

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO API 5L X70 NITRETADO A PLASMA¹

Roberto Fontana²
Letícia Carlesso Gerônimo³
Viviane Azambuja Favre-Nicolin⁴

Resumo

Os Aços API 5L X70 são utilizados na confecção de dutos para transporte de fluídos, em especial no setor petrolífero, por possuir boas propriedades mecânicas, facilidade de fabricação e baixos custos. Há uma necessidade de se conhecer o comportamento dos aços API 5L X70 devido à perda de material, causada pela corrosão quando submetidos a tratamentos de nitretação a plasma em diferentes temperaturas. Os parâmetros eletroquímicos foram analisados, a taxa da corrosão foi analisada em laboratório traçando-se uma curva de polarização anódica, a capacitância e resistência elétrica por meio do ensaio de impedância e através de um aparelho potenciostato/galvanostato. O ensaio eletroquímico no material foi realizado em eletrólito de NaCl 3,5%, a fim de se observar a resistência a corrosão em diferentes situações de temperatura de nitretação.

Palavras-chave: Aço API; Nitretação; Polarização; Corrosão.

EVALUTION OF CORROSION OF STEEL API5L X70 PLASMA NITRIDING PROCESS

Abstract

API X70 steels are used on construction of pipelines to transport of fluids, in special on oil sector, by possessing good mechanical properties, ease of fabrication and low costs. There is a need to know the behavior of the API X70 steels due to lost of material, caused by corrosion when subjected to plasma nitriding treatments at different temperatures. The corrosion rate was analyzed in laboratory making a curve of anodic polarization and capacitance and electrical resistance the test impedance through of apparatus potentiostat / galvanostat. Then, the electrochemical test in material was made in NaCl 3% electrolyte, in order to look the corrosion resistance in different situations of the temperature of nitriding.

Key words: API steel; Nitriding; Plasma; Polarization; Corrosion.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil*

² *Tecnólogo em metalurgia e materiais. Bolsista de mestrado. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.*

³ *Estudante de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.*

⁴ *Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Dra. Diretora de Pesquisa. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

O crescente consumo de energia gera uma exploração de novas fontes de óleo e de gás. A utilização de aços estruturais de alta resistência e de boa tenacidade a baixas temperaturas, como os aços ARBL (alta resistência baixa liga) de classificação API (American Petroleum Institute), se deve a necessidade de se transportar economicamente quantidades crescentes desses novos recursos.

Portanto os materiais para transporte de gás e de óleo são selecionados pelas suas boas propriedades mecânicas e químicas, facilidade de fabricação e baixo custo.

Estes estudos que avaliam o comportamento de processos corrosivos, perdas de material por corrosão interna, dentre outros, assumiram uma significativa importância, caracterizando os diversos meios agressivos responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas causadas nestes materiais.

Reações podem ocasionar grandes prejuízos para a indústria petrolífera, além de sérios problemas ambientais e, assim há a necessidade de se conhecer o comportamento dos aços de mais alta resistência, como o Aço API 5L X70.

Alguns resultados eletroquímicos utilizados para analisar o produto de corrosão são as curvas de polarização, a resistência à polarização linear, a impedância eletroquímica. O produto da corrosão também pode ser caracterizado por metalografia.

O objetivo deste estudo é avaliar as propriedades eletroquímicas do aço API 5L X70 nitretado a plasma em diferentes temperaturas com eletrólito NaCl 3,5%.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O aço utilizado foi o Aço API 5L X – 70 para este estudo é proveniente de um gasoduto de transporte de gás, tem a seguinte composição química mostrada na tabela 1, obtida no espectrômetro de emissão ótica.

Tabela 1. Análise química do tubo de Aço API 5LX70

Aço	C%	Mn%	Si%	Cu%	Ni%	S%	P%
	0,13	1,66	0,16	0,40	0,16	0,01	0,01
	Cr%	Mo%	V%	Al%	Ti%	Co%	Nb%
	0,01	0.003	0,02	0,02	0,01	0,003	0,5

A amostra apresenta pequenas quantidades de impurezas e elementos microligados dentro dos padrões exigidos para aços ARBL.

