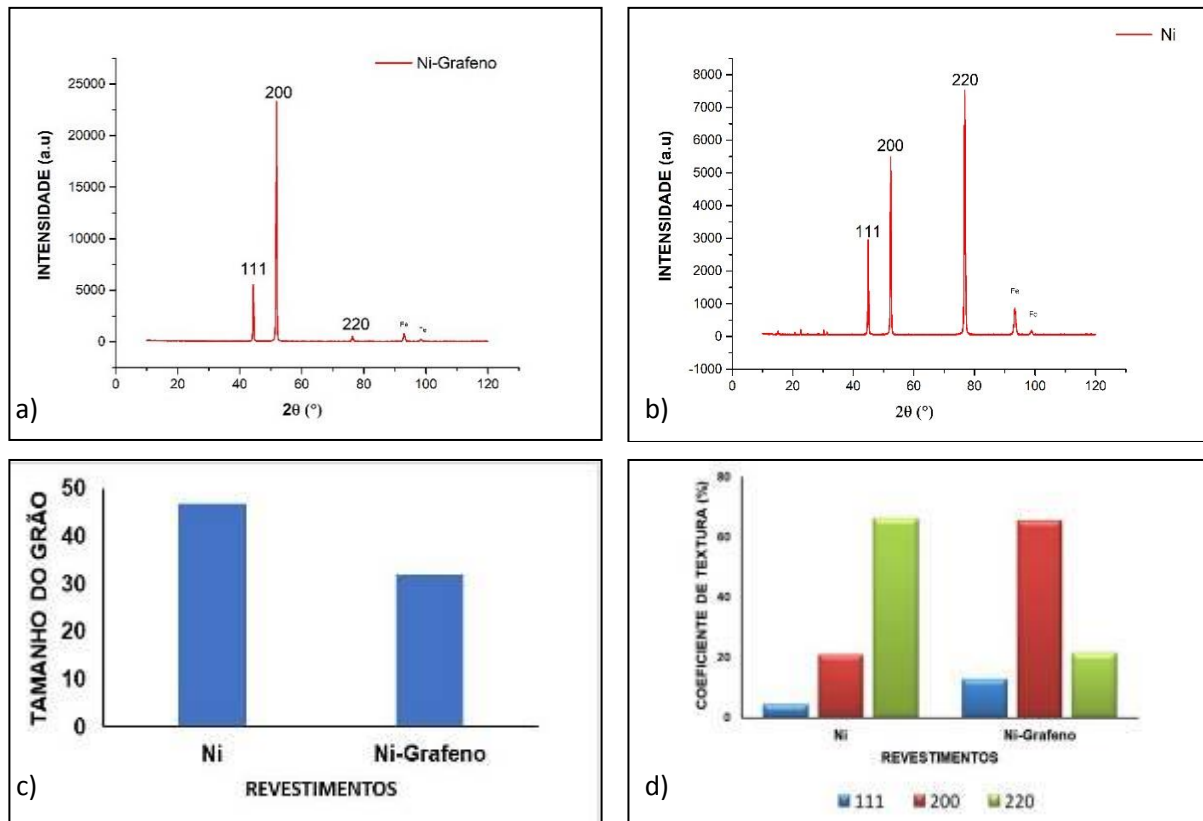


Figura 1: Difratogramas de DRX dos revestimentos - (a) Ni; (b) Ni-Grafeno; (c) Tamanho de Grão e (d) Coeficiente de Textura.

O revestimento de níquel puro apresentou uma orientação preferencial no plano (220) com o valor TC máximo de 66,32%. A incorporação de nanopartículas de grafeno ao revestimento eletrodepositado alterou a orientação preferencial para o plano (200). Resultados semelhantes foram obtidos por KUMAR, SINGH e SRIVASTAVA [30]; VLASA *et al.* [31]; de acordo com esses pesquisadores, a incorporação de partículas aos revestimentos nanocompósitos pode afetar a orientação preferencial da matriz metálica devido a alterações promovidas no mecanismo de deposição do metal. Adicionalmente, FUSTES, GOMES E DA SILVA PEREIRA [32] afirmam que a reação de co-evolução do hidrogênio também pode ser responsável pela obtenção de revestimentos eletrodepositados com diferentes texturas cristalográficas, pois a adsorção de hidrogênio nos sítios ativos pode influenciar seletivamente nas taxas de formação de planos cristalinos.

3.2 Análise de MEV

Na Figura 2, são apresentadas micrografias das superfícies dos revestimentos de Ni (a) e Ni-Grafeno (b)

