

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DA CAMADA ZETA  
DE PRESSÃO DE RISERS FLEXÍVEIS SUBMETIDA A  
TRATAMENTO CRIOGÊNICO E NITRETAÇÃO A PLASMA**

**PAULO HERRERA**

**ORIENTADORA: PALLOMA VIEIRA MUTERLLE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**PUBLICAÇÃO:  
BRASÍLIA/DF: NOVEMBRO DE 2015**

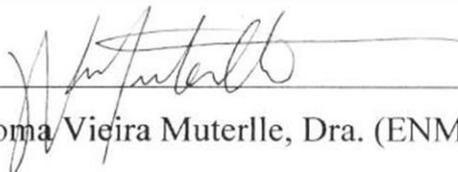
**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DA CAMADA ZETA  
DE PRESSÃO DE RISERS FLEXÍVEIS SUBMETIDA A  
TRATAMENTO CRIOGÊNICO E NITRETAÇÃO A PLASMA**

**PAULO HERRERA**

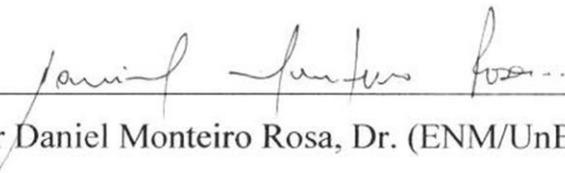
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADA POR:



---

Professora Palloma Vieira Muterlle, Dra. (ENM/UnB)  
(Orientadora)



---

Professor Daniel Monteiro Rosa, Dr. (ENM/UnB)  
(Examinador Interno)



---

Professor Emmanuel Pacheco Rocha Lima, Dr. (FGA/UnB)  
(Examinador Externo)

**BRASÍLIA/DF, 5 DE NOVEMBRO DE 2015**

## FICHA CATALOGRÁFICA

HH565e HERRERA, PAULO

Estudo da resistência ao desgaste da camada Zeta de pressão de *risers* flexíveis submetidas a tratamento criogênico e nitretação a plasma, (Distrito Federal) 2015.

xiv, 71p., 210x297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2015)

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia

Departamento de Engenharia Mecânica

- |                      |                                   |
|----------------------|-----------------------------------|
| 1. Riser             | 2. Desgaste microabrasivo         |
| 3. Nitretação iônica | 4. Tratamento criogênico profundo |

I. Muterlle, Palloma Vieira, orient.

II. Título ENM.DM - 235/2015

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

HERRERA, P. (2015). ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DA CAMADA ZETA DE PRESSÃO DE *RISERS* FLEXÍVEIS SUBMETIDAS A TRATAMENTO CRIOGÊNICO E NITRETAÇÃO A PLASMA. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 86 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Paulo Herrera.

TÍTULO: Estudo da resistência ao desgaste da camada Zeta de pressão de *risers* flexíveis submetidas a tratamento criogênico e nitretação a plasma

GRAU: Mestre ANO: 2015

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Paulo Herrera

pauloherrera7@gmail.com

Brasília/DF

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus.

Agradeço também aos meus pais, Paulo e Stela, à minha irmã Isabella e toda à minha família que sempre esteve presente e me apoiou durante o tempo de trabalho.

Agradeço à minha amiga e namorada Christiane, que compartilhou essa caminhada comigo e me ajudou.

Agradeço ao meu amigo Hugo, que mesmo com a distância, continua presente.

Aos meus amigos Matheus, Suelen, Amanda, João Victor, Rafael, Juliana, Radha, Rafael e Victor, por sempre me animarem e estarem presentes.

Agradeço também a todos os meus amigos de laboratório e da engenharia, especialmente aos Barulhentos que estiveram presente na maior parte da minha vida acadêmica, dando bastante apoio e força.

Agradeço à minha orientadora, a Professora Palloma, por ter me acompanhado e auxiliado nesta pesquisa.

Agradeço à Petrobras pelo financiamento deste projeto através do Programa de Formação de Recursos Humanos PFRH-224 e pelo suporte ao presente trabalho.

Sou muito grato a todos,

Paulo Herrera.

Dedico este trabalho aos meus pais,  
fontes de inspiração e apoio.

“Assim, permanecem agora estes três: a fé, a esperança e o amor. O maior deles, porém, é o amor.”

1 Coríntios 13:13

# **ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DA CAMADA ZETA DE PRESSÃO DE RISERS FLEXÍVEIS SUBMETIDA A TRATAMENTO CRIOGÊNICO E NITRETAÇÃO A PLASMA**

**Autor: Paulo Herrera**

**Orientador: Palloma Vieira Muterlle**

**Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas**

**Brasília, 05 de novembro de 2015.**

*Risers* são estruturas multicamada compostas por arames metálicos e camadas poliméricas, utilizados no transporte e produção de petróleo. A armadura de pressão é a camada responsável por suportar as cargas radiais de pressões internas do *riser*, sendo produzida a partir de um arame helicoidal de aço e que possui intertravamento. Devido a parâmetros de projeto, existe a necessidade de o aço utilizado possuir uma certa ductilidade. O intertravamento que confere flexibilidade ao *riser* é responsável pelo desgaste na armadura de pressão, uma vez que o atrito e o movimento relativo nesta pode ocasionar a aparição de partículas, caracterizando assim um desgaste microabrasivo. O presente trabalho visa estudar o efeito do tratamento criogênico profundo e da nitretação a plasma no desgaste microabrasivo da região de contato da armadura de pressão. Para tanto, foram retiradas amostras diretamente da região de contato de uma armadura de pressão e realizado ensaios de caracterização do material e ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre. As amostras foram testadas como recebidas, com o tratamento criogênico profundo e com nitretação a plasma realizada a 515 °C por 8, 24 e 48 horas de duração. O material com tratamento criogênico profundo apresentou um perfil de microdureza Vickers e um coeficiente de desgaste muito semelhante ao da amostra como recebida. As amostras nitretadas apresentaram um valor de microdureza próximo à região superficial maior que ao da amostra como recebida (21,8%, 23,2% e 29%), além de apresentar também uma melhora no coeficiente de desgaste na região transiente (29,85%, 28,53% e 29,81%) e permanente (19,18%, 25,19% e 28,09%).

Palavras-chave: *riser*, desgaste microabrasivo, nitretação iônica, tratamento criogênico profundo.

# **STUDY OF WEAR RESISTANCE OF THE FLEXIBLE RISER ZETA PRESSURE ARMOR SUBMITTED TO DEEP CRYOGENIC TREATMENT AND PLASMA NITRIDING**

**Author: Paulo Herrera**

**Supervisor: Palloma Vieira Mutterle**

**Master degree in Mechanical Sciences**

**Brasília, 5 November 2015.**

Risers are multilayer structures composed of metallic wires and polymeric layers, used in oil production and transportation. The pressure armor is the layer responsible for supporting the internal radial pressures and is produced from a helical interlocked steel wire. Due to project parameters, the steel used possesses a certain ductility. The interlocking structure which gives flexibility to the riser is also responsible for wear on the pressure armor, with friction and relative motion causing the appearance of particles, resulting in a micro-abrasive wear. The present work aims to study the effect of deep cryogenic treatment and plasma nitriding on the micro-abrasive wear of the contact patch of the pressure armor. Samples were taken directly from the contact region of the pressure armor. Material characterization and the micro-abrasive wear test were performed on a free ball machine. The tests were conducted on the samples as received, with deep cryogenic treatment and with plasma nitriding (at 515 °C for 8, 24 and 48 hours). It was observed that the material with deep cryogenic treatment had a Vickers microhardness profile and wear coefficient very similar to that of the sample without treatment. The nitrided samples showed a higher (21.8%, 23.2% and 29%) microhardness value at the surface region than the sample as received, and also an improvement in wear coefficient in the transient region (29.85%, 28.53% and 29.81%) and permanent region (19,18%, 25,19% and 28,09%).

**Keywords:** riser, micro-abrasive wear, plasma nitriding, deep cryogenic treatment.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Plataforma flutuante com tubos flexíveis dinâmico e estático [5] (modificado). .....   | 3  |
| Figura 2 - Camadas presentes no riser flexível <i>unbounded</i> [5] (modificado). .....   | 4  |
| Figura 3 - Exemplo de formato da carcaça intertravada [5]. .....  | 5  |
| Figura 4 - Armadura de pressão: A) Perfil zeta; B) Perfil em C; C) Perfil em T com clipe; D) Perfil em T [5]. .....                         | 6  |
| Figura 5 - Esquema do reator de nitretação [15]. .....  | 10 |
| Figura 6 - Camadas típicas da nitretação [18] (modificado). .....   | 11 |
| Figura 7 - Ciclo do tratamento criogênico profundo. ....  | 14 |
| Figura 8 - Representação dos principais modos de desgaste [37] (modificado). .....  | 17 |
| Figura 9 - Desgaste abrasivo por riscamento [39,41]. .....  | 19 |
| Figura 10 - Micrografia do desgaste microabrasivo por riscamento [42]. .....  | 20 |
| Figura 11 - Desgaste abrasivo por rolamento [39,41] (modificado). .....   | 20 |
| Figura 12 - Micrografia do desgaste microabrasivo por rolamento [42]. .....   | 21 |
| Figura 13 - Desgaste misto: A) Amostra de polimetilmetacrilato preto [43]; B) Amostra de aço ferramenta ISO P20 [44]. .....                 | 22 |
| Figura 14 – Representação esquemática do equipamento de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre. ....                              | 23 |
| Figura 15 - Partícula cônica deslizando sobre a superfície de um material dúctil [39] (modificado). .....                                   | 24 |
| Figura 16 - Representação das dimensões para o cálculo de volume da calota. ....  | 26 |
| Figura 17 - Representação das dimensões para o cálculo da distância de deslizamento. ....   | 26 |
| Figura 18 - Fluxograma da metodologia experimental. ....  | 28 |
| Figura 19 - Material como recebido. ....  | 29 |
| Figura 20 - Temperaturas de recozimento. ....   | 30 |
| Figura 21 - Visão lateral do intertravamento do perfil em Z (Zeta). Os círculos indicam a região de contato devido ao intertravamento. .... | 32 |
| Figura 22 - Perfil em Z e pista utilizada no ensaio de desgaste. ....   | 32 |
| Figura 23 - Corpo de prova utilizado no ensaio de desgaste. ....  | 33 |
| Figura 24 - Corpo de prova para metalografia, microdureza e microscopia. A esquerda um exemplo do CR e a direita um exemplo do N3. ....     | 34 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 25 - Região de medição da microdureza. ....  | 37 |
| Figura 26 - Perfil da calota de uma amostra submetida ao desgaste microabrasivo. ...                                | 38 |
| Figura 27 - Imagem em 3D da calota de uma amostra submetida ao desgaste microabrasivo. ....                         | 39 |
| Figura 28 -Perfil de microdureza. ....  | 40 |
| Figura 29 - Metalografia da amostra CR na região próxima à pista de desgaste. ....                                  | 44 |
| Figura 30 - Metalografia da amostra CR na região do núcleo da peça.....   | 45 |
| Figura 31 - Seção lateral das amostras (Confocal 1080x). (A) N1; (B) N3; (C) N6. ...                                | 46 |
| Figura 32 - Região lateral próxima a borda das amostras nitretadas (Confocal 2160x). (A) N1; (B) N3; (C) N6. ....   | 47 |
| Figura 33 - Metalografia da amostra N1 na região próxima à pista de desgaste. ....                                  | 48 |
| Figura 34 - Metalografia da amostra N1 na região do núcleo da peça .....  | 49 |
| Figura 35 - Metalografia da amostra N6 na região próxima à pista de desgaste. ....                                  | 50 |
| Figura 36 - Metalografia da amostra N6 na região do núcleo da peça .....  | 51 |
| Figura 37 - Coeficiente de desgaste das amostras. ....  | 52 |
| Figura 38 - Regressão linear: Diâmetro da Calota X Distância de Deslizamento; amostras CR e N3. ....                | 53 |
| Figura 39 - Regressão linear: Diâmetro da Calota X Distância de Deslizamento; amostras TC, N1 e N6. ....            | 54 |
| Figura 40 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra CR. .... | 55 |
| Figura 41 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra TC. .... | 56 |
| Figura 42 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra N1.....  | 56 |
| Figura 43 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra N3.....  | 56 |
| Figura 44 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra N6.....  | 57 |
| Figura 45 - Valores dos coeficientes de desgaste para as regiões transientes e permanentes. ....                    | 58 |
| Figura 46 - Coeficientes de desgaste e microdurezas.....  | 59 |
| Figura 47 - Superfície das amostras: (A) CR; (B) N1; (C) N3; (D) N6. ....   | 60 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 48 - Calotas utilizadas para medição do diâmetro: (A) CR; (B) N6. ....                         | 60 |
| Figura 49 - Calotas para a distância de 23,4m das amostras: (A) CR; (B) N1; (C) N3;<br>(D) N6.....    | 61 |
| Figura 50 - Calotas para a distância de 34,11 m das amostras: (A) CR; (B) N1; (C) N3;<br>(D) N6.....  | 62 |
| Figura 51 - Calotas para a distância de 117,02 m das amostras: (A) CR; (B) N1; (C)<br>N3; (D) N6..... | 63 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - composição do Aço AISI 1035.....  | 29 |
| Tabela 2 - Especificação da nitretação a plasma. ....  | 30 |
| Tabela 3 - Nomenclatura das amostras.....  | 31 |
| Tabela 4 - Parâmetros da metodologia de desgaste. ....   | 35 |
| Tabela 5 - Propriedades do abrasivo.....   | 36 |
| Tabela 6 - Parâmetros do equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo. ....                                     | 36 |
| Tabela 7 - Pontos de indentação da microdureza Vickers (HV0.3).....  | 37 |
| Tabela 8 - Microdurezas dos CPs TC e CR.....   | 40 |
| Tabela 9 - Média da microdureza na região 800 $\mu$ m - 1600 $\mu$ m. ....   | 42 |
| Tabela 10 - Profundidade onde a microdureza das amostras nitretadas passam a ser menores que a da amostra CR. .... | 42 |
| Tabela 11 - Valores de microdurezas no ponto um. ....  | 43 |
| Tabela 12 - Coeficiente de desgaste médio para a região transiente. ....   | 53 |
| Tabela 13 - Valores de $r^2$ e $S_y$ para as regressões lineares dos diâmetros das calotas. ....                   | 54 |
| Tabela 14 - Coeficiente médio de desgaste das amostras.....  | 57 |
| Tabela 15 - Maiores profundidades (h) das calotas de desgaste.....   | 58 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

|      |   |
|------|---|
| ANP  | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| b    | Diâmetro da cratera   |
| BSR  | Boia de sustentação de riser                                |
| c    | Metade do comprimento do vão de rebaixo do eixo             |
| CPs  | Corpos de prova   |
| CR   | Como recebido   |
| d    | Diâmetro da esfera  |
| FN   | Força normal  |
| h    | Profundidade da cratera                                     |
| H    | Dureza do material desgastado                               |
| HDPE | Polietileno de alta densidade                               |
| k    | Coefficiente de degaste dimensional                         |
| K    | Coefficiente de degaste adimensional                        |
| MDPE | Polietileno de média densidade                              |
| n    | Número de ciclos do eixo                                    |
| N1   | Nitretação com camada de 0,1mm                              |
| N3   | Nitretação com camada de 0,3mm                              |
| N6   | Nitretação com camada de 0,6mm                              |
| PFRH | Programa de Formação de Recursos Humanos                    |
| PVDF | Fluoreto de polivinilideno                                  |
| Q    | Taxa de desgaste  |
| r    | Raio do eixo  |
| S    | Distância de deslizamento da esfera                         |
| TC   | Tratamento criogênico profundo                              |
| TCP  | Tratamento criogênico profundo                              |
| TCS  | Tratamento criogênico                                       |
| TT   | Tratamento de recozimento                                   |
| V    | Volume de material removido                                 |

## SUMÁRIO

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 1.     | INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 1.1.   | MOTIVAÇÃO.....   | 1  |
| 1.2.   | OBJETIVO.....  | 2  |
| 2.     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                       | 3  |
| 2.1.   | TUBO FLEXÍVEL – <i>RISER</i> .....                               | 3  |
| 2.1.1. | Tubo Flexível de Camadas Não Aderentes ( <i>Unbounded</i> )..... | 4  |
| 2.1.2. | Desgaste na Armadura de Pressão.....                             | 7  |
| 2.2.   | NITRETAÇÃO.....  | 7  |
| 2.2.1. | Processos de Nitretação.....                                     | 8  |
| 2.2.2. | Camada Nitretada.....  | 11 |
| 2.3.   | TRATAMENTO CRIOGÊNICO.....                                       | 13 |
| 2.3.1. | Efeitos na Microestrutura.....                                   | 15 |
| 2.4.   | TRIBOLOGIA.....  | 16 |
| 2.4.1. | Tipos de Desgaste.....   | 16 |
| 2.4.2. | Desgaste Microabrasivo.....                                      | 18 |
| 2.4.3. | Ensaio de Desgaste Microabrasivo por Esfera Rotativa Livre.....  | 22 |
| 2.4.4. | Coeficiente de Desgaste.....                                     | 23 |
| 3.     | MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 28 |
| 3.1.   | MATERIAL.....  | 29 |
| 3.1.1. | Como recebido.....   | 29 |
| 3.1.2. | Tratamentos.....   | 29 |
| 3.1.3. | Corpos de prova.....   | 31 |
| 3.2.   | DESGASTE MICROABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA LIVRE.....            | 34 |
| 3.2.1. | Metodologia do ensaio.....                                       | 34 |
| 3.2.2. | Preparação da Lama Abrasiva.....                                 | 35 |
| 3.2.3. | Ajuste do equipamento.....                                       | 36 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 3.3.   | ANÁLISE .....                             | 36 |
| 3.3.1. | Microdureza .....                         | 36 |
| 3.3.2. | Preparação Metalográfica .....            | 38 |
| 3.3.3. | Microscopia Confocal .....                | 38 |
| 3.3.4. | Microscopia Eletrônica de Varredura ..... | 39 |
| 4.     | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....              | 40 |
| 4.1.   | MICRODUREZA .....                         | 40 |
| 4.2.   | METALOGRAFIA.....                         | 43 |
| 4.2.1. | Amostra como recebida (CR) .....          | 43 |
| 4.2.2. | Amostras nitretadas .....                 | 45 |
| 4.3.   | DESGASTE .....                            | 51 |
| 4.3.1. | Superfície .....                          | 59 |
| 4.3.2. | Calotas de desgaste .....                 | 60 |
| 5.     | CONCLUSÃO.....                            | 64 |
| 6.     | BIBLIOGRAFIA .....                        | 66 |

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. MOTIVAÇÃO

O setor de produção de energia enfrenta uma grande necessidade de aumento de produção, uma vez que a demanda energética aumenta a cada ano. No Brasil, a Petrobras é a líder do setor petrolífero, tendo grandes influências na produção do mercado mundial [1].

A descoberta do Pré-Sal em 2006 representou um novo capítulo na história do petróleo mundial. A nova província de óleo apresenta uma extensão de quase 800 km de comprimento e reservas estimadas em bilhões de barris de óleo leve. Mas o ambiente onde as novas jazidas se encontram traz grandes riscos, além de dificuldades de transporte e logística. O local apresentava acesso limitado e sem infraestrutura de produção pré-instalada para produzir óleo e gás, além de outras dificuldades como: distância de 300 km da costa, lâmina d'água atingindo 2200 m de profundidade e reservatórios chegando a 5000 m abaixo do leito marinho, incluindo uma camada de sal de aproximadamente 2000 m de espessura. Para solucionar tal desafio, foi necessária a criação de novas tecnologias capazes de suportar as altas pressões dos reservatórios e os contaminantes presentes nos fluidos produzidos[2].

Buscando um melhor desempenho em uma região tão adversa como o Pré-Sal, a Petrobras desenvolveu o mais profundo *riser* flexível em lâmina d'água. Este passou por um desenvolvimento específico para atender ao serviço corrosivo e às águas ultraprofundas. O *riser* flexível em maior profundidade (2.220 m) foi instalado no Campo de Lula, no projeto Iracema Sul. Já estão em operação mais de 35 *risers* flexíveis na Bacia de Santos, utilizados na produção de petróleo e gás natural. Além disso, foi desenvolvida a primeira boia de sustentação de *risers* (BSR), a qual diminui os movimentos transferidos aos *risers* rígidos, minimizando assim o dano devido à fadiga e garantindo sua vida útil mesmo em condições meteoceanográficas severas [3]. Este desenvolvimento tecnológico a partir de investimento em pesquisa e parcerias resulta em recordes de produção frequentes na camada Pré-Sal, o que demonstra a eficiência das atividades e a conquista de resultados sólidos pela empresa, tendo como resultado a marca histórica de 865 mil barris de petróleo produzidos em um único dia (8 de julho de 2015) [4].

Devido à característica dinâmica da aplicação do *riser*, a norma internacional API-17B, utilizada como uma das referências do trabalho, apresenta o desgaste interno entre os fios que compõem a armadura de pressão (tema do estudo) como uma das causas de falha

desta, podendo acarretar na redução da capacidade estrutural, ruptura de tubulação (explosão) ou extrusão/escapamento da bainha de pressão interna. O desgaste também é citado como sendo um parâmetro importante a ser considerado no teste contra falhas, sendo ainda o desgaste e a corrosão parâmetros de determinação do cálculo da vida útil do tubo flexível [5]. Sendo assim, o desgaste desempenha um importante papel tanto no dimensionamento quanto na vida útil da armadura de pressão. Dessa forma, a diminuição no desgaste pode levar ao desenvolvimento de uma camada de pressão com uma vida útil maior e a um aumento na segurança durante sua operação. Devido a parâmetros de projeto, o material utilizado na camada Z é um aço de médio carbono, que tem como base a liga AISI 1035, que possui uma boa ductilidade, mas uma pequena resistência ao desgaste. Ao utilizar tratamentos que possuem a propriedade de aumentar a resistência ao desgaste em aços, principalmente aços ferramentas, como a nitretação a plasma e o tratamento criogênico profundo, buscou-se a melhoria da resistência ao desgaste deste material.

Há no Brasil uma lei que prevê que empresas concessionárias, nos campos de alta produtividade de óleo e gás, devem investir 1% da receita bruta em ações de Pesquisa e Desenvolvimento. A Petrobras utiliza parte desses recursos para aumentar o número de profissionais qualificados na indústria de energia com o Programa de Formação de Recursos Humanos (PFRH), uma parceria com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O Programa investe em bolsas de estudo para estudantes de níveis técnico e superior (graduação, mestrado e doutorado), coordenadores e pesquisadores visitantes do setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, assim como em melhorias nas condições de ensino e infraestrutura nas instituições parceiras [6]. O presente trabalho é fruto da parceria da Petrobras com a Universidade de Brasília, denominado PFRH-PB-24.

## **1.2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é investigar o efeito do tratamento criogênico profundo e da nitretação a plasma sobre a resistência ao desgaste microabrasivo do material de fabricação da armadura de pressão, que compõe um *riser* flexível.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. TUBO FLEXÍVEL – *RISER*

Os tubos flexíveis são estruturas multicamadas utilizadas pela indústria do petróleo para o transporte de fluidos, tanto no sistema de extração do petróleo quanto em seu escoamento. Além disso, estes tubos podem ser utilizados em aplicações no continente (*onshore*) e em alto mar (*offshore*). Os tubos flexíveis têm como características uma baixa rigidez à flexão e uma boa resistência axial à tração, propriedades estas alcançadas a partir da estrutura multicamadas que os compõe [5].

São denominados *risers* os tubos flexíveis utilizados em aplicações dinâmicas, sendo estes responsáveis pela conexão entre pontos que possuem mobilidade relativa (conexão entre a plataforma flutuante e as unidades de extração de petróleo submarinas). Os *risers* são dimensionados de maneira a resistir aos esforços dinâmicos provenientes das solicitações de trabalho, externas e acidentais [5,7]. A aplicação estática mais comum dos tubos flexíveis são as *flowlines*, responsáveis por conectar as unidades submarinas entre si. *Flowlines* são utilizadas com o propósito de facilitar o projeto das tubulações submarinas em situações nas quais a utilização de tubos rígidos é pouco viável, como em leitos irregulares. Como a aplicação neste caso é estática, as características flexíveis do tubo beneficiam apenas o processo de instalação destes [5]. A Figura 1 apresenta uma plataforma flutuante que utiliza tubos flexíveis dinâmicos (*risers*) e estáticos (*flowlines*).

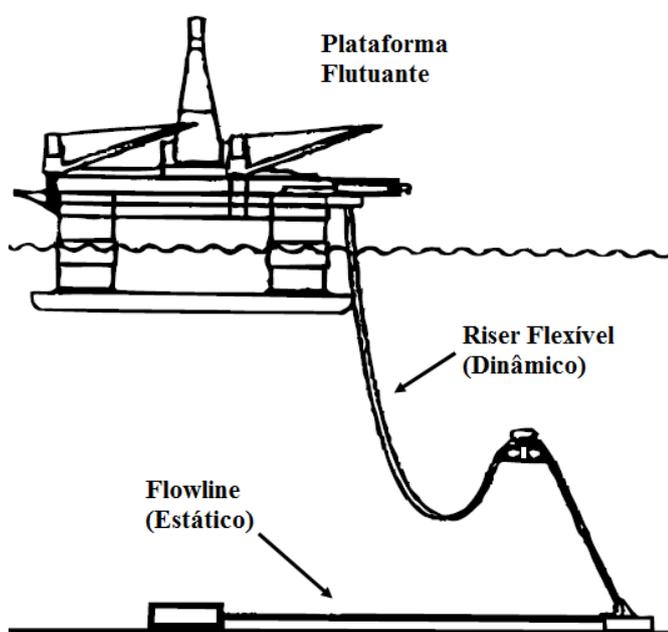


Figura 1 - Plataforma flutuante com tubos flexíveis dinâmico e estático [5] (modificado).

A norma API 17B [5] fornece diretrizes para a concepção, análise, fabricação, testes, instalação e operação de tubos flexíveis e de sistemas de tubos flexíveis para aplicações *onshore*, submarinas e marítimas. As normas API 17J [7] e API 17K são suplementos da API 17B, que especificam os requisitos mínimos para a concepção, seleção de materiais, fabricação, testes, marcação e embalagem de tubos flexíveis com camadas não aderentes (*unbounded*) e camadas aderentes (*bounded*), respectivamente [8].

Os tubos flexíveis podem ser caracterizados por possuírem camadas aderentes ou camadas não aderentes. O tubo flexível de camada aderente (*bounded*) é constituído por um conjunto de camadas de elastômero, podendo este ser a matriz do tubo ou envolver individualmente cada uma das camadas e posteriormente ser colado ou fundido de maneira a tornar-se uma só estrutura. Por serem o foco deste estudo, os tubos flexíveis não aderentes serão explicados em maior detalhe no próximo item.

