



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ISRAEL DE MACEDO SOUSA

**REVESTIMENTO INTERNO DE TUBOS DE AÇO API 5L GRAU B COM NITRETO
DE TITÂNIO DEPOSITADO A PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA**

MOSSORÓ RN

2017

ISRAEL DE MACEDO SOUSA

**REVESTIMENTO INTERNO DE TUBOS DE AÇO API 5L GRAU B COM NITRETO
DE TITÂNIO DEPOSITADO A PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo

Co-Orientador: Prof. Dr. Júlio Cesar Pereira Barbosa

MOSSORÓ RN

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

d725r de Macedo Sousa, Israel.

Revestimento interno de tubos de aço API 5L Gr B com nitreto de titânio depositado a plasma com gaiola catódica / Israel de Macedo Sousa. - 2017. 89 f. : il.

Orientador: Francisco Odolberto Araújo.

Coorientador: Júlio César Pereira Barbosa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2017.

1. Tecnologia de dutos. 2. Revestimento interno. 3. Gaiola Catódica. I. Araújo, Francisco Odolberto, orient. II. Pereira Barbosa, Júlio César, co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

ISRAEL DE MACEDO SOUSA

**REVESTIMENTO INTERNO DE TUBOS DE AÇO API 5L GRAU B COM NITRETO
DE TITÂNIO DEPOSITADO A PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA**

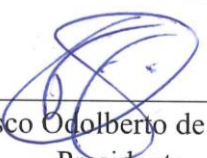
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal Rural do Semi-Árido, como requisito para a
obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo

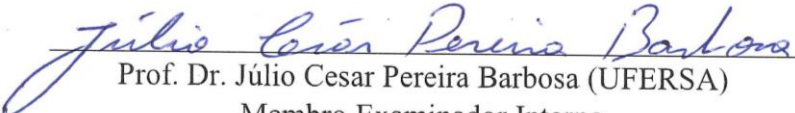
Co-Orientador: Prof. Dr. Júlio Cesar Pereira Barbosa

Defendida em: 01/12/2017

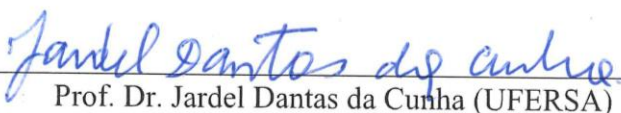
BANCA EXAMINADORA



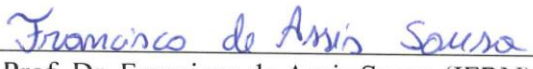
Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo (UFERSA)
Presidente



Prof. Dr. Júlio Cesar Pereira Barbosa (UFERSA)
Membro Examinador Interno



Prof. Dr. Jardel Dantas da Cunha (UFERSA)
Membro Examinador Interno



Prof. Dr. Francisco de Assis Sousa (IFRN)
Membro Examinador Externo

À minha amada esposa Saara Ramilla e aos meus queridos pais Isaac Dias e Iracilda de Macedo pelo apoio e por serem fontes de inspiração.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu bom Deus, pela vida e pelas bênçãos alcançadas até aqui;
- Aos meus pais Isaac Dias e Iracilda de Macedo, pela valorização da minha educação durante toda a minha vida. À minha amada esposa Saara Ramilla, pelo apoio e amor dedicado a mim durante o período de realização deste trabalho e pela compreensão nos momentos em que tivemos que abrir mão de estarmos juntos em prol da conclusão do mesmo;
- Aos meus orientadores Prof. Francisco Odolberto e Prof. Júlio Barbosa, pelo empenho e dedicação na realização deste trabalho, pela paciência, companhia na realização dos experimentos e por sempre acreditar no êxito desse projeto;
- Ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM e à Universidade Federal Rural do Semi-árido – UFERSA pela disponibilidade de recursos;
- Aos Professores do PPGCEM pelo compartilhamento de conhecimento científico e experiências de vida e pelo tempo dispendido durante a ministração das disciplinas;
- Aos amigos e colegas de turma, pelos bons momentos compartilhados e pelas experiências partilhadas;
- Aos Professores Jardel, Francisco de Assis e Alzamir pela contribuição participando das bancas de qualificação e defesa;
- Ao amigo Edvaldo, pelo apoio na realização dos experimentos e análises e pelo companheirismo demonstrado durante todo o período de realização deste trabalho;
- Ao professor Rômulo da Universidade Federal do Piauí – UFPI, pelo apoio e disponibilização do Laboratório de Plasma para realização de experimentos;
- Ao amigo Franklin aluno da Universidade Federal do Piauí – UFPI, pelo apoio na realização de experimentos naquela universidade;

“Senhor, tu és o meu Deus; eu te exaltarei e louvarei o teu nome, pois com grande perfeição tens feito maravilhas, coisas há muito planejadas.” Isaías 25:1.

RESUMO

Tubos API 5L Grau B são os mais utilizados na construção de dutos e linhas de produção para transporte de petróleo. Estes tubos podem apresentar corrosão interna devido a diversos fatores, dentre eles, a reação de componentes como O_2 , H_2S e CO_2 com a superfície do metal. Devido à ação da corrosão, dutos e tubulações chegam a falhar, causando derramamento de petróleo, podendo levar à perdas materiais e contaminação de solos, lagos, rios e aquíferos. Neste trabalho utilizamos a técnica de Gaiola Catódica (Cathodic Cage Plasma Nitriding) para o revestimento interno de amostras de tubos de aço API 5L grau B, com filmes de nitreto de titânio (TiN), depositados a plasma, buscando uma alternativa para a deposição de um filme uniforme e resistente à corrosão no interior destes tubos. A gaiola catódica, foi instalada de forma concêntrica no interior do tubo, fabricada em titânio comercial puro grau I com diâmetro externo de 50,0 mm, 2,0 mm de espessura, 40,0 mm de altura e furos com diâmetro de 8,0 mm igualmente espaçados. Os tratamentos foram realizados a 1,5 mbar, com temperaturas de 400 e 450 °C e tempos de tratamento de 3, 4 e 5 h. Foi utilizada uma mistura gasosa composta de 40% H_2 , 40% Ar e 20% N_2 . As amostras tratadas foram caracterizadas através de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microdureza e Espectroscopia Raman. A maioria das amostras tratadas apresentaram aspecto uniforme e coloração dourada, indicando a formação de Nitreto de Titânio próximo da condição estequiométrica. As análises de DRX e Espectroscopia Raman indicaram a presença de Nitreto de titânio na fase δ -TiN. Verificou-se que o aumento da temperatura de tratamento para um mesmo tempo proporciona um incremento na espessura da camada depositada. Esses resultados indicaram a eficiência deste processo e mostram que houve a formação de uma camada uniforme composta principalmente de Nitreto de Titânio (TiN), potencializando, segundo estudos anteriores, um aumento na resistência a corrosão.

Palavras chaves: Tecnologia de Dutos. Revestimento interno. Gaiola Catódica.

ABSTRACT

API 5L Grade B tubes are the most used in the construction of pipelines and production lines for oil transportation. These pipes may have internal corrosion due to several factors, such as the reaction of components such as O_2 , H_2S and CO_2 with the metal surface. Due to the action of corrosion, pipelines and tubes fail to cause oil spills, leading to material losses and contamination of soils, lakes, rivers and aquifers. In this work we used the Cathodic Cage Plasma Nitriding technique for the inner coating of samples of API 5L grade B steel tubes with titanium nitride (TiN) films, deposited in plasma, searching for an alternative for the deposition of a uniform, corrosion-resistant film inside these tubes. The cathodic cage was installed concentrically inside the tube, manufactured in pure grade 1 commercial titanium with external diameter of 50.0 mm, 2.0 mm thick, 40.0 mm high and holes with a diameter of 8.0 mm equally spaced. The treatments were performed at 1.5 mbar, with temperatures of 400 and 450 °C and treatment times of 3, 4 and 5 h. A gas mixture composed of 40% H_2 , 40% Ar and 20% N_2 was used. The treated samples were characterized by X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Microhardness and Raman Spectroscopy. Most of the samples treated presented a uniform appearance and gold color, indicating the formation of Titanium Nitride near the stoichiometric condition. The XRD and Raman Spectroscopy analyzes indicated the presence of Titanium Nitride in the δ -TiN phase. It has been found that increasing the treatment temperature for a same time provides an increase in the thickness of the deposited layer. These results indicate the efficiency of this process and show that the formation of a uniform layer composed mainly of Titanium Nitride (TiN), potentiating, according to previous studies, an increase in the resistance to corrosion.

Keywords: Ducts Tecnology. Internal Coating. Cathodic cage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva característica da voltagem <i>versus</i> corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases.....	9
Figura 2 - (a) Perfil visual do plasma durante a descarga luminescente anômala; (b)	11
Figura 3 - Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de partículas energéticas.....	12
Figura 4 - Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica	13
Figura 5 - Curva Tensão <i>versus</i> Densidade de corrente, ilustrando a condição onde ocorre a nitretação iônica.....	14
Figura 6 - Modelo para mecanismo da nitretação de aços por plasma	15
Figura 7 - Esquema comparativo entre a técnica PSII e a convencional implantação com feixe de íons.	16
Figura 8 - Utilização da técnica PSII para modificação da superfície interna de um tubo cilíndrico.....	17
Figura 9 - Diagrama esquemático do dispositivo PSII para implantação em superfície interna de tubos cilíndricos.	18
Figura 10 - Princípio esquemático da técnica de modificação interna GEPSII. (a) Perspectiva, (b) Vista Frontal.	19
Figura 11 - Efeito grade-sombra observado no interior do tubo	19
Figura 12 - Vista em corte do reator de nitretação, destacando a disposição da gaiola catódica e a distribuição espacial das amostras no seu interior.....	20
Figura 13 - Esquema utilizado para obtenção de filmes finos em tubos cilíndricos por plasma em gaiola catódica	21
Figura 14 - Aspecto visual do filme fino depositado em tubo de vidro borossilicato, com a gaiola correspondente.	22
Figura 15 - Representação esquemática de um filme fino	23
Figura 16 - Ilustração esquemática da formação de um filme	25
Figura 17 - Diagrama de fases TiN.....	26
Figura 18 - Estrutura cristalina de nitreto de titânio na forma TiN	26

Figura 19 - Linha de fabricação típica de tubos a partir de bobinas de aço	32
Figura 20 - O ciclo dos Metais	33
Figura 21 - Corrosão uniforme na superfície externa de um tubo API 5L grau B	35
Figura 22 - Corrosão por placas em superfície externa de tubo API 5L GrB	36
Figura 23 - Corrosão alveolar em superfície interna de tubo API 5L Gr B – superfície escovada	36
Figura 24 - Corrosão puntiforme em aço inoxidável austenítico AISI 316L.....	37
Figura 25 - Micrografia de latão em processo de CST	38
Figura 26 - Corrosão filiforme	38
Figura 27 - Empolamento por hidrogênio em chapa ¾” ASTM A 516 Gr. 60.....	39
Figura 28 - Esquema da corrosão em um meio contendo H ₂ S–CO ₂ –H ₂ O–O ₂ –Cl ⁻ –FeS	41
Figura 29 - Corrosão Induzida por Microrganismos em duto de petróleo	43
Figura 30 - Planejamento experimental da deposição de filmes de TiN	45
Figura 31 - Parâmetros utilizados na deposição do filme de TiN	45
Figura 32 - Esquema do equipamento de nitretação a plasma utilizado	46
Figura 33 - Esquema de corte das amostras.	48
Figura 34 - Dimensões da Gaiola Catódica utilizada confeccionada em titânio tipo Grau I. .	49
Figura 35 - Disposição espacial do esquema utilizado para tratamento das amostras - (a) Reator de Nitretação em corte, (b) Vista expandida da disposição das amostras em relação ao tubo e à Gaiola Catódica.	50
Figura 36 - Vista superior do plasma formado na Gaiola Catódica no tratamento a pressão de 1,5 mbar.....	54
Figura 37 - Aspecto da camada depositada em cada tratamento	56
Figura 38 - Difratoograma da amostra não tratada.....	57
Figura 39 - Difratoograma de Raios-X com ângulo de incidência rasante em 0,5° das amostras externas tratadas a 400 °C a uma pressão de 1,5 mbar	58
Figura 40 - Difratoograma de Raios-X com ângulo de incidência rasante em 0,5° das amostras externas tratadas a 450 °C a uma pressão de 1,5 mbar	59
Figura 41 - Difratoograma de Raios-X com ângulo de incidência rasante em 0,5° das amostras internas tratadas a 400 °C a uma pressão de 1,5 mbar	61

Figura 42 - Difratoograma de Raios-X com ângulo de incidência rasante em $0,5^\circ$ das amostras internas tratadas a 450°C a uma pressão de 1,5 mbar	62
Figura 43 – Média das microdurezas de uma amostra não tratada e das amostras tratadas externamente.....	63
Figura 44 - Micrografias de MEV obtidas por SE (a) e BSE (b) da camada depositada a uma temperatura de 400°C durante um tempo de 4 h.	64
Figura 45 - Micrografias de MEV obtidas por SE (a) e BSE (b) da camada depositada a uma temperatura de 450°C durante um tempo de 4 h.	64
Figura 46 - Espectroscopia Raman das amostras externas tratadas a 400°C	66
Figura 47 - Espectroscopia Raman das amostras externas tratadas a 450°C	67
Figura 48 - Espectroscopia Raman das amostras internas tratadas a 400°C	68
Figura 49 - Espectroscopia Raman das amostras internas tratadas a 450°C	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características e propriedades do Nitreto de Titânio	27
Tabela 2 - Composição química para tubos sem costura PSL 1 com espessura menor ou igual a 25 mm.....	29
Tabela 3 - Requisitos para os resultados de ensaios de tração para tubos API 5L Gr B PSL130	
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para a realização dos tratamentos a plasma por gaiola catódica	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

API – *American Petroleum Institute* – Instituto Americano de Petróleo

API 5L – Norma americana com especificações de tubulações utilizadas na indústria de petróleo e gás

Ar – Argônio

ARBL – Alta Resistência e Baixa Liga

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato

BOF – Bactérias Oxidantes de Ferro

C – Carbono

CCR – *Conventional Controlled Rolling* – Laminação Convencional Controlada

CIM – Corrosão Induzida por Microorganismo

CFC – Estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada

CS – Estrutura cristalina Cúbica Simples

CST – Corrosão Sob-Tensão

DC – *Direct Current* – Corrente contínua

e^- – Elétron

G^0 - Partícula neutra no estado fundamental

G^+ - Partícula carregada positivamente no estado fundamental

GEPSII – *Grid-Enhanced Plasma Source Ion Implantation* – Implantação de íons por plasma melhorada com grade

GIXRD – *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* – Difração de Raios-X com Incidência Rasante

H₂ – Gás hidrogênio

I – Corrente elétrica

Mg – Manganês

N – Nitrogênio

N₂ – Gás nitrogênio

NACE – *National Association of Corrosion Engineers* – Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão

Nb – Nióbio

P – Fósforo

PSII – *Plasma Source Ion Implantation* – Implantação de íons por plasma

PSL – Product Specification Level – Nível de Especificação do Produto

RCR – *Recrystallization Controlled Rolling* – Laminação por Recristalização Controlada

S – Enxofre

SCCM – *Standard Cubic Centimeters per Minute* – Centímetros Cúbicos Padrão por Minuto

Ti – Titânio

TiN – Nitreto de Titânio

TMCP – *Thermomechanical Controlled Process* – Processo Termomecânico Controlado

u.a. – Unidades Arbitrárias

V – Vanádio

V – Tensão

Vb – Tensão de ruptura

Vmin - Tensão mínima

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 PLASMA	8
2.2 INTERAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE	11
2.3 NITRETAÇÃO IÔNICA CONVENCIONAL	12
2.4 <i>PLASMA SOURCE ION IMPLANTATION</i> (PSII).....	16
2.5 NITRETAÇÃO POR PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA	20
2.6 FILMES FINOS	22
2.7 FILMES DE NITRETO DE TITÂNIO	25
2.8 TUBOS API 5L GR B	28
2.8.1 Processo de fabricação dos aços de Alta Resistência e Baixa Liga.....	30
2.7.1 Processo de fabricação de tubos API 5L.....	31
2.9 PROCESSOS DE CORROSÃO	32
2.9.1 Natureza dos processos corrosivos	34
2.9.2 Classificação da corrosão segundo a morfologia	35
2.9.3 Agentes corrosivos em dutos na indústria do petróleo	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA	46
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
3.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	48
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	51
3.4.1 Difratometria de Raios-X	51
3.4.2 Ensaio de Microdureza	52
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.4.4 Espectroscopia Raman	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 FORMAÇÃO DO PLASMA	54
4.2 ANÁLISES PRELIMINARES	57
4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	57
4.3.1 Difratometria de Raios-X das amostras tratadas externamente.....	58

4.3.2	Difratometria de Raios-X das amostras tratadas internamente	60
4.4	ENSAIOS DE MICRODUREZA	63
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	63
4.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	65
4.6.1	Espectroscopia Raman das amostras tratadas externamente	65
4.6.2	Espectroscopia Raman das amostras tratadas internamente	67
5.	CONCLUSÕES	69
6.	PERSPECTIVAS	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

Nos campos terrestres de produção de petróleo, grande parte do volume produzido é transportada através de dutos, que podem ser enterrados ou aéreos. Os aços utilizados nessa indústria são classificados segundo o API (*American Petroleum Institute*) em função da sua aplicação, composição química e resistência mecânica. Os tubos fabricados para transporte de fluidos na indústria de petróleo são especificados segundo a norma API 5L - *Specification for Line Pipe Steel*. Esta norma, além de especificar tubulações para uso na indústria do petróleo, adota aços de alta resistência e baixa liga na fabricação das mesmas (MISSENO; MORILLA, 2012).

Dentre os tubos especificados pela norma API 5L, um dos mais utilizados em dutos e linhas de produção em campos terrestres de petróleo é o API 5L Gr B (NASCIMENTO, 2013), que embora possua uma baixa resistência mecânica quando comparado a outros tubos, possui baixo custo, o que torna viável a sua utilização quando não se necessita de altas pressões de trabalho.

No entanto, esses tubos podem apresentar corrosão interna devido a diversos fatores, dentre eles devido a presença de água, a formação de pilha eletrolítica com circulação de elétrons na superfície do metal e a reação de componentes como O_2 , H_2S e CO_2 com a superfície do metal, dentre outros (PAULA; MOREIRA, 2012).

Devido à ação da corrosão, dutos e tubulações chegam a falhar, causando derramamento de petróleo, podendo levar à contaminação de solos, lagos, rios e aquíferos. Estes eventos, provocam a elevação do fator custo, sendo necessário o reparo ou substituição do trecho após a ocorrência da falha. Tudo isso envolve paradas de produção e custos com manutenção.

Nesse sentido, o aumento da vida útil de dutos e tubulações metálicos e submetidos a fluidos corrosivos se torna um desafio. Em virtude das características de utilização destes tubos, como conformação em campo¹ e existência de geometrias complexas em junções e válvulas, por exemplo, faz necessária uma solução que promova um revestimento integrado e aderente, que mantenha suas características anticorrosivas.

O presente trabalho tem por objetivo a deposição de um revestimento interno em tubos do tipo API 5L Gr B PSL1, produzido através da técnica de deposição a plasma com

¹Ato de curvar o tubo de forma mecânica sem nenhum aquecimento.

gaiola catódica, visando a obtenção de filme que potencialize uma maior resistência a corrosão desses tubos. Esta técnica, que permite a deposição de revestimentos uniformes em geometrias complexas, teve seu princípio comprovado no revestimento do interior de tubos cilíndricos, formando filmes micrométricos e uniformes (SOUSA, 2011). No entanto, esta é a primeira aplicação desta técnica visando a deposição de um revestimento com características anticorrosivas, de suma importância para sua aplicação em dutos e tubulações, a qual ainda não foi comprovada, buscando a viabilização de uma alternativa a indústria do petróleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

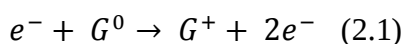
2.1 PLASMA

O plasma é um gás praticamente neutro, composto por partículas neutras e carregadas, que apresenta comportamento coletivo (CHEN, 1929). A densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos é igual a densidade de íons positivos.

Uma forma de classificação dos plasmas os divide entre plasmas térmicos ou não térmicos (não equilíbrio), tendo como parâmetro as temperaturas relativas de íons, elétrons e partículas neutras. Nos plasmas térmicos, a temperatura para as partículas é a mesma, o que reflete em uma alta temperatura do gás, limitando suas possíveis aplicações. Já os plasmas ditos não térmicos (NTP) possuem elétrons a altas temperaturas que, por possuírem massa imensamente menor, não influenciam na temperatura geral do gás, abrangendo sua aplicação para materiais que não suportariam valores de temperatura tão altos (HEINLIN *et al.*, 2011).

Um dos principais parâmetros a ser observado no plasma é o grau de ionização, que é a fração das espécies neutras que chegaram a ser ionizadas em relação às originais. Plasmas fracamente ionizados apresentam um grau de ionização bem menor que 1, sendo classificados como plasmas NTP ou plasma frio. Este tipo de plasma é utilizado no processo de nitretação iônica (ALVES JR, 2001).

O plasma pode ser formado através de um gás a uma pressão relativamente baixa inserido em um recipiente hermeticamente fechado contendo dois eletrodos em que se é aplicada uma diferença de potencial. Essa diferença de potencial gera um campo elétrico que provoca aceleração de íons e elétrons e colisão dos mesmos com outras partículas, provocando o surgimento de outros íons e elétrons (SOUSA, 2011). Esse fenômeno ocorre de acordo com a equação 2.1:

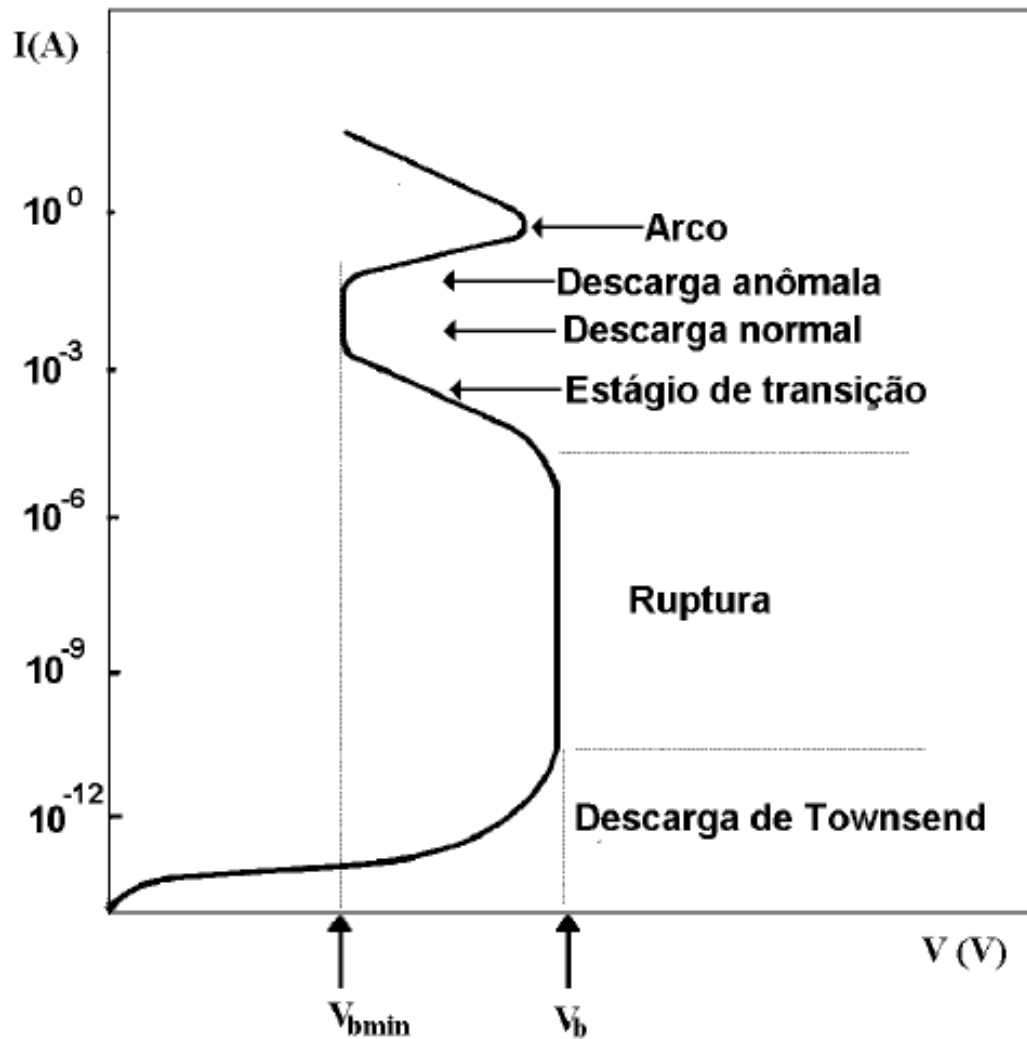


onde, G^0 é um átomo ou molécula do gás em seu estado natural e G^{+} é um íon do gás formado após a aplicação do campo elétrico.