Foram confeccionados amostras com as seguintes dimensões, em média, 20 mm de Comprimento x 4 mm de Largura x 3 mm de altura como na Figura 1a.

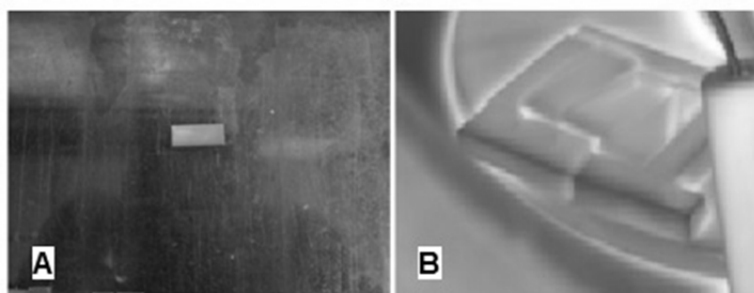


Figura 1. (a) amostra; e (b) Amostras nitretadas.

No equipamento de nitretação a plasma pulsado da marca SDS modelo Thor NP 5000 do IFES. As amostras de aço API (Figura 1b), foram submetidas ao tratamento de nitretação a plasma, a composição gasosa de 80% de N₂ e 20% de H₂, a uma pressão interna de 330 PA e a um tempo de tratamento de 5 horas, variando as temperaturas de tratamento em 410°C e 440°C, 470°C, 500°C. O resfriamento foi realizado dentro do próprio reator até a temperatura ambiente

Posteriormente a nitretação, as amostras são submetidas à difração de raios-X pelo equipamento D2Phaser para verificação de formação de nitretos e camada nitretada. Os ensaios de resistência à corrosão das amostras, foi utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização e o equipamento utilizado foi o da marca Ivium Modelo Compactstat (Figura 2a). A célula eletroquímica utilizada no laboratório foi composta por três eletrodos: o eletrodo de platina é o primeiro da esquerda para direita, o eletrodo calomelano é o ultimo da esquerda para direita, e o eletrodo de ensaio é o do meio como na Figura 2b, esta figura também mostra a célula eletroquímica utilizada. Os eletrodos de ensaio são as próprias amostras, Figura 2c. Para produzir este eletrodo é utilizado fio de cobre encapado, garra metálica, fita vedante a base de politetrafluoretileno, e cola epoxi. Foram desencapadas as duas pontas do fio de cobre, uma ponte foi conectada a garra metálica, e outra serviu como cabo conector do equipamento. Com a garra a amostra foi presa, e para isolar uma determinada área da peça é utilizada a fita vedante e o cola epóxi.

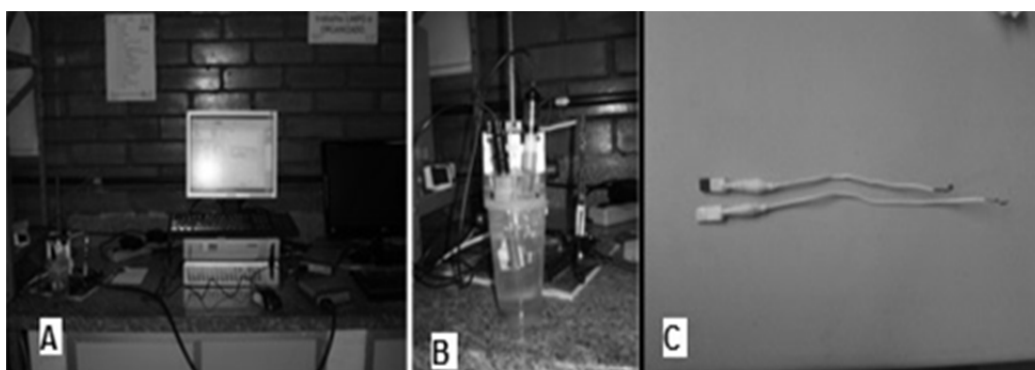


Figura 2. Procedimento de ensaio de corrosão: (a) Equipamento de corrosão, (b) Célula eletrolítica, (c) Eletrodos de ensaio

Para simular um ambiente de corrosão utilizou como eletrólito uma solução de 3,5% de NaCl. O ensaio é realizado por aproximadamente 30 minutos para estabilização do potencial de equilíbrio (OCP), e logo após iniciou o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Para esse ensaio foi utilizado uma faixa de frequência 10^5 a 10^{-3} Hz, com amplitude de $5 \cdot 10^{-3}$ Hz.

