

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO
RESISTENTE AO DESGASTE POR CONFORMAÇÃO POR
SPRAY PARA APLICAÇÃO EM “RISERS”

Guilherme Zepon

São Carlos
2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO
RESISTENTE AO DESGASTE POR CONFORMAÇÃO POR
SPRAY PARA APLICAÇÃO EM “RISERS”**

Guilherme Zepon

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

Z57da Zepon, Guilherme.
Desenvolvimento do aço inoxidável supermartensítico resistente ao desgaste por conformação por spray para aplicação em “risers” / Guilherme Zepon. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
96 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Aço inoxidável. 2. Conformação por spray. 3. Desgaste.
I. Título.

CDD: 620.1723 (20ª)

DEDICATÓRIA

À minha família, Antonio Carlos, Eleodora, Muriel e Tamires, com carinho.

VITAE DO CANDIDATO

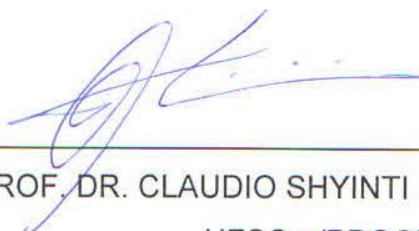
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2011)

BANCA EXAMINADORA

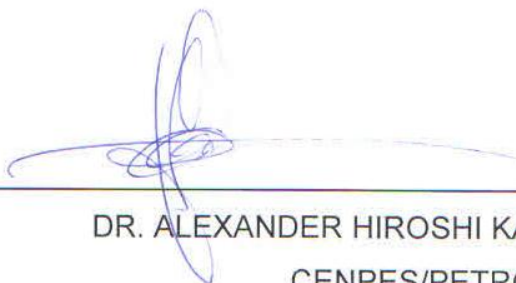
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GUILHERME ZEPON APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 24 DE ABRIL DE 2013

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI
ORIENTADOR
UFSCar/PPGCEM/DEMA



PROF. DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI
UFSCar/PPGCEM/DEMA



DR. ALEXANDER HIROSHI KASAMA
CENPES/PETROBRAS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Claudemiro Bolfarini pela excelente orientação e pelas oportunidades me dadas durante toda minha formação.

Ao técnico do Laboratório de Fundição Beto e ao técnico da oficina mecânica Leomar pelo auxílio no desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

Aos técnicos e amigos do CCDM Jaderson, Ronaldo, Carlão e Alexandre por todo suporte e ajuda durante todo o trabalho.

Aos amigos Eric Mazzer, Zé Berguer, Ana Guerra, Enrico Giordano, Regis Cava e Ricardo Vicentim pelas conversas e ajudas.

À minha namorada Cibele, pelo carinho e suporte em todos os momentos.

À minha família Antonio Carlos, Eleodora, Muriel e Tamires pelo apoio em todas as minhas conquistas.

Ao PPGCEM e ao DEMa pelo suporte necessário para a realização deste projeto de mestrado.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A exploração e produção de petróleo em camadas do pré-sal de modo seguro, eficaz e economicamente viável dependem do desenvolvimento de materiais que suportem as condições severas encontradas em suas aplicações durante todo seu ciclo de vida. Os tubos utilizados na exploração e produção de petróleo como, por exemplo, os *risers* de perfuração, são submetidos a condições severas de trabalho. Os aços inoxidáveis, como o supermartensítico, o duplex e o superduplex, por exemplo, apresentam resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas para a aplicação em tubos utilizados na exploração de petróleo, contudo, estes materiais apresentam baixa resistência ao desgaste. Trabalhos recentes realizados no DEMa-UFSCar tem mostrado que a adição de boro na composição dos aços inoxidáveis promove a formação de boretos que aumentam a resistência ao desgaste desses materiais. Neste contexto, este projeto visa o estudo da resistência ao desgaste do aço inoxidável supermartensítico com pequenas adições de boro processado por conformação por spray. Este processo permite a obtenção de depósitos com microestrutura homogênea, refinada e com precipitados uniformemente distribuídos, diretamente do metal líquido. Os materiais produzidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise química por espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A resistência ao desgaste dos materiais foi avaliada através do ensaio de areia seca contra roda de borracha (ASTM G65-04) e através de um ensaio desenvolvido que simula de maneira mais próxima uma condição de desgaste que pode ocorrer em *risers* de perfuração de petróleo. Os resultados mostraram que a adição de boro no aço inoxidável supermartensítico e a formação dos boretos atuam de modo diferente na resistência ao desgaste do material dependendo do tipo de mecanismo de desgaste observado.

DEVELOPMENT OF WEAR RESISTANT SPRAY-FORMED SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL FOR RISERS APPLICATION

ABSTRACT

The oil exploitation and production in the pre-salt layers in safe, efficient and economically viable way depend on the development of materials that bear the severe conditions found in their applications during their whole life cycle. The pipes used in the oil exploitation and production such as drilling risers are subjected to severe work conditions. The stainless steel grades, such as the supermartensitic, duplex and superduplex, present the corrosion resistance and mechanical properties suit to the application in pipes used the oil exploitation, however, these materials present low wear resistance. Recent studies performed in the Materials Engineering Department at the Federal University of São Carlos (DEMa-UFSCar) have shown that the boron addition in stainless steel grades composition promotes borides formation, which increases the wear resistance of these materials. In this context, this protect aims the study of the wear resistance of spray-formed supermartensitic stainless steel with small additions of boron in its composition. This process allows the attainment of deposits with refined and homogeneous microstructure and with uniformly distributed precipitates directly from the liquid metal. The materials produced were characterized trough the techniques of X-ray diffraction (XRD), Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and chemical microanalysis by energy dispersive spectroscopy (EDS). The materials wear resistance was evaluated trough the dry sand against rubber wheel test (ASTM G65-04) and trough a developed test that simulate one of the wear conditions that can occur in oil drilling risers. The results showed that the boron addition in supermartensitic stainless and the boride formation act differently in the materials wear resistance depending on the type of wear mechanism observed.

Publicações

Trabalhos submetidos para publicação :

1. **Zepon, G.**; Kiminami, C.S.; Botta Filho, W.J.; Bolfarini, C.; *Microstructure and Wear Resistance of Spray-Formed Supermartensitic Stainless Steel. Mat. Res.* [online]. ahead of print, pp. 0-0. Epub Feb 25, 2013. ISSN 1516-1439.

Trabalhos completos publicados em anais de congresso:

1. **Zepon, G.** ; Botta Filho, W. J. ; Kiminamil, C. S. ; Bolfarini, C.. *Resistência a Desgaste do Aço inoxidável Supermartensítico Conformado por Spray.* In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville-SC. 20º CBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. p. 8578.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIGRÁFICA	5
3.1 Aços inoxidáveis supermartensíticos.....	5
3.2 Conformação por Spray	10
3.3 Desgaste de materiais metálicos.....	13
3.4 Ligas resistentes ao desgaste conformadas por spray.....	15
3.5 Ligas convencionais modificadas com boro resistentes ao desgaste.....	17
3.6 Desgaste de <i>risers</i> de perfuração de petróleo.....	20
3.6.1 Ensaio de desgaste de <i>risers</i> de perfuração.....	24
3.6.2 Mecanismo de desgaste de <i>risers</i> de perfuração	30
4. SELEÇÃO DAS LIGAS ESTUDADAS	35
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
5.1 Matérias-primas.....	37
5.2 Preparação das ligas no forno VIM	37
5.3 Conformação por spray	38
5.4 Análise química	39
5.5 Caracterização microestrutural.....	40

5.6	Ensaio de dureza	40
5.7	Ensaio de desgaste.....	41
5.7.1	Ensaio de areia seca contra roda de borracha.....	41
5.7.2	Ensaio de desgaste de materiais utilizados em <i>risers</i> de perfuração.	42
5.7.3	Avaliação das superfícies ensaiadas.....	48
6.	RESULTADOS.....	51
6.1	Caracterização dos depósitos obtidos por conformação por spray.....	51
6.1.1	Análise química	52
6.1.2	Difração de raios-X.....	53
6.1.3	Análise microestrutural	54
6.1.4	Microanálise química.....	57
6.1.5	Dureza.....	60
6.2	Caracterização do aço API 5L X80	61
6.3	Ensaio de desgaste.....	62
6.3.1	Ensaio de areia seca contra roda de borracha ASTM G65-04	62
6.3.2	Ensaio de materiais utilizado em <i>risers</i> de perfuração	66
7.	DISCUSSÃO	83
8.	CONCLUSÕES	87
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos [5].	8
Tabela 3.2: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos [6].....	9
Tabela 4.1: Composição das ligas estudadas.	35
Tabela 5.1: Composição química (%p.) do aço 316L e do ferro técnico utilizado como matérias-primas.	37
Tabela 5.2: Proporção de matéria-prima utilizada na preparação das três ligas estudadas.	38
Tabela 5.3: Parâmetros utilizados nos processos de conformação por spray das ligas estudadas.	39
Tabela 5.4: Parâmetros de ensaio de desgaste conforme o procedimento A da norma ASTM G65-04.	42
Tabela 5.5: Parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste de materiais de <i>risers</i> de perfuração realizados.	48
Tabela 5.6: Parâmetros recomendados para medida de Ra.	49
Tabela 6.1: Composição química dos depósitos obtidos por conformação por spray.	52
Tabela 6.2: Microanálise por EDS dos depósitos nas regiões mostradas na Figura 6.5.	58
Tabela 6.3: Microanálise química por EDS das fases presentes nos depósitos AISM-0,3%B e AISM-1%B.	59
Tabela 6.4: Composições químicas dos boretos M_2B dos depósitos AISM-0,3%B e AISM-1%B corrigidas.	60
Tabela 6.5: Dureza Rockwell C e Vickers dos depósitos obtidos por conformação por spray.	60

Tabela 6.6: Perda em massa e volumétrica dos depósitos no ensaio de desgaste de areia seca contra roda de borracha normalizado pela ASTM G65-04.....	62
Tabela 6.7: Medidas da largura do sulco desgastado (W) em função do tempo de ensaio.	67
Tabela 6.8: Valores de função trabalho (Ψ) e volume desgastado (V) calculado.	68
Tabela 6.9: Sumário das propriedades de desgaste avaliadas pelo ensaio de materiais utilizados em riser de perfuração.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 3.1: Diagrama ternário Fe-Cr-C na seção 0,2%C [4].</i>	6
<i>Figura 3.2: Região martensítica no sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo.</i>	7
<i>Figura 3.3: (a) Efeito do Mo na resistência à corrosão (em CO₂ a 180 °C) para duas composições do aço inoxidável supermartensítico com diferentes teores de Ni (amostras imersas por 7 dias) [8]. (b) Efeito da temperatura na taxa de corrosão, localizada e sob tensão, do aço convencional AISI 420 e do aço inoxidável supermartensítico média liga (Condições do experimento: 0,001 MPa de H₂S, 3 MPa de CO₂, 5% NaCl, 100 % do limite de escoamento, imerso por 336 h) [7].</i>	9
<i>Figura 3.4: (a) Desenho esquemático do processo de conformação por spray e (b) desenho esquemático da etapa de deposição.</i>	11
<i>Figura 3.5: Imagens de microscopia ótica do ferro fundido branco 2,4%C-15,3%Cr produzido por (a) fundição convencional em molde de areia e (b) conformação por spray mostrando a distribuição dos carbonetos M₇C₃ matriz austenítica (γ) e martensítica (α') [23].</i>	16
<i>Figura 3.6: Diagrama de fases (a) Fe-B (b) Cr-B e (c) Mo-B, mostrando a presença de boretos do tipo M₂B para baixos teores de boro.</i>	19
<i>Figura 3.7: (a) Microestrutura e (b) morfologia tridimensional do boreto de um ferro fundido com 1,44 %p. de B [35].</i>	20
<i>Figura 3.8: (a) Microestrutura do aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p. de B e (b) identificação das fases presentes na microestrutura [1].</i>	20
<i>Figura 3.9: Tipos de plataformas flutuante (a) Plataforma semi-submersível e (b) navio-sonda.</i>	21
<i>Figura 3.11: (a) Esquema mostrando a curvatura do riser e os pontos de contato entre os tool joints e sua parede interna (setas vermelhas). (b) Desgaste da parede interna de um riser com contorno coincidente com o diâmetro externo do tool joint [43].</i>	23
<i>Figura 3.10: (a) Esquema simplificado de um sistema de perfuração de petróleo offshore e (b) seus componentes tubulares.</i>	23

<i>Figura 3.12: Desenho esquemático de uma máquina de ensaio de desgaste de riser e casing de perfuração.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.13: (a) Esquema do sulco formado durante o ensaio de desgaste de riser de perfuração. (b) foto de um riser ensaiado e com o sulco no formato do diâmetro externo do tool joint.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3.14: Volume desgastado por unidade de comprimento da parede interna do riser em função do trabalho realizado pelo tool joint (em unidades americanas).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3.15: Representação gráfica do FD convencional e do FD diferencial..</i>	<i>29</i>
<i>Figura 3.16: Representação esquemática do mecanismo de desgaste adesivo.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3.17: (a) Representação esquemática do mecanismo de desgaste abrasivo a dois corpos. (b) Micro-morfologia de um riser submetido ao desgaste abrasivo a dois corpos.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.18: (a) Representação esquemática do mecanismo de desgaste por partícula abrasiva a três corpos. (b) Micro-morfologia de um riser submetido ao desgaste abrasivo a três corpos.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 5.1: Forno VIM do laboratório de fundição do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, molde de areia utilizado para produção das ligas e tarugo obtido</i>	<i>38</i>
<i>Figura 5.2: Equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 5.3: (a) Desenho esquemático do ensaio de areia seca contra roda de borracha e (b) Abrasômetro do Laboratório de Soldagem do DEMa- UFSCar</i>	<i>42</i>
<i>Figura 5.4: (a) Máquina de ensaio MTS Bionix do CCDM do DEMa-UFSCar e (b) Representação de possíveis movimentos do dispositivo utilizado.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 5. 5: Desenhos dos corpos-de-prova projetados (a) CP riser e (b) CP tool joint. (todas as medidas estão em milímetros).</i>	<i>44</i>
<i>Figura 5. 6: (a) CP riser (b) CP tool joint (c) montagem do ensaio de desgaste na MTS.</i>	<i>45</i>

<i>Figura 5.7: (a) Esquema do movimento relativo entre o CP tool joint e o CP riser e (b) Gráfico do ciclo realizado pela máquina.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 5.8: Representação esquemática do sulco formado durante o ensaio de desgaste.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 6.1: Depósitos obtidos no processo de conformação por spray (a) AISM, (b) AISM-0,3%B e (c) AISM-1%B.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 6.2: (a) Padrões de DRX dos depósitos AISM, AISM-0,3%B e AISM-1%B conformados por spray e (b) ampliação do padrão de DRX do depósito AISM-1%B.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 6.3: Imagens de microscopia ótica em duas escalas diferentes do depósito do AISM. Ataque: Vilela.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 6.4: Imagens de MEV obtidas com elétrons secundários em diferentes aumentos dos depósitos: (a) e (b) AISM; (c) e (d) AISM-0,3%B; (e) e (f) AISM-1%B. Ataque: Vilela.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 6.5: Imagens de MEV feitas com elétrons retroespalhados dos depósitos (a) AISM, (b) AISM-0,3%B e (c) AISM-1%B. Sem ataque.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 6.6: Imagens de MEV (BSE) mostrando as regiões analisadas por EDS nos depósitos (a) AISM-0,3%B: 1-boreto M_2B e 2-Matriz; e (b) AISM-1%B: 1-fase pesada, 2-boreto M_2B e 3-Matriz.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 6.7: Imagens de MO mostrando a microestrutura do aço API 5L X80. Ataque: Nital 2%.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 6.8: Resistência ao desgaste avaliada pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha dos materiais estudado comparado com o aço inoxidável superduplex com 3,7%B conformado por spray [1]......</i>	<i>63</i>
<i>Figura 6.9: Micro-morfologias das superfícies desgastadas no ensaio de areia seca contra roda de borracha: (a) e (b) AISM; (c) e (d) AISM-0,3%B; (e) e (f) AISM-1%B; (g) e (h) API 5L X80.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 6.10: Aspecto dos CPs risers e dos respectivos CP tool joints: (a) API 5L X80; (b) AISM; (c) AISM-0,3%B; e (d) AISM-1%B.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 6.11: Dados experimentais e curvas ajustada dos gráficos de $V \times \Psi$ para o aço API 5L X80: (a) API 5L X80-1 e (b) API 5L X80-2.....</i>	<i>69</i>