### 2.1.1. Tubo Flexível de Camadas Não Aderentes (*Unbounded*)

A armadura de pressão estudada neste trabalho foi retirada de um tubo flexível multicamada não aderente. A Figura 2 apresenta em detalhes um exemplo das camadas que podem estar presentes em um *riser* flexível não aderente. Os itens a seguir detalham as camadas de acordo com as normas API 17B e API 17J.

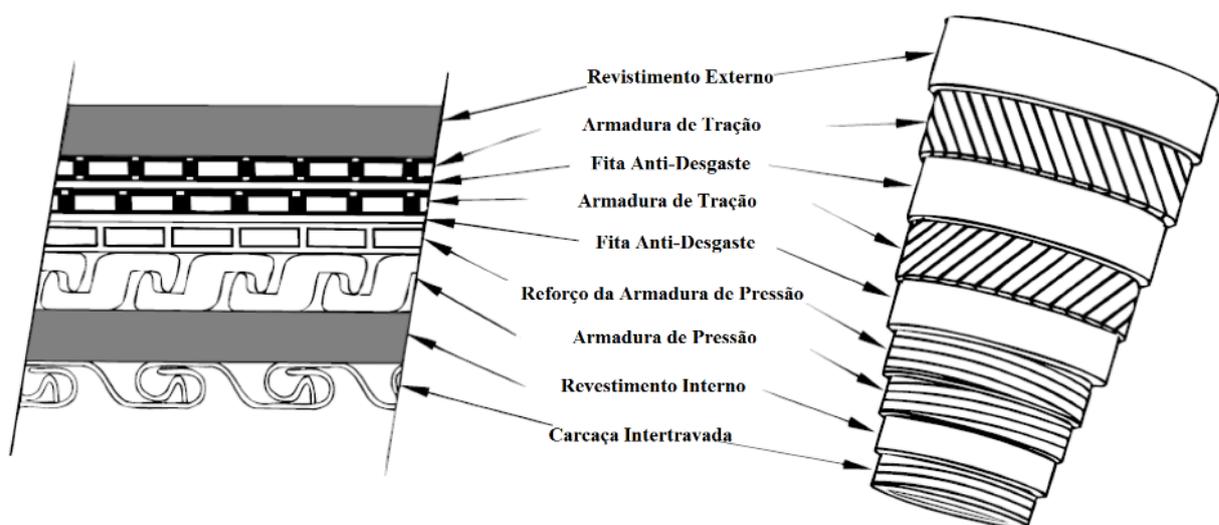


Figura 2 - Camadas presentes no riser flexível *unbounded* [5] (modificado).

#### **2.1.1.1. Carcaça intertravada**

Esta é a camada mais interna do tubo, tendo contato direto com o fluido a ser transportado. A principal função desta camada é prevenir o colapso do tubo caso haja falha em alguma das outras camadas, sendo também responsável por resistir a cargas radiais. Esta camada possui um nível de flexibilidade devido ao formato de seu intertravamento (Figura 3). Uma vez que há contato direto com o fluido, é necessário que o aço não seja suscetível à corrosão, sendo que geralmente são utilizados aços inoxidáveis.



Figura 3 - Exemplo de formato da carcaça intertravada [5].

#### **2.1.1.2. Revestimento interno**

A camada de revestimento interno percorre toda a extensão do tubo, sendo constituída por um termoplástico extrudado acima da carcaça intertravada. A função principal deste revestimento é manter a estanqueidade do tubo, resistindo às pressões internas. Dentre os polímeros utilizados estão: HDPE, MDPE, PA-11, e PVDF.

#### **2.1.1.3. Armadura de tração**

A armadura de tração tem como função principal resistir aos esforços axiais provenientes do peso próprio do tubo ou de esforços externos. É formada por arames de perfil plano, retangular ou circular, de maneira helicoidal e possuem um ângulo de hélice. Estas camadas são encontradas sempre em número par e com ângulos de hélices em sentidos opostos entre si. O material constituinte são aços de médio e alto carbono, variando de acordo com a solicitação de projeto.

#### **2.1.1.4. Fita antidesgaste**

Estas fitas de pequena espessura agem de maneira a diminuir o desgaste por atrito entre as armaduras de tração, conferindo a possibilidade de deslizamento relativo entre estas armaduras. Devem ser produzidas com material termoplástico resistente ao desgaste.

### 2.1.1.5. Revestimento externo

O revestimento externo é responsável por proteger a parte interna do tubo, mantendo o posicionamento das camadas internas e vedando o tubo contra fluidos externos. Por estar sujeita à abrasão, são recomendados materiais poliméricos como: HDPE, PA-11 e PA-12.

### 2.1.1.6. Armadura de pressão

Esta armadura é responsável por suportar as cargas radiais de pressões internas e as cargas radiais de instalação. Esta camada trabalha em conjunto com a carcaça intertravada, resistindo ao colapso do tubo, e com o revestimento interno, auxiliando na resistência às pressões internas do tubo e a cargas radiais mecânicas. Quando a sollicitação radial é elevada, pode estar presente uma camada de reforço da armadura de pressão composta por arames finos.

A armadura de pressão é constituída por arames de aço helicoidal que possuem intertravamento. Devido a este, as superfícies estão sob o efeito da tensão de contato e tendem a desenvolver um movimento relativo causado pela flexibilidade da tubulação. Esse movimento relativo causa um desgaste entre as superfícies, que se agrava na presença de partículas provenientes deste próprio desgaste, caracterizando o desgaste abrasivo.

O material utilizado nessa camada é aço de baixo, médio e alto carbono. O perfil deste arame é definido de acordo com a aplicação do tubo e com as sollicitações de projeto. A Figura 4 apresenta os perfis mais comuns da armadura de pressão.

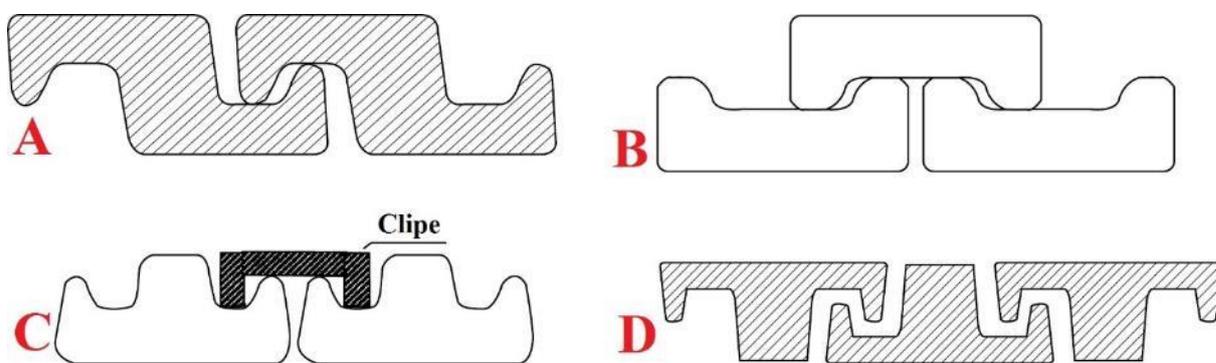


Figura 4 - Armadura de pressão: A) Perfil zeta; B) Perfil em C; C) Perfil em T com clipe; D) Perfil em T [5].

### **2.1.2. Desgaste na Armadura de Pressão**

A norma API-17B [5] apresenta o desgaste interno entre os fios que compõem a armadura de pressão como uma das causas de falha desta, podendo acarretar a redução da capacidade estrutural, ruptura de tubulação (explosão) ou extrusão/escapamento da bainha de pressão interna. O desgaste também é citado como sendo um parâmetro importante a ser considerado no teste contra falhas e, junto à corrosão, são parâmetros de determinação do cálculo da vida útil do tubo flexível.

Na literatura, existem poucas fontes relacionadas ao desgaste na armadura de pressão, sendo que Owen *et al.* [9] relata que a condição limite da vida útil de um tubo flexível está ligada ao desgaste e à fadiga das camadas de suporte deste. Jiao [10] também cita o desgaste como uma das principais fontes de falha das camadas metálicas dos tubos flexíveis.

## **2.2. NITRETAÇÃO**

O processo de nitretação, desenvolvido no início de 1900, desempenha um papel importante em diversas aplicações industriais, como na fabricação de aeronaves, rolamentos, componentes automotivos, máquinas têxteis e turbinas [11]. A nitretação é um método termoquímico ferrítico de difusão de nitrogênio na superfície dos aços e ferros fundidos, sendo baseada na solubilidade do nitrogênio em ferro [11].

O processo de introdução superficial do nitrogênio, utilizando temperaturas de 500 a 575 °C, forma uma camada dura de nitretos e um região de difusão do nitrogênio na microestrutura do aço [12,13]. Por utilizar temperaturas não elevadas, produz menor distorção e tem menor tendência a causar trincas, além de não necessitar de um tratamento térmico posterior para o endurecimento da camada nitretada formada [13]. As principais características provenientes do tratamento de nitretação são [12,13]:

- Elevada dureza superficial e resistência ao desgaste;
- Resistência à fadiga;
- Resistência à corrosão;
- Resistência ao amolecimento por temperatura próxima à da nitretação.

Uma das características do processo de nitretação é que este não exige uma mudança de fase de ferrita para austenita, nem exige uma mudança de austenita para martensita. Durante o tratamento, o aço permanece na fase ferrita (ou cementita, dependendo da composição da liga) durante todo o procedimento. Além disso, por não apresentar resfriamento rápido ou têmpera, ocorre sem subsequente transformação de austenita para martensita. Deste modo, não há alteração do tamanho molecular e praticamente nenhuma mudança dimensional, apenas pequenos crescimentos devido à alteração volumétrica da superfície do aço causada pela difusão do nitrogênio [11].

### **2.2.1. Processos de Nitretação**

A nitretação pode ser realizada por três processos principais: nitretação a gás, nitretação por banho de sal (ou líquida) e nitretação a plasma (ionitretação) [12].

#### **2.2.1.1. Nitretação a gás**

A nitretação a gás consiste em submeter o material a uma atmosfera gasosa contendo nitrogênio, geralmente proveniente da dissociação da amônia, sendo realizada a uma temperatura na faixa de 500 a 550 °C [13]. Este tipo de difusão de nitrogênio é muito lento, podendo haver tratamentos com duração de até 90 horas. Além disso, a espessura da camada nitretada não ultrapassa 0,8 mm e sua profundidade depende da temperatura do tratamento, do volume de dissociação da amônia e do período de tempo [12].

Este processo geralmente é aplicado em aços que possuem elementos formadores de nitretos estáveis a temperatura de nitretação como alumínio, cromo e vanádio. Aços carbono em geral não podem ser submetidos a este procedimento pois ocorre a formação de uma camada nitretada extremamente quebradiça [13].

Existem dois processos mais comuns de nitretação a gás [13]:

- **Estágio único:** Ocorre a uma temperatura de tratamento na faixa de 500 a 525 °C e com uma taxa de dissociação da amônia que pode variar de 15 a 30% dependendo das características de nitretação desejadas. A dissociação da amônia é controlada apenas pelo fluxo de amônia e pela temperatura de tratamento.
- **Estágio duplo:** Este tipo de processo produz uma camada mais fina e é restrito a ligas de aço contendo alumínio. O estágio inicial é semelhante ao processo de

estágio único, ocorrendo apenas em um menor período tempo. O segundo estágio ocorre a uma faixa de temperatura de 500 a 565 °C e uma taxa de dissociação de amônia de 65 a 85%, sendo necessário a utilização de um dissociador externo ao forno. O período de tempo total deste tratamento é equivalente ao do processo de estágio único. A principal vantagem é a redução da espessura da camada nitretada.

É importante salientar que a nitretação a gás pode gerar um aumento nas dimensões da peça, sendo necessário que se realize um revenido anteriormente de maneira a conferir estabilidade estrutural [13].

#### **2.2.1.2. Nitretação por banho de sal ou líquida**

Esta técnica permite, em tempo muito mais curto que a nitretação convencional, a obtenção de superfícies resistentes ao desgaste, de alto limite de fadiga e elevada resistência à corrosão [12]. O tratamento é realizado na mesma faixa de temperatura que a nitretação a gás (500 a 550 °C), mas pode ser aplicado também em aço de baixo carbono, sem a necessidade de elementos específicos na liga para que o material obtenha o efeito desejado [12,13].

O tratamento consiste em colocar a peça a ser tratada em um banho de cianato e cianeto de potássio ou sódio, a fim de que a decomposição destes elementos resulte na introdução de nitrogênio e carbono nesta peça. Este fenômeno ocorre devido à decomposição do cianeto a temperaturas de nitretação, fazendo com que o nitrogênio e o carbono resultantes dessa decomposição sejam difundidos no aço. Nesta faixa de temperatura o nitrogênio é mais ativo, resultando numa maior quantidade de nitretos quando comparado aos carbonetos. Estes nitretos e carbonetos formam a camada branca (zona de compostos) homogênea, que pode atingir espessuras de até 0,015mm. A nitretação líquida apresenta um tempo total de tratamento de até 180 minutos, sendo consideravelmente menor que o tempo de tratamento da nitretação a gás [12,13].

Ao resfriar a peça em salmoura logo após o tratamento de nitretação líquida é possível aumentar a resistência à fadiga desta, uma vez que este resfriamento rápido aumenta a quantidade de nitrogênio sólido dentro da peça [12].

### 2.2.1.3. Nitretação a plasma ou ionitretação

A nitretação a plasma é o processo de difusão superficial do nitrogênio a partir do bombardeamento dos átomos provenientes do gás ionizado. O equipamento utilizado para a realização deste tratamento é composto por uma câmara contendo sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator [14].

Durante o tratamento, a peça é posicionada no centro da câmara, que não possui um sistema de aquecimento, de maneira a ficar isolada da parede desta câmara. O ambiente interno é mantido em vácuo até que se introduza o gás no reator, este sendo uma mistura de nitrogênio e hidrogênio [12,14]. Neste sistema, as paredes da câmara atuam como cátodo e o ambiente interno e a peça constituem o ânodo [14]. Aplica-se uma diferença de potencial na faixa de 400 a 1200 V entre os eletrodos, e então introduz-se o gás nitretante (tipicamente uma mistura de  $N_2 - H_2$ ) no reator até atingir a pressão de trabalho [14]. Íons positivos de nitrogênio, provenientes de descargas incandescentes, são atraídos em direção à peça de carga negativa. Ao se chocar com a superfície da peça, inicia-se o processo de difusão [12]. Para que esta difusão ocorra, é necessário que a peça esteja a uma temperatura adequada, sendo esta temperatura resultante do bombardeamento de íons e da corrente aplicada durante o processo [14]. Após a temperatura adequada ser alcançada, o tratamento transcorre de acordo com o período estipulado. Existem diferentes tipos de reatores de nitretação, mas com princípio de funcionamento semelhante. A Figura 5 apresenta um esquema de um reator de nitretação com gaiola catódica [15].

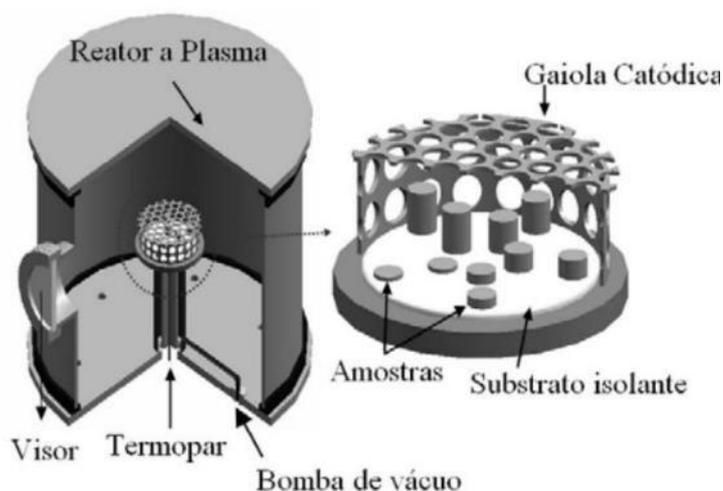


Figura 5 - Esquema do reator de nitretação [15].

O processo de nitretação a plasma apresenta inúmeras vantagens quando comparado com os processos de nitretação convencionais [14]. A baixa temperatura de tratamento evita distorções, além de apresentar uma dureza superficial mais elevada, quando comparada aos processos tradicionais, devido a esta temperatura de tratamento[14,16]. As variáveis do processo também possibilitam um maior controle das espessuras das camadas, podendo até mesmo não apresentar a camada branca, além do processo resultar em uma camada mais homogênea devido à uniformidade da difusão proveniente do plasma [14,16,17] . O tempo efetivo de tratamento é consideravelmente inferior aos dos processos convencionais, uma vez que para a mesma espessura de camada, a nitretação iônica necessita de um menor tempo de tratamento [14]. Existe ainda a possibilidade de nitretação de apenas partes da peça, com a utilização de máscaras isolantes [14].

Além de apresentar resultados que possuem grande receptibilidade e o controle completo das propriedades da camada nitretada, o processo garante alta estabilidade dimensional, elimina a necessidade de operações secundárias e produz peças que retêm o acabamento da superfície. Outras vantagens econômicas e ambientais podem ser citadas, como a ausência total de poluição, o uso eficiente de energia elétrica e gás e a automação total do processo [16].

### 2.2.2. Camada Nitretada

O tratamento superficial de nitretação tem como principal característica a formação de duas camadas, a camada branca, também chamada de camada de composto, e a zona de difusão [17–19]. A Figura 6 apresenta as regiões presentes em um material nitretado.

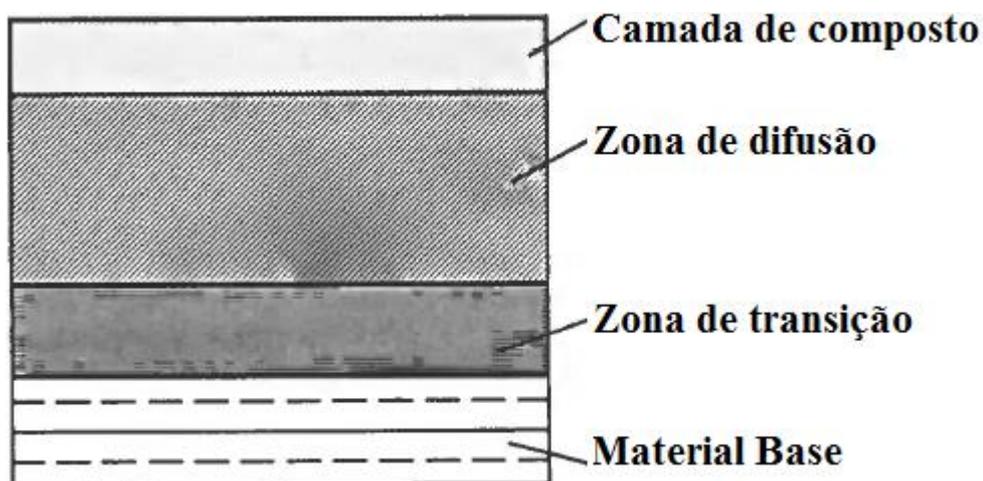


Figura 6 - Camadas típicas da nitretação [18] (modificado).

A espessura e composição da camada branca e da zona de difusão dependem dos parâmetros utilizados na nitretação e da composição do material utilizado. As principais características da camada de composto e da zona de difusão são expostas nos tópicos seguintes [18,19].

#### **2.2.2.1. Camada de composto (camada branca)**

A camada de composto pode ser formada por duas estruturas homogêneas, uma fase formada por  $\text{Fe}_4\text{N}$  (fase  $\gamma$ ) ou por  $\text{Fe}_{2-3}\text{C}_x\text{N}_y$  (fase  $\epsilon$ ). É possível a formação de uma camada composta por uma combinação destas duas fases, estando a fase  $\epsilon$  localizada mais superficialmente e a fase  $\gamma$  próxima à zona de difusão. O tipo de camada de composto formada depende da composição do gás utilizado.

A espessura e a concentração desta camada dependem da temperatura utilizada e do período total de tratamento, sendo que esta espessura aumenta com o aumento do tempo e da temperatura. Esta camada não aumenta indefinidamente, uma vez que a solubilidade do nitrogênio no aço é um limitante.

Esta camada confere à peça nitretada as propriedades desejadas, uma vez que a camada  $\gamma$  apresenta uma boa resistência ao desgaste e boa ductilidade e a camada  $\epsilon$  apresenta uma resistência ao desgaste muito elevada e também uma resistência à corrosão, devido à sua estabilidade química.

#### **2.2.2.2. Zona de difusão**

A zona de difusão é a região que se encontra logo abaixo da camada de composto. Esta região é formada por nitretos estáveis obtidos por meio da reação do nitrogênio com os elementos formadores de nitretos contidos na liga. Assim como na camada de composto, a profundidade da zona de difusão também depende da temperatura de tratamento, sendo que a penetração da zona de difusão aumenta com o aumento desta temperatura. A dureza desta zona depende da composição do aço, da temperatura de tratamento e da difusão do nitrogênio na região. Tem como característica mecânica o aumento da resistência à fadiga e aos carregamentos aplicados. Abaixo desta zona se encontra a material base, este não sendo afetado pela difusão do nitrogênio.

### 2.3. TRATAMENTO CRIOGÊNICO

Os primeiros relatos de ensaios relacionados ao estudo do tratamento a frio datam do início do século 20, embora a pesquisa na área de tratamento criogênico tenha se iniciado efetivamente durante o fim do século citado [20]. Os trabalhos conduzidos por Randall Barron [21,22] e Charles Mulhern [23] são considerados como os primeiros projetos de pesquisa sobre os efeitos do tratamento criogênico profundo, realizados em meados de 1970 e 1980.

Os tratamentos com temperaturas abaixo de zero podem ser classificados de acordo com o regime de temperatura em que são realizados, sendo considerado tratamento a frio (*cold treatment*) aqueles que atingem temperaturas de até -80 °C, e tratamento criogênico aqueles que são conduzidos em temperaturas inferiores a esta [24].

O tratamento a frio é amplamente utilizado na área da metalurgia como um tratamento complementar, o qual favorece a transformação da austenita em martensita, além de proporcionar o alívio de tensões para peças submetidas ao processo de usinagem. Este tipo de tratamento consiste em expor o material a temperaturas abaixo de zero com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas deste material. Dentre os principais benefícios do tratamento a frio estão uma melhor resistência mecânica, maior estabilidade dimensional ou microestrutural e alívio das tensões residuais [16].

A aplicação do tratamento a frio em uma peça que esteja a temperatura ambiente ou de têmpera proporciona uma melhor transformação da estrutura em martensita. Em alguns casos, no entanto, há risco de que esta mudança brusca de temperatura ocasione a aparição de trincas na peça. Portanto, é importante que o material e a forma da peça tolerem este resfriamento direto pós-têmpera. Ao contrário de tratamentos térmicos que exigem que a temperatura seja controlada com precisão para evitar mudanças de fases indesejadas, o tratamento a frio depende apenas da obtenção da temperatura mínima estipulada e não é afetado por um tempo demasiado de exposição a esta [16].

O tratamento criogênico consiste no resfriamento do componente até a temperatura definida, tendo como objetivo a obtenção de uma melhoria das propriedades mecânicas, tipicamente, dureza e resistência ao desgaste. Além disso, por meio do tratamento criogênico também é possível alcançar uma melhor relação entre propriedades adversas, como dureza e tenacidade [20]. Os tratamento criogênicos podem ser caracterizados de acordo com a

temperatura mínima alcançada durante o ciclo de resfriamento [20,24,25], como exposto a seguir:

- Tratamento criogênico (TCS, *shallow cryogenic treatment*): as amostras são submetidas a temperaturas entre  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  e posteriormente expostas a temperatura ambiente.
- Tratamento criogênico profundo (TCP, *deep cryogenic treatment*): as amostras são submetidas a um resfriamento gradual a uma taxa constante, mantidas a temperaturas na faixa de  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  por um determinado período de tempo e posteriormente aquecidas também a uma taxa constante até a temperatura ambiente.

A Figura 7 apresenta uma curva típica do TCP, na qual três principais parâmetros podem ser notados. A taxa de resfriamento, a qual é constante e geralmente com valores não muito elevados ( $1,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), sendo representada pela primeira parte da curva. A região de temperatura constante nesta curva representa a fase de encharque, na qual as principais características são a temperatura e o período de tempo nos quais o material é mantido. A parte final da curva é chamada de aquecimento e também possui uma taxa constante [20].

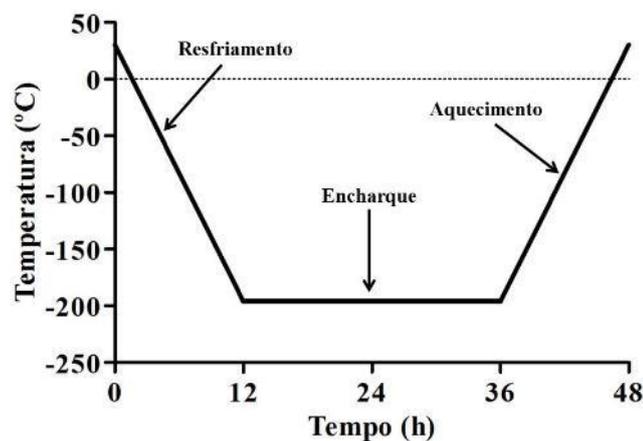


Figura 7 - Ciclo do tratamento criogênico profundo.

Darwin *et al.* [26] realizou um estudo visando otimizar os parâmetros do TCP a fim de encontrar o melhor desempenho de desgaste do aço SR34 (aço inoxidável martensítico 18% Cr). Neste estudo, foi constatado que a temperatura de encharque apresentou a maior influência (72%), seguido pelo período total de encharque (24%) e finalmente a taxa de

resfriamento (10%). A temperatura da têmpera a que esse material foi submetido teve uma influência de apenas 2%, sendo consideravelmente menor que a influência dos parâmetros do tratamento criogênico profundo. Este estudo concluiu que a otimização do desgaste ocorre quando os parâmetros ótimos encontrados são utilizados em conjunto.

Um sistema de tratamento criogênico permite controlar a temperatura a níveis criogênicos em uma câmara, podendo para tanto ser utilizados nitrogênio ou hélio [20]. Ao utilizar uma câmara selada com convecção forçada de nitrogênio gasoso, diminui-se a probabilidade de formação de uma tensão térmica [27], uma vez que o resfriamento direto em nitrogênio líquido pode ocasionar trincas devido ao gradiente de temperatura presente entre a superfície da peça e seu núcleo [28]. A câmara selada também cria uma atmosfera seca e inerte, evitando que o nitrogênio condense e ocorra danos na superfície dos componentes [29,30].

### **2.3.1. Efeitos na Microestrutura**

O tratamento a frio favorece a transformação da austenita retida em martensita, sendo responsável também pelo alívio das tensões residuais do material [16]. Além dos efeitos citados, os tratamentos criogênicos ainda possibilitam a melhoria das propriedades mecânicas [20].

As transformações da austenita retida é relatada por muitos autores [16,20,31], sendo que o tratamento criogênico possibilita que a fração final de austenita retida não transformada chegue a valores próximos de zero [32].