O ensaio de polarização eletroquímica utilizou a mesma célula eletroquímica. O ensaio foi realizado a partir do potencial de -0,6V e com potencial final 1,5V, a velocidade de varredura foi de 1,0 mV/s. As amostras foram submetidas a ensaios metalográfico para observação dos efeitos da corrosão na superfície nitretada.

3 RESULTADOS

Nos ensaios metalográficos apresentamos os seguintes resultados vistos ao microscópio ótico com relação às inclusões norma ASTM E 45, microestrutura e textura na amostra matriz conforme Figura 3.

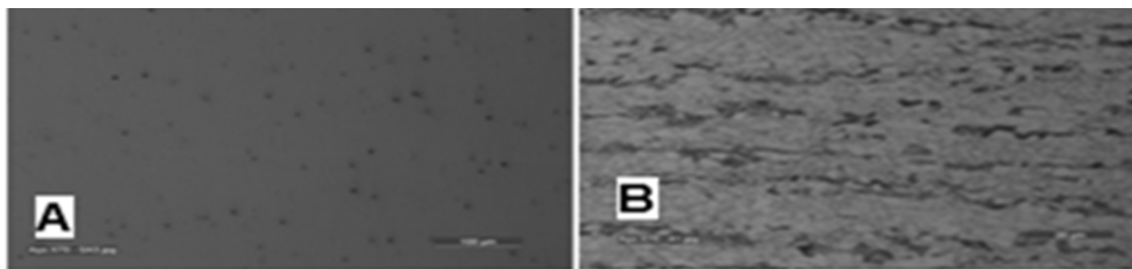


Figura 3. Aço API 5L X-70 – Amostra Padrão: (a) Amostra sem ataque – Inclusões do tipo óxido – globular nº 2 - aumento de 100x MO , (b) Com Ataque Reativo Nital 2% – Microestrutura: Ferrita e Perlita alongada com textura laminada aumento de 500 x MO.

Os ensaios metalográficos ainda apresentam após a nitretação a plasma a formação de nitretos e camada nitretada, mostra também o produto da corrosão após os ensaios eletroquímicos como nas Figuras 4 e 9.

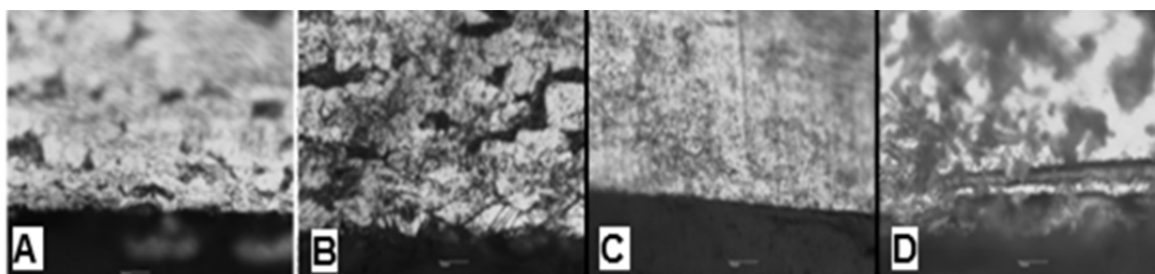


Figura 4. API 5LX-70 – Nitretada a plasma - Aumento de 1000 x MO - Ataque Reativo Marble: (a) 410°C, (b) 440°C, (c) 470°C, (d) 500°C

A difração de raios-X verificou a formação dos seguintes nitretos no aço. Os nitretados γ' - Fe_4N e ϵ - $\text{Fe}_2\text{-3N}$, e a fase S, também chamada de camada nitretada, que é ϵ - $\text{Fe}_2\text{-3N}$ + γ' - Fe_4N (Figura 5).