<i>Figura 6.12: Dados experimentais e curva ajustada do gráfico de $V \times \Psi$ para o AISM.</i>	70
<i>Figura 6. 13: Representação gráfica do $FD_{99\%}$.</i>	71
<i>Figura 6.14: Relação entre o volume máximo de desgaste ($V_{m\acute{a}x}$) a pressão de contato limiar (PCL) e a profundidade máxima de desgaste ($h_{m\acute{a}x}$) nas condições de ensaio.</i>	72
<i>Figura 6.15: Dados experimentais e curvas ajustada dos gráficos de $V \times \Psi$ para: (a) AISM-0,3%B e (b) AISM-1%B.</i>	73
<i>Figura 6.16: Gráfico comparativo entre as curvas ajustadas dos materiais estudados.</i>	74
<i>Figura 6.17: Micro-morfologias da superfícies desgastadas do aço API 5L X80: (a) e (b) CP riser; (c) e (d) CP tool Joint (AISI 4140 com 55 HRC).</i>	76
<i>Figura 6.18: Micro-morfologias da superfícies desgastadas do AISM: (a) e (b) CP riser; (c) e (d) CP tool Joint (AISI 4140 com 55 HRC).</i>	77
<i>Figura 6.19: Micro-morfologias da superfícies desgastadas do AISM-0,3%B: (a) e (b) CP riser; (c) e (d) CP tool Joint (AISI 4140 com 55 HRC).</i>	79
<i>Figura 6. 20: Micro-morfologias da superfícies desgastadas do AISM-1%B: (a) e (b) CP riser; (c) e (d) CP tool Joint (AISI 4140 com 55 HRC).</i>	80
<i>Figura 6. 21: Rugosidade (R_a) das superfícies dos corpos-de-provas após os ensaios.</i>	81

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ARBL	Alta Resistência Baixa Liga
ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
BOP	<i>Blowout preventer</i>
BSE	<i>Backscattered Electron</i> (Elétrons Retroespalhados)
CP riser	Corpo-de-prova que simula a parede interna do riser
CP tool joint	Corpo-de-prova que simula o conector tool joint da coluna de perfuração.
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia)
FD	Fator de desgaste
FEG	<i>Field Emission Gun</i> (Canhão de Emissão de Campo)
G/M	Razão entre as taxas de fluxo mássico do gás e do metal
HRC	<i>Hardness Rockwell C</i> (Dureza Rockwell C)
HV	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza Vickers)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente)
LE	Limite de escoamento
LRT	Limite de Resistência à Tração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
SE	<i>Secondary electron</i> (Elétrons Secundários)
UPM	Unidade de Perfuração marítima
% at.	Porcentagem atômica
% p.	Porcentagem em massa
Ψ	Função trabalho de fricção

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A exploração de petróleo em camadas do pré-sal envolve a perfuração de poços com mais de 7 km de profundidade em águas ultra profundas, isto é, com lâminas d' água superiores a 1,5 km. Os ambientes encontrados nesses poços são extremamente hostis, submetendo os equipamentos de exploração e produção a elevadas pressões, baixas temperaturas e a condições severas de corrosão e desgaste. Falhas nesses equipamentos podem acarretar em paradas de produção, intervenções complexas com custos elevados e, até mesmo, em desastres ambientais. Desse modo, a exploração e produção de petróleo em camadas do pré-sal de modo seguro, eficaz e economicamente viável dependem do desenvolvimento de materiais que suportem as condições severas encontradas em suas aplicações durante todo seu ciclo de vida.

Os tubos utilizados na exploração e produção de petróleo como, por exemplo, os *risers* de perfuração e as colunas de perfuração, também são submetidos às essas condições severas de trabalho. O *riser* é a coluna (ou duto), composta por tubos de aço, que liga a plataforma à cabeça do poço no fundo mar, e que tem por função guiar a coluna de perfuração até o poço e retornar o fluido de perfuração e os detritos das rochas de volta à plataforma. Um dos problemas enfrentados no processo de perfuração de poços de petróleo consiste no desgaste da parede interna dos *risers* devido o contato dos conectores da coluna de perfuração em rotação. Esse desgaste leva a perda de espessura da parede do *riser* podendo acarretar em seu rompimento e, conseqüentemente, vazamento do fluido de perfuração causando um desastre ambiental. Devido a este e outros problemas de desgaste de materiais encontrados nos processos de exploração e produção de petróleo tem-se atualmente no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) um projeto apoiado com recursos da Petrobras intitulado "*Dureza e resistência ao desgaste de ligas de ferro amorfas/nanoestruturadas para revestimento de equipamentos da indústria de petróleo*" que visa um estudo amplo sobre ligas resistentes a corrosão e simultaneamente ao desgaste para aplicação em estruturas *off-*

shore, em especial no pré-sal. O presente trabalho se insere neste contexto e objetiva o desenvolvimento de uma liga resistente ao desgaste baseada no aço inoxidável supermartensítico produzida através do processo de conformação por spray e modificada com diferentes teores de boro. O aço inoxidável supermartensítico é uma liga com boas propriedades mecânicas, resistente à corrosão e, consideravelmente, mais barato do que aços com elevados teores de Ni e Cr, como, por exemplo, os aços inoxidáveis duplex e superduplex. O processo de conformação por spray possibilita a obtenção de materiais com microestrutura refinada e homogênea, contendo precipitados finos e uniformemente dispersos na matriz, o que o torna um processo interessante para o desenvolvimento de materiais resistentes ao desgaste. Em um trabalho recente Beraldo [1] apresentou um aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p. de boro produzido por conformação por spray, o qual apresentou uma microestrutura com boretos duros uniformemente distribuídos na matriz que lhe proporcionou uma resistência ao desgaste, quando avaliada pelo método da roda de borracha, superior ao apresentado pela liga de Cr-Co Stellite 1016, liga consagrada por sua elevada resistência ao desgaste. Visando aproximar as condições de ensaio de desgaste das reais de utilização, o presente trabalho também propõe uma nova metodologia de ensaio para a avaliação dos materiais desenvolvidos, que simula de maneira mais próxima o comportamento em desgaste dos materiais utilizados no *risers* de perfuração.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação de mestrado consiste no estudo da resistência ao desgaste, de uma liga baseada no aço inoxidável supermartensítico modificada com boro e processada através de conformação por spray.

Como objetivo secundário tem-se o desenvolvimento de um ensaio de desgaste que forneça informações do comportamento em desgaste dos materiais desenvolvidos em condições mais próximas das encontradas nos *risers* de perfuração de petróleo.

3. REVISÃO BIBLIGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis supermartensíticos

Desde a metade dos anos 1990 os aços inoxidáveis supermartensíticos tornaram-se disponíveis e vem sendo aplicados, quase que exclusivamente, na produção de tubos para a indústria de petróleo, sendo que já no começo dos anos 2000 mais de 600 km de tubos de aços inoxidáveis supermartensíticos haviam sido produzidos ao redor do mundo [2]. Tal crescimento na utilização deste tipo de aço advém de suas melhores propriedades quando comparadas com os aços inoxidáveis martensíticos convencionais, tais como AISI 410 e 420, e por ser consideravelmente mais barato do que os aços inoxidáveis duplex. Os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem melhor resistência à corrosão, tanto generalizada quanto localizada, melhor resistência à corrosão sob tensão à temperatura ambiente do que os aços AISI 410 e 420, além de possuir elevado limite de escoamento e de ruptura, superiores a dos aços inoxidáveis duplex [3,4].

O conceito metalúrgico básico desta classe de aços inoxidáveis é o de aumentar o teor de cromo efetivo em solução sólida na matriz através da redução do teor de carbono, juntamente com a adição de níquel para manter a fase martensítica sem a presença de ferrita- δ , e a adição de Mo para melhorar a resistência à corrosão localizada e a corrosão sob tensão. A redução no teor de carbono proporciona aos aços inoxidáveis supermartensíticos melhores propriedades de soldabilidade, uma vez que esta redução limita a dureza nas zonas afetadas termicamente (ZAT) das juntas soldadas. Considerável resistência à corrosão e boa tenacidade tem sido obtidas, mesmo nas ZAT, em aços inoxidáveis supermartensíticos com teores de carbono ultra baixos (da ordem de 0,01%p. C) [4].

Uma melhor compreensão da metalurgia dos aços inoxidáveis supermartensíticos é possível através da análise do diagrama Fe-Cr-C (seção com 0,2%p. C) mostrado na Figura 3.1. Pode-se observar que para obter uma microestrutura martensítica sem a presença de ferrita- δ é necessário que um aço com composição dentro da região de austenita monofásica em altas

temperaturas (região chamada de γ -loop) seja austenitizado e então resfriado até a temperatura ambiente para que ocorra a transformação martensítica (têmpera ao ar é normalmente empregada uma vez que resfriamento rápido não é necessário devido à alta temperabilidade de aços com alto teor de Cr). Contudo, observa-se no diagrama que o teor máximo de Cr sem que haja ferrita- δ em altas temperaturas é de 13%p. Cr. Desse modo, aumentando o teor de Cr acima de 13%p. ocorre a formação da ferrita em altas temperaturas a qual permanece na estrutura após a têmpera levando a degradação das propriedades mecânicas, da trabalhabilidade a quente e da resistência à corrosão sob tensão do aço.

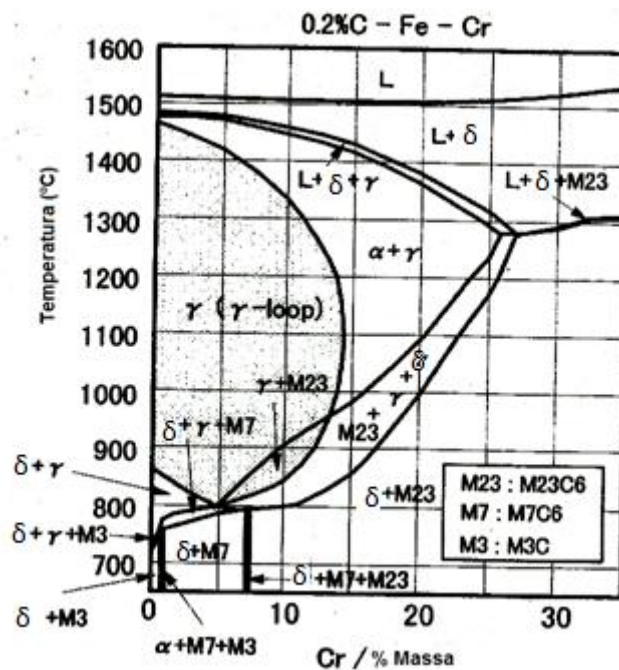


Figura 3.1: Diagrama ternário Fe-Cr-C na seção 0,2%C [4].

É bem conhecido que o aumento de teor carbonó estabiliza e expande a região austenítica nos aços, e, desse modo, os teores de cromo e carbono poderiam ser aumentados simultaneamente para manter a microestrutura martensítica sem a presença de ferrita- δ . Entretanto, com o aumento no teor de ambos os elementos há um aumento na precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, o que faz com que o teor de cromo efetivo, isto é, o teor de cromo em solução sólida na matriz, não aumente significativamente. Além disso, tais

precipitados prejudicam a tenacidade do aço. Desse modo, o teor de carbono deve ser mantido baixo em ordem de aumentar o teor de Cr efetivo na matriz e evitar a formação de carbonetos $M_{23}C_6$. Baseado nisso, de modo a evitar a formação de ferrita- δ e obter austenita monofásica em altas temperaturas alguns elementos austenizantes, tais como Ni, Co, Cu e Mn, devem ser adicionados. Dentre estes, o Ni é o elemento com maior efeito austenizante. A Figura 3.2 mostra a região martensítica sem ferrita- δ e/ou austenita retida no sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo após austenitização a 1050 °C. Estas regiões foram verificadas através da observação da microestrutura de aços contendo teores de Cr de 12-19 %p., teores de Ni de 2-14%p. e teores de Mo de 0-3%p. realizada por Kondo et al. [3]

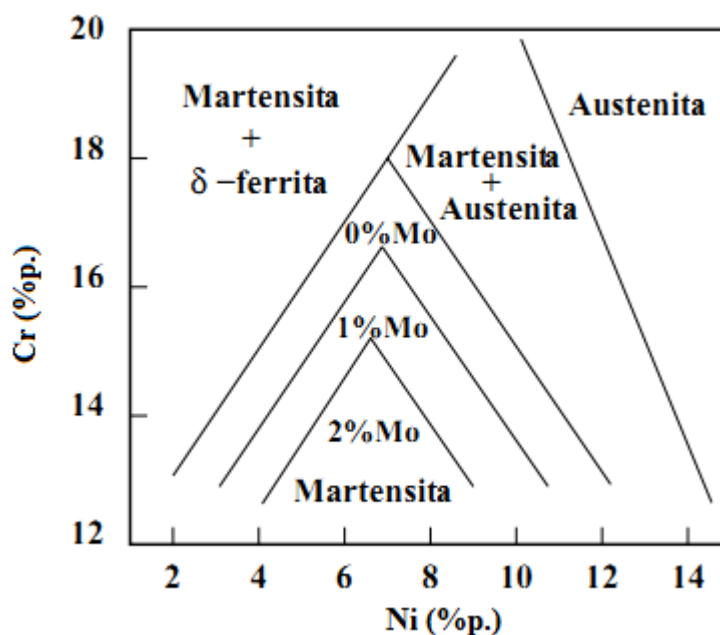


Figura 3. 2: Região martensítica no sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo.

Observa-se que teores de Ni entre 4 e 8%p. nos aços com 2% de Mo é necessário para estabilizar a austenita e não formar ferrita- δ em altas temperaturas; teores superiores de Ni tornam a austenita excessivamente estável e fazem com que a temperatura de final de transformação martensítica (M_f) caía para temperaturas muito baixas fazendo, assim, com que austenita retida fique presente na microestrutura final. Uma vez que o Mo é um elemento ferritizante e abaixa a temperatura de início de transformação martensítica (M_i),

sua adição faz com que a região de 100% de martensita seja estreitada notavelmente.

Tendo em vista todos estes conceitos, três principais composições de aços supermartensíticos foram desenvolvidas: o aço inoxidável supermartensítico baixa liga (11Cr-2Ni), média liga (13Cr-4,5Ni-1,5Mo) e o alta liga (13Cr-6Ni-2,5Mo) [5]. A Tabela 3.1 mostra a composição típica destas ligas. O aumento do teor de elementos de liga proporciona aos aços inoxidáveis supermartensíticos maiores propriedades mecânicas e melhores propriedades de corrosão [4–7]. A Tabela 3.2 apresenta as propriedades mecânicas de ligas representantes de cada classe dos aços inoxidáveis supermartensíticos. Ueda et.al. [7] e Kimura et al. [8] mostraram que o aumento do teor de Cr e Mo são efetivos no aumento da resistência à corrosão localizada e generalizada, e que o aumento do teor de Mo melhora fortemente a resistência à corrosão sob tensão. A Figura 3.3 (a) mostra o efeito do teor de Mo na resistência a corrosão do aço inoxidável supermartensítico média liga e a Figura 3.3 (b) apresenta uma comparação entre a resistência à corrosão do aço inoxidável supermartensítico com um aço inoxidável martensítico convencional (AISI 420).

Tabela 3.1: Composição típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos [5].

	Baixa liga	Média Liga	Alta Liga
% p.	11Cr-2Ni	13Cr-4,5Ni-1,5Mo	13Cr-6Ni-2,5Mo
C (% máx)	0,015	0,015	0,015
Mn (% máx)	2,0	2,0	2,0
P (% máx)	0,030	0,030	0,030
S (% máx)	0,002	0,002	0,002
Si (% máx)	0,4	0,4	0,4
Cu (% máx)	0,2-0,6	0,2-0,6	0,2-0,6
Ni	1,5-2,5	4,0-5,0	6,0-7,0
Cr	10,5-11,5	11,0-13,0	11,0-13,0
Mo	0,1	1,0-2,0	2,0-3,0
N (% máx)	0,012	0,012	0,012
Fe	Balanço	Balanço	Balanço

Tabela 3.2: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos [6].

Liga	LE (MPa)	LRT (MPa)	Resistência ao impacto (J) Charpy-V à -20 °C	Resistência ao impacto (J) Charpy-V à -40 °C
11Cr-2,5Ni (baixa liga)	598	753	129	120
12Cr-4,5Ni- 1,5Mo (média liga)	769	918	193	187
12Cr-6,5Ni- 2,5Mo (alta liga)	733	931	130	116

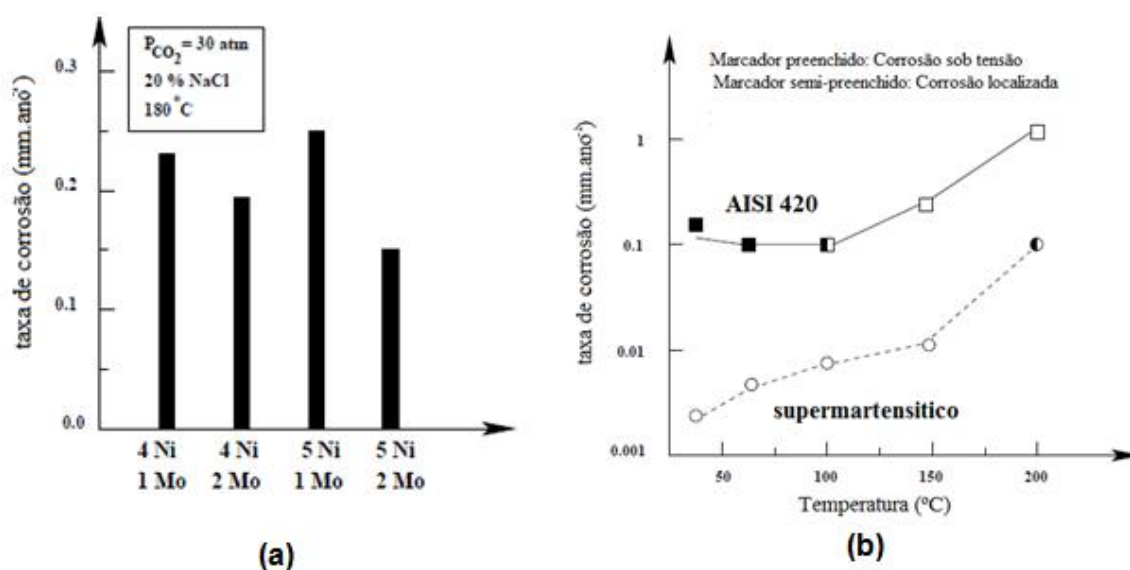


Figura 3.3: (a) Efeito do Mo na resistência à corrosão (em CO₂ a 180 °C) para duas composições do aço inoxidável supermartensítico com diferentes teores de Ni (amostras imersas por 7 dias) [8]. (b) Efeito da temperatura na taxa de corrosão, localizada e sob tensão, do aço convencional AISI 420 e do aço inoxidável supermartensítico média liga (Condições do experimento: 0,001 MPa de H₂S, 3 MPa de CO₂, 5% NaCl, 100 % do limite de escoamento, imerso por 336 h) [7].