Além desta transformação, no aço ferramenta ocorre ainda a precipitação de nanocarbetos provenientes da decomposição da martensita devido ao efeito de temperaturas a nível criogênico (-196 °C) e ao tempo de exposição a esta temperatura, sendo que a presença destes carbeto favorece a resistência ao desgaste do material [29]. No trabalho de Meng *et al.* [33] a formação das partículas de carbeto é atribuída às dilatações e contrações da estrutura do material que ocorrem durante o tratamento.

Os diferentes tratamentos criogênicos podem apresentar efeitos diversos em relação à tensão residual. O trabalho de Bensely *et al.* [34] apresenta as características do TCS (*shallow*) e TCP (*deep*) para o aço EN 353. Segundo este estudo, o TCP apresentou uma tensão residual maior quando comparado aos valores de tensão residual da peça não

submetida a tratamentos abaixo de zero, sendo que o TCS apresentou uma menor tensão residual que a peça não tratada. No entanto, amostras submetidas ao tratamento de revenimento após o TCS apresentaram uma tensão residual menor que as amostras não tratadas por criogenia, devido ao processo de precipitação de carbeto durante o revenimento e subsequentemente ao relaxamento da microestrutura.

## **2.4. TRIBOLOGIA**

A tribologia é um campo de estudo considerado novo na ciência, o qual foi definido em 1967 pela comissão da *Organization for Economic Cooperation and Development* (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico). Esta nova área do conhecimento concentra-se no estudo do atrito, desgaste e lubrificação e na interação de superfícies em movimento relativo [35]. Uma das áreas de estudo da tribologia é o desgaste, que pode ser definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo como resultado do movimento relativo nesta superfície [36]. Máquinas têm sua vida útil dimensionada de acordo com sua durabilidade e confiabilidade, sendo o desgaste um dos fatores limitantes tanto para esta vida útil quanto para o desenvolvimento de novos equipamentos. Portanto, o controle deste desgaste tornou-se uma necessidade para o avanço tecnológico [37]. Como o estudo do desgaste é o foco deste trabalho, suas principais definições serão apresentadas nos itens subsequentes presentes neste capítulo.

### **2.4.1. Tipos de Desgaste**

O desgaste é o resultado da remoção de material por separação física devido a microfratura, dissolução química ou por fusão na região de contato [37]. Este não é um fenômeno simples, podendo ser influenciado por fatores diversos, além da possibilidade de apresentar combinações dos mecanismos básicos de desgaste [22].

Os mecanismos básicos de desgaste são: corrosivo; abrasivo; por fadiga; adesivo [37,38]. Estes modos são representados na Figura 8 e detalhados nos itens a seguir de acordo com [22,37,38].

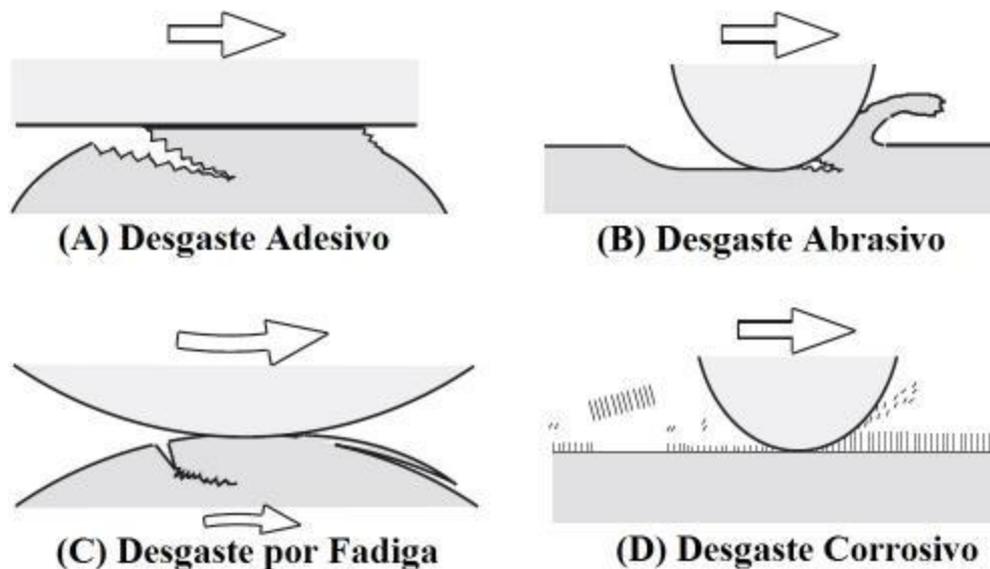


Figura 8 - Representação dos principais modos de desgaste [37] (modificado).

#### 2.4.1.1. Desgaste Corrosivo

O desgaste corrosivo é um modificador dos outros mecanismos de desgaste citados, apresentando reações químicas e mecânicas. A reação do corrosivo com o material desgastado produz uma camada na superfície, sendo tal camada removida posteriormente pelo atrito. Deste modo, a taxa de reatividade e a taxa de remoção da camada afetada quimicamente determinam a taxa de desgaste do material. Este mecanismo triboquímico é fortemente dependente da temperatura.

#### 2.4.1.2. Desgaste por Fadiga

O desgaste por fadiga ocorre quando a superfície do material é submetida a uma tensão cíclica devido à ação contínua do deslizamento, rolamento, oscilação e/ou impacto de sólidos ou líquidos. Esta tensão pode ocasionar a aparição de pequenas trincas que se formam na base das asperezas da superfície e eventualmente crescem, formando partículas de desgaste. O mecanismo de fadiga deste desgaste é caracterizado de acordo com o número de ciclos, sendo considerado fadiga de alto ciclo quando o número de ciclos é elevado e fadiga de baixo ciclo quando o número de ciclos é baixo.

#### 2.4.1.3. Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo é caracterizado pela transferência de material de uma superfície de contato para outra, devido à adesão desse material durante o contato. Este fenômeno ocorre

quando as superfícies em contato possuem uma tensão e adesão suficiente para resistir ao movimento relativo destas superfícies, sendo que o deslocamento acarreta deformações plásticas na região de contato que se encontra sob o efeito da compressão e do cisalhamento. Como resultado dessas grandes deformações na região de contato, uma trinca é iniciada e se propaga de modo a ocasionar fraturas devido à ação combinada da tração e do cisalhamento. A trinca resulta em uma partícula de desgaste ao atingir região superficial de contato, fazendo com que haja a transferência de material de uma superfície para a outra.

#### **2.4.1.4. Desgaste Abrasivo**

Este tipo de desgaste ocorre quando o material é removido de uma das superfícies em movimento relativo a partir do contato com uma superfície mais dura ou com partículas também mais duras presentes nesta interface de contato. A remoção de material do corpo com menor dureza ocorre tanto como resultado das ranhuras causadas pelas asperezas ou protuberâncias na superfície do material mais duro ao se movimentar, quanto pela movimentação das partículas de alta dureza.

#### **2.4.2. Desgaste Microabrasivo**

O desgaste microabrasivo é um mecanismo de desgaste que se enquadra nas definições do desgaste abrasivo, tendo apenas algumas particularidades. Segundo Cozza [39], as principais características do ensaio microabrasivo é a ordem de grandeza do coeficiente de desgaste  $k$  e o tamanho das partículas a serem utilizadas na lama abrasiva do ensaio. Ensaio denominados como microabrasivo possuem lama abrasiva com partículas de tamanho médio entre 3 e 6  $\mu\text{m}$  e um coeficiente  $k$  com ordem de grandeza entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4} \frac{\text{mm}^3}{\text{N.m}}$ , sendo que no desgaste abrasivo as partículas utilizadas possuem tamanho médio de 50 a 250  $\mu\text{m}$  e ordem de grandeza de  $k$  com valores de até  $10^{-1}$ .

O desenvolvimento tecnológico pode envolver a miniaturização dos sistemas e a utilização de materiais mais específicos. Este fato apresenta a necessidade de se medir as propriedades tribológicas utilizando pequenos volumes de material, demandando a criação de um sistema novo de ensaio. Um dos sistemas aplicado a essa problemática é o ensaio microabrasivo, que geralmente é utilizado nos ensaios de amostras com recobrimentos com

espessuras de até 10  $\mu\text{m}$ , sendo possível também a análise de materiais sem recobrimento [40]. O modelo de ensaio microabrasivo por esfera rotativa livre vem sendo muito aplicado na área do desgaste microabrasivo, sendo apresentado mais detalhadamente no item 2.4.3.

O desgaste abrasivo, ou também microabrasivo, apresenta duas classificações principais quanto ao tipo de mecanismo de desgaste abrasivo, podendo ser o desgaste abrasivo a dois corpos (desgaste abrasivo por riscamento) ou o desgaste abrasivo a três corpos (desgaste abrasivo por rolamento) [41].

#### 2.4.2.1. Desgaste abrasivo por riscamento (dois corpos)

No desgaste abrasivo por riscamento, as partículas que acarretam o desgaste devido ao movimento relativo dos corpos estão encrustadas em um corpo e riscam o material desgastado, dessa maneira apresentando marcas no sentido de deslizamento destas partículas [35]. É proposto por Trezona *et al.* [42] que se adote o termo “desgaste abrasivo por riscamento”, uma vez que esse termo explicita de maneira mais clara o mecanismo de desgaste quando comparado ao termo “desgaste abrasivo a dois corpos” [42]. A Figura 9 apresenta o esquema de funcionamento do desgaste por riscamento e a Figura 10 apresenta uma micrografia de uma superfície desgastada deste modo.

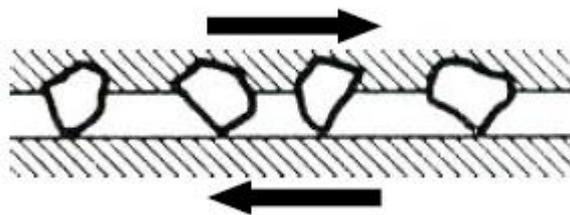


Figura 9 - Desgaste abrasivo por riscamento [39,41].

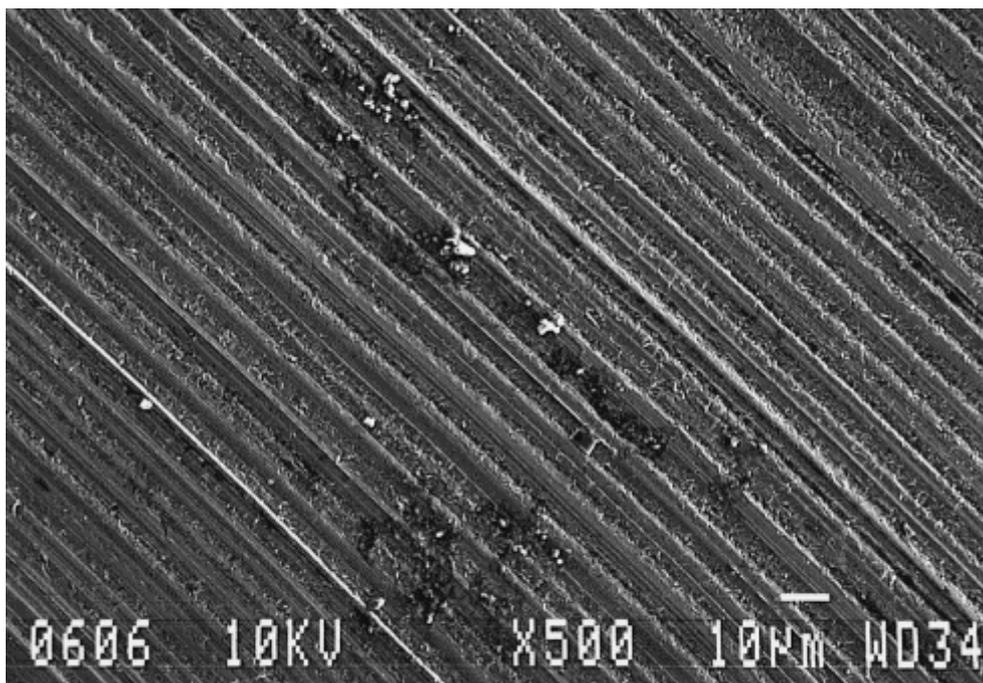


Figura 10 - Micrografia do desgaste microabrasivo por riscamento [42].

#### 2.4.2.2. Desgaste abrasivo a três corpos (rolamento)

No desgaste abrasivo a três corpos, as partículas responsáveis pelo desgaste estão livres entre as superfícies. Assim, estas agem de maneira não ordenada e não deixando marcas em um único sentido[35]. Este mecanismo é apresentado na Figura 11, na qual as superfícies apresentam movimento relativo e as partículas de abrasivo rolam entre estas.

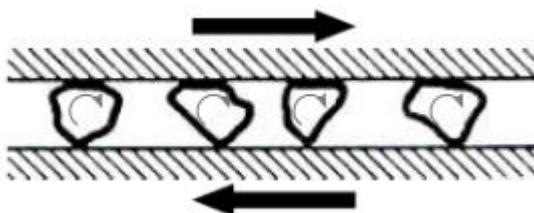


Figura 11 - Desgaste abrasivo por rolamento [39,41] (modificado).

Este tipo de desgaste tende a ocorrer em situações de cargas baixas aplicadas e um alto volume de abrasivo, apresentando uma superfície altamente deformada e com um grande número de indentações, como apresentado na Figura 12.

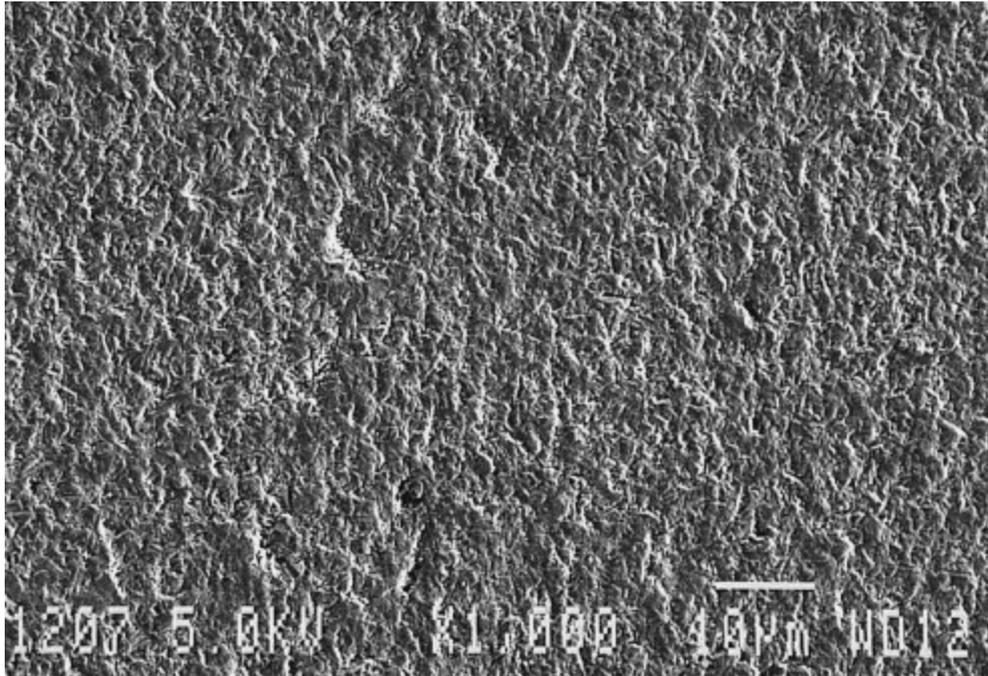


Figura 12 - Micrografia do desgaste microabrasivo por rolamento [42].

O tipo de desgaste abrasivo, rolamento ou riscamento, é definido de acordo com os parâmetros de ensaio (abrasivo, carga aplicada, distância de deslizamento). É possível ainda que o desgaste abrasivo apresente um terceiro modo de desgaste, denominado modo misto (ou simultâneo). Este modo de desgaste apresenta um comportamento de desgaste por rolamento na parte mais externa da calota e um desgaste por riscamento na região central [42–44]. Este modo tende a ocorrer com cargas e concentração de abrasivo intermediária, estando na área de transição entre os modos de desgaste citados [42]. O desgaste misto é apresentado na Figura 13.

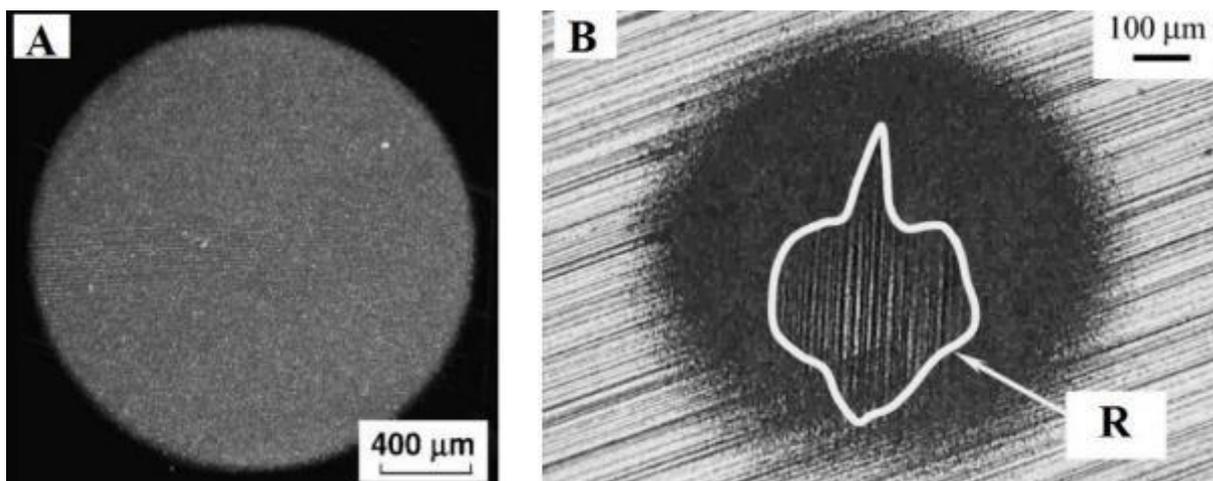


Figura 13 - Desgaste misto: A) Amostra de polimetilmetacrilato preto [43]; B) Amostra de aço ferramenta ISO P20 [44].

### 2.4.3. Ensaio de Desgaste Microabrasivo por Esfera Rotativa Livre

O ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre apresenta um método relativamente simples para a obtenção do coeficiente de desgaste de amostras com recobrimento [40,45] e de materiais uniformes [42,46].

Este tipo ensaio tem como princípio a medição da calota produzida pela esfera rotativa por meio do contato da lama abrasiva com a amostra ensaiada. Este método foi desenvolvido por Rutherford e Hutchings no ano de 1996 [40] para a medição do desgaste em superfícies com recobrimento.

Existem dois tipos principais de aparato experimental, sendo um o equipamento com esfera rotativa fixa e outro com esfera rotativa livre. No primeiro, a esfera encontra-se fixa em um eixo e a carga aplicada é proveniente de um peso que atua por uma alavanca. Já no equipamento de esfera rotativa livre, a força aplicada é proveniente do próprio peso da esfera utilizada, que se movimenta a partir do atrito com o eixo de acionamento [46].

A representação esquemática do equipamento para ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre é apresentada na Figura 14.

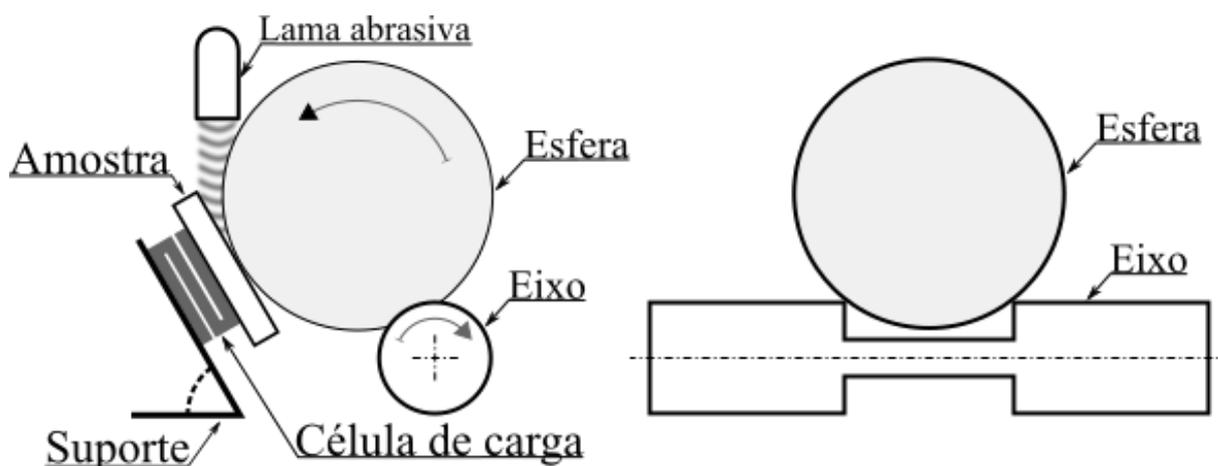


Figura 14 – Representação esquemática do equipamento de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre.

Neste equipamento, a amostra é fixada em um suporte contendo uma célula de carga e um aparato de ajuste angular. O ângulo de fixação da amostra determina a carga aplicada durante o ensaio, uma vez que esta carga será proveniente do peso da esfera. Uma bomba regulável mantém o fluxo de lama abrasiva gotejada na região de contato entre a esfera e a amostra. A esfera é constituída de um aço com alta dureza e sua rotação é proveniente do atrito com o eixo-motor. O eixo é conectado a um motor de passo de precisão com um sistema de contagem de ciclos.

Devido à carga aplicada na amostra ser proveniente do peso da esfera, esse método permite apenas uma pequena variação na força normal aplicada, uma vez que a geometria do aparato determina a magnitude desta carga. É importante notar que os valores dos coeficientes de desgaste medidos em diferentes equipamentos de desgaste por esfera rotativa livre podem apresentar valores também diferentes, devido a pequenas diferenças provenientes da geometria dos equipamentos [46]. Apesar deste ensaio não ser regido por uma norma, existem estudos que buscam normalizá-lo [47,48].

#### 2.4.4. Coeficiente de Desgaste

O ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre, o qual foi apresentado no item 2.4.3, possibilita o cálculo do coeficiente de desgaste para um determinado material. Este coeficiente de desgaste pode ser apresentado de maneira adimensional ( $K$ ) ou dimensional ( $k$ ), sendo que nesta segunda variante o seu valor representa o volume de material removido do

corpo de prova [ $mm^3$ ] pela força normal aplicada [ $N$ ] e distância de deslizamento da esfera livre [ $m$ ], resultando em uma unidade de  $k$  no sistema internacional como  $\left[\frac{mm^3}{N.m}\right]$ .

Para determinar o coeficiente de desgaste, é necessário que se defina a equação de Archard para o desgaste abrasivo. A dedução da equação provém de um sistema de desgaste para uma partícula cônica que desliza sobre a superfície do material sob a ação de uma força  $\Delta F_N$ , como apresentado na Figura 15.

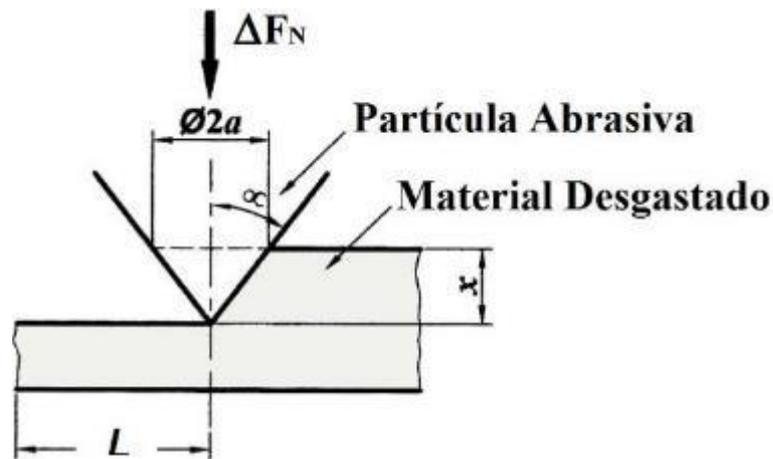


Figura 15 - Partícula cônica deslizando sobre a superfície de um material dúctil [39] (modificado).

A equação de Archard para o desgaste abrasivo (Equação 1) é o resultado da taxa de desgaste de “n” partículas deste sistema [41]. A dedução desta equação pode ser encontrada na dissertação de Cozza [39].

$$Q = K \cdot \frac{F_N}{H} \quad (1)$$

- $Q$  = Taxa de desgaste  $\left[\frac{mm^3}{m}\right]$ ;
- $K$  = Coeficiente de desgaste adimensional;
- $F_N$  = Força normal [ $N$ ];
- $H$  = Dureza do material desgastado [ $Mpa$ ].

O coeficiente de desgaste adimensional  $K$  mede a severidade do desgaste. Nesta equação, a taxa de desgaste  $Q$  representa o volume de material removido pela distância de deslizamento. Decompondo  $Q$ :

$$Q = \frac{V}{S} \quad (2)$$

- $V$  = Volume de material removido [ $\text{mm}^3$ ];
- $S$  = Distância de deslizamento da esfera [m].

Calculando o coeficiente dimensional  $k$  a partir de  $K$ :

$$k = \frac{K}{H} \quad (3)$$

- $k$  = Coeficiente de desgaste dimensional  $\left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N.m}}\right]$ ;

Aplicando as equações 2 e 3 na equação 1 obtemos:

$$k = \frac{V}{S.F_N} \quad (4)$$

A Equação 4 apresenta uma das formas da equação de Archard para o cálculo do coeficiente de desgaste abrasivo dimensional  $k$ . A resistência ao desgaste do material pode ser definida como  $k^{-1}$  e possui unidade  $\left[\frac{\text{N.m}}{\text{mm}^3}\right]$ . O volume de material removido  $V$  também pode ser chamado de volume da calota de desgaste.

Na região em que  $k$  apresenta uma função linear entre o volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, a Equação 4 pode ser rearranjada como:

$$V = k.(S.F_N) \quad (5)$$

Deste modo, ao se fazer a regressão linear dos dados de  $V$  contra  $S \cdot F_N$ , o valor do coeficiente angular da reta de regressão será igual a  $k$ . Esse coeficiente de desgaste calculado é limitado a situações em que o volume de desgaste é diretamente proporcional à carga aplicada e à distância deslizamento [42].

A Figura 16 apresenta as dimensões necessárias para o cálculo do volume de material removido. A partir do diâmetro da esfera, diâmetro da calota no material e profundidade, é possível calcular o volume da cratera  $V$  utilizando as equações 6 e 7 [42]:

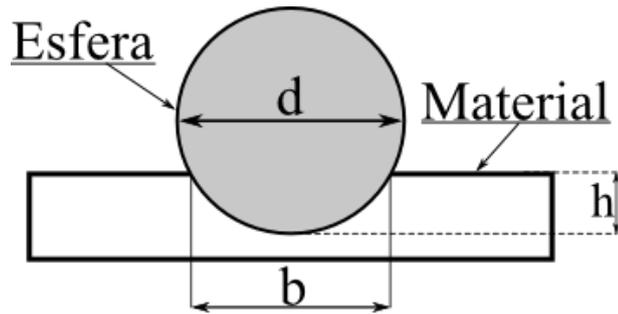


Figura 16 - Representação das dimensões para o cálculo de volume da calota.

$$V \approx \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot d} \quad (6)$$

$$V \approx \pi \cdot h^2 \cdot \left(\frac{d}{2}\right) \quad (7)$$

- d = Diâmetro da esfera [mm];
- b = Diâmetro da cratera [mm];
- h = Profundidade da cratera [mm].