A Figura 1 apresenta o gráfico da corrente elétrica gerada devido a produção de descargas elétricas em gases, em função da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.

É possível classificá-las em três tipos de acordo com a faixa de corrente elétrica dos estados estacionários atingidos.

Figura 1 - Curva característica da voltagem *versus* corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases



Fonte: (ALVES JR, 2001)

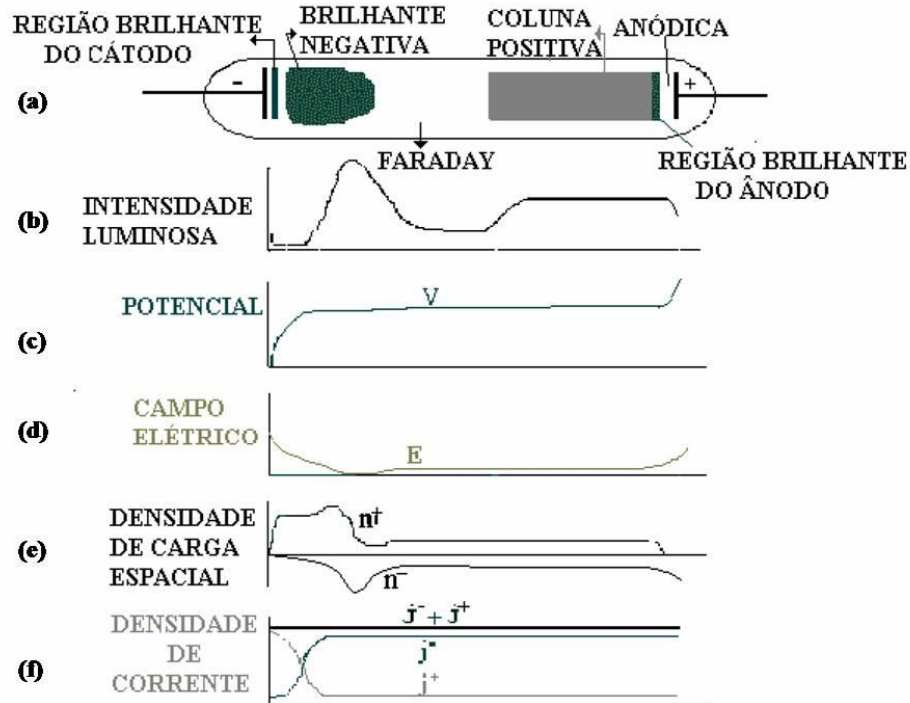
A descarga de Townsend é caracterizada em função de suas pequenas corrente. Isso ocorre porque neste momento a resistência elétrica do gás é suficientemente alta para não conduzir facilmente portadores de carga livres no ambiente (BARBOSA, 2007). A produção dos íons e elétrons permanece constante ao se aumentar a voltagem, chegando-se a um limite no qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos antes que se recombinem, gerando assim uma corrente de saturação. Depois disso, se a diferença de potencial entre os eletrodos continuar aumentando, a corrente voltará a aumentar devido os elétrons possuírem energia

suficiente para realizar a ionização de outros átomos e a produção de elétrons adicionais. Esses elétrons adicionais geram uma avalanche de cargas que corresponde a uma tensão de ruptura V_b , que surge em função da variação abrupta de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de descarga de Townsend. Neste momento o gás se torna brilhante. Nessas circunstâncias, elétrons secundários são produzidos devido ao cátodo ser bombardeado por partículas neutras, íons e fótons. Estes elétrons produzidos tornam a descarga autossustentada. Pares de íons-elétrons são então produzidos devido a colisões inelásticas que ocorrem entre os elétrons secundários e os átomos ou moléculas do gás residual. Após esse processo, os íons são acelerados até o cátodo e ocorre a produção de mais elétrons secundários. Esse processo se estende até que haja uma descarga autossustentada. O gás se tornará brilhante e ocorrerá uma queda de tensão até um patamar mínimo. Essa região é denominada de descarga normal.

Quando a voltagem é aumentada ainda mais, a corrente se torna mais intensa e a densidade de corrente se torna uma função da voltagem para uma pressão constante. Essa região é utilizada em processos de deposição por plasma devido à ocorrência de uma maior densidade de corrente e conseqüentemente maior eficiência, tornando o tratamento superficial uniforme. A essa região dar-se o nome de região anormal (ALVES JR, 2001).

A Figura 2 mostra os espaços escuros e luminosos existentes na descarga anormal que podem ser diferenciados pela distribuição de potencial e densidade de cargas e correntes.

Figura 2 - (a) Perfil visual do plasma durante a descarga luminescente anômala; (b) intensidade luminosa; (c) perfil potencial; (d) perfil do campo elétrico longitudinal; (e) perfil da densidade de carga espacial; (f) densidade de corrente de íons J^- e elétrons J^+ .



Fonte: (RIBEIRO, 2007; SOUSA, 2011; SOUSA, 2006)

A cor da região brilhante próxima ao cátodo é característica do gás e do material do cátodo. O surgimento dessa região ocorre devido à excitação dos átomos dos elementos presentes. Entre o início dessa luminescência e o cátodo existe um espaço chamado bainha catódica (região de baixa concentração de cargas). Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. Esta, juntamente com a região catódica, é onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações, excitações e produção de elétrons secundários (GRILL, 1994 Apud RIBEIRO, 2007).

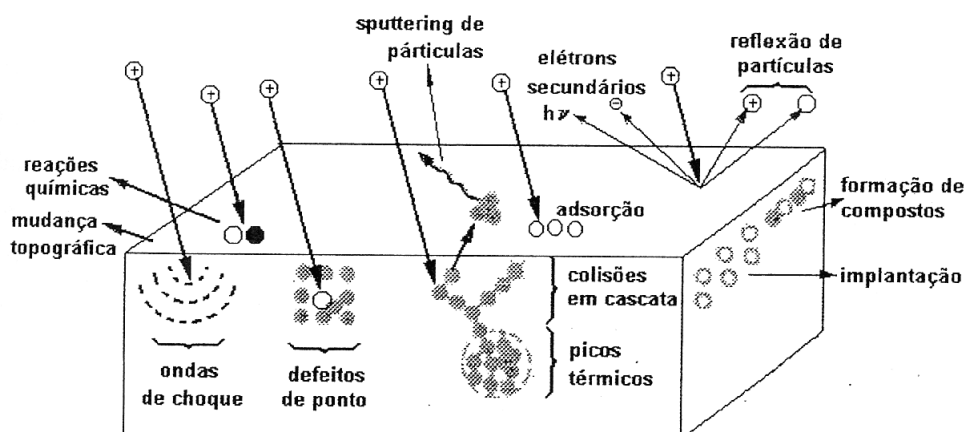
2.2 INTERAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE

O resultado final do tratamento da superfície por plasma depende de vários eventos que ocorrem durante a interação do plasma com as superfícies catódicas. Dois tipos de interações definem a relação do plasma com a superfície, a citar, as interações química e física. A interação química se justifica quando se utiliza um gás reativo, que pode ligar-se aos

elementos do material e até com outros compostos antes de alcançar a superfície. Enquanto a interação física é a relacionada às colisões entre os íons gerados na descarga, pela diferença de potencial, e a superfície, e ambas as interações podem ocorrer concomitantemente (BARBOSA, 2011).

Os parâmetros utilizados no plasma serão determinantes da importância de cada tipo de evento nas propriedades finais do material tratado. Tais eventos podem ocorrer tanto na superfície como em baixo da superfície (SOUSA, 2006). Esses eventos são apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de partículas energéticas



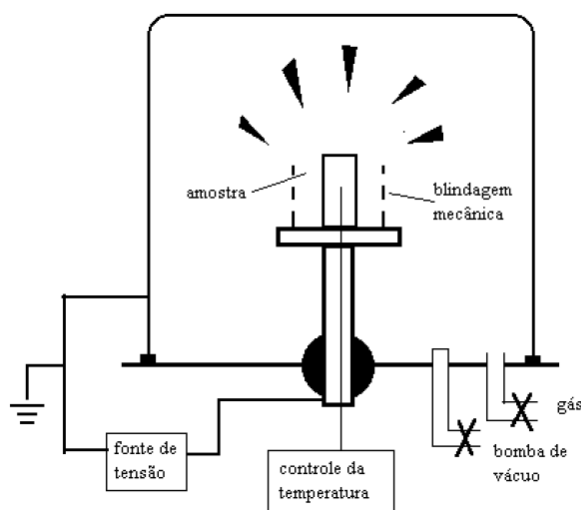
Fonte: (RICKERBY; MATTHEWS, 1991 Apud SOUSA, 2011)

A ocorrência destes fenômenos depende dos fatores do processo de tratamento, tais como a pressão de trabalho, tensão e corrente, temperatura e do tipo de atmosfera utilizada. Estes parâmetros variam em função da técnica de tratamento utilizada e neste trabalho nos deteremos nas técnicas de nitretação a plasma apontadas na literatura para tratamento de dutos.

2.3 NITRETAÇÃO IÔNICA CONVENCIONAL

O equipamento convencional para realização do processo de nitretação iônica é composto basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator. A Figura 4 ilustra o esquema básico dos componentes de um equipamento típico de nitretação iônica.

Figura 4 - Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica



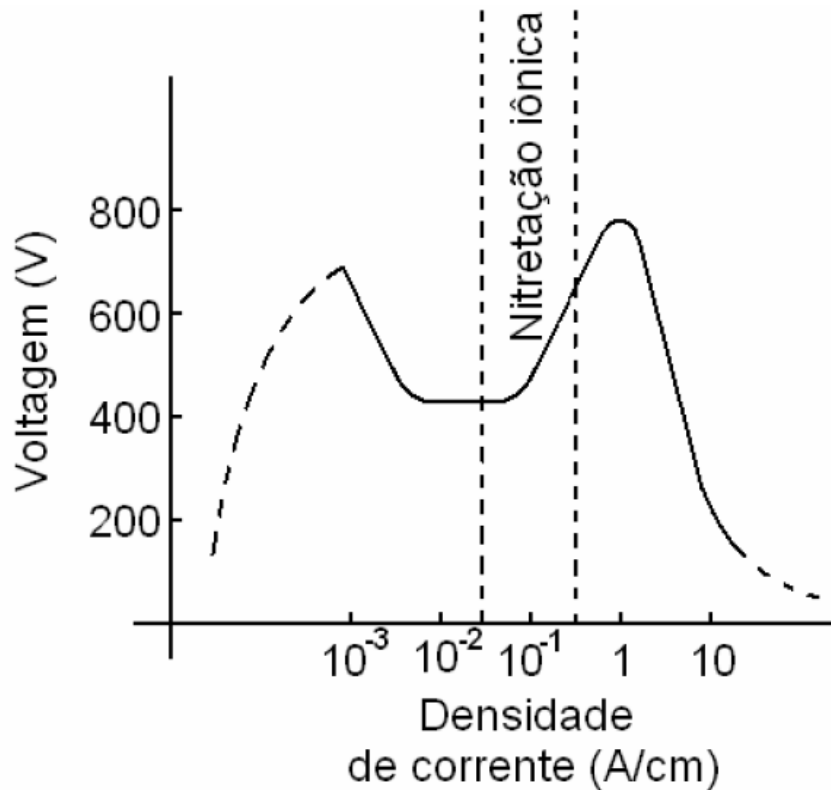
Fonte: (ALVES JR, 2001)

No processo de nitretação iônica, o sistema de vácuo deve ser capaz de atingir pressões próximas de 10^{-2} mbar de pressão e possuir válvulas de controle de vazão para os gases introduzidos no reator para o tratamento. A fonte de potência deve possuir uma saída DC com voltagem máxima próxima de 1200 V e corrente capaz de fornecer energia ao sistema para que a peça a ser tratada seja aquecida chegando a uma temperatura entre 300 e 600 °C (ALVES JR, 2001). O reator possui dois eletrodos, onde o cátodo normalmente é o porta amostra e o ânodo é a própria carcaça do reator, estando esta aterrada. Além disto, o reator deve conter conexões para instalação de sensores para realização das medições de variáveis como pressão, temperatura e outras que sejam necessárias para se ter um melhor controle do processo.

O sistema é inicialmente evacuado com a operação da bomba de vácuo, deixando a atmosfera no interior do reator a menor pressão possível, sendo então introduzido o gás de trabalho (normalmente uma mistura $H_2 + N_2$) no interior da câmara de nitretação (reator) até se atingir a pressão de trabalho (1-20 mbar). Em seguida, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos entre 400 e 1200 V e para pressões baixas a descarga possui um brilho de cor rosa com uma intensidade reduzida que é inerente ao material do cátodo (normalmente aço inoxidável) e do gás. Na proporção que a pressão é aumentada, o brilho, que inicialmente encontrava-se espalhado, concentra-se em torno do cátodo até que se atinge uma condição propícia a nitretação (BARBOSA, 2007).

A Figura 5 apresenta uma curva Tensão *versus* Densidade de corrente, ilustrando a condição onde ocorre a nitretação iônica.

Figura 5 - Curva Tensão *versus* Densidade de corrente, ilustrando a condição onde ocorre a nitretação iônica



Fonte: (BARBOSA, 2007)

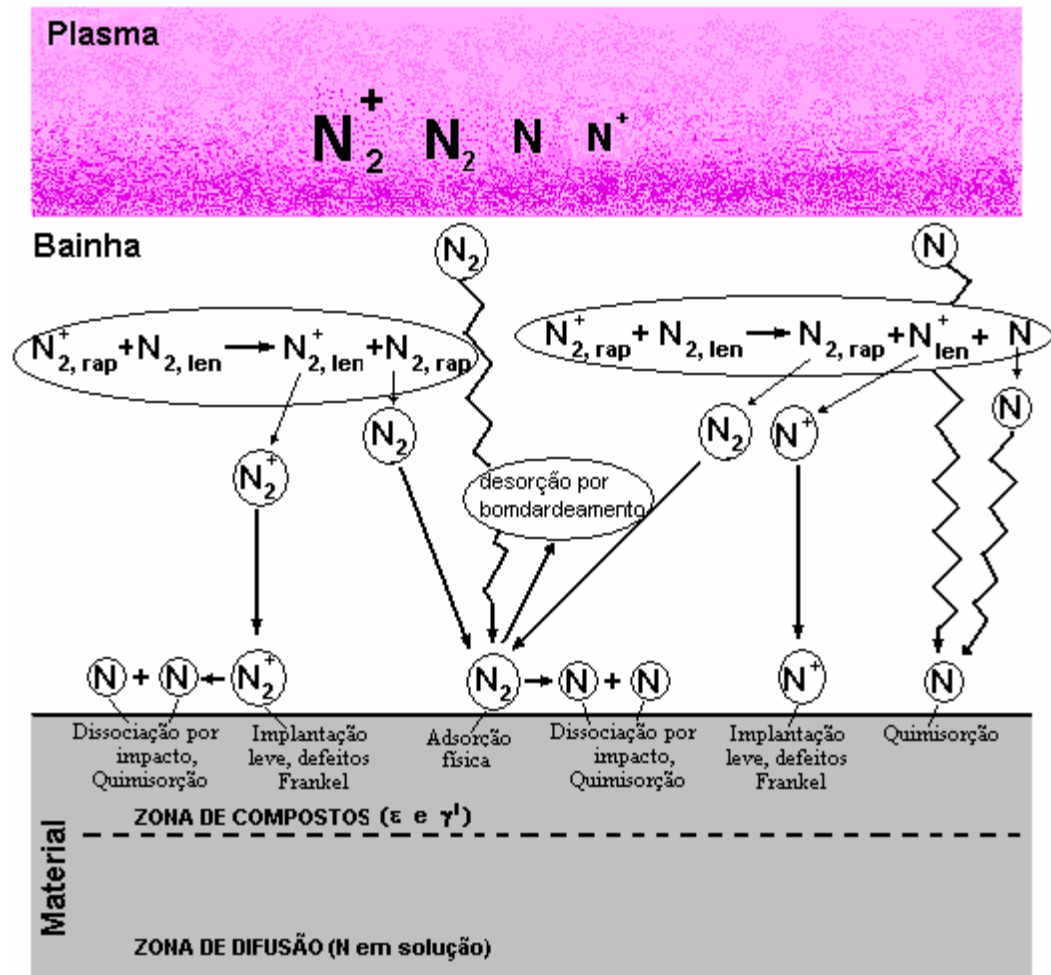
A essa altura, o cátodo e a peça encontram-se completamente revestidos pelo plasma. Os íons pertencentes a este plasma são acelerados para a superfície do cátodo onde ocorre o aquecimento da peça devido ao bombardeamento iônico. Através do controle da corrente, a temperatura da peça é posta no patamar desejado. Neste ponto do processo, o tempo de duração do tratamento é contado e logo em seguida a fonte é desligada e a peça passa pelo processo de resfriamento em vácuo (BARBOSA, 2007).

Entre as possibilidades de interação (Figura 6), identificam-se quatro processos como sendo relevantes para a nitretação. São eles: implantação iônica e danos por radiação; adsorção de espécies de nitrogênio; *sputtering* e desorção de partículas induzidas por íons; difusão de átomos de nitrogênio para o interior do substrato.

O *sputtering*, sendo um dos processos mais relevantes, define-se como sendo o processo no qual os átomos de uma superfície de um sólido são perturbados e ejetados devido à

troca de momento associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas (íons ou átomos). Para que esse processo ocorra na superfície de um material, a energia de ligação dos átomos na superfície deve ser menor ou igual à energia possuída pela espécie incidente.

Figura 6 - Modelo para mecanismo da nitretação de aços por plasma



Fonte: WALKOWWICK, 2003 Apud SOUSA, 2006

A nitretação iônica apresenta várias vantagens sobre os processos de nitretação convencionais. São elas: baixa temperatura de tratamento, controle da camada, tempo de tratamento relativamente baixo, geração de camadas com espessuras uniformes, possibilidade de desnitratação e mais economia.

Apesar de todas as vantagens quando comparado com outros processos, a nitretação iônica convencional apresenta efeitos negativos, a citar: efeito de cátodo oco, efeito da razão entre a área superficial e o volume, abertura de arcos catódicos e efeito de bordas (ALVES JR, 2001).

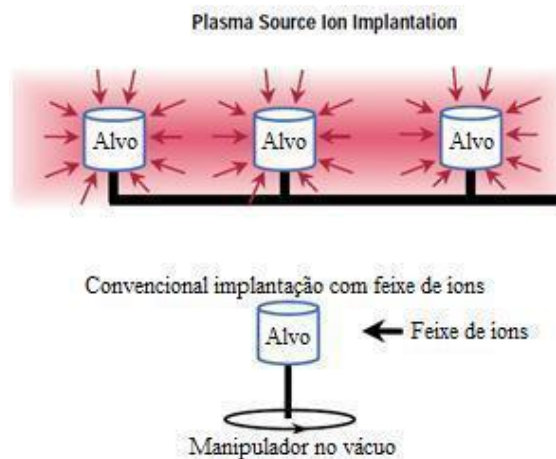
O efeito de bordas é o efeito negativo mais indesejado. Ele é causado pela competição existente entre *sputtering* e deposição durante o processo, devido à alterações no campo elétrico em cantos e arestas (SOUSA, 2006).

2.4 PLASMA SOURCE ION IMPLANTATION (PSII)

Plasma Source Ion Implantation (PSII) ou como também é chamado *Plasma Immersion Ion Implantation* (PIII), é uma técnica de modificação de superfície proposta, desenvolvida e patenteada em meados da década de 1980 por Conrad (CONRAD, 1988; ANDERS, 1997). A técnica funciona da seguinte maneira: pulsos negativos de alta tensão são aplicados sobre um substrato condutor que é imerso em um plasma gasoso. Uma bainha de plasma é formada entre o plasma e o substrato a ser tratado. Durante cada pulso os íons são acelerados para o substrato da amostra através da bainha do plasma. Esta técnica tornou-se bem aceita para modificar propriedades da superfície de materiais como, por exemplo, propriedades tribológicas e aplicações em semicondutores (ANDERS, 1997; SUN; XIE; YANG, 1998).

Comparado com o processo convencional, o PSII apresenta vantagens significantes. São elas: eliminação da necessidade de manipulação do alvo no vácuo; maior rendimento da produção, sobretudo para grandes objetos; menor custo e maior simplicidade na manutenção e operação (SUN; XIE; YANG, 1998). A Figura 7 ilustra a diferença entre o processo convencional e o PSII.

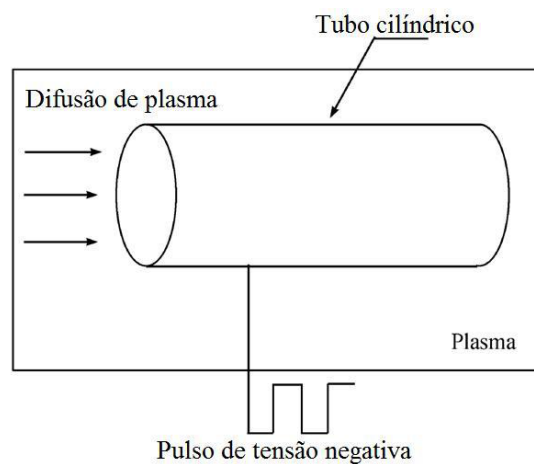
Figura 7 - Esquema comparativo entre a técnica PSII e a convencional implantação com feixe de íons.



Fonte: (MUNSON et. al, 1997 Apud SOUSA, 2011)

Apesar dessas vantagens, a técnica PSII é adequada apenas para aplicações em superfícies externas ou áreas expostas de alvos. Sua utilização em superfícies internas é bastante limitada. Isso ocorre porque o campo elétrico, causador da aceleração dos íons não se forma nas áreas internas, visto que em um condutor submetido a um potencial elétrico, o potencial em seu interior é igual ao potencial em sua superfície (SUN; XIE; YANG, 1998). A Figura 8 mostra a aplicação dessa técnica em um tubo cilíndrico.