3.2 Conformação por Spray

O processo de conformação por spray, esquematizado na Figura 3.4 (a), é constituído por duas etapas: a atomização e a deposição. A atomização consiste na produção de um spray cônico formado por gotas de diferentes tamanhos através da aplicação de um jato de gás inerte sob alta pressão, normalmente Ar ou N₂, em um fluxo de metal líquido que é vazado através de um distribuidor (*Tundish*). Estas gotas são propelidas para a câmara de atomização e submetidas a altas taxas de resfriamento (10^2 - 10^6 K/s). A trajetória dessas gotas é interrompida por um substrato em um processo de deposição, no qual há a formação de um depósito coerente e parcialmente denso cujas propriedades são influenciadas pelo estado físico das gotas que atingem o substrato. Como pode ser visto no esquema do processo de deposição, apresentado na Figura 3.4 (b), uma parcela das gotas apresenta-se no estado sólido e não sofre deformação durante o impacto, outra parcela apresenta-se parcialmente solidificada podendo ser refundida ou ter seu formato alterado durante a deposição e, por fim, parte das gotas ainda completamente líquidas atinge o depósito preenchendo os poros, o que une as partes previamente solidificadas. Na deposição a solidificação se completa em taxas de resfriamento mais baixas, da ordem de 10^0 a 10^1 K/s [9–11]. Os substratos podem apresentar diferentes geometrias tais como discos, cilindros e chapas e permitem a obtenção de depósitos nas formas de tarugos, chapas ou tubos. Uma parcela das gotas produzidas na etapa de atomização, devido seus tamanhos reduzidos, afasta-se radialmente do centro do spray e não atinge o depósito, formando o que é chamado de pó *overspray* [11].

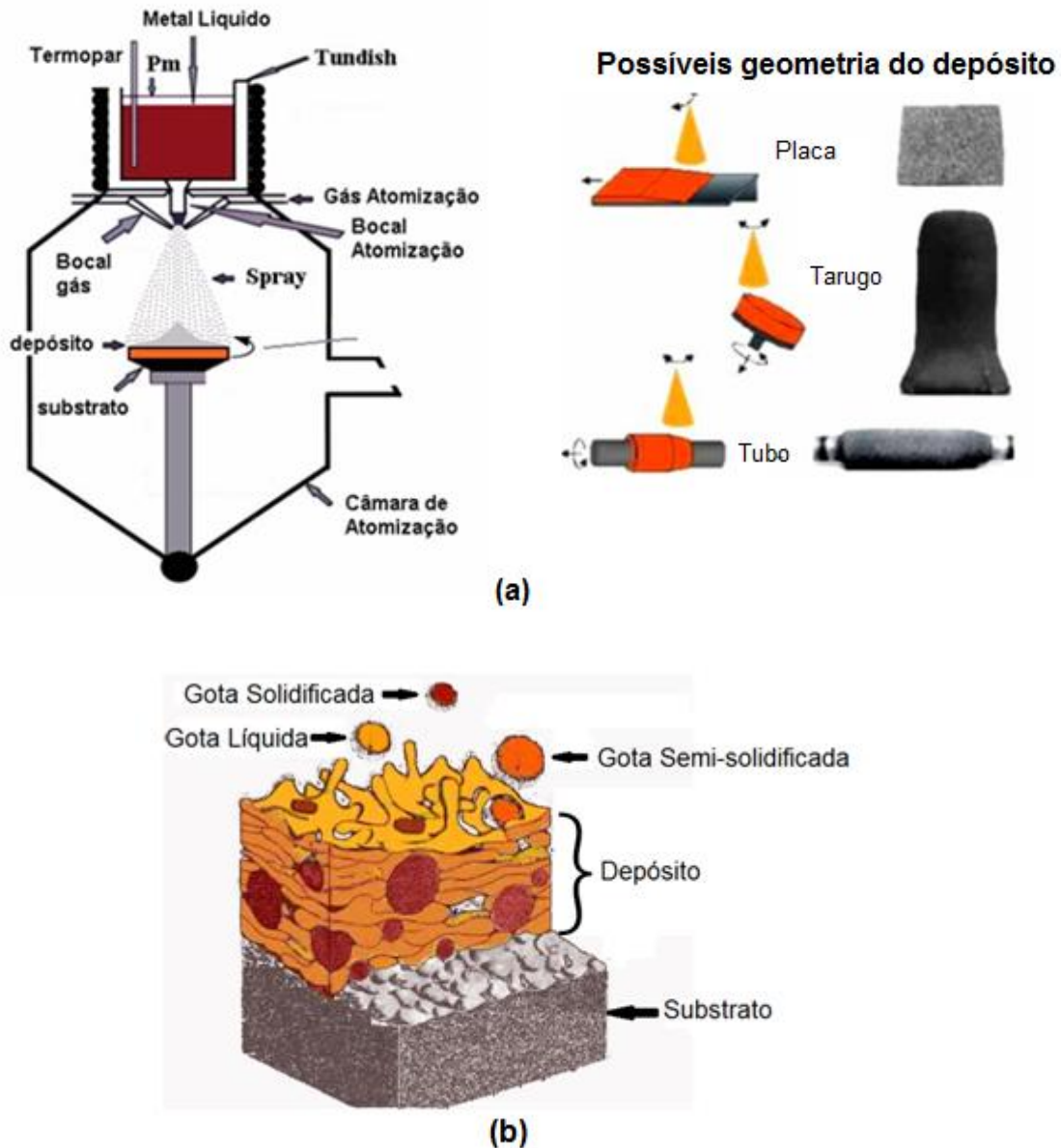


Figura 3.4: (a) Desenho esquemático do processo de conformação por spray e (b) desenho esquemático da etapa de deposição.

Devido às características do processo de conformação por spray, que permite que a solidificação do metal ocorra em regiões muito pequenas, da ordem do tamanho das gotas, as microestruturas obtidas nos materiais conformados por spray apresentam características metalúrgicas excelentes, tais como: estrutura refinada com grãos equiaxiais com diâmetros entre 10-100 μm ; baixíssima segregação; e refinamento dos precipitados, dos eutéticos e dos intermetálicos. Tais características podem em muitos casos suprimir etapas posteriores de tratamentos térmicos, o que juntamente com a

possibilidade de obtenção de peças em seu formato final, diretamente do líquido, tais como tubos e chapas, eliminam etapas de processamento como, por exemplo, laminação, tornando o processo de conformação por spray economicamente interessante para muitas aplicações. Contudo, porosidades na ordem de 1-10% e baixos rendimentos (eficiência na conversão do metal fundido e atomizado para o depósito), da ordem de 60-80%, devem ser destacadas como desvantagens deste processo [11].

A microestrutura obtida no processo de conformação por spray é dependente tanto do tamanho das gotas formadas no processo de atomização, quanto do estado das gotas (sólida, parcialmente sólida e líquida) e de suas frações durante a etapa de deposição. Os principais parâmetros do processo que controlam estas características são:

- Razão G/M (razão entre a vazão mássica de gás e a vazão mássica de metal): Este parâmetro controla as trocas térmicas entre o fundido e o gás, o qual atua como extrator de calor. Alta razão G/M resulta em gotas menores com maiores velocidades o que promove uma elevada taxa de extração de calor e, conseqüentemente, proporciona maiores taxas de resfriamento e maior fração de gotas sólidas durante a deposição [10,12,13].
- Superaquecimento (diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura de fusão do metal): Quanto maior é o superaquecimento mais elevado é o calor contido no metal, o que resulta em uma maior fração de gotas líquidas na etapa de deposição [9,12,13].
- Distância de atomização (distância entre o bocal de atomização e o substrato): Uma vez que as gotas com diâmetros menores afastam-se radialmente do centro do spray, a distância de atomização é importante para determinar qual é o tamanho médio das partículas que atingirão o substrato assim como a sua fração sólida [11,13].

3.3 Desgaste de materiais metálicos

O desgaste de materiais pode ser definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido a uma ação mecânica, isto é, o contato e movimento relativo de um corpo sólido contra um corpo sólido, líquido ou gasoso [14]. O desgaste pode ser dividido em alguns mecanismos básicos [15], sendo eles:

- **Abrasão:** O desgaste abrasivo ocorre quando um corpo sólido é carregado contra partículas de um material que possuem dureza maior ou semelhante. Uma grande dificuldade na prevenção e controle do desgaste abrasivo é que o termo “desgaste abrasivo” não descreve precisamente o mecanismo de desgaste envolvido, isto é, não descreve de que maneira as partículas abrasivas removem o material da superfície do outro corpo. Alguns mecanismos de remoção de material que constituem o desgaste abrasivo em metais são o microcorte e a microfissura.
- **Adesão:** O desgaste adesivo (ou desgaste por deslizamento) se refere ao tipo de desgaste gerado pelo deslizamento da superfície de um sólido ao longo da superfície de outro sólido. No desgaste adesivo nenhum agente específico pode ser identificado como causador do desgaste. O desgaste se dá devido à formação de pontos de adesão interfaciais entre duas superfícies como, por exemplo, junções por soldagem fria.
- **Erosão:** O desgaste erosivo é causado pelo impacto de partículas de sólido ou líquido contra a superfície de um corpo. Diversos são os mecanismos de desgaste erosivo e estes são fortemente controlados pelo material da partícula, o tamanho e velocidade da partícula e o ângulo de impacto.
- **Fadiga superficial ou Fretting:** O desgaste por fadiga é caracterizado por tensões cíclicas locais causadas pelo deslizamento ou rolamento de uma superfície sobre a outra. Estas tensões, em escala microscópica, são ocasionadas pela rugosidade superficial dos sólidos com movimentos relativos. Nestas condições o desgaste é determinado pelo mecanismo de nucleação e crescimento de trincas que levam o material da superfície à fratura.

- **Cavitação:** A cavitação ocorre devido à formação e colapso cíclicos de bolhas sobre a superfície de um sólido em contato com um fluido. Quando uma bolha colapsa sobre a superfície do sólido, o líquido adjacente à bolha é acelerado e, então, bruscamente desacelerado quando colide com a superfície. A colisão entre o líquido e a superfície gera tensões que danificam a superfície do sólido acarretando na perda de material.
- **Reação triboquímica:** O processo de reação triboquímica ocorre quando há a formação de produtos de reações químicas resultantes de uma interação entre os componentes do tribosistema iniciada por uma ação tribológica.

Uma vez que diversos são os mecanismos possíveis, muitos métodos e tipos de ensaios têm sido empregados em ordem de medir o desgaste dos materiais. A quantidade de desgaste de um material pode ser descrito pela quantidade absoluta de perda em massa (ou volume) ou pela taxa de perda em massa (gramas/dia) medida em diferentes configurações de ensaios [16]. Dentre os ensaios mais comuns para avaliação da perda de material por desgaste destacam-se o ensaio de desgaste abrasivo de roda de borracha contra areia seca (normalizado pela norma ASTM G65) e o ensaio de desgaste adesivo de pino sobre disco (normalizado pela norma ASTM G99) [17,18]. Contudo, tais ensaios permitem apenas a classificação dos materiais quanto à resistência ao desgaste sob um conjunto específico de condições, mas não fornecem nenhuma informação referente ao desempenho dos materiais nas diferentes condições encontradas nas diversas aplicações. Vale ressaltar que uma variedade enorme de condições pode gerar diferentes modos de desgaste dos materiais, e a solução de um problema de desgaste de um material depende fortemente da identificação da natureza deste problema, ou seja, não depende apenas do material, mas depende de todo o sistema tribológico (sistema composto pelos materiais envolvidos no processo, o tipo de movimento relativo entre os corpos e o ambiente), e dependendo dos parâmetros do sistema tribológico, diferentes mecanismos de desgaste podem ocorrer [19].

Dentre os materiais metálicos, as ligas à base de Co, como as ligas Co-Cr-W-C (comercialmente chamadas de *Stellites*) [20], destacam-se por apresentar elevados valores de resistência ao desgaste, tanto em ensaios abrasivos quanto adesivos. Estas ligas apresentam cerca de 30 %p. de Cr e o teor de W varia entre 4-14%p.. A resistência ao desgaste dessas ligas advém de suas microestruturas ricas em carbonetos de cromo (do tipo $M_{23}C_6$) imersos em uma matriz de cobalto endurecida por solução sólida com Cr e W [19]. Entre as ligas ferrosas utilizadas em aplicações de desgaste podem-se destacar os ferros fundidos brancos com alto teor de cromo [21–24]. Os aços inoxidáveis são caracterizados por possuir baixas propriedades de resistência ao desgaste, entretanto, são frequentemente requeridos em aplicações em meios sujeitos ao desgaste devido sua resistência à corrosão [16].

3.4 Ligas resistentes ao desgaste conformadas por spray.

A resistência ao desgaste dos materiais depende de vários fatores, tais como: dureza; presença, tamanho e distribuição de partículas duras; tipo, resistência e tenacidade da matriz; e, obviamente, das condições do sistema tribológico e do mecanismo de desgaste envolvido. Por exemplo, Tabrett et al. [25] mostraram que a resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos com alto teor de cromo, do tipo sofrido no ensaio de areia seca contra roda de borracha, depende da razão entre o tamanho da partícula abrasiva e da distância média livre da matriz, isto é, da distância média entre os precipitados duros (no caso do ferro fundido branco alto cromo a distância entre os carbonetos presentes na microestrutura). Segundo o autor, esta relação pode dar uma ideia da proteção que os carbonetos oferecem à matriz do material. Sare [26] and Fulcher et al. [27] mostraram que se esta razão é grande, ou seja, se o tamanho da partícula abrasiva é bem maior do que a distância entre os carbonetos, estes protegem a matriz contra o desgaste e a matriz fornece suporte mecânico para os carbonetos. Já quando esta relação é pequena, o desgaste da matriz é mais pronunciado e esta razão determina a taxa em que os carbonetos se desprendem da matriz e ficam passíveis de fraturar. Além do

tamanho e distribuição dos carbonetos, a matriz também apresenta um importante papel na resistência ao desgaste dos materiais. Kasama et al. [24] mostraram que mesmo em ferros fundidos alto cromo com dureza semelhantes, os materiais com matrizes mais tenazes apresentam resistência ao desgaste abrasivo superior, devido a uma maior resistência ao desprendimento dos carbonetos.

Uma vez que os materiais conformados por spray apresentam microestruturas homogêneas, refinadas, com baixos níveis de segregação, possibilidade de soluções sólidas supersaturadas e presença de fases metaestáveis, alguns autores estudaram a utilização deste processo na produção de ferros fundidos brancos com alto teor de cromo. Em [23,24,28,29] os autores mostram que os ferros fundidos brancos alto cromo produzidos por conformação por spray apresentam uma microestrutura com carbonetos muito mais refinados e homoganeamente distribuídos nas matrizes quando comparado com os mesmos materiais produzidos por fundição convencional. Esta otimização da microestrutura proporcionada pelo processo de conformação por spray promoveu, em todos os casos, um aumento na resistência ao desgaste, tanto nos ensaios abrasivos quanto adesivos, dos materiais. A Figura 3.5 mostra um exemplo do refino microestrutural obtido por Matsuo et. al [23] em um ferro fundido com 2,4%p. de C e 15,3%p. de Cr através do processo de conformação por spray.

