



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ - UFPI
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO - PRPG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

APLICAÇÃO DE LAMINAÇÃO À MORNO E NITRETAÇÃO A PLASMA EM AÇO
API 5L X70

Mestrando: André Sales Aguiar Furtado
Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina - Piauí

2018

ANDRÉ SALES AGUIAR FURTADO

**APLICAÇÃO DE LAMINAÇÃO À MORNO E NITRETAÇÃO A PLASMA EM AÇO
API 5L X70**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina-Piauí

2018

FICHA CATALOGRAFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

F992a Furtado, André Sales Aguiar.
Aplicação de laminação à morno e nitretação a plasma em
aço API 5L x70 / André Sales Aguiar Furtado. – 2018.
62 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos
Materiais) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.
“Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de
Sousa”.

1. Ciência dos Materiais. 2. Nitretação a Plasma.
3. Gaiola Catódica. 4. Aço API 5L x70 I. Título.

CDD 620.112

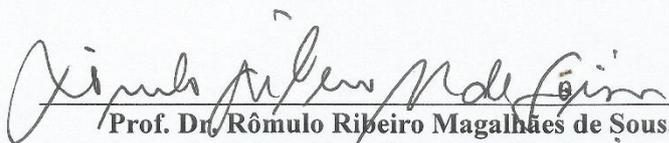
ANDRÉ SALES AGUIAR FURTADO

**“APLICAÇÃO DE LAMINAÇÃO À MORNHO E NITRETAÇÃO A PLASMA EM AÇO
API 5L X70”**

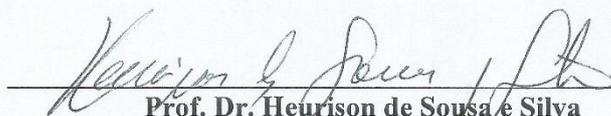
Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para obtenção do grau de mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 31/07/2018

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dr. Heurison de Sousa e Silva
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. Thercio Henrique de Carvalho
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a Deus e minha família,
Eliete, Lucas, Beatriz, Sofia e Miguel por serem
vigas e pilares essenciais da minha vida e fonte
inesgotável de amor, apoio e carinho.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ser fonte de todas as bênçãos, alegrias e conquistas durante toda essa caminhada.

Agradeço a minha mãe, Eliete, ao meu irmão, Lucas, a esposa, Beatriz, e filhos Sofia e Miguel, por serem os pivôs na busca dos meus sonhos e por estarem sempre ao meu lado, dando-me todo o amor do mundo.

A toda minha família pela confiança, conselhos, paciência e força nos momentos difíceis. Vocês estarão sempre no meu coração.

Ao meu orientador neste trabalho, Dr. Rômulo Ribeiro, pela confiança, paciência, por ser fonte de conhecimento e por servir como exemplo de professor e pessoa durante a realização deste trabalho.

Ao professor João Rodrigues, pela disponibilidade, pela colaboração e por dedicar seu tempo quando assumiu o compromisso de me apoiar em boa parte desta dissertação.

Agradeço ao corpo docente e técnico do curso de Engenharia Mecânica da UFPI pela boa convivência diária, conselhos, e momentos alegres que tornam a rotina mais fácil.

A todas as amigas formadas na UFPI, em especial Petteson, Marcellino, Raphael, Ribamar Júnior, Lucas, Ozias, Maurício, Nicolas e Rubens. Obrigado pelos sorrisos, pela parceria e por tornarem todos esses anos especiais.

Ao melhor time da UFPI, o Laranja Mecânica, pelo prazer de acompanhar e participar desde sua criação. Obrigado pelas vitórias, derrotas, amizade e pelas memórias que sempre levarei comigo.

Agradeço aos amigos do LabPlasma, Marcos, Ferdinando, Wesley José Welliton, Rafael, Luiz, Franklyn, Isaias, Renam, Júlio, Jairo por colaborarem de forma direta neste trabalho.

Aos meus amigos de longa data, Edson, Anderson, Gerderson e todos que os não foram citados devido à mera impossibilidade da falta de espaço. Não tenho forma de agradecer tudo o que vocês representam para mim.

Aos colegas de Mestrado e Coordenação da Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais pela convivência diária.

Agradeço a CAPES por financiar parte dessa pesquisa.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

A necessidade cada vez maior de se transportar grandes quantidades de petróleo e gás em ambientes agressivos fez surgir uma demanda por aços de alta resistência mecânica e baixa liga ABRL de classificação API. O método de falha mais importante desses aços é, sem dúvida, o trincamento induzido por hidrogênio (HIC), provocado pela formação e absorção de hidrogênio através da corrosão da parede do duto. Dessa forma, há uma necessidade de se procurar alternativas metalúrgicas para diminuir a susceptibilidade desses materiais a esse efeito e algumas dessas soluções são: processos termomecânicos controlados (TMCP), como laminação a morno, e processos termoquímicos de nitretação a plasma. O presente estudo tem como objetivo aplicar laminação a morno e nitretação a plasma convencional e com gaiola catódica em aço API 5L X70, com a finalidade de se obter microestrutura e camadas superficiais com características favoráveis ao aumento da resistência ao trincamento induzido por hidrogênio. Para isso, amostras do aço em questão foram submetidas a laminação a morno com diferentes valores de redução e temperaturas iniciais e finais de laminação. Posteriormente, foi realizado nitretação a plasma convencional e com auxílio de gaiola catódica usando como parâmetros: 450 °C e 500 °C, com fluxo de gases 75% H₂ - 25% N₂ e 25% H₂ - 75% N₂, pressão 2.5 Torr. Para a caracterização, foi realizado microscopia ótica, ensaio de microdureza Vickers e difração de raios-X. Os resultados obtidos mostram que a microestrutura apresentou uma redução do bandejamento, quantidade e distribuição de perlita devido a laminação. A nitretação formou camadas de compostos de pequena espessura, entre 0.581 μ m e 3.967 μ m, com aumento da dureza superficial mínimo de 150% e máximo de 370%, elas eram formadas por nitretos do tipo ϵ (Fe₃N) e γ' (Fe₄N).

Palavras-chave: Nitretação a Plasma, Gaiola Catódica, Laminação a Morno, HIC, API 5L X70.

ABSTRACT

The increasing need to transport large quantities of oil and gas in aggressive environments has resulted in a demand for high strength and low alloy (HSLA) grade API steels. The most important failure method of these steels is undoubtedly the hydrogen induced cracking (HIC), caused by the formation and absorption of hydrogen through the corrosion of the duct wall. Thus, there is a need to search for metallurgical alternatives to reduce the susceptibility of these materials to this phenomenon and some of these solutions is through thermomechanical controlled processes (TMCP), such as warm rolling, and thermochemical processes of plasma nitriding. The purpose of the present study was to apply warm rolling and conventional plasma nitriding and with cathodic cage in API 5L X70 steel, in order to obtain microstructure and surface layers with characteristics favorable to up resistance at hydrogen induced-cracking. For this, samples of the steel in question were subjected to warm rolling with different values of reduction and initial and final lamination temperatures, after which, plasma nitriding was performed using as parameters: 450 °C and 500 °C, with gas flow 75% H₂ - 25% N₂ and 25% H₂ - 75% N₂, pressure 2.5 Torr. For the characterization, optical microscopy, Vickers microhardness test and x-ray diffraction were performed, the results show that the microstructure presented a reduction of the banding, quantity and distribution of perlite due to lamination, the nitriding formed layers of small compounds, between 0.581 μm and 3.967 μm, with a minimum surface hardness increase of 150% and a maximum of 370%, and compositions type nitrides ε(Fe₃N) and γ'(Fe₄N).

Keywords: Plasma Nitriding, Cathodic Cage, Warm Rolling, HIC, API 5L X70 steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistemas dutoviários – exemplo de aplicação.....	5
Figura 2 – Regiões de laminação controlada e suas principais variações microestruturais	7
Figura 3 – Mecanismo do HIC em ambientes ácidos (sour gas).....	9
Figura 4 – Fratura induzida por hidrogênio em aço de um tubo API 5L X65 exposto a meio ácido, aumento 100X, polimento 1µm, sem ataque metalográfico, microscopia ótica.	10
Figura 5 – Curva Tensão X Densidade de Corrente Elétrica, a região em destaque é de descarga propícia em que se trabalha a nitretação a plasma.....	11
Figura 6 – (a) Aspecto do plasma durante a descarga luminosa anômala e (b) Queda de tensão na região do cátodo.....	13
Figura 7 – Representação esquemática de um equipamento básico para nitretação a plasma.	14
Figura 8 - Mecanismo de formação da camada nitretada segundo Kölbel.....	17
Figura 9 – Morfologia da camada nitretada apresentada na micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 420 nitretado a 420 °C durante 2 horas.	17
Figura 10 – Esquema do processo de laminação a morno utilizado.....	21
Figura 11 - Esquema do sistema utilizado na aplicação da nitretação a plasma	22
Figura 12 – Imagem microestrutural do aço API 5L X70 nas condições SL (a), C1 (b), C2 (c) e C3 (d), ataque Nital 2 %, 500x.	28
Figura 13 – Imagem do aço API 5L X70 nas condições SLGC450 (a), SLGC500 (b), SLNC450 (c) e SLNC500 (d). Ataque nital 2 %, aumento de 800X.....	30
Figura 14 – Imagem do aço API 5L X70 nas condições C1GC450 (a), C1GC500 (b), C1NC450 (c) e C1NC500 (d). Ataque nital 2 %, aumento de 800X.....	31
Figura 15 – Imagem do aço API 5L X70 nas condições C2GC450 (a), C2GC500 (b), C2NC450 (c) e C2NC500 (d). Ataque nital 2 %, aumento de 800X.....	31
Figura 16 – Imagem do aço API 5L X70 nas condições C3GC450 (a), C3GC500 (b), C3NC450 (c) e C3NC500 (d). Ataque nital 2 %, aumento de 800X.....	32
Figura 17 – Resultados de microdureza na escala Vickers para as amostras com e sem nitretação.	34
Figura 18 - Padrões DRX das amostras SL(a), C1(b), C2(c) e C3(d) nitretadas a plasma.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise química (Espectrometria de Emissão) do API 5L X70 (%p).	20
Tabela 2 - Parâmetros de tratamento de nitretação a plasma convencional.	23
Tabela 3 - Parâmetros de tratamento de nitretação a plasma com gaiola catódica.....	24
Tabela 4 - Nomenclatura das amostras submetidas a nitretação a plasma.	25
Tabela 5 – Valores de espessura de camada de compostos das amostras nitretadas.	33

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	AÇO API 5L X70	5
2.2	TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO	8
2.3	NITRETAÇÃO A PLASMA	10
2.3.1	O Plasma	10
2.3.2	O Processo	13
2.3.3	Formação e Morfologia da Camada Nitretada	16
3	PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1	MATERIAL	20
3.2	LAMINAÇÃO	20
3.3	CORTE DAS AMOSTRAS	21
3.4	NITRETAÇÃO A PLASMA	21
3.4.1	Nitretação a Plasma Convencional	22
3.4.2	Nitretação a Plasma com Gaiola Catódica	23
3.4.3	Nomenclatura das Amostras Nitretadas	24
3.5	MICROSCOPIA ÓTICA	25
3.6	ENSAIOS DE MICRODUREZA	25
3.7	DRX	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	MICROSCOPIA ÓTICA	28
4.2	ANÁLISE DE MICRODUREZA	34
4.3	DRX	36
5	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	42

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A necessidade cada vez mais crescente de aços para transporte de fluidos como petróleo e gás está gerando um rápido desenvolvimento de aços microligados. Atualmente os dutos transportam fluidos de alta acidez em exigentes condições ambientais e de uso como, temperatura, pressão, acidez, atrito, soldabilidade, instalação e manutenção (Ramirez et al., 2007).

A necessidade de se transportar economicamente grande quantidade de óleo e gás ocasionou na utilização de dutos de grandes diâmetros e espessuras de paredes maiores, isso levou a uma demanda por aços de alta resistência e boa tenacidade a baixas temperaturas, tais como ARBL de classificação API (Silva, 1986).

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) possuem teores de elementos de ligas menores que outras categorias como aços inoxidáveis e aços ferramentas, eles são desenvolvidos para proporcionar maiores valores de propriedades mecânicas e, em alguns casos, maior resistência a corrosão. Dessa forma, eles podem ser utilizados em sistemas dutoviários proporcionando a redução de custos através da utilização de dutos com paredes de menores espessuras, menores quantidades de elementos de ligas caros como níquel, cromo e molibdênio e eliminação de usos de tratamentos térmicos (Hippert, 2004; Cooper, 2004).

O material utilizado nessa pesquisa é o aço API 5L X70, um aço de alta resistência e baixa liga, ele apresenta baixo teor de carbono, teores de manganês acima de 1,20 % em peso, adições de nióbio, vanádio e titânio, que somadas, não ultrapassam a 0,15 % em peso (American Petroleum Institute, 2004). Eles são usados na fabricação de dutos para linhas de transmissão e seguem a classificação API 5L 2000 (Specification for Line Pipe Steel), nessa classificação os dois últimos dígitos após a letra “X” especificam o limite de escoamento mínimo no material, para o API 5L X70 seria igual a 70 Ksi (480 Mpa).

A boa combinação de resistência e dureza é obtido através de processos termomecânicos controlados (TCMP) que se refere à multi-estágios de deformação acima e/ou abaixo da temperatura de não-recristalização (T_{NR}) (Nafisi, 2012; Sung, 2016).