Figura 8 - Utilização da técnica PSII para modificação da superfície interna de um tubo cilíndrico



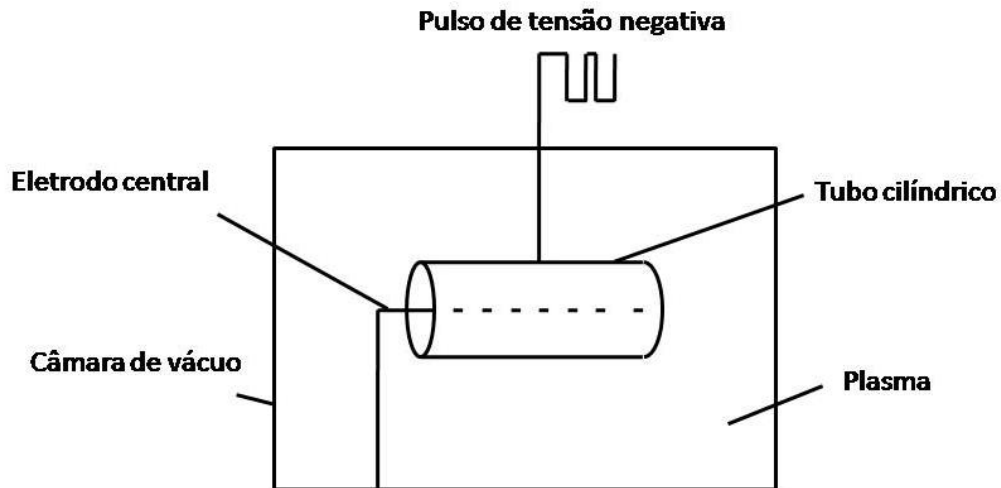
Fonte: (SUN, 1996)

Pesquisas desenvolvidas posteriormente usaram a técnica PSII juntamente com outros artifícios para modificar a superfície interna de tubulações.

O primeiro método desenvolvido (Figura 9), visando utilizar a técnica PSII para modificar as propriedades da superfície interna em tubos cilíndricos, baseou-se na inserção de um eletrodo central auxiliar no interior do tubo com o intuito de produzir uma diferença de potencial no interior do mesmo e, conseqüentemente, um campo elétrico. Isso fez com que ocorresse um aumento da implantação de íons e de suas energias de impacto no interior do tubo (SUN, 1996). Embora esse método tenha contribuído para melhorar a implantação e a energia de impacto dos íons, devido à escassez da fonte de plasma no interior do tubo, o número de íons diminuiu rapidamente (SOUSA, 2011), o que leva a uma falta de uniformidade

no perfil do plasma axial e que resulta na não uniformidade nas doses de implantação e na aceleração (LIU *et. al*, 2001).

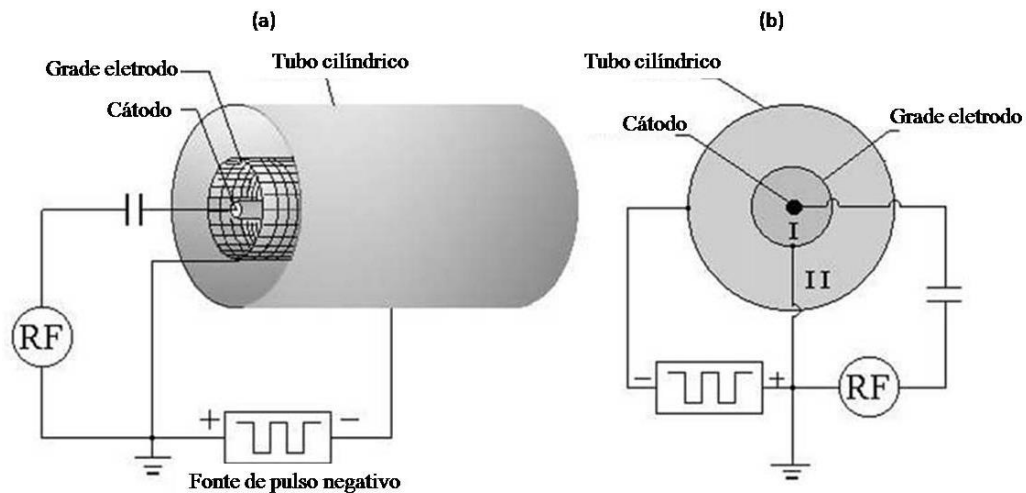
Figura 9 - Diagrama esquemático do dispositivo PSII para implantação em superfície interna de tubos cilíndricos.



Fonte: (SUN, 1996)

O método desenvolvido posteriormente (LIU *et. al*, 2001), além do cátodo central acrescentou uma grade eletrodo posicionada coaxialmente entre o cátodo e a superfície interna do tubo cilíndrico (Figura 10). Devido a isso, esse método foi denominado de *Grid-Enhanced Plasma Source Ion Implantation* (GEPSII). Esse novo método tem várias vantagens em comparação com o anterior: o plasma é produzido no interior do tubo cilíndrico, o que proporciona um plasma com densidade relativamente elevada e uniforme ao longo da direção axial; A região de geração do plasma é separada da região dos íons, assim reduz-se a instabilidade do plasma produzido pelos pulsos negativos; os átomos metálicos podem ser introduzidos por pulverização catódica (LIU *et al.*, 2001).

Figura 10 - Princípio esquemático da técnica de modificação interna GEPSII. (a) Perspectiva, (b) Vista Frontal.



Fonte: (LIU *et al.*, 2001)

Mesmo com várias vantagens e melhorias apresentadas, o modelo GEPSII se mostrou deficiente, apresentando falhas no tratamento. A Figura 11 mostra um efeito causado pelo GEPSII chamado de grade-sombra. As regiões das linhas da grade impressa no tubo representam áreas em que houve uma quantidade menor de íons implantados. Nestas áreas, a dureza encontrada é menor, quando comparada com as áreas não sombreadas (ZHANG *et. al*, 2004).

Figura 11 - Efeito grade-sombra observado no interior do tubo



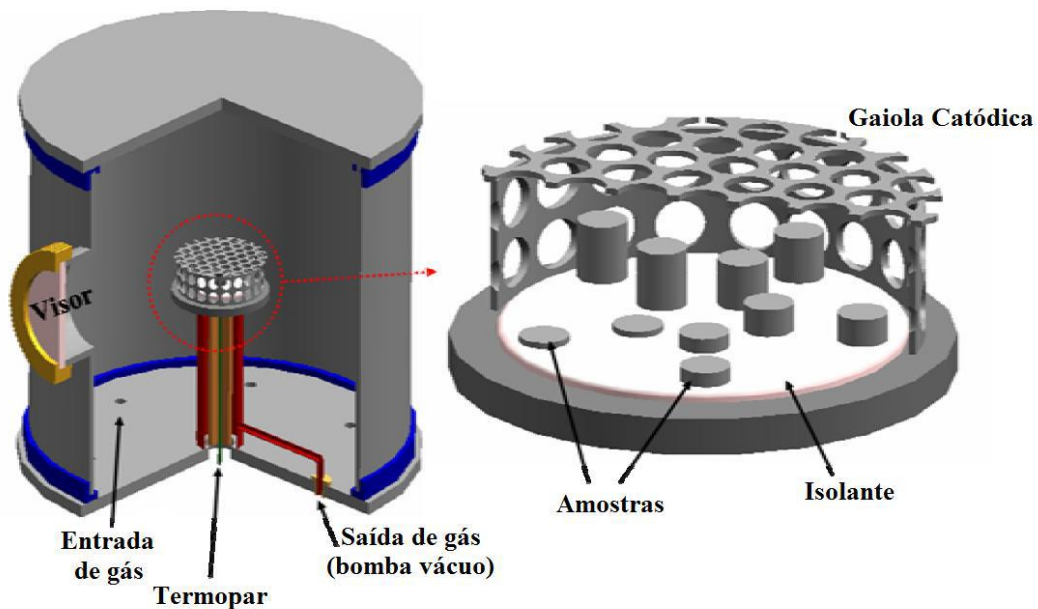
Fonte: (WANG *et al.*, 2005)

2.5 NITRETAÇÃO POR PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

A nitretação por plasma em gaiola catódica (Depósito de Patente número PI0603213-3) foi desenvolvida por pesquisadores do LabPlasma na Universidade Federal do Rio Grande do Norte. O dispositivo utilizado na primeira pesquisa realizada consistiu de uma tela de aço inoxidável austenítico 316 de 0,8 mm de espessura, com diâmetro de 112 mm por 25 mm de altura, montado sobre um porta amostras de um reator de nitretação DC convencional (Figura 12) (ARAÚJO, 2006). Nesse método de nitretação, o plasma é formado na gaiola catódica, que funciona como cátodo (a parede da câmara é o ânodo) e não diretamente na superfície das amostras, que permanecem em potencial flutuante, posicionadas em uma superfície isolante (SOUSA, et. al, 2009). O mecanismo de atuação desta técnica é o *sputtering* de átomos da gaiola, que resulta na deposição de compostos que se formam na região do plasma sobre a superfície das amostras (SOUSA, 2011).

O uso desse dispositivo se mostra bastante eficiente, proporcionando a obtenção de camadas com elevado grau de uniformidade e com completa ausência dos efeitos de borda (ARAÚJO, 2006).

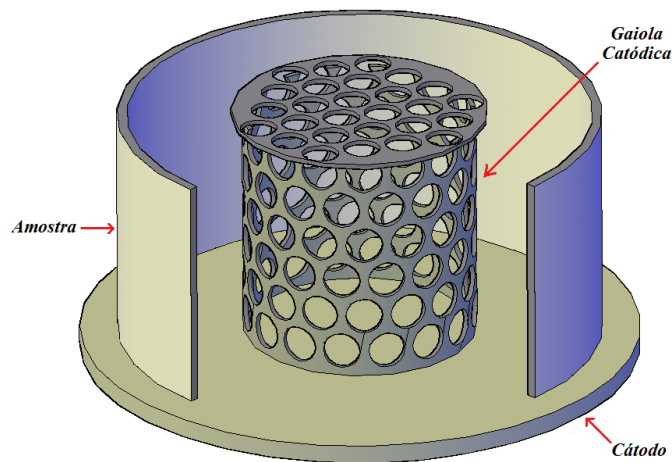
Figura 12 - Vista em corte do reator de nitretação, destacando a disposição da gaiola catódica e a distribuição espacial das amostras no seu interior



Fonte: (ARAÚJO, 2006)

Inicialmente desenvolvida para o revestimento externo tridimensional de amostras posicionadas no interior do dispositivo, a gaiola catódica pode ser utilizada no processo de obtenção de revestimentos internos em tubos cilíndricos. Na pesquisa realizada por Sousa (2011), tubos de vidro borosilicato foram utilizados como amostra a fim de se obter um revestimento interno nos mesmos (Figura 13). A gaiola catódica utilizada foi fabricada em aço inoxidável austenítico 316 e os gases utilizados no tratamento foram Ar, N₂ e H₂.

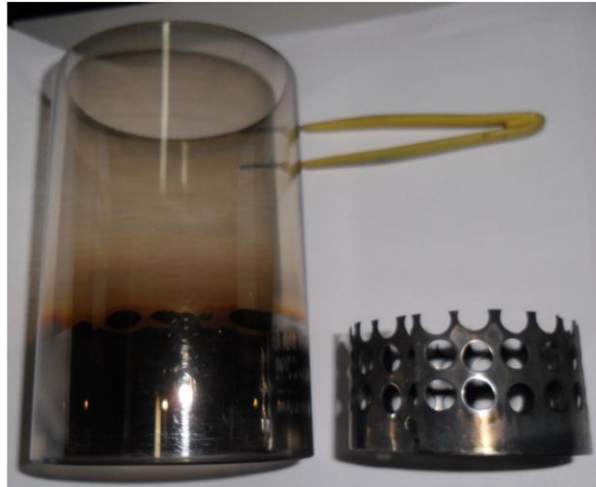
Figura 13 - Esquema utilizado para obtenção de filmes finos em tubos cilíndricos por plasma em gaiola catódica



Fonte: (SOUSA, 2011)

Os resultados se mostraram bastante favoráveis, visto que foi comprovada a formação de filmes finos e uniformes no interior de tubos cilíndricos com a aplicação da gaiola catódica, como demonstrado na Figura 14.

Figura 14 - Aspecto visual do filme fino depositado em tubo de vidro borosilicato, com a gaiola correspondente.



Fonte: (SOUSA, 2011)

2.6 FILMES FINOS

Filmes finos são utilizados a mais de 4 mil anos. Os egípcios os usava para revestir artigos de decoração e também como forma de proteção contra corrosão, sendo filmes com espessura inferior a $0,3 \mu\text{m}$ (OHRING, 1992).

Segundo Wasa (2004), filmes finos têm sido extensivamente estudados em relação às suas aplicações para a fabricação de dispositivos eletrônicos desde a década de 1950. Hoje, são aplicados em componentes eletrônicos, geralmente constituídos de materiais semicondutores, isolantes e dielétricos, metal e metal refratário, sendo aplicados também em displays eletrônicos que requerem filmes condutivos, transparentes, luminescentes ou flurescentes e camadas dielétricas e isolantes (DAUDT, 2012).

Nos últimos anos, a pesquisa e desenvolvimento de tecnologia na formação de filmes finos tem ficado em posição de importância devido à grande aplicabilidade na indústria metal-mecânica, como proteção para substratos expostos esforços mecânicos como desgaste e a meios corrosivos (TENTARDINI, 2004). Ferramentas de corte utilizadas para usinagem de materiais metálicos e não metálicos são revestidas com filmes finos para terem sua performance melhorada. Estas, após revestidas, são capazes de suportar uma ampla gama de cargas térmicas, mecânicas e químicas permitindo ciclos de processamento curtos e alta produtividade, sendo mais eficientes que as ferramentas não revestidas (KÖPF *et al.*, 2017).

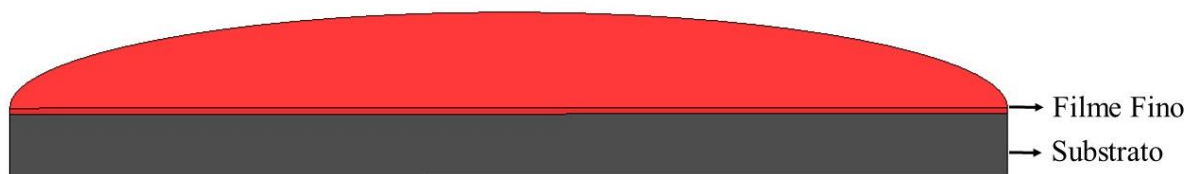
As características superficiais dos materiais utilizados na engenharia, tem um efeito significativo na manutenção dos componentes mecânicos, de modo que não devem, de forma alguma, serem negligenciadas na fase de projeto. A seleção do tipo de material utilizado em superfícies dos componentes de engenharia é geralmente complexa, pois estes geralmente sofrem a ação combinada de carregamentos e degradação física e química (ANICÉZIO, 2015).

A corrosão é um problema comumente presente em estruturas, equipamentos e componentes quando estes estão em ambientes propícios para a ocorrência desse fenômeno. Para melhor seleção dos materiais em ambientes corrosivos, se faz necessário um conhecimento sobre os mecanismos e formas de corrosão.

A aplicação de um revestimento superficial é uma forma de melhorar a resistência a corrosão, o que é muitas vezes obtido com a simples adição de uma camada fina de um material que possua propriedades adequadas para a aplicação desejada (ANICÉZIO, 2015).

Existem vários tratamentos superficiais que visam melhorar as propriedades de resistência a corrosão e ao desgaste, um deles é a deposição de filmes finos. Segundo Wasa *et al* (2004), um filme fino é definido como uma camada de dimensão muito pequena em relação as demais, fabricada pela deposição de átomos individuais em um substrato, criado por condensação de espécies de matéria atômica, molecular e iônica, onde a espessura é tipicamente inferior a poucos microns. A Figura 15 ilustra o esquema de um filme fino.

Figura 15 - Representação esquemática de um filme fino



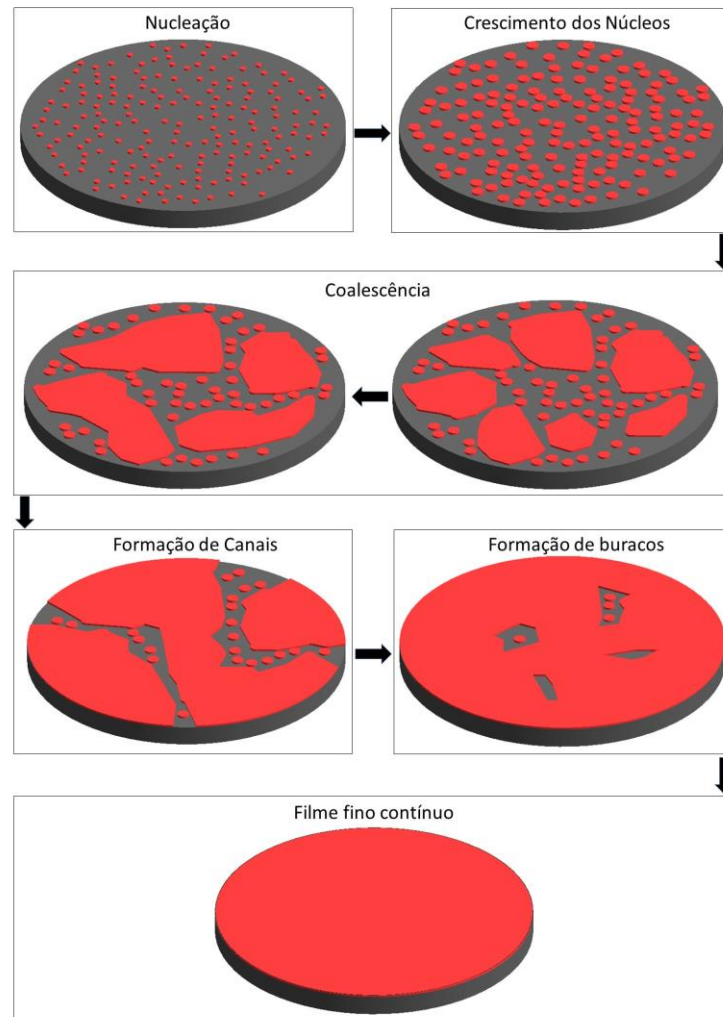
Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

O fator determinante na discriminação de um filme fino é a razão entre a espessura do filme e a espessura do substrato. Em um filme fino, essa razão é tamanha que as propriedades de superfície se tornam de fundamental importância, visto que, considerando-se o meio exterior, o material do substrato possuirá as mesmas propriedades do filme fino (TENTARDINI, 2004).

Segundo Wasa (2004), é grande a gama de processos que são capazes de produzir filmes finos, mas em todos eles há duas etapas básicas em seu processo de formação, a nucleação e o crescimento. Os estádios de nucleação e crescimento dependem de várias condições de deposição, como temperatura de crescimento, taxa de crescimento e composição química do substrato.

O processo se inicia pela formação de pequenos blocos de material (núcleos) espalhados de forma aleatória sobre a superfície, logo após ocorre o aumento desses núcleos, formando núcleos maiores (Ilhas). No terceiro estágio ocorre a coalescência das ilhas, formando estruturas maiores, levando, em seguida, à formação de canais e sequencialmente de buracos com exposição do substrato. Ao final do processo, tem-se a formação do filme contínuo. A Figura 16 mostra as etapas sequenciais durante os estágios da formação de um filme.

Figura 16 - Ilustração esquemática da formação de um filme



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

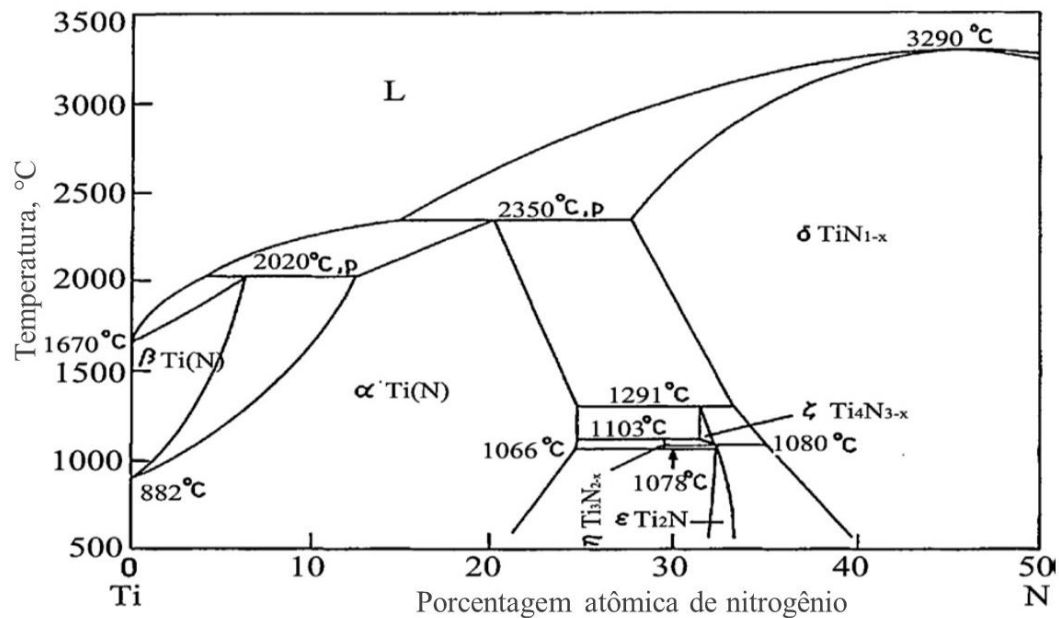
2.7 FILMES DE NITRETO DE TITÂNIO

Como revestimento para proteção de superfícies, o nitreto mais utilizado é o TiN, por possuir características excepcionais, como alta dureza, boa adesão em aços, resistência ao desgaste, boa estabilidade química, podendo, em alguns casos ser utilizado como revestimento decorativo (ZUO, 2015) (UEN *et al.*, 2007). Além do dourado, filmes de nitreto de titânio podem apresentar outras cores variando entre cinza metálico e marrom a depender da estequiometria do filme (ROQUINY; BODART; TERWAGNE, 1999).

O nitreto de titânio é um composto cerâmico formado por átomos de Titânio e Nitrogênio. A fase mais comum do Nitreto de Titânio é com composição estequiométrica

TiN, esta podendo ter estrutura cristalina dos tipos Cúbica Simples (CS) e Cúbica de Face Centrada (CFC). A Figura 17 apresenta um diagrama de fases Ti-N.

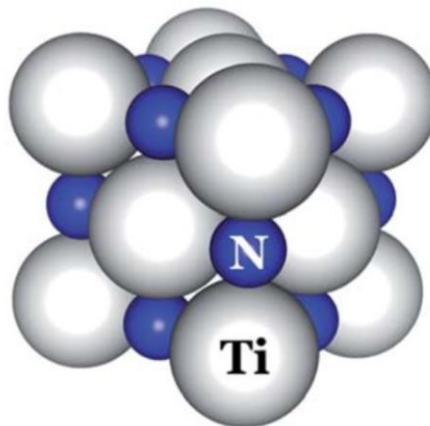
Figura 17 - Diagrama de fases TiN



Fonte: (XUE *et al.*, 2014)

Diferentes tipos de nitreto de titânio, com composição química diferente, podem ser formados dependendo da quantidade de nitrogênio presente na molécula. Tais nitretos possuem fases e estruturas cristalinas distintas. As fases TiN Cúbica de Face Centrada (Figura 18), a fase ϵ -TiN tetragonal, a fase δ -Ti₂N Cúbica Simples e a fase ϵ -Ti₂N tetragonal.

Figura 18 - Estrutura cristalina de nitreto de titânio na forma TiN



Fonte: (LEE *et al.*, 2012)

Como resultado de alta dureza, alto ponto de fusão, baixo coeficiente de fricção e boa estabilidade química e de temperatura, filmes TiN podem melhorar as propriedades da superfície ao desgaste e corrosão (WANG; STACK, 1998)(LÓPEZ; SÁNCHEZ; TORO, 2005).

A Tabela 1 apresenta algumas características e propriedades do Nitreto de Titânio.

Tabela 1 - Características e propriedades do Nitreto de Titânio

Composição	TiN _{0,6} a TiN _{1,1}
Espessura do revestimento	1 a 6 µm
Cor	Dourada, cinza ou Marrom
Ponto de fusão	2950 °C
Condutividade térmica	19,2 W/m°C para um monocristal
Resistividade elétrica	20 µΩcm
Dureza	18-21 Gpa
Módulo de elasticidade	251 Gpa
Resistência a Oxidação	Começa a oxidar em aproximadamente 600 °C
Resistência química	Inerte para a maioria dos reagentes em temperatura ambiente

Fonte: (TENTARDINI, 2004) - Adaptado

Muitos estudos envolvendo a formação de nitreto de titânio em superfícies têm sido realizados visando o desenvolvimento de superfícies mais resistentes tanto no aspecto tribológico, quanto a resistência a corrosão, sendo voltado para as mais diversas aplicações.