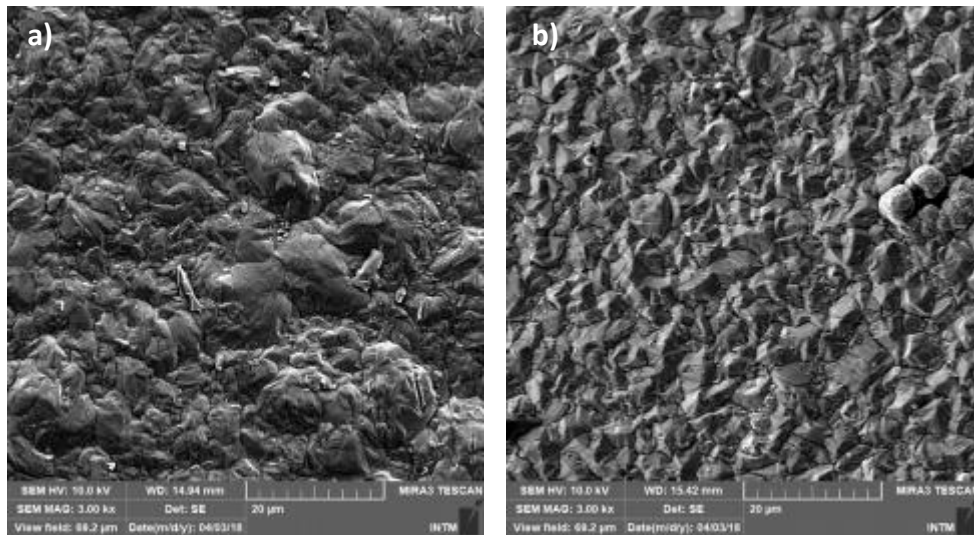


Figura 2: Micrografias dos revestimentos - (a)Ni e (b)Ni-Grafeno.

Como pode ser observado na Figura 2(a), o revestimento de Ni apresentou uma distribuição irregular, com cristais grosseiros, presença de aglomerados, com morfologia tipicamente denominada de “couve-flor”. Essa morfologia é associada ao processo de nucleação e crescimento de cristais de Ni na superfície do substrato, a partir da redução de íons Ni²⁺, que formam revestimentos de elevada porosidade. Morfologia semelhante foi observada por KUMAR *et al.* [28], que também associaram essa morfologia à obtenção de agregados de depósitos de níquel metálico.

O revestimento Ni-Grafeno apresentou uma distribuição mais uniforme e compacta, com cristais mais refinados, conforme Figura 2(b). As análises morfológicas estão de acordo com os valores de tamanho de grão anteriormente observadas, onde foi demonstrado menor valor para o revestimento Ni-Grafeno, quando comparado ao Ni puro.

Para melhor visualização da morfologia dos nanocompósitos Ni-Grafeno obtidos, são apresentadas na Figura 3, micrografias com maiores ampliações.

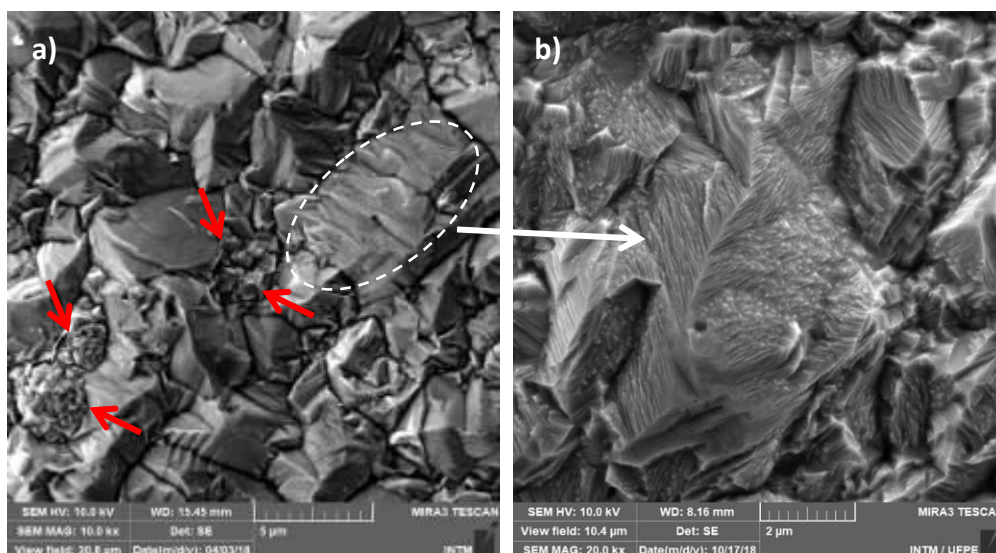


Figura 3: Micrografias do revestimento Ni-Grafeno- (a) Estruturas couve-flor e lamelar e (b) Detalhe de lamelas sobrepostas com direção de crescimento preferencial.

Pode ser observada na Figura 3 (a), a presença de duas estruturas: a primeira, como “couve-flor” (destaque pelas setas vermelhas) e outra, tipicamente lamelar (tracejado branco), formando dendritos. A

estrutura “couve-flor” como já foi mencionada, é associada aos depósitos de Ni metálico, cuja ocorrência foi reduzida com a inserção de grafeno. A presença de lamelas no revestimento Ni-Grafeno está associada às nanofolhas de grafeno que foram incorporadas à matriz de níquel. Estas partículas, por serem condutivas, promovem a atração de outras partículas de grafeno, bem como a redução de íons níquel sobre estas nanofolhas, com orientação preferencial de crescimento dos grãos bem definida, conforme mostrado na Figura 3(b).