O método de falha mais importante em aços de tubulações em ambientes ácidos de óleo e gás é sem dúvida devido a trincamento induzido por hidrogênio (HIC), o hidrogênio atômico produzido durante a corrosão da superfície do duto se difunde para o interior do metal e se acomoda em defeitos como inclusões, precipitados, interfaces de fases, ilhas de martensita, e contornos de grãos. Esses átomos de hidrogênio se recombinaem, formando moléculas de hidrogênio, criando uma pressão interna no metal. Isso reduz a ductilidade, dureza e outras propriedades mecânicas, chamado de fragilização por hidrogênio (HE) (Dong et al, 2009; Serna et al, 2005).

Esse mecanismo de fissuração depende de fatores como a resistência do material, tratamento térmico, microestrutura, tensão aplicada, temperatura, etc. A microestrutura tem um papel importante, uma vez que é ela que determinará a densidade e os tipos de sítios de aprisionamento de H (Zhao et al. 2003). Alguns autores citam características microestruturais que favorecem o aumento de resistência ao HIC como ausência de segregação, microestrutura homogênea e baixo volume e distribuição de perlita (Hincapie-Ladino, 2012; Pereira, 2017). Outros autores obtiverem um aumento da resistência ao HIC através de aplicação de laminação a morno controlada - entre a metade da temperatura de fusão e T_{NR} - em aços API, obtendo microestruturas com as características citadas, além de desenvolvimento de textura cristalográfica favorável (Nafisi, 2012; Masoumi, 2016).

A nitretação é o tratamento no qual se adiciona nitrogênio superficialmente em aços até uma certa profundidade, através da exposição de uma peça aquecida a um ambiente nitrogenoso e tem como principais objetivos: obter uma superfície de elevada dureza e

resistência ao desgaste e, aumento das resistências à fadiga, à corrosão e ao calor em temperaturas relativamente baixas (Chiaverini, 1988).

No processo de nitretação a plasma, o meio nitrogenoso é um gás ionizado (plasma), as peças são colocadas em um reator à baixa pressão onde o ar é substituído por uma atmosfera nitretante. O gás é ionizado ao ser aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos, esse processo produz uma camada nitretada formada por deposição de nitretos e difusão de nitrogênio na matriz da peça. O processo tem a vantagem de ser controlável, permitindo o ajuste de parâmetros como pressão, fluxo de gás, corrente, tensão e dessa forma produzir camadas nitretadas diversas. (Alves Junior, 2001).

A aplicação de nitretação a plasma ou outros revestimentos superficiais pode ser interessante pois cria uma camada superficial com reduzido coeficiente de difusão, altera a catálise da reação de recombinação do hidrogênio, alterando a cinética de formação de molécula de H_2 , redução da taxa de corrosão que causa um decréscimo na taxa de formação de hidrogênio (Zampronio, Fassini e De Miranda, 1995).

Estudo realizado por Bott et al. (1998), aplicando nitretação a plasma convencional em aço API 5L X65 obteve como resultado uma fina camada nitretada composta por nitretos ϵ ($Fe_{2-3}N$) e γ' (Fe_4N) que diminuiu a permeabilidade ao hidrogênio do material. Sousa et al. (2014) usando gaiola catódica de aço AISI 316 para nitretar aço baixo carbono, também obteve como resultado camada nitretada composta de nitretos ϵ ($Fe_{2-3}N$), de ótima resistência a corrosão e dureza, e γ' (Fe_4N) que possui menor coeficiente de atrito e maior ductilidade que a anterior (Verma, 1985).

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é realizar laminação a morno controlada e nitretação a plasma convencional e com gaiola catódica em aço API 5L X70, afim de se obter microestrutura e camada nitretada favoráveis ao aumento da resistência ao trincamento induzido por hidrogênio.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

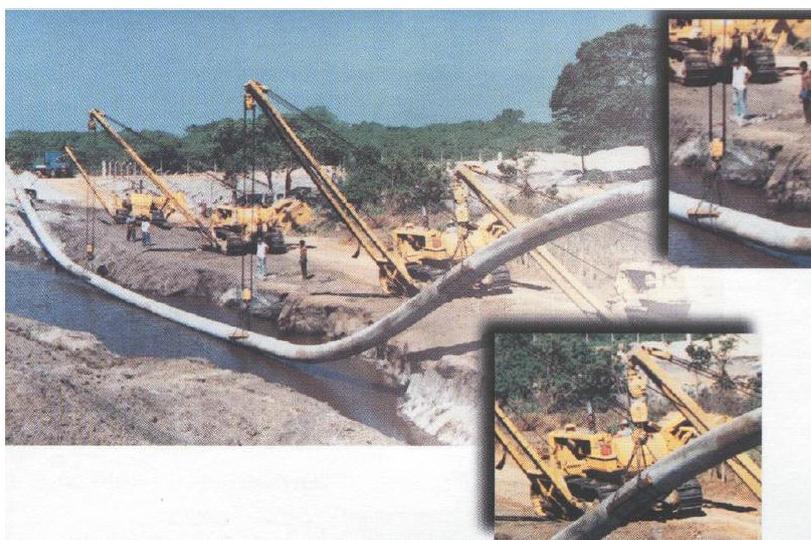
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇO API 5L X70

Previsões realizadas por U.S. Energy Information Administration's World Energy afirmam que os combustíveis fósseis continuarão sendo a principal fonte de energia até 2035 e que o consumo primário de gás duplicará entre 2006 e 2035, enquanto a demanda por petróleo aumentará 1,6 % ao ano no mesmo período. O transporte de tais quantidades de gás e petróleo bruto requer sistemas bem desenvolvidos que possam operar sob diversas restrições de segurança e condições ambientais variadas (EIA, 2011; ASME-B31G, 2012).

A American Petroleum Institute (API) é a única associação comercial que representa todos os aspectos da indústria de petróleo e gás natural. Ela especificou o padrão API como usado principalmente em tubulações de gás natural e petróleo. Os aços API são caracterizados por sua boa resistência mecânica, soldabilidade, tenacidade, entre outras propriedades, o que os torna adequados para ambientes agressivos. Eles também devem fornecer opção econômica e segura para transportar petróleo e gás natural por longas distâncias (ASME-B31G, 2012; ASME-B31, 2012). A Fig. 1 ilustra a aplicação para aços da classe API.

Figura 1 – Sistemas dutoviários.



Fonte: Brasil, 2003.

O material de interesse deste trabalho é o API 5L X70. Esse tipo de aço se enquadra na categoria de aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL). Sua composição química é especialmente desenvolvida para dar ênfase às propriedades mecânicas. Uma das vantagens da utilização desse tipo de aço é a economia. Devido à sua resistência, pode suportar cargas com tubos de menor espessuras. Adicionalmente promovem uma redução de custos devido a utilização de pequenas quantidades de elementos de ligas caros como níquel, cromo e molibdênio. Também fornecem economia com a eliminação de tratamentos térmicos (Hippert, 2004; Cooper, 2004).

O baixo teor de carbono nos aços ABRL diminui a formação de carbonetos e reduz a formação de agregados eutetóides, como perlita, que endurecem o aço. Essa perda de resistência no material causada pela diminuição de carbono é recompensada pela presença de alguns elementos de microliga como Nb, Ti e V, que são aproveitados no processo de laminação (Hippert, 2004).

Os aços utilizados especificamente na fabricação de tubos para linhas de transmissão seguem a classificação API 5L (Specification for Line Pipe Steel), 2004. Por exemplo, para o aço API 5L X70, os dois últimos dígitos após a letra “X” especificam o limite de escoamento mínimo do material, neste caso igual a 70 ksi (480 MPa).

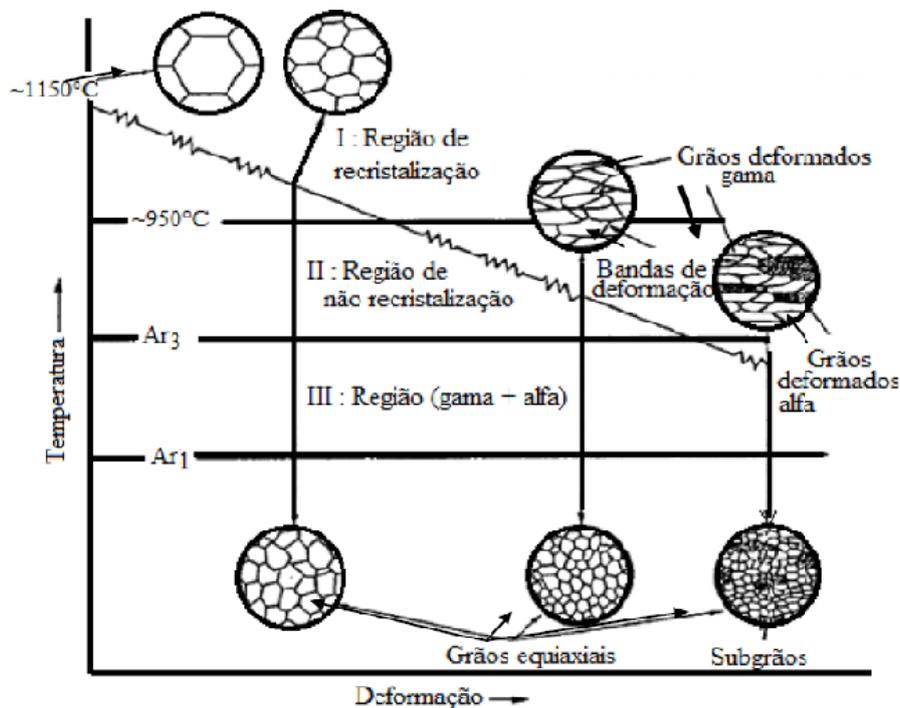
Uma das formas de fabricação de aços destinados a dutos é a laminação controlada, pelo qual vários estágios de laminação têm temperatura controlada, quantidade de redução pré-determinada em cada passe e temperatura de acabamento precisamente definida. Esse processo tem como objetivo deformar os grãos de austenita para obtenção de grãos de ferrita finos durante o resfriamento. Como resultado, há um aumento simultâneo de resistência e tenacidade nesses aços (Haldar, Suwas e Bhattacharjee, 2008).

O mecanismo de refino de grão na laminação controlada é a recristalização da austenita durante a deformação a quente, chamada de recristalização dinâmica. Esse processo e

influenciado pelo grau de deformação em cada passe de laminação entre três distintas regiões separadas por faixas de temperatura (Honeycombe, Fortes e Ferro, 1982; Plaut et al. 2009).

Em relação às faixas de temperaturas, há três regiões distintas, ilustradas na Fig. 2, sendo elas: as regiões de altas temperaturas (região I), onde a austenita deforma-se a cada passe de laminação, favorecendo o refino de grão devido aos ciclos de recristalização; regiões de temperaturas intermediárias (região II) nas quais a austenita sofre deformação sem recristalização aumentando desta forma o índice de encruamento, o que disponibiliza novos sítios para a nucleação da ferrita posterior, e regiões de temperaturas no campo intercrítico (região III), onde há uma mistura de ferrita e austenita, nestas regiões a ferrita sofre deformação, o que faz melhorar a resistência do material e a austenita sofre deformações adicionais, o que faz surgir novos sítios para nucleação da ferrita, com tamanho de grão ainda menor que aqueles fornecidos na região de temperaturas intermediárias (Plaut et al. 2009).

Figura 2 – Regiões de laminação controlada e suas principais variações microestruturais



Fonte: Adaptado de Haldar, Suwas e Bhattacharjee, 2008.

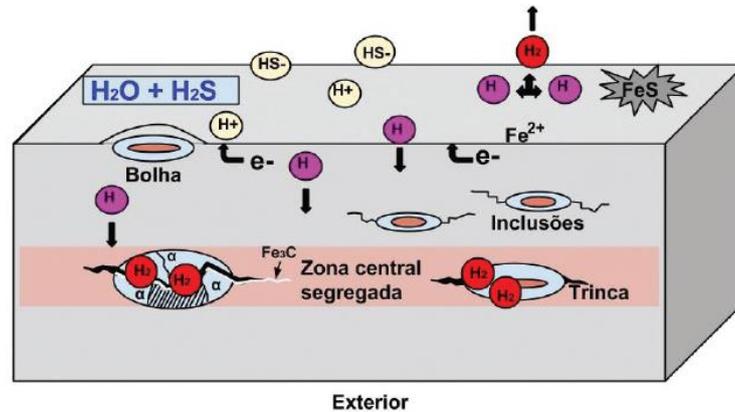
2.2 TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO

Atualmente as jazidas de petróleo e gás exploradas contêm altos teores de ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2). Esses gases, em meio aquoso, formam uma solução altamente corrosiva chamada de *sour gas*. Quando os aços de alta resistência e baixa liga sofrem corrosão em meio aquoso, na presença de H_2S , podem sofrer danos devido ao hidrogênio que gera falhas repentinas, altamente destrutivas e perigosas. As falhas associadas com CO_2 e H_2S constituem mais de 12 % das ocorridas na indústria de óleo e gás (Kermani e Harr, 1995; Schröder, Schwinn e Liessem, 2007).