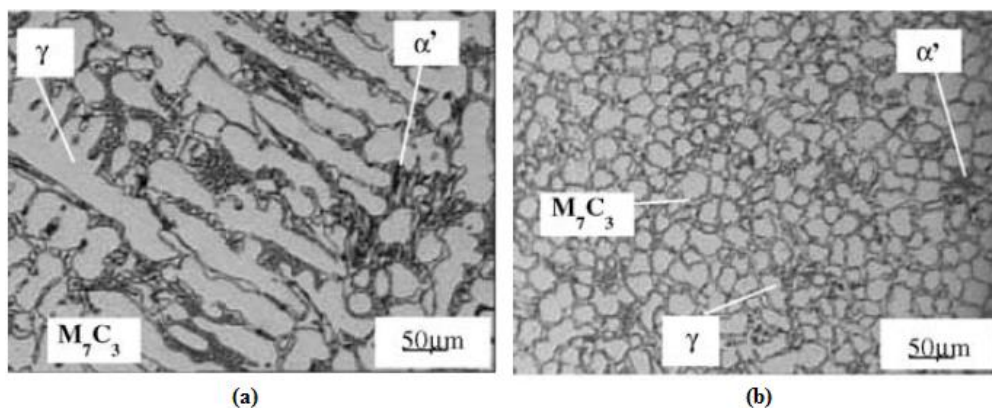


Figura 3.5: *Imagens de microscopia ótica do ferro fundido branco 2,4%C-15,3%Cr produzido por (a) fundição convencional em molde de areia e (b) conformação por spray mostrando a distribuição dos carbonetos M_7C_3 matriz austenítica (γ) e martensítica (α') [23].*

Nos últimos anos o grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar vem se dedicando à produção de ligas resistentes ao desgaste conformadas por spray baseadas nas ligas amortizáveis à base de ferro tais como as ligas dos sistemas Fe-Nb-B-Ti, Fe-Cr-Nb-B e Fe-Cr-Ni-B. Embora Afonso [9] e Bonavina [12] tenham apontado dificuldades tecnológicas para a obtenção de ligas com elevada fração de fase vítrea através do processo de conformação, estes obtiveram ligas cristalinas baseadas no sistema Fe-Nb-B com elevadas durezas, da ordem de 600-800 HV, devido à presença de fases intermetálicas como Fe_2B e baixas frações de fase amorfa. Estes resultados demonstram o potencial para a aplicação desses materiais como ligas resistentes ao desgaste. Em seu trabalho, Catto [30] obteve por conformação por spray a liga $Fe_{66}B_{30}N_4Ti_1$ a qual apresentou uma resistência ao desgaste abrasivo, avaliada através do ensaio de roda de borracha contra areia seca, cerca de duas vezes maior do a apresentada pelo ferro fundido branco alto cromo. Silva [31], através de conformação por spray sem a utilização do substrato produziu pó da liga amorfizável Fe-25Cr-7Ni-4,5B o qual foi aplicado em um recobrimento via aspensão térmica HVOF (*High velocity oxy-fuel*). Tais recobrimentos apresentaram uma microestrutura composta de uma matriz amorfa com boretos finamente dispersos, o que proporcionou uma resistência ao desgaste semelhante ao da liga ARMACOR (liga comercial consagrada na utilização de recobrimentos resistentes ao desgaste). Em um trabalho mais recente, Melle [32] fez o recobrimento de um aço com a liga $Fe_{60}Cr_8N_8B_{24}$, diretamente através do processo de conformação por spray, que apresentou uma microestrutura extremamente refinada com a presença de boretos do tipo Fe_2B e FeNbB resultando em uma resistência ao desgaste superior ao do recobrimento apresentado por Silva.

3.5 Ligas convencionais modificadas com boro resistentes ao desgaste

A aplicação comercial de boro como elemento de liga em aços data antes de 1934. Contudo, seu teor era estritamente limitado a 0,005%p. e atuando no aumento da temperabilidade dos aços [33]. A solubilidade do boro

no ferro é muito baixa, tanto na austenita quanto na ferrita, entre 0,0005-0,008%p., e adições mais elevadas promovem a formação de boretos [33,34]. A Figura 3.6 mostra os diagramas de fase Fe-B, Cr-B e Mo-B. É possível observar que todos apresentam a formação de boretos do tipo M_2B para teores baixos de boro. Estes boretos apresentam maiores valores de dureza e superior estabilidade térmica quando comparado com carbonetos combinados aos mesmos elementos [33,35]. Com base nisso, diversas ligas à base de ferro, tanto aços como ferros fundidos, ligadas com boro vem sendo desenvolvidas com o intuito de produzir ligas resistentes ao desgaste e à corrosão [33,35–41]. A resistência ao desgaste dessas ligas resulta de características únicas promovidas pelo boro em suas microestruturas. A segregação do boro nos contornos de grão pode formar uma rede tridimensional contínua de boretos, principalmente do tipo M_2B (onde $M = Fe, Cr, Mo, Ni$), que melhoram muito a resistência ao desgaste em diversas aplicações. Além disso, como o carbono é praticamente insolúvel nos boretos, as propriedades da matriz podem ser ajustadas pelo teor de carbono. A Figura 3.7 mostra a rede tridimensional de boretos formada em um ferro fundido com alto teor de boro produzido por Xiang e Yanxiang [35]. Em um trabalho recente, também realizado no DEMa-UFSCar, Beraldo [1] produziu por conformação por spray um aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p. de boro que apresentou uma matriz ferrítica/austenítica com boretos uniformemente distribuídos na matriz, Figura 3.8. A formação dos boretos aliadas à uniformidade e refino da microestrutura proporcionada pelo processo de conformação por spray resultou em um aço inoxidável com resistência ao desgaste, avaliado pelo ensaio de roda de borracha contra areia seca (ASTM G65), superior ao apresentado pela liga Stellite 1016, uma liga Cr-Co consagrada por sua resistência ao desgaste.

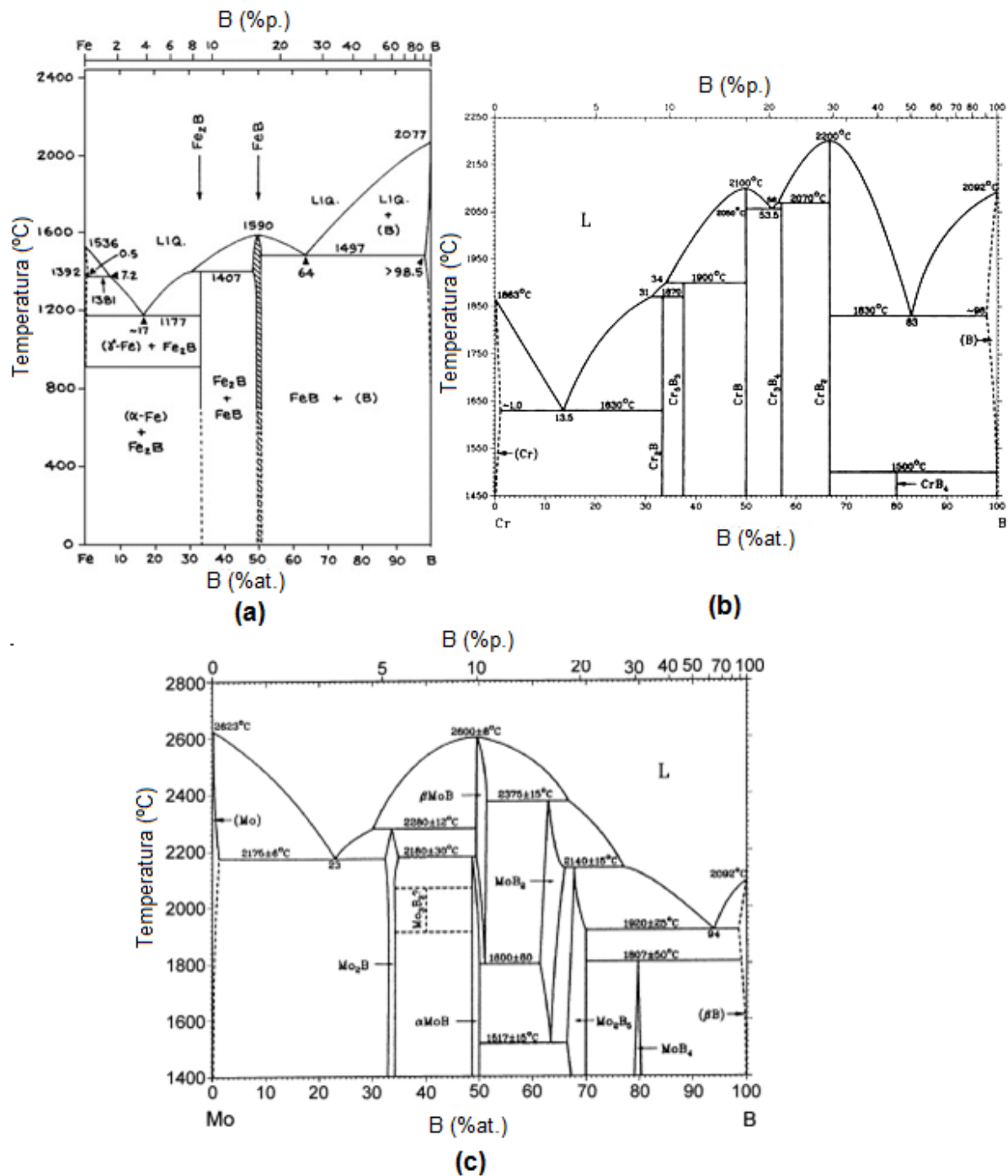


Figura 3. 6: Diagrama de fases (a) Fe-B (b) Cr-B e (c) Mo-B, mostrando a presença de boretos do tipo M_2B para baixos teores de boro.

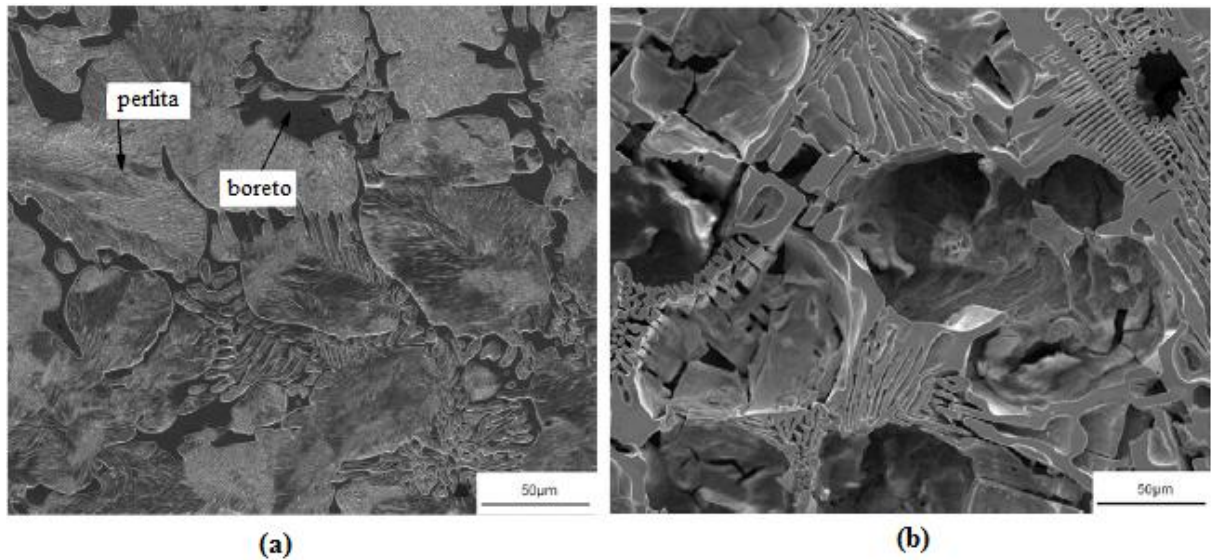


Figura 3. 7: (a) Microestrutura e (b) morfologia tridimensional do boreto de um ferro fundido com 1,44 %p. de B [35].

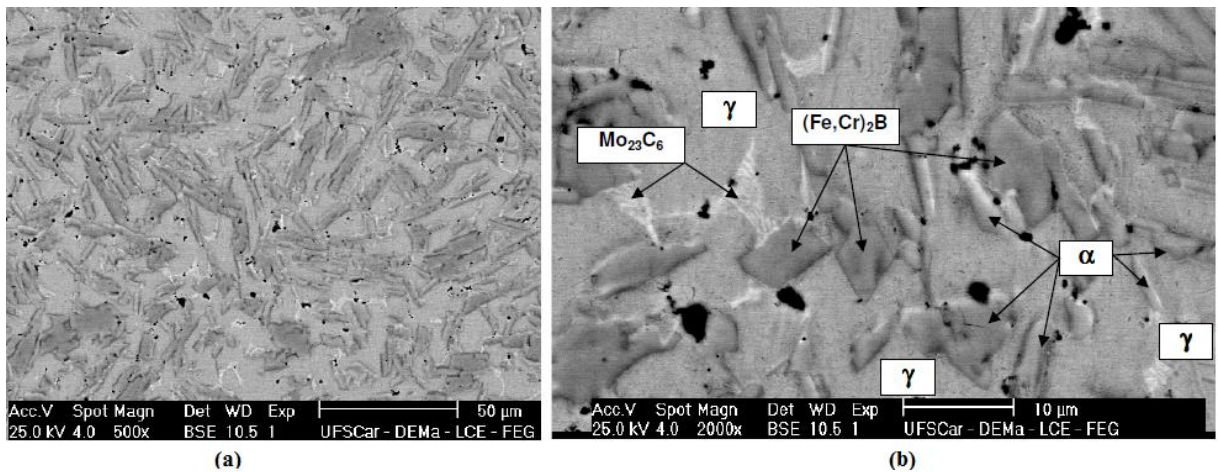


Figura 3.8: (a) Microestrutura do aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p. de B e (b) identificação das fases presentes na microestrutura [1].

3.6 Desgaste de risers de perfuração de petróleo

O tipo de Unidade de Perfuração Marítima (UPM) utilizada nas perfurações de águas ultraprofundas, como no caso dos poços pré-sal, são as plataformas flutuantes, Figura 3.9, tais como plataforma semi-submersível, que é composta, basicamente, de uma estrutura com um ou mais conveses apoiada por colunas em flutuadores submersos, ou navios-sondas [42].



Figura 3.9: Tipos de plataformas flutuante (a) Plataforma semi-submersível e (b) navio-sonda.

Durante a perfuração, a cabeça do poço e a plataforma flutuante são ligadas ao longo da lâmina d'água por uma coluna denominada de *riser*. Vale ressaltar que em águas ultraprofundas a lâmina d'água pode atingir mais de 2 km de profundidade. A Figura 3.10 apresenta um esquema simplificado de um sistema de perfuração e seus principais componentes tubulares. O *riser* de perfuração (ou *riser* rígido) liga a plataforma ao sistema de proteção do poço BOP (do inglês *Blowout Preventer*), posicionado na sua cabeça. Por dentro do *riser* desce a coluna de perfuração, a qual é composta por tubos de aço sem costura que são ligados em suas extremidades por conexões cônicas conhecidas como *tool joints*. Na ponta inferior da coluna de perfuração encontra-se a broca de perfuração. A perfuração do poço é realizada através dos movimentos de rotação e deslocamento vertical para baixo de toda a coluna de perfuração. Por dentro da coluna de perfuração é injetado o fluido de perfuração que tem as seguintes funções: limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pelas brocas e transportá-los até a superfície, exercer pressão hidrostática sobre as formações, de modo a evitar o influxo de fluidos indesejáveis e estabilizar as paredes do poço, e resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca. O retorno do fluido de perfuração à superfície é feita através *riser*.

A unidade flutuante, durante o processo de perfuração, sofre movimentações devido à ação das ondas, correntes e ventos, dentro de um círculo com raio de tolerância controlado, causando, assim, uma curvatura no *riser*. Como a coluna de perfuração trabalha no interior do *riser*, tais curvaturas, impostas pelas forças das correntes e pela movimentação da plataforma, faz com que exista um contato entre os *tool joints* da coluna de perfuração e a parede interna do *riser*, Figura 3.11 (a). Quando a coluna de perfuração encontra-se em rotação, as forças de contato em determinadas posições do *riser* são muito intensas e geram um desgaste em sua parede interna, podendo levá-lo a falhar devido à perda de espessura. A Figura 3.11 (b) mostra exemplo de desgaste na parede interna de um *riser* de perfuração com contorno coincidente com o diâmetro externo do *tool joint* apresentada em trabalho de inspeção de uma empresa [43]. Em seu trabalho, Barbosa [44] realizou simulações numéricas e encontrou que forças de contato da ordem de 25 kN podem ser atingidas na parede do *riser*. Este tipo de desgaste também pode ser observado nas colunas de revestimento de poços, os chamados *casings*, que são os tubos que conduzem a coluna de perfuração dentro do poço.