É importante salientar que as equações 6 e 7 só são válidas quando  $b \ll d$  e  $h \ll d$  [42].

Durante o ensaio, a rotação do eixo determina a distância que a esfera irá percorrer, sendo esta distância denominada de distância de deslizamento. A Figura 17 apresenta as dimensões necessárias para o cálculo da distância de deslizamento a partir da Equação 8.

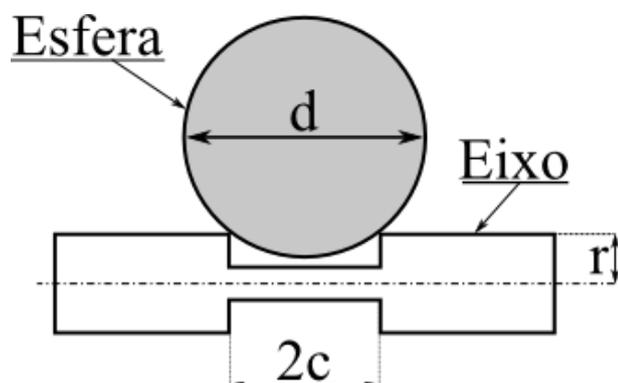


Figura 17 - Representação das dimensões para o cálculo da distância de deslizamento.

$$S = \frac{\pi \cdot r \cdot n \cdot d}{\sqrt{\frac{d^2}{4} - c^2}} \quad (8)$$

- S = Distância de deslizamento da esfera [mm];
- r = Raio do eixo [mm];
- n = Número de ciclos do eixo;
- c = Metade do comprimento do vão de rebaixo do eixo [mm].

Ao substituir a Equação 6 na Equação 4, a formulação da equação de Archard toma a seguinte forma:

$$k = \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot d \cdot S \cdot F_N} \quad (9)$$

A equação de Archard para o desgaste abrasivo apresenta algumas limitações [39]: a equação não considera se o desgaste ocorre por rolamento ou por riscamento; as partículas são consideradas como cones ideais; não são considerados os tamanhos médios das partículas e nem a sua dureza.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados com o material do perfil em Z utilizado para a confecção da armadura de pressão utilizada em *riser*, o qual foi fornecido pela empresa *Prysmian Surfex*. O material como recebido foi separado em amostras, sendo que algumas destas foram submetidas ao tratamento de nitretação a plasma e outras ao tratamento criogênico profundo. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao ensaio de desgaste e caracterizadas de acordo com os procedimentos descritos neste capítulo. A Figura 18 apresenta o fluxograma esquemático do trabalho realizado.

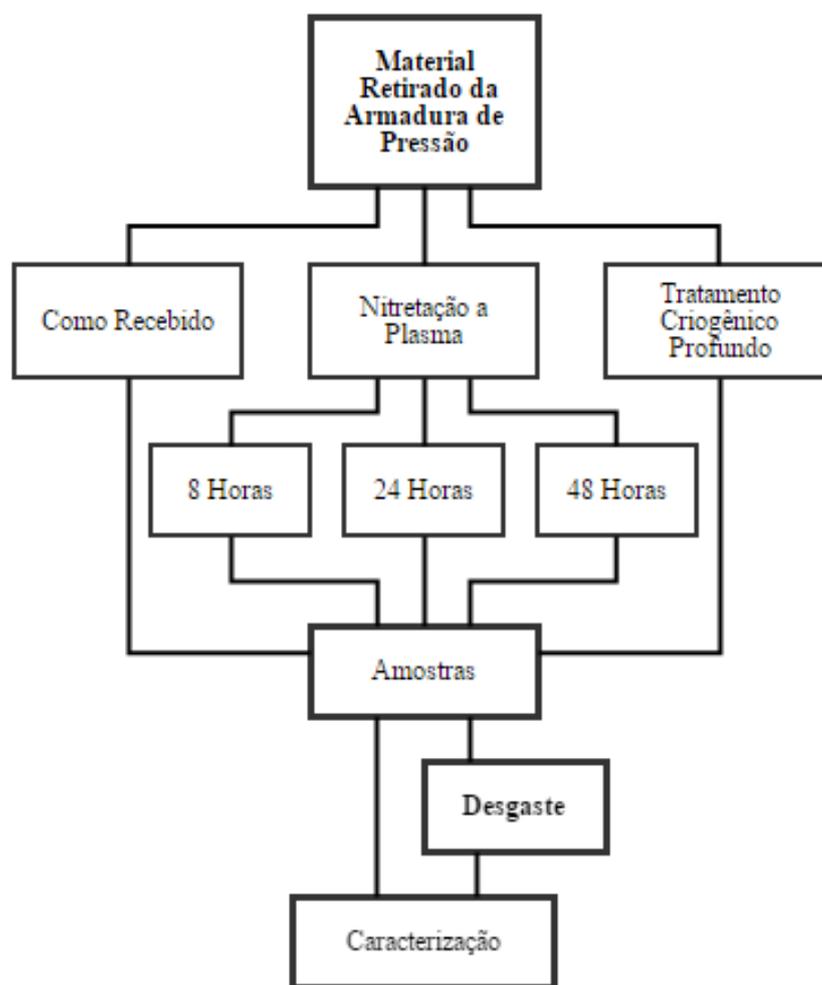


Figura 18 - Fluxograma da metodologia experimental.

### 3.1. MATERIAL

#### 3.1.1. Como recebido

O material como recebido (Figura 19) foi retirado do arame contínuo utilizado na fabricação da armadura de pressão. Este arame apresenta um perfil em Z, sendo conformado nesta forma durante a fabricação, possuindo curvatura no sentido radial de enrolamento do arame.



Figura 19 - Material como recebido.

Este arame é constituído de um aço de médio carbono baseado no AISI 1035, cuja composição é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - composição do Aço AISI 1035.

| C [%]     | Mn [%]  | P [%] | S [%] |
|-----------|---------|-------|-------|
| 0,31~0,38 | 0,6~0,9 | ≤0,04 | ≤0,05 |

#### 3.1.2. Tratamentos

Amostras do material como recebido foram submetidas à nitretação a plasma, tratamento criogênico profundo e ao tratamento de recozimento, a fim de serem caracterizadas e/ou ensaiadas.

A nitretação foi realizada pela empresa *Nitrion do Brasil* e as condições de tratamento se encontram na Tabela 2. Foram executados três tipos de nitretação diferindo em tempo do

tratamento e pressão de nitretação, o que resultou em uma espessura da camada nitretada diferente para cada amostra.

Tabela 2 - Especificação da nitretação a plasma.

| <b>Camada</b>                    | <b>0,1mm</b>                          | <b>0,3mm</b>                          | <b>0,6mm</b>                          |
|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Tempo de aquecimento</b>      | 8:20h                                 | 7:30h                                 | 8:40h                                 |
| <b>Tempo de Nitretação</b>       | 8h                                    | 24h                                   | 48h                                   |
| <b>Temperatura de Nitretação</b> | 515°C                                 | 515°C                                 | 515°C                                 |
| <b>Mistura de Gases em %</b>     | 20%N <sub>2</sub> - 80%H <sub>2</sub> | 20%N <sub>2</sub> - 80%H <sub>2</sub> | 20%N <sub>2</sub> - 80%H <sub>2</sub> |
| <b>Pressão de Nitretação</b>     | 2,6 mBar                              | 2,8 mBar                              | 2,9 mBar                              |
| <b>Tempo de resfriamento</b>     | 12h (até 160°C)                       | 10h (até 160°C)                       | 14h (até 160°C)                       |

Algumas amostras foram submetidas a um tratamento criogênico profundo, o qual foi realizado pela empresa *Kryos*. Este tipo de tratamento apresenta tanto resfriamento quanto aquecimento a uma taxa controlada e posterior permanência da peça tratada a uma temperatura monitorada de -196 °C.

Com a finalidade de verificar a influência das temperaturas de nitretação a plasma no perfil de microdureza do material, foi realizado um tratamento térmico com os mesmos parâmetros de temperatura e tempo da nitretação. A amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 1,09 °C/min até a temperatura de 515 °C e mantida nesta temperatura por um período de 24 horas, sendo posteriormente resfriada até a temperatura de 160 °C a uma taxa de 60 °C/min e então deixada resfriar até a temperatura ambiente (30 °C). O gráfico de temperaturas do recozimento pode ser encontrado na Figura 20.

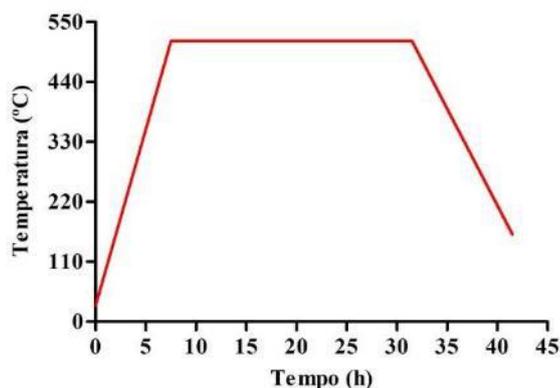


Figura 20 - Temperaturas de recozimento.

As amostras tratadas foram separadas de acordo com cada tratamento e a nomenclatura para cada tipo de tratamento encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Nomenclatura das amostras.

| <b>Sigla</b> | <b>Condição</b>                      |
|--------------|--------------------------------------|
| CR           | Como recebido                        |
| TT           | Tratamento de recozimento            |
| TC           | Tratamento criogênico profundo       |
| N1           | Nitretação com camada de 0,1mm (8h)  |
| N3           | Nitretação com camada de 0,3mm (24h) |
| N6           | Nitretação com camada de 0,6mm (48h) |

### **3.1.3. Corpos de prova**

Para viabilizar as análises, os corpos de prova (CPs) foram preparados de acordo com as propriedades e necessidades de cada ensaio. Os CPs foram retirados das amostras como recebidas e tratados utilizando-se uma máquina de corte automatizada de precisão da marca *Struers* modelo *Secotom 15*.

Os cortes realizados nesse equipamento foram feitos com disco *Struers* modelo *30A20*, utilizado para corte em metais ferrosos, e lubrificado com água destilada e lubrificante/refrigerante *Corrozip* de mesma marca, como especificado pelo fabricante. Durante o procedimento de corte dos CPs, foi utilizado um avanço de 0,05 mm/min e uma velocidade de disco de 3000 rpm.

#### **3.1.3.1. Desgaste**

O contato de intertravamento na armadura de pressão, mais especificamente no perfil em Z (zeta), pode ser visto marcado por círculos na Figura 21.

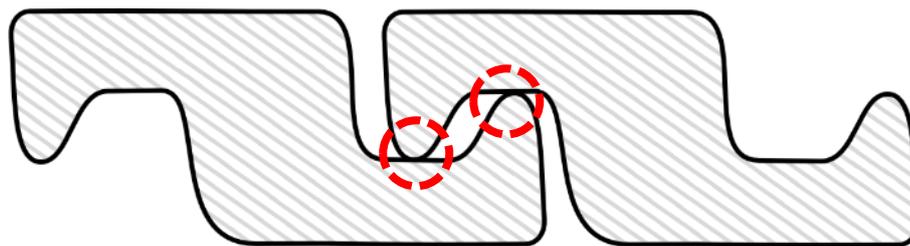


Figura 21 - Visão lateral do intertravamento do perfil em Z (Zeta). Os círculos indicam a região de contato devido ao intertravamento.

Para que os ensaios de desgaste apresentassem um resultado semelhante ao que ocorreria na situação de desgaste deste perfil em exercício, as amostras a serem ensaiadas foram retiradas da pista (Figura 22) na qual acontece o contato proveniente do intertravamento.

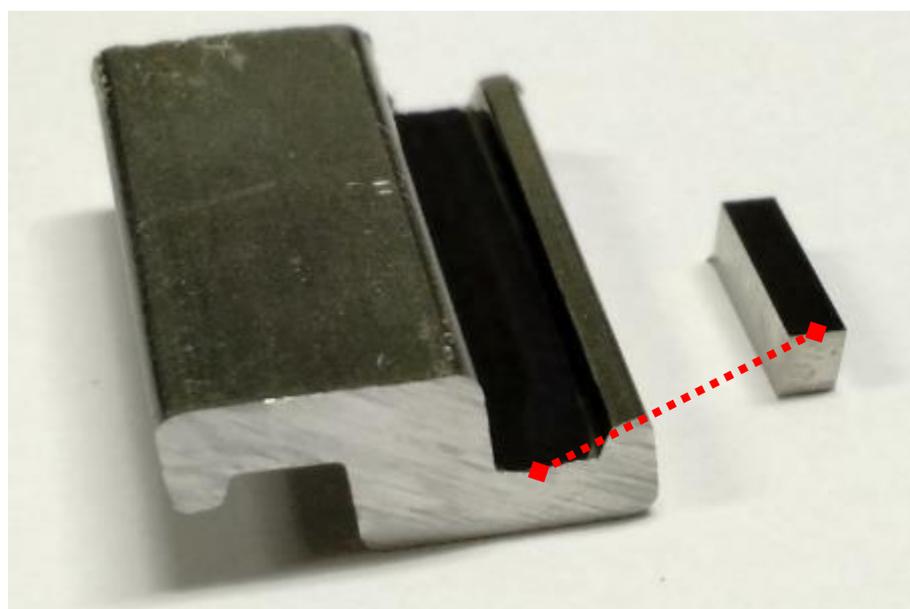


Figura 22 - Perfil em Z e pista utilizada no ensaio de desgaste.

Uma vez que o arame do qual os CPs foram retirados possuía uma curvatura no seu sentido radial de enrolamento, foi necessário diminuir o tamanho do CP, composto pela pista mostrada anteriormente, de modo que a curvatura não alterasse o contato da esfera de desgaste ou o seu posicionamento durante o ensaio.

Os CPs de desgaste não puderam ser embutidos, uma vez que durante o processo de embutimento, tanto com resina a frio quanto com resina a quente, a resina pode encobrir a área onde seria feito o desgaste, e o processo de remoção desta resina, por lixamento ou outro método químico, poderia alterar a superfície do CP. Desta maneira, as amostras da pista de desgaste já cortadas foram fixadas em pequenas placas de aço utilizando um adesivo

bicomponente à base de resina epóxi com alto poder de adesão, como pode ser visto na Figura 23.



Figura 23 - Corpo de prova utilizado no ensaio de desgaste.

Esse método facilitou o ensaio de desgaste, pois as amostras se encontravam niveladas e alinhadas de maneira a não ser necessária a alteração dos parâmetros de fixação da máquina de desgaste. Como a superfície do material se encontrava da mesma maneira que o perfil a ser utilizado na camada de pressão, foi possível verificar a efetividade da nitretação na região que sofreria o desgaste na situação de campo.

### **3.1.3.2. Metalografia, microdureza e microscopia**

Os CPs para os ensaios de metalografia, microdureza e microscopia foram preparados seguindo os mesmos procedimentos. As amostras N1, N3 e N6 foram embutidas a quente e sob pressão, segundo procedimento indicado para aços com nitretação em *Metals Handbook Desk Edition 2nd Edition* [49]. Os CPs obtidos das amostras CR e TC foram embutidos a frio, pois dessa maneira a temperatura do embutimento não alteraria as propriedades e/ou microestruturas presentes. A Figura 24 apresenta os CPs citados.

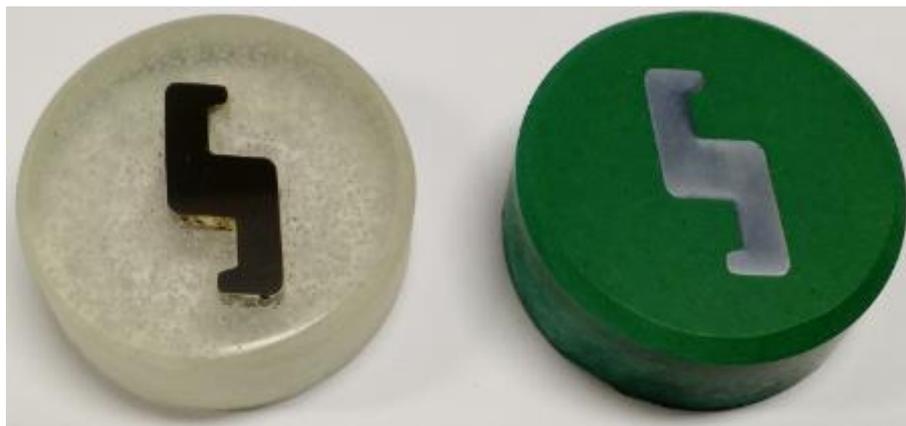


Figura 24 - Corpo de prova para metalografia, microdureza e microscopia. A esquerda um exemplo do CR e a direita um exemplo do N3.

Posteriormente, os CPs foram lixados utilizando lixas de granulometria 220, 400, 600, 800, 1200 e 2500. O polimento foi realizado utilizando pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e posteriormente, a pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . O desbaste com lixas e o polimento foram realizados em uma politriz *Pantec* modelo *Polipan-U*. Após o polimento, as amostras foram submetidas à limpeza com acetona, secas e mantidas em recipiente com sílica, a fim de manter a umidade baixa.

### **3.2. DESGASTE MICROABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA LIVRE**

Para os ensaios de desgaste microabrasivo, utilizou-se um tribômetro de modelo *Calowear* da fabricante CSM. Este equipamento realiza ensaios de desgaste por esfera rotativa livre, com gotejamento de lama abrasiva.

#### **3.2.1. Metodologia do ensaio**

A metodologia de ensaio de desgaste microabrasivo deste trabalho foi baseada no modelo proposto por Gee *et al.* [47,48], que visou padronizar o ensaio de desgaste devido à ausência de uma norma para os critérios deste tipo de ensaio. Esta metodologia também foi adotada por Torres [50], em uma dissertação de mestrado anterior, cujo estudo deu início à pesquisa de desgaste na camada Zeta desenvolvida neste trabalho.

Devido à diferença dimensional do material a ser testado neste trabalho, foi necessário mudar o diâmetro da esfera de 25,6 mm para uma esfera de 20 mm, de modo que as calotas de

desgaste tivessem uma menor dimensão e coubessem nas pistas de desgastes mostradas anteriormente. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados nos desgastes.

Tabela 4 - Parâmetros da metodologia de desgaste.

| <b>Diâmetro da esfera [mm]</b> | <b>Velocidade do eixo [rot/seg]</b> | <b>Rotações</b> | <b>Tempo de ensaio [s]</b> | <b>Distância de deslizamento [m]</b> |
|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|
| <b>20</b>                      | <b>1,6</b>                          | 508             | 318                        | 23,40                                |
|                                |                                     | 762             | 476                        | 34,11                                |
|                                |                                     | 1143            | 714                        | 52,69                                |
|                                |                                     | 1524            | 953                        | 70,21                                |
|                                |                                     | 1905            | 1191                       | 87,76                                |
|                                |                                     | 2540            | 1588                       | 117,02                               |

Devido à modificação do diâmetro da esfera utilizada no ensaio, foi necessário alterar a velocidade de rotação desta para que a velocidade tangencial da esfera menor fosse a mesma da esfera maior e não alterasse o modo de desgaste. A fim de manter as distâncias de desgaste, a quantidade de ciclos também foi adaptada, além de serem adicionadas novas distâncias de deslizamento, com o objetivo de analisar mais profundamente o efeito deste desgaste neste material.

### **3.2.2. Preparação da Lama Abrasiva**

Para os ensaios, foi utilizada uma lama abrasiva composta de suspensão de SiC (carbeto de silício) em água destilada. A solução utilizada foi constituída de 20% em volume de SiC, massa de 80 g, e um volume de 100 cm<sup>3</sup> de água destilada. É importante ressaltar que uma diferença na concentração da suspensão da lama abrasiva pode afetar o resultado do ensaio devido à influência do coeficiente de abrasão no desgaste. Deste modo, um agitador foi utilizado para manter a suspensão homogênea durante o ensaio. As propriedades do abrasivo podem ser encontradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades do abrasivo.

| <b>Abrasivo</b> | <b>Densidade<br/>[g/cm<sup>3</sup>]</b> | <b>Massa [g]</b> | <b>Concentração<br/>[% vol.]</b> | <b>Dureza<br/>[HV]</b> |
|-----------------|---|------------------|----------------------------------|------------------------|
| SiC             | 3,2                                     | 80               | 20                               | 2800                   |

### 3.2.3. Ajuste do equipamento

Segundo Kusano *et al.*[46], as variações na amplitude dos movimentos da esfera de desgaste e as variações na geometria do equipamento, devido à regulagem ou utilização de equipamentos diferentes, podem afetar o resultado do ensaio de desgaste microabrasivo por esfera livre. Sendo assim, foram selecionados parâmetros de maneira a minimizar a influência da amplitude de movimento da esfera durante o ensaio. Foram selecionados ângulos entre 60° e 75° do porta-amostra, de maneira a não deixar que a esfera de desgaste deslizesse durante o ensaio, e um vão do rebaixo do eixo de 10 mm, a fim de ter uma melhor velocidade de rotação e estabilidade da esfera. Os parâmetros utilizados no equipamento se encontram na Tabela 6, os quais permitem uma reprodutibilidade dos resultados dos ensaios.

Tabela 6 - Parâmetros do equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo.

|  |                          |
|--|--------------------------|
| <b>Carga [N]</b>                         | 0,20 ± 0,02              |
| <b>Velocidade [m/s]</b>                  | 0,10 ± 0,01              |
| <b>Material da esfera</b>                | Aço AISI 52100           |
| <b>Diâmetro da esfera [mm]</b>           | 20                       |
| <b>Vão do rebaixo do eixo [mm]</b>       | 10                       |
| <b>Ângulo do porta-amostra</b>           | 60°~75°                  |
| <b>Material abrasivo</b>                 | SiC                      |
| <b>Taxa de alimentação [gotejamento]</b> | Manter o contato molhado |

## 3.3. ANÁLISE

### 3.3.1. Microdureza

Uma característica do tratamento de nitretação é um perfil de microdureza que apresenta as maiores durezas na região mais próxima à borda da peça e uma dureza menor na

região mais próxima ao núcleo desta. Para verificar o perfil de microdureza das amostras citadas anteriormente, foram realizados 13 pontos de medição (Tabela 7) que partiram da borda da pista de desgaste até a região central da peça, como mostra a Figura 25. Para aferir a microdureza Vickers 0,3 (HV0.3), foi utilizado um microdurômetro de modelo *Microhardness Tester FM 700* da marca *Future Tech*. Foi utilizado um indentedor de diamante piramidal com ângulo de 136°, uma carga de 300 gf e foram feitas nove medidas em cada ponto.

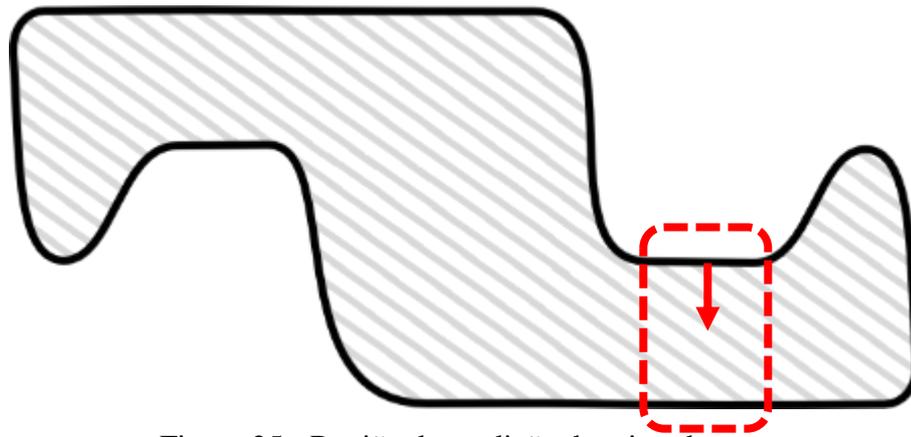


Figura 25 - Região de medição da microdureza.

Tabela 7 - Pontos de indentação da microdureza Vickers (HV0.3).

| <b>Indentação</b> | <b>Profundidade [μm]</b> |
|-------------------|--------------------------|
| 1                 | 50                       |
| 2                 | 125                      |
| 3                 | 200                      |
| 4                 | 300                      |
| 5                 | 400                      |
| 6                 | 500                      |
| 7                 | 600                      |
| 8                 | 800                      |
| 9                 | 1000                     |
| 10                | 1200                     |
| 11                | 1400                     |
| 12                | 1500                     |
| 13                | 1600                     |

### 3.3.2. Preparação Metalográfica

Para a obtenção do melhor resultado durante a análise, os CPs preparados para a metalografia seguiram as recomendações encontradas em *ASM Handbook, Volume 09: Metallography and Microstructures* [51]. As amostras foram inicialmente polidas segundo a sequência de lixas e pastas de diamante citadas no item 3.1.3.2. Após o polimento inicial, os CPs foram atacados com uma solução de Nital 2% durante 10 segundos, sendo polidos em seguida com a pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  por um período curto de tempo e atacados novamente. Este procedimento de polimento e ataque foi realizado três vezes para uma melhor verificação do efeito do ataque, de acordo com as especificações para a preparação metalográfica do aço nitretado de acordo com *ASM Handbook, Volume 09* [51].

### 3.3.3. Microscopia Confocal

O microscópio confocal modelo *LEXT OLS 4100* da marca *Olympus* foi utilizado nas análises de metalografia e na medição das calotas de desgaste. Com este equipamento, é possível realizar imagens coloridas, imagens a laser, com precisão máxima de 10 nm, aumento máximo de até 17800x e gerar imagens em 3D. Além disso, o *software* que acompanha o equipamento possibilita a medição de várias propriedades geométricas.

Utilizando o confocal, foi possível realizar a medição mais precisa da calota de desgaste e da profundidade alcançada pela esfera de desgaste durante o ensaio. A Figura 26 apresenta o perfil da calota de uma amostra submetida ao desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre.