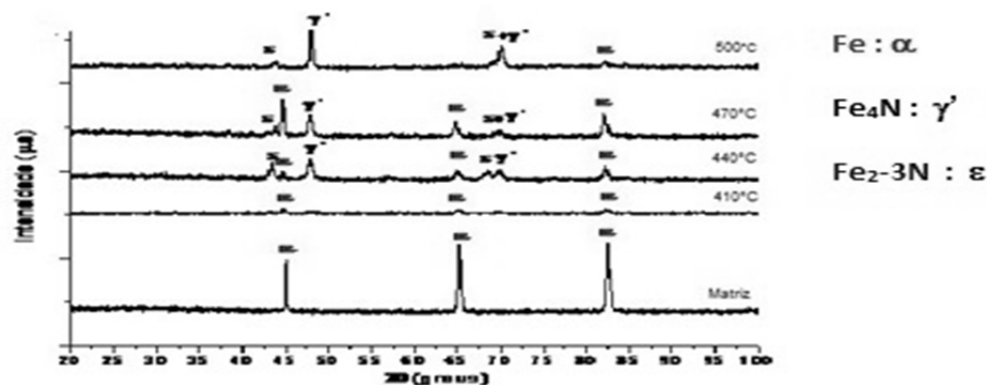


Figura 5. Difração de raios-X para Amostras.

De acordo com a Figura 6 são representados os ensaios eletroquímicos mostrando os resultados das curvas de polarização potenciodinâmicas realizados nas amostras nitretadas nas temperaturas de 410°C, 440°C e 470°C, bem como a da matriz.

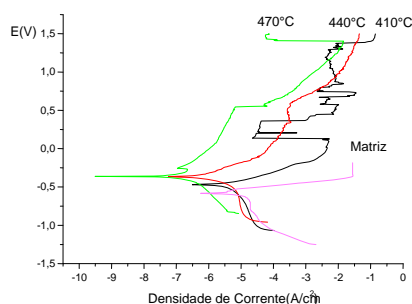


Figura 6. Gráfico com as curvas de polarização das amostras de aço API 5LX70, nitretadas a plasma.

O circuito equivalente às reações ocorridas no eletrodo de ensaio das amostras é apresentado na Figura 7. Onde R1 representa a resistência de ôhmica R2 é a resistência de polarização (resistência de transferência de carga), e CPE é o elemento de fase constante.

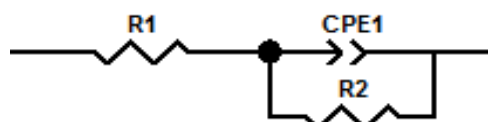


Figura 7. Circuito equivalente às reações ocorridas no eletrodo de trabalho.

Na Figura 8 está representado o gráfico de Nyquist e o gráfico de bode das amostras nitretadas.