O fenômeno da fragilização por hidrogênio é definido como a diminuição da ductilidade pela entrada de hidrogênio atômico no metal, causando uma diminuição do limite de resistência a tração. Segundo suas características, as falhas são classificadas como trincamento induzido por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking – HIC), fratura sob tensão na presença de sulfeto (Sulfide Stress Cracking – SSC), e trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking – SOHIC) (Sastri, Ghali e Elboujdaini, 2007; NACE, 2005).

Sem dúvidas o fenômeno de trincamento induzido por hidrogênio (HIC) é o método de falha mais comum entre os aços de dutos em ambiente de *sour gas* e óleo, no qual ocorre na forma de bolhas superficiais (*blisters*) e/ou trincas internas na ausência de tensão aplicada. Esse mecanismo de formação de trincas está ilustrado pela Fig. 3, onde o hidrogênio atômico produzido durante a corrosão da superfície do duto se difunde para o interior do aço e se aprisiona em defeitos como inclusões, precipitações, interfaces de fases, ilhas de martensita e contornos de grãos. Esses átomos de hidrogênio se recombinaem para formar moléculas de hidrogênio, liderando a criação de pressão interna dentro do metal. Isso reduz a ductilidade, dureza e propriedades mecânicas. (Dong et al. 2009; Serna et al. 2005).

Figura 3 – Mecanismo do HIC em ambientes ácidos (sour gas).

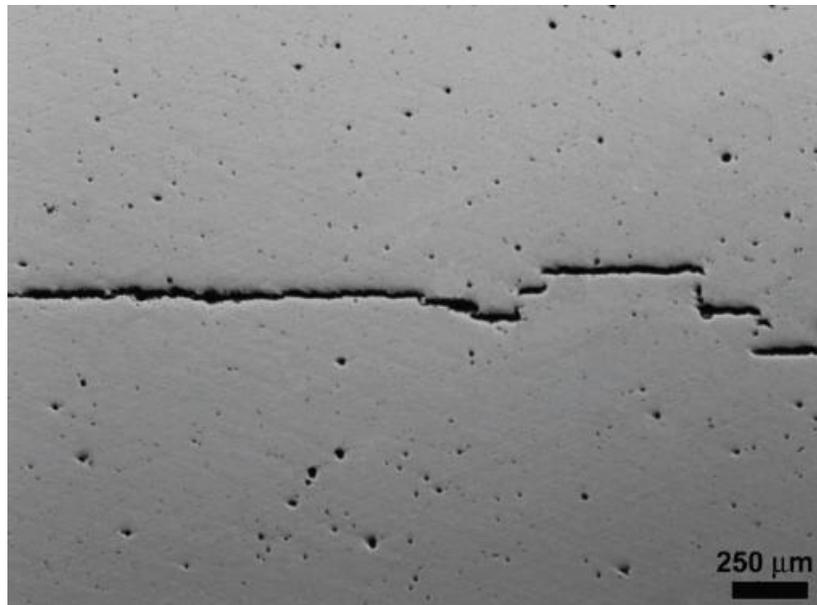


Fonte: Hincapie-Ladino e Falleiros, 2015.

O HIC depende de vários fatores metalúrgicos como composição química, segregação, microestruturas, inclusões e defeitos microestruturais. A fratura induzida por hidrogênio aparece tipicamente em temperaturas abaixo de 90 °C, sendo mais severa a temperatura ambiente. Caracteriza-se por uma ruptura frágil tipicamente orientada, paralela à direção de laminação da chapa e está associada a inclusões e bandas de segregação; essas trincas podem aparecer na ausência de tensão e se propagam na forma de linhas ou degraus, como pode ser visto na Fig. 4 (Bueno, Moreira e Gomes, 2014; Nayak et al. 2008; Sastri et al. 2007).

A suscetibilidade ao HIC pode ser diminuída por vários procedimentos como controle da morfologia das inclusões e zona de segregação central, remoção de enxofre e modificação da forma das inclusões com adição de Ca, tratamento térmico para remover o hidrogênio absorvido, prevenir a sensibilização através da redução do conteúdo de carbono e adição de estabilizadores como nióbio ou titânio (Xue e Cheng, 2011; Zhang, 2006; Hyodo et al. 1987; Tzevelekou et al. 2013), além de minimizar a formação de constituintes frágeis na microestrutura, eliminar o bandeamento, controle do teor de fósforo (<0,015%), diminuição de tensões residuais durante a formação das tubulações (Gray, 2012; Hincapie-Ladino, 2012). Mesmo assim, essas técnicas não são totalmente efetivas na eliminação da HIC.

Figura 4 – Fratura induzida por hidrogênio em aço de um tubo API 5L X65 exposto a meio ácido, aumento 100X, polimento 1µm, sem ataque metalográfico, microscopia ótica.



Fonte: Hincapie-Ladino e Falleiros, 2015.

2.3 NITRETAÇÃO A PLASMA

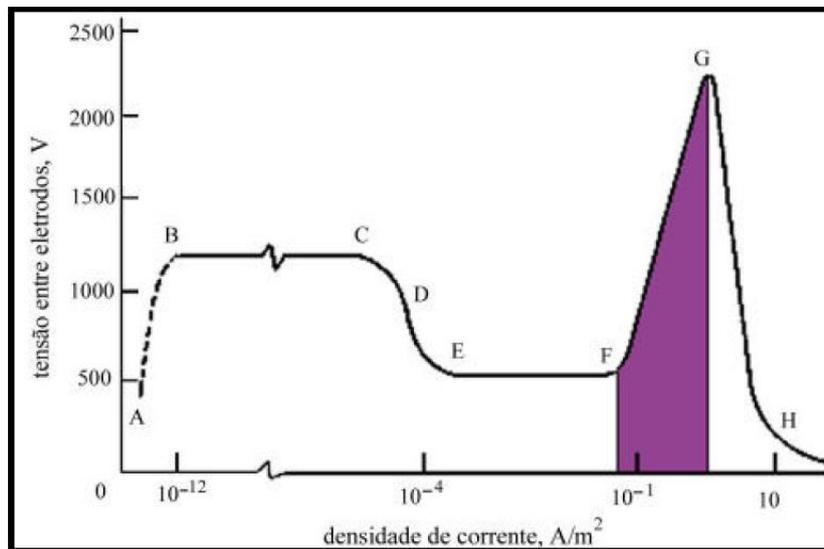
2.3.1 O Plasma

O termo “plasma”, também referido como “descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente” se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. Macroscopicamente, o plasma é eletricamente neutro, o que implica dizer que a soma da densidade de elétrons com a densidade de íons negativos deve ser igual a densidade de íons positivos. Se as cargas forem desbalanceadas, os elétrons se movem automaticamente buscando neutralizar os efeitos do desbalanceamento. (Rossnagel, Cuomo e Westwood, 1989; Chapman, 1980; Burm, 2012).

O plasma é gerado a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos em um meio a baixa pressão. Dessa forma há um estágio de ionização onde se inicia

um processo de colisão entre as partículas do gás que dissociam moléculas, excitando e ionizando átomos e moléculas. As partículas tendem a se mover e colidir com partículas neutras, produzindo mais elétrons e mais íons livres. Esses choques acabam gerando uma descarga elétrica conhecida que varia com a d.d.p entre os eletrodos. A descarga propícia para nitretação a plasma é apresentada em destaque na Fig. 5 (Alves Junior, 2002; Howatson e Pitarch, 1970; Júnior e Ribeiro, 2003).

Figura 5 – Curva Tensão X Densidade de Corrente Elétrica, a região em destaque é de descarga propícia em que se trabalha a nitretação a plasma.



Fonte: Edenhofer, 1974.

A densidade de corrente é extremamente baixa na região A-B (faixa do tubo contador Geiger). A corrente é baixa porque ela é proporcional apenas à velocidade com que os íons e elétrons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições, o gás se comporta como um condutor ôhmico, cuja condutividade depende da velocidade de produção de íons e elétrons, do coeficiente de recombinação e da mobilidade das cargas (Alves Junior, 2001).

Para que a descarga no plasma seja alto-sustentada é necessário atingir uma tensão mínima. Na nitretação essa tensão varia de 500 V a 650 V, a uma pressão de 150 Pa, com uma

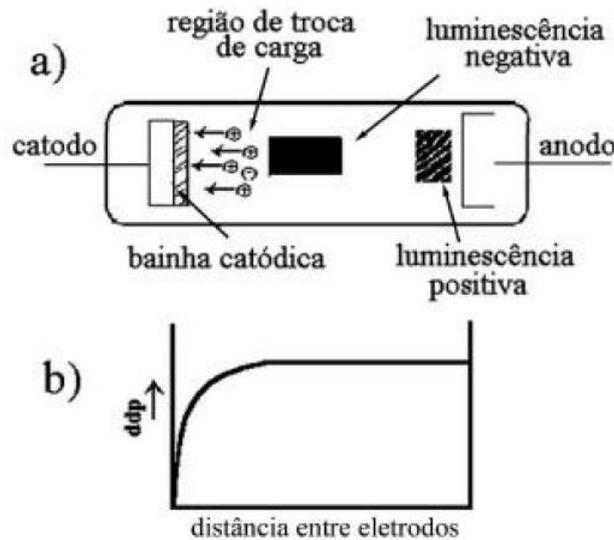
atmosfera constituída de nitrogênio e hidrogênio. A faixa em que ocorre esse descarga sustentada é chamada de descarga de Townsend e corresponde a região (BC) na Fig. 5. Para valores de corrente maiores (regiões C-D e D-E), a descarga torna-se visível e a tensão decresce até um patamar mínimo. Essa região é chamada de descarga Normal (região E-F) (Alves, 2002).

Na incandescência normal, a descarga acontece em baixa tensão e a corrente cresce com o crescimento da área de contato coberta. Por conta da baixa energia e do fato de não cobrir totalmente a superfície do cátodo, a descarga normal não é utilizada na nitretação. Quando a superfície do cátodo é totalmente coberta pela descarga incandescente, a densidade de corrente e a tensão crescem à medida que se aumenta a corrente, essa região é denominada descarga anômala e está representada na Fig. 5 pelo trecho (F-G) da curva. Essa região é utilizada para nitretação a plasma devido a uma maior densidade de corrente e, portanto, maior eficiência. Os elétrons emitidos no bombardeio do cátodo se movem na direção do ânodo se chocando com moléculas e produzindo íons positivos, que, por sua vez, se movem contra o cátodo e se chocam liberando novos elétrons livres. A manutenção da descarga depende da relação entre o número de elétrons emitidos pelo bombardeio no cátodo e o número de moléculas ionizadas pelos choques com esses elétrons. O aumento da corrente acima de um valor crítico G provoca a abertura do arco, que pode resultar em danos para as peças tratadas (Edenhofer, 1974; Alves, 2002).

Na região da descarga anômala, há a formação de zonas luminosas e escuras, caracterizados por parâmetros elétricos distintos (potencial elétrico, densidade de cargas e corrente), essas regiões são ilustradas na Fig. 6. A região luminosa próxima ao cátodo é chamada de luminescência catódica, a cor dessa luminescência é característica do material do cátodo. Ela surge devida à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre o cátodo e a luminescência catódica, o espaço escuro existente é a bainha

catódica, esta possui uma baixa concentração de cargas devido à baixa taxa de colisão entre as partículas do gás (Júnior e Ribeiro, 2003; Alves Junior, 2001).

Figura 6 – (a) Aspecto do plasma durante a descarga luminosa anômala e (b) Queda de tensão na região do cátodo



Fonte: Edenhofer, 1974.

2.3.2 O Processo

A nitretação é um processo no qual se adiciona nitrogênio superficialmente no aço até uma profundidade determinada, através da exposição de uma peça aquecida a um ambiente nitrogenoso e tem como principais objetivos: obter uma superfície de elevada dureza e resistência ao desgaste e aumento das resistências à fadiga, à corrosão e ao calor em temperaturas abaixo das aplicadas na cementação (Chiaverini, 1990).

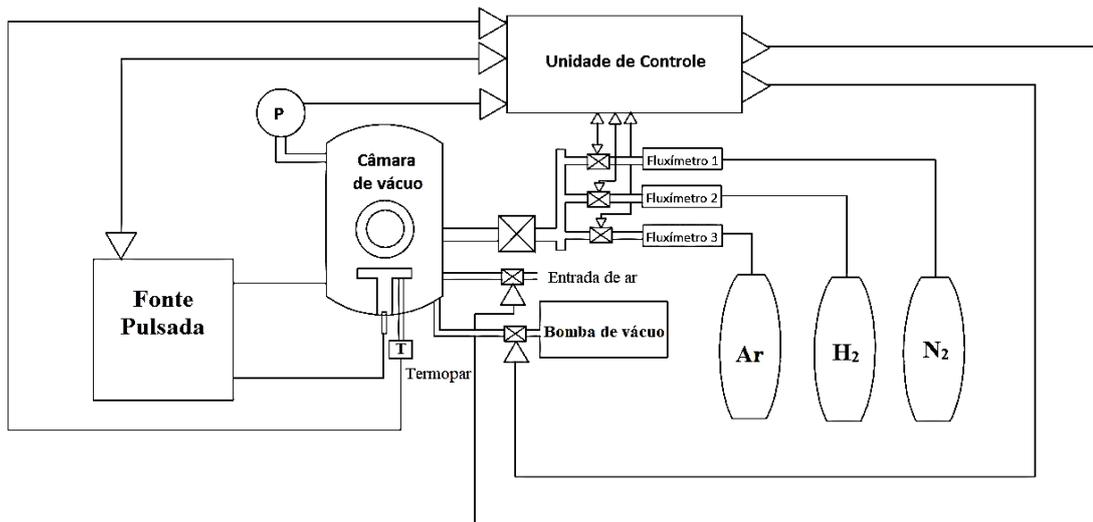
O processo de nitretação de maneira geral envolve três etapas: a formação de nitretos a partir de reações químicas, a adsorção superficial nas peças, e a difusão dos átomos no interior das peças (Alves Junior, 2001).