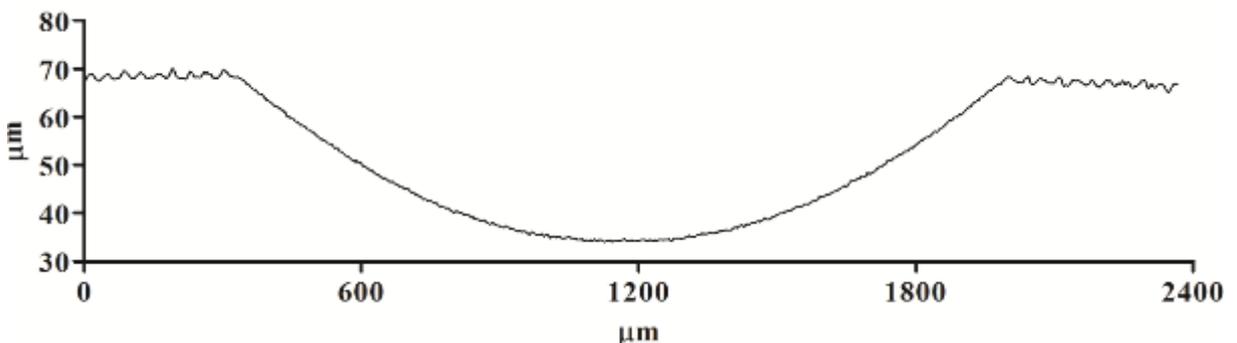


Figura 26 - Perfil da calota de uma amostra submetida ao desgaste microabrasivo.

É possível também gerar um mapa de cores de acordo com a escala de profundidade, de forma que a medição da calota de desgaste tenha uma maior precisão. A Figura 27 apresenta uma imagem em 3D adquirida a partir da técnica de aquisição por laser.

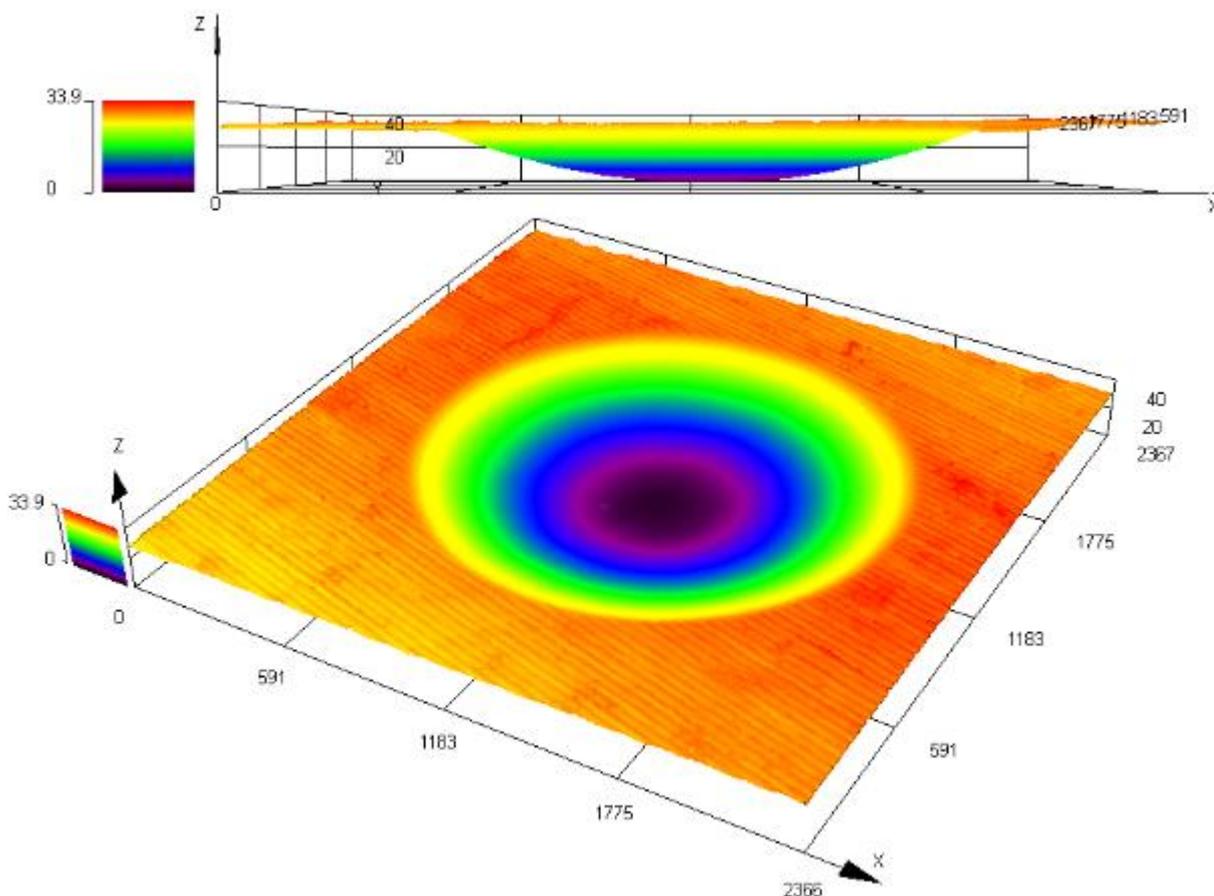


Figura 27 - Imagem em 3D da calota de uma amostra submetida ao desgaste microabrasivo.

### 3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi um modelo *JSM-7100FA* da marca *Jeol*. Este possui faixa de operação de 1 a 30 kV, podendo ser ajustado de acordo com necessidade de resolução. Para as amostras metálicas utilizadas, a resolução máxima foi de 1,5 nm a 15 kV.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. MICRODUREZA

O ensaio de microdureza Vickers (HV0.3) foi realizado de acordo com os passos indicados no item 3.3.1. Os resultados do perfil de microdureza dos CPs estão descritos na Figura 28.

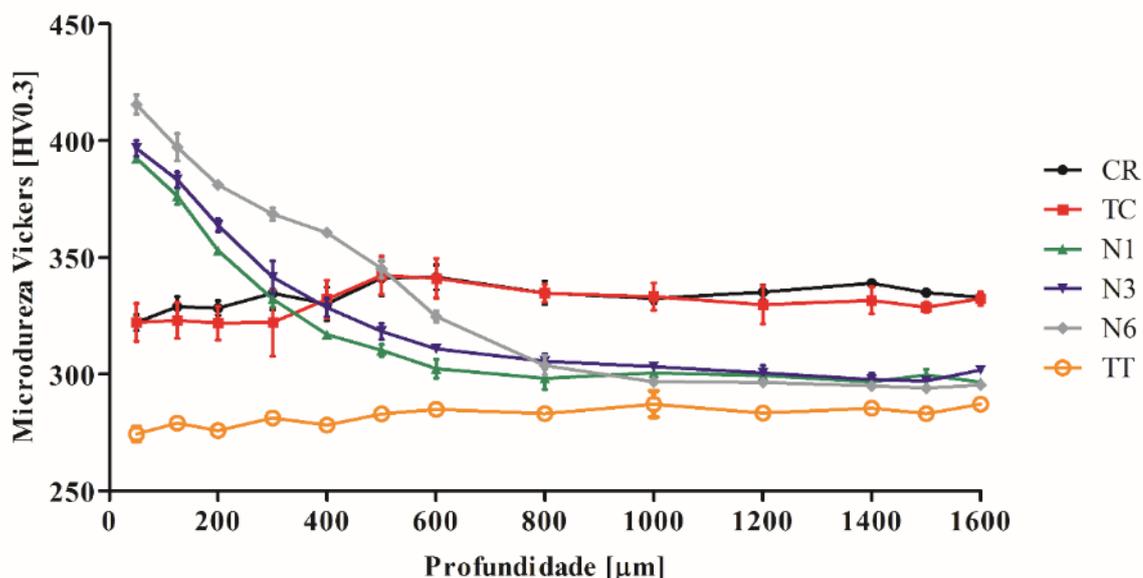


Figura 28 -Perfil de microdureza.

A partir do perfil de microdureza, é possível verificar que os CPs TC e CR apresentam resultados muito semelhantes, indicando que o tratamento criogênico não alterou as propriedades de microdureza deste material. O padrão de perfil de microdureza para amostras submetidas ao procedimento de nitretação pode ser observado nas curvas N1, N3 e N6.

Como supracitado, os CPs CR e TC apresentam um perfil de microdureza muito semelhante e os valores médios destas microdurezas são encontrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Microdurezas dos CPs TC e CR.

| CP | Média [HV0.3]     | Maior [HV0.3]     | Menor [HV0.3]     |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|
| CR | $333,58 \pm 3,90$ | $341,47 \pm 5,29$ | $322,07 \pm 3,38$ |
| TC | $330,36 \pm 6,98$ | $342,27 \pm 8,15$ | $322,13 \pm 7,64$ |

As amostras submetidas à nitretação mostraram um comportamento semelhante entre si, apresentando um valor elevado de dureza próxima à superfície, havendo depois um decaimento gradual ao longo da profundidade. Este perfil é proveniente da difusão de N a partir da superfície até o núcleo do material, sendo produtos deste processo a saturação de N na matriz, precipitação de nitretos, redistribuição do carbono e alterações do contorno de grão [17]. Geralmente, amostras nitretadas apresentam este comportamento de maior dureza na região mais próxima à superfície, na região da camada branca e zona de difusão, e um decaimento até uma dureza semelhante à do material não nitretado (CR) [52–56]. Porém, foi observado que as amostras nitretadas apresentaram um valor de dureza abaixo daquele encontrado no material CR, em uma profundidade de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ . Este fato pode ser relacionado ao tratamento de recozimento que a amostra nitretada sofre durante o processo de deposição, uma vez que a amostra CR apresenta deformação plástica (encruamento) devido ao processo de laminação, esse aquecimento pode causar alterações microestruturais levando a um decréscimo na dureza.

A fim de verificar o decaimento da dureza abaixo dos valores encontrados para a amostra CR, foi realizado um tratamento de recozimento na amostra (TT). Após ser submetido ao ciclo apresentado no item 3.1.2, este CP também apresentou um perfil de microdureza inferior ao do CR e muito próximo aos valores encontrados para as amostras nitretadas (Figura 28). Deste modo, a queda no perfil de microdureza dos CPs nitretados pode resultar do ciclo de temperaturas do tratamento de nitretação, que possivelmente apresenta alívio das tensões internas provenientes do processo de laminação, como verificado para o aço AISI301 laminado a frio no trabalho de Giorgi [57].

A partir da Tabela 9, que apresenta a média da microdureza da região mais próxima ao núcleo (800 $\mu\text{m}$  - 1600 $\mu\text{m}$ ), é possível verificar a diferença de microdureza entre os CPs na região onde o perfil se estabiliza.

Tabela 9 - Média da microdureza na região 800 $\mu\text{m}$  - 1600 $\mu\text{m}$ .

| <b>CP</b> | <b>Microdureza Vickers<br/>[HV0.3]</b> |
|-----------|--|
| <b>CR</b> | 334,87 $\pm$ 2,29                      |
| <b>TC</b> | 331,71 $\pm$ 2,21                      |
| <b>N1</b> | 298,52 $\pm$ 1,62                      |
| <b>N3</b> | 300,97 $\pm$ 3,26                      |
| <b>N6</b> | 296,90 $\pm$ 3,50                      |
| <b>TT</b> | 284,88 $\pm$ 1,99                      |

Utilizando o perfil de microdureza, também é possível comparar a penetração nominal da camada nitretada (Tabela 2, página 30) com a profundidade onde a microdureza das amostras nitretadas passam a ser menores que a do CR. A Tabela 10 apresenta a profundidade onde a microdureza das amostras nitretadas passam a ser menores que a do CR.

Tabela 10 - Profundidade onde a microdureza das amostras nitretadas passam a ser menores que a da amostra CR.

| <b>CP</b> | <b>Profundidade<br/>Nominal [<math>\mu\text{m}</math>]</b> | <b>Profundidade [<math>\mu\text{m}</math>]</b> | <b>Dureza na profundidade<br/>indicada [HV0.03]</b> |
|-----------|--|--|---|
| <b>N1</b> | 100  | 300  | 332,20 $\pm$ 3,60                                   |
| <b>N3</b> | 300  | 400  | 328,53 $\pm$ 3,91                                   |
| <b>N6</b> | 600  | 500  | 345,17 $\pm$ 3,84                                   |

A profundidade do desgaste da amostra restringe-se às regiões superficiais desta (até aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ ), uma vez que o desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre não resulta em crateras com grande profundidade. Desta maneira, a microdureza próxima à superfície apresenta uma maior influência no desgaste. A Tabela 11 apresenta o ganho em microdureza, do ponto mais próximo à superfície, quando comparado com o CP CR.

Tabela 11 - Valores de microdurezas no ponto um.

| <b>CP</b> | <b>Microdureza</b> | <b>%</b> |
|-----------|--------------------|----------|
| <b>CR</b> | 322,07 ± 3,38      | -        |
| <b>N1</b> | 392,33 ± 1,98      | 21,8     |
| <b>N3</b> | 396,70 ± 3,33      | 23,2     |
| <b>N6</b> | 415,50 ± 4,01      | 29       |

Estes maiores valores de microdureza nas regiões mais próximas à borda da amostra são provenientes da região de difusão, onde estaria presente uma maior quantidade de nitretos, como mostra o trabalho de *Nouveau et al.* [54], o qual constata um perfil de microdureza semelhante, no aço 90CrMoV8, associado à concentração N na amostra.

## 4.2. METALOGRAFIA

A metalografia foi realizada visando caracterizar tanto o material como recebido quanto as amostras tratadas. Os procedimentos seguidos nesta análise se encontram no item 3.3.2. Também foram utilizadas as técnicas citadas nos itens 3.3.3 e 3.3.4.

### 4.2.1. Amostra como recebida (CR)

O aço AISI 1035, em condições de equilíbrio, geralmente apresenta perlita e ferrita [58]. A Figura 29 apresenta a microestrutura da região próxima à pista de desgaste e a Figura 30, a região no núcleo da peça.

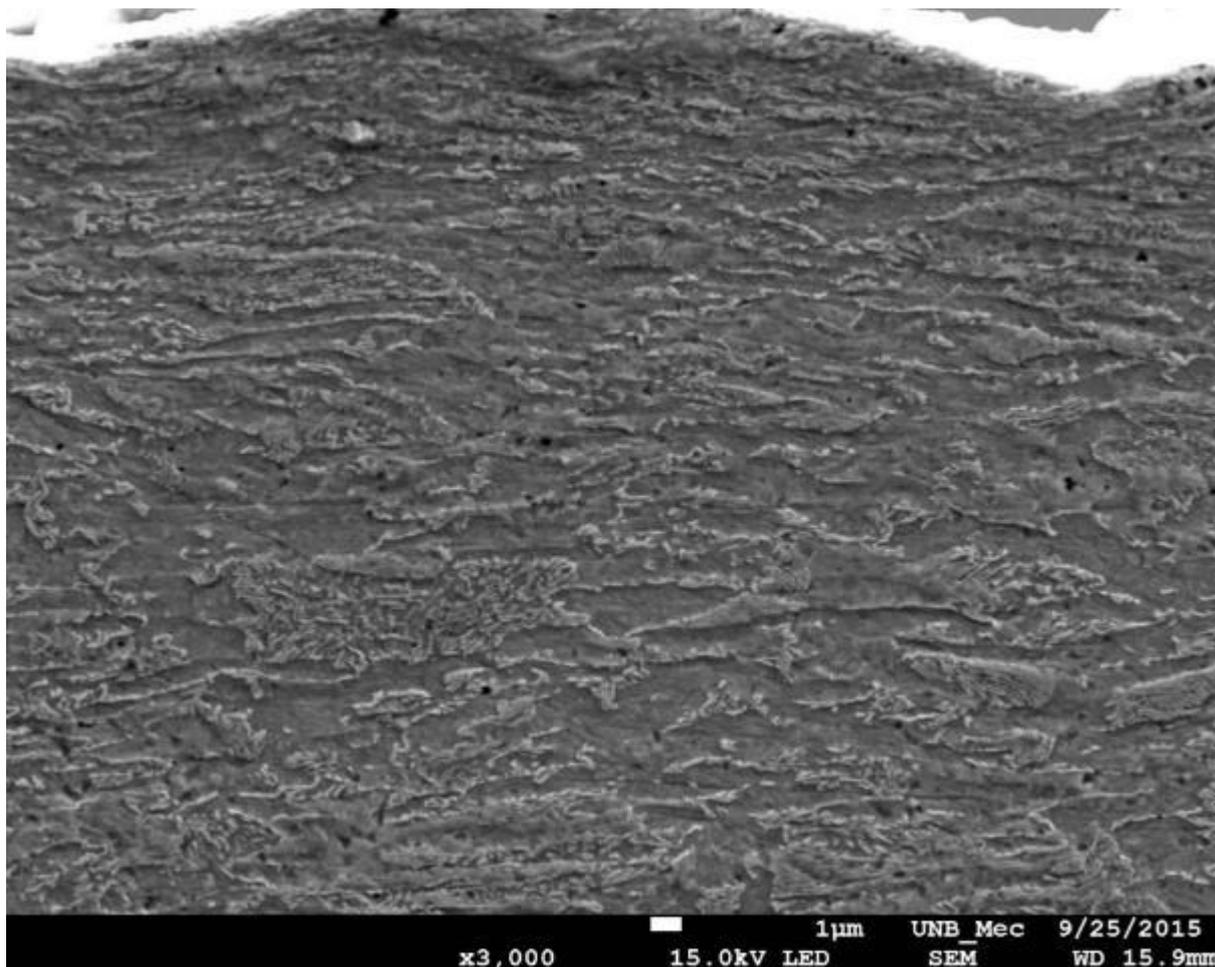


Figura 29 - Metalografia da amostra CR na região próxima à pista de desgaste.

Para realizar a verificação da microestrutura presente nesta amostra, foi necessário um aumento de 3000 vezes, uma vez que o material apresenta uma microestrutura mais refinada e alongada. Nas imagens adquiridas pelo MEV, é possível identificar a presença de ferrita e perlita, tanto na região do núcleo quanto na região próxima à pista de desgaste. Estas fases também foram relatadas por Vigraman *et al.* na metalografia do AISI 1035 [59].

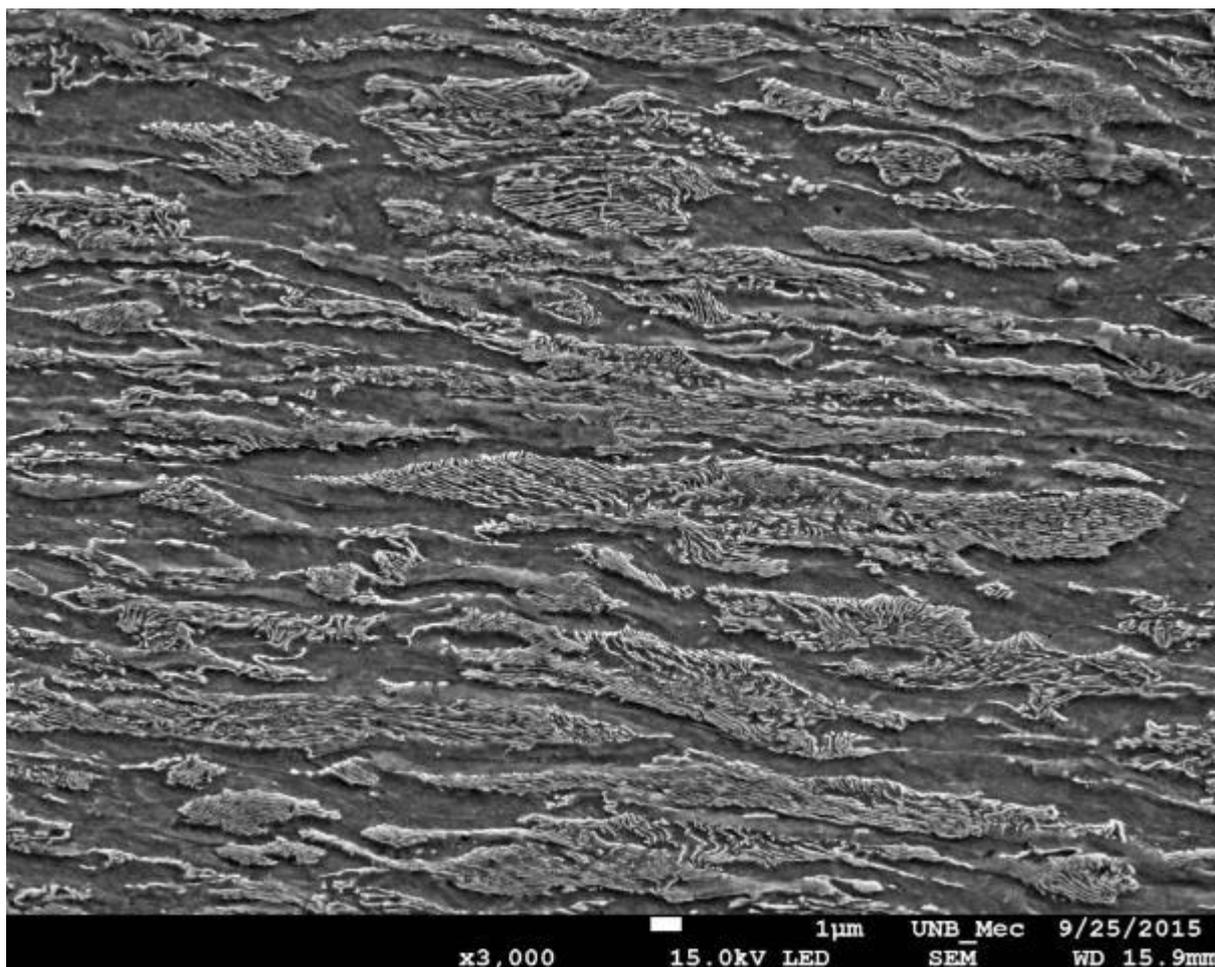


Figura 30 - Metalografia da amostra CR na região do núcleo da peça.

Na parte superior da Figura 29, pode-se observar a presença de uma região com maior brilho proveniente do efeito de borda devido ao carregamento do MEV. Nesta imagem, também é possível verificar que a estrutura do material, nesta região, apresenta uma forma alongada, possivelmente resultante da laminação sofrida por este. A região mais próxima ao núcleo (Figura 30 e parte inferior da Figura 29) apresenta uma estrutura menos alongada e com perlita mais evidente.

#### **4.2.2. Amostras nitretadas**

A Figura 31 apresenta a microestrutura da região lateral das amostras N1, N3 e N6, a qual foi analisada no confocal.

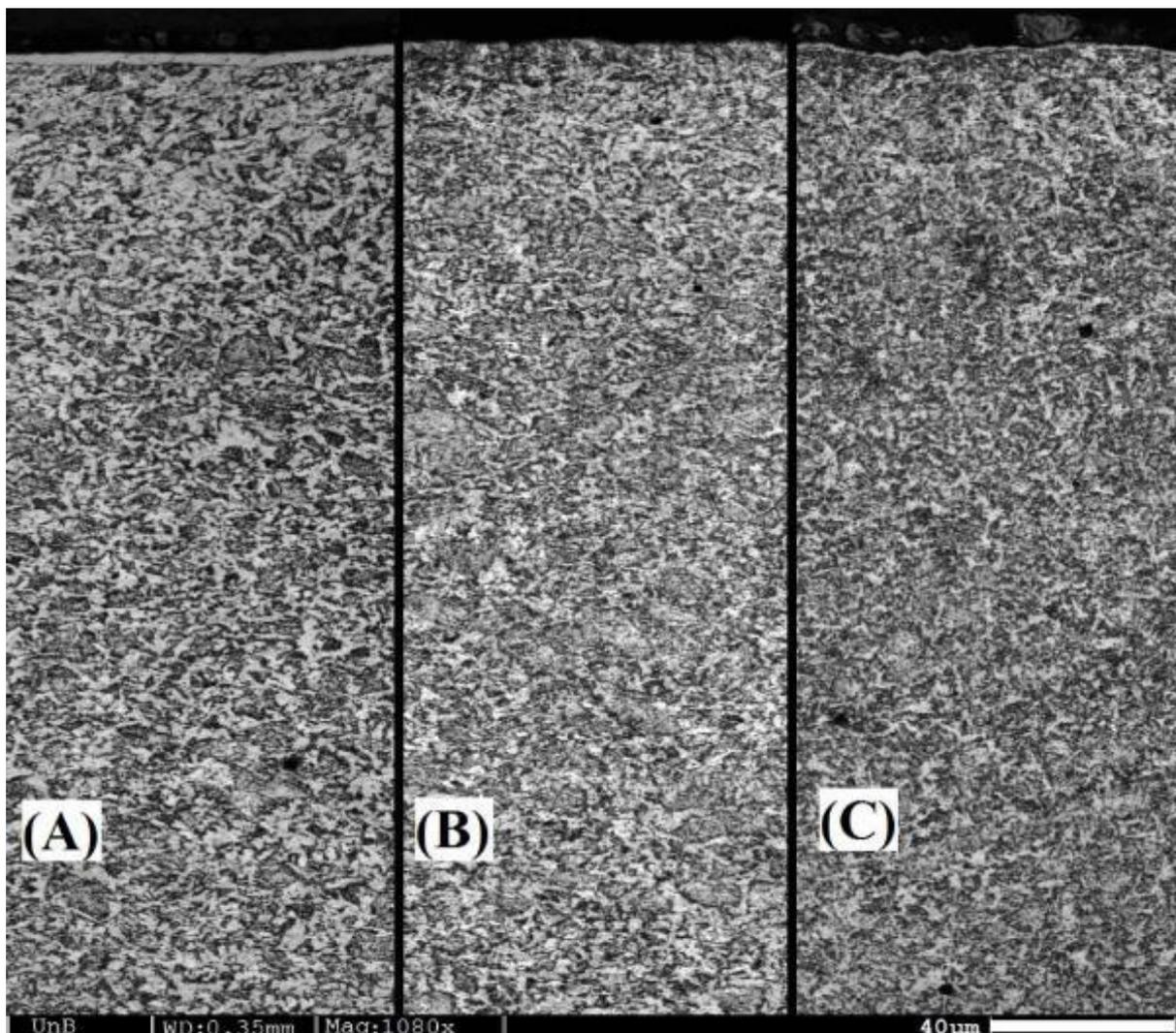


Figura 31 - Seção lateral das amostras (Confocal 1080x). (A) N1; (B) N3; (C) N6.

A imagem gerada pelo microscópio confocal apresenta a microestrutura da região lateral do perfil em Z desde a borda até a região do núcleo das amostras nitretadas. É possível notar que ao comparar as imagens entre si, os CPs nitretados apresentam uma microestrutura semelhante na região do núcleo e mais distinta na parte próxima à pista de desgaste.

A Figura 32 apresenta em maior detalhe a região próxima à borda de cada um dos CPs nitretados, viabilizando observar a diferença entre as bordas de cada uma das amostras.