De acordo com GÜLER [21], partículas condutoras quando incorporadas a revestimentos nanocompósitos podem produzir estruturas dendríticas como as que foram observadas no presente trabalho. Segundo JIANG, LI e LIU [33] devido à elevada condutividade das nanofolhas de grafeno, estas podem transferir elétrons para a matriz e mais espécies Ni^{2+} podem ser reduzidas na superfície do substrato, ou preferencialmente, nas próprias nanofolhas de grafeno, já depositadas.

A Figura 4 apresenta a análise microscópica da secção transversal dos revestimentos, que foi utilizada para determinar a espessura dos eletrodepósitos obtidos.

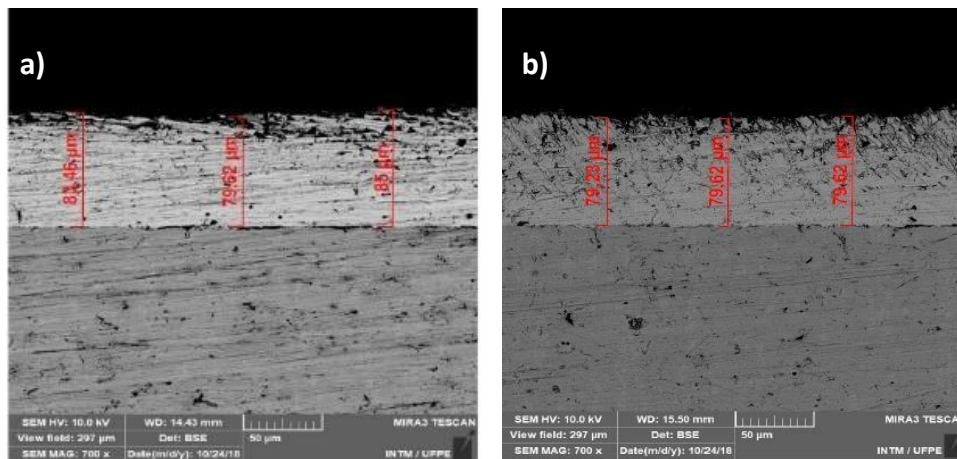


Figura 4: Micrografias da secção transversal dos revestimentos (a) Ni e (b) Ni-Grafeno

O processo de eletrodeposição possibilitou o recobrimento total das superfícies do aço API 5L X80, tanto para o depósito de Ni puro quanto para o nanocompósito de Ni-Grafeno, não sendo observados trechos de descontinuidade dos revestimentos com exposição do substrato, indicando uma boa interação na interface substrato/revestimento. As espessuras obtidas foram de $(82,69 \pm 2,77) \mu\text{m}$; $(79,51 \pm 0,18) \mu\text{m}$, respectivamente, para os revestimentos de Ni e Ni-Grafeno.

3.3 Polarização Linear

Para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. As curvas de polarização linear são apresentadas na Figura 5.

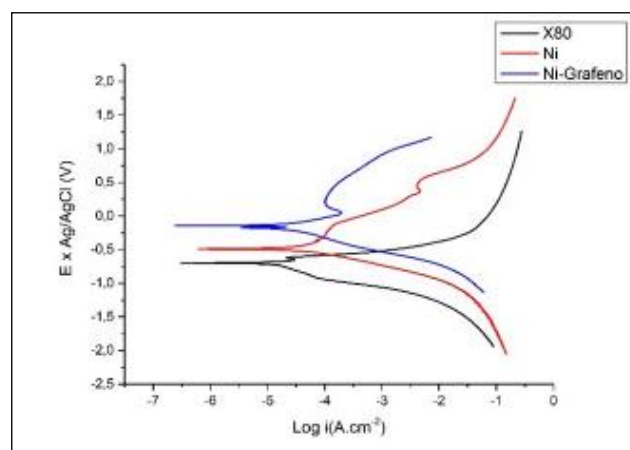


Figura 5: Curvas de polarização para revestimentos Ni-Grafeno, Ni e aço API 5LX80 em NaCl 3,5%.

A curva de polarização para o aço API 5L X80 apresentou um comportamento tipicamente ativo, observando-se o contínuo aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial, enquanto que para os revestimentos contendo Ni, houve uma tendência à passivação. Pode ser observado também que o revestimento de Ni-Grafeno apresentou uma maior estabilidade da corrente de passivação, compreendendo uma faixa de passivação mais larga. Em potenciais mais elevados, todos os revestimentos voltaram a apresentar o aumento da densidade de corrente anódica, indicando ocorrência do fenômeno de transpassivação. Contudo, o processo de transpassivação foi mais retardado para o depósito de Ni-Grafeno, sugerindo que o nanocompósito investigado apresentou maior resistência à corrosão localizada.

Parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), taxa de corrosão (r_{corr}) e resistência à polarização (R_p) foram obtidos a partir das curvas de polarização considerando os declives de Tafel, como mostrado na Tabela 2.

As amostras de revestimentos eletrodepositados apresentaram E_{corr} mais positivos do que o metal base, comprovando a natureza protetiva dos depósitos. O revestimento Ni-Grafeno apresentou E_{corr} mais positivo, menor j_{corr} , menor r_{corr} e maior valor de R_p do que os revestimentos eletrodepositados de Ni e do que o metal base.