No processo de nitretação a plasma o meio nitrogenoso é um gás ionizado (plasma), as peças são colocadas em um reator a baixa pressão onde o ar é substituído por uma atmosfera

nitretante. O gás é ionizado ao ser aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos. A camada nitretada é formada principalmente com a deposição de nitretos e a difusão do nitrogênio nas peças formando uma solução sólida de nitrogênio na matriz. De maneira geral a camada nitretada se divide em duas: camada de compostos e zona de difusão. O processo tem a vantagem de ser controlável, permitindo assim a partir do ajuste de parâmetros como pressão, fluxo do gás, corrente e tensão, produzir camadas nitretadas que atendam às diversificadas necessidades de melhora nas propriedades tribológicas (Alves Junior, 2001; Zagonel et al. 2006).

As técnicas assistidas por plasma, bem como os processos envolvidos, podem ser melhores compreendidas quando se conhece o princípio básico de funcionamento dos equipamentos. A Fig. 7 ilustra esquematicamente um reator típico usado no processo de nitretação a plasma.

Figura 7 – Representação esquemática de um equipamento básico para nitretação a plasma.



Fonte: Serra, 2018.

Conforme apresentado na Fig. 7, os componentes principais em um equipamento básico utilizado na nitretação a plasma são: uma câmara de vácuo que possui dois eletrodos,

onde o cátodo funciona também como porta amostras; uma fonte de potência que pode ser contínua, alternada ou pulsada; um sistema de alimentação de gases, constituído pelos cilindros de armazenamento e os fluxímetros para o controle de vazão dos mesmos, além de mangueiras e conexões; uma bomba de vácuo, responsável por manter a câmara a baixas pressões; instrumento de medida de pressão e temperatura; e uma unidade de controle, que recebe a saída dos instrumentos de medida de pressão, temperatura e vazão e permite o ajuste dos parâmetros de tratamento (Melado, 2011).

Inicialmente, produz-se vácuo no reator de aproximadamente 10^{-2} Torr (1 Pa), aplica-se uma diferença de potencial de 400 a 1.200 V entre os eletrodos, e então se introduz o gás de tratamento (uma mistura de $N_2 - H_2$) no reator até atingir a pressão de trabalho (1 – 20 torr), a medida que se aumenta a pressão o brilho vai ficando mais intenso até se atingir uma condição favorável à nitretação, nesse caso o plasma reveste completamente a peça a ser nitretada. Os íons são acelerados para a superfície do cátodo onde acontecem vários efeitos, como aquecimento (Edenhofer, 1974; Alves Junior, 2001).

A nitretação além de possuir um caráter ecológico (pois os gases utilizados no processo não são tóxicos), possui inúmeras vantagens sobre outros processos convencionais, dentre eles podemos citar: possibilidade de tratamento a baixa temperatura (como 300 °C); a estrutura da camada nitretada pode ser controlada através das variáveis do processo; tempo de tratamento inferior se comparado a outros processos convencionais; formação de uma camada uniforme em toda a peça; possibilidade de desnitretação (realizando tratamento apenas com hidrogênio) e mais econômica que outros processos (Alves Junior, 2001; Klein et al. 2013; Nii e Nishimoto, 2012).

Como todo processo, a nitretação a plasma possui algumas limitações, dentre elas podemos citar: o efeito catodo oco, frequentemente está presente em peças que possuem pequenos furos ou concavidades, esse efeito causa um confinamento do plasma que afetará a

temperatura, taxa de *sputtering* e abertura de arcos nessas regiões; efeito de borda que consiste na formação de anéis de restrição que resulta em redução brusca de dureza entre regiões da superfície; efeito da razão área/volume, regiões de peças com maior relação A/V poderão sofrer superaquecimento devido a diferença de densidade de corrente que está relacionada com a geometria da peça (Alves Junior, 2001; Lepicka e Gradzka-Dahlke, 2016; Li et al. 2010).

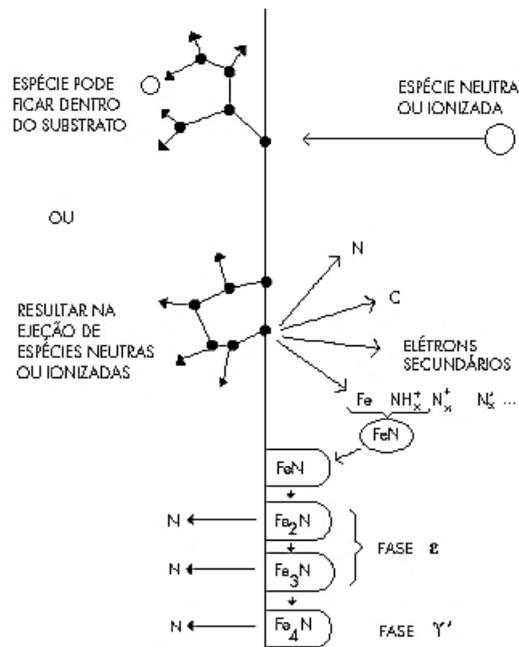
2.3.3 Formação e Morfologia da Camada Nitretada

Devido à complexidade das espécies presentes no plasma nitretante, da interação entre essas espécies e também destas com a superfície a ser nitretada, é bastante difícil propor um único modelo de transferência de massa dos elementos intersticiais para a peça. Vários modelos foram propostos para descrever o mecanismo de nitretação a plasma, um dos primeiros e mais aceito é o proposto por Kölbel, apresentado na Fig. 8 (Rie, 1989; Edenhorfer, 1974).

Nesse modelo a camada é formada a partir da aceleração das espécies ativas do plasma em direção à superfície das peças, ocorrendo assim, o bombardeamento iônico, que é responsável pela pulverização dos átomos da superfície (*sputtering*), esses átomos reagem com nitrogênio presente no plasma, formando nitretos instáveis da forma FeN, que posteriormente são depositados na superfície das peças. O nitreto FeN é, então, recombinado para dar origem a nitretos mais estáveis da forma Fe₂₋₃N, o nitrogênio liberado se difunde para o interior das peças (formando a camada de difusão) ou, volta para o plasma (Saeed et al. 2013).

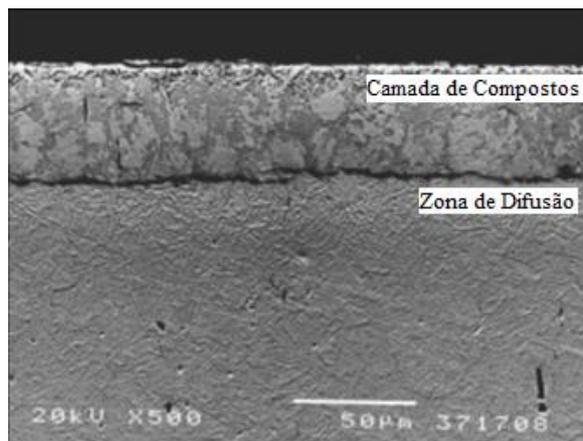
Conforme apresentado na Fig. 9, a camada nitretada se divide em uma zona mais interna formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra, chamada de zona de difusão, ela é formada por uma solução sólida de nitrogênio no substrato e alguns precipitados dispersos de nitreto de ferro ou de outros elementos de liga presente no aço. A zona mais superficial é a zona de ligação ou camada de compostos, ela é formada das fases γ' - Fe₄N e ϵ - Fe₂₋₃N para uma matriz de ferro (Melado, 2011; Wang, Yang e Wang, 2017).

Figura 8 - Mecanismo de formação da camada nitretada segundo Kölbel.



Fonte: Alves Junior, 2001.

Figura 9 – Morfologia da camada nitretada apresentada na micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 420 nitretado a 420 °C durante 2 horas.



Fonte: Adaptado de Li e Bell, 2006.

Na nitretação a plasma o fator determinante para a absorção de nitrogênio está associado com o processo de sputtering. Nesse processo, a camada de compostos se forma antes

da camada de difusão, isso sugere uma formação dinâmica onde os compostos são formados ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico (Rie, 1989).

O crescimento da camada nitretada é determinada pelo tempo, temperatura e potencial de nitretação. Com modificação dessas variáveis é possível obter-se diferentes estruturas de camadas nitretadas. Assim tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos e da zona de difusão, como a relação entre fases presentes na camada de compostos, podem ser amplamente modificadas para se melhorar propriedades metalúrgicas das camadas (Sun e Bell, 1991).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 PARTE EXPERIMENTAL

Esta seção traz a especificação do material utilizado, o procedimento e parâmetros utilizados na preparação, laminação e nitreção, bem como as técnicas usadas para caracterização.

3.1 MATERIAL

O material utilizado foi uma peça de aço API 5L X70 com 8,7 mm de espessura. A composição química está especificada na Tab. 1.

Tabela 1 – Análise química (Espectrometria de Emissão) do API 5L X70 (%p).

C	Si	Mn	S	Al	Cu	Cr
0.0991	0.2585	1.6641	0.0059	0.042	0.0143	0.0214
P	Ni	Mo	Nb	Ti	V	Niobio+Vanadio+Titânio
0.0182	0.0223	0.8164	0.0615	0.019	0.0496	0.1302

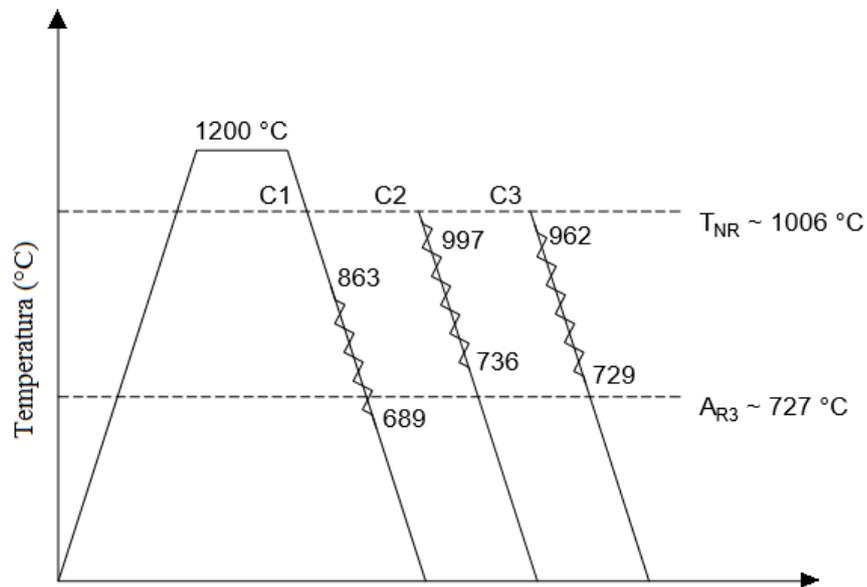
Fonte: Masoumi, 2016.

3.2 LAMINAÇÃO

Para homogeneização, dissolver inclusões e eliminar possíveis zonas de segregação, as peças iniciais foram aquecidas à 1200 °C por 1 hora em um forno tipo mufla de especificação EDG F1200°C.

A chapa de 8,7 mm, após o aquecimento, foi submetida a três diferentes rotas de laminação a morno controlada, em temperaturas abaixo da T_{NR} – calculada de acordo com Farahat (2008), como mostra a Fig. 10, com redução até: 4,4; 3,8 e 2,7 mm (49,4, 56,3 e 68,9 % de redução, respectivamente), processo realizado em um laminador Stanat TA-315, capacidade 50 tf e velocidade de rotação de 273 rpm. A observação da temperatura durante a laminação se deu através de um termômetro infravermelho Minolta/Land Cyclops 152. Após a laminação as amostras foram resfriadas ao ar na temperatura ambiente. Essa operação tomou como referência a utilizada por Masoumi (2016).

Figura 10 – Esquema do processo de laminação a morno utilizado.



Fonte: Autoria própria (2018).

3.3 CORTE DAS AMOSTRAS

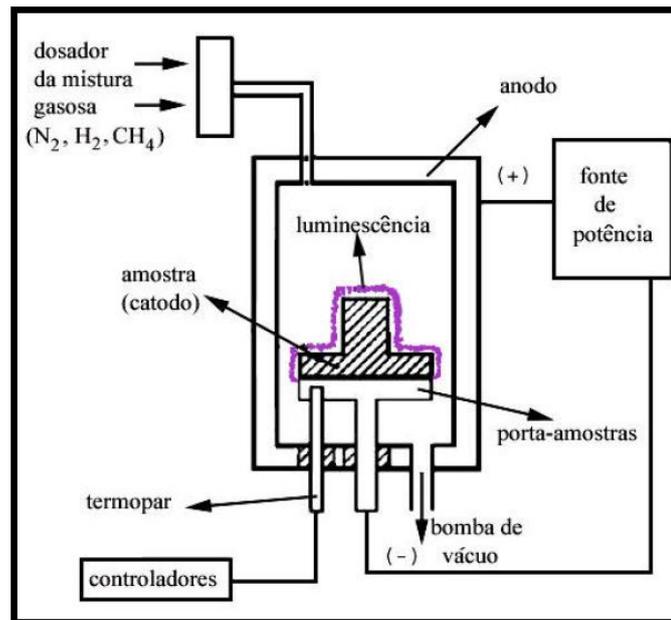
Após a laminação as chapas de aço foram cortadas em pequenas amostras de tamanho 15 X 15 mm utilizando cortadeira metalográfica. As amostras foram nomeadas da seguinte forma para facilitar sua identificação: SL - Amostra no estado como recebido, sem laminação a morno; C1 - Amostra laminada com 49,4 % de redução; C2 - Amostra laminada com 56,3 % de redução; C3 - Amostra laminada com 68,9 % de redução.