Zalnezhad, Sarhan e Hamdi (2013), realizaram deposição de filmes de TiN através da técnica *magnetron sputtering* em amostras da liga Al7075-T6 visando melhorar a vida em fadiga. As amostras revestidas com a melhor dureza superficial, força de adesão e rugosidade foram ensaiadas com uma máquina rotativa de teste de fadiga de flexão. Os resultados da fadiga indicaram que o desgaste foi significativamente prejudicial e reduziu a vida em fadiga de amostras não revestidas, enquanto observou-se uma diminuição mais leve para amostras revestidas com alta dureza e adesão superficial. A vida em fadiga das amostras revestidas com alta dureza superficial e adesão melhorou 61% e 1 % em alto esforço de flexão e 39% e 77% em baixo esforço de flexão, respectivamente, em comparação com as amostras não revestidas.

Zuo *et al* (2015) depositou filmes de TiN em um substrato de aço inoxidável 316L visando a aplicação em materiais ortodônticos. Foi verificado que o revestimento de TiN

possui baixa rugosidade, alta dureza, boa aderencia, com boa resistência a corrosão e com biocompatibilidade melhorada em relação ao material do substrato, comprovando-se a viabilidade do uso desse revestimento em materiais ortodônticos.

2.8 TUBOS API 5L GR B

Os aços que compõem os tubos API 5L Gr B são aços denominados ARBL – Aços de Alta Resistência e Baixa Liga ou do inglês (HSLA - *High-Strength Low-Alloy Steel*). Esses aços possuem baixo teor de carbono e pequenos teores de nióbio, titânio e vanádio, além de proporções um pouco maiores de manganês.

Estes aços são resultantes de um processo de fabricação que possui na rota de produção a utilização de conceitos como endurecimento por precipitação, refino de grão e adição de elementos microligantes associados a diferentes ciclos de passes de temperaturas de laminação. Os aços ARBL foram desenvolvidos pela indústria do aço e hoje atendem a diversos setores industriais como o automobilístico e o de estruturas, devido a propriedades como elevado limite de resistência, boa tenacidade a baixas temperaturas, boa conformabilidade e boa soldabilidade devido ao baixo carbono equivalente (ORDÓÑEZ, 2004).

Para que um aço seja considerado ARBL, este deve possuir uma quantidade de carbono entre 0,05 e 0,25% e conteúdo de manganês de até 2,0%. Além disso, pode possuir quantidades de cromo, níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, vanádio, nióbio, titânio e zircônio em pequenas quantidades, raramente superando 0,1% cada, sendo que a soma desses elementos de liga não devem ultrapassar um total de 8% em peso da composição

Tubos API 5L Gr B são especificados pelo Instituto Americano de Petróleo (API - *American Petroleum Institute*), através da norma API 5L (2012), *Specification for Line Pipe*. Esta, especifica os requisitos para a fabricação de tubos de aço com e sem costura para uso em sistemas de transporte dutoviário na indústria de petróleo e gás.

A norma API 5L especifica os tubos de acordo com a resistência a tração e quanto ao rigor no detalhamento e requisitos técnicos. Os tubos podem ser classificados segundo o seu Grau conforme os níveis A, B, X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70, X80, X90, X100 e X120 e ainda classificados segundo o seu PSL – *Product Specification Level* conforme os

níveis PSL1 e PSL2. O grau do tubo irá variar conforme a necessidade de tubos mais resistentes a tração, modificando assim as proporções dos elementos de liga.

Um exemplo de comparação entre tubos de graus diferentes é o grau B comparado com o X70, ambos PSL-1 e sem costura. Enquanto o grau B possui em sua composição 1,2% de Mn, o X70 possui 1,4%, além de possuir um pouco mais de titânio. Esta diferença de composição, alinhada a outros fatores do processo, como refinamento do grão, conferem ao tubo de grau X70 um limite de escoamento de 483 MPa, perante 245 MPa do tubo de grau B. O PSL varia conforme o rigor e detalhamento do produto. Tubos enquadrados na especificação PSL2, por exemplo, devem apresentar controle mais estreito da composição química do material e valores definidos de tenacidade e resistência a tração (HIPPERT, 2004).

A composição química dos aços para dutos com especificação API é muito variada; os teores máximos para os elementos de liga C, Mn, P, S, V, Ti e Nb descritos na especificação API 5L permitem aos fabricantes uma grande flexibilidade de composição química. Cada elemento de liga tem uma função específica quanto as propriedades do tubo. O titânio é o elemento de microliga mais indicado para o controle do tamanho de grão durante o reaquecimento. O nióbio é usado para o controle do tamanho de grão austenítico durante a laminação a quente retardando a recristalização. Os aços microligados ao vanádio podem manter uma grande quantidade de vanádio em solução na austenita e na recomposição da austenita, podendo ser usado para o endurecimento por precipitação, em temperaturas baixas, embora prejudique a soldabilidade (TORRICO, 2006).

As Tabelas Tabela 2 e 3 mostram respectivamente a composição química e a resistência a tração de tubos API 5L Gr B PSL 1.

Tabela 2 - Composição química para tubos sem costura PSL 1 com espessura menor ou igual a 25 mm

Grau do aço	C	Mn	P	S	V	Nb	Ti
	Max.	Max.	Min.	Max.	Max.	Max.	Max.
B	0,28	1,2	-	0,03	0,03	a,b	B

a Nb + V ≤ 0,06 %.

b Nb + V + Ti ≤ 0,15 %.

Fonte: API 5L, 2012- Adaptado

Tabela 3 - Requisitos para os resultados de ensaios de tração para tubos API 5L Gr B PSL1

Grau do aço	limite de escoamento	Tensão última
	MPa (psi)	MPa (psi)
	245 (35 500)	415 (60 200)

Fonte: API 5L, 2012 – Adaptado

2.8.1 Processo de fabricação dos aços de Alta Resistência e Baixa Liga

Para se obter aços com propriedades mecânicas características dos aços ARBL faz-se necessário que estes possuam uma microestrutura otimizada. Este objetivo pode ser alcançado de duas formas: por meio da obtenção de um aço com composição química adequada ou por meio do Processo Termodinâmico Controlado, ou do inglês (TMCP – *Thermomechanical Controlled Process*). A partir desses dois processos se consegue o refinamento do tamanho de grão (ZHAO; YANG; SHAN, 2002). Segundo Ordóñez (2004), o refinamento do tamanho de grão é o fator mais importante nos aços ARBL sendo este responsável por contribuir no incremento do limite de escoamento e da tenacidade. A adição de elementos de liga, além de realizar um refinamento do tamanho de grão, proporciona um fortalecimento da solução sólida por precipitação.

Para a fabricação de chapas de aços ARBL é utilizado o processo de laminação a quente. Para que as propriedades desejadas sejam obtidas através do Processo Termomecânico Controlado, faz-se necessário que haja um controle rigoroso no processo observando-se, principalmente, a temperatura, a deformação durante as etapas finais e as condições de resfriamento depois da última fase de laminação (ORDÓÑEZ, 2004). Neste sentido, dois processos de laminação a quente podem ser utilizados com vistas ao refinamento do tamanho de grão: Laminação convencional controlada (*Conventional controlled rolling-CCR*) e laminação por recristalização controlada (*Recrystallization-controlled rolling-RCR*) (STUART, 1991).

No processo CCR o reaquecimento ocorre em temperaturas acima de 1200 °C, envolvendo duas laminações posteriores com temperaturas decrescentes. Devido ao decréscimo da temperatura de laminação, a recristalização da austenita ocorre de forma demorada ou suprimida devido a força induzida pela precipitação. O processo RCP representa um método de produzir ferrita com tamanho de grão muito fino com temperaturas de

reaquecimento acima de 1100 °C e de laminação entre 1100 °C e 900 °C. Neste processo ocorre controle do crescimento de grão da austenita durante o reaquecimento, repetida deformação acima da temperatura de recristalização, e inibição do crescimento do grão durante e depois da laminação. Depois do último passe de laminação, os grãos finos de austenita recristalizada transformam-se em grãos muito finos de ferrita (STUART, 1991).

2.7.1 Processo de fabricação de tubos API 5L

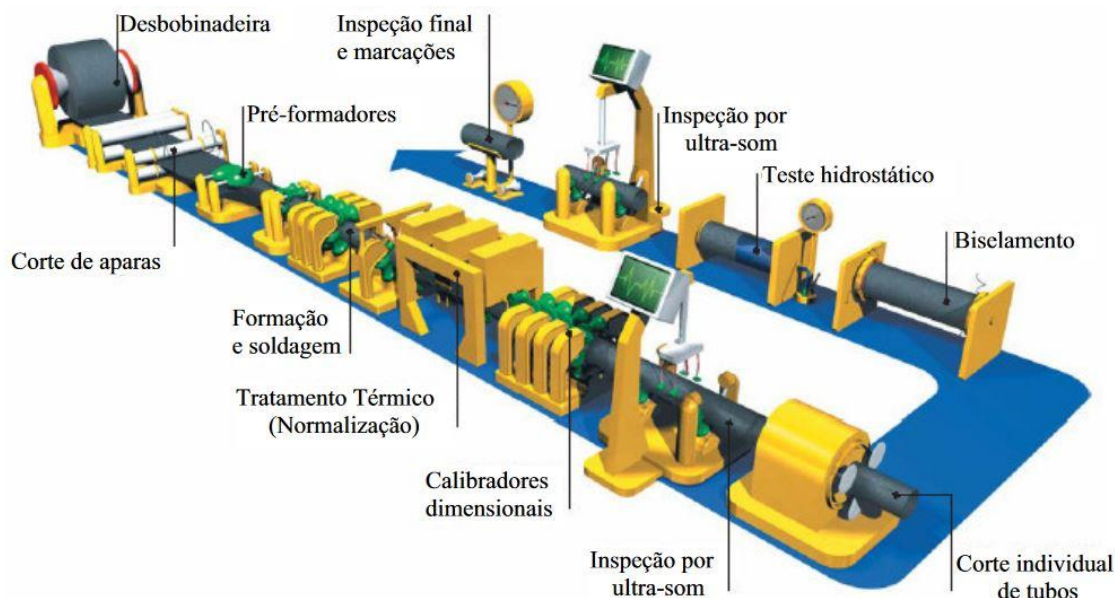
Os tubos API 5L podem ser especificados em dois níveis, a saber PSL 1 e PSL 2. Os tubos com especificação PSL 1 são fornecidos em uma faixa de diâmetros externos de 11,4 mm (0,405”) até 2000 mm (80”), já os tubos com especificação PSL 2 são fornecidos em uma faixa de diâmetros externos de 115 mm (4,5”) até 2000 mm (80”). Os tubos são geralmente fornecidos com comprimentos de 6 ou 12 m. A diferença entre estes níveis de especificação PSL 1 e PSL 2 são requisitos como tenacidade, limite de escoamento e carbono equivalente que tem maior rigor na especificação PSL 2 (HAUPT, 2013).

O processo de fabricação de tubos API 5L pode ser realizado através de dois diferentes processos. O primeiro envolve a fabricação de tubos sem nenhuma etapa de soldagem (*seamless* – sem costura), onde geralmente o processo é realizado via extrusão a quente, fundição por centrifugação ou fundição convencional. O segundo processo é o mais utilizado. Este ocorre através de um processo de conformação a frio de uma chapa de aço ARBL seguida de uma solda longitudinal de fechamento (*welded* – tubos com costura). Em síntese, esse processo envolve o dobramento da chapa em forma de U, seguida de fechamento já no formato do tubo, sendo finalizado com a solda longitudinal (NASCIMENTO, 2013).

A Figura 19 ilustra o processo de fabricação de tubos API 5L com costura desde o estiramento e corte das chapas até a inspeção final. O processo se inicia com o estiramento das chapas, que se encontram em bobinas, seguido de corte destas no tamanho determinado para o tubo (6 a 12 m). O processo segue com a conformação a frio seguida de solda longitudinal de fechamento. Na etapa seguinte é realizado um tratamento térmico de normalização visando o refinamento de grãos grosseiros obtidos no processo de conformação. São realizados ensaios dimensionais e inspeção por ultrassom visando o controle de qualidade do tubo fabricado. É realizado também o biselamento das extremidades com o objetivo de deixa-las prontas para a união desses tubos através de soldagem no local de construção do

duto. Nas últimas etapas são realizados teste hidrostático e uma nova inspeção por ultrassom. O teste hidrostático serve para verificar se o tubo realmente possui a resistência especificada e a inspeção por ultrassom revelará possíveis defeitos causados pelo teste hidrostático.

Figura 19 - Linha de fabricação típica de tubos a partir de bobinas de aço



Fonte: TORRICO, 2006

Após a fabricação dos tubos, os dutos são construídos através da união destes, através de soldas circunferenciais. Os processos de soldagem empregados são por arco elétrico com eletrodo não consumível de tungstênio para o passe de raiz, e o restante do preenchimento por arco elétrico com eletrodo revestido (PARGETER; BAXTER; HOLMES, 2008).

2.9 PROCESSOS DE CORROSÃO

A corrosão é um dos principais fatores de degradação dos metais. Por isso, é responsável por numerosas paradas não programadas de equipamentos com o objetivo de realização de inspeções e manutenções de complexos industriais e equipamentos de infraestrutura.

Em uma visão aceita universalmente a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, através de ação química ou eletroquímica do meio em que ele se encontra podendo ocorrer de forma simultânea ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011). Segundo a NACE - *National Association of Corrosion*

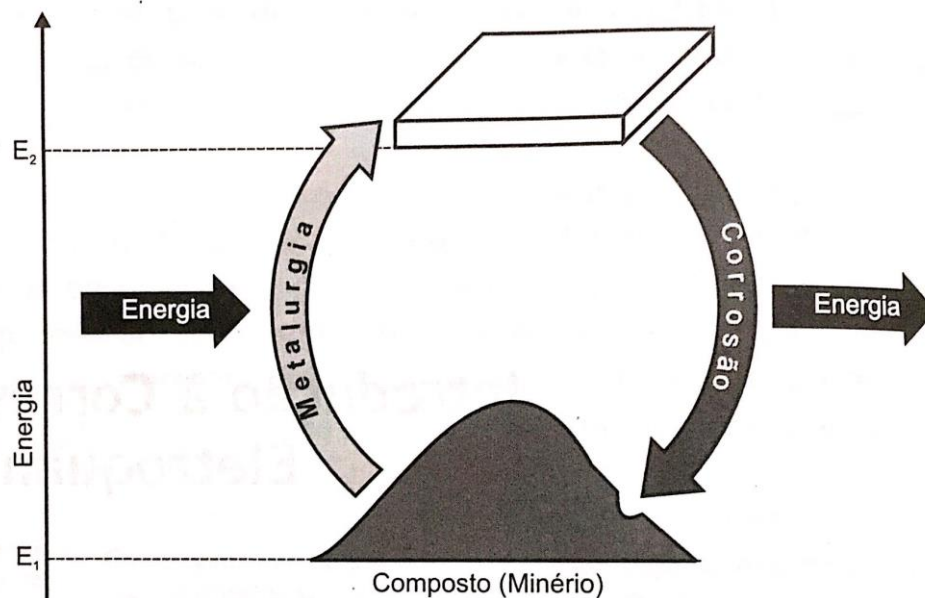
Engineers (2006), corrosão é a deterioração de uma substância ou de suas propriedades por causa de uma reação com o ambiente. A interação que ocorre entre o material e o seu meio operacional causa danos que traduzem-se em alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o, na maioria das vezes, inadequado para o uso (GENTIL, 2011).

Segundo Dutra e Nunes (2006), a corrosão é um processo que corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos de obtenção do metal e pode ser representado pelo esquema abaixo:



As reações de corrosão são espontâneas. Enquanto na metalurgia adiciona-se energia ao processo para obtenção do metal, na corrosão o que ocorre é a volta espontânea do metal a forma combinada, com a consequente liberação de energia (NUNES; LOBO, 2007). A Figura 20 representa este ciclo, que é denominado de ciclo dos metais.

Figura 20 - O ciclo dos Metais



Fonte: (NUNES; LOBO, 2007)

Segundo Jambo (2008), a corrosão é um fenômeno que ocorre com todos os

materiais, sejam eles quais forem. A madeira é um exemplo de material não metálico que passa pelo processo corrosivo através da decomposição apresentada no fenômeno de degradação biológica.

2.9.1 Natureza dos processos corrosivos

De uma forma geral, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo em quase toda a totalidade dos possíveis casos de deterioração por corrosão existentes na natureza. São eles: corrosão eletroquímica e corrosão química (NUNES; LOBO, 2007).

- **Corrosão eletroquímica**

Os processos de corrosão eletroquímica são os mais frequentes na natureza e se caracterizam basicamente por realizarem-se necessariamente na presença de água líquida; realizarem-se em temperaturas abaixo do ponto de orvalho e realizarem-se devido a formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.

Devido, na maioria das vezes, haver a necessidade da presença de água no estado líquido para a formação do eletrólito, a corrosão eletroquímica é também denominada corrosão em meio aquoso ou ainda corrosão úmida.

- **Corrosão química**

Os processos de corrosão química são menos frequentes na natureza e surgiram basicamente com a industrialização, envolvendo operações em temperaturas elevadas. Estes processos corrosivos se caracterizam basicamente por: realizarem-se necessariamente na ausência de água líquida; realizarem-se, em geral, em temperaturas elevadas, sempre acima do ponto de orvalho; realizarem-se devido a interação direta entre o metal e o meio corrosivo, não havendo deslocamento de elétrons.

Como na corrosão química não se necessita de água no estado líquido, ela é também denominada corrosão em meio não-aquoso ou ainda corrosão seca.

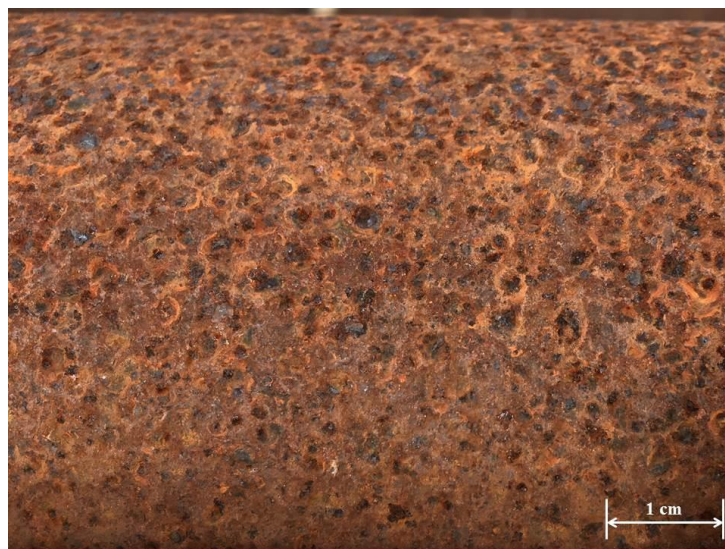
2.9.2 Classificação da corrosão segundo a morfologia

Segundo Gentil (2011), os aspectos morfológicos da corrosão podem ser apontados levando-se em conta a aparência ou forma de ataque e as diferenças da corrosão e seus mecanismos. Segundo a morfologia, a corrosão pode ser classificada em: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, empolamento pelo hidrogênio, dentre outras;

- **Uniforme**

Ocorre quando toda a superfície metálica, exposta ao meio corrosivo, sofre de maneira uniforme o mesmo desgaste, ou seja, a perda de espessura é praticamente igual em toda a região corroída (JAMBO, 2008). Segundo Norsworthy (2014) nesse tipo de corrosão pode haver pequenas áreas onde a corrosão é mais aparente com áreas mais corroídas, mas a superfície tem uma perda generalizada de metal de forma uniforme (Figura 21).

Figura 21 - Corrosão uniforme na superfície externa de um tubo API 5L grau B



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

- **Por placas**

Nesta classificação a corrosão encontra-se localizada em regiões específicas da superfície metálica e não em toda a sua área, formando placas, que, ao se desprender, geram escavações. É frequente em metais formadores de películas semi protetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial (Figura 22).

Figura 22 - Corrosão por placas em superfície externa de tubo API 5L GrB



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

- **Alveolar**

A corrosão se apresenta na superfície do metal em forma de sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos ou ainda como crateras, apresentando fundo com formato arredondado e, em geral, com profundidade menor que o seu diâmetro. Assim como a corrosão por placas, é frequente em metais formadores de películas semi protetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial. A Figura 23 mostra um tubo API 5L Gr B típico de linha de produção de petróleo com corrosão alveolar causada por colônias de bactérias.

Figura 23 - Corrosão alveolar em superfície interna de tubo API 5L Gr B – superfície escovada

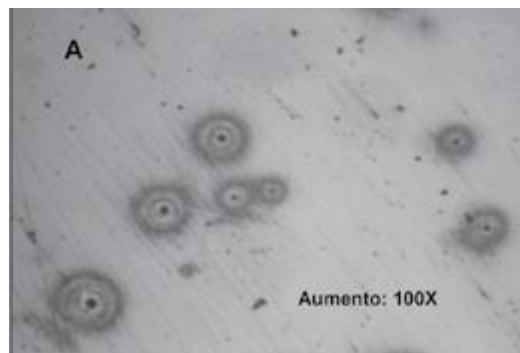


Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

- **Puntiforme**

Este processo corrosivo, que também pode ser chamado de corrosão por pite, é uma das formas mais perigosas em que a corrosão pode-se apresentar. Neste caso uma pequena massa de aço corroída pode gerar muitos inconvenientes. Durante a corrosão puntiforme, o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal, muitas vezes o transpassando. Conforme relatado por Kosarevych, Rusyn e Tors'ka (2016), uma das principais causas da existência desse tipo de corrosão em aços é a não homogeneidade da estrutura dos metais, que se manifesta sob forma de fases secundárias, segregações, deslocamentos e defeitos pontuais responsáveis pela perda das propriedades protetoras dos filmes de passivação. A Figura 24 mostra a micrografia de um aço inoxidável austenítico AISI 316L que passou pelo processo de corrosão por pite.

Figura 24 - Corrosão puntiforme em aço inoxidável austenítico AISI 316L

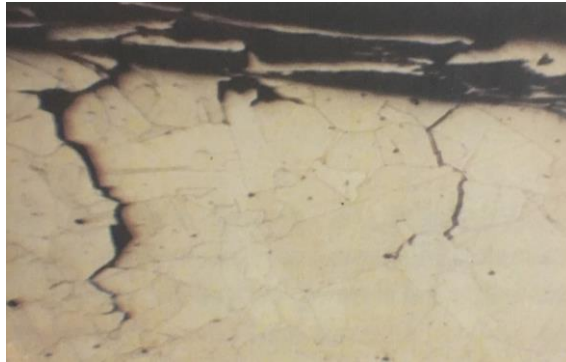


Fonte: (SILVA; OLIVEIRA, 2011)

- **Corrosão intergranular e transgranular**

A corrosão intergranular ocorre entre os grãos da estrutura cristalina do material metálico, o qual tem suas propriedades mecânicas suprimidas, podendo chegar ao fraturamento quando submetido a esforços mecânicos, a transgranular diferencia-se da intergranular apenas por ocorrer no interior dos grãos. Um exemplo de corrosão intergranular associada à transgranular é a CST – Corrosão Sob-Tensão (Figura 25). Segundo Jambo (2008), a CST apresenta a forma de microtrincas ramificadas, intergranulares ou transgranulares, que avançam para o interior do metal sem deixar nenhum tipo de produto de corrosão.