Para estimar a porosidade dos revestimentos utilizou-se a relação percentual entre a densidade de corrente de corrosão do revestimento e o metal base, conforme descrito por Santos *et al.* [34]. O revestimento de Ni apresentou uma porosidade bastante elevada (70,38%) em comparação ao nanocompósito Ni-Grafeno (29,53%). Os resultados de porosidade estimados estão de acordo com as análises de MEV anteriormente apresentadas, que indicaram depósitos mais compactos para o revestimento Ni-Grafeno.

Durante a eletrodeposição do níquel em substratos como o aço, geralmente o depósito forma muitas rachaduras, lacunas e microvazios. A inserção do grafeno no banho eletrolítico de níquel e seu consequente aprisionamento na matriz metálica atua corrigindo os defeitos e fornecendo ao revestimento, a capacidade de resistir aos efeitos de corrosão. Desta forma, as partículas de grafeno distribuídas uniformemente na matriz atuam melhorando o efeito de barreira, e consequentemente, a resistência à corrosão é aumentada. Resultados semelhantes foram encontrados por SZEPTYCKA, MIDZIALEK E BABUL [35] e KUMAR, VENKATESHA e SHABADI [28].

Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização dos revestimentos de Ni-Grafeno e Ni e do Aço API 5L X80.

Amostras	E_{CORR} (VAg/AgCl)	j_{CORR} (A cm ⁻²)	r_{CORR} (mm/ano)	RP (kΩ cm ²)	Porosidade (%)
API 5L X80	-0,7032	$6,12 \times 10^{-5}$	0,71093	1,448	100
Revestimento Ni	-0,5609	$4,31 \times 10^{-5}$	0,50034	1,049	70,38
Revestimento Ni-Grafeno	-0,1537	$1,81 \times 10^{-5}$	0,20996	2,090	29,53

3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 6, são apresentados os Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para as amostras após 24h em imersão em solução de NaCl (3,5% v/v). A análise do gráfico de Nyquist mostra que houve um aumento do diâmetro do arco capacitivo com a incorporação de partículas de grafeno ao revestimento, indicando que a presença das nanopartículas como reforço no nanocompósito promoveu um maior caráter protetivo ao revestimento.

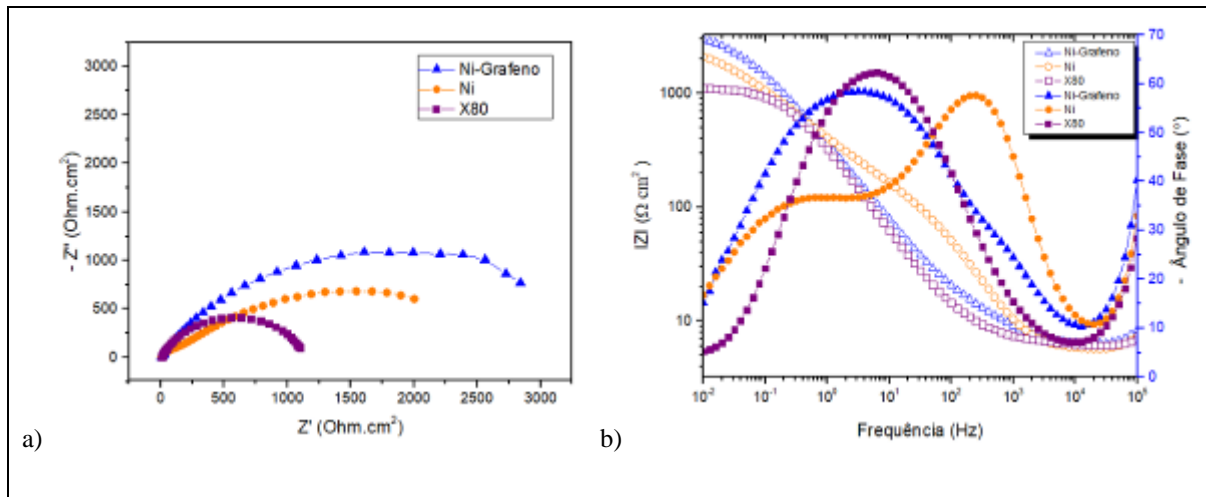


Figura 6: Resultados para EIE dos revestimentos Ni-Grafeno e Ni e do Aço API 5L X80 em solução de NaCl 3,5%. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode.

A análise do gráfico de Bode Módulo na região de baixa frequência mostra que o revestimento Ni-Grafeno apresentou maior valor de módulo de impedância, o que confirma o caráter mais protetivo do revestimento quando comparado ao Ni puro. De acordo com a literatura, valores de módulo de impedância mais altos, estão associados à propriedade de barreira dos revestimentos, e menores taxas de corrosão [34]. De acordo com essa análise, o aço API 5L X80 está sujeito a uma taxa de corrosão mais acentuada, seguida pelo aço revestido com Ni puro, o que está de acordo com os valores de taxa de corrosão apresentados anteriormente na Tabela 2.

A proteção por barreira dos revestimentos é mais efetiva quanto menor for o índice de porosidade. Os resultados de EIE reafirmam a menor porosidade dos revestimentos de Ni-Grafeno, corroborando com as análises de MEV e polarização linear, que mostraram que a incorporação de grafeno promoveu a formação de revestimentos mais compactos, com menor porosidade percentual (29,53%) em comparação ao Ni puro (70,38%).