3.4 NITRETAÇÃO A PLASMA

Para o tratamento de nitretação, as amostras foram preparadas com lixas d'água de granulometria 180, 360, 400, 600 e 1200 mesh e posteriormente polidas com pasta de diamante com granulometria 3 µm até adquirir um aspecto espelhado.

Os tratamentos de nitretação a plasma foram realizados em um reator da marca SDS Plasma que funciona com tensão máxima de 800 V. A Fig. 11 representa o esquema do sistema utilizado na nitretação.

Figura 11 - Esquema do sistema utilizado na aplicação da nitretação a plasma



Fonte: Junior e Ribeiro, 2003.

As amostras com e sem laminação a morno foram submetidas a tratamentos de nitretação a plasma convencional e utilizando gaiola catódica (depósito de patente número PI0603213-3) desenvolvido por Rômulo Sousa e colaboradores em 2006. Os procedimentos e parâmetros utilizados serão mostrados a seguir.

3.4.1 Nitretação a Plasma Convencional

A nitretação a plasma se realizou semelhante ao apresentado no esquema da Fig. 11. Antes do tratamento termoquímico, as amostras foram imersas em um béquer com acetona e inseridas em um equipamento de ultrassom por 10 minutos, posteriormente foi realizada secagem das mesmas.

Foram nitretadas duas amostras de aço de cada uma das condições: SL, C1, C2 e C3, a nitretação iniciou-se com um pré-sputtering para a remoção de impurezas remanescentes e ativação da superfície das amostras. Ao término do pré-sputtering os parâmetros foram alterados para o início do tratamento, conforme mostra a Tab. 2. O resfriamento aconteceu dentro da câmara de vácuo do reator até a temperatura ambiente.

Tabela 2 - Parâmetros de tratamento de nitretação a plasma convencional.

PARÂMETROS	NITRETAÇÃO A PLASMA CONVENCIONAL	
	PRÉ-SPUTTERING	TRATAMENTO
TEMPERATURA	350 °C	450 °C
PRESSÃO	1,5 Torr	2,5 Torr
FLUXO DE GASES	50% H ₂ – 50% Ar	75% H ₂ – 25% N ₂
TENSÃO	800 V	800 V
DURAÇÃO	1 h	4 h

Fonte: Autoria própria, 2018.

3.4.2 Nitretação a Plasma com Gaiola Catódica

A gaiola catódica utilizada nesse trabalho consistia de uma tela de aço inoxidável austenítico AISI 316, a escolha do material da gaiola foi devido à resistência a corrosão do material. Ela possui as seguintes dimensões: altura 30 mm e diâmetro 50 mm, a tampa da gaiola consiste em um disco também de aço inoxidável. As paredes da gaiola contem furos com 8 mm de diâmetro com distâncias entre os centros de furos adjacentes de 9,2 mm.

Ela é posicionada no porta-amostras do reator e envolve as amostras de aço API que estão sobre um disco de alumina com 40 mm de diâmetro e 3 mm de espessura para que estas estejam isoladas (em potencial flutuante), dessa forma o potencial elétrico irá atuar apenas na gaiola e não sobre as amostras.

Antes de iniciar o tratamento as amostras e gaiola foram imersas em um béquer com acetona e inseridas em um equipamento de ultrassom por 10 minutos, posteriormente foi realizada a secagem das mesmas.

Com exceção de alguns parâmetros, a nitretação com gaiola foi semelhante a convencional. Foram nitretadas duas amostras de aço de cada uma das condições: SL, C1, C2 e C3, a nitretação iniciou-se com um pré-sputtering e ao termino, os parâmetros foram alterados conforme mostra a Tab. 3. O resfriamento aconteceu dentro da câmara de vácuo do reator até a temperatura ambiente.

Tabela 3 - Parâmetros de tratamento de nitretação a plasma com gaiola catódica.

PARÂMETROS	NITRETAÇÃO COM GAIOLA CATÓDICA	
	PRÉ-SPUTTERING	TRATAMENTO
TEMPERATURA	350 °C	450 °C
PRESSÃO	1,5 Torr	2,5 Torr
FLUXO DE GASES	50% H ₂ – 50% Ar	25% H ₂ – 75% N ₂
TENSÃO	800 V	800 V
DURAÇÃO	1 h	4 h

Fonte: Autoria própria, 2018.

3.4.3 Nomenclatura das Amostras Nitretadas.

As amostras submetidas a nitretação a plasma convencional e com gaiola catódica foram nomeadas conforme a condição de laminação, tipo de tratamento (convencional ou com gaiola) e temperatura de tratamento, segundo a Tab. 4.

Tabela 4 - Nomenclatura das amostras submetidas a nitretação a plasma.

CONDIÇÃO DE LAMINAÇÃO	NITRETAÇÃO A PLASMA			
	Convencional		Gaiola Catódica	
	450 °C	500 °C	450 °C	500 °C
SL	SLNC450	SLNC500	SLGC450	SLGC500
C1	C1NC450	C1NC500	C1GC450	C1GC500
C2	C2NC450	C2NC500	C2GC450	C2GC500
C3	C3NC450	C3NC500	C3GC450	C3GC500

Fonte: Autoria própria, 2018.

3.5 MICROSCOPIA ÓTICA

Para a análise microestrutural, as amostras foram cortadas no sentido de laminação e suas seções transversais foram embutidas em baquelite, elas passaram por procedimento padrão na metalografia que consiste em preparação da superfície com lixas d'água SiC de granulometria 180, 360, 400, 600 e 1200 mesh e posteriormente polidas com pasta de diamante com granulometria 3 µm. Dessa forma, as amostras foram atacadas com Nital - 2% para determinar a microestrutura e observar a camada nitretada usando um microscópio ótico BEL - modelo MTM – 1A.

As imagens das microestruturas e camada de compostos foram obtidas com um aumento 500 e 800 vezes, respectivamente. As espessuras de camadas nas amostras nitretadas foram medidas com auxílio de software ImageJ.

3.6 ENSAIOS DE MICRODUREZA

As medidas de microdureza na escala Vickers foram baseadas na norma ASTM E-384 e realizado em todas as amostras. Cada resultado de microdureza foi obtido através de uma média de sete indentações, na superfície de laminação no sentido da borda para o centro das amostras, com carga de 50 gf (HV 0.05) e tempo de aplicação de 15 segundos utilizando o microdurômetro Shimadzu modelo HMV 2000.

3.7 DRX

Os padrões de difração das amostras nitretadas foram realizados em um equipamento modelo Philips – X’Pert, utilizando radiação de cobalto com análise de 20° a 100°.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

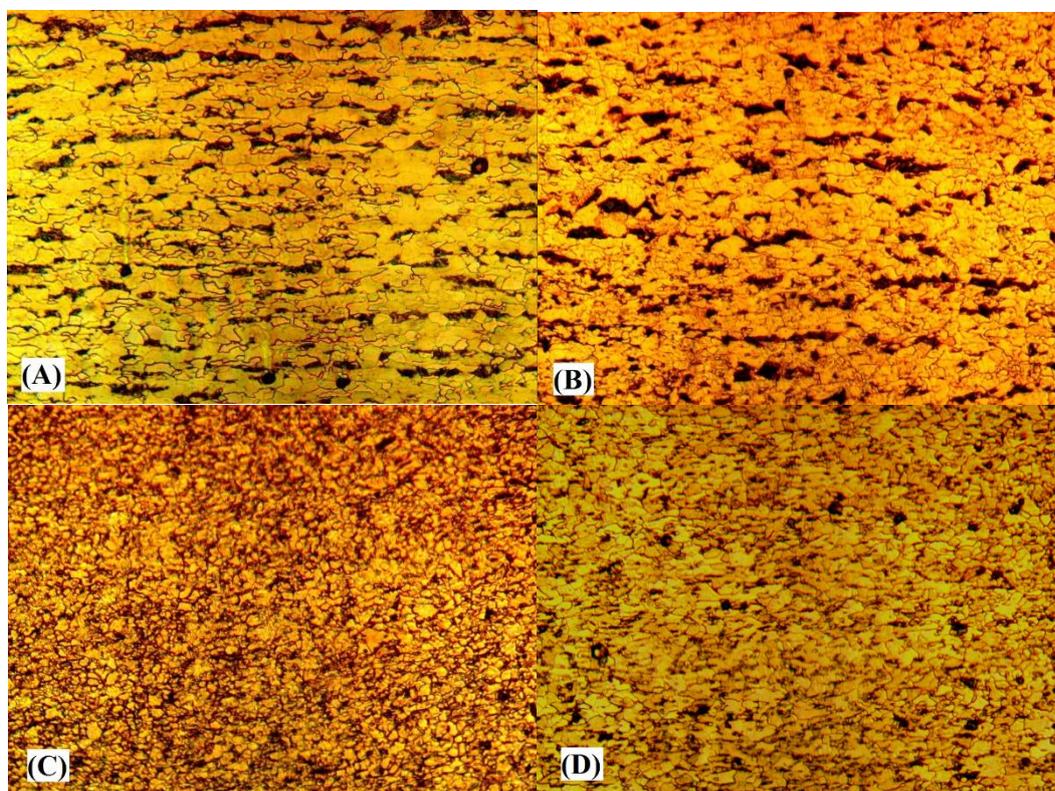
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados da análise microestrutural e formação de camada superficial através de microscopia ótica, ensaio de microdureza Vickers e DRX.

4.1 MICROSCOPIA ÓTICA

A Fig. 12 apresenta a microestrutura da seção longitudinal das amostras iniciais, como recebido e submetido a laminação a morno. Em todas as amostras pode-se perceber a presença de duas fases, a ferrita (fase mais clara) e perlita (fase mais escura). Essa microestrutura é característica desse tipo de material, e também já foi observada por outros autores (Masoumi, 2016; Hincapie-Ladino, 2012; Pereira, 2017).

Figura 12 – Imagem microestrutural do aço API 5L X70 nas condições SL (A), C1 (B), C2 (C) e C3 (D), ataque Nital 2 %, 500x.



Fonte: Autoria própria (2018).

O material inicial SL, Fig. 12.A, possui microestrutura ferrita-perlita bandeada, microestrutura característica do processo de laminação desses materiais, colônias alinhadas de perlita se apresentam entre camadas de ferrita.

Na Fig. 12.B, que representa a condição de laminação C1, apresenta a mesma microestrutura do material inicial (ferrita e perlita), porém o bandeamento perdeu um pouco sua característica. As colônias de perlita aparecem discretamente mais dispersas se comparadas ao material inicial.

A condição de laminação C2, Fig. 12.C, apresenta uma microestrutura mais homogênea e predominante de ferrita, com pouca quantidade de perlita, que aparece dispersa. Visualmente, os grãos de ferrita são equiaxiais e menores se comparados ao material inicial.

Na amostra C3, Fig. 12.D, o efeito na microestrutura devido a laminação a morno é o mesmo que nas outras condições de laminação (C1 e C2), dispersão e menor quantidade da fase perlita, diminuindo seu bandeamento.

O trincamento induzido por hidrogênio depende da microestrutura dos aços, uma vez que esta determinará a densidade e os tipos de sítios de aprisionamento de “H”, Esses sítios de aprisionamento são classificados de maneira simplificada pela norma ASTM 6148-97 como reversíveis e irreversíveis. Essa classificação leva em conta a energia de ligação do sítio com o hidrogênio e o tempo de permanência do átomo no “trap” (Zhao, Yang e Shan, 2003; ASTM, 2003; Thomas et al. 2004).