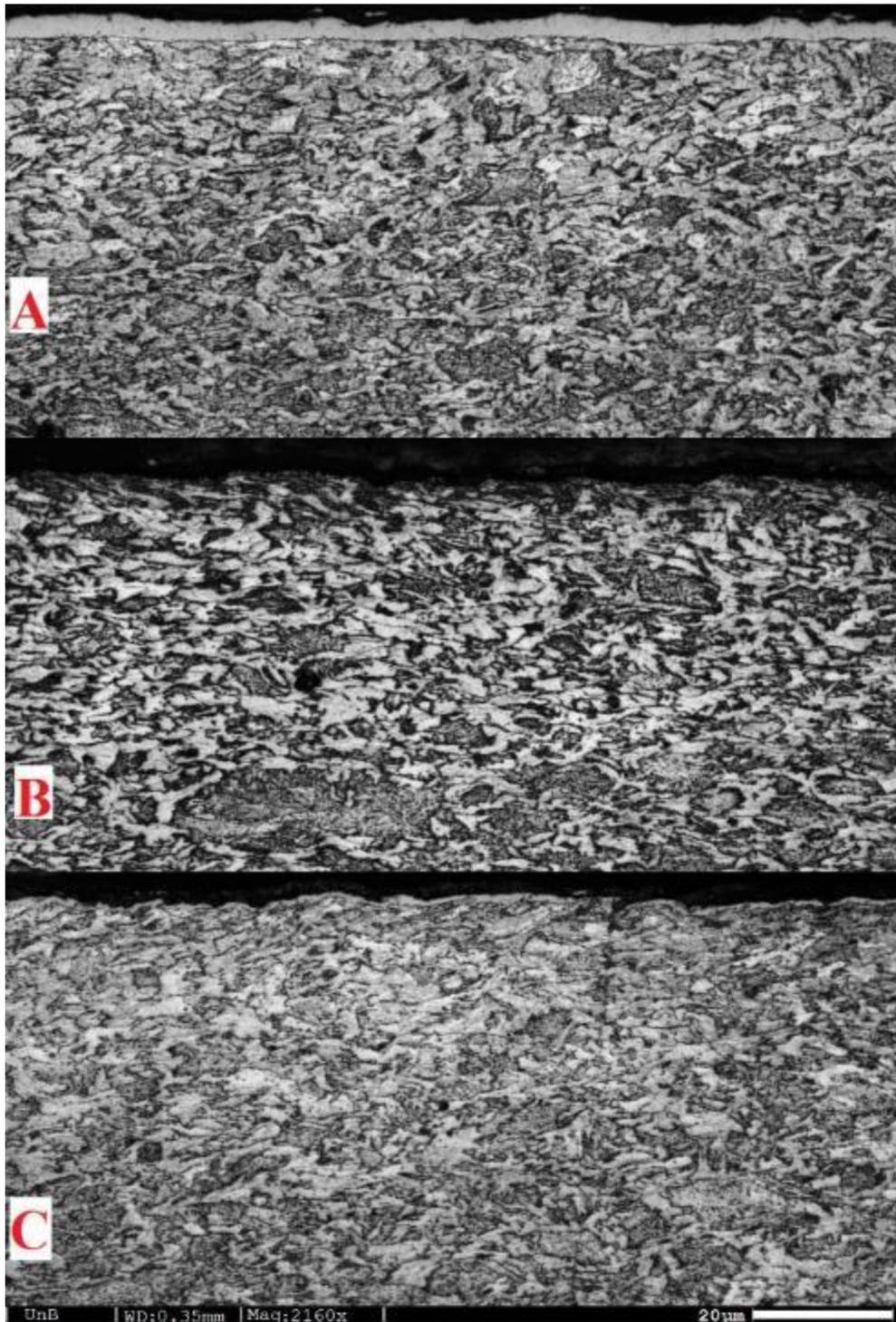


Figura 32 - Região lateral próxima a borda das amostras nitretadas (Confocal 2160x). (A) N1; (B) N3; (C) N6.

A nitretação a plasma tem como característica uma camada branca (camada de composto) de pequena espessura [60], podendo esta não estar presente devido aos parâmetros de tratamento [17]. A partir da Figura 32, pode-se verificar que o CP N1 apresenta uma camada branca bem definida e uniforme, e o N6 apresenta esta camada com uma menor

espessura e ambos os CPs apresentam uma região de difusão logo abaixo desta. A amostra N3 não apresenta camada branca, sendo possível apenas identificar a região de difusão, denotada por uma microestrutura de cor mais clara próxima à região de borda. Essa diferença encontrada na região mais externa dos CPs deve-se, possivelmente, aos diferentes parâmetros utilizados durante a nitretação destes.

Com o objetivo de analisar mais detalhadamente o efeito da nitretação na microestrutura dos CPs nitretados N1 e N6, foram realizadas imagens com o auxílio do MEV, de acordo com o item 4.2.1. A Figura 33 apresenta a imagem da região próxima à pista de desgaste da amostra N1, partindo da superfície até uma profundidade de 29  $\mu\text{m}$ . A Figura 34 apresenta a região de núcleo deste mesmo CP.

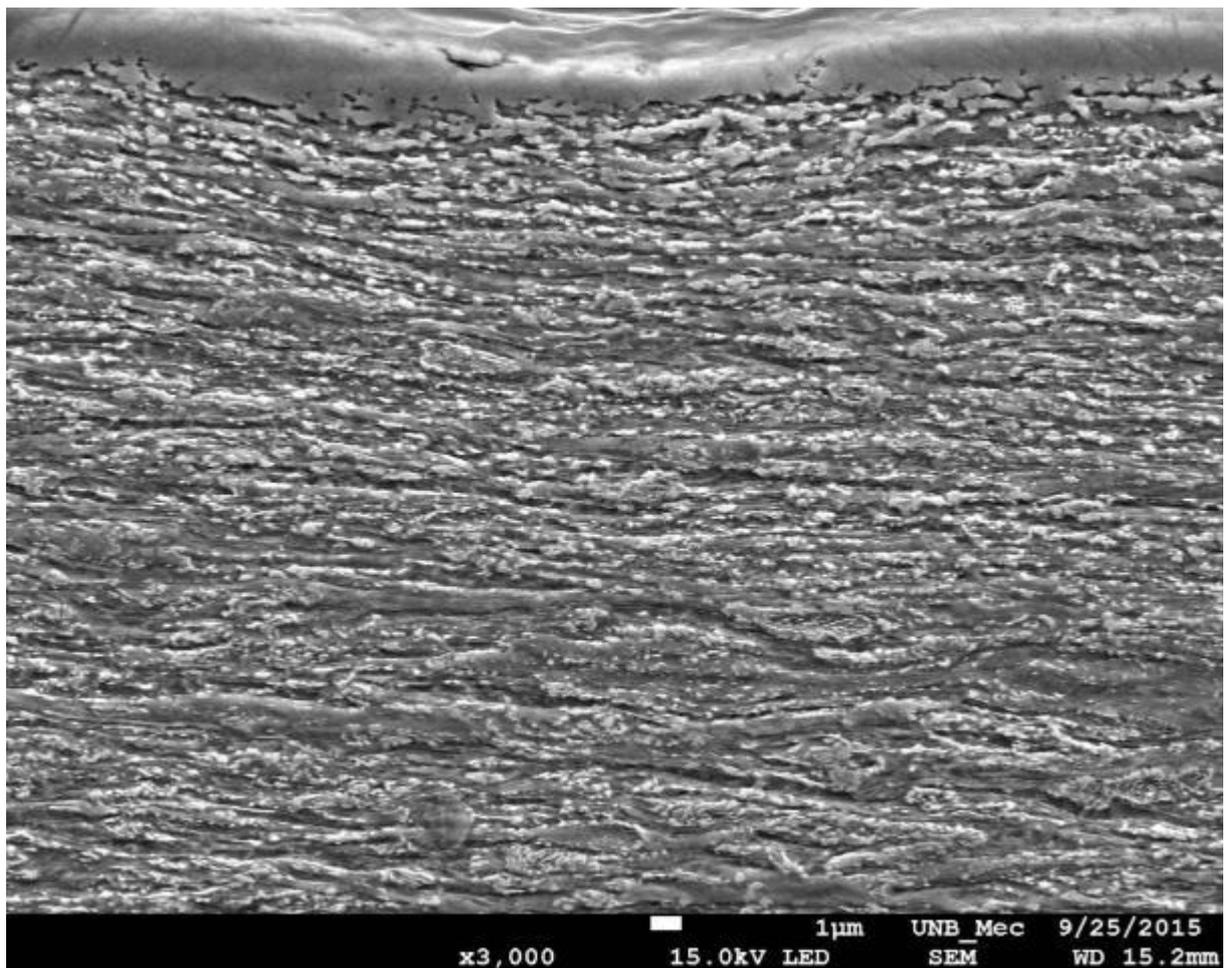


Figura 33 - Metalografia da amostra N1 na região próxima à pista de desgaste.

A amostra N1 apresentou uma camada branca bem definida e com uma espessura média de  $2,819 \pm 0,346 \mu\text{m}$  por meio da utilização da ferramenta de medição do MEV. É possível verificar na Figura 33 a presença de nitretos (partículas brancas) bem distribuídos, tornando difícil a visualização da perlita e do formato dos grãos.

A região do núcleo desta amostra (Figura 34) também apresenta nitretos, mas estes são mais espaçados e em menor quantidade.

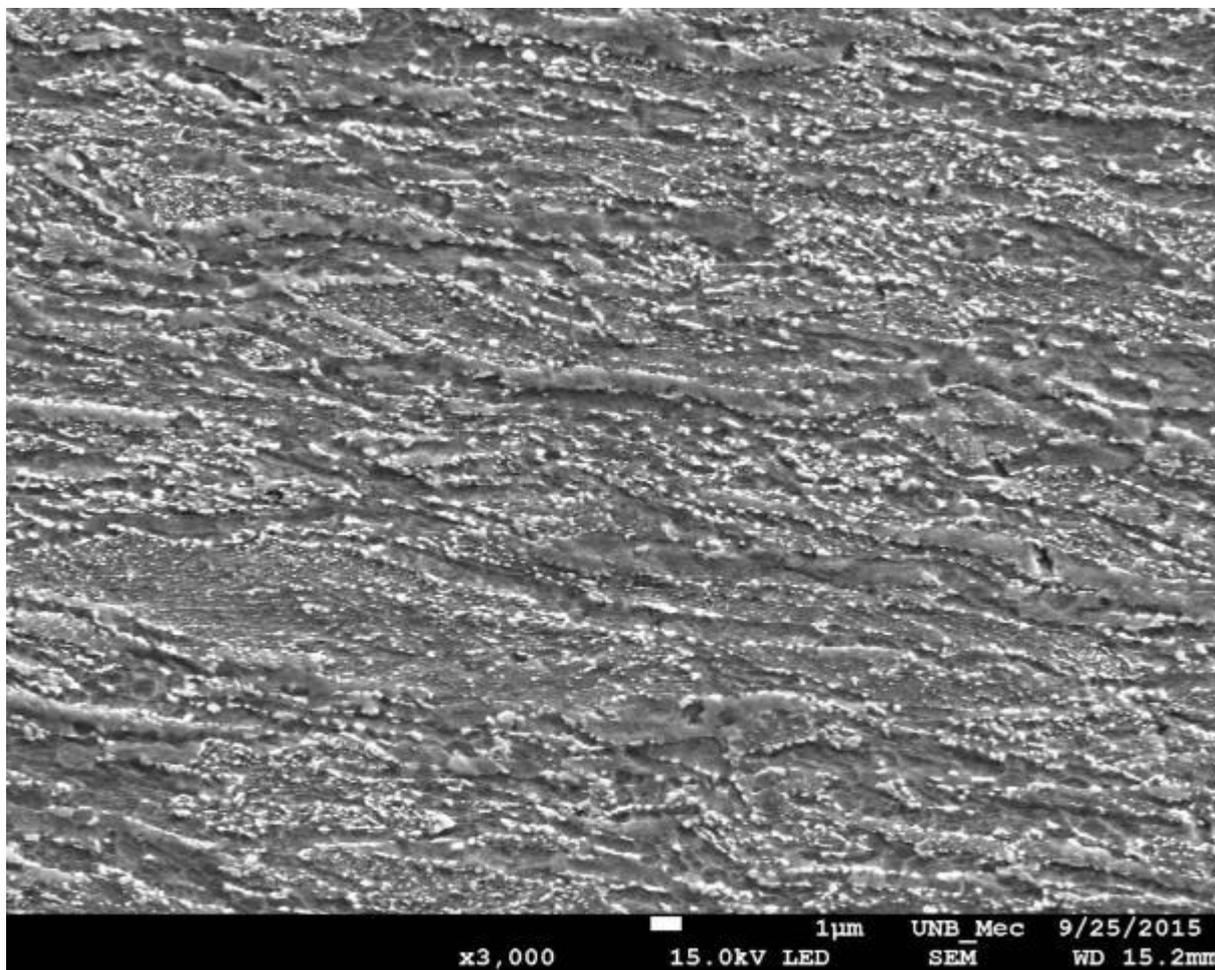


Figura 34 - Metalografia da amostra N1 na região do núcleo da peça

A microestrutura da região próxima à pista de desgaste da amostra N6 é apresentada na Figura 35.

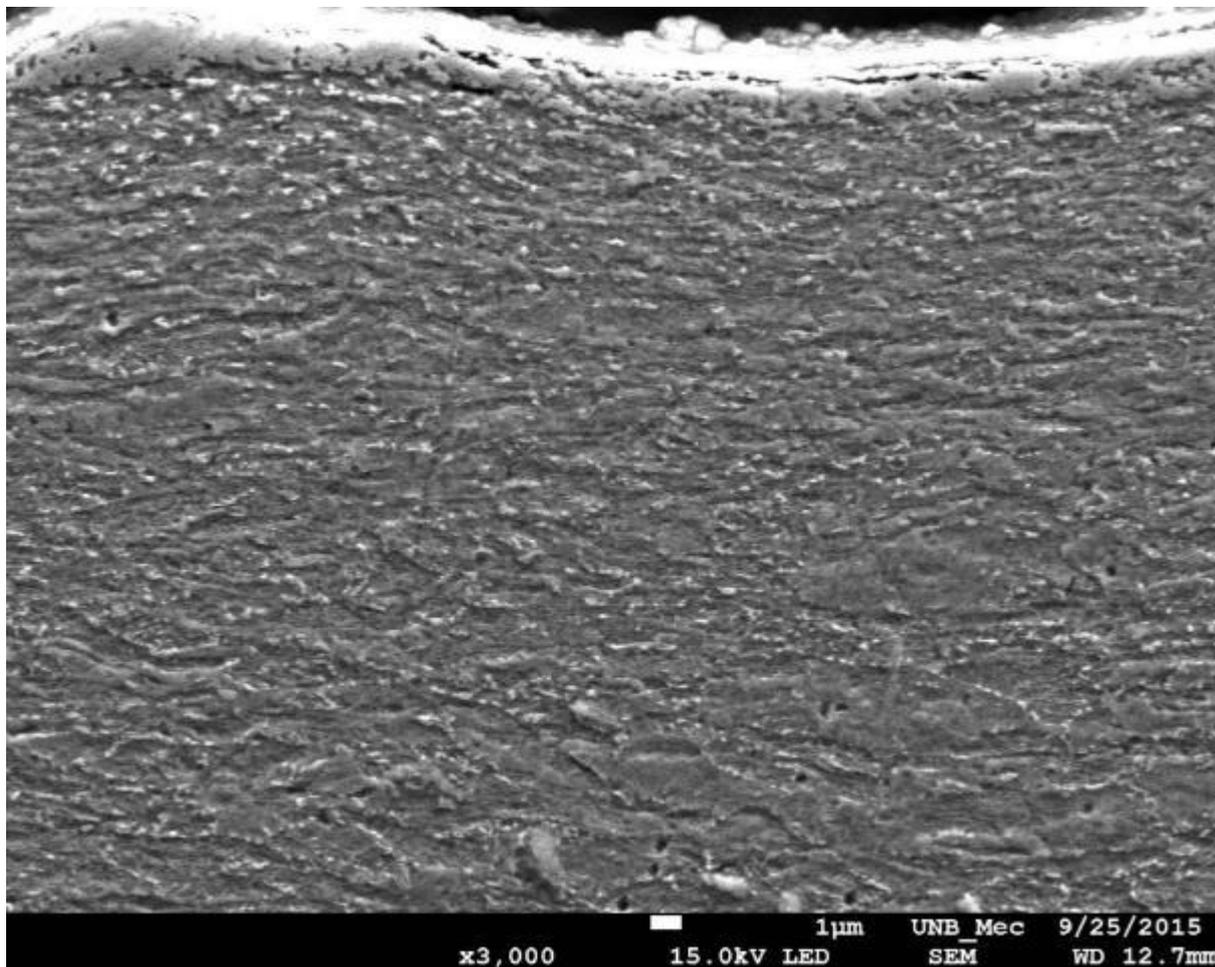


Figura 35 - Metalografia da amostra N6 na região próxima à pista de desgaste.

A Figura 35 apresenta a formação de uma fina camada branca, não tão espessa quanto a da amostra N1, com espessura média de  $1,066 \pm 0,280 \mu\text{m}$  na região da pista de desgaste. Abaixo desta camada, é possível verificar a presença de nitretos, em menor quantidade quando comparado com a amostra N1, que vão desde a região mais externa até o núcleo da amostra, apresentada na Figura 36.

A diferença na microestrutura de cada uma dessas amostras deve-se possivelmente às diferenças de tempo e de pressão a que estas foram submetidas durante o tratamento de nitretação a plasma, uma vez que distintos parâmetros utilizados na nitretação resultam em

uma diferença na penetração do tratamento, na formação da camada branca e na zona de difusão [61].

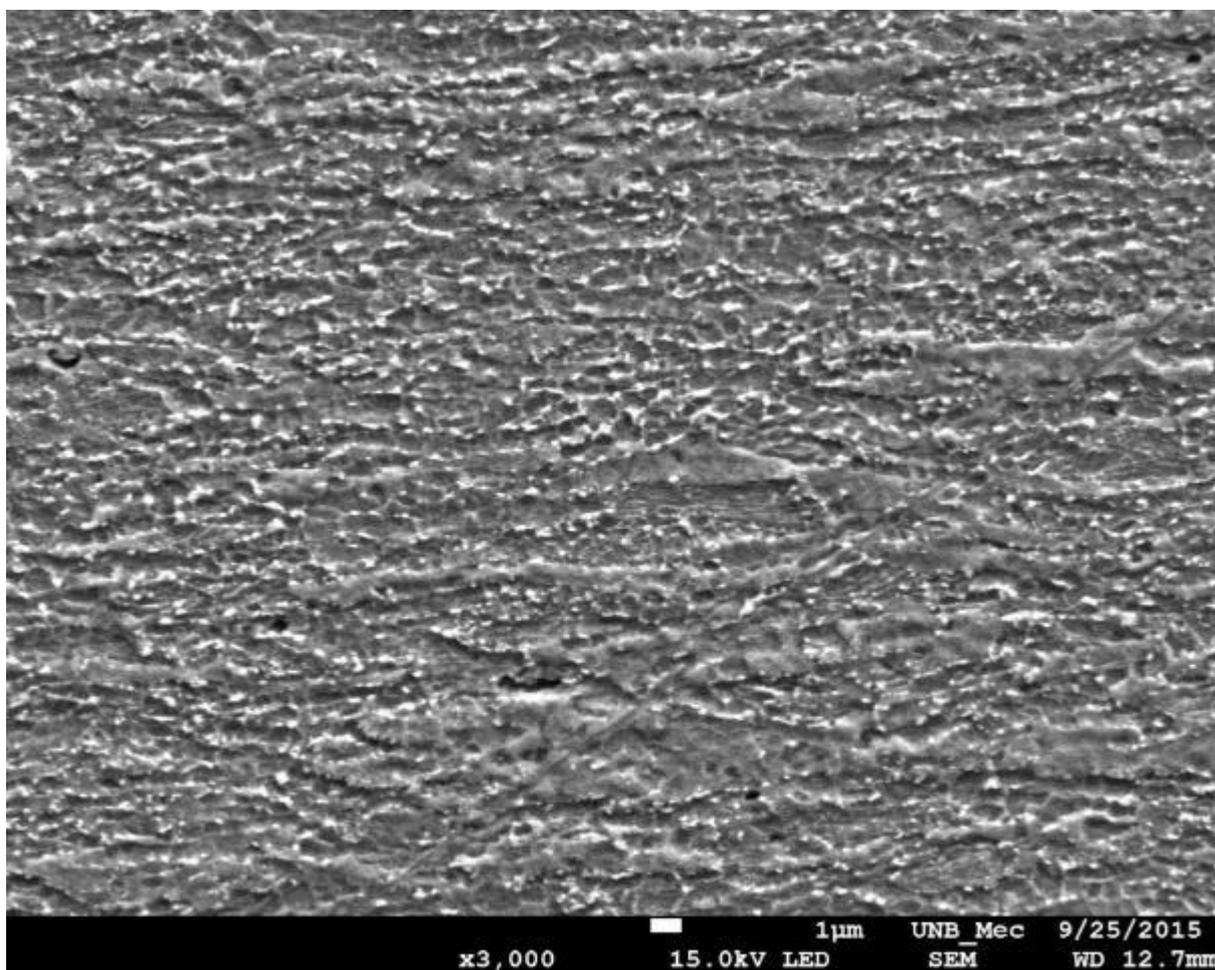


Figura 36 - Metalografia da amostra N6 na região do núcleo da peça

### 4.3. DESGASTE

O ensaio de desgaste foi realizado segundo os procedimentos descritos no item 3.2. Após a realização do desgaste (amostras CR, N1, N3 e N6) e a mensuração do diâmetro das crateras com o auxílio do microscópio confocal, foram obtidos os coeficientes de desgaste ( $k$ ) para as diferentes amostras e distâncias de deslizamento. Para realizar o cálculo deste coeficiente, foi utilizada a equação de Archard (Equação 9) para o desgaste simples. A Figura 37 apresenta os coeficientes ( $m^3/N.m$ ) de desgaste para todas as amostras.

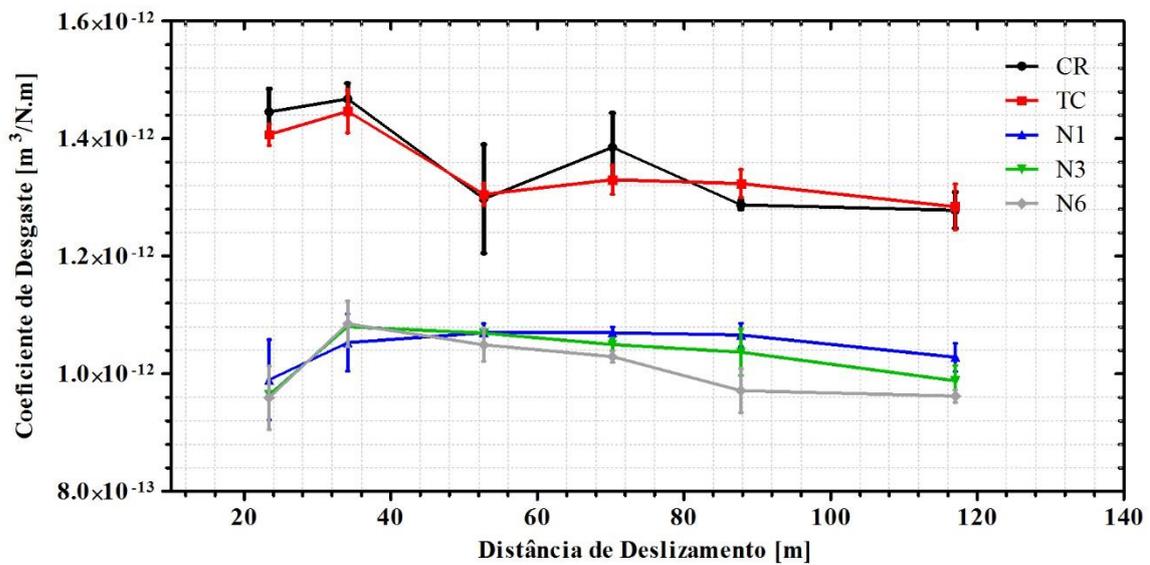


Figura 37 - Coeficiente de desgaste das amostras.

É possível verificar por meio do gráfico apresentado, que as amostras submetidas ao tratamento de nitretação apresentam um menor coeficiente de desgaste, ou seja, estas amostras desgastam menos que as amostras CR e TC para uma mesma distância de desgaste. As amostras CR e TC apresentam novamente um comportamento muito semelhante.

As curvas apresentadas possuem duas áreas características, a região de desgaste transiente e a de desgaste permanente. O desgaste em regime permanente ocorre quando o volume de material removido no desgaste é proporcional à distância de deslizamento e à carga aplicada [42]. A região de desgaste transiente (*running-in*) não pode ter seu coeficiente de desgaste médio calculado pela fórmula Equação 5, uma vez que esta equação não calcula o desgaste de comportamento não linear [62].

Na Figura 37, o comportamento de desgaste transiente é caracterizado pelos pontos com as duas primeiras distâncias de deslizamento (23,40 m e 34,11 m), apresentando o comportamento de desgaste permanente a partir da terceira distância (52,69 m) até a última (117,02 m). A Tabela 12 apresenta os coeficientes médios para região transiente de desgaste apresentada.

Tabela 12 - Coeficiente de desgaste médio para a região transiente.

| Amostra | Coeficiente k           | Erro                    |
|---------|-------------------------|-------------------------|
|         | [m <sup>3</sup> /N.m]   | [m <sup>3</sup> /N.m]   |
| CR      | 1,456*10 <sup>-12</sup> | 3,314*10 <sup>-14</sup> |
| TC      | 1,426*10 <sup>-12</sup> | 2,734*10 <sup>-14</sup> |
| N1      | 1,022*10 <sup>-12</sup> | 5,850*10 <sup>-14</sup> |
| N3      | 1,041*10 <sup>-12</sup> | 3,254*10 <sup>-14</sup> |
| N6      | 1,022*10 <sup>-12</sup> | 4,651*10 <sup>-14</sup> |

Na região transiente, as amostras nitretadas apresentaram um coeficiente de desgaste médio semelhante entre si e até 29,85% maior do que a amostra CR. Da mesma maneira, os CPs TC e CR apresentaram um comportamento semelhante e valores com diferença não significativa entre. Assim, conclui-se que na camada mais externa (desgaste de menor profundidade), o tratamento de nitretação apresenta um efeito positivo no coeficiente de desgaste.

O comportamento linear do desgaste está diretamente ligado à relação entre a evolução do diâmetro da calota de desgaste e o aumento da distância de deslizamento, uma vez que esta distância aumenta proporcionalmente com o tempo de ensaio. A Figura 38 e a Figura 39 apresentam a regressão linear em função dos diâmetros das calotas e das distâncias de deslizamento.