Na região de altas frequências (10^4 a 10^5 Hz) são observados módulos de impedância praticamente constantes. Os valores de impedância na região de alta frequência são atribuídos à resistência do eletrólito, que se manteve próxima a $5,12 \Omega.cm^2$. Nessa faixa de frequência os ângulos de fase observados foram baixos, evidenciando que os fenômenos ocorridos apresentam uma contribuição resistiva mais acentuada [35,36,37,38].

A partir de frequências 10^4 Hz, no sentido de baixas frequências, inicia-se o crescimento do ângulo de fase tanto para as amostras revestidas, quanto para o aço API 5L X80, indicando que componentes capacitivas passam a fazer parte do sistema. Esse acentuado crescimento do ângulo de fase, na região de frequências intermediárias, sugere a ocorrência de modificações na superfície dos eletrodos e processo de carregamento da dupla camada elétrica [35,36].

A presença de partículas condutivas de grafeno na matriz de Ni promoveu modificação no processo de carregamento da dupla camada elétrica, o que pode ser evidenciado pela diferença das curvas de Bode Módulo e Bode Fase, na região de frequências intermediárias, quando comparado ao revestimento de Ni puro.

A análise do gráfico de Bode Fase para o revestimento de Ni mostra a presença de duas constantes de tempo, a primeira na região de média/alta frequência (10^2 a 10^4 Hz) que estaria associada à interação do eletrólito com revestimento e processo de carregamento da dupla camada elétrica; e a segunda, na região de baixa/média frequência, associada a modificações na interface substrato/revestimento, relativa às reações do Ni com o eletrólito e modificações nos depósitos como formação de produtos de corrosão e permeação de poros.

Para o revestimento de Ni-Grafeno também pode ser observada a presença de duas constantes de tempo, que aparentam estar associadas a fenômenos simultâneos, levando ao alargamento do gráfico de Bode Fase, numa ampla faixa de frequência (10^{-1} a 10^4 Hz). Esse comportamento pode ser atribuído ao processo de carregamento da dupla camada elétrica que pode ser alterado devido ao caráter condutivo do grafeno e a modificações na superfície, como corrosão de trechos do revestimento contendo menor concentração de

grafeno incorporado. Os resultados de MEV mostraram uma boa distribuição de lamelas para o revestimento Ni-Grafeno, no entanto, ainda foi observada a presença de estruturas com morfologia de “couve-flor” entre os interstícios dos depósitos lamelares (Figura 3), que estão associadas a zonas de depósitos aglomerados de Ni, que podem atuar como pontos de corrosão preferencial [7].

O aço API 5L X80 apresentou menor valor de ângulo de fase na região de baixa frequência, esse comportamento deve-se à formação de depósitos de produtos de corrosão, que apesar de não criarem uma barreira passivante, geram uma contribuição resistiva ao sistema. De acordo com BARSOUKOV e MACDONALD [37], e ORAZEM e TRIBOLLET [38], ângulos de fase iguais a 0° , configuram a presença de resistores como elementos de circuito, enquanto ângulos de 90° se referem a componentes puramente capacitivos. No caso das amostras investigadas, são observados valores de ângulos intermediários, sugerindo que os processos são descritos pela associação de mais de um tipo de elementos de circuito.

Com a finalidade de ajuste e interpretação dos dados de EIE, um circuito equivalente, que mais se ajustava à curva experimental, foi proposto e encontra-se apresentado na Figura 7 e os dados obtidos da simulação são apresentados na Tabela 3.

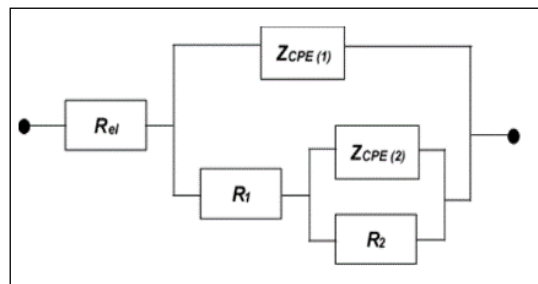


Figura 7: Circuito equivalente para revestimento de Ni e Ni-Grafeno e aço API 5LX80 em solução de NaCl 3,5% (v/v).

Este modelo considera que a superfície é constituída de depósitos heterogêneos, apresentando trechos mais compactos, que atuariam como uma barreira, e outros mais porosos, que permitem a permeação do eletrólito. O circuito foi proposto com base nas análises de MEV que mostraram a presença de porosidade mais acentuada para o revestimento de Ni e porosidade mais reduzida para o revestimento Ni-Grafeno, principalmente nas regiões com estrutura “couve-flor”, ressaltando a consistência do modelo proposto. Para o aço API 5L X80 foi adotado o mesmo circuito, tendo em vista que na presença de NaCl (3,5%), esse material sofre corrosão, formando depósitos porosos.