Figura 25 - Micrografia de latão em processo de CST



Fonte: (JAMBO, 2008)

- **Filiforme**

A corrosão filiforme (Figura 26) se processa em forma de finos filamentos pouco profundos, que se propagam em direções diferentes e que não se cruzam, pois admite-se que, o produto de corrosão, em estado coloidal, possui carga positiva, ocorrendo repulsão (GENTIL, 2011). Segundo Singh (2014), este tipo de corrosão é causada por uma célula de oxigênio que por ventura ocorra abaixo de um revestimento orgânico ou metálico em materiais. Aparece como uma rede de fios aleatórios de produtos de corrosão desenvolvidos sob o revestimento. Estas coexistem em ambientes com umidade relativa acima de 60%.

Figura 26 - Corrosão filiforme



Fonte: (GENTIL, 2011)

- **Empolamento pelo hidrogênio**

Neste processo, o hidrogênio atômico penetra no metal e, devido ao seu pequeno volume atômico, difunde rapidamente, se transformando em hidrogênio molecular (H_2) em regiões com descontinuidades como inclusões e vazios, exercendo pressões e provocando a

formação de bolha (GENTIL, 2011). Segundo Sastri (2014), o dano por hidrogênio pode ocorrer em superfícies internas de dutos que transportem produtos que contenham hidrogênio produzido por ação bacteriana ou em áreas de alta produção de H_2S . A Figura 27 apresenta uma chapa de aço ASTM A 516 Gr.60 que passou pelo processo de empolamento por hidrogênio.

Figura 27 - Empolamento por hidrogênio em chapa $\frac{3}{4}$ " ASTM A 516 Gr. 60



Fonte: (JAMBO, 2008)

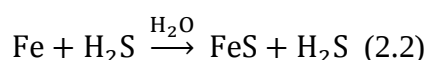
2.9.3 Agentes corrosivos em dutos na indústria do petróleo

A indústria de petróleo e gás consome uma grande quantidade de material. Cerca de 8% da produção mundial de metais é utilizada na produção, transporte e processamento de petróleo. O consumo de material metálico na indústria do petróleo equivale a cerca de 32 kg de metal instalado em equipamentos de processamento para cada tonelada de processamento de óleo. As enormes quantidades de aço e outros metais utilizados nessa indústria é propensa à corrosão em um grau mais acentuado do que em outros ambientes industriais. A gravidade do problema é tal que cerca de 1 kg de aço e outras ligas por tonelada de óleo processado são destruídas devido à corrosão. Assim, fica claro que as perdas na indústria do petróleo devido a corrosão são consideráveis e é necessário adotar estratégias de mitigação da corrosão, como o uso de inibidores de corrosão, seleção de materiais mais resistentes e adequação do processo em alguns casos (KOSAREVYCH; RUSYN; TORS'KA, 2016).

Sastri (2014), elencou os principais agentes corrosivos que ocorrem na indústria do petróleo. São eles:

- **Ácido Sulfídrico**

O ácido sulfídrico (H₂S) é conhecido pelo seu alto potencial corrosivo em metais e ligas metálicas utilizadas em tubos e equipamentos, podendo causar corrosão sob-tensão em aços de alta resistência e com dureza Rockwell C, em excesso de 22-25. Os aços carbono com menor dureza não são tão suscetíveis à corrosão sob-tensão pela ação do ácido sulfídrico, mas são sensíveis à corrosão por pites na presença de cloreto. O Ácido Sulfídrico é corrosivo somente quando é dissolvido em água. O processo é representado pela equação 2.2 de forma simplificada:



Este efeito corrosivo é fraco quando o teor de água do fluxo de produção é baixo. Os produtos de corrosão formados influenciam de forma direta na taxa corrosiva, sendo estes resultado da cristalinidade e permeabilidade de hidrogênio.

Bai *et al.* (2016), afirmou que para este caso, não existem partes significativas de produtos de corrosão em forma de filmes estáveis. A Figura 28, apresenta as características dos produtos de corrosão formados em um meio contendo H₂S, CO₂, O₂, Cl⁻ e FeS. Os sulfetos de ferro, em decorrência das condições de escoamento (velocidade de fluxo), podem apresentar-se: em suspensão (sob a forma de finos particulados), em forma de depósito (associado com outros produtos de corrosão) e produto de corrosão. A forma que o sulfeto de ferro pode apresentar-se irá influenciar o mecanismo de corrosão, seja pela formação de uma pilha de concentração diferencial, pela ação erosiva das partículas ou pela ação semicondutora do produto de corrosão.

Figura 28 - Esquema da corrosão em um meio contendo H_2S – CO_2 – H_2O – O_2 – Cl^- – FeS

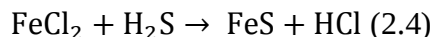


Fonte: (BAI *et al.*, 2016)

- **Ácido clorídrico**

O cloreto encontra-se presente na água de formação do reservatório de petróleo. Falhas pela ação dos cloretos podem ser devidas a corrosão intergranular e a Corrosão Sob Tensão (CST). A CST ocorre em casos específicos onde se tem tensão e meio corrosivo simultaneamente, não sendo, nenhum dos dois, de forma isolada, suficiente para causar este tipo de corrosão. Tanto a corrosão intergranular como a CST envolvem a dissolução anódica como um passo para a propagação de fissuras. As falhas por CST podem ocorrer em muitos materiais, desde aços de baixa liga até super ligas (JAMBO, 2008). Em 4 de março de 1965, ocorreu um acidente de grandes proporções devido a uma falha por CST. Uma tubulação de 32” de diâmetro, localizada ao norte de Natchitoches (Louisiana) explodiu, provocando 17 óbitos, ferimento em pelo menos 9 pessoas e destruindo 7 casas (THE WASHINGTON OBSERVER, 1965).

Segundo Sastri (2014), pode haver a presença simultânea de corrosão por sulfeto e cloreto. Este mecanismo de corrosão consiste na formação de produtos de sulfeto de ferro que envolvem ambos os H_2S e HCl . O filme líquido fino na superfície metálica em um ambiente de gás ácido conterá ácido clorídrico, que reage com o sulfeto de hidrogênio para formar cloreto de ferro. O sulfeto de hidrogênio reage com cloreto de ferro para formar sulfeto de ferro mais ácido clorídrico. Essas reações 2.3 e 2.4 são mostradas a seguir:



- **Dióxido de carbono**

O dióxido de carbono é comumente produzido juntamente com gás e óleo. O dióxido de carbono dissolve-se em água para formar ácido carbônico, resultando em uma diminuição do pH. A corrosão devido ao CO₂ também pode surgir devido à injeção deste no reservatório de petróleo como método de recuperação de óleo, que pode causar corrosão nos equipamentos do poço e da superfície, como os dutos e linhas de produção. Uma característica da corrosão induzida por CO₂ é o surgimento de pites, que se manifesta na forma de poços profundos e estreitos. O dióxido de carbono também pode causar corrosão generalizada em zonas afetadas pelo calor, como soldas (SASTRI, 2014).

O fluxo multifásico pode ajudar na formação de corrosão por CO₂ em tubulações de aço. Isso pode ocorrer de diversas maneiras, entre elas: (i) quando há uma grande taxa de transferência de massa de espécies corrosivas em solução e quando esta massa se encontra longe da superfície do aço, torna-se mais difícil a formação de camadas protetoras de carbonato ferroso (FeCO₃), tornando o aço mais susceptível a corrosão por CO₂; (ii) quando interações mecânicas com a parede da tubulação levam a remoção da camada protetora de carbonato ferroso ou inibidor de corrosão, levando a um ataque localizado; (iii) quando ocorre condensação em gasodutos, levando a um ataque seletivo na geratriz superior da tubulação, devido a gases corrosivos dissolvidos nessa região; (iv) quando existe produção de areia juntamente com petróleo, que em altas velocidades de fluxo leva à erosão-corrosão e a baixas velocidades leva a sedimentação de areia e consequente corrosão sobdepósito (NESIC, 2012).

- **Oxigênio**

A corrosão provocada pelo oxigênio ocorre geralmente em tubulações que conduzem petróleo de campos maduros onde se usa injeção de água como recuperação secundária. A água de injeção geralmente contém uma pequena quantidade de oxigênio, o que pode causar corrosão extensiva devido a células de concentração diferencial de oxigênio. O oxigênio causa muitas vezes danos extensos aos equipamentos utilizados na injeção de água, como as bombas, tubulações, tanques de armazenamento de água e tubulações de injeção e produção

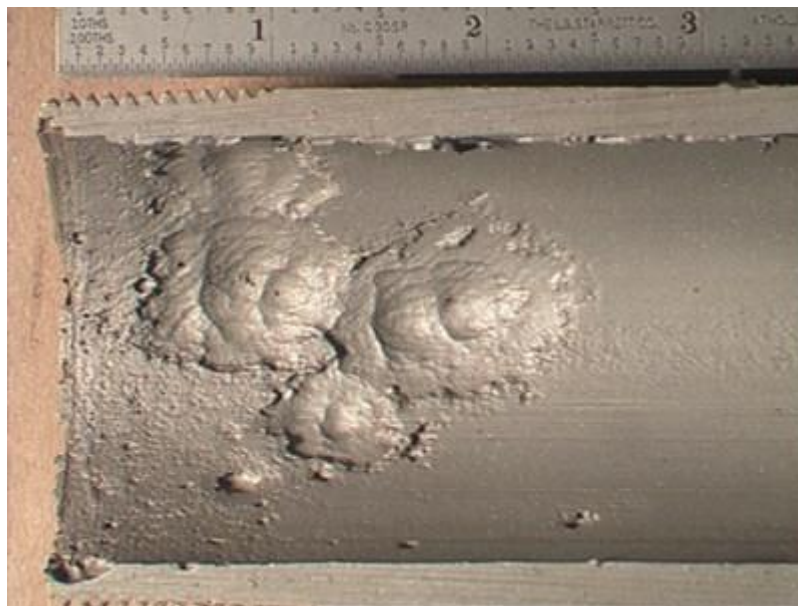
de petróleo. A corrosão induzida pelo oxigênio pode ser minimizada pelo uso de sequestrantes de oxigênio.

- **Corrosão Induzida por Microrganismos (CIM)**

Corrosão Induzida por Microrganismos é a deterioração de um metal por processos de corrosão que ocorrem direta ou indiretamente como resultado da atividade metabólica de microorganismos (VANAEI; ESLAMI; EGBEWANDE, 2017).

Na indústria de petróleo a corrosão microbacteriana assume um papel significativo nos casos em que se tem recuperação secundária por injeção de água em campos maduros. Várias espécies de bactérias contribuem para a corrosão e as mais comuns são as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e Bactérias Oxidantes de Ferro (BOF). Estas, pode causar corrosão em tubulações, conexões e reservatórios. Quando a água do mar é usada em sistemas de injeção, o oxigênio presente pode iniciar danos severos como já mencionados e também pode promover o crescimento de bactérias aeróbicas, levando à formação de um biofilme na superfície de metal sob o qual bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato poderiam ser formadas (SASTRI, 2014). Um exemplo de corrosão microbiológica em um duto pode ser visto na Figura 29.

Figura 29 - Corrosão Induzida por Microrganismos em duto de petróleo



Fonte: LARSEN, 2015.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

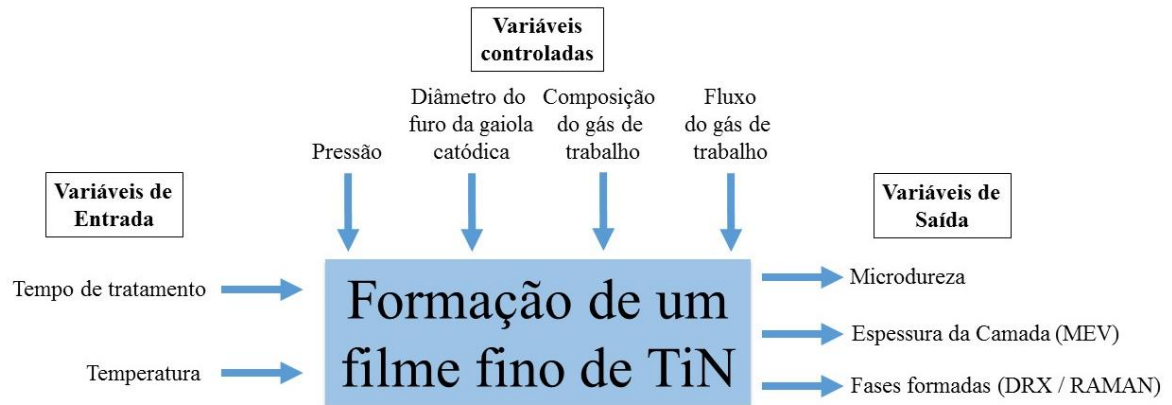
A comprovação do princípio de deposição de filmes finos utilizando a gaiola catódica, que funciona como múltiplos cátodos ocos, para a obtenção de revestimentos internos em tubos cilíndricos realizada por Sousa (2011), mediante a deposição de filmes de nitreto de ferro (FeN) na superfície interna de tubos de borossilicato, apresentando boa uniformidade, foi decisiva para a definição acerca do uso pioneiro desta técnica em dutos da indústria do petróleo.

Assim, nos propomos a depositar filmes de Nitreto de Titânio em amostras de tubos metálicos novos de especificação API 5L Gr B PSL 1, com 3” de diâmetro e espessura nominal de 7,80 mm, utilizados em linhas de produção em campos terrestres, utilizando a gaiola catódica confeccionada em titânio. A composição do material do tubo a ser tratado pode ser observada na Tabela 2.

As técnicas usadas na avaliação dos filmes de TiN depositados sobre as amostras foram determinadas através da literatura e a partir da escolha e identificação das variáveis do processo. No planejamento experimental, existem variáveis independentes e dependentes. As variáveis independentes são as variáveis de entrada, a partir destas, são obtidas as variáveis dependentes, que são as variáveis de saída.

Neste trabalho, as variáveis de entrada utilizadas no processo foram Temperatura (°C) e o Tempo de tratamento (h). A partir de trabalhos já realizados, as variáveis Pressão, Diâmetro e disposição geométrica dos furos da gaiola catódica e Composição e Fluxo do(s) gás(es) da atmosfera de trabalho foram determinadas e controladas. Após a realização da deposição do filme, as amostras foram caracterizadas, obtendo-se os resultados para as variáveis de saída. A Figura 30 apresenta o planejamento experimental do processo de deposição de filmes de TiN em amostras de aço API 5L Gr B PSL 1.

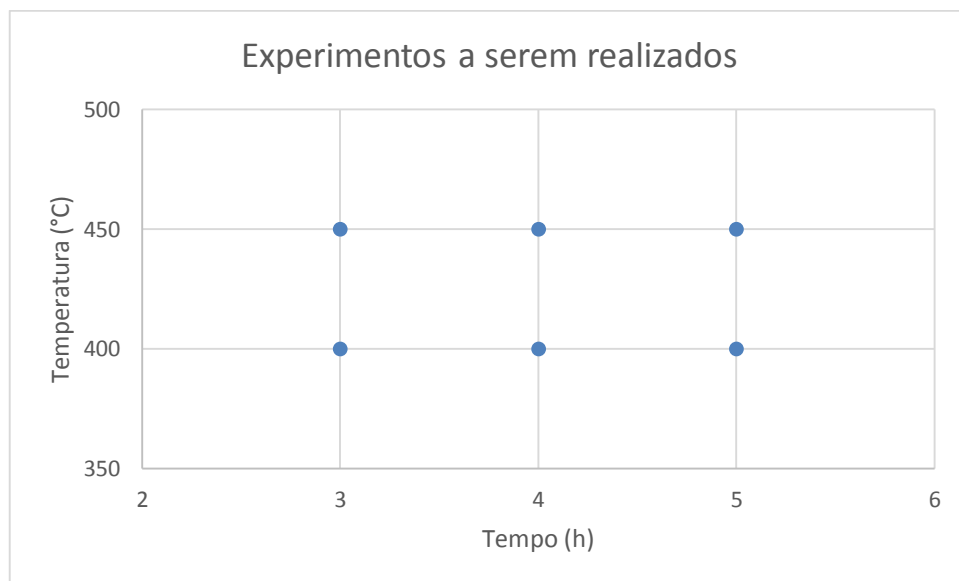
Figura 30 - Planejamento experimental da deposição de filmes de TiN



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

Assim, após a caracterização do material do tubo sem tratamento, a servir de referência, elaboramos o planejamento de execução dos experimentos, representado na matriz na Figura 31, para a realização da bateria de tratamentos no reator de nitretação.

Figura 31 - Parâmetros utilizados na deposição do filme de TiN

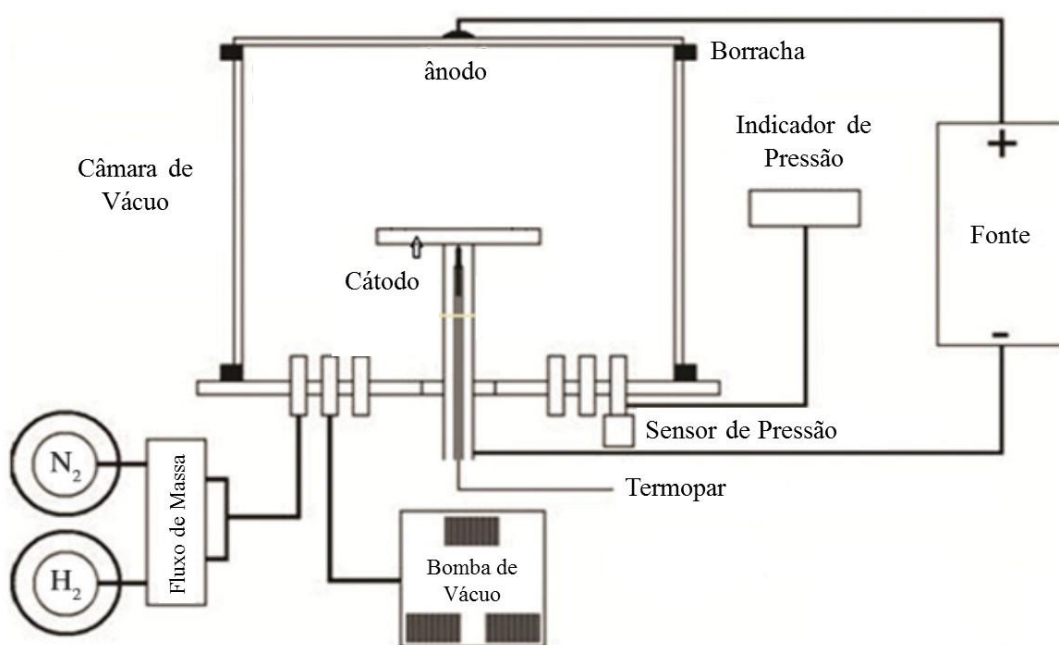


Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

3.1 EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

Os tratamentos experimentais foram realizados em equipamento de nitretação convencional instalado no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI. O equipamento que foi utilizado consiste de um reator de nitretação (câmara de vácuo), sistema de vácuo, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão e sensores eletrônicos. A Figura 32 mostra o esquema do equipamento de nitretação a plasma utilizado para realização dos tratamentos.

Figura 32 - Esquema do equipamento de nitretação a plasma utilizado



Fonte: (BARBOSA, 2011) Adaptado

Apresentamos abaixo os componentes do equipamento de forma detalhada:

- **Reator de Nitretação (Câmara de Vácuo)**

A câmara de tratamento consiste em um reator tubular de aço inoxidável austenítico 304 apresentando 320 mm de altura, 300 mm de diâmetro sendo fechado por flanges do mesmo material. A vedação é feita através de gaxetas de viton em perfil “L”. O flange inferior dispõe de orifícios que são usados para a conexão do sensor de pressão, para entrada do gás de trabalho e para conexão da bomba de vácuo. O flange superior está conectado a um terminal

positivo da fonte de potência, fazendo, desta forma toda a carcaça do equipamento de ânodo. No seu interior encontra-se o porta-amostra, também de aço inoxidável, que, estando ligado diretamente ao terminal negativo da fonte de potência, funciona como cátodo. No orifício central está inserido um termopar do tipo cromel-alumel para monitoramento da temperatura. A parede lateral possui uma janela de vidro borossilicato onde todo o processo pode ser monitorado, podendo-se observar, inclusive, problema como o de abertura de arcos elétricos.

- **Sistema de vácuo**

O processo de vácuo no interior da câmara é produzido através de uma bomba de vácuo do fabricante Edwards, modelo E2M30 conectada ao reator através de uma mangueira de alta pressão. O monitoramento da pressão é realizado através de um sensor de pressão do fabricante MKS Instruments, modelo MKS: 627 D 11 TDC1B. Essa pressão é acompanhada por um leitor multicanais da mesma marca e modelo PDR 2000.

- **Sistema de alimentação de gases**

A alimentação dos gases é realizada a partir de um sistema de controle de fluxo de massa constituído por controladores de fluxo do fabricante SDS plasma. A mistura gasosa é realizada no encontro das mangueiras antes do ponto de entrada dos gases na câmara de vácuo.

- **Fonte de tensão**

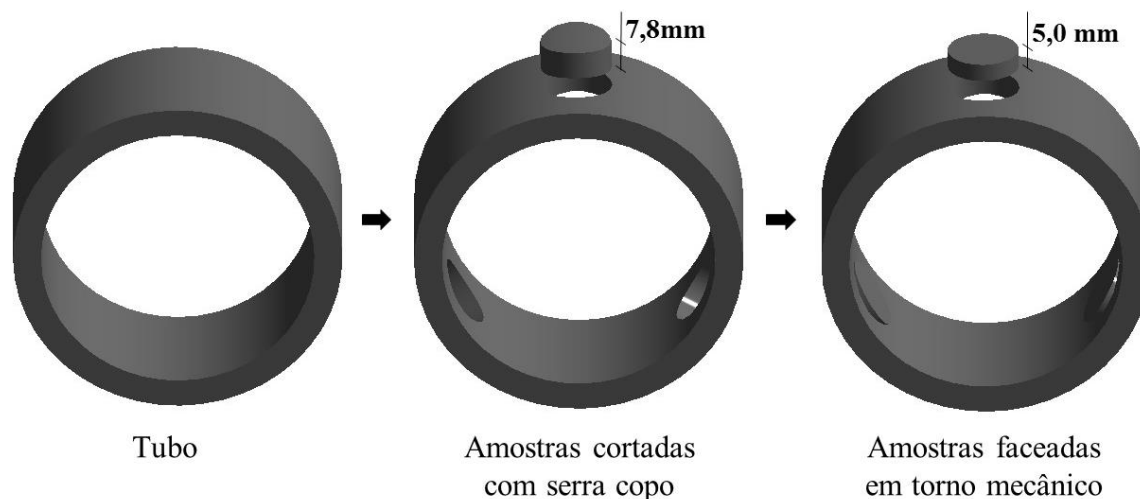
A potência necessária à formação do plasma foi fornecida por um sistema de retificação que transforma a tensão da rede elétrica convencional (corrente alternada, 220 V) recebida em corrente contínua. Essa fonte de tensão apresenta um conversor CA/CC com saída contínua e tensão de pico de 1200 V.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de facilitar o desenvolvimento do planejamento experimental, foram utilizadas amostras dos tubos API 5L Gr B PSL1 cortadas e planificadas com diâmetro de 20 mm e espessura de 5 mm. As amostras foram cortadas de tubos de 3” de diâmetro e 7,80 mm de espessura através de serra copo e faceadas com o auxílio de um torno mecânico e montadas nos próprios tubos como demonstrado na Figura 33. Este procedimento permitiu-nos a

posterior análise das amostras tratadas, sem a necessidade de corte posterior nos tubos, que assim podiam receber novas amostras para um novo tratamento.

Figura 33 - Esquema de corte das amostras.