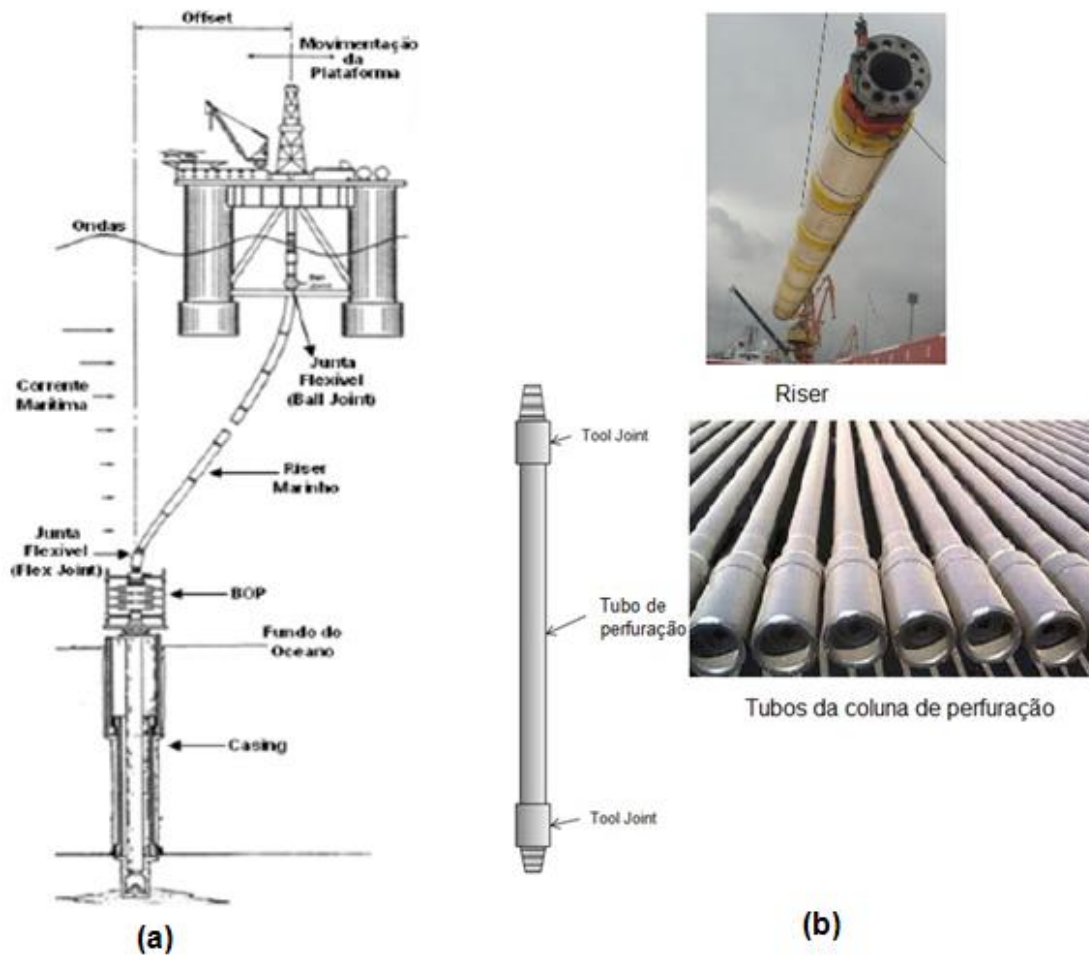


Figura 3.10: (a) Esquema simplificado de um sistema de perfuração de petróleo offshore e (b) seus componentes tubulares.

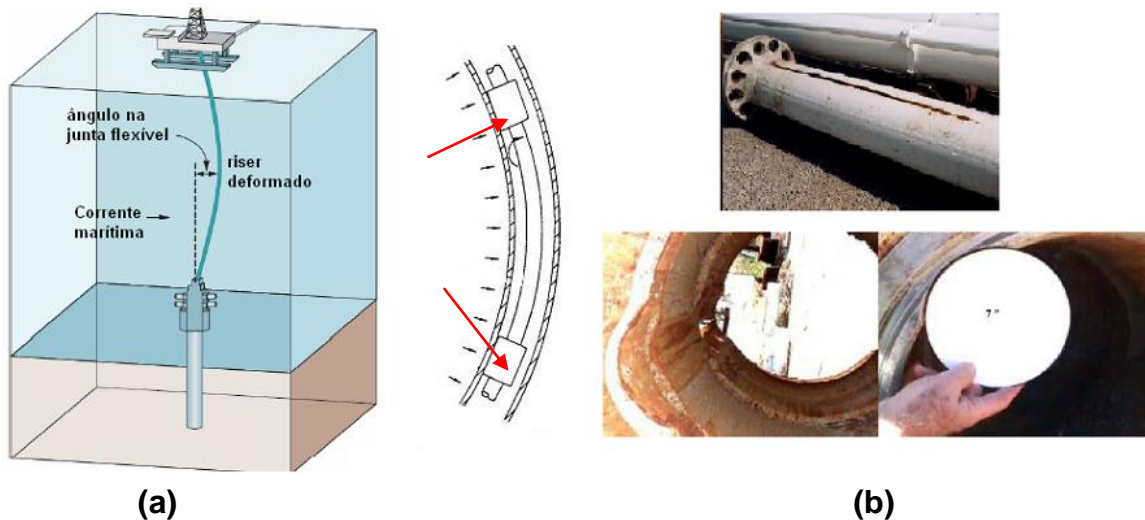


Figura 3.11: (a) Esquema mostrando a curvatura do riser e os pontos de contato entre os tool joints e sua parede interna (setas vermelhas). (b) Desgaste da parede interna de um riser com contorno coincidente com o diâmetro externo do tool joint [43].

Dentre os materiais utilizados na fabricação de *risers* e *casings* de perfuração para águas ultra profundas destacam-se os aços que seguem a norma em função da sua aplicação, composição química e resistência mecânica, segundo a API (*American Petroleum Institute*). Os aços utilizados na fabricação de tubos seguem a classificação API 5L (*Specification for Line Pipe Steel*) [45]. Tais aços são da classe ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) e para a classe API 5L, por exemplo, no aço API 5L X80, os dois últimos dígitos após a letra X especificam o limite de escoamento mínimo do material igual a 80 ksi (550 MPa). A elevada resistência dessa classe de aços advém do refino de grão atingido devido ao processamento termomecânico.

3.6.1 Ensaio de desgaste de *risers* de perfuração

O desgaste provocado nos *risers* e nos *casings*, como descrito na seção anterior, leva a uma perda de espessura da parede interna do elemento que pode comprometer sua integridade estrutural, podendo levar à parada das atividades para substituição ou, em caso de rompimento, causar vazamento do fluido de perfuração e, conseqüentemente, contaminação do meio ambiente.

O processo de desgaste envolve muitas variáveis, tais como: tipos de fluido e suas características abrasivas, taxa de penetração da broca, velocidade de rotação da coluna de perfuração, diâmetro externo das conexões (*tool joints*) e, logicamente, os materiais tanto das conexões como dos *risers*. Tendo em vista este problema, um grande esforço vem sendo aplicado no estudo de desgaste desses elementos [46]. Tais estudos levaram ao desenvolvimento de um ensaio que pudesse simular da maneira mais próxima possível o que ocorre durante o processo de perfuração. O ensaio desenvolvido, apresentado por Hall et. al [47], consiste na rotação e deslocamento de um *tool joint* em contato com a parede interna de uma amostra de *riser*. Durante o ensaio a força de contato entre o *riser* e o *tool joint* é mantida constante através de um atuador e todo ensaio é realizado imerso em fluido de perfuração. A Figura 3.12 (a) mostra um desenho esquemático de

uma máquina desenvolvida para a realização deste ensaio. O contato do *riser* com a parede externa do *tool joint* promove o desgaste da parede interna do *riser* formando um sulco com o formato do diâmetro externo do *tool joint*, como mostrado na Figura 3.13.

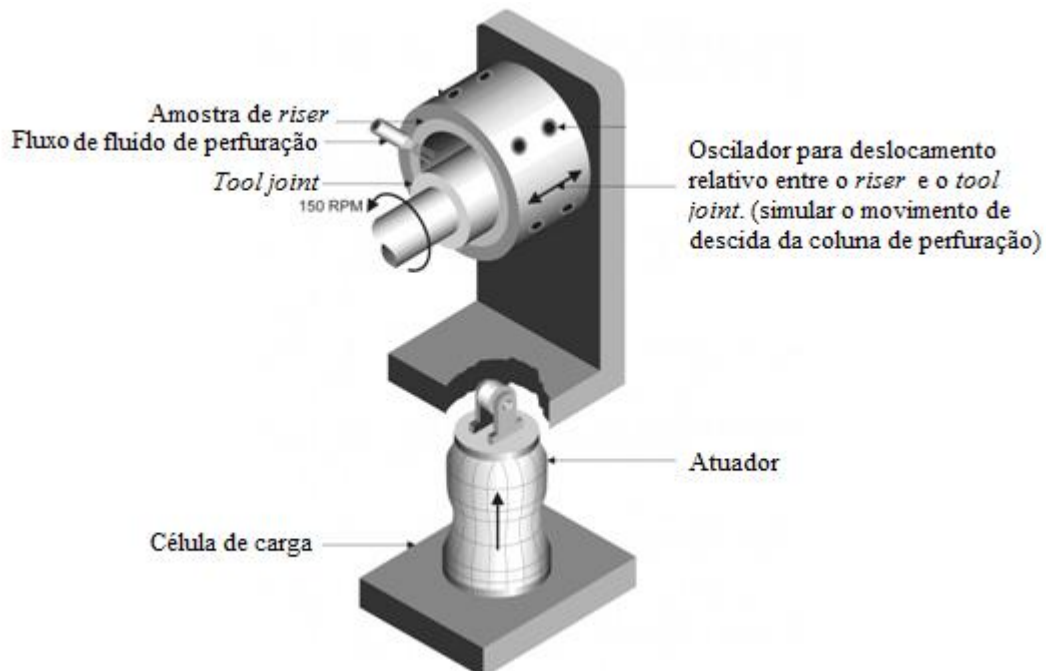


Figura 3.12: Desenho esquemático de uma máquina de ensaio de desgaste de riser e casing de perfuração.

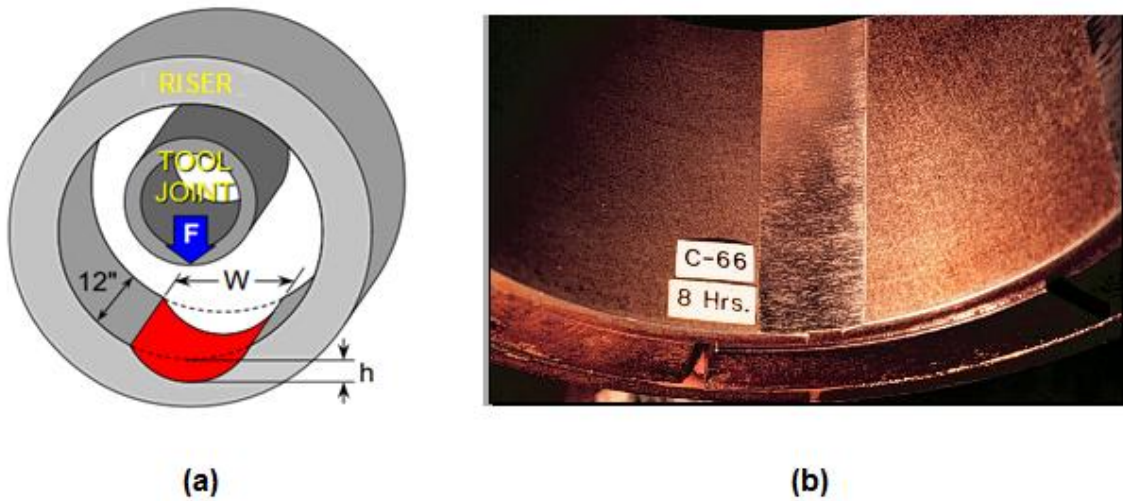


Figura 3.13: (a) Esquema do sulco formado durante o ensaio de desgaste de riser de perfuração. (b) foto de um riser ensaiado e com o sulco no formato do diâmetro externo do tool joint.

A medida da profundidade (**h**) ou a largura (**W**) do sulco é realizada periodicamente durante oito horas de ensaio, tempo estipulado por Hall et al [47]. Através de relações geométricas, os autores convertiam os valores das medidas de **W** ou **h** no volume de material removido por unidade de comprimento do *riser* e relacionavam com os valores de uma função que agrupa todas as variáveis operacionais do ensaio (força lateral aplicada, velocidade de rotação do *tool joint*, diâmetro do *tool joint* e tempo de ensaio), chamada de função trabalho (**Ψ**) dada pela Equação (3.1).

$$\psi = \Phi * \pi * D * N * 60 * t = \Phi * SD \quad (3.1)$$

Onde:

Ψ = Função trabalho [lbf.in/ft ou N.mm/m].

Φ = Força lateral aplicada por unidade de comprimento do *riser* [lbf/in ou N/mm].

D = Diâmetro externo do conector [in ou mm].

N = Velocidade de rotação [RPM].

t = Tempo de ensaio de contato entre as superfícies [h].

SD = Distância de deslizamento [ft ou m]. Ou seja, distância percorrida por um ponto sobre a periferia do *tool joint* em contato com a parede interna do *riser/casing*.

A Figura 3.14 mostra um exemplo real da relação entre o volume desgastado de um *riser* e a função trabalho, apresentado por Hall et. al em [47].

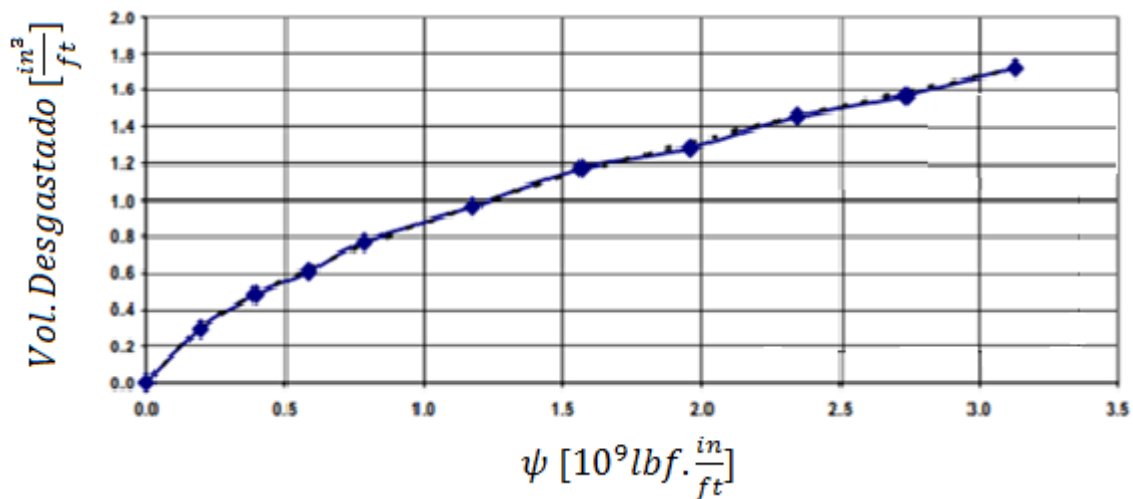


Figura 3.14: Volume desgastado por unidade de comprimento da parede interna do riser em função do trabalho realizado pelo tool joint (em unidades inglesa).

Observa-se que com o aumento da função trabalho ocorre uma redução na taxa com que o volume desgastado aumenta. Esta taxa é chamada de fator de desgaste (FD) e possui a unidade de psi^{-1} ou MPa^{-1} . Hall et. al. [47] reportam que em aproximadamente 500 ensaios de *risers* e *casings* de perfuração com materiais e fluidos de perfuração diferentes, a grande maioria dos sistemas estudados apresentou um comportamento semelhante e o volume desgastado apresentava uma relação com a função trabalho descrita matematicamente pela Equação (3.2).

$$V = A * (1 - e^{(-B*\psi^C)}) \quad (3.2)$$

Onde:

V = Volume desgastado de material por unidade de comprimento de *riser*.

Ψ = Função trabalho

A, B e C = constantes.

Desse modo, são necessários os três valores A, B e C para descrever o histórico de desgaste de um sistema *riser*/conector/fluido de perfuração. Esta equação pode representar uma variedade notável de formas; entretanto, todas tem uma característica em comum: com o aumento do valor da função trabalho, ψ , o volume desgastado se aproxima de um valor limite. Este valor limite é a constante A da Equação (3.2). Portanto, segundo este modelo, determinado empiricamente por Hall et. al., a profundidade do sulco formado durante o processo de desgaste não excederá a profundidade máxima associada a este valor limite de volume de material desgastado, em outras palavras, este ensaio permite prever qual é a maior perda de espessura do *riser* nas condições ensaiadas. Este valor limite do volume desgastado está associado a uma propriedade do sistema de desgaste, isto é, *riser*, *tool joint* e fluido, que os autores chamam de Pressão de Contato Limiar (PCL). Durante o ensaio o aumento do sulco desgastado é acompanhado pelo aumento da área de contato entre o *tool joint* e o *riser* e, uma vez que a força de contato aplicada é constante durante todo o ensaio, a pressão de contato entre os componentes diminui e assim a taxa, ou o fator de desgaste, também diminui, até atingir a PCL, que é a mínima pressão para qual abaixo dela não ocorre mais remoção do material.

Em suma, este ensaio pode fornecer informações importantes sobre um sistema de desgaste (*riser*, *tool joint* e fluido de perfuração) através das seguintes propriedades:

- **Fator de Desgaste (FD) [psi^{-1} ou MPa^{-1}]:** O fator de desgaste corresponde a taxa de desgaste, ou seja, a relação entre o volume desgastado por unidade de trabalho de fricção (função trabalho) do sistema. Podem ser calculadas duas medidas de fator de desgaste: O FD convencional – Equação (3.3) - e o FD diferencial – Equação (3.4). A Figura 3.5 representa graficamente a diferença entre ambas as propriedades.

$$FD(\psi) = \frac{V(\psi)}{\psi} = \frac{A*(1-e^{(-B*\psi^C)})}{\psi} \quad (3.3)$$

$$\delta FD = \frac{dV}{d\psi} = A * B * C * e^{(-B*\psi^C)} * \psi^C \quad (3.4)$$

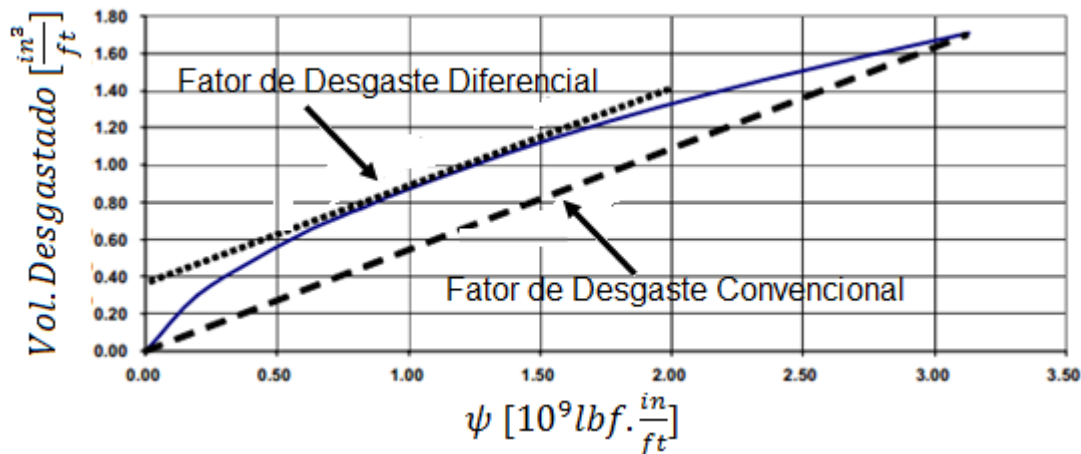


Figura 3.15: Representação gráfica do FD convencional e do FD diferencial.