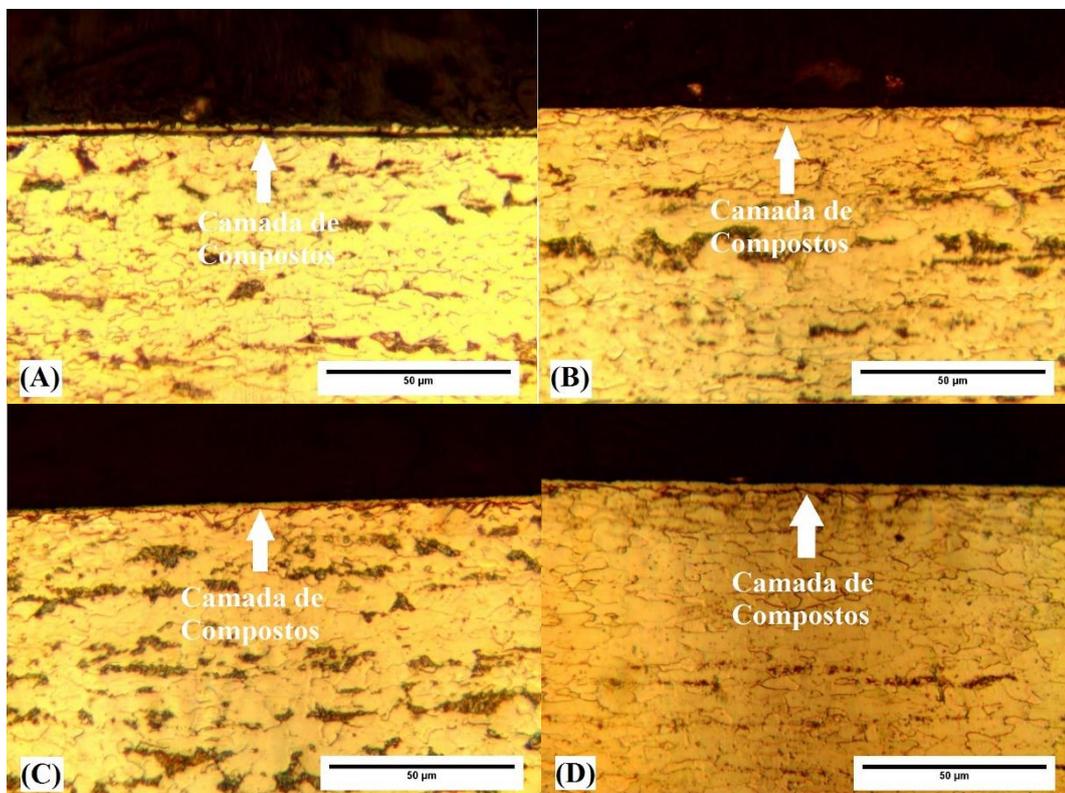
Segundo Wang et al. (2003), as interfaces carbeto-ferrita em aços perlíticos são sítios preferenciais para o acúmulo irreversível de hidrogênio. Outros autores (Liou, Wang e Hsieh, 1996) afirmam que regiões de bandeamento apresentam maior quantidade desse tipo de interface. Além do mais, microestruturas alinhadas (segregação) promovem caminhos de propagação de trincas (Elboujdaini e Revie, 2009). Esse efeito foi observado por Hincapie-

ladino (2016), onde trincas induzidas por hidrogênio iniciaram-se no bandeamento e se propagaram em regiões de ferrita/perlita.

Dessa forma, a ausência de bandas de segregação, microestrutura homogênea, baixo volume e distribuição de perlita, observado nas amostras submetidas a laminação a morno, podem diminuir a susceptibilidade ao HIC. Porém será necessário fazer ensaios de resistência ao trincamento por “H” para confirmar o proposto.

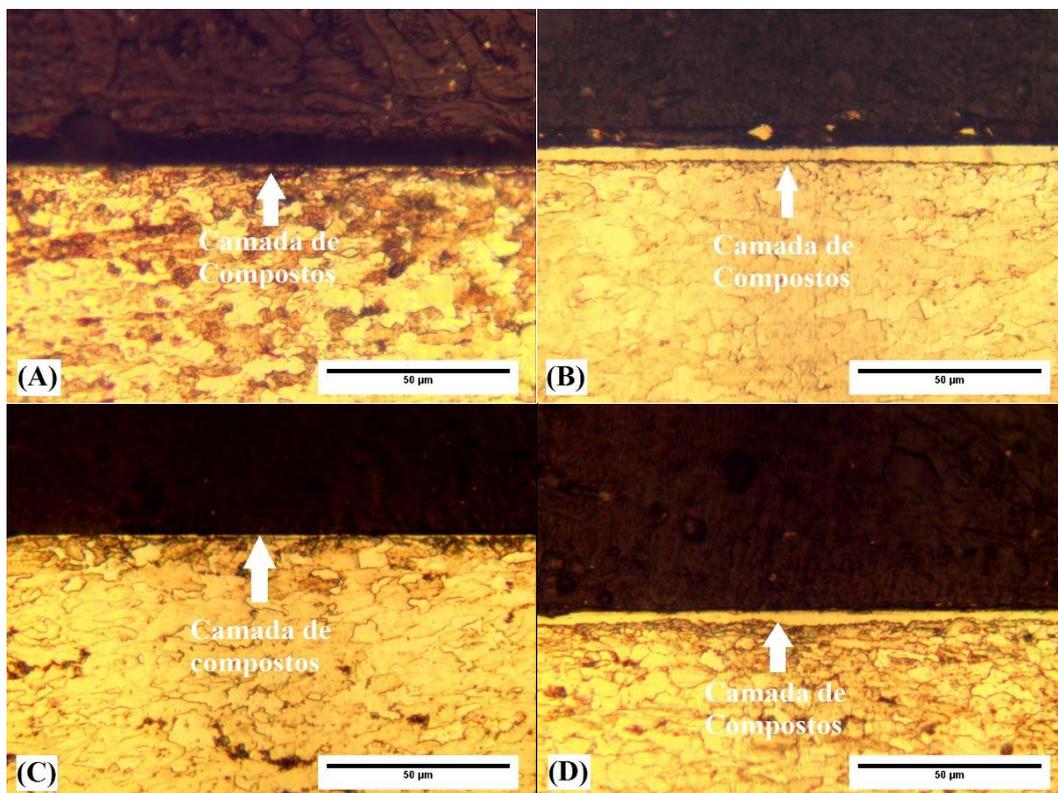
As Figuras 13 a 16 apresentam as micrografias das amostras SL, C1, C2 e C3 submetidas a nitretação a plasma convencional e com gaiola catódica como forma de observar a formação de camada superficial nesses aços. Elas foram medidas e seus valores de espessuras são apresentados na Tab. 5.

Figura 13 – Imagem do aço API 5L X70 nas condições SLGC450 (A), SLGC500 (B), SLNC450 (C) e SLNC500 (D). Ataque nital 2 %, aumento de 800X.



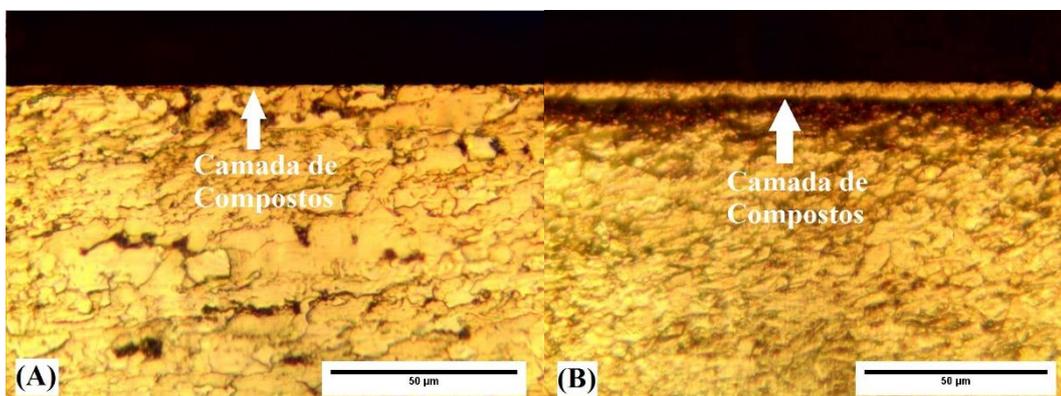
Fonte: Autoria própria (2018).

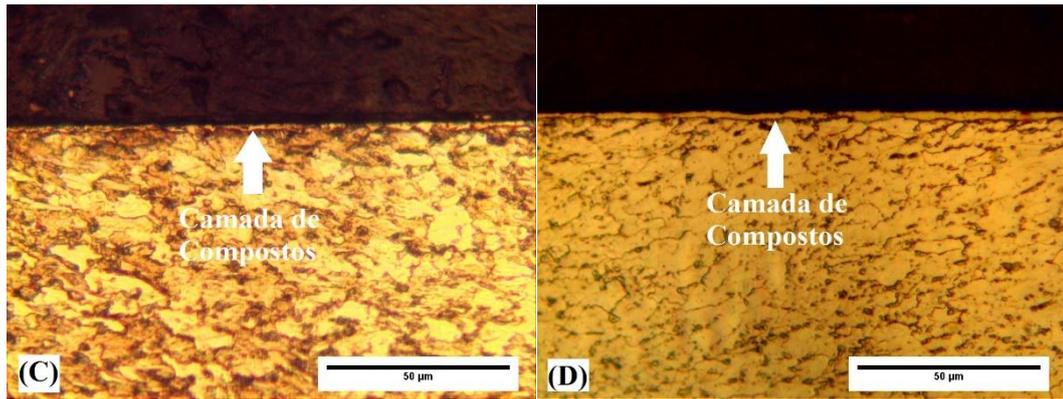
Figura 14 – Imagem do aço API 5L X70 nas condições C1GC450 (A), C1GC500 (B), C1NC450 (C) e C1NC500 (D). Ataque nital 2 %, aumento de 800X.



Fonte: Autoria própria (2018).

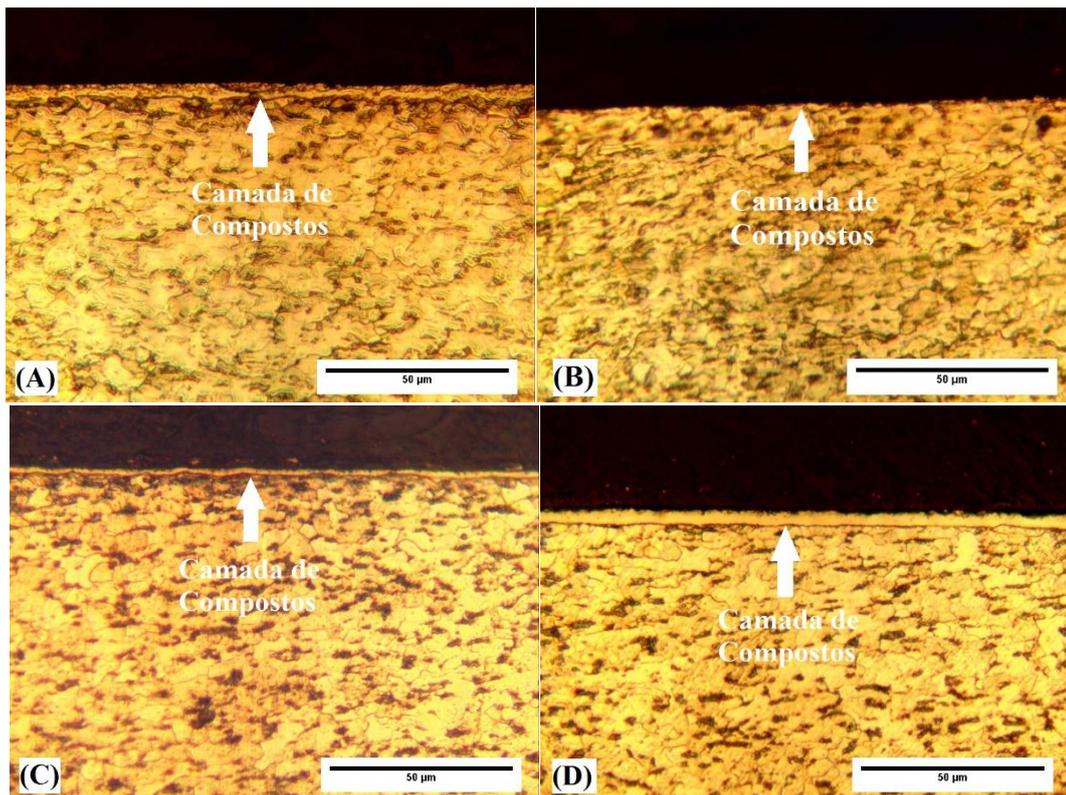
Figura 15 – Imagem do aço API 5L X70 nas condições C2GC450 (A), C2GC500 (B), C2NC450 (C) e C2NC500 (D). Ataque nital 2 %, aumento de 800X.





Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 16 – Imagem do aço API 5L X70 nas condições C3GC450 (A), C3GC500 (B), C3NC450 (C) e C3NC500 (D). Ataque nital 2 %, aumento de 800X.



Fonte: Autoria própria (2018).

As figuras mostram a formação de uma camada de compostos de pequena espessura em todas as amostras submetidas a nitretação. Sua espessura variou conforme a temperatura e tipo de tratamento.

Tabela 5 – Valores de espessura de camada de compostos das amostras nitretadas.

Condição de Laminação	Convencional 450 °C	Convencional 500 °C	Com Gaiola 450 °C	Com Gaiola 500 °C
SL	1,933 μm	2,706 μm	1,521 μm	2,219 μm
C1	0,669 μm	2,805 μm	1,462 μm	3,967 μm
C2	1,375 μm	1,540 μm	0,582 μm	3,819 μm
C3	1,421 μm	3,250 μm	1,132 μm	0,581 μm

Fonte: Autoria própria (2018).

Os pequenos valores de espessura de camada superficial obtidos estão de acordo com o observado por outros autores como Silva Júnior (2016), Zampronio, Fassini e De Miranda (1995) e Bott et al. (1998).

De acordo com a Tab. 5, pode-se perceber uma variação de tamanho de espessura em tratamentos convencionais ou com gaiola catódica realizados na mesma temperatura, mas em condição de laminação diferente. As características microestruturais como quantidade e forma de contorno de grão, fases preferenciais de difusão (perlita) e interfaces, que podem influenciar a difusão do hidrogênio, também podem influenciar na cinética de difusão do nitrogênio no interior do metal, gerando diferentes valores de camadas superficiais e de difusão (não analisadas nesse trabalho).