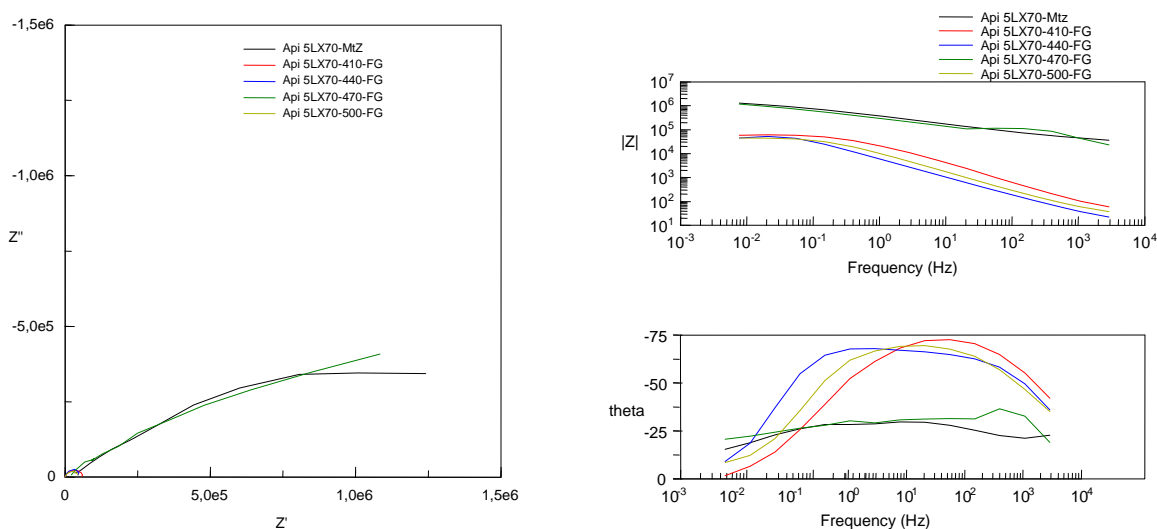


Figura 8. Diagrama de Nyquist (impedância imaginária vs impedância real), Diagrama do Bode (impedância VS frequência), Diagrama de Bode (ângulo de fase vs frequência).

Conforme os resultados Tabela 2 das resistências obtidas observa-se valores de resistência ôhmica (de solução) das amostras de ordem crescente da amostra 410, 440, 470, 500 com relação à matriz.

Tabela 2. Parâmetros do circuito elétrico equivalente

	Rs Resistência Solução	Rp Resistência Polarização	(CPE-T) Q Elemento de fase constante	(CPE-P) n Ângulo de Fase
Matriz	0,986	5716	2,82 x 10⁻⁴	0,68
410°C	0,997	5729	2,76 x 10⁻⁴	0,68
440°C	2,56	10423	2,07 x 10⁻⁴	0,77
470°C	5,881	21533	1,68 x 10⁻⁴	0,82661
500°C	6,23	11948	8,54 X 10⁻⁶	0,79

Na Figura 9 são representadas por ensaios metalográficos o aspecto e tipo da corrosão após ensaios eletroquímicos, na matriz e nas amostras nitretadas.

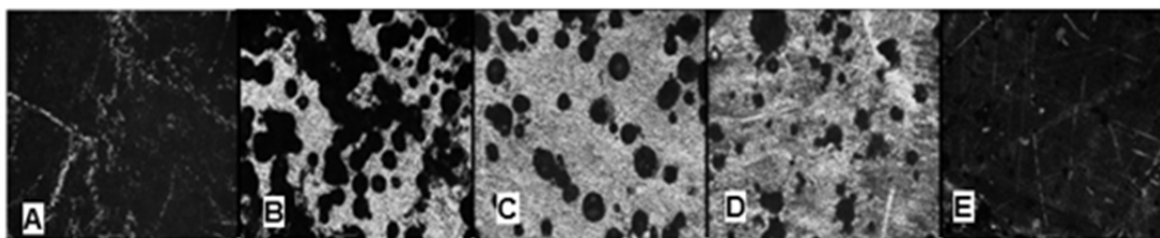


Figura 9. Micrografia da superfície do aço API 5L X70 após ensaio de corrosão, amostras nitretadas com gaiola catódica, aumento de 100x, (a) Matriz, (b) Amostra nitretada a plasma a 410°C, (c) Amostra nitretada a 440°C por 5h. (d) Amostra nitretada a 470 °C, (e) Amostra nitretada a 500°C.

4 DISCUSSÕES

Na Figura 3a mostra valores baixos com relação ao tamanho e a quantidade de inclusões da amostra matriz, se confirmaram a presença de óxido globular de nº 2, como a inclusão mais comum no aço de Api 5L - x70, esta pequena quantidade de inclusões e tamanho diminui a possibilidade de locais suscetíveis à corrosão, quanto maior o tamanho e quantidade de determinadas inclusões aceleram o processo corrosivo. Nesta figura ainda se confirma que não há presenças significativas de impurezas como sulfetos de manganês (MnS) e sulfeto de ferro (FeS) que são prejudiciais a resistência à corrosão, porque aumentam densidade de corrente, consequentemente aumentando a corrosão. Na Figura 3b, se confirma que o aço tem matriz ferrítica (Fe α) parte clara e pouca cementita (Fe₃C) pontos escuros, e o alongamento observado nos grãos, é uma textura laminada realizada pelo processo de laminação controlada que melhora as propriedades mecânicas nos aços de matriz ferrítica, a Figura 3b também evidencia o sentido de laminação da peça, com os grãos de perlita alinhados na direção de trabalho.^(1,2)