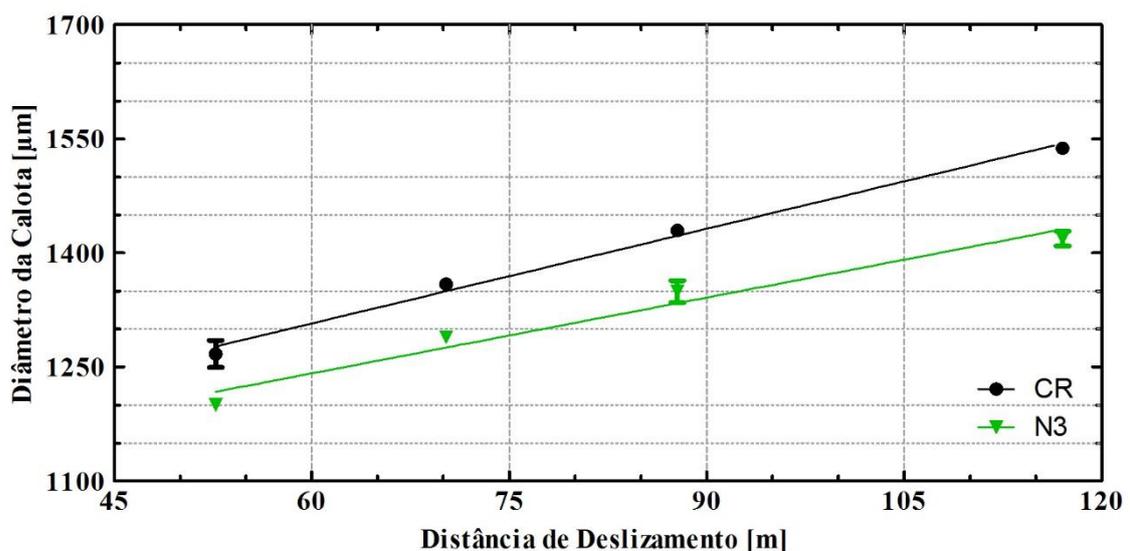


Figura 38 - Regressão linear: Diâmetro da Calota X Distância de Deslizamento; amostras CR e N3.

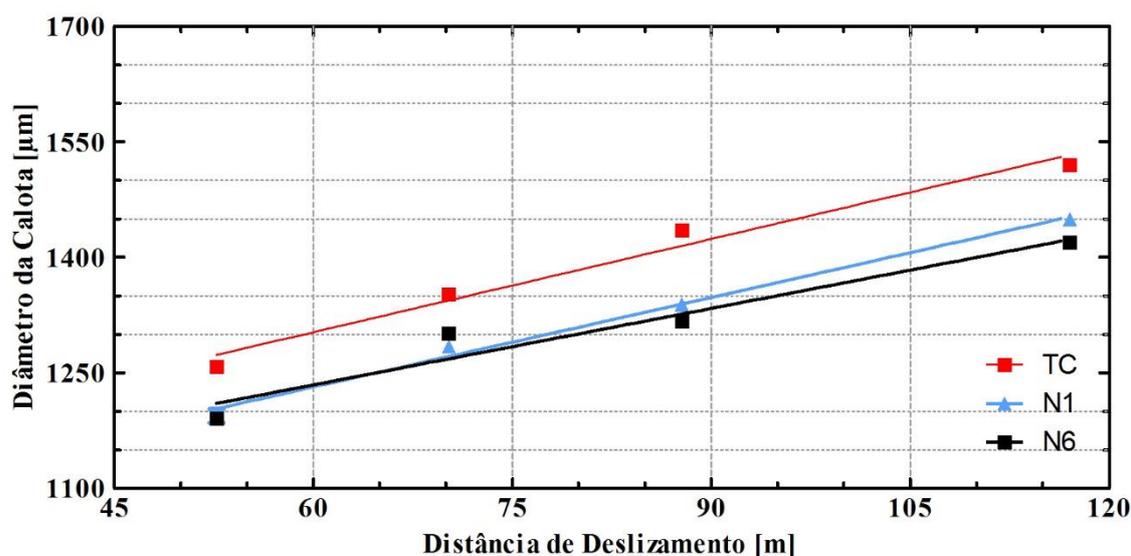


Figura 39 - Regressão linear: Diâmetro da Calota X Distância de Deslizamento; amostras TC, N1 e N6.

A regressão linear realizada possibilita a constatação do comportamento linear e da relação entre a evolução do diâmetro das crateras e o aumento da distância de deslizamento. A fim de verificar a qualidade do ajuste da regressão linear aos dados reais, o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e o erro padrão da estimativa ( $S_y$ ) foram calculados. O valor  $r^2$  é a proporção dos valores observados de Y (neste caso o diâmetro da calota) que são representados pela regressão linear. O desvio padrão entre os valores reais e os valores estimados de Y é denominado erro padrão da estimativa [63]. Valores de  $r^2$  próximos de 1 e valores de  $S_y$  não elevados, quando comparados com a escala dos valores reais, indicam um bom comportamento linear dos dados encontrados. A Tabela 13 apresenta os valores de  $r^2$  e  $S_y$  para as regressões apresentadas.

Tabela 13 - Valores de  $r^2$  e  $S_y$  para as regressões lineares dos diâmetros das calotas.

| <b>Amostra</b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>S_y</math></b> |
|----------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>CR</b>      | 0,9838                  | 14,59                   |
| <b>TC</b>      | 0,9758                  | 17,45                   |
| <b>N1</b>      | 0,9892                  | 11,10                   |
| <b>N3</b>      | 0,9538                  | 20,06                   |
| <b>N6</b>      | 0,9584                  | 23,27                   |

Os valores de  $r^2$  e  $S_y$  encontrados para o conjunto de dados analisados neste ensaio indicam que existe uma correlação linear entre o diâmetro da calota de desgaste e a distância de deslizamento, o que possibilita a utilização da equação de Archard para calcular o coeficiente de desgaste médio. É importante notar que a linearidade das correlações dos parâmetros de desgaste de um material varia de acordo com os parâmetros de ensaio e com as características deste material e, portanto, não existem distâncias ou valores padrões.

A Equação 5 será utilizada para o cálculo do coeficiente de desgaste ( $k$ ) da região que apresenta o desgaste permanente, uma vez que o coeficiente angular da reta proveniente da regressão linear dos pontos (volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento) é equivalente a  $k$ . Esse coeficiente de desgaste é limitado a situações em que o volume de desgaste é diretamente proporcional à carga aplicada e à distância deslizamento [42]. A regressão linear para o cálculo do coeficiente de desgaste é apresentada na Figura 40, Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44.

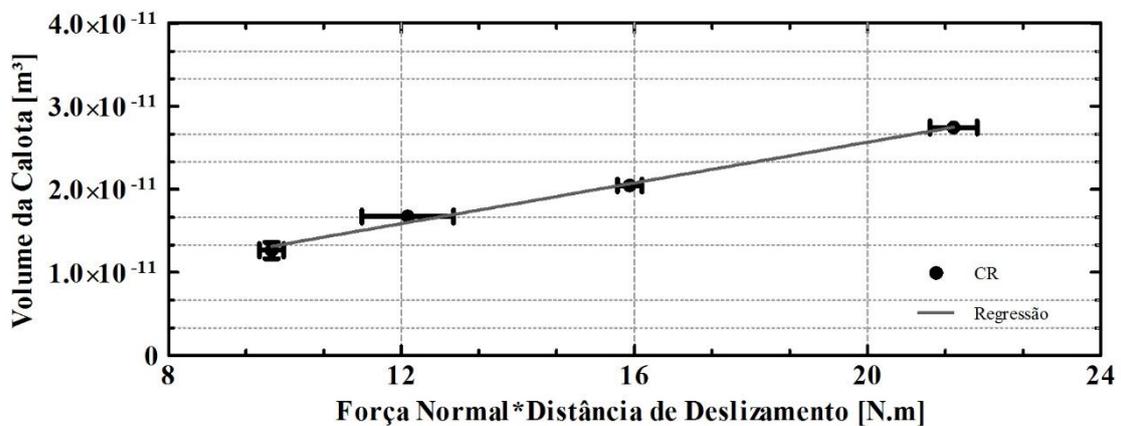


Figura 40 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra CR.

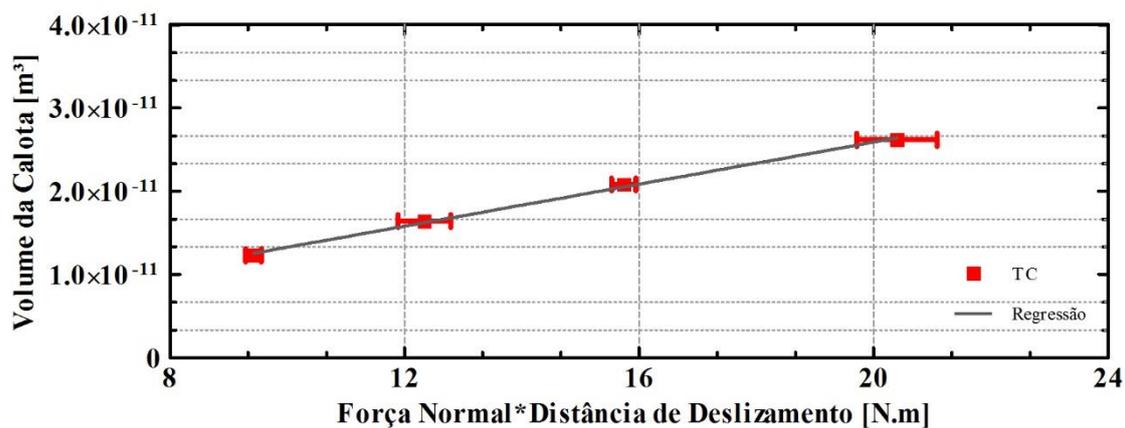


Figura 41 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra TC.

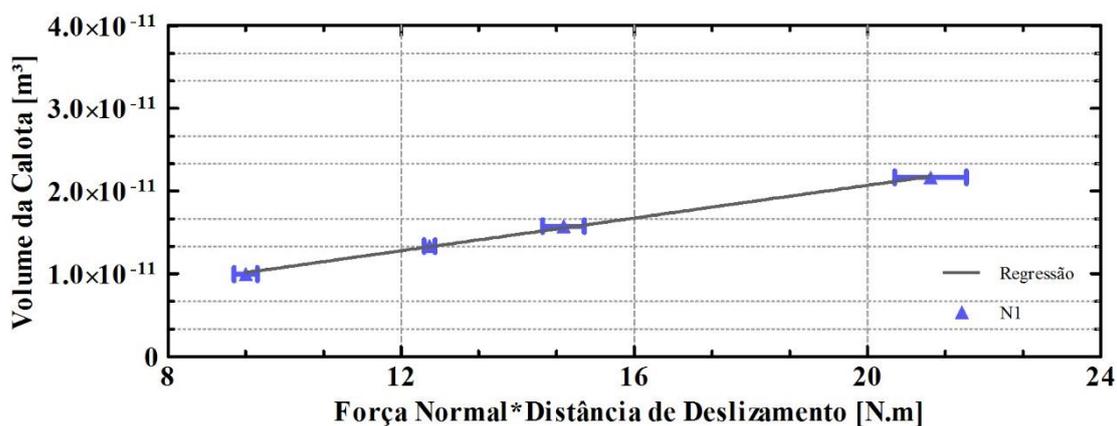


Figura 42 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra N1.

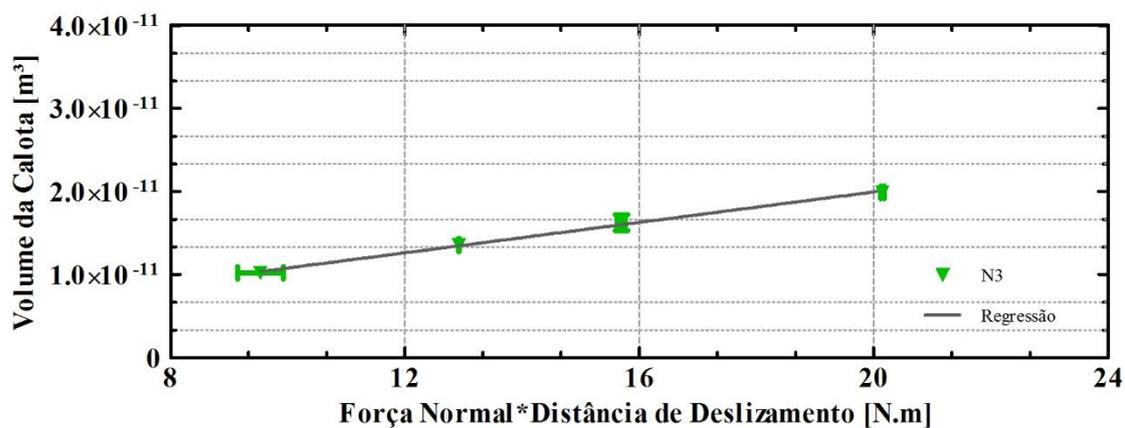


Figura 43 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra N3.

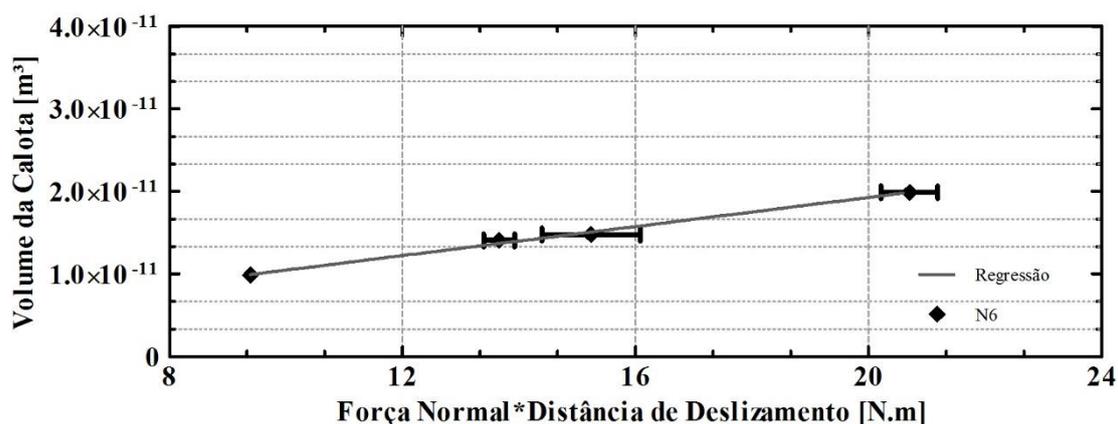


Figura 44 - Volume da calota em relação ao produto da força normal pela distância de deslizamento, amostra N6.

A partir das curvas apresentadas, verifica-se que os valores utilizados para regressão linear apresentam um comportamento linear satisfatório e, portanto, viabilizam o cálculo do coeficiente de desgaste médio para as amostras. Os coeficientes de desgaste ( $k$ ) para a região permanente, os erros deste coeficiente e o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Coeficiente médio de desgaste das amostras.

| Amostra   | Coeficiente $k$         | Erro                   | $r^2$  |
|-----------|-------------------------|------------------------|--------|
| <b>CR</b> | $12,243 \cdot 10^{-13}$ | $7,147 \cdot 10^{-14}$ | 0,9932 |
| <b>TC</b> | $12,617 \cdot 10^{-13}$ | $4,254 \cdot 10^{-14}$ | 0,9977 |
| <b>N1</b> | $9,894 \cdot 10^{-13}$  | $2,523 \cdot 10^{-14}$ | 0,9987 |
| <b>N3</b> | $9,159 \cdot 10^{-13}$  | $3,429 \cdot 10^{-14}$ | 0,9972 |
| <b>N6</b> | $8,803 \cdot 10^{-13}$  | $4,199 \cdot 10^{-15}$ | 0,9955 |

É possível observar que as curvas apresentaram um bom ajuste linear, uma vez que todos os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) foram superiores a 0,99. As amostras nitretadas apresentaram um menor coeficiente de desgaste que as amostras CR e TC na região de desgaste permanente, sendo este comportamento semelhante ao apresentado na região de desgaste transiente. A Figura 45 apresenta um comparativo entre os coeficientes de desgaste das regiões transiente e permanente para cada uma das amostras.

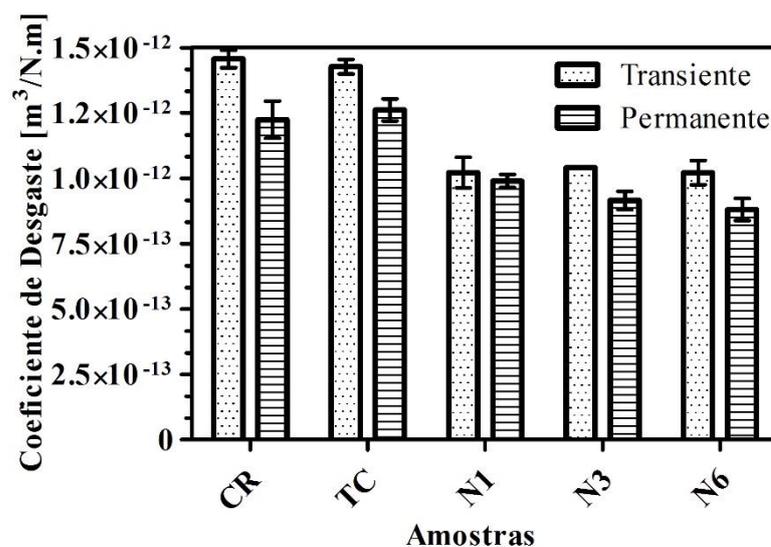


Figura 45 - Valores dos coeficientes de desgaste para as regiões transientes e permanentes.

Em relação à amostra CR, no desgaste transiente, as amostras N1, N3 e N6 apresentaram uma diminuição do coeficiente de desgaste de 29,85%, 28,53% e 29,81% respectivamente, sendo essa diminuição de 19,18%, 25,19% e 28,09% no desgaste permanente. Esse menor coeficiente de desgaste na fase transiente deve-se possivelmente à maior influência da elevada dureza superficial, a qual tende a diminuir o coeficiente de atrito. Após a fase transiente, o coeficiente da amostra submetida a nitretação com maior duração (N6) apresenta um menor coeficiente de desgaste que as demais amostras.

Para relacionar o comportamento de desgaste com o perfil de microdureza encontrado, a profundidade do desgaste é importante. Os valores de maior profundidade (h) para as calotas de maior distância para a região de desgaste transiente e permanente se encontram na Tabela 15.

Tabela 15 - Maiores profundidades (h) das calotas de desgaste.

| Amostra | h (transiente) [µm] | h (permanente) [µm] |
|---------|---------------------|---------------------|
| CR      | 16,428              | 29,553              |
| TC      | 16,409              | 28,866              |
| N1      | 14,589              | 26,256              |
| N3      | 14,683              | 25,172              |
| N6      | 14,526              | 25,074              |

É possível relacionar o coeficiente de desgaste à microdureza medida, uma vez que essas propriedades podem apresentar uma proporcionalidade [64]. De acordo com as profundidades encontradas (Tabela 15), pode-se concluir que o desgaste ocorreu na região de maior dureza do perfil. A Figura 46 apresenta a relação entre o coeficiente de desgaste e a microdureza da região mais externa.

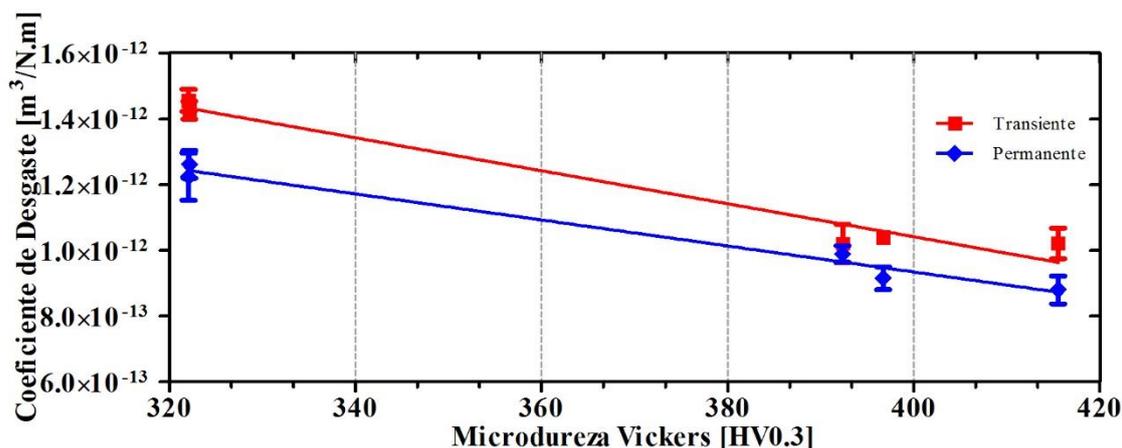


Figura 46 - Coeficientes de desgaste e microdurezas.

A maior diferença entre os coeficientes de desgaste da amostra recebida para as amostras nitretadas na região transiente possivelmente é devido à maior influência da nitretação nas camadas mais externas, fazendo com que a região de acomodação do desgaste possua uma maior dureza e, conseqüentemente, um menor coeficiente de desgaste.

#### 4.3.1. Superfície

As imagens das superfícies foram adquiridas com utilização do MEV, visando comparar os efeitos da nitretação nos diferentes CPs. Como as amostras não foram preparadas para o ensaio de desgaste, não sendo lixadas ou polidas, é importante verificar a superfície como será utilizada. A Figura 47 apresenta a superfície da amostra como recebida e das amostras nitretadas. É possível visualizar as imperfeições do material, possivelmente devido ao processo de fabricação do perfil, na amostra CR.

As amostras nitretadas apresentam uma grande quantidade de precipitados na forma de aglomerações esféricas em sua superfície, possivelmente proveniente da precipitação de FeN devido ao tratamento de nitretação [65].

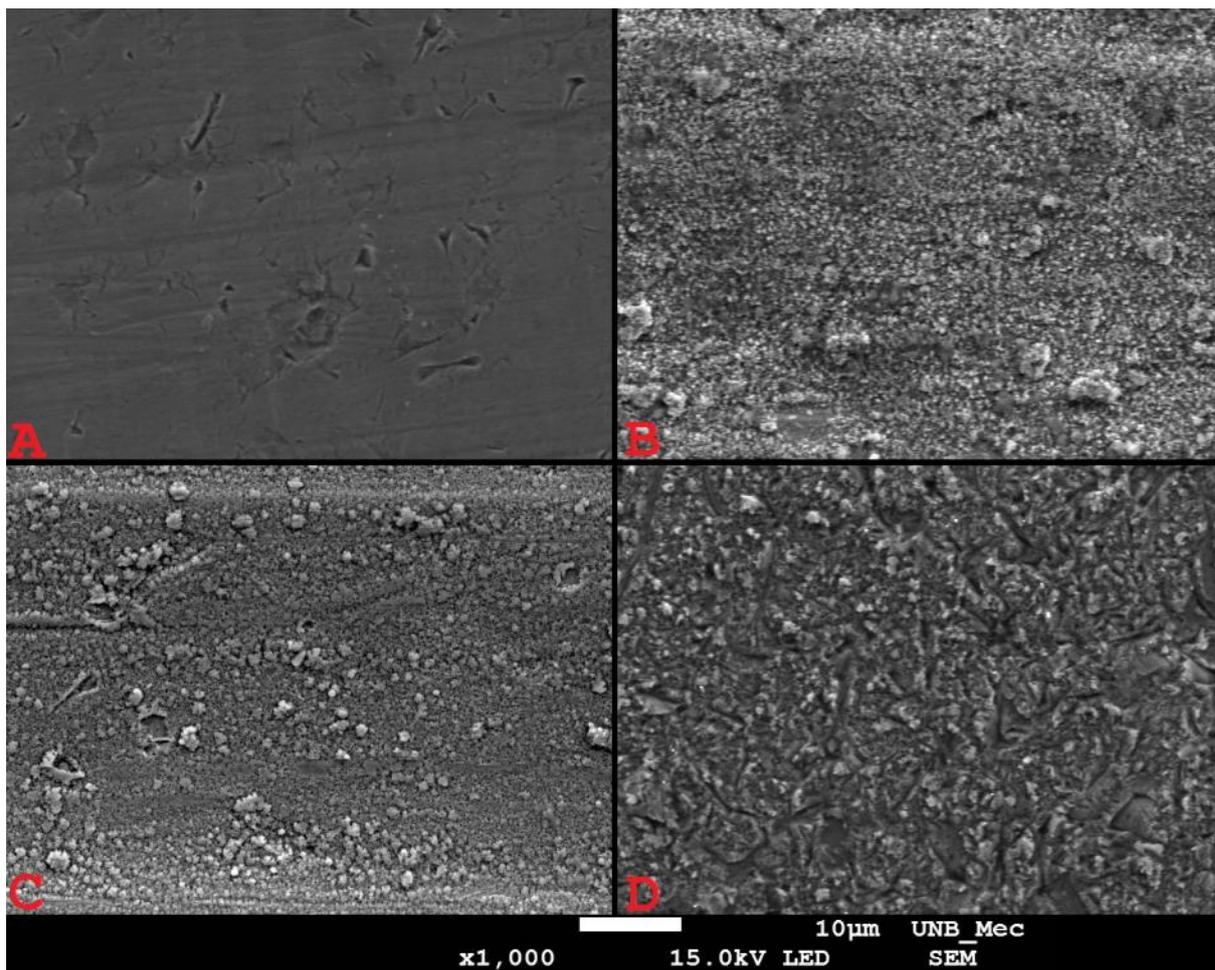


Figura 47 - Superfície das amostras: (A) CR; (B) N1; (C) N3; (D) N6.

#### 4.3.2. Calotas de desgaste

O microscópio confocal foi utilizado para a aquisição do diâmetro das calotas. A Figura 48 apresenta um exemplo de imagem das calotas utilizado para as medições.

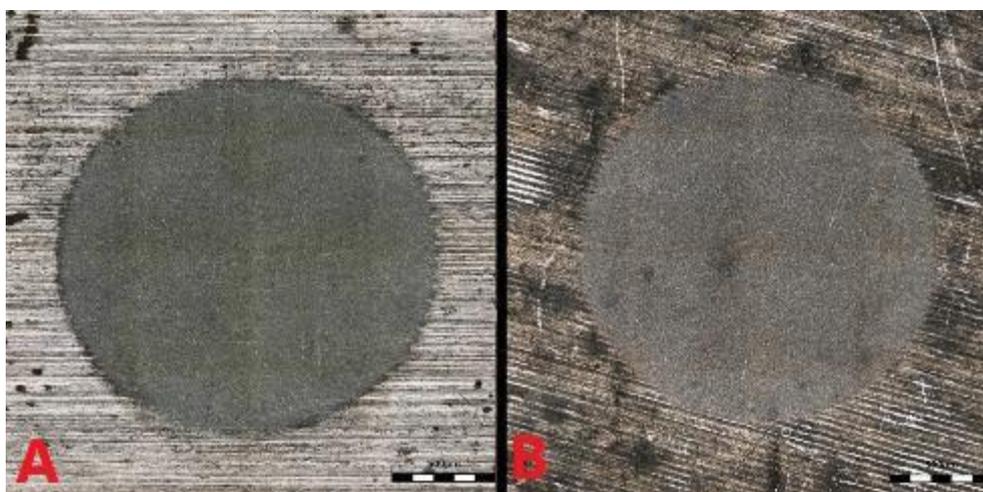


Figura 48 - Calotas utilizadas para medição do diâmetro: (A) CR; (B) N6.

O tipo de desgaste é um parâmetro importante para a análise deste. Para tanto, foram realizadas imagens da parte interna da calota com a utilização do MEV e um aumento de 1000x. A partir da Figura 49, é possível verificar que as amostras apresentaram um comportamento de desgaste microabrasivo a três corpos para a distância de deslizamento de 23,40 m.