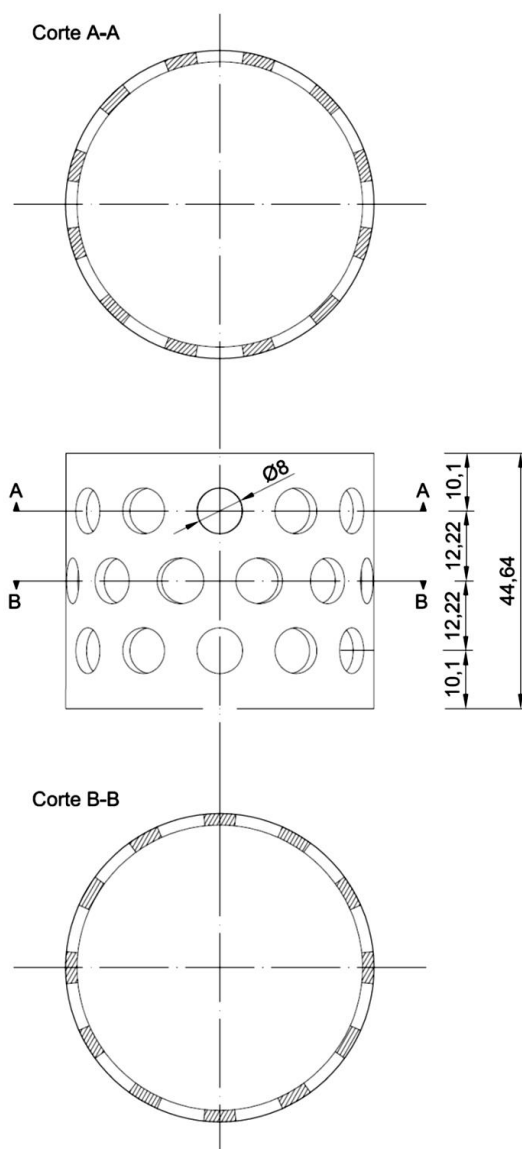
Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

As amostras foram lixadas com lixas d'água de SiC com granulometria de 220, 400, 600 e 1500 e posteriormente polidas em disco de feltro com o auxílio de uma máquina poltriz utilizando uma solução de alumina como agente abrasivo visando a obtenção de uma superfície lisa, isenta de riscos ou poros. Após o polimento, antes da realização do tratamento a plasma por gaiola catódica, as amostras foram limpas em acetona com a utilização de ultrassom e em seguida, secas com ar quente através de um secador convencional.

3.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Os parâmetros Temperatura e Tempo de tratamento seguiram a matriz representada na Figura 31. A dimensão dos furos da gaiola e da distância entre centros adjacentes dos furos, foi obtida através de pesquisas anteriores (ARAÚJO, 2006; SOUSA, 2011; DAUDT, 2012). Para furos de 8 mm, a pressão ideal que maximiza o efeito de cátodo oco é de 1,5 mbar, sendo este parâmetro mantido constante para todos os tratamentos. A mistura gasosa utilizada foi composta por 40% de H₂, 40% de Ar e 20% de N₂, com fluxo de 4 sccm de N₂, 8 sccm de H₂ e 8 sccm de Ar. A Figura 34 apresenta as dimensões das gaiolas catódicas de Titânio utilizadas nos nossos experimentos, em conformidade com as especificações da literatura.

Figura 34 - Dimensões da Gaiola Catódica utilizada confeccionada em titânio tipo Grau I.

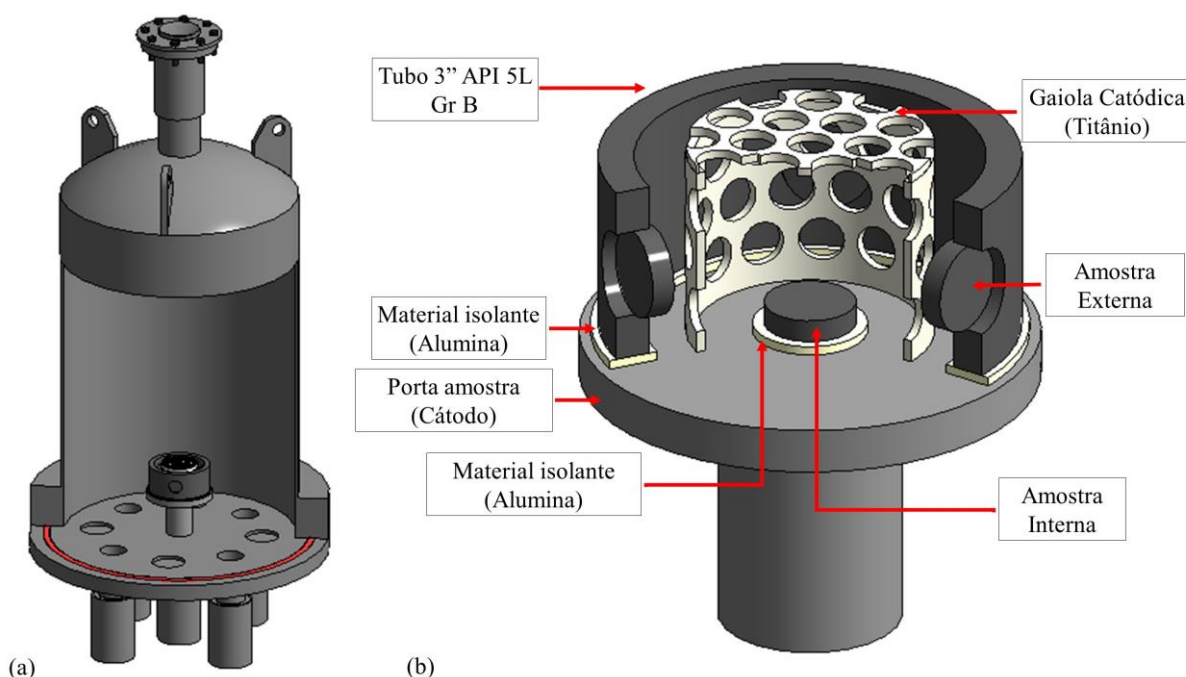


Fonte: PRÓRIO AUTOR, 2017

A Figura 35 apresenta a disposição espacial do esquema utilizado para realização do tratamento das amostras. A gaiola catódica foi colocada diretamente sobre o cátodo e o tubo sobre material isolante (alumina), ficando este em potencial flutuante. Para cada experimento foram utilizadas 4 amostras cortadas, ficando três delas dispostas de forma equidistantes na parte externa da gaiola e suportadas no tubo e a outra dentro da gaiola sobre disco de alumina. A utilização da amostra interna foi feita para se verificar as diferenças do filme formado nestas e nas externas, uma vez que a gaiola catódica promove a deposição de compostos formados na interação do plasma com a sua superfície de forma tridimensional. E uma vez

que os tubos não estavam polarizados os compostos são depositados tanto interna, quanto externamente à gaiola, de forma simultânea.

Figura 35 - Disposição espacial do esquema utilizado para tratamento das amostras - (a) Reator de Nitretação em corte, (b) Vista expandida da disposição das amostras em relação ao tubo e à Gaiola Catódica.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

Antes de cada tratamento a gaiola passou por uma etapa de lixamento e limpeza química com uma solução contendo 50 ml de HNO_3 , 25 ml de HF e 425 ml de água em equipamento de limpeza por ultrassom por 10 minutos. Por fim, foi lavada em acetona e seca com secador convencional.

Antes de iniciar cada tratamento com a atmosfera nitretante (40% H_2 + 40% Ar + 20% N_2) foi realizada uma limpeza utilizando uma atmosfera de 100% de argônio (Ar) com o intuito de eliminar o ar atmosférico residual do sistema antes da realização do pré-sputtering. A limpeza consistiu na inundação da câmara de nitretação com argônio seguida de arraste desse gás pela bomba de vácuo por duas vezes.

Parte da resistência à corrosão observada no titânio e suas ligas se deve à formação de uma camada passivadora constituída basicamente de TiO_2 que adere à superfície do metal e o protege. O fato da gaiola catódica utilizada ser constituída de titânio comercialmente puro

do tipo grau I, leva a necessidade da remoção desse óxido. Esta camada forma-se rapidamente, não sendo possível removê-la completamente da gaiola em condições atmosféricas. Desta forma, a remoção ocorreu através de um *pré-sputtering*, logo após a lavagem da câmara, realizada com Argônio.

Neste trabalho, o *pré-sputtering* foi realizado durante 60 minutos em uma atmosfera gasosa de 50% H₂ + 50% Ar com fluxo de 16 SCCM a uma pressão de 1,5 mbar e temperatura de 350 °C, onde foi realizado a remoção de óxidos e impurezas e consequente pré-aquecimento do sistema.

Após a realização do *pré-sputtering* as amostras foram tratadas segundo as condições indicadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para a realização dos tratamentos a plasma por gaiola catódica

Amostr a	Temperatura (°C)	Tempo de tratamento (h)	Atmosfera gasosa	Pressão (mbar)
C1	450	3	40% H ₂ + 40% Ar 20% N ₂	1,5
C2		4		
C3		5		
C4	400	3	40% H ₂ + 40% Ar 20% N ₂	1,5
C5		4		
C6		5		

Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras tratadas e não-tratadas foi realizada através das técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Microdureza, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e Polarização Potenciodinâmica Linear.

3.4.1 Difratometria de Raios-X

A técnica convencional de difração de raios-X é a de geometria θ -2 θ ou Bragg-Brentano. Nesta técnica, os ângulos de incidência são iguais em relação à superfície da amostra policristalina, que tem cristais orientados aleatoriamente de forma homogênea em todas as direções, sendo a profundidade da análise dependente de fatores como composição

elementar da amostra, densidade do material, ângulo de incidência do feixe e comprimento de onda da radiação.

Para o caso de análises de filmes finos, como é o caso deste trabalho, a técnica Bragg-Brentano torna-se inadequada, visto que o caminho percorrido pelo feixe dentro do filme é bem menor que o total, havendo uma contribuição muito maior do substrato. Sendo assim, a técnica utilizada para este caso é a técnica de incidência rasante – GIXRD (*Grazzing Incidence X-Ray Diffraction*). Nesta técnica, o ângulo de incidência é rasante e fixo enquanto o detector faz a varredura 2θ , obtendo-se informações provenientes principalmente do filme superficial.

As medidas de difração de raios X com incidência rasante (GIXRD) foram obtidas no Laboratório de Difração de Raios X da UFERSA localizado no prédio do CITED – Centro Integrado de Inovações Tecnológicas do Semi-árido utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD, modelo XCR-6000, com acessório para filmes finos e radiação Cu K α . Para a realização das análises foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Potência: 40 kVA;
- Ângulo de varredura (2θ): de 10 a 90°;
- Ângulo de avanço: 0,02°;
- Intervalo de tempo por avanço: 0,6 s.

3.4.2 Ensaios de Microdureza

Para a avaliação da dureza das camadas foi utilizada a técnica de microdureza através do padrão Vickers. Esta técnica consiste na aplicação gradual de uma carga, onde o indentador de diamante em forma de pirâmide com ângulo de diedro de 136° comprime a peça, penetrando de forma lenta e gradual na superfície ensaiada. Essa técnica permite obter um valor de dureza de camadas finas com a menor interferência do substrato.

Essas análises foram realizadas em um microdurômetro do fabricante INSIZE modelo ISH-TDV 1000 pertencente ao Laboratório de Metalografia do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Nesta análise foram feitas cinco medidas no filme depositado sobre a superfície da amostra do tubo API 5L Gr B. Além das análises de microdureza nas amostras tratadas, foram realizadas também em uma amostra não tratada. Foi aplicada uma carga de endentação de 25 gf em cada amostra com um tempo de aplicação da

carga de 15 segundos. Os valores de microdureza apresentados foram obtidos por uma média das cinco medidas.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para obtenção das imagens de perfil das amostras, foi utilizado um microscópio eletrônico do tipo VEGA 3 LMU do fabricante TESCAN, pertencente ao LIMEV (Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura) da UFERSA, no qual foram obtidas imagens visando a obtenção da espessura dos filmes depositados. Para isso, utilizou-se uma voltagem de 10 kV, distância de trabalho aproximada de 10 mm e uma magnificação de 3000x. Foram obtidas imagens originárias dos elétrons secundários (*secondary electron* – SE) e dos elétrons retroespalhados (*backscattering electron* - BSE).

3.4.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização dos filmes finos de Nitreto de titânio depositados sobre as amostras. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro Raman do fabricante BRUKER modelo SENTERRA, equipado com câmera CCD, utilizando um laser com comprimentos de onda de 785 nm para excitação. Para focar as amostras, foi utilizado um microscópio óptico da marca OLYMPUS, acoplado ao espectrômetro, cuja resolução é de 4 cm^{-1} , sendo realizadas 7 acumulações de 30 segundos.

Os equipamentos utilizados para estas análises encontram-se no Laboratório de Física dos Materiais (FISMAT), da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FORMAÇÃO DO PLASMA

Em todos os tratamentos das amostras foi possível observar o formação do efeito de cátodo oco nos furos da gaiola (Figura 36), de forma análoga à nitretação por plasma em gaiola catódica de amostras posicionadas no interior da gaiola conforme Araújo (2006). Isso se deve a utilização de um diâmetro de furo adequado à pressão utilizada no tratamento. Segundo Sousa (2006), o efeito cátodo oco depende do diâmetro do furo e da pressão de trabalho, acontecendo em uma pressão específica para cada diâmetro do furo. Trabalhos anteriores já comprovaram que para um furo de 8 mm a pressão ideal é de 1,5 mbar (SOUSA et al., 2015; SOUSA et al., 2016). A pressão de 1,5 mbar, comparada com pressões superiores, proporciona um aumento na taxa de *sputtering* na gaiola com o aumento do livre caminho médio das partículas formadas na gaiola, permitindo uma maior eficiência de deposição na superfície interna do tubo/amostras (SOUSA, 2007).

Figura 36 - Vista superior do plasma formado na Gaiola Catódica no tratamento a pressão de 1,5 mbar



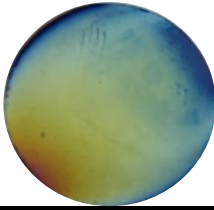
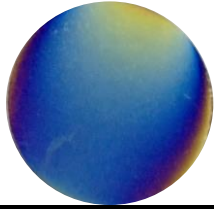
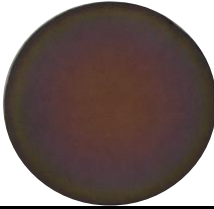
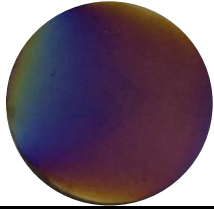
Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

O tubo de aço (suporte para as amostras) encontrava-se isolado do cátodo (porta amostra) através de várias aluminas, as quais formavam um anel, permanecendo em potencial flutuante, não havendo uma interação direta do tubo/amostras com as partículas do plasma.

Como pode ser visto na Figura 36, o plasma foi formado sobre a gaiola, sendo o fator predominante de aquecimento no tubo/amostras o mecanismo de radiação térmica proveniente da gaiola. Devido ao posicionamento concêntrico da gaiola em relação ao tubo, ocorreu uma distribuição uniforme do fluxo de compostos formados pelo *sputtering* dos furos da gaiola e reação com a atmosfera nitretante na superfície das amostras, proporcionando a deposição de filmes com aspecto uniforme (Figura 37) corroborando com Sousa (2011). Além disso, a utilização de distâncias uniformes entre centros dos furos proporciona uma sobreposição dos efeitos contribuindo também para a formação de um filme uniforme, evitando-se assim a formação do efeito de sombra.

A Figura 37 apresenta o aspecto das camadas depositadas para cada tratamento realizado. Pode-se observar que as amostras tratadas internamente à gaiola, nas condições de tratamento C1, C3, C5 e C6, apresentaram aspecto uniforme e coloração dourada, indicando a formação de Nitreto de Titânio próximo da condição estequiométrica. As condições C2 e C4 apresentaram aspecto de cor escura. Para as amostras externas à gaiola, a condição de tratamento C3 apresentou aspecto de coloração dourada e praticamente uniforme, diferente das demais condições que apresentaram filmes com coloração com algumas partes douradas, porém com aspecto não uniforme.

Figura 37 - Aspecto da camada depositada em cada tratamento

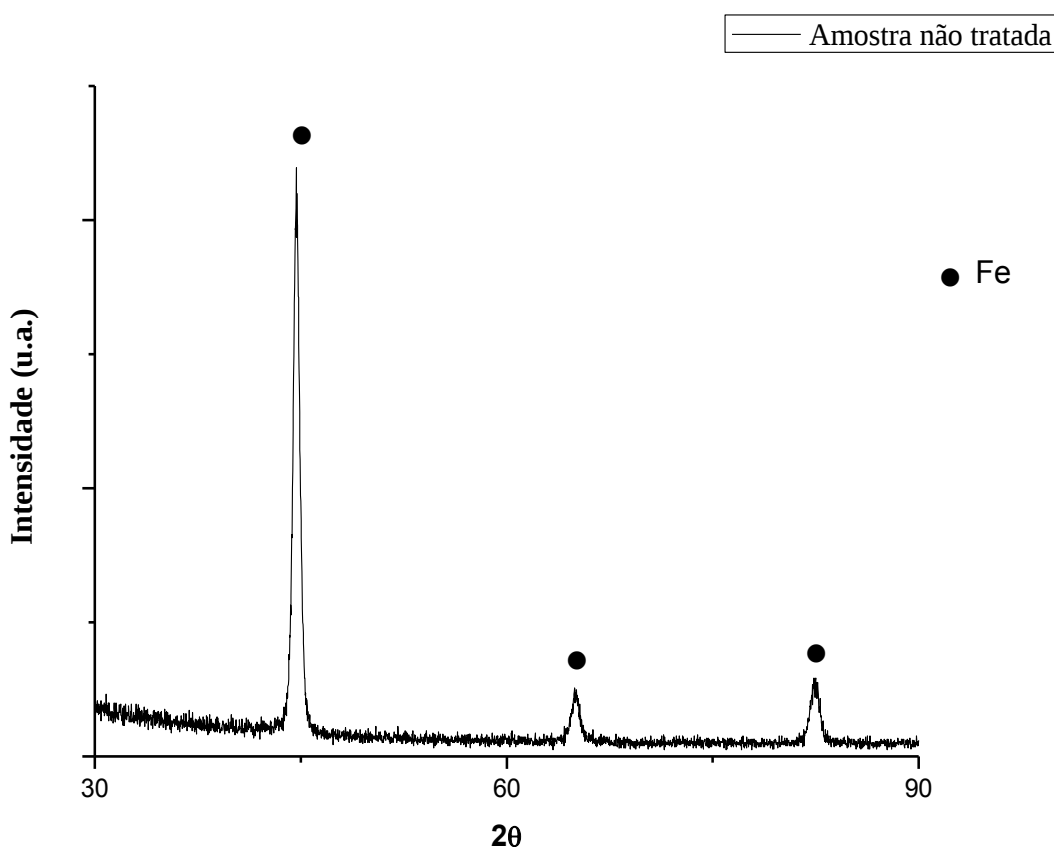
Tratamento C1 - 450 °C; 3 h	
Amostra interna 	Amostra externa 
Tratamento C2 - 450 °C; 4 h	
Amostra interna 	Amostra externa 
Tratamento C3 - 450 °C; 5 h	
Amostra interna 	Amostra externa 
Tratamento C4 - 400 °C; 3 h	
Amostra interna 	Amostra externa 
Tratamento C5 - 400 °C; 4 h	
Amostra interna 	Amostra externa 
Tratamento C6 - 400 °C; 5 h	
Amostra interna 	Amostra externa 

Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

4.2 ANÁLISES PRELIMINARES

Inicialmente foram realizados ensaios de DRX e microdureza em uma amostra do material do tubo visando a obtenção da caracterização do material original, sem tratamento, cujo difratograma é apresentado na Figura 38, onde pode-se observar os picos característicos da fase Fe nos ângulos $44,68^\circ$, $64,94^\circ$ e $82,34^\circ$ conforme a carta de referência 87-0721. Esse resultado corrobora com os valores apresentados na Tabela 2. A análise dos ensaios de Microdureza na amostra também corroboram com a especificação de um aço API 5L Gr B PSL1 não tratado, apresentando microdureza de $207,00 \pm 53,77$.

Figura 38 - Difratograma da amostra não tratada



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

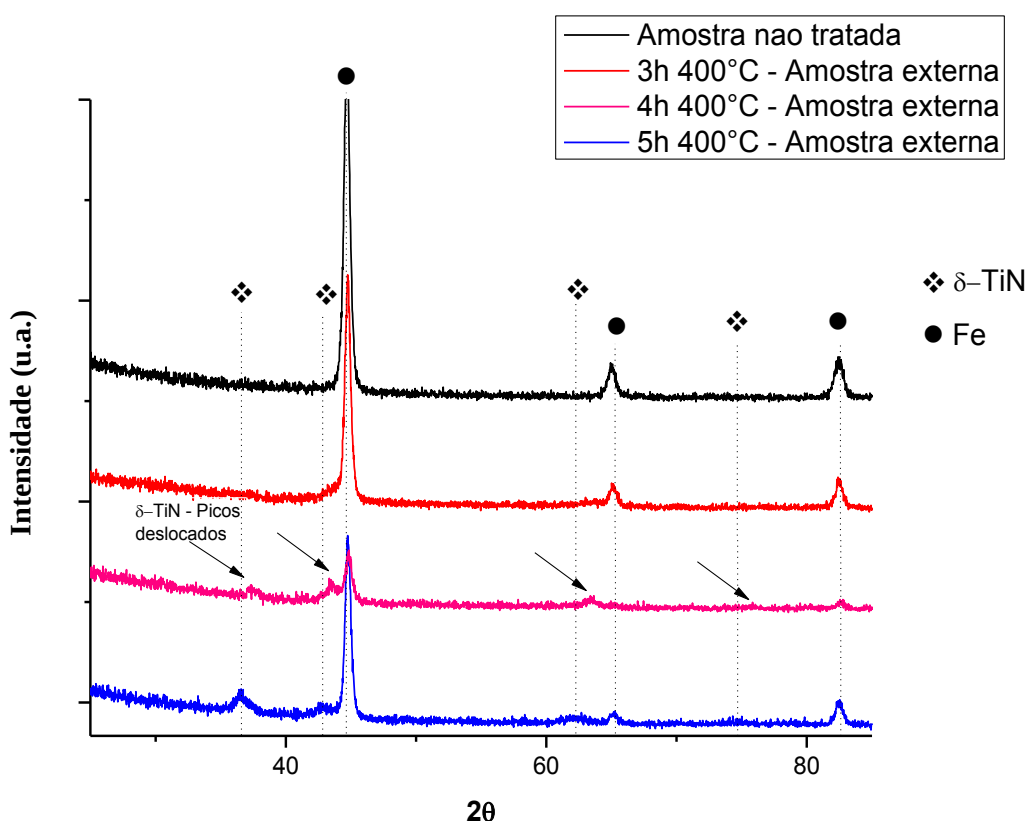
4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Foram realizados ensaios de Difração de Raios-X com incidência rasante de ângulo $0,5^\circ$ nas amostras tratadas internamente e externamente a 400°C e 450°C buscando-se identificar picos característicos das fases de nitreto de titânio presentes na camada depositada.

4.3.1 Difratometria de Raios-X das amostras tratadas externamente

Através da análise dos difratogramas de raios-x apresentados nas Figuras 39 e 40, observa-se a formação de filmes finos com predominância de nitreto de titânio (TiN) na maioria dos tratamentos realizados nas amostras posicionadas externamente à gaiola.