O parâmetro R_{el} corresponde à resistência do eletrólito. R_1 e R_2 foram associadas, respectivamente à resistência de transferência de carga através dos poros e à resistência à polarização. Os valores de R_1 descrevem os fenômenos de permeação e transferência de carga pelos poros, e os valores de R_2 descrevem o efeito de barreira à passagem de corrente e de acesso do eletrólito ao metal base, promovidos pelo revestimento [40]. O elemento $Z_{CPE(1)}$ corresponde à capacitância dos poros, que está relacionada à resistência de transferência de carga (R_1) e o elemento $Z_{CPE(2)}$ é associado à capacitância da região compacta, que está vinculada à resistência à polarização. Elementos de fase constantes foram utilizados para representar as mudanças de um capacitor ideal, visando melhor ajuste do modelo aos dados experimentais, considerando imperfeições presentes na superfície. A impedância de um elemento de fase é definida como $Z_{CPE} = [C(j\omega)^n]^{-1}$, onde C é a capacitância, j é a corrente; ω é a frequência e n varia entre -1 e 1. O valor de n é associado à distribuição não-uniforme da corrente, resultante da rugosidade e defeitos de superfície como a presença de poros. [37, 38].

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas EIE para os sistemas eletrólito/revestimento e eletrólito/metal base.

Amostras	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Z_{\text{CPE}(1)}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n_1	R_2 (Ωcm^2)	$Z_{\text{CPE}(2)}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n_2
API5L X80	4,8	906	0,48	9,3	794	0,80
Ni	1,4 x 10 ²	980	0,55	2,9 x 10 ³	75,5	0,85
Ni-Grafeno	6,7 x 10 ²	294	0,35	5,4 x 10 ³	814	0,66

O revestimento Ni-Grafeno apresentou valores de R_1 e R_2 mais elevados, confirmando o caráter mais protetivo desse revestimento quando comparado ao eletrodepósito de Ni puro e ao metal base.

O valor de R_1 mais elevado observado para o grafeno deve-se à formação de depósitos lamelares, que aumentam a compactação do revestimento, diminuindo a presença de poros. Esses resultados estão de acordo com as análises de MEV, que evidenciaram a formação de revestimentos com morfologia lamelar sobreposta.

Menor valor de $Z_{\text{CPE}(1)}$ foi observado para o eletrodepósito de Ni-Grafeno, o que confirma o maior nível de compactação do revestimento, visto que esse elemento está associado à transferência de carga mediante a permeação de poros.

Os valores de R_2 permitem avaliar a resistência à polarização do revestimento. Observa-se que o revestimento Ni-Grafeno apresentou maior valor de R_2 , mostrando um aumento de aproximadamente 86%, quando comparado ao revestimento de Ni puro. Esse comportamento mostra que a adição de grafeno melhorou as propriedades de resistência à corrosão do revestimento. POURHASHEN *et al.* [41] também observaram que a incorporação de partículas de grafeno promoveu o aumento da resistência à polarização de revestimentos nanocompósitos de matriz polimérica, indicando maior caráter protetivo.

O valor de $Z_{\text{CPE}(2)}$ para o compósito Ni-Grafeno foi superior ao Ni e ao metal base. Esse comportamento pode estar relacionado ao caráter condutivo das partículas de grafeno, que além de influenciarem na morfologia dos revestimentos e formação de dendritos, também pode interferir no carregamento da dupla camada elétrica, conforme foi observado nos gráficos de Bode Fase.

A análise dos valores de n ajuda a explicar a natureza dos fenômenos ocorridos na superfície do eletrodo, associados a desvios e não-uniformidade na distribuição de corrente, resultante da rugosidade e defeitos de superfície como a presença de poros. Os valores de n são associados da seguinte forma: capacitor ($n=1$); resistor ($n=0$); processos difusionais ($n=0,5$); superfície rugosa ($0,5 < n < 1$) e presença de poros ($0 < n < 0,5$) [39,40]

Os valores de n_1 e n_2 encontrados indicam a presença de defeitos, formação de superfícies rugosas e presença de porosidade, distanciando-se do comportamento de resistores ou capacitores ideais. Os valores de n_1 mais próximos a 0,5 (Ni e metal base) sugerem a presença de fenômenos difusionais ocorrendo ao longo do revestimento ou dos produtos de corrosão para o caso do Ni, os quais podem estar associados à permeação do eletrólito através dos poros. O revestimento Ni-Grafeno, apesar de apresentar valores de R_1 e R_2 superiores, indicando caráter protetivo, também mostrou valores de n_1 e n_2 , que conferem aos revestimentos uma topografia rugosa e presença de porosidade, o que está de acordo com os resultados de MEV obtidos.

4. CONCLUSÕES

No presente artigo, foi estudada a obtenção de revestimentos de Ni e nanocompósitos de Ni-Grafeno eletrodepositados sobre aço API 5L X80. A influência da inserção de grafeno na matriz de níquel foi investigada quanto à estrutura cristalina, morfologia de superfície e propriedades de resistência à corrosão e foi comparada ao revestimento de Ni-puro e ao metal base.

Os revestimentos nanocompósitos de Ni-Grafeno apresentaram uma redução no tamanho de grão, quando comparados ao revestimento de Ni-puro e a orientação preferencial foi alterada do plano (220) para o plano (200).

A adição de grafeno ao revestimento de Ni-puro possibilitou a obtenção de nanocompósitos com uma distribuição mais uniforme, compacta e com a formação de cristais mais refinados.