O FD convencional é mais usual para descrever a taxa de desgaste de um sistema; entretanto, o FD diferencial é uma ferramenta importante para determinar a pressão de contato limiar, visto que quando o sistema atinge a PLC o desgaste cessa e o FD diferencial atinge o valor zero.

- **Pressão de contato limiar (PCL) [psi ou MPa]:** A mínima pressão exercida pelo conector sobre o *riser/casing* que irá produzir desgaste.
- **Profundidade máxima de desgaste [mm]:** Indica qual é a máxima profundidade de desgaste, ou a máxima perda de espessura, que ocorrerá no *riser* quando este atingir a pressão de contato limiar.

Desse modo, pode-se dizer que melhor é um sistema de desgaste quanto menor for o fator de desgaste, maior for a pressão de contato limiar e, conseqüentemente, menor a máxima profundidade de desgaste.

3.6.2 Mecanismo de desgaste de *risers* de perfuração

Alguns autores [48] reportaram os principais mecanismos de desgaste observados nos ensaios de *risers* e *casing* de perfuração. Dentre os mecanismos mais comuns destacam-se o desgaste adesivo, o desgaste por partícula abrasiva e o desgaste por polimento.

○ Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo é resultado da formação e subsequente cisalhamento de juntas soldadas a frio entre as duas superfícies em deslizamento, neste caso entre a superfície do *riser* e a do *tool joint*. Este cisalhamento promove a deformação plástica seguida da fratura de pequenas regiões nas camadas superficiais dos corpos em deslizamento. A Figura 3.16 (a) mostra uma representação esquemática do mecanismo de desgaste adesivo e a Figura 3.16 (b) mostra um exemplo da micro-morfologia da superfície de um *riser* desgastado por este mecanismo.

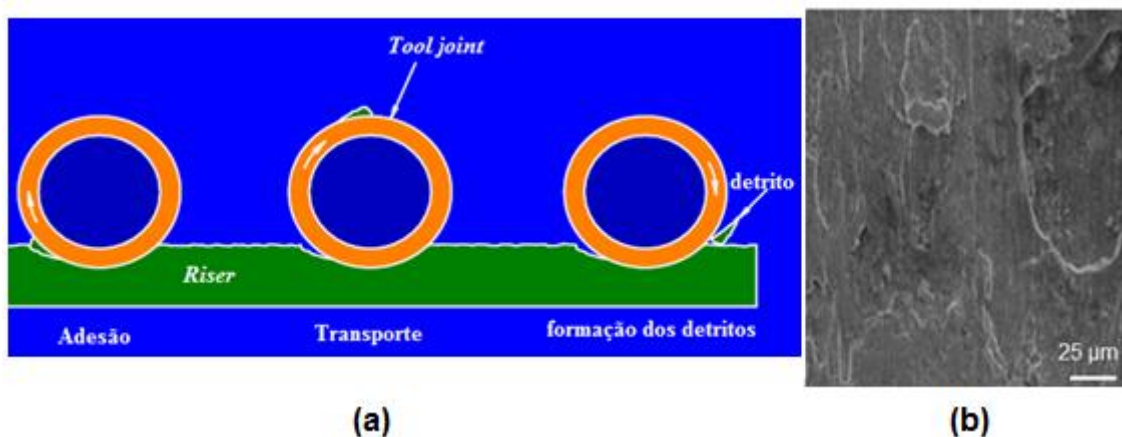


Figura 3.16: Representação esquemática do mecanismo de desgaste adesivo.

A presença de filmes lubrificantes ou filmes de óxidos reduzem a tendência da adesão ocorrer, o que faz com que o desgaste adesivo seja um fenômeno raro durante um processo de perfuração que utiliza fluido de perfuração à base de óleo, sendo mais comum na presença de fluido de

perfuração à base de água. Este tipo de mecanismo ocorre em situações onde atuam elevadas cargas laterais, na ausência de sólidos no fluido e durezas similares entre o *tool joint* e o *riser*.

- **Desgaste por partícula abrasiva**

Existem dois tipos de desgaste por partículas abrasivas: O desgaste abrasivo a dois corpos, também chamado de desgaste por usinagem (*machining wear*) e o desgaste abrasivo a três corpos, também referido como desgaste por retifica (*grinding wear*).

- Desgaste abrasivo a dois corpos

Em muitos casos o *tool joint* também é submetido a condições de desgaste severas durante sua utilização, e nesses casos usualmente os *tool joints* são revestidos com os chamados *hardbandings*, que consistem em um revestimento metálico com partículas duras embutidas, normalmente carbeto de tungstênio. O desgaste abrasivo a dois corpos ocorre quando as partículas duras embutidas no *hardbanding* atuam como ferramentas de corte removendo o material da superfície do *riser* e levando a formação de cavacos. A Figura 13.17 (a) mostra a representação esquemática do mecanismo de desgaste abrasivo a dois corpos e a Figura 3.17 (b) apresenta uma micro-morfologia de um *riser* submetido a este tipo de desgaste. Observa-se que a superfície desgastada se assemelha à superfície de um aço usinado.

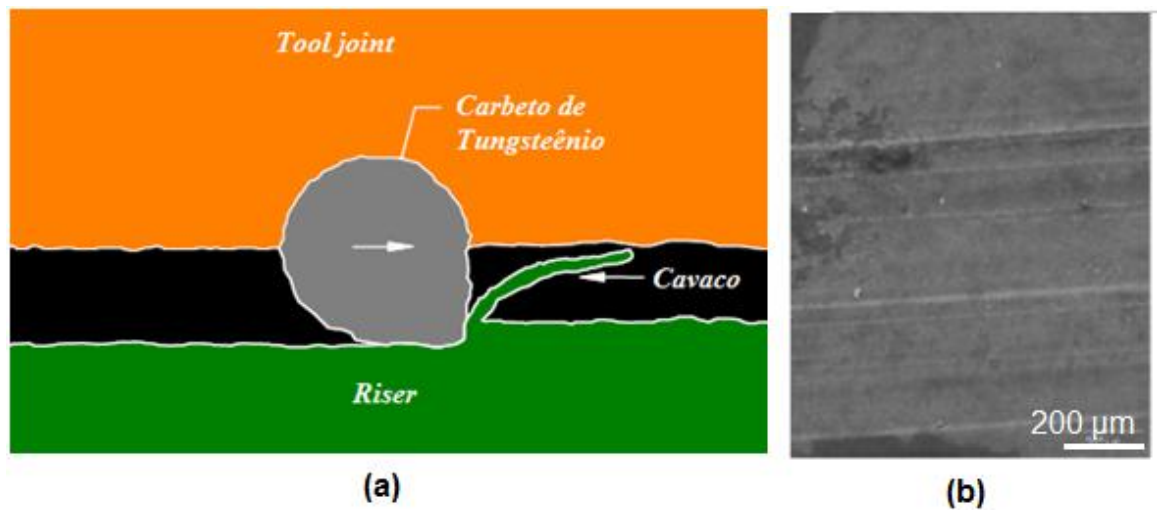


Figura 3.17: (a) Representação esquemática do mecanismo de desgaste abrasivo a dois corpos. (b) Micro-morfologia de um riser submetido ao desgaste abrasivo a dois corpos.

- Desgaste abrasivo a três corpos.

Desgaste a três corpos é resultado da presença de partículas sólidas encontradas muitas vezes no fluido de perfuração como, por exemplo, areia, que rolam entre o *tool joint* e o *riser*. A pequena área de contato entre o *tool joint* e o *riser* causa uma elevada pressão de contato devido à alta força lateral. Esta pressão de contato causa elevadas tensões de contato na interface entre as partículas abrasivas e o *riser*, permitindo-as atingir o limite de resistência do aço e causando a fratura da superfície do *riser* em ponto localizados. Como o aço é dúctil, a superfície do *riser* experimenta certa quantidade de deformação plástica antes da fratura. Os detritos formados nos desgaste a três corpos normalmente são pós muito finos. As Figuras 3.18 (a) e a 3.18 (b) mostram o mecanismo de desgaste abrasivo a três corpos e a micro-morfologia da superfície de um *riser* desgastado por este mecanismo.

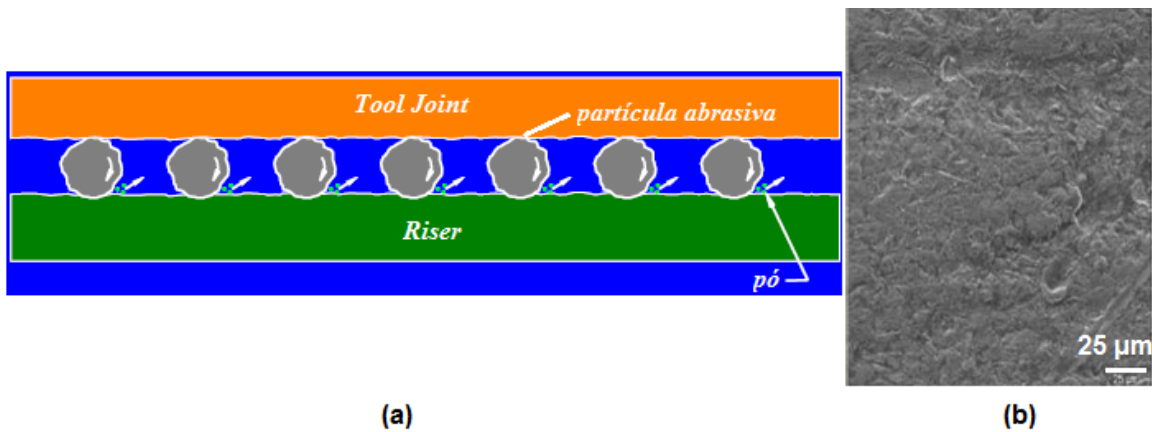


Figura 3.18: (a) Representação esquemática do mecanismo de desgaste por partícula abrasiva a três corpos. (b) Micro-morfologia de um riser submetido ao desgaste abrasivo a três corpos.

- **Desgaste por polimento**

O desgaste por polimento ocorre quando partículas abrasivas muito finas deslizam entre o *riser* e o *tool joint*, causando o polimento das superfícies. A taxa de desgaste causada por este mecanismo é muito baixa e pode ser observado apenas em longos períodos.

4. SELEÇÃO DAS LIGAS ESTUDADAS

Neste trabalho foi estudada a resistência ao desgaste de ligas baseadas na composição química do aço inoxidável supermartensítico média liga, que foi modificada através da adição de boro. Para isso, foram selecionadas três composições mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1: Composição das ligas estudadas.

Liga	Composição (%p.)					Fe
	Cr	Ni	Mo	B	C	
AIMS	12	4,5	1,0	-	0,02	
AIMS-0,3%B	12	4,5	1,0	0,3	0,02	Balanço
AIMS-1%B	12	4,5	1,0	1	0,02	

A adição de boro na composição do aço supermartensítico tem por objetivo a formação de boretos duros dispersos na matriz martensítica. Entretanto, os teores de boro selecionados neste trabalho são inferiores aos do utilizados por Beraldo [1] no aço inoxidável superduplex modificado com boro, o qual utilizou 3,7%p. de boro. Essa redução no teor de boro utilizada deve-se aos motivos apresentados a seguir. Como visto na seção 3.1, o teor máximo de cromo nos aços supermartensíticos para que não se tenha a presença de ferrita- δ em altas temperaturas é de 13%p.. Além disso, é bem conhecido que o teor mínimo de cromo para garantir a característica de inoxidável dos aços é de 10,5%p.. Beraldo [1] reportou em seu trabalho que a adição do boro no aço superduplex levou a formação de boretos do tipo M_2B , no qual M era composto preferencialmente de Fe e Cr, levando a um empobrecimento de cromo da matriz. Desse modo, optou-se neste trabalho por manter o teor de cromo em 12%p. para garantir que não se forme ferrita- δ durante a solidificação, almejando, assim, uma matriz 100% martensítica e por adicionar menores teores de boro (0,3 e 1%p.) para evitar que, mesmo com o empobrecimento de cromo devido à formação de boretos, a matriz mantenha um teor de cromo superior a 10,5%p. de modo a não prejudicar a resistência à corrosão das ligas.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para atingir a composição química do aço inoxidável supermartensítico média liga foram:

- Liga base de aço inoxidável 316 L comercial;
- Ferro técnico poroso da marca Höganäs;
- Cromo comercialmente puro.

A Tabela 5.1 apresenta a composição química do aço inoxidável base e do ferro utilizado. O boro adicionado nas ligas foi boro puro em pedaços da marca Alfa Aesar com 99,5% de pureza.

Tabela 5.1: Composição química (%p.) do aço 316L e do ferro técnico utilizado como matérias-primas.

	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo
316 L	0,031	0,402	1,78	15,87	10,19	0,031	0,039	2,06
	%Nb	%W	%Co	%Cu	%V	%B	Ti	%Fe
	0,004	0,048	0,163	0,336	0,056	0	0,011	68,99
	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo
Fe	0,005	0,05	0,2	0,2	0,3	0,025	0,025	-
técnico	%Cu	%Fe						
	0,2	98,995						

5.2 Preparação das ligas no forno VIM

As ligas AISM-0,3%B e AISM-1%B foram previamente preparadas em um forno de indução à vácuo (VIM) no laboratório de fundição do DEMa-UFSCar. Aproximadamente 04 kg de cada liga foram fundidos no forno VIM sob atmosfera de argônio e vazadas dentro de moldes de areia de 180 mm de altura e 70 mm de diâmetro, resultando em dois lingotes que foram

posteriormente conformados por spray. A liga AISM sem boro foi preparada diretamente na fusão do processo de conformação por spray. A Tabela 5.2 mostra a proporção de matéria-prima utilizada em cada liga e a Figura 5.1 mostra uma foto do forno VIM, do molde de areia utilizado e de um tarugo produzido.

Tabela 5.2: Proporção de matéria-prima utilizada na preparação das três ligas estudadas.

Matéria- prima	AISM	AISM -0,3%B	AISM 1%B
Aço 316 L(g)	2284,9	2019,0	1784,0
Fe técnico (g)	2156,7	1900,7	1679,5
Cr (g)	176,5	163,15	144,2
B (g)	-	12,8	36,2
Total (g)	4618,1	4095,65	3643,9



Figura 5.1: (a) e (b) Forno VIM do laboratório de fundição do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, (c) molde de areia utilizado para produção das ligas e (d) tarugo obtido .

5.3 Conformação por spray

Os tarugos das ligas AISM-0,3%B e AISM-1%B produzidos no forno VIM e as matérias-primas da liga AISM foram fundidas e conformadas por spray no equipamento do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar. Os depósitos foram obtidos através da utilização de um substrato rotativo de aço 1010 com 250 mm de diâmetro, o qual foi pintado com uma tinta refratária à base de

zirconita. A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros utilizados na conformação e a Figura 5.2 mostra o equipamento utilizado.

Tabela 5.3: Parâmetros utilizados nos processos de conformação por spray das ligas estudadas.

Temperatura de Vazamento (°C)	1700
Pressão de gás N ₂ (MPa)	0,5
Distância de atomização (mm)	365
Deslocamento do centro do substrato (mm)	15
Velocidade do substrato (rpm)	45

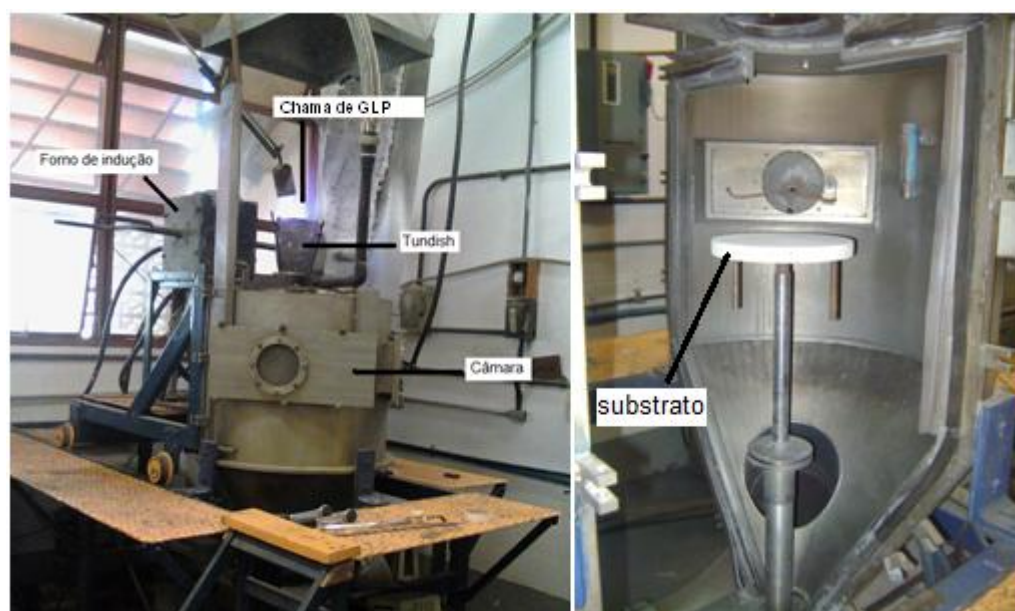


Figura 5.2: Equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar.