As análises das amostras nitretadas no corte transversal (Figura 4), nas temperaturas de 410, 440°C (Figuras 4a e 4b), formação de nitretos Fe₄N na forma de agulhas, sempre quando há formação de nitretos melhora a resistência à corrosão comparada com a amostra matriz sem tratamento térmico. A 470°C (Figura 4c), os nitretos Fe₄N se associam com mais átomos de nitrogênio perdendo a forma de agulhas, formando nitretos globulares confirmando também o início da formação da fase S, que é camada nitretada, esta camada atua como uma barreira eficiente contra o processo corrosivo por também impedir a nucleação de pites de corrosão, especialmente com a presença do nitreto ϵ - Fe₂-3N e γ' - Fe₄N. A 500°C observa a presença da camada nitretada (Figura 4d).⁽³⁾

Nestas análises observamos que a 470°C e a 500°C houve uma mudança nas microestruturas dos nitretos estas mudanças acarretam uma melhora significativa na resistência à corrosão.⁽³⁾

Os ensaios de difração de raios-X nas amostras nitretadas (Figura 5), nos revelam a formação de nitretos em quase todas as temperaturas, inclusive um acréscimo significativo neste número de nitretos com o aumento da temperatura. Foi constatado que ao longo do tempo a formação de nitreto γ' -Fe₄N que vai aumentando a sua concentração com o aumento da temperatura. Já a formação do nitreto ϵ -Fe₂₋₃N, diminui sua concentração com o aumento da temperatura devido a sua migração para a formação da camada nitretada, ϵ -Fe₂₋₃N + γ' -Fe₄N. Já a camada nitretada aumenta com o aumento da temperatura associando rapidamente os nitretos ϵ -Fe₂₋₃N + γ' -Fe₄N, rapidamente devido à temperatura elevada há maior difusão do nitrogênio e conseqüente a formação dos nitretos. Já a 500°C tem todos estes nitretos citados anteriormente e há agrupamento deles formando a camada nitretada melhorando a resistência a corrosão.^(4,5)

De acordo com as curvas de polarização potenciodinâmicas, o potencial de corrosão, que é o potencial onde ocorre a inversão da região anódica para catódica, E_{cor}, é o potencial que indica o início do processo de corrosão, e o valor corresponde ao ponto de menor densidade de corrente na curva de polarização. A densidade de corrente por sua vez é um indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, maior corrente, maior corrosão e formação de corrosão do tipo pite. As amostras nitretadas apresentaram potencial de corrosão de valor maior e a densidade de corrente com valores menores com relação à amostra matriz, isto é melhorando resistência à corrosão, observando que com o aumento da temperatura de tratamento térmico para as amostras, os valores de densidade de corrente vão diminuindo. Na temperatura de 470°C, apresenta os valores mais baixos de densidade de corrente sendo a mais resistente à corrosão.^(6,7)

Os valores da Tabela 2 são gráficos de Nyquist e o gráfico de bode das amostras nitretadas das resistências Figura 8, observa-se que os maiores valores de resistência ôhmica (de solução) são das amostras de ordem decrescente das amostras 470°C, 500°C, 440°C, 410°C com relação à matriz. O que indica formação de nitretos e camada nitretada que aumenta a resistência à polarização. O aumento da temperatura do tratamento de nitretação ocorreu um aumento na resistência de polarização, já que as maiores temperaturas de tratamento é da amostra 470°C e sua resistência de polarização são maiores que as outras amostras que foram tratadas a temperaturas inferiores.⁽⁷⁾

De acordo com os valores dos elementos de fase constante (CPE), pode se observar um comportamento mais capacitivo para a amostra 470°C, com valores de elemento de fase constante próximas de 0,82. Entretanto, não se pode dizer que as outras amostras sofrem um comportamento difusional, apesar de ter um elemento de fase menor que 0,82. Acredita-se que pode ter havido um pequeno desvio no seu comportamento capacitivo. Contudo, analisando os valores de R1, R2, CPE, e o valor do potencial de corrosão (E_{corr}) da curva de polarização, acredita-se que a amostra 470°C em relação às outras apresentou a melhor eficiência na proteção contra a corrosão.⁽⁷⁾