Foi observada a redução das áreas de morfologia tipo “couve-flor”, típicas de revestimentos Ni-puro e a formação lamelas sobrepostas associadas à incorporação das nanofolhas de grafeno à matriz metálica, gerando um revestimento dendrítico, de menor porosidade.

Os revestimentos Ni-Grafeno e Ni-puro apresentaram curvas de polarização que foram deslocadas para regiões de potenciais mais positivos e mostraram a ocorrência do fenômeno de transpassivação. O revestimento Ni-Grafeno apresentou valores mais elevados de E_{corr} e R_p e menores valores de R_{corr} e j_{corr} associados à presença de grafeno, que conferiu menor porosidade ao revestimento quando comparados ao Ni-puro e aço API 5L X80 e conseqüentemente, maior resistência à corrosão.

Os resultados de EIE evidenciaram o caráter mais protetivo dos revestimentos de Ni-Grafeno, sendo identificados maiores valores de resistência do poro (R_1) e de resistência à polarização (R_2), confirmando que a incorporação de nanopartículas de grafeno à matriz metálica de Ni melhora as propriedades de resistência à corrosão do material.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFPE (Universidade Federal de Pernambuco), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), COMPOLAB (Laboratório de Biocorrosão e Corrosão), Petrobras e a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo suporte financeiro e estrutural para realização deste trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] DURING, E., *Corrosion Atlas - A Collection of Illustrated Case Histories*, 3 ed., Elsevier Science, 2018.
- [2] DORNBUSCH, M., *Corrosion Analysis*, 1 ed., CRC Press, 2018.
- [3] GENTIL, V., *Corrosão*, 6 ed., Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos, 2011.
- [4] ALBUQUERQUE, S.F., SILVA, R.S., MACIEL, T.M., et al., “Estudo do Comportamento do Aço API 5L X80 quando submetido à Soldagem por Processo Automatizado”, *Soldagem & Inspeção*, v. 17, pp. 137-146, 2012.
- [5] OLIVEIRA, E.S.D., PEREIRA, R.F.C., MELO, I.R., et al., “Corrosion Behavior of API 5L X80 Steel in the Produced Water of Onshore Oil Recovery Facilities”, *Material Research*, v. 20, pp. 432-439, 2017.
- [6] HOLUBAR, P., JILEK, M., SIMA, M., “Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings”, *Surface and Coatings Technology*, pp. 145-151, 2000.
- [7] JABBAR, A., YASIN, G., KHAN, W.Q., et al., “Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings: effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance”, *RSC Advances*, v. 7, pp. 31100-31109, 2017.
- [8] SONG, C., LIU, M., DENG, Z.Q., et al., “A novel method for in-situ synthesized TiN coatings by plasma spray-physical vapor deposition”, *Materials Letters*, v. 217, pp. 127-130, 2018.
- [9] GAO, W., CHANG, C., LI, G., et al., “Study on the laser cladding of FeCrNi coating”, *Optik*, v. 178, pp. 950-957, 2019.
- [10] WANG, H., ZHAO, Q., HANWANG, W.C., et al., “Micromechanism characteristics of modified Al-Si coating by laser melt injection CeO₂ nano-particles”, *Surface & Coatings Technology*, v. 319, pp. 88-94, 2017.
- [11] CASCIANO, P.N.S., BENEVIDES, R.L., SANTANA, R.A.C., et al., “Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 723, pp. 1641-171, 2017.
- [12] MEIERA, L.A., ALVAREZA, A.E., GARCÍA, S.G., et al., “Formation of Cu and Ni Nanowires by Electrodeposition”, *Procedia Materials Science*, v. 8, pp. 617-622, 2015.
- [13] MITSUHASHI, T., ITO, Y., TAKEUCHI, Y., et al., “Non-uniform electrodeposition of zinc on the (0001) plane”, *Thin Solid Films*, v. 590, pp. 2017-2013, 2015.
- [14] FRANK, A.C., SUMODJO, P.T.A., “Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths”, *Electrochimica Acta*, v. 132, pp. 75-82, 2014.
- [15] ZANGARI, G., “Fundamentals of Electrodeposition”, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, v. 1, pp. 141-160, 2018.