5.4 Análise química

Os materiais produzidos tiveram as composições químicas determinadas pelas seguintes técnicas de análise química:

- ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente: Equipamento modelo VISTA, da marca Varian.

- Combustão Direta: Determinador de C e S, modelo CS-444 da marca LECO
- Diferença de Termocondutividade: Determinador de O e N - modelo TC-436DR da marca LECO.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Análise Química do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) do DEMa-UFSCar.

5.5 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural dos materiais obtidos na conformação por spray foi realizada através das técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Para análise de MO e MEV procedeu-se a preparação metalográfica, através do embutimento, com resina polimérica de cura a frio, lixamento, empregando lixas com granas 80, 320, 600 e 1500, e polimento com sílica coloidal com 0,25 μm de granulometria.

As análises de MEV foram realizadas utilizando um microscópio FEG da marca Philips XL30 equipado com microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com detector *Oxford Link tentafet x-ray*. As análises de DRX foram realizadas empregando um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α e com parâmetro de passo de 2 $^\circ$ /min, no intervalo de 5-90 $^\circ$. Ambos os equipamentos disponíveis no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

5.6 Ensaio de dureza

Ensaio de dureza Rockwell C (HRC) e de dureza Vickers (HV) foram realizados em todos os materiais produzidos. O ensaio de dureza HRC foi realizado no durômetro do Centro de Caracterização de Materiais (CCDM) segundo a norma ASTM E18-11. Já o ensaio de dureza HV foi realizado em um

dûrometro da marca Future-Tech, modelo FR-3E, também do CCDM, seguindo a norma ASTM E92-82(2003).

5.7 Ensaios de desgaste

Os materiais produzidos tiveram suas resistências ao desgaste avaliadas através de dois ensaios. O primeiro foi o ensaio normalizado de areia seca contra roda de borracha, o qual permitiu uma classificação da resistência ao desgaste abrasivo das ligas produzidas em comparação com outras ligas desenvolvidas e alguns materiais comerciais. O segundo ensaio realizado foi parte do desenvolvimento desta dissertação de mestrado, no qual elaborou-se uma metodologia de ensaio de desgaste que pudesse fornecer informação sobre o comportamento em desgaste dos materiais desenvolvidos em condições semelhantes às apresentadas nos ensaios de desgaste de *risers* de perfuração descrito na seção 3.6.1. A resistência ao desgaste dos materiais, obtidas em ambos os ensaios, foram comparadas com a resistência ao desgaste de um aço API 5L X80 (aço usualmente utilizados em *risers* de perfuração) fornecido pela PETROBRAS. O aço API 5L X80 também foi caracterizado através de microscopia ótica e dureza seguindo os mesmos procedimentos descritos nas 5.5 e 5.6.

5.7.1 Ensaio de areia seca contra roda de borracha

O ensaio de areia seca contra roda de borracha foi realizado segundo o procedimento A da norma ASTM G65-04(2010). Foi utilizado um abrasímetro do tipo roda de borracha pertencente ao Laboratório de Soldagem do DEMa-UFSCar. Um esquema do ensaio e uma foto do abrasômetro utilizado podem ser visto na Figura 5.3. Foi empregado nos ensaios, para cada material, um corpo-de-prova com dimensões 72x25 mm e espessura de 10 mm. Cada corpo-de-prova foi ensaiado e, posteriormente, teve a superfície desgastada fresada de modo a permitir a realização de um novo ensaio. Desse modo, foi

possível obter três medidas de perda em massa de cada material. A Tabela 5.4 mostra os parâmetros do processo utilizados.

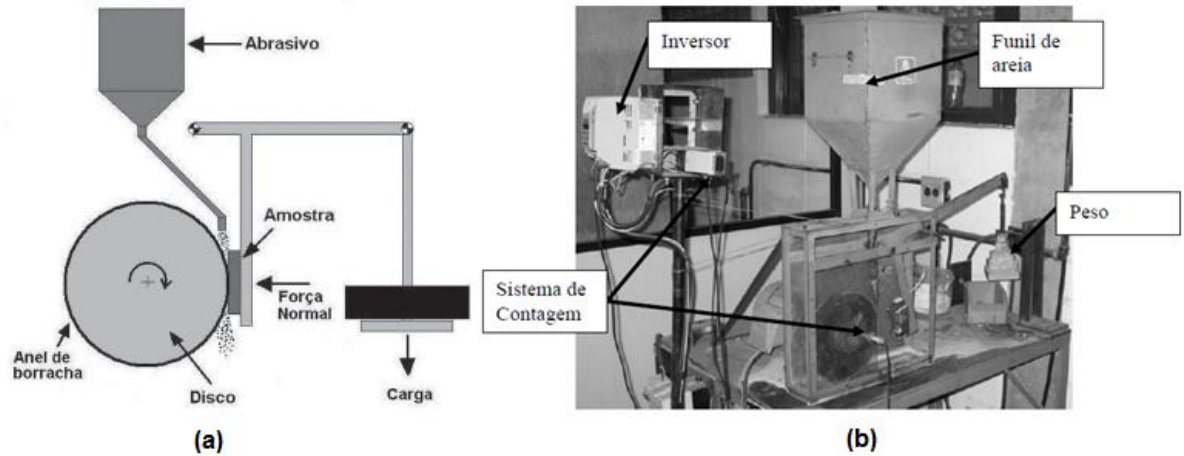


Figura 5.3: (a) Desenho esquemático do ensaio de areia seca contra roda de borracha e (b) Abrasômetro do Laboratório de Soldagem do DEMa- UFSCar

Tabela 5.4: Parâmetros de ensaio de desgaste conforme o procedimento A da norma ASTM G65-04.

Parâmetros de Ensaio	Valor
Tipo de areia (AFS 50/70)	50/70 mesh (297-210 μm)
Vazão de areia (g/min)	350
Carga aplicada (N)	130
Velocidade da roda de Borracha (rpm)	200 \pm 10
Rotações	6000
Tempo de ensaio (minutos)	30

5.7.2 Ensaio de desgaste de materiais utilizados em *risers* de perfuração.

Foi desenvolvido um ensaio de desgaste de materiais que simulasse o comportamento de desgaste da parede interna dos *risers* de perfuração devido ao contato dos *tool joints*. Para realização do ensaio utilizou-se uma máquina, originalmente desenvolvida para ensaios de desgaste de próteses de joelho, da marca MTS modelo Bionix, pertencente ao CCDM/DEMa-UFSCar.

Esta máquina de ensaio possui quatro graus de liberdade, sendo um axial e três angulares, controlados através de atuadores hidráulicos, sendo possível tanto o controle por carga/torque como por deslocamento. A Figura 5.4 apresenta uma foto da máquina e um esquema dos movimentos possíveis. No ensaio realizado utilizou-se apenas o movimento axial e o movimento de rotação denominado flexão/extensão.

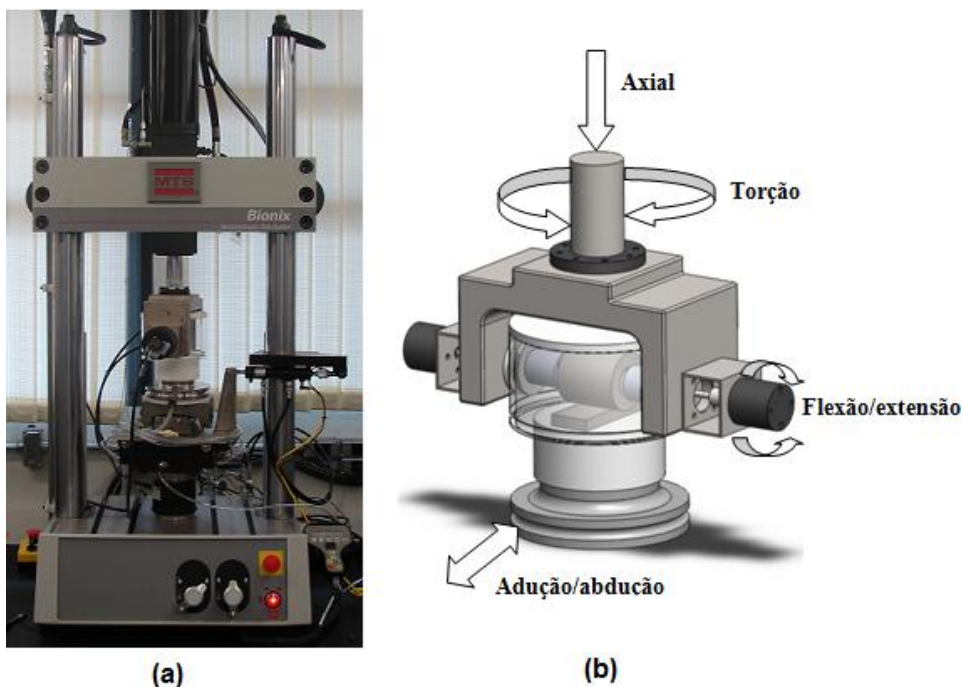


Figura 5.4: (a) Máquina de ensaio MTS Bionix do CCDM do DEMa-UFSCar e (b) Representação de possíveis movimentos do dispositivo utilizado.

Uma vez que o intuito do ensaio é a avaliação do comportamento de novos materiais que vem sendo desenvolvidos no DEMa-UFSCar que visam à aplicação em revestimento de *risers* de perfuração de petróleo, fez-se necessário uma simplificação da geometria dos corpos-de-prova, de modo que sua confecção fosse possível através de diversas rotas de processamento. Assim sendo, optou-se por um corpo-de-prova retangular, como mostrado na Figura 5.5 (a); este corpo-de-prova é denominado neste trabalho de CP *riser*.

O desgaste do CP *riser* é realizado através de uma ferramenta de uma superfície cilíndrica, Figura 5.5 (b), denominada aqui de CP *tool joint*, que é ligada ao eixo de rotação da máquina. A Figura 5.6 mostra o esquema de

montagem do ensaio. Como o objetivo do ensaio é a avaliação comparativa das características de desgaste dos materiais desenvolvidos que visam a aplicação em revestimento de *risers*, tanto o CP *tool joint* como o fluido de perfuração foram padronizados em todos os ensaios realizados.

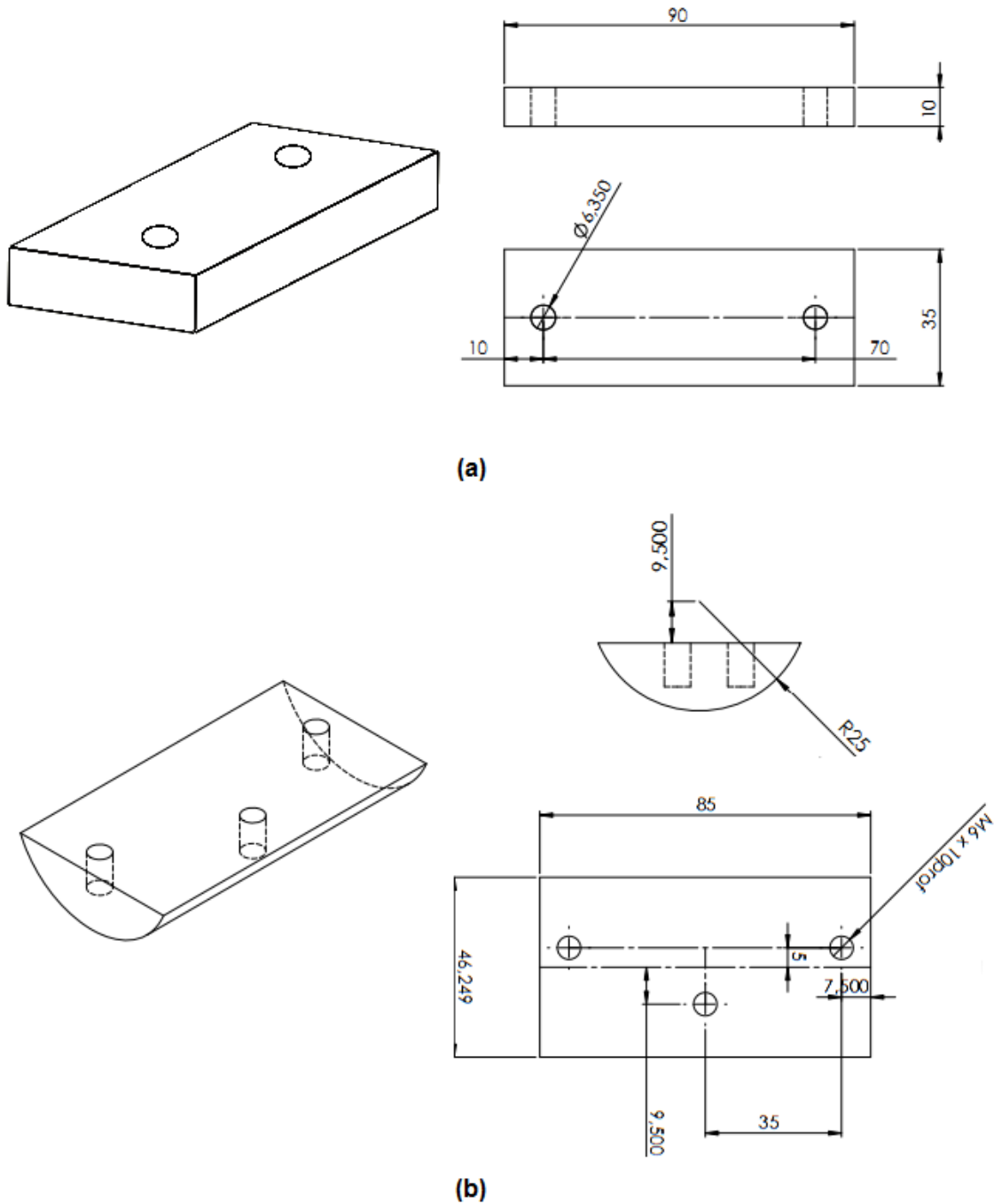


Figura 5.5: Desenhos dos corpos-de-prova projetados (a) CP riser e (b) CP tool joint. (todas as medidas estão em milímetros).

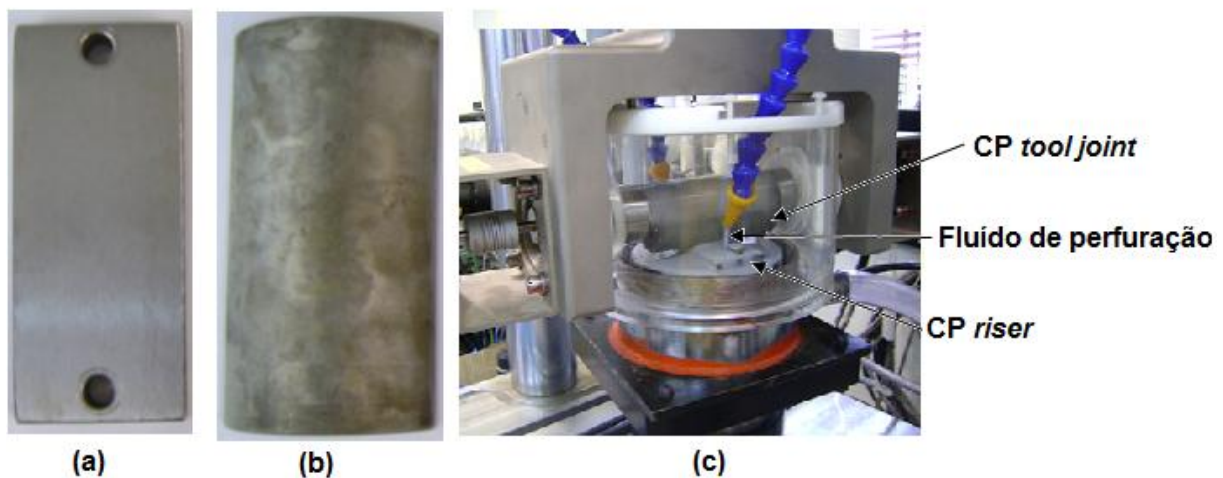


Figura 5.6: (a) CP riser (b) CP tool joint (c) montagem do ensaio de desgaste na MTS.