Figura 39 - Difrátograma de Raios-X com ângulo de incidência rasante em $0,5^\circ$ das amostras externas tratadas a 400°C a uma pressão de 1,5 mbar

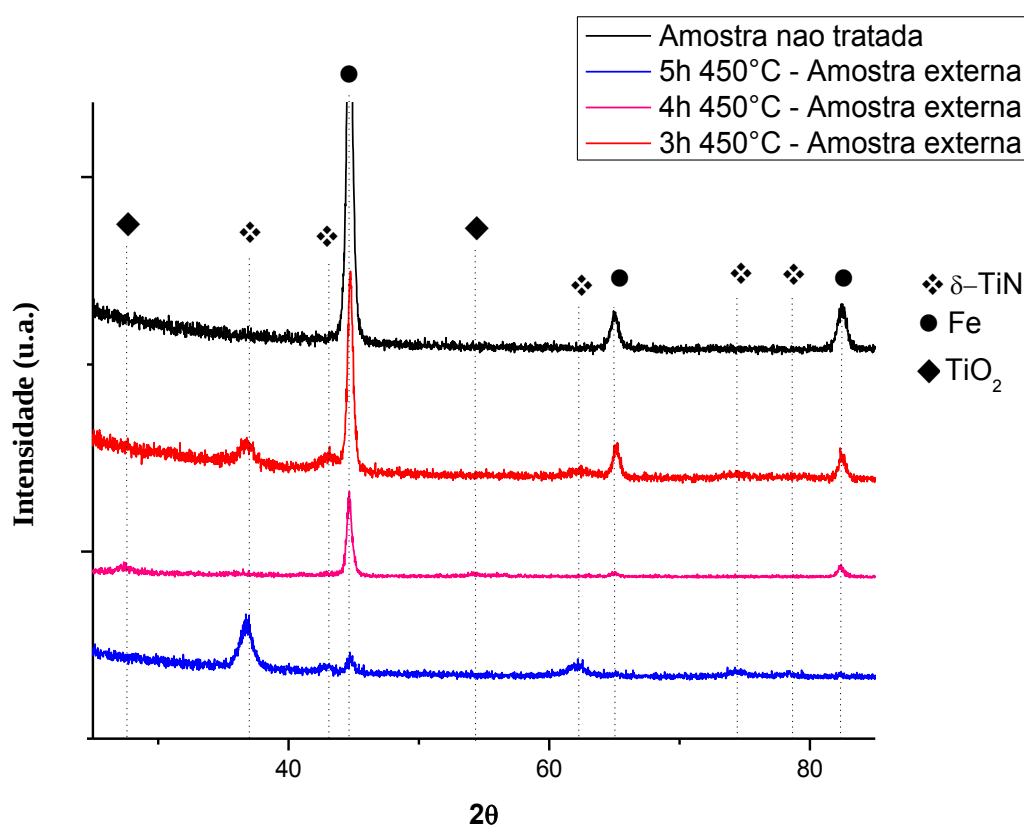


Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

A Figura 39 apresenta os difratogramas de raios-x de amostras externas com tratamentos realizados a uma temperatura de 400°C durante 3, 4 e 5 h e da amostra não tratada. Para a amostra tratada por um período de 5 horas, foram observados picos característicos da fase TiN nos ângulos 36.72° referente ao $\delta\text{-TiN}$ (111), 42.84° referente ao $\delta\text{-TiN}$ (200), 62.20° referente ao $\delta\text{-TiN}$ (220) e 74.54° referente ao $\delta\text{-TiN}$ (311) de acordo com a carta de referência 87-0632, além de picos referentes a fase Fe provenientes do material do substrato. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por Daudt (2012) e Sousa et al. (2015). Para a amostra tratada por um período de 4 h, também foram observados os mesmos picos referentes a fase TiN, porém, com menor intensidade e com um deslocamento

de $0,47^\circ$ que pode ser atribuído a presença de tensões residuais no filme formado (DAUDT, 2012). Já para a amostra tratada por 3 h, não observou-se picos característicos de fases TiN, apenas da fase Fe. Este resultado pode ser atribuído a uma possível baixa espessura da camada formada, tendo em vista o baixo tempo de tratamento e baixa temperatura.

Figura 40 - Difratoograma de Raios-X com ângulo de incidência rasante em $0,5^\circ$ das amostras externas tratadas a 450°C a uma pressão de 1,5 mbar



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

A Figura 40 apresenta os difratogramas de raios-x de amostras externas com tratamentos realizados a uma temperatura de 450°C durante 3, 4 e 5 h e da amostra não tratada. Observa-se que para o tratamento realizado a esta temperatura, as fases de TiN foram observadas nos ângulos $36,72^\circ$ referente ao $\delta\text{-TiN}$ (111), $42,84^\circ$ referente ao $\delta\text{-TiN}$ (200), $62,20^\circ$ referente ao $\delta\text{-TiN}$ (220) e $74,54^\circ$ referente ao $\delta\text{-TiN}$ (311) de acordo com a carta de referência 87-0632, além de picos referentes a fase Fe provenientes do material do substrato. Observou-se também picos referente ao TiO₂ do tipo rutilo apenas para o tratamento realizado por 4 h com picos característicos em $27,48^\circ$ referente ao TiO₂ (110) e $54,32^\circ$ referente ao TiO₂ (211) de acordo com a carta de referência 87-0710. O surgimento de fases de TiO₂ do

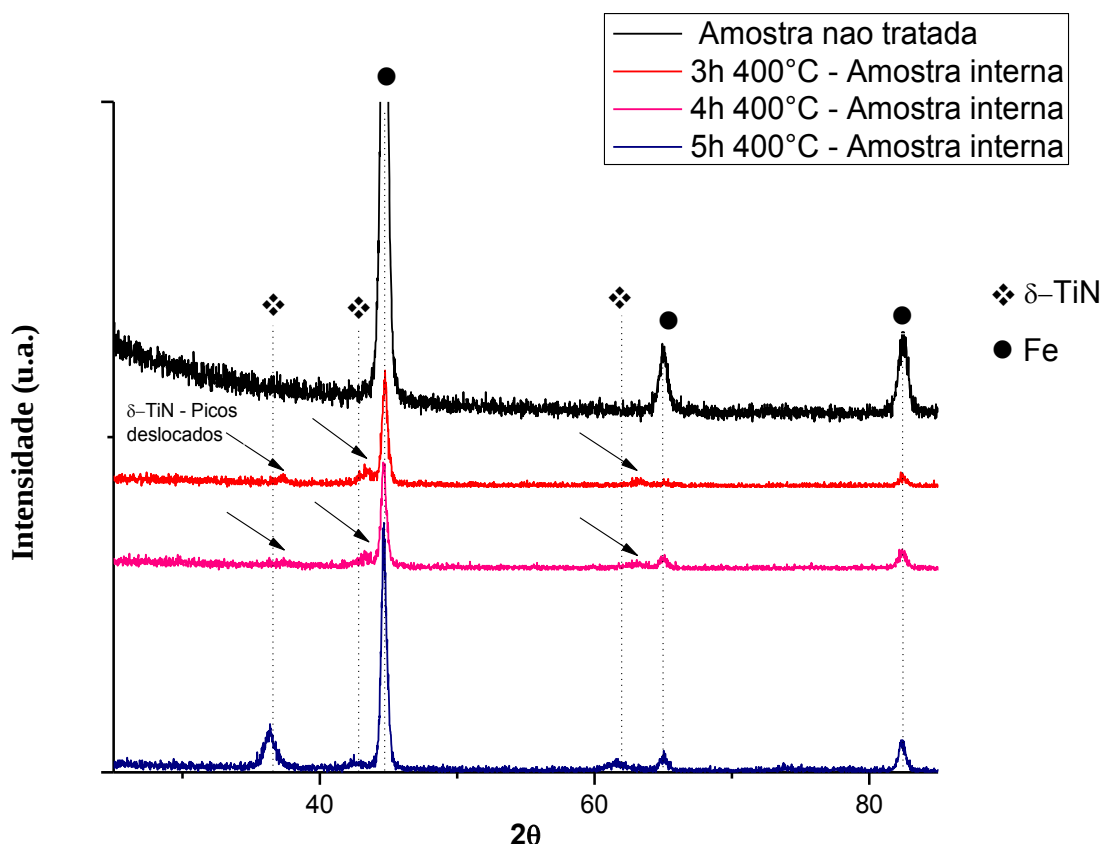
tipo rutilo deve-se a utilização de temperaturas acima de 300°C (SOUSA et al., 2016) e a possíveis presença de oxigênio residual no reator. Para o tratamento realizado por 3 h, foram identificados os mesmos picos observados no tratamento de 5 h, porém os picos referentes a fase TiN apresentaram uma menor intensidade e os picos referentes a fase Fe (Substrato), apresentaram uma maior intensidade. Este resultado deve-se principalmente ao fato de que a espessura da camada aumenta com o aumento do tempo de tratamento (SOUSA, 2007; AHANGARANI et al., 2009), havendo assim uma menor influência do substrato para camadas mais espessas.

Para ambos os tratamentos analisados com a presença de TiN, observou-se que embora tenha formado apenas uma fase de nitreto de titânio delta (δ -TiN), não existe um plano cristalino preferencial.

4.3.2 Difratometria de Raios-X das amostras tratadas internamente

Através da análise dos difratogramas de raios-x com incidência rasante de ângulo 0,5° apresentados nas Figuras 41 e 42, observa-se a formação de filmes finos com predominância de nitreto de titânio (TiN) na maioria dos tratamentos realizados nas amostras posicionadas internamente à gaiola.

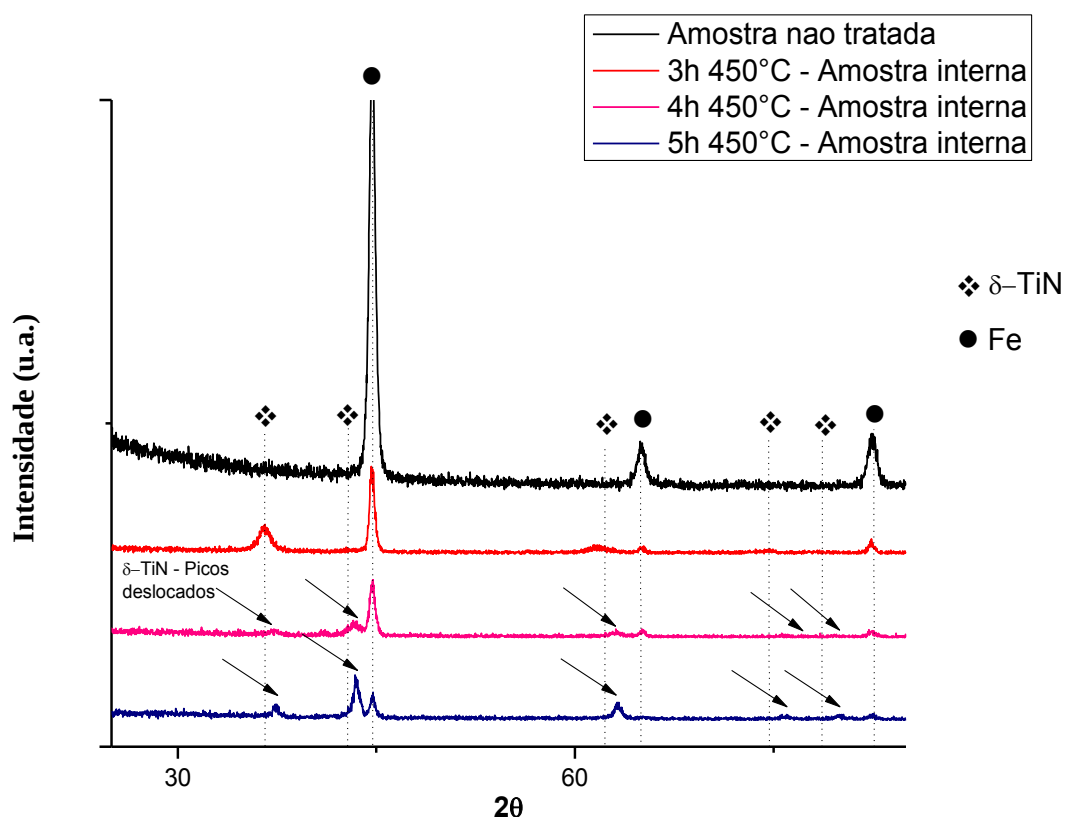
Figura 41 - Difratograma de Raios-X com ângulo de incidência rasante em $0,5^\circ$ das amostras internas tratadas a 400°C a uma pressão de 1,5 mbar



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

A Figura 41 apresenta os difratogramas de raios-x de amostras tratadas internamente à gaiola catódica com tratamentos realizados a uma temperatura de 400°C durante 3, 4 e 5 h e da amostra não tratada. Para a amostra tratada por um período de 5 horas, foram observados picos característicos da fase TiN nos ângulos 36.65° referente ao $\delta\text{-TiN}$ (111), 42.64° referente ao $\delta\text{-TiN}$ (200) e 61.98° referente ao $\delta\text{-TiN}$ (220) de acordo com a carta de referência 87-0632, além de picos referentes a fase Fe provenientes do material do substrato. Para as amostras tratadas por períodos de 3 e 4 h, também foram observados os mesmos picos referentes a fase TiN, porém, com menor intensidade e com um deslocamento de $0,62^\circ$ que, assim como na amostra tratada externamente a uma temperatura de 400°C e um tempo de 4 h, pode ser atribuído a presença de tensões residuais no filme formado (DAUDT, 2012).

Figura 42 - Difratoograma de Raios-X com ângulo de incidência rasante em $0,5^\circ$ das amostras internas tratadas a 450°C a uma pressão de 1,5 mbar



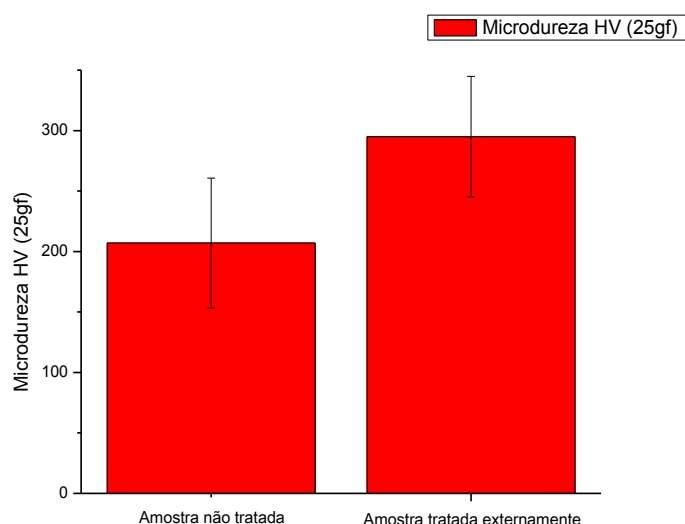
Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

A Figura 42 apresenta os difratogramas de raios-x de amostras tratadas internamente à gaiola catódica com tratamentos realizados a uma temperatura de 450°C durante 3, 4 e 5 h e da amostra não tratada. Para a amostra tratada por um período de 3 horas, foram observados picos característicos da fase TiN nos ângulos 37.01° referente ao δ -TiN (111), 42.98° referente ao δ -TiN (200), 62.33° referente ao δ -TiN (220), 74.62° referente ao δ -TiN (311) e 78.60° referente ao δ -TiN (222) de acordo com a carta de referência 87-0632, além de picos referentes a fase Fe provenientes do material do substrato. Para as amostras tratadas por períodos de 4 e 5 h, também foram observados os mesmos picos referentes a fase TiN, com um deslocamento de $0,62^\circ$ que, assim como nas amostras tratada internamente a uma temperatura de 400°C e um tempo de 3 e 4 h, pode ser atribuído a presença de tensões residuais no filme formado (DAUDT, 2012).

4.4 ENSAIOS DE MICRODUREZA

A Figura 43 mostra os valores obtidos nos ensaios de microdureza de uma amostra não tratada e das amostras tratadas externamente. As amostras tratadas externamente tiveram valores de microdureza iguais em média e um aumento de 40% em relação a amostra não tratada, passando de 207,0 para 294,9 HV. O pequeno aumento na microdureza, em relação a trabalhos anteriores (NISHIMOTO; BELL; BELL, 2010), se devem provavelmente as baixas temperaturas de tratamento, que limitaram o crescimento e a difusão e estabilização dos compostos depositados.

Figura 43 - Média das microdurezas de uma amostra não tratada e das amostras tratadas externamente.



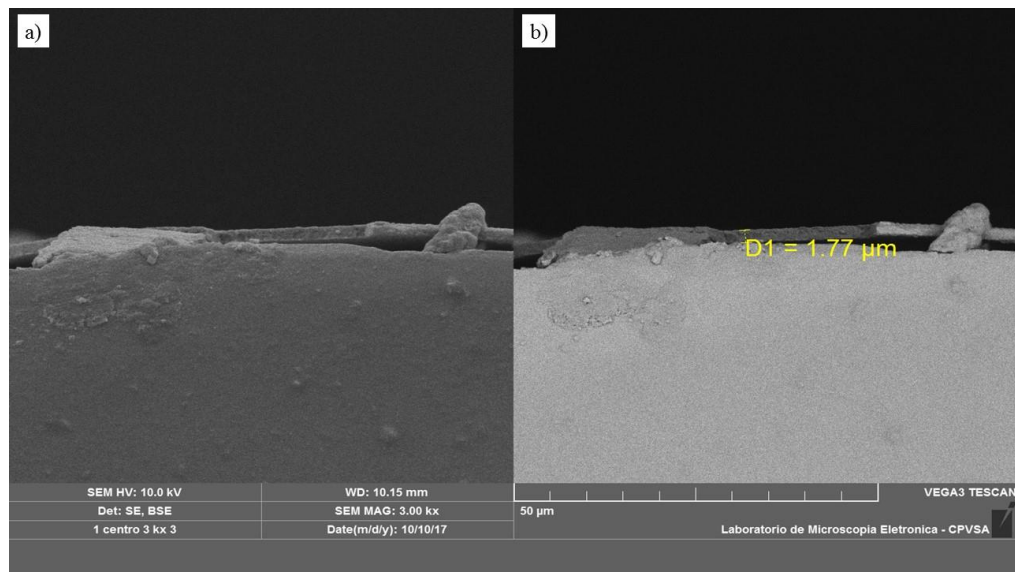
Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 44 e 45 apresentam as micrografias obtidas no MEV para as amostras externas tratadas a 400 °C e 450 °C, respectivamente, a uma pressão de 1,5 mbar. Em ambas, tem-se o comparativo entre as imagens obtidas por elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), a esquerda e direita, respectivamente. Estas imagens revelam que houve a formação de uma camada uniforme sobre o substrato das amostras através da deposição a plasma por gaiola catódica de um filme de TiN, nas amostras externas a gaiola.

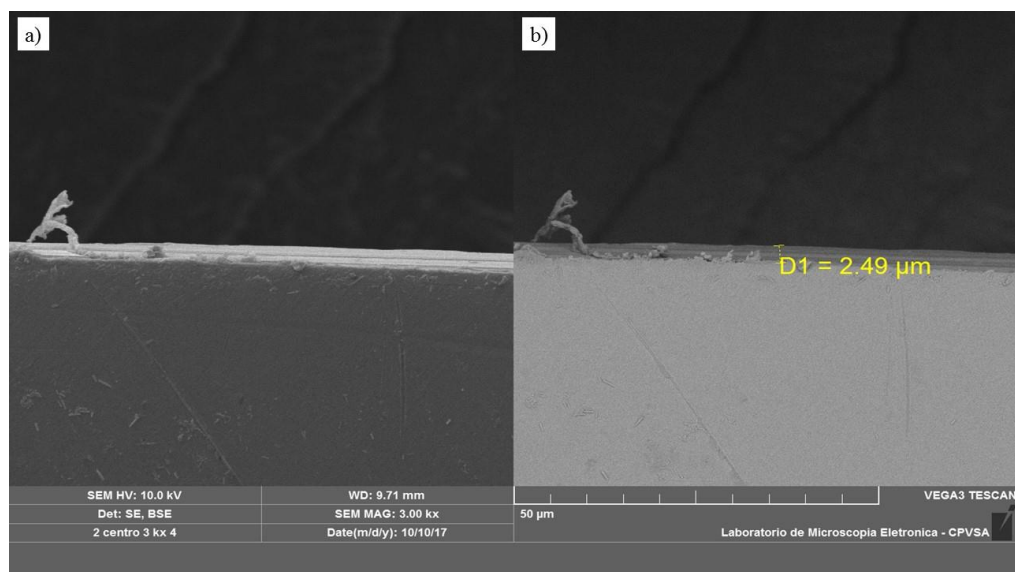
Para a amostra tratada a 400 °C observou-se que ocorreu estresse da camada, provavelmente devido ao processo de corte da mesma. Para esta amostra a espessura média obtida foi de 1,74 μm , já para a amostra tratada a 450 °C a espessura média foi de 2,49 μm . Como esperado observa-se que a espessura da camada é diretamente proporcional a temperatura de tratamento, estando de acordo com Sousa (2007) e Ahangarani (2006).

Figura 44 - Micrografias de MEV obtidas por SE (a) e BSE (b) da camada depositada a uma temperatura de 400 °C durante um tempo de 4 h.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

Figura 45 - Micrografias de MEV obtidas por SE (a) e BSE (b) da camada depositada a uma temperatura de 450 °C durante um tempo de 4 h.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Filmes de TiN geralmente têm defeitos do tipo vacância em sua estrutura cristalina, mesmo para uma estrutura estequiométrica. Além disso, também pode haver vacâncias devido a uma deficiência de nitrogênio. A presença de defeitos químicos e estruturais induzem fônons de primeira ordem no modo acústico e no óptico (CHEN et al., 1994; VASCONCELLOS et al., 2007). Geralmente, a falta de íons N produzirá uma concentração de vacâncias na rede não metálica, enquanto o excesso de N é incorporado em intertícios ou produz vacâncias na rede de Ti. A dispersão na faixa acústica é determinada em grande parte pelos íons Ti mais pesados na vizinhança das vacâncias relacionadas a ausência de N, enquanto os fônons na faixa óptica são devidos a vibrações dos íons N mais leves ao lado das vagas do Ti (VASCONCELLOS et al., 2007).

Foram realizados ensaios de espectroscopia raman nas amostras tratadas internamente e externamente a 400 e 450 °C buscando-se identificar bandas características do TiN.

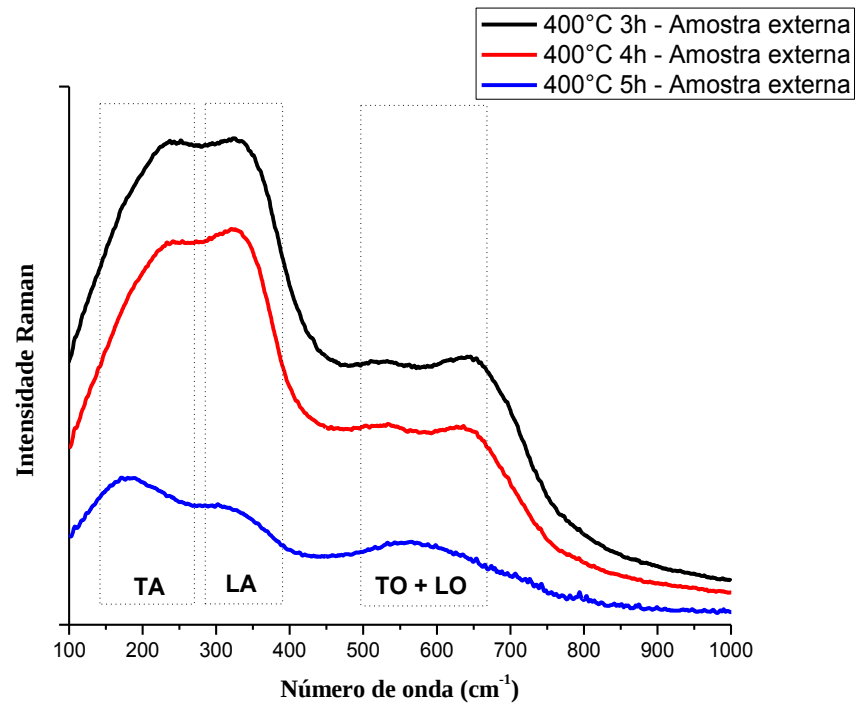
4.6.1 Espectroscopia Raman das amostras tratadas externamente

Os picos característicos do nitreto de titânio observados nos filmes finos depositados a plasma pelo método Gaiola Catódica em amostras externas são mostrados nas Figuras 46 e 47. Estas, mostram os gráficos das análises por espectroscopia Raman das amostras externas tratadas a 400 e 450 °C, respectivamente, por períodos de 3, 4 e 5 h. Nota-se os picos ~ 200 , ~ 350 , ~ 525 e 625 cm^{-1} relacionados aos modos Acústico Transversal (TA), Acústico Longitudinal (LA), Óptico Transversal (TO) e Óptico Longitudinal (LO) do filme de TiN, respectivamente. Este resultado corrobora com o resultado obtido no ensaio de Difração de Raios-X, e corrobora com os resultados obtidos em trabalhos anteriores (MEDEIROS, 2014; SOUSA et al., 2015; NASCIMENTO, 2017).