Após os ensaios eletroquímicos foram constatadas formação de corrosão generalizada na matriz (Figura 9a), a corrosão da matriz é a mais agressiva com valores como resistência a polarização e densidade de corrente abaixo das amostras nitretadas a plasma. Nas amostras nitretadas há somente formação de corrosão por pites, confirmando que os nitretos evitam corrosões do tipo generalizadas

mais prejudiciais à estrutura do aço Api 5L - X70, com o tratamento de nitretação a plasma ocorre um aumento significativo de resistência à corrosão com relação à matriz. Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento a quantidade e o diâmetro dos pites tendem a diminuir aumentando a resistência à corrosão comparando as amostras 440°C e 470°C (Figuras 9c e 9d), seus valores de resistência a polarização e densidade de corrente. Na temperatura de 500°C, figura 9E a corrosão pite foi menor quantidade e diâmetro confirmando que a formação da camada nitretada evita esta nucleação do pite melhorando a resistência a corrosão na superfície do aço.^(1,2,6)

5 CONCLUSÃO

O aço no seu estado inicial não apresenta inclusões que podem aumentar a taxa de corrosão como sulfetos prejudicando o objetivo deste estudo.

Após os ensaios eletroquímicos verificou-se um aumento na resistência à corrosão do aço Api 5L-X70 para todas as amostras nitretadas a plasma com relação à matriz. Elas apresentam corrosão do tipo de pite enquanto que a matriz apresenta corrosão do tipo generalizada comprovado pelos ensaios metalográficos e de polarização, a corrosão generalizada é mais agressiva que a pite que a, portanto o nitrogênio age evitando a formação de corrosão generalizada.

As temperaturas de 440°C até 500°C confirmam melhores resultados nos ensaios de polarização e impedância, e também grande concentração de nitretos γ' , fase S, confirmados pelo ensaio de difração de raios-X que melhoram significativamente a resistência à corrosão.

Concluimos que a temperatura de 470°C obteve os melhores resultados nos ensaios de polarização e impedância, com aproximadamente a resistência à polarização quatro vezes maior que a apresentada na matriz, e grande concentração de nitreto γ' e fase S, que melhoram a resistência à corrosão, apresentando corrosão pite com menor diâmetro e quantidade comparados com 410 e 440°C. Portanto conclui-se que a melhor faixa de temperatura para se nitretar a plasma o Aço Api 5LX70 é a 470°C até 500°C, considerando a corrosão com eletrólito NaCl 3,5%, no caso água do mar.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IFES pela disponibilização dos laboratórios e à FAPES pelo fornecimento da bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

- 1 VICENTE GENTIL, **CORROSÃO**, 5ª edição. 2007.P.50 – 122.
- 2 SHREIR, L.L. **Corrosion**, 2. ed. London : Newnes-Butterworths, 1977. 2v. v. 1: Metal/Environment Reactions p. 1.130 - 1.191.
- 3 PANNONI, F.D., PINEDO, C. E. **COMPORTAMENTO À CORROSÃO DO AÇO AISI 4140 NITRETADO SOB PLASMA EM DIFERENTES MISTURAS GASOSAS**. Anais do 61º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- 4 GONTIJO, L.C., MACHADO, R., MIOLA, E.J., CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P., **“Estudo da estrutura da fase S no aço AISI 316L por difração de raios x e espectroscopia Mössbauer”**, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2, pp. 81-86, 2005.

- 5 PYE, D. **Practical Nitriding and ferritic Nitrocarburizing.** ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003.
- 6 BALLEs, A. **NITRETAÇÃO A PLASMA COMO MEIO ALTERNATIVO OU COMPLEMENTAR À OXIDAÇÃO NEGRA NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DO AÇO DE BAIXO TEOR DE CARBONO,** Curitiba , Brasil , Universidade Federal do Paraná, 2004
- 7 RATTMANN K. R. F., **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM ARMADURAS DE CONCRETO,** Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2005