- [16] LIU, C., SU, F., LAING, J., “Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance”, *Applied Surface Science*, v. 351, pp. 889-896, 2015.
- [17] VAZQUEZ-ARENAS, J., TREERATANAPHITAK, T., PRITZKER, M., “Formation of Co–Ni alloy coatings under direct current, pulse current and pulse-reverse plating conditions”, *Electrochimica Acta*, v. 62, pp. 63-72, 2012.
- [18] ELIAS L., HEGDE, A.C., “Electrodeposition of TiO₂/Ni-P Composite Electrodes for Efficient Water Electrolysis”, *Recent Advances in Chemical Engineering*, pp. 203-209, 2016.
- [19] ZHENG, H.Y., AN, M.Z., “Electrodeposition of Zn–Ni–Al₂O₃ nanocomposite coatings under ultrasound conditions”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, pp. 548-552, 2007.
- [20] NAZIR M.H., KHAN, Z.A., SAEED, A., et al., “Analyzing and Modelling the Corrosion Behavior of Ni/Al₂O₃, Ni/SiC, Ni/ZrO₂ and Ni/Graphene Nanocomposite Coatings”, *Materials*, v. 1-17, n. 10, 2017.
- [21] GÜLER, E.S., “Effects of Electroplating Characteristics on the Coating Properties”, *Electrodeposition of Composite Materials*, 2016.
- [22] ANEJA, K.S., BÖHM, H.M., KHANNA, A.S., et al., “Functionalised graphene as a barrier against corrosion”, *FlatChem*, v. 1, pp. 11-19, 2016.
- [23] KHORASANI, S.A.H., SANJABI, S., “High corrosion resistance Ni-reduced graphene oxide nanocomposite coating”, *Corrosion Reviews*, v. 34, pp. 5-6, 2016.
- [24] KIRKLAND, N.T., SCHILLER, T., MEDHEKAR, N., et al., “Exploring graphene as a corrosion protection barrier”, *Corrosion Science*, v. 56, pp. 1-4, 2012.
- [25] ALGUL, H., TOKUR, M., OZCAN, S., et al., “The effect of graphene content and sliding speed on the wear mechanism of nickel–graphene nanocomposites”, *Applied Surface Science*, v. 359, pp. 340-348, 2015.
- [26] CHEN, S., BROWN, L., LEVENDORF, M., et al., “Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy”, *ACS Nano*, v. 5, pp. 1321-1327, 2011.
- [27] KYHL, L., NIELSEN, S.F., CABO, A.G., et al., “Graphene as an anti-corrosion coating layer”, *RSC Advances*, v. 180, pp. 495-509, 2014.
- [28] KUMAR, C.P., VENKATESHA, T.V., SHABADI, R., “Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni–graphene composite coatings”, *Materials Research Bulletin*, v.48, pp. 1477-1483, 2013.
- [29] YASIN, G., ARIF, M., SHAKEEL, M., et al., “Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance”, *Advanced Enginner Materials*, v. 1701166, pp. 1-12, 2018.
- [30] KUMAR, M. P., SING, M.P., SRIVASTAVA, C., “Electrochemical behavior of Zn-graphenecomposite coatings”, *RSC Advances*, v. 5, pp. 25603-25608, 2015.
- [31] VLASA, A., VARVARA, S., POP, A., et al., “Electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion behavior”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 40, n. 8, pp. 1519-1527, 2010.
- [32] FUSTES J., GOMES A., DA SILVA PEREIRA, M.I., “Electrodeposition of Zn–TiO₂ nanocomposite films-effect of bath composition”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 12, n. 11, pp. 1435-1443, 2008.
- [33] JIANG, K., LI, J., LIU, J., “Electrochemical codeposition of graphene platelets and nickel for improved corrosion resistant properties”, *RSC Advances*, v. 4, n. 68, pp. 3624-36256, 2014.
- [34] SANTOS, C.A., LEITE, E., PANOSSIAN, Z., et al., “Utilização de técnicas eletroquímicas na avaliação da porosidade de camadas fosfatizadas”, *Corrosão e Protecção de Materias*, v. 25, n. 4, pp. 114-120, 2006.
- [35] SZEPTYCKA, B., GAJEWSKA-MIDZIALEK, A., BABUL, T., “Electrodeposition and Corrosion Resistance of Ni-Graphene Composite Coatings”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 25, n. 8, pp. 3134-3138, 2016.
- [36] PEREIRA, R.F.D.C., OLIVEIRA, E.S.D., ALVES E SILVA, D.L., et al., “Influence of Composite Nano-Coating of Ni-Co-SiC Obtained by Electrodeposition on the Corrosion Resistance of API 5L X80 Steel”, *Materials Science Forum*, v. 899, pp. 317-322, 2017.
- [37] BARSOUKOV, E., MACDONALD J.R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2 ed., New Jersey, John Wiley & Sons, 2005.
- [38] ORAZEM, M.E., TRIBOLLET, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 1 ed., New Jersey, Jhon Wille & Song, 2008.

- [39] BARD, A.J., FAULKNER, L.R., *Electrochemical methods*, 2 ed., JOHN WILEY & SONS, 2001.
- [40] BURASHNIKOVA, M.M., KAZARINOV, I.A., ZOROTOVA, I.V., “Nature of contact corrosion layers on lead alloys: A study by impedance spectroscopy”, *Journal of Power Sources*, v. 207, n. 2, pp. 19-29, 2012.
- [41] POURHASHEM, S., VAEZI, M. R., RASHIDI, A., *et al.*, “Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel”, *Corrosion Science*, v. 115, pp. 78-92, 2017.

ORCID

Ivana dos Santos Araújo	https://orcid.org/0000-0002-9198-6105
Magda Rosângela Santos Vieira	https://orcid.org/0000-0003-1910-4072
Roseana Florentino da Costa Pereira	https://orcid.org/0000-0001-9668-0677
Jedaías Januário da Silva	https://orcid.org/0000-0003-1915-0669
Priscila Pereira Barbosa da Silva	https://orcid.org/0000-0002-7428-1429
Severino Leopoldino Urtiga Filho	https://orcid.org/0000-0003-4657-1602