Para a amostra tratada a uma temperatura de 400 °C e período de 3 h pôde-se observar a formação de TiN, o que não foi possível ser observado no DRX devido à baixa espessura da camada formada.

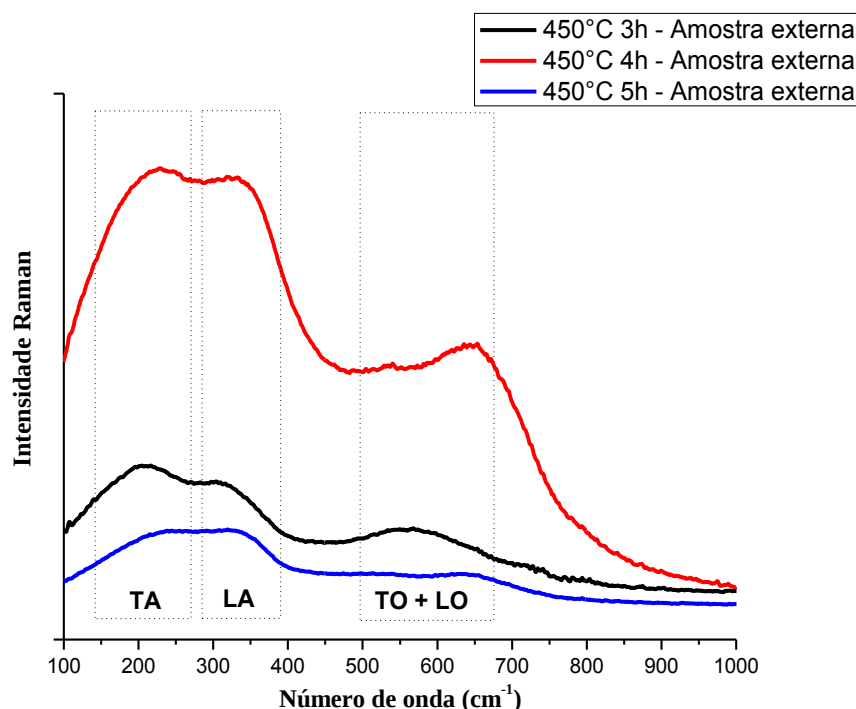
Observa-se que para o tratamento realizado a 400 °C e 5 h houve uma sobreposição das bandas Óptico Transversal (TO) e Óptico Longitudinal (LO), mostrando-se praticamente como um único pico. O mesmo ocorreu para o tratamento realizado a 450 °C e 3.

Figura 46 - Espectroscopia Raman das amostras externas tratadas a 400 °C.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

Figura 47 - Espectroscopia Raman das amostras externas tratadas a 450 °C.



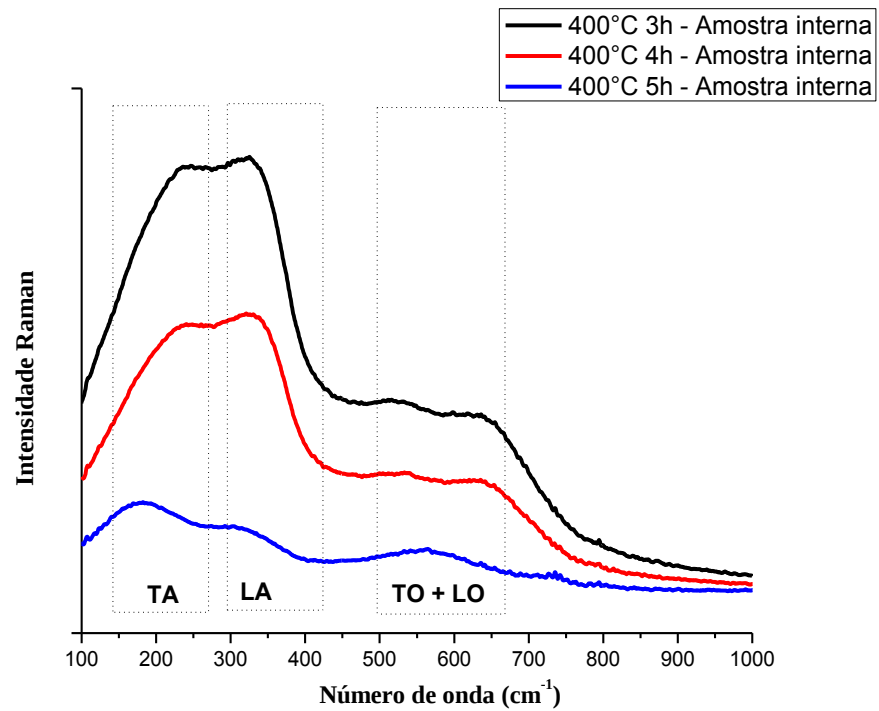
Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

4.6.2 Espectroscopia Raman das amostras tratadas internamente

Os picos característicos do nitreto de titânio observados nos filmes finos depositados a plasma pelo método Gaiola Catódica em amostras internas são mostrados nas Figuras 48 e 49. Estas, mostram os gráficos das análises por espectroscopia Raman das amostras internas tratadas a 400 e 450 °C, respectivamente, por períodos de 3, 4 e 5 h. Nota-se, assim como para os tratamentos realizados nas amostras externas, os picos ~ 200 , ~ 350 , ~ 525 e 650 cm^{-1} relacionados aos modos Acústico Transversal (TA), Acústico Longitudinal (LA), Óptico Transversal (TO) e Óptico Longitudinal (LO) do filme de TiN, respectivamente, corroborando também com os resultados obtidos nas análises por Difração de Raios-X e resultados obtidos em trabalhos anteriores (MEDEIROS, 2014; SOUSA et al., 2015; NASCIMENTO, 2017).

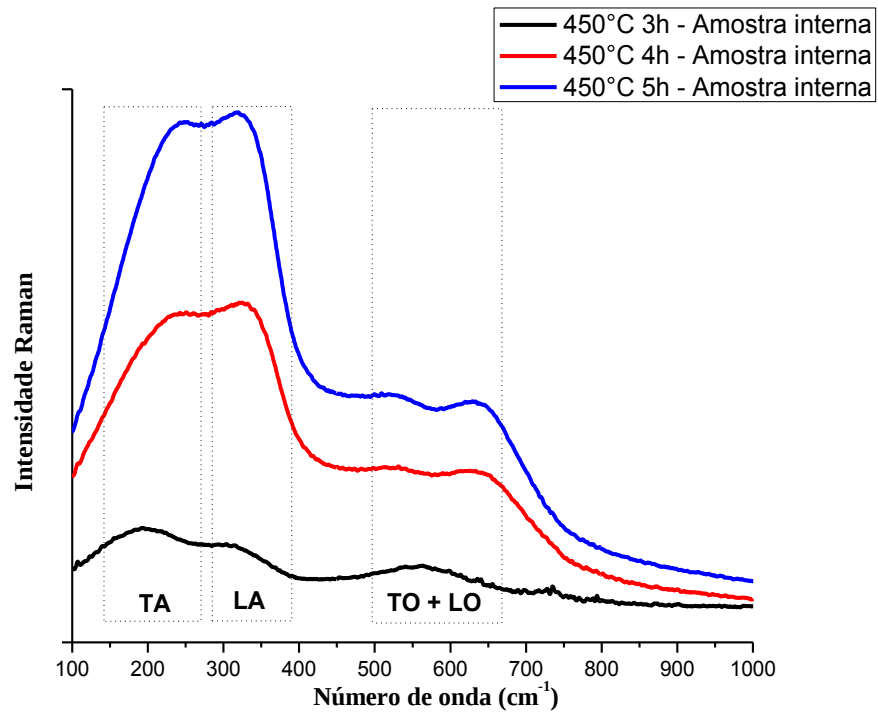
Observou-se, semelhantemente às amostras tratadas externamente, que para os tratamentos realizados a 400 °C e 5 h e 450 °C e 3 h houve uma sobreposição das bandas Óptico Transversal (TO) e Óptico Longitudinal (LO), mostrando-se praticamente como um único pico. Esse resultado mostra que os filmes formados internamente e externamente para cada condição de tratamento específica possuem propriedades semelhantes.

Figura 48 - Espectroscopia Raman das amostras internas tratadas a 400 °C.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

Figura 49 - Espectroscopia Raman das amostras internas tratadas a 450 °C.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2017

5. CONCLUSÕES

As análises por Difração de Raios-X de todas as amostras tratadas mostraram que os filmes formados são compostos predominantemente por nitreto de titânio, sendo evidenciado pelo aparecimento de picos referentes a fase δ -TiN, não havendo indicativo da presença de óxidos tanto para as amostras tratadas internamente quanto para as amostras tratadas externamente a gaiola catódica.

Os gráficos obtidos nas análises por espectroscopia Raman também apresentam resultados positivos quanto a formação de um filme com predominância de TiN, corroborando com os resultados obtidos pelas análises por Difração de Raios-X.

Além disso, os ensaios de microdureza apresentaram um resultado com ganho de 40% nas amostras tratadas externamente quando comparado com a amostra não tratada, em consonância com as espessuras observadas através do MEV, o que confirma a versatilidade do uso desta técnica para deposições de filmes em amostras posicionadas tanto interna como externamente à gaiola.

Diante dos dados obtidos podemos afirmar que a aplicação da técnica de nitretação a plasma com Gaiola Catódica para a deposição de nitreto de titânio em tubos do tipo API 5L Gr B, nas condições de maiores tempos e temperaturas, proporcionou a obtenção de filmes finos com aspecto uniforme, sendo uma alternativa viável para a deposição destes compostos nos dutos utilizados na indústria do petróleo.

6. PERSPECTIVAS

- Realizar tratamentos da superfície interna de tubos API 5L Gr B utilizando a técnica de deposição a plasma por gaiola catódica com polarização do tubo através de fonte auxiliar(bias) visando um incremento na taxa de deposição e crescimento de camadas das amostras tratadas na gaiola catódica através do aumento do potencial atrativo dos íons formados e direcionados à sua superfície;
- Analisar a influência dos parâmetros como distância entre o tubo e a gaiola e distância entre centros dos furos, a fim de se obter a condição mais eficiente na deposição, buscando a obtenção de uma camada espessa e uniforme com sobreposição de jatos de plasma dos furos da gaiola no tubo tratado;
- Realizar ensaios de polarização e impedância eletroquímica, visando analisar a resistência a corrosão de filmes de nitreto de titânio depositados em superfície interna de tubos API 5L Gr B através da técnica gaiola catódica e realizar simulações de ambientes corrosivos em tubos API 5L Gr B revestidos internamente com nitreto de titânio através de looping de teste.
- Realizar um estudo de aplicação de campo de tubos API 5L Gr B tratados através da técnica de deposição a plasma por gaiola catódica em linhas de produção terrestre de petróleo visando a obtenção da validação da eficiência da utilização de filmes finos de TiN como revestimento interno em tubulações com foco na melhoria da resistência a corrosão.
- Analisar o uso deste método de deposição em tubos API 5L com gaiola de outros materiais, visando a obtenção de filmes cerâmicos.

REFERÊNCIAS

- AHANGARANI, Sh.; MAHBOUBI, F.; SABOUR, A.r.. Effects of various nitriding parameters on active screen plasma nitriding behavior of a low-alloy steel. **Vacuum**, [s.l.], v. 80, n. 9, p.1032-1037, jun. 2006.
- AHANGARANI, Sh. *et al.* The influence of active screen plasma nitriding parameters on corrosion behavior of a low-alloy steel. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 484, n. 1-2, p.222-229, set. 2009.
- ALVES JR., C. Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações. Natal: EDFRN, 2001.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Specification 5L: Specification for Line Pipe, 2012
- ANDERS, André. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. **Surface and Coatings Technology** v. 93, n. 2-3, p. 158–167 , 1997.
- ANICÉZIO, Taise Maria Frazão de. **Avaliação da resistência ao desgaste microabrasivo da liga Ti-12Cr revestida por filmes finos de TiN e CrN**. 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- ARAÚJO, F. O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. Tese (Doutorado), UFRN, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Física, Natal – RN, 2006.
- BAI, Pengpeng et al. Effect of Amorphous FeS Semiconductor on the Corrosion Behavior of Pipe Steel in H₂S-Containing Environments. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 55, n. 41, p.10932-10940, 19 out. 2016. American Chemical Society (ACS).
- BARBOSA, J. C. P. **Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do titânio**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

BOUANIS, F.z. *et al.* Study of corrosion resistance properties of nitrided carbon steel using radiofrequency N₂/H₂ cold plasma process. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 52, n. 10, p.3180-3190, out. 2010.

CHEN, C. C. *et al.* Raman Spectra of Titanium Nitride Thin Films. **Chinese Journal Of Physics**, [s. L.], v. 2, n. 32, p.205-210, abr. 1994.

CHEN, F. F. Introduction to plasma physics and controlled fusion. 2ª edição. New York: Plenum Press, 1929.

CRUZ, C. M. da; MORILLA, J. C. Aços de alta resistência e baixa liga em oleodutos e gasodutos. **Unisanta - Science And Technology**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.20-24, 2012.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de varredura**: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.

DUTRA, A.C. & NUNES L.P. **Proteção Catódica**. 3.ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

GENTIL, V.; Corrosão, 6 ed.- Rio de Janeiro, Guanabara dois, 2011

HAUPT, William. **Ensaaios mecânicos e análises microestrutural de tubos soldados por fricção**. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia D e Minas, Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre Rs, 2013.

HEINLIN, J.; ISBARY, G.; STOLZ, W.; MORFILL, G.; LANDTHALER, M.; SHIMIZU, T.; STEFFES, B.; NOSENKO, T.; ZIMMERMANN, J. L.; KARRER, S. Plasma applications in medicine with a special focus on dermatology. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**, v. 25, pág. 1–11, 2011.

HIPPERT JÚNIOR, Eduardo. **Investigação experimental do comportamento dúctil de aços API-X70 e aplicação de curvas de resistência J-Δa para previsão de colapso de dutos**. 2004. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Naval e Oceânica, Escola

Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

JAMBO, Hermano Cezar Medaber. **Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Conttrole**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna Ltda, 2008. 342 p.

JOHN R. CONRAD. **Method and Apparatus for Plasma Source Ion Implantation**. US nº 4.764.394, 20 jan. 1987, 16 ago. 1988.

KÖPF, Arno *et al.* Nanostructured coatings for tooling applications. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 62, p.219-224, jan. 2017.

KOSAREVYCH, R. Ya.; RUSYN, B. P.; TORS'KA, R. V.. Modeling of the Propagation of Pitting Corrosion by Point Processes. **Materials Science**, [s.l.], v. 51, n. 5, p.673-681, mar. 2016. Springer Nature.

LEE, Taehun *et al.* Environment-dependent nanomorphology of TiN: the influence of surface vacancies. **Nanoscale**, [s.l.], v. 4, n. 16, p.5183-5188, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

LARSEN, Kathy Riggs. **Diagnosing Microbiologically Influenced Corrosion in a Pipeline**. 2015. Disponível em: <<http://www.materialsperformance.com/articles/material-selection-design/2014/12/diagnosing-microbiologically-influenced-corrosion-in-a-pipeline>>. Acesso em: 01 nov. 2017.

LIU, Bin *et al.* A new method for inner surface modification by plasma source ion implantation (PSII). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms** v. 184, n. 4, p. 644–648 , 2001.

LÓPEZ, Diana; SÁNCHEZ, Carlos; TORO, Alejandro. Corrosion–erosion behavior of TiN-coated stainless steels in aqueous slurries. **Wear**, [s.l.], v. 258, n. 1-4, p.684-692, jan. 2005.

MEDEIROS, Thiago Victor Rodrigues de. **Comparação entre as térmicas de nitretação em cátodo oco e gaiola catódica na deposição de TiN**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN, 2014.

MOREIRA, Ana Paula Erthal. **Gestão Tecnológica do Monitoramento da Corrosão**

Interna de Dutos. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

NAGHIBI, S.A.; RAEISSI, K.; FATHI, M.H.. Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringer's solution. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 148, n. 3, p.614-623, dez. 2014.

NASCIMENTO, Alexandre Gomes. **Estudo Comparativo da Resistência à Fadiga do Aço API 5L Grau B Submetido a Tratamento Criogênico.** 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Mecânicas, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

NASCIMENTO, Igor Oliveira. **Caracterização do efeito da corrente e temperatura na estequiometria dos filmes finos de TiN depositados por Gaiola Catódica e Magnetron Sputtering.** 2017. 127 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal Rn, 2017.

NAVINSEK, B; PANJAN, P; MILOSEV, I. Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures. **Surface and Coatings Technology** v. 97, n. 1-3, p. 182–191 , 1997.

NESIC, S.. Effects of Multiphase Flow on Internal CO₂ Corrosion of Mild Steel Pipelines. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 26, n. 7, p.4098-4111, 19 jul. 2012. American Chemical Society (ACS)

NISHIMOTO, A.; BELL, T. E.; BELL, T.. Feasibility study of active screen plasma nitriding of titanium alloy. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 26, n. 1-2, p.74-79, fev. 2010.

NORSWORTHY, R. **Understanding corrosion in underground pipelines: basic principles.** Woodhead Publishing Limited, 2014. 3-34 p.

NUNES, Laerce de Paula; LOBO, Alfredo Carlos O. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva.** 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2007. 332 p.

OHRING, M. **The Materials Science of thin films**, Academic Press, 1992.

ORDÓÑEZ, Robert Eduardo Cooper. **Soldagem e Caracterização das Propriedades mecânicas de dutos de aço API 5L-X80 com diferentes Arames Tubulares**. 2004. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Fabricação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas Sp, 2004.

PARGETER, Richard; BAXTER, David; HOLMES, Briony. Corrosion Fatigue of Steel Catenary Risers in Sweet Production. **Volume 3: Pipeline and Riser Technology; Ocean Space Utilization**, [s.l.], p.63-74, 2008. ASME.

RIBEIRO, K. J. B. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte**. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal – RN, 2007.

ROBERGE, Pierre (Ed.). **Corrosion Basic: An Introduction**. 2. ed. Houston: NACE International Publication, 2006. 364 p.

ROQUINY, Ph.; BODART, F.; TERWAGNE, G.. Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 116-119, p.278-283, set. 1999.

SASTRI, V.s.. Corrosion processes and the use of corrosion inhibitors in managing corrosion in underground pipelines. **Underground Pipeline Corrosion**, [s.l.], p.127-165, 2014.

SILVA, E. da F. e; OLIVEIRA, L. F. C. de. Caracterização química e metalográfica dos aços inoxidáveis de implantes removidos de pacientes. **Acta Ortopédica Brasileira**, [s.l.], v. 19, n. 5, p.280-285, 2011.

SINGH, R.. Corrosion Principles and Types of Corrosion. **Corrosion Control For Offshore Structures**, [s.l.], p.7-40, 2014. Elsevier.

SOUSA, Francisco de Assis. **Revestimento interno de dutos por nitretação a plasma com gaiola catódica**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Faculdade de

Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró Rn, 2011.

SOUSA, R. R. M., **Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica. Dissertação (Mestrado)**. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal – RN, 2006.

SOUSA, R.R.M. de *et al.* Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 465, n. 1-2, p.223-227, set. 2007.

SOUSA, R. R. M. de *et al.* Nitretação iônica em gaiola catódica do aço ferramenta tipo AISI D2 para trabalho a frio. **Revista Matéria**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.861-868, 22 jul. 2009.

SOUSA, R. R. M. de *et al.* Thin Tin and Tio₂ Film Deposition in Glass Samples by Cathodic Cage. **Materials Research**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.347-352, abr. 2015.

SOUSA, R. R. M. de *et al.* Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [s.l.], v. 33, n. 4, p.0415021-0415025, jul. 2015. American Vacuum Society.

SOUSA, R. R. M. de *et al.* Deposition of TiO₂ Film on Duplex Stainless Steel Substrate Using the Cathodic Cage Plasma Technique. **Materials Research**, [s.l.], v. 19, n. 5, p.1207-1212, out. 2016.

STUART, HARRY. The properties and processing of microalloyed HSLA Steels. **JOM-The journal of the minerals, metals & materials society**. January 1991. p 35-40.

SUN, M.. New method of tubular material inner surface modification by plasma source ion implantation. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films** v. 14, n. 2, p. 367 , 1996.

SUN, M.; XIE, K.; YANG, S.. Inner surface reaction and modification of titanium alloy by a new plasma source ion implantation method. **Journal Of Materials Research**, [s.l.], v. 13, n. 7, p.1823-1827, jul. 1998.

TENTARDINI, Eduardo Kirinus. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. 2004. 113 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

THE WASHINGTON OBSERVER: 17 killed as gas line explodes. Washington, 5 de Março de 1965.

TORRICO, Ivan Felix Aguirre. **Tenacidade à Fratura em Condições Elasto- Plásticas com Corpos de Prova Não Normalizados para Aços API 5L: Análise Numérica e Experimental**. 2006. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas Sp, 2006

UEN, W. *et al.* Fabrication of low-resistivity and gold-colored TiN films by halide chemical vapor deposition with a low [NH₃]/[TiCl₄] flow ratio. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 516, n. 1, p.99-103, nov. 2007.

VANAEI, H.R.; ESLAMI, A.; EGBEWANDE, A.. A review on pipeline corrosion, in-line inspection (ILI), and corrosion growth rate models. **International Journal Of Pressure Vessels And Piping**, [s.l.], v. 149, p.43-54, jan. 2017.

VASCONCELLOS, M.A.Z. *et al.* Micro-Raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 202, n. 2, p.275-279, nov. 2007.

WANG, H.W.; STACK, M.M.. Corrosion of PVD TiN coatings under simultaneous erosion in sodium carbonate/bicarbonate buffered slurries. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 105, n. 1-2, p.141-146, jun. 1998.

WANG, J. L.; ZHANG, G. L. Grid-shadow effect in grid-enhanced plasma source ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, [s.l.], n. 192, p.101-105, 2005.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Films Materials Technology – Sputtering of Compound Materials**. William Andrew Inc., Springer, 2004.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão São Paulo. EDUSP. pp. 75-93, 2003.

XUE, J. *et al.* Improved radiation damage tolerance of titanium nitride ceramics by introduction of vacancy defects. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 34, n. 3, p.633-639, mar. 2014.

ZALNEZHAD, E.; SARHAN, Ahmed A.d.; HAMDI, M.. Investigating the fretting fatigue life of thin film titanium nitride coated aerospace Al7075-T6 alloy. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 559, p.436-446, jan. 2013.

ZHANG, G. L. *et al.* Shadow Effect and Its Revisal in Grid-Enhanced Plasma Source with Ion Implantation Method. **Chinese Physics Letters**, [s.l.] v. 21, p. 1114, 2004.

ZHAO, M.; YANG, K.; SHAN, Y.. The effects of thermo-mechanical control process on microstructures and mechanical properties of a commercial pipeline steel. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 335, n. 1-2, p.14-20, set. 2002.

ZUO, J. *et al.* TiN coated stainless steel bracket: Tribological, corrosion resistance, biocompatibility and mechanical performance. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 277, p.227-233, set. 2015.