Na Tab. 5 pode-se notar tratamentos com pequenos valores de camada superficial, esse resultado pode estar relacionado com fatores externos ao tratamento de nitretação, como flutuação de tensão na rede que pode ocasionar aberturas de arcos e comprometer o processo.

Com exceção de alguns tratamentos, pode-se perceber o aumento da espessura de camada com o aumento da temperatura de nitretação, tanto para nitretação a plasma convencional e com gaiola catódica. Essa diferença pode ser explicada pelo aumento da taxa de *sputtering* com o aumento da temperatura, facilitando o aumento da camada superficial, como observado por Rolinski e Sharp (2001).

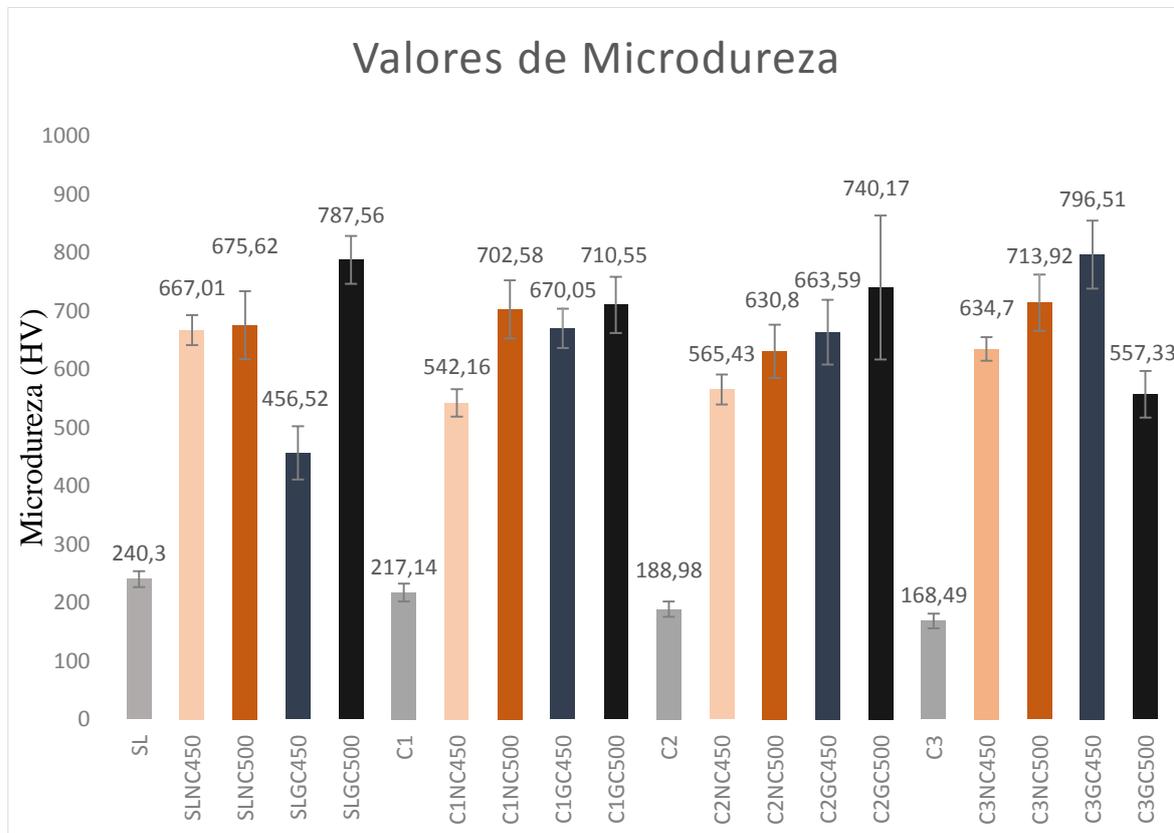
De acordo com Sousa (2006), a diferença entre os processos de nitretação a plasma convencional e com gaiola catódica está na formação da camada nitretada. No primeiro, o

sputtering ocorre diretamente na superfície das amostras nitretadas, havendo assim, uma concorrência entre dissociação e formação da camada superficial. Já no processo utilizando gaiola catódica, o *sputtering* ocorre na gaiola (tela ativa). Dessa forma não há dissociação da camada superficial formada. O esperado é que obtivéssemos maiores valores de camada superficial para tratamentos com gaiola, porém nem sempre isso se mostrou real, talvez durante o corte das amostras nitretadas parte da camada pode ter se desgastado, proporcionando erros ou dificultando sua medição.

4.2 ANÁLISE DE MICRODUREZA

A Fig. 17 apresenta os resultados de microdureza obtidos das amostras, antes e após a realização de nitretação para atestar o endurecimento superficial.

Figura 17 – Resultados de microdureza para as amostras com e sem nitretação.



Fonte: Autoria própria (2018)

De acordo com a Fig. 17, pode-se observar uma pequena variação na microdureza superficial das amostras sem nitretação (SL, C1, C2 e C3). Essa variação pode estar relacionada com a mudança na microestrutura da amostra entre as condições de laminação. Foi visto através da análise por microscopia ótica (Fig. 12), que o conteúdo de perlita (fase mais dura) diminuiu com a aplicação de laminação a morno. Além disso, outro fator que pode ter influenciado essa propriedade é o tamanho e forma dos grãos, já que o contorno dos mesmos funciona como barreiras para o movimento de discordâncias e consequente deformação plástica. Dessa forma, sua quantidade pode influenciar nos resultados. Também podem estar presentes fases dispersas na matriz, como bainita superior e componentes martensita-austenita observados por Masoumi (2016), não detectáveis na microscopia ótica.

Com o auxílio da figura acima pode-se atestar o alto endurecimento superficial dos aços submetidos a nitretação a plasma convencional e com gaiola catódica, obtendo um aumento mínimo de 150 % para a amostra C1NC450, e máximo de 370 % para a amostra C3GC450.

Devido aos baixos valores de camada de compostos, o indentador do microdurômetro pode ter ultrapassado a camada superficial e obtido contribuições do substrato na sua microdureza, deduzindo a formação de zona de difusão nas amostras nitretadas.

Considerando uma mesma condição de laminação e mesma temperatura de nitretação (450 °C ou 500 °C), em geral as amostras submetidas a nitretação com gaiola catódica apresentaram superfícies com maior dureza que as nitretadas a plasma convencional.

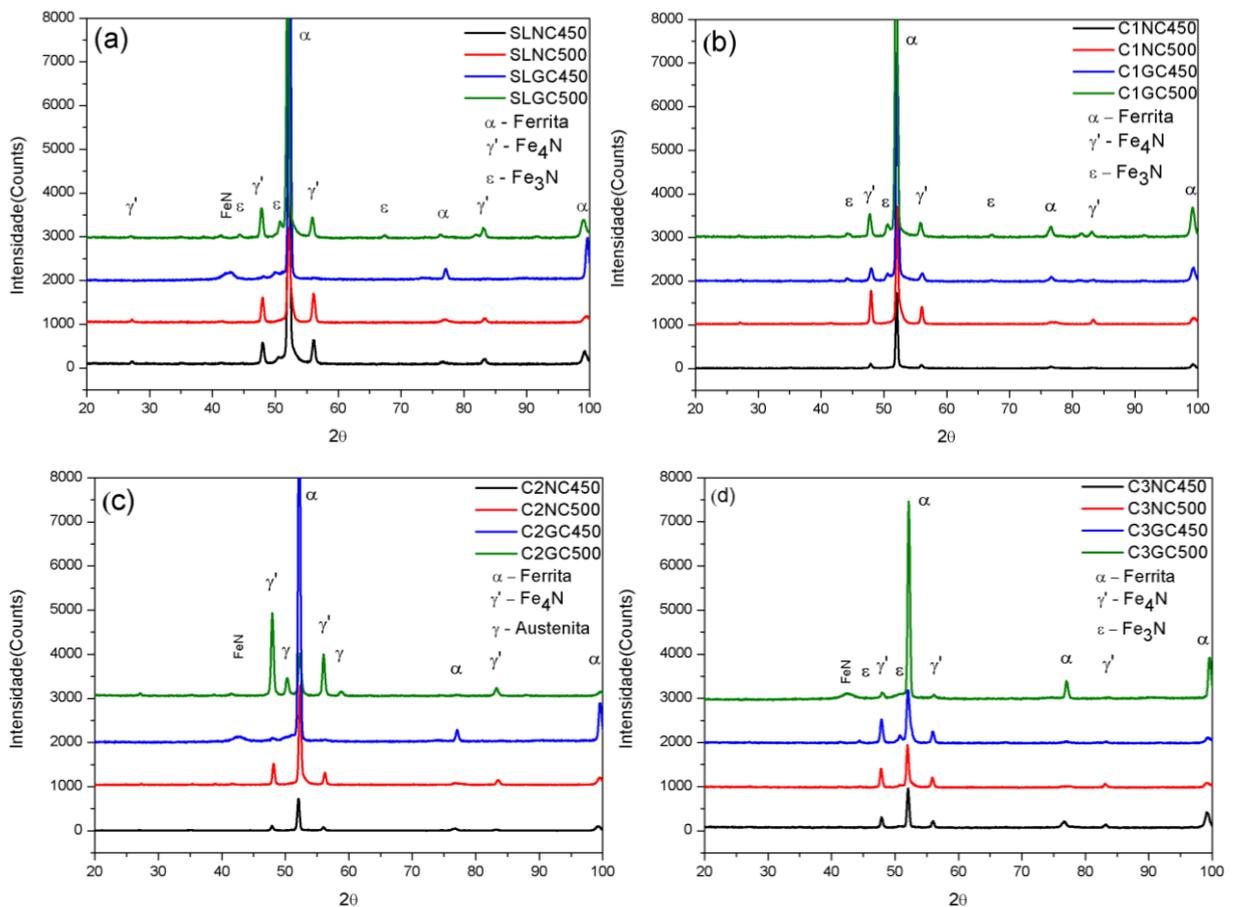
As amostras nitretadas a plasma de forma convencional apresentaram maiores valores de microdureza superficial quanto maior a temperatura de tratamento e maior espessura de camada de compostos. Nas amostras submetidas a nitretação com gaiola não se observa o mesmo fenômeno.

Houve também variação na dureza quando se observa amostras de diferentes condições de laminação submetidas ao mesmo processo termoquímico. Como citado, a microdureza avaliada pode ter contribuição da dureza da zona de difusão, essa por sua vez depende de características microestruturais como tamanho de grãos e presença de fases duras como perlita, que pode influenciar na cinética de difusão do nitrogênio e gerar diferentes valores de microdureza.

4.3 DRX

Os padrões DRX das amostras das condições SL, C1, C2 e C3 nitretadas a plasma estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Padrões DRX das amostras SL(a), C1(b), C2(c) e C3(d) nitretadas a plasma.



Fonte: Autoria própria (2018).

Em geral, os padrões de difração das amostras nitretadas, apresentam como fases presentes a ferrita (ferro- α) e os nitretos γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{2-3}N). As fases obtidas também estão de acordo com Silva Júnior (2016), Zampronio, Fassini e De Miranda (1995) e Bott et al. (1998).

Pode-se perceber através da Fig. 18 que nos tratamentos de nitretação a plasma convencional, está presente em maior quantidade o nitreto γ' (Fe_4N) em comparação com ϵ (Fe_{2-3}N) que aparece em menor quantidade e em tratamentos a 500 °C. Isso deve-se ao sputtering causar uma descarbonetação superficial nas amostras, favorecendo a deposição dessa fase. O fato de os tratamentos convencionais apresentarem camada monofásica, reforça a idéia de que a microdureza está relacionada com a espessura de camada de compostos.

Já nos tratamentos com gaiola catódica, percebe-se uma maior intensidade de nitretos do tipo ϵ (Fe_{2-3}N). Nesse caso como o sputtering ocorre na gaiola, não há descarbonetação superficial. Portanto um maior conteúdo de carbono favorece a formação de camada bifásica γ' e ϵ mesmo na temperatura de 450 °C (Sousa, 2014). A presença de camada bifásica reforça a ideia de que a microdureza superficial desses tratamentos não está relacionada apenas com a espessura de camada, mas com a intensidade relativa entre os nitretos (nitreto de maior dureza).

O difratograma da amostra C2GC500, Fig. 18.c, apresentou picos bem nítidos relacionados à fase γ (austenita). Kurny (1988) observou a formação dessa fase em amostras de ferro nitretadas em curto espaço de tempo entre 500 e 550 °C. Já Metin e Inal (1987) observaram a formação de austenita em amostras de ferro nitretadas com resfriamento ao ar. Considerando isso, alguma irregularidade no processo (como abertura de arco) pode ter favorecido a estabilização dessa fase durante a nitretação a plasma, visto que ela não foi observada em nenhuma outra amostra.

As amostras SLGC450 (Fig. 18.a), C2GC450 (Fig. 18.c) e C3GC500 (Fig. 18.d) apresentaram apenas picos referentes as fases α (ferrita) e FeN (nitreto metaestável que se transformaria em γ' e ϵ). A presença dessas fases em conjunto com a baixa espessura de camada e microdureza dessas amostras sugerem a má formação da camada nitretada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

Os resultados de microscopia ótica mostraram que a aplicação de laminação a morno, nos parâmetros utilizados nesse trabalho, gerou microestruturas com características mais favoráveis ao aumento da resistência ao trincamento induzido por hidrogênio, dentre elas, diminuição do bandeamento e quantidade de fase perlita.