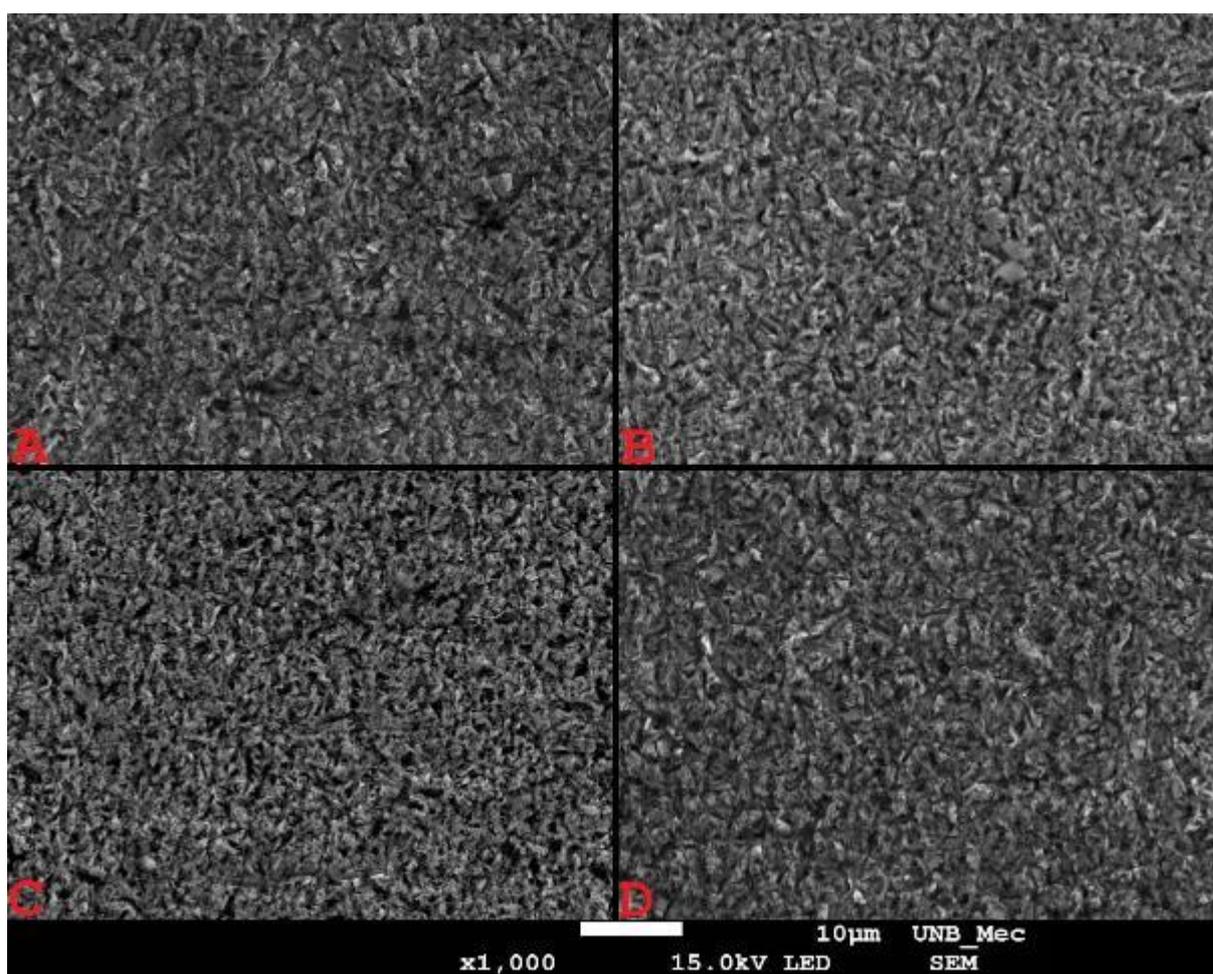


Figura 49 - Calotas para a distância de 23,4m das amostras: (A) CR; (B) N1; (C) N3; (D) N6.

Este comportamento de desgaste microabrasivo a três corpos, caracterizado por não haver riscos profundos e regulares, também se encontra presente nas amostras com distância de deslizamento de 34,11 m e 117,02 m, apresentados na Figura 50 e Figura 51, respectivamente. É possível verificar também, em todas as imagens desta seção, a presença de

um desgaste mais severo, com incursões características de uma partícula de formato mais angular, que é próprio do SiC utilizado.

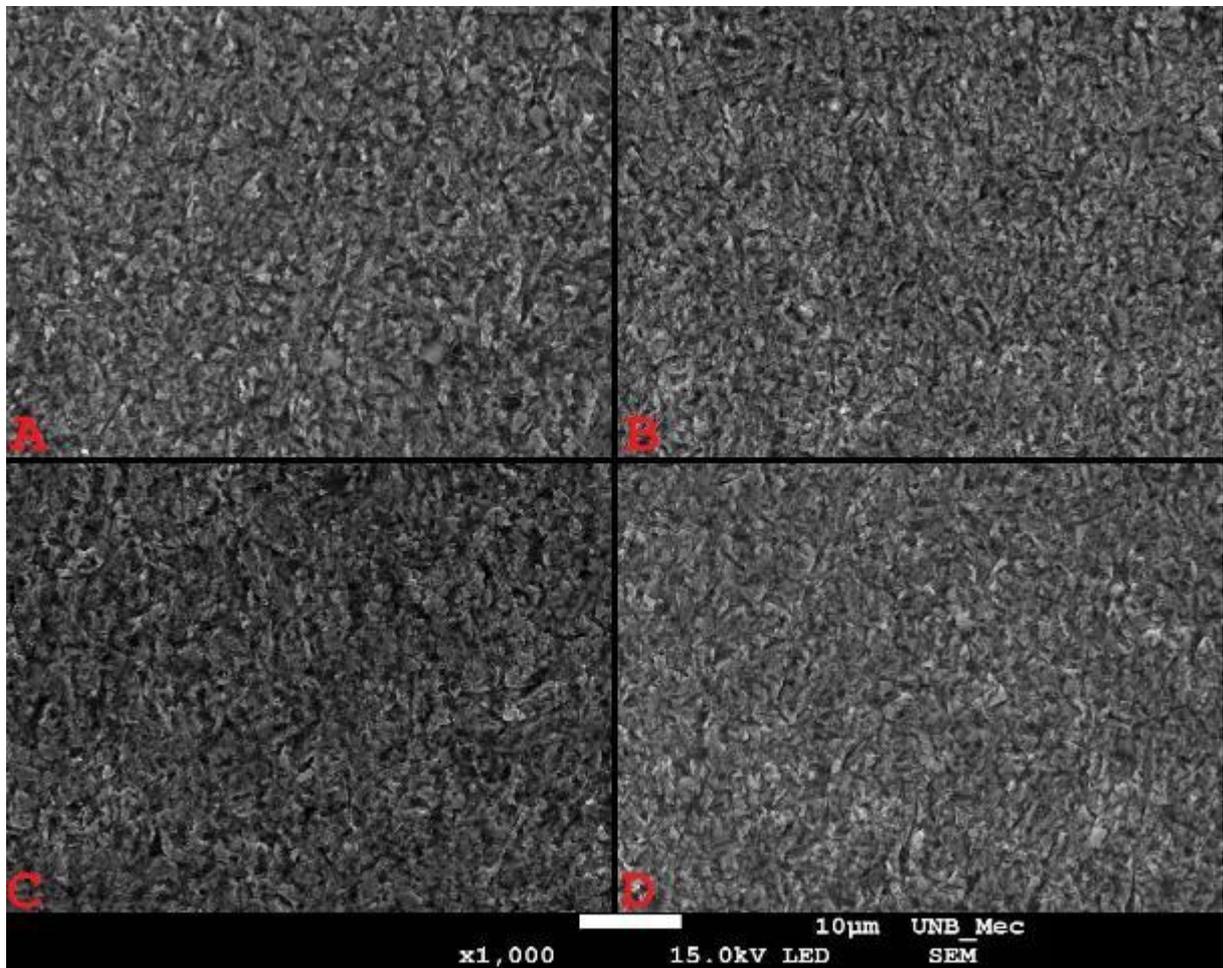


Figura 50 - Calotas para a distância de 34,11 m das amostras: (A) CR; (B) N1; (C) N3; (D) N6.

As imagens apresentadas nesta seção foram selecionadas porque apresentam os pontos mais distintos dentro do ensaio de desgaste realizado, assim representando o modelo de desgaste durante o procedimento. A distância de 23,4 m apresenta a parte inicial e mais superficial do desgaste, a de 34,11 m apresenta o fim da fase transiente de desgaste e a distância de 117,02 m apresenta a maior distância da região de desgaste permanente.

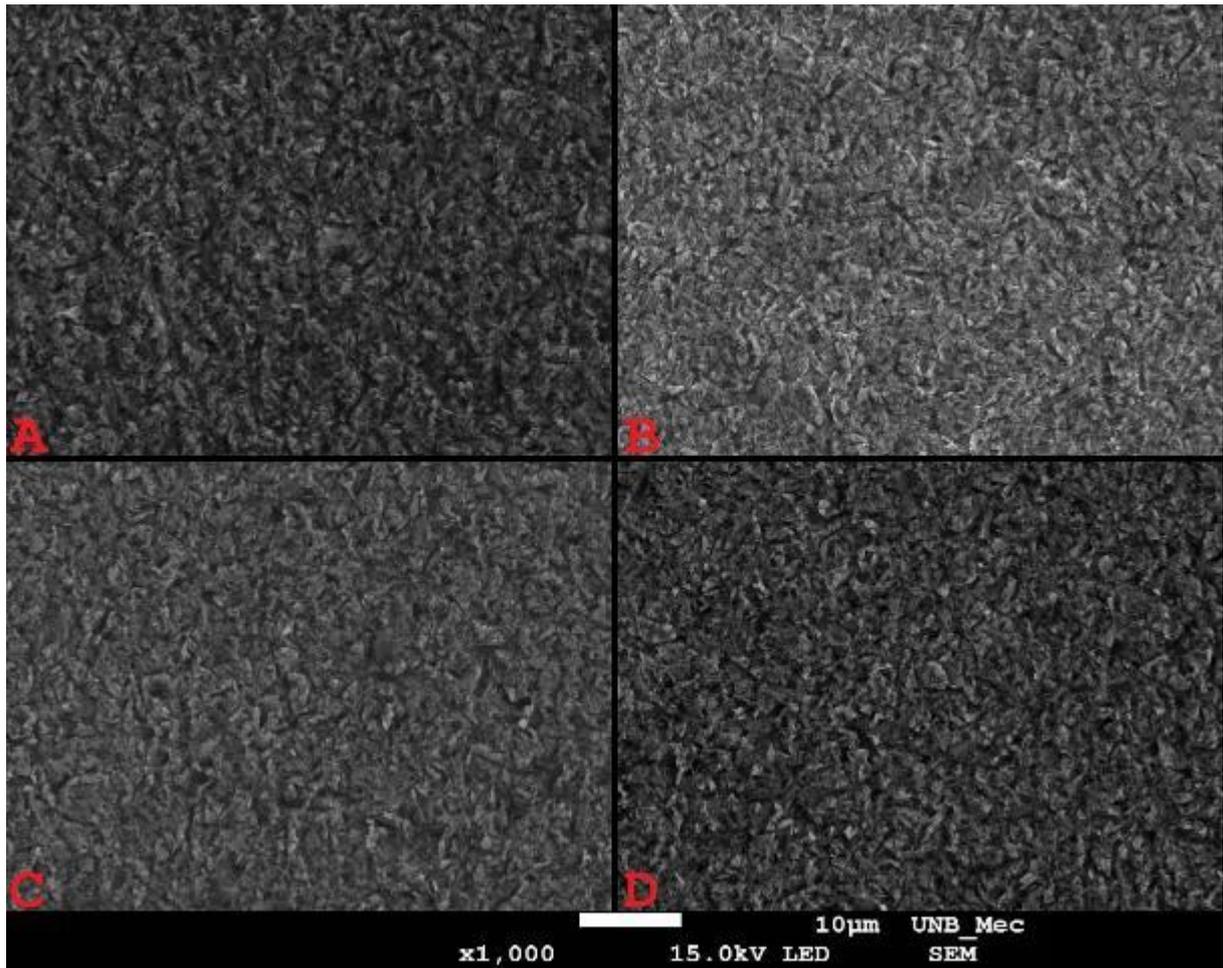


Figura 51 - Calotas para a distância de 117,02 m das amostras: (A) CR; (B) N1; (C) N3; (D) N6.

## 5. CONCLUSÃO

No ensaio de microdureza Vickers (HV0.3), não foi possível verificar uma diferença significativa no perfil de microdureza das amostras CR e TC, indicando que o tratamento criogênico profundo não alterou as propriedades de microdureza da amostra. Todavia, as amostras nitretadas apresentaram um perfil de microdureza característico deste tipo de tratamento e semelhante entre si.

O valor da microdureza da região do núcleo das amostras nitretadas foi inferior ao da amostra CR, mas semelhante ao da amostra submetida ao tratamento térmico de recozimento a temperaturas próximas à de nitretação, indicando que essa menor dureza no núcleo das amostras nitretadas é possivelmente proveniente das temperaturas de nitretação. As amostras N1, N3 e N6 apresentaram um valor de microdureza na região próxima à pista de desgaste 21,8%, 23,2% e 29% maior do que o valor para a amostra CR.

No ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre, todos os CPs apresentaram uma região transiente e uma região permanente delimitada pela mesma distância de deslizamento (34,11 m). O ajuste da regressão linear da região permanente foi satisfatório para todos os ensaios realizados.

A amostra TC apresentou um comportamento muito semelhante ao da amostra CR e uma diferença não significativa em ambos os coeficientes de desgaste (permanente e transiente). As amostras nitretadas apresentaram coeficientes de desgaste menores que os da CR, sendo essa diferença maior para região transiente do que para a região permanente, sendo que as calotas de desgaste alcançaram uma profundidade máxima de até 29,553  $\mu\text{m}$ , indicando que este desgaste ocorreu na região de maior dureza do material.

Na região transiente do desgaste, as amostras N1, N3 e N6 apresentaram uma diminuição do coeficiente de desgaste de 29,85%, 28,53% e 29,81% respectivamente, sendo que na região permanente essa diminuição foi de 19,18%, 25,19% e 28,09%, quando comparada com a amostra CR.

A partir destes resultados, é possível constatar que não existe uma diferença de grandeza relevante entre os valores para o coeficiente de desgaste das amostras nitretadas na região transiente (N1, N3 e N6), uma vez que a diferença de melhoria entre estas se encontram dentro da faixa de erros da medida. No entanto, na região de desgaste permanente

a resistência ao desgaste aumentou de acordo com o aumento do tempo de nitretação das amostras, sendo que a amostra N6 apresentou o melhor coeficiente de desgaste quando comparado a como recebida (28,09%). Sendo assim, os tratamentos N3 e N6 são indicados, uma vez que apresentam os melhores resultados.

Assim, conclui-se que para a armadura de pressão estudada, o tratamento criogênico profundo não apresentou mudanças significativas quando comparado com a amostra CR. Entretanto, a nitretação a plasma apresentou um aumento de dureza e uma melhoria do coeficiente de desgaste, sendo recomendada como uma solução para o aumento da vida ao desgaste do aço 1035.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Petrobras - Perfil [s.d.]. <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/perfil/> (acessado 15 de outubro de 2015).
- [2] Petrobras - Tecnologias Pioneiras: Pré-Sal [s.d.]. <http://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#3> (acessado 15 de outubro de 2015).
- [3] Petrobras - Tecnologias Pioneiras: Tecnologias premiadas [s.d.]. <http://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#5> (acessado 15 de outubro de 2015).
- [4] Petrobras - Tecnologias Pioneiras: resultados sólidos [s.d.]. <http://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#7> (acessado 15 de outubro de 2015).
- [5] API-17B: Recommended Practice for Flexible Pipe 2014:268.
- [6] Programa Petrobras de Formação de Recursos Humanos [s.d.]. <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/carreiras/oportunidades-de-qualificacao/programa-de-formacao-de-recursos-humanos/> (acessado 15 de outubro de 2015).
- [7] API-17J: Specification for Unbonded Flexible Pipe 2014:90.
- [8] American Petroleum Institute Standards 2015. [http://www.api.org/publications-standards-and-statistics/standards/whatsnew/publication-updates/new-exploration-and-production-publications/api\\_rp\\_17b](http://www.api.org/publications-standards-and-statistics/standards/whatsnew/publication-updates/new-exploration-and-production-publications/api_rp_17b) (acessado 11 de outubro de 2015).
- [9] Owen DG, Reuben RL, Chen Z, Feld G. Some internal mechanical aspects of flexible pipes, cables and umbilicals for marine applications. *Marine Structures* 1992;5:387–98. doi:10.1016/0951-8339(92)90010-M.
- [10] Jiao G. Limit state design for flexible pipes. *Marine Structures* 1992;5:431–54. doi:10.1016/0951-8339(92)90012-E.
- [11] Pye D. Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing. ASM International; 2003.
- [12] Chiaverini V. Aços e Ferros Fundidos. 7<sup>o</sup> ed. ABM; 1996.

- [13] Silva ALV da C e, Mei PR. Aços e ligas especiais. 3<sup>o</sup> ed. Edgard Blücher; 2010.
- [14] Junior CA. Nitretação a plasma - Fundamentos e Aplicações. Editora UFRN; 2001.
- [15] Sousa RRM De, Junior A. Nitretação em gaiola catódica: influência do tempo de tratamento Cathodic Cage Plasma nitriding: influence of the treatment time 2008:119–24.
- [16] ASM Handbook Volume 4: Heat Treating. ASM International; 1991.
- [17] Sun Y, Bell T. Plasma surface engineering of low alloy steel. *Materials Science and Engineering: A* 1991;140:419–34. doi:10.1016/0921-5093(91)90458-Y.
- [18] Totten GE. *Steel Heat Treatment Handbook*. 2<sup>o</sup> ed. CRC Press; 2006.
- [19] Prabhudev KH. *Handbook of Heat Treatment of Steels*. Tata McGraw-Hill Education; 1988.
- [20] Baldissera P, Delprete C. Deep Cryogenic Treatment: A Bibliographic Review. *The Open Mechanical Engineering Journal* 2008;2:1–11. doi:10.2174/1874155X00802010001.
- [21] Barron RF. Effect of cryogenic treatment on lathe tool wear. *Progress in Refrigeration Science and Technology* 1973:529–33.
- [22] Barron RF. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. *Cryogenics* 1982;22:409–13. doi:10.1016/0011-2275(82)90085-6.
- [23] Barron RF, Mulhern CR. Cryogenic Treatment of AISI-T8 and C1045 Steels. In: Clark AF, Reed RP, organizadores. *Advances in Cryogenic Engineering Materials SE - 17*, Springer US; 1980, p. 171–9. doi:10.1007/978-1-4613-9859-2\_17.
- [24] Das D, Ray KK, Dutta a. K. Influence of temperature of sub-zero treatments on the wear behaviour of die steel. *Wear* 2009;267:1361–70. doi:10.1016/j.wear.2008.11.029.
- [25] Bensely A, Prabhakaran A, Mohan Lal D, Nagarajan G. Enhancing the wear resistance of case carburized steel (En 353) by cryogenic treatment. *Cryogenics* 2005;45:747–54. doi:10.1016/j.cryogenics.2005.10.004.

- [26] Darwin JD, Mohan Lal D, Nagarajan G. Optimization of cryogenic treatment to maximize the wear resistance of 18% Cr martensitic stainless steel by Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology* 2008;195:241–7. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.05.005.
- [27] Preciado M, Bravo PM, Alegre JM. Effect of low temperature tempering prior cryogenic treatment on carburized steels. *Journal of Materials Processing Technology* 2006;176:41–4. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.01.011.
- [28] Thornton R, Slatter T, Jones AH, Lewis R. The effects of cryogenic processing on the wear resistance of grey cast iron brake discs. *Wear* 2011;271:2386–95. doi:10.1016/j.wear.2010.12.014.
- [29] Stratton PF. Optimising nano-carbide precipitation in tool steels. *Materials Science and Engineering: A* 2007;449-451:809–12. doi:10.1016/j.msea.2006.01.162.
- [30] Thornton R, Slatter T, Lewis R. Effects of deep cryogenic treatment on the wear development of H13A tungsten carbide inserts when machining AISI 1045 steel. *Production Engineering* 2014;8:355–64. doi:10.1007/s11740-013-0518-7.
- [31] Yun D, Xiaoping L, Hongshen X. Deep Cryogenic Treatment of High-speed Steel and its Mechanism. *Heat Treatment of Metals* 1998;3:55–9.
- [32] Silva FJ da, Franco SD, Machado ÁR. Influência do tratamento criogênico no desempenho de ferramentas de aço rápido. COBEM, 1999.
- [33] Meng F, Tagashira K, Azuma R, Sohma H. Role of Eta-carbide Precipitations in the Wear Resistance Improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C Tool Steel by Cryogenic Treatment. *ISIJ International* 1994;34:205–10. doi:10.2355/isijinternational.34.205.
- [34] Bensely a., Venkatesh S, Mohan Lal D, Nagarajan G, Rajadurai a., Junik K. Effect of cryogenic treatment on distribution of residual stress in case carburized En 353 steel. *Materials Science and Engineering A* 2008;479:229–35. doi:10.1016/j.msea.2007.07.035.
- [35] Stachowiak GW, Batchelor AW. *Engineering Tribology*. 4<sup>o</sup> ed. Butterworth-Heinemann; 2013.
- [36] Research Group on Wear of Engineering Materials. *Terms and definitions in the field on lubrication, friction and wear-tribology*, OECD Publication; 1969.
- [37] Kato K, Adachi K. *Wear Mechanisms*. *Modern Tribology Handbook*, Two Volume

Set, CRC Press; 2000. doi:10.1201/9780849377877.ch7.

- [38] Burwell JT. Survey of possible wear mechanisms. *Wear* 1957;1:119–41. doi:10.1016/0043-1648(57)90005-4.
- [39] Cozza RC. Estudo Do Comportamento Do Coeficiente De Desgaste E Dos Modos De Desgaste Abrasivo Em Ensaios De Desgaste Micro-Abrasivo 2006.
- [40] Rutherford KL, Hutchings IM. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. *Surface and Coatings Technology* 1996;79:231–9. doi:10.1016/0257-8972(95)02461-1.
- [41] Hutchings IM. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Elsevier Ltd; 1992.
- [42] Trezona R., Allsopp DN, Hutchings IM. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. *Wear* 1999;225-229:205–14. doi:10.1016/S0043-1648(98)00358-5.
- [43] Adachi K, Hutchings IM. Wear-mode mapping for th micro-scale abrasion test. *Wear* 2003;255:23–9. doi:10.1016/S0043-1648(03)00073-5.
- [44] Cozza RC, de Mello JDB, Tanaka DK, Souza RM. Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests. *Wear* 2007;263:111–6. doi:10.1016/j.wear.2007.01.099.
- [45] Kusano Y, Van Acker K, Hutchings IM. Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates. *Surface and Coatings Technology* 2004;183:312–27. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.010.
- [46] Kusano Y, Hutchings IM. Sources of variability in the free-ball micro-scale abrasion test. *Wear* 2005;258:313–7. doi:10.1016/j.wear.2004.02.020.
- [47] Gee MG, Gant AJ, Hutchings IM, Bethke R, Schiffman K, Van Acker K, et al. Progress towards standardisation of ball cratering. *Wear* 2003;255:1–13. doi:10.1016/S0043-1648(03)00091-7.
- [48] Gee MG, Gant AJ, Hutchings IM, Kusano Y, Schiffman K, Van Acker K, et al. Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test. *Wear* 2005;259:27–35. doi:10.1016/j.wear.2005.02.092.

- [49] Davis JR. Metals Handbook Desk Edition. 2nd ed. ASM International; 1998.
- [50] Torres RN. Efeitos do Tratamento Criogênico e da Nitretação A Plasma no Coeficiente de Desgaste Abrasivo da Armadura de Pressão de Tubos Flexíveis para Petróleo. Universidade de Brasília, 2013.
- [51] Vander Voort GF, organizador. ASM Handbook, Volume 09: Metallography and Microstructures. 4<sup>o</sup> ed. ASM International; 2004.
- [52] Zagonel LF, Figueroa C a., Droppa R, Alvarez F. Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology* 2006;201:452–7. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.137.
- [53] Cho KT, Song K, Oh SH, Lee Y-K, Lee WB. Enhanced surface hardening of AISI D2 steel by atomic attrition during ion nitriding. *Surface and Coatings Technology* 2014;251:115–21. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.04.011.
- [54] Nouveau C, Steyer P, Mohan Rao KR, Lagadrillere D. Plasma nitriding of 90CrMoV8 tool steel for the enhancement of hardness and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology* 2011;205:4514–20. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.087.
- [55] Menthe E, Rie K-T, Schultze JW, Simson S. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 1995;74-75:412–6. doi:10.1016/0257-8972(95)08246-8.
- [56] Hassani-Gangaraj SM, Moridi a., Guagliano M, Ghidini a., Boniardi M. The effect of nitriding, severe shot peening and their combination on the fatigue behavior and microstructure of a low-alloy steel. *International Journal of Fatigue* 2014;62:67–76. doi:10.1016/j.ijfatigue.2013.04.017.
- [57] De Giorgi M. Residual stress evolution in cold-rolled steels. *International Journal of Fatigue* 2011;33:507–12. doi:10.1016/j.ijfatigue.2010.10.006.
- [58] Cohen RA, Turkovich BF Von. Metallurgical Study of the Hot Upsetting of 1035 Steel. *Modelling Hot Deformation of Steels*, Springer Berlin Heidelberg; 1968, p. 36–69.
- [59] Vigraman T, Narayanasamy R, Ravindran D. Microstructure and mechanical property evaluation of diffusion-bonded joints made between SAE 2205 steel and AISI 1035 steel. *Materials and Design* 2012;35:156–69. doi:10.1016/j.matdes.2011.09.063.
- [60] Hosmani S, Kuppusami P, Goyal R. Influence of Process Parameters in Plasma-Nitriding, Gas-Nitriding, and Nitro-Carburizing on Microstructure and Properties of

4330V Steel. An Introduction to Surface Alloying of Metals SE - 3, Springer India; 2014, p. 43–66. doi:10.1007/978-81-322-1889-0\_3.

- [61] ASM Handbook: Surface engineering. ASM International; 1994.
- [62] Kato H. Sliding wear of nitrided steels. Brunel University, 1993.
- [63] Devore JL. Probability & Statistics for Engineering & Sciences. 8<sup>o</sup> ed. Cengage Learning; 2011.
- [64] Rabinowicz E, Dunn L a., Russell PG. A study of abrasive wear under three-body conditions. Wear 1961;4:345–55. doi:10.1016/0043-1648(61)90002-3.
- [65] Edenhofer B. Physical and metallurgical aspects of ion-nitriding. Heat Treatment of Metals. 1<sup>o</sup> ed, 1974, p. 23–8.