Através das micrografias foi observado também a presença de camada de compostos com espessuras que variam entre $0.581 \mu\text{m}$ e $3.967 \mu\text{m}$ nas amostras submetidas a nitretação a plasma.

Os resultados de microdureza atestam um elevado endurecimento superficial, chegando a um aumento mínimo de 150 % máximo de 370 %, o alto endurecimento superficial confrontado com a baixa espessura da camada de compostos sugere a formação também de zona de difusão no substrato do material.

Os resultados de microdureza apresentados podem ter contribuição da dureza do substrato (que por sua vez está relacionada com características microestruturais como forma e tamanho de grão ferrítico, presença e segregação de fase perlita), espessura da camada de compostos (relacionado com a temperatura) e composição dessa camada.

Foi observado uma relação direta entre a espessura da camada superficial e a microdureza dos aços submetidos a nitretação a plasma convencional, possivelmente devido a formação de camada monofásica γ' . O mesmo não foi observado para as amostras nitretadas com gaiola catódica, devido a formação de camada bifásica γ' e ϵ . Dessa forma, mesmo algumas amostras com espessura de camada menor, apresentaram microdureza maior.

Os padrões de difração por raios-x mostraram composição de camada superficial semelhantes entre as amostras nitretadas a plasma convencional e com gaiola catódica, formando nitretos do tipo γ' e ϵ .

Embora os processos por nitretação a plasma convencional e com gaiola catódica terem apresentado resultados semelhantes, o segundo apresentou, no geral, superfícies com maior dureza que o convencional. Esse fenômeno está relacionado com a diferença na formação da camada nitretada dos dois processos. A nitretação a plasma convencional em geral produz camada superficial de menor espessura e composta por nitretos γ' , enquanto a com gaiola produz camadas mais espessas e nitretos γ' e ϵ .

REFERÊNCIAS

American Petroleum Institute. *API specification 5L*, Forty-second edition, January 2000. STD, API/Petro Spec 5L-ENGL, 0732290-0618046-743.

American Petroleum Institute, Washington, DC. *API SPECIFICATION 5L; Specification for Line Pipe*, 4.ed. Março, 2004.

American Society of Mechanical Engineers (ASME) (2012) *ASME B31G: Manual for Determining the Remaining Strength of Corroded Pipelines*, American Society of Mechanical Engineers, New York.

American Society of Mechanical Engineers (ASME) (2012) *ASME B31: Gas Transmission and Distribution Piping Systems—ASME Code for Pressure Piping*.

Alves Junior, C. (2001). *Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações*.

Alves, C. A. F. C. (2002) Estudo da nitretação a plasma aplicada em ferramentas para fresamento. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ASTM E 384-07. (2007). *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*, U.S.A.

ASTM. G148-97 (2003). Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.

Brasil. (2003). Gasnet, *Sítio de gás natural*. Gasodutos. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br>>.

Bott, A. H., Brühl, S. P., Gomez, B., Zampronio, M. A., Miranda, P. E. V., & Feugeas, J. N. (1998). Pulsed-plasma-nitrided API 5L X-65 steel: hydrogen permeability and microstructural aspects. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(24), 3469.

Bueno, A. H. S., Moreira, E. D., e Gomes, J. A. C. P. (2014). Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel. *Engineering Failure Analysis*, v. 36, Pag. 423-431.

Burm, K. T. A. L. (2012). Plasma: The fourth state of matter. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 32, Pag. 401–407.

Chiaverini, V. (1990). *Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos*. (6th ed.). Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo.

Cooper, R. E. O. (2004). Soldagem e Caracterização das propriedades Mecânicas de Dutos de Aços API 5L-X80 com Diferentes Arames Tubulares. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

Dong, C. F., Liu, Z. Y., Li, X. G. (2009). Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *International journal of hydrogen energy*, v. 34, n. 24, Pag. 9879-9884.

Edenhofer, B. (1974). Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding. Pt. 1. *Heat Treatment Metals*, n. 1, Pag. 23-28.

EIA (2011) International Energy Outlook (2011). Report No. DOE/EIA-0484(2011). Disponivel em: <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/world>.

Elboujdaini, M., & Revie, R. W. (2009). Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC). *Journal of solid state electrochemistry*, 13(7), 1091-1099.

Farahat, A. I. Z. (2008). Dilatometry determination of phase transformation temperatures during heating of Nb bearing low carbon steels. *journal of materials processing technology*, 204(1-3), 365-369.

Júnior, F., e Ribeiro, A. (2003). Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Gray, J. M. (2012). Low manganese sour service line pipe steel. In *Microalloyed Steels for Sour Service: Int. Seminar* (pp. 20-22).

Haldar, H.; Suwas, S.; Bhattacharjee, D. (2008). *Microstructure and Texture in Steel and Other Materials*. (1st. Ed). India: Springer. Pag. 78.

Hincapie-Ladino D. (2012). Resistencia a corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5LX65. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Hincapie-Ladino, D. e Falleiros, N. A. (2015). Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 12(1).

Hincapie-Ladino, D. (2016). Corrosão, permeabilidade e danos provocados por hidrogênio em aços microligados. Tese de Doutorado em Ciências. Universidade de São Paulo.

Hippert, E. J. (2004). Investigação Experimental do Comportamento Dúctil de Aços API-X70 e Aplicação de Curvas de Resistência J- Δ a para Previsão de Colapso em Dutos. Tese de Doutorado em Engenharia Naval. Escola Politécnica da USP. São Paulo.

Honeycombe, R. W. K.; Fortes, M. A.; Ferro, A. C. (1982). *Aços: microestruturas e propriedades*.

Howatson, A. M., & Pitarch, A. G. (1970). *Descargas electricas en gases*. Urmo. 198p.

Hyodo, T., Iino, M., Ikeda, A., Kimura, M., e Shimizu, M. (1987). The hydrogen permeation and hydrogen-induced cracking behaviour of linepipe in dynamic full scale tests. *Corrosion science*, v. 27, n. 10-11, Pag. 1077-1098.

Kermani MB, Harr D. (1995). The impact of corrosion on oil and gas industry. *Proceedings of Annual Technical Conference and Exhibition*, Março, 11-14; Bahrain.

Klein, A. N. et al. (2013). Plasma Science and Technology Related content DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy : an Overview. *Plasma Science and Technology*, v 15, 70-81.

Kurny, A. S. W., Mallya, R. M., & Rao, M. M. (1988). On the formation of austenite during ion nitriding of Armco iron. *Journal of the Less Common Metals*, 144(2), 201-207.

Lepicka, M.; Gradzka-Dahlke, M. (2016) Direct Current and Pulsed Direct Current Plasma Nitriding of Ferrous Materials A Critical Review. *Acta Mechanica et Automatica*, 10, 150–158.

Li, C. X., & Bell, T. (2006). Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. *Corrosion Science*, 48(8), 2036-2049.

Li, Y. et al. (2010). Plasma nitriding of 42CrMo low alloy steels at anodic or cathodic potentials. *Surface & Coatings Technology*, 204, 2337–2342.

Liou, H. Y., Wang, S. C., & Hsieh, R. I. (1996). Effects of microstructures on hydrogen embrittlement and absorbed energies in a low carbon steel. *China Steel Technical Report(Taiwan)*, 10, 22-31.

Masoumi, M., Silva, C. C., e de Abreu, H. F. G. (2016). Effect of crystallographic orientations on the hydrogen-induced cracking resistance improvement of API 5L X70 pipeline steel under various thermomechanical processing. *Corrosion Science*, 111, 121-131.

Masoumi, M. et al. (2016). Texture Study Across Thickness of API X70 Steel After Hot Deformation and Different Posttreatments. *JOM*, v. 68, n. 1, p. 401-409.

National Association of Corrosion Engineers - NACE. *NACE TM 0198-2004: slow strain rate test method for screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oilfield service*. NACE International; 2005.

Nafisi, S., et al. (2012). Texture and mechanical properties of API X100 steel manufactured under various thermomechanical cycles. *Materials Science and Engineering: A* 531. 2-11.

Nayak, S. S., Misra, R. D. K., Hartmann, J., Siciliano, F., e Gray, J. M. (2008). Microstructure and properties of low manganese and niobium containing HIC pipeline steel. *Materials Science and Engineering: A*, v. 494, n. 1-2, Pag. 456-463.

Nii, H.; Nishimoto, A. (2012). Surface modification of ferritic stainless steel by active screen plasma nitriding. *Journal of Physics*, 379, 1-7.

Melado, A. C. (2011). Influência dos Parâmetros de Nitretação a Plasma na Resistência ao Desgaste Microabrasivo do Aço Ferramenta AISI H13. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo.

Metin, E., & Inal, O. T. (1987). Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. *Journal of Materials Science*, 22(8), 2783-2788.

Tzevelekou, T., Flampouri, A., Rikos, A., Vazdirvanidis, A., Pantazopoulos, G., e Skarmoutsos, D. (2013). Hot-water corrosion failure of a hard-drawn copper tube. *Engineering Failure Analysis*, v. 33, Pag. 176-183.

Pereira, V. S. M. (2017). Efeito de características microestruturais na difusividade do hidrogênio em dois aços grau API X65. Dissertação de mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo.

Plaut, R. L.; Gorni, A. A.; Nakashima, J. T.; Pereira, M. M.; Silveira; J. H. D. (2009). Estudo das propriedades mecânicas do aço API 5L X70 produzido por laminação controlada. *Tecnologia em Metalurgia, Metais e Mineração*. v. 6, n. 1, Pag. 7-12.

Ramirez, M. G. et al. (2007). Caracterização microestrutural de um aço API 5L-X80 através de microdureza e microscopia ótica e eletrônica. In: *ABM International Annual Congress*.

Rie, K. T. (1989). Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application. *Ion Nitriding and Ion Carburizing*, 45-54.

Roliński, E., & Sharp, G. (2001). The effect of sputtering on kinetics of compound zone formation in the plasma nitriding of 3% Cr-Mo-V steel. *Journal of materials engineering and performance*, 10(4), 444-448.

Rosnagel, S. M.; Cuomo, J. J.; Westwood, W. D. (1989). *Handbook of plasma processing technology - fundamentals, etching, deposition and surface interactions*. New Jersey, Noyes, Pag. 523.

Saeed, A. et al. (2013). Validity of “sputtering and re-condensation” model in active screen cage plasma nitriding process. *Applied Surface Science*, 273, 173–178.

Sastri V.S., Ghali E., Elboudjaini M. (2007). *Corrosion prevention and protection practical solutions*. Chichester: John Wiley & Sons, Pag. 423-459.

Schroder J., Schwinn V., Liessem A. (2007). Recent developments in sour service line pipe steels. *Proceedings of Microalloyed Steels for the oil and gas Industry Symposium*, 123-134.

Serna, S., Martinez, H., López S. Y., Gonzalez-Rodriguez J. G., Albarrán J. L. (2005). Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, n. 12, Pag. 1333-1338.

Serra, P. L. C. (2018). Aplicação de nitretação e tratamento duplex em brocas de aço rápido – HSS. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Piauí.

Sousa, R. R. M. D. (2006). Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Sousa, R. R. M. D., Moura, Y. J. L., Sousa, P. A. O. D., Neto, M., Quinzinho, J., Costa, T. H. D. C., e Alves Junior, C. (2014). Nitriding of AISI 1020 steel: comparison between conventional nitriding and nitriding with cathodic cage. *Materials Research*, 17(3), 708-713.

Silva, C. N. P. (1986). Efeitos das separações na tenacidade de um aço microligado produzido por laminação controlada. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em engenharia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. São Paulo.

Silva Junior, A. J. D. (2016). Influência de nitretação à plasma sobre a resistência à fadiga do aço API 5L grau B. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas. Universidade de Brasília.

Sun, Y. et al. (2015). Suppression of hydrogen-induced damage in friction stir welded low carbon steel joints. *Corrosion Science*, v. 94, p. 88-98.

Sun, Y., & Bell, T. (1991). Plasma surface engineering of low alloy steel. *Materials Science and Engineering: A*, 140, 419-434.

Sung, H. K. et al. (2016). Correlation Between Microstructures and Tensile Properties of Strain-Based API X60 Pipeline Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47.6. 2726-2738.

Thomas, R. L., Li, D., Gangloff, R. P., & Scully, J. R. (2002). Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength AERMET 100 steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(7), 1991-2004.

Verma, R. (1885). *Plasma nitriding : State -of - the - art Industrial Heating*, p.14-8.

Wang, E.; Yang, H.; Wang, L. (2017). The thicker compound layer formed by different NH₃-N₂ mixtures for plasma nitriding AISI 5140 steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 725, p. 1320–1323.

Wang, S. H., Luu, W. C., Ho, K. F., & Wu, J. K. (2003). Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel. *Materials Chemistry and Physics*, 77(2), 447-454.

Xue, H. B., e Cheng, Y. F. (2011). Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking. *Corrosion science*, v. 53, n.4, Pag. 1201-1208.

Zagonel, L. F. et al. (2006). Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, Pag. 452–457.

Zampronio, M. A., Fassini, F. D., e De Miranda, P. E. V. (1995). Design of ion-implanted hydrogen contamination barrier layers for steel. *Surface and Coatings Technology*, 70(2-3), 203-209.

Zhao, M. C., Yang, K., e Shan, Y. Y. (2003). Comparison on strength and toughness behaviors of microalloyed pipeline steels with acicular ferrite and ultrafine ferrite. *Materials Letters*, 57(9-10), 1496-1500.