Como pode ser visto na Figura 5.6 (c) o CP riser é posicionado em um dispositivo de fixação através de parafusos de modo que o CP tool joint, colocado de modo centralizado no eixo de rotação da máquina, tangencie seu centro através de uma força axial aplicada. Durante todo o ensaio o fluido de perfuração é adicionado sobre as amostras através de um sistema de circulação. Devido à impossibilidade de se aplicar um movimento rotativo no eixo do dispositivo, optou-se pela aplicação de um movimento oscilatório com uma amplitude de 90° e com uma frequência de 2 Hz. A Figura 5.7 mostra um desenho esquemático do movimento relativo entre os corpos de prova.

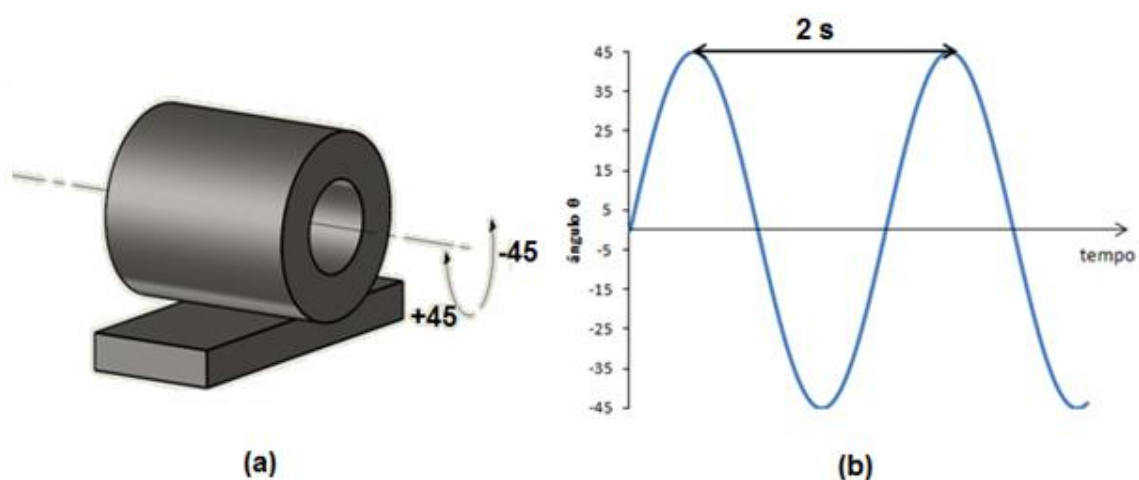


Figura 5.7: (a) Esquema do movimento relativo entre o CP tool joint e o CP riser e (b) Gráfico do ciclo realizado pela máquina.

Com a aplicação da carga axial e do movimento oscilatório do CP *tool joint* contra a superfície do CP *riser*, forma-se, sobre esta superfície, um desgaste crescente no formato da superfície do CP *tool joint*. A largura de desgaste (W), Figura 5.8, foi medida periodicamente durante o ensaio e através de relações geométricas descritas nas Equações (5.1), (5.2), (5.3) e (5.4) calculou-se a profundidade (h) e o volume desgastado por unidade de largura do CP *riser* (V) durante o ensaio.

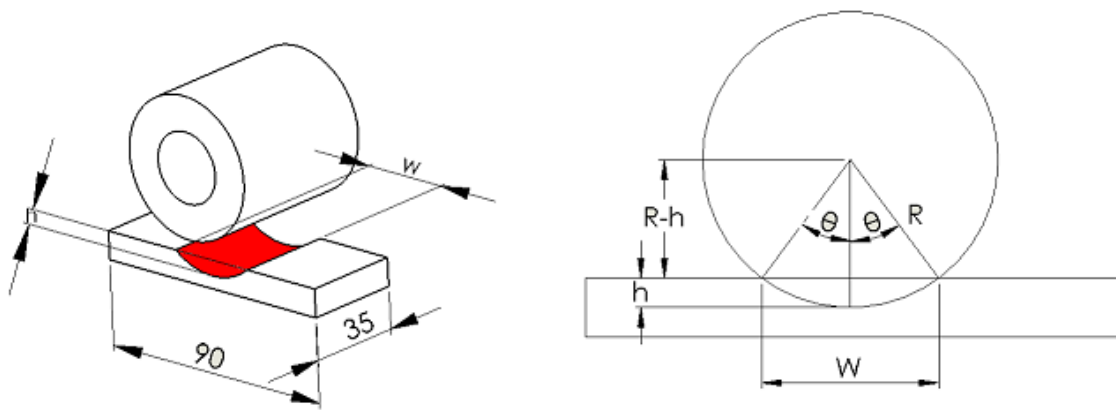


Figura 5. 8: Representação esquemática do sulco formado durante o ensaio de desgaste.

$$\sin \theta = \frac{W}{2R} = \frac{W}{D} \quad (5.1)$$

$$\cos \theta = \frac{R-h}{R} \quad (5.2)$$

$$h = R * (1 - \cos \theta) = R * [1 - \cos(\sin^{-1} \frac{W}{2R})] \quad (5.3)$$

$$V = \pi * R^2 * \left(\frac{2\theta}{2\pi}\right) - \frac{W*(R-h)}{2} = R^2 * \theta - \frac{W*(R-h)}{2} \quad (5.4)$$

Como no ensaio descrito na seção 3.6.1., o tempo de ensaio foi normalizado na forma de uma função, chamada de função trabalho (Ψ), que

reúne todas as variáveis operacionais do ensaio. Esta função é matematicamente descrita pela Equação (5.5).

$$\psi = \Phi * SD_{MTS} \quad (5.5)$$

Onde: Ψ = Função trabalho [N.mm]

Φ = Força lateral [N].

SD_{MTS} = Distância de deslizamento [mm].

Contudo, uma vez que o movimento entre o CP *tool joint* e o CP *riser* é oscilatório e não rotativo tem-se que a distância de deslizamento, ou seja, a distância percorrida por um ponto sobre a superfície do CP *tool joint*, é dada pela Equação 5.6.

$$SD_{MTS} = 2 * \frac{90^\circ * \pi * D_t}{360^\circ} * f * t = \frac{1}{2} * \pi * D_t * f * t \quad (5.6)$$

Onde: D_t = diâmetro do CP *tool joint* [mm].

f = frequência do ciclo [Hz].

t = tempo de ensaio [s].

Desse modo, foi possível construir os gráficos de volume desgastado versus a função trabalho e determinar o modelo que descreve o comportamento de desgaste de cada material analisado. Além disso, foi possível determinar as propriedades de desgaste para cada caso tais como, o fator de desgaste (FD), pressão de contato limiar (PCL) e profundidade máxima de desgaste ($h_{m\acute{a}x}$).

A Tabela 5.5 apresenta os materiais e os parâmetros de ensaio utilizados. As medidas da largura de desgaste (W) foram realizadas periodicamente até que se pudesse determinar qual o modelo de desgaste, isto é, qual é a relação entre o volume desgastado e a função trabalho do sistema ensaiado. O fluido de perfuração utilizado foi o BR-CARB (doado pela PETROBRAS) que consiste num fluido de perfuração à base de água e argila,

o qual foi diluído em 50 % de água. Nenhuma partícula abrasiva, como areia, por exemplo, foi adicionado ao fluido de perfuração para simular os detritos das rochas. Como os tempos de ensaios foram relativamente longos, de modo a evitar que a degradação do fluido alterasse os mecanismos de desgastes atuantes durante os ensaios, optou-se por fazer uma troca de fluido a cada 24 h de ensaio.

Tabela 5.5: Parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste de materiais de *risers* de perfuração realizados.

Carga axial (N)	1471,5 (150 Kgf)
Frequência (Hz)	2
Material CP <i>tool joint</i>	Aço 4140 temperado e revenido com 55 HRC
Rugosidade do CP <i>tool joint</i>	Ra = 0,62 ± 0,05 µm
Fluido de perfuração	Fluido à base de água BR-CARB diluído em 50 % de água

5.7.3 Avaliação das superfícies ensaiadas

Os corpos-de-prova ensaiados, tanto no ensaio de areia seca contra roda de borracha como o ensaio de desgaste de materiais utilizados em *risers* de perfuração, tiveram as micro-morfologias das superfícies desgastadas observadas através de MEV. Os equipamentos utilizados foram um microscópio FEG da marca Philips XL30 pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) e um microscópio TMP da marca FEI modelo Quanta 400 pertencente ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM). Os corpos-de-prova do ensaio de desgaste de materiais utilizados em *risers* de perfuração também tiveram avaliadas as rugosidades das superfícies desgastadas. As medidas de rugosidade média (R_a) foram

efetuadas com um rugosímetro portátil Mitutoyo SJ-201P, utilizando-se comprimento de amostragem (l_r , ou “*cut-off*”) e comprimento de avaliação (l_n) conforme as recomendações expostas na Tabela 2.

Tabela 5.6: Parâmetros recomendados para medida de R_a .

R_a (μm)	Comprimento de amostragem l_r (mm)	Comprimento de avaliação l_n (mm)
$(0,006) < R_a \leq 0,02$	0,08	0,4
$0,02 < R_a \leq 0,1$	0,25	1,25
$0,1 < R_a \leq 2$	0,8	4
$2 < R_a \leq 10$	2,5	12,5
$10 < R_a \leq 80$	8	40

6. RESULTADOS

6.1 Caracterização dos depósitos obtidos por conformação por spray

A Figura 6.1 apresenta uma foto dos depósitos obtidos por conformação por spray das ligas AISM, AISM-0,3%B e AISM-1%B. Os três depósitos tiveram um rendimento de, aproximadamente, 60%, isto é, os depósitos apresentaram uma massa de 60% da massa inicial fundida, rendimento dentro do esperado para o processo de conformação por spray para um equipamento de laboratório. Todos os depósitos apresentaram um formato circular de 250 mm, com uma espessura próxima de 15 mm no centro do depósito em um diâmetro útil de 125 mm. O depósito da liga AISM-1%B apresentou esta região mais espessa deslocada do centro do depósito devido a problemas ocorridos no motor de rotação do substrato durante o processo, contudo, a rotação interfere apenas no formato do depósito e não na microestrutura obtida. Das regiões úteis de cada depósito foram retirados corpos de prova para as análises químicas, análises microestruturais e para os ensaios de desgaste.

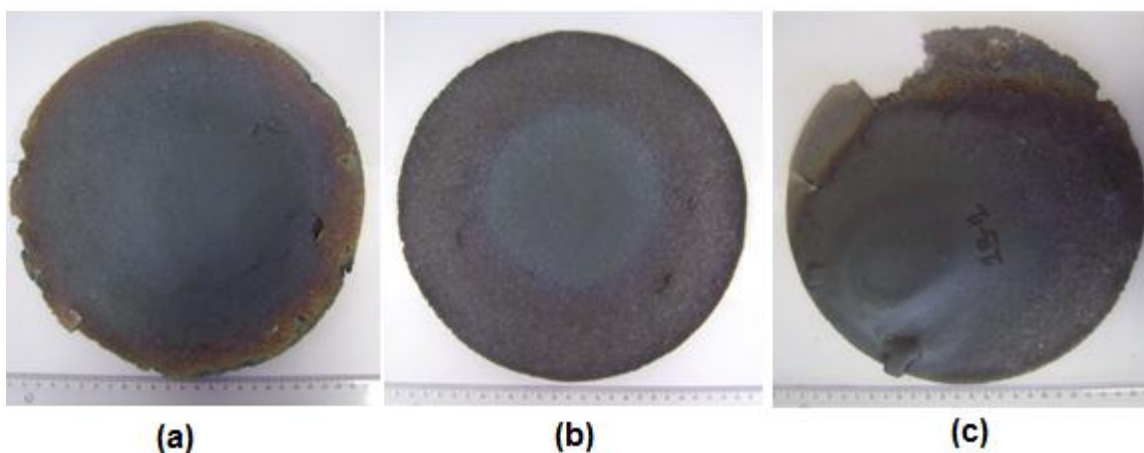


Figura 6.1: Depósitos obtidos no processo de conformação por spray (a) AISM, (b) AISM-0,3%B e (c) AISM-1%B.

6.1.1 Análise química

A Tabela 6.1 apresenta os resultados das análises químicas realizadas nos depósitos AISM, AISM-0,3%B e AISM-1%B.

Tabela 6.1: Composição química dos depósitos obtidos por conformação por spray.

Elementos (%p.)	AISM	AISM -0,3%B	AISM-1%B
C	0,056	0,054	0,067
Cr	10,98	10,45	10,99
Ni	4,98	4,15	4,95
Mo	0,97	1,07	0,96
B	0,01	0,26	0,68
N	0,029	0,016	0,017
Mn	0,38	0,34	0,41
Si	0,04	0,08	0,10
S	0,016	0,013	0,013
Cu	0,20	0,17	0,20
Nb	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P	0,029	0,021	0,022
W	0,01	0,02	0,01
V	0,02	0,14	0,02
Ti	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fe	Bal.	Bal.	Bal.

Todas as ligas apresentaram um teor de carbono maior do que os aços inoxidáveis supermartensíticos convencionais (<0,03 %p.), entretanto, os teores de cromo, níquel e molibdênio estão na faixa de composição desta classe de aços. Este aumento do teor de carbono deve-se a contaminações ocorridas durante os processos de fundição e conformação por spray e/ou de contaminação do cromo comercialmente puro utilizado na correção da composição. Verifica-se também que os teores de cromo nas três composições

ficaram no limite inferior para a composição do aço inoxidável supermartensítico, na faixa de 10,5 a 11,0 %p. Pode-se perceber também que houve uma perda de boro nas ligas AISM-0,3%B e AISM-1%B durante o processo, esta redução está associada à adição do boro puro. O boro é um elemento que possui elevada pressão de vapor em altas temperaturas, de modo que, parte do boro evapora antes de ser incorporado ao banho de metal líquido. Contudo, foram obtidas duas ligas com quantidades de boro diferentes e próximas do esperado. Os teores de nitrogênio das três ligas ficaram na ordem de 100-300 ppm, teores próximos das composições típicas dessa classe de aço (N%p. máx = 0,012% [5]), o que indica que não houve aprisionamento do gás de atomização nos depósitos.

6.1.2 Difração de raios-X

Os padrões de difração de raios-X relativos aos três depósitos estão apresentados na Figura 6.2.

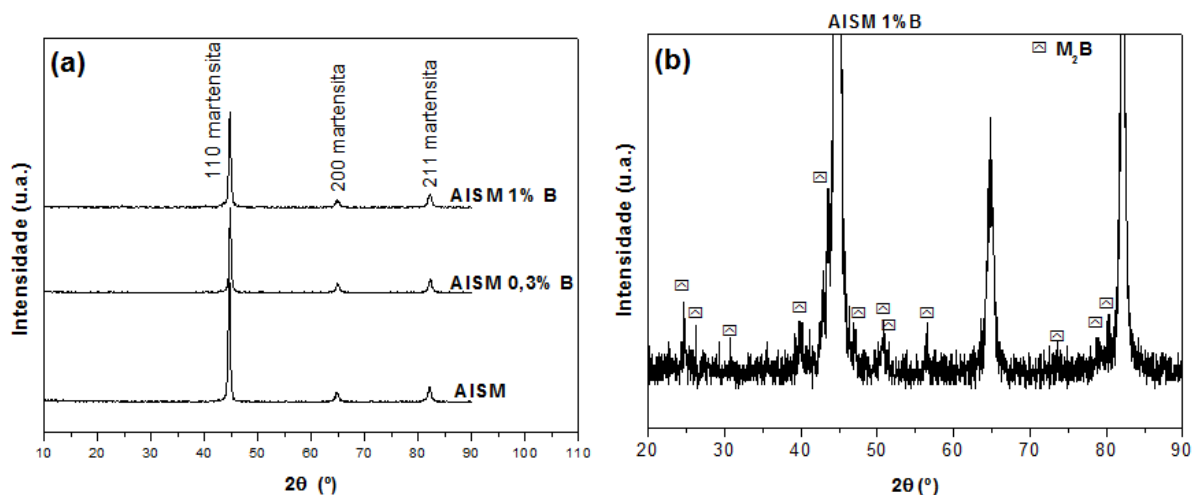


Figura 6.2: (a) Padrões de DRX dos depósitos AISM, AISM-0,3%B e AISM-1%B conformados por spray e (b) ampliação do padrão de DRX do depósito AISM-1%B.

Pode-se observar na Figura 6.2 (a) que todos os depósitos apresentaram os picos relativos à martensita característica de aços de baixo carbono, sem nenhuma evidência de presença de austenita retida. Ampliando o padrão de DRX do AISM-1%B, Figura 6.2 (b), é possível observar a presença

de picos de baixa intensidade da fase M_2B , indicando a presença do boreto. No padrão de DRX do AISM-0,3%B, devido à presença de ruídos, não foi possível identificar picos relativos ao boreto.

6.1.3 Análise microestrutural

A Figura 6.3 mostra a microestrutura do depósito do AISM observada através de microscopia ótica. Pode-se observar que a microestrutura é completamente martensítica sem nenhuma evidência de presença de austenita retida, comprovando o observado no DRX. Além disso, vale ressaltar que a porosidade observada no depósito é muito pequena, o que mostra que o aço inoxidável supermartensítico é um material interessante para ser processado por conformação por spray. Esta pequena porosidade obtida está relacionada aos parâmetros do processo utilizados como, por exemplo, baixa pressão de gás N_2 (0,5 MPa), o que resulta numa baixa razão G/M que proporciona que uma maior fração de gotas líquidas cheguem ao depósito e se espalhe para preencher os espaços presentes entre as gotas que já chegam sólidas no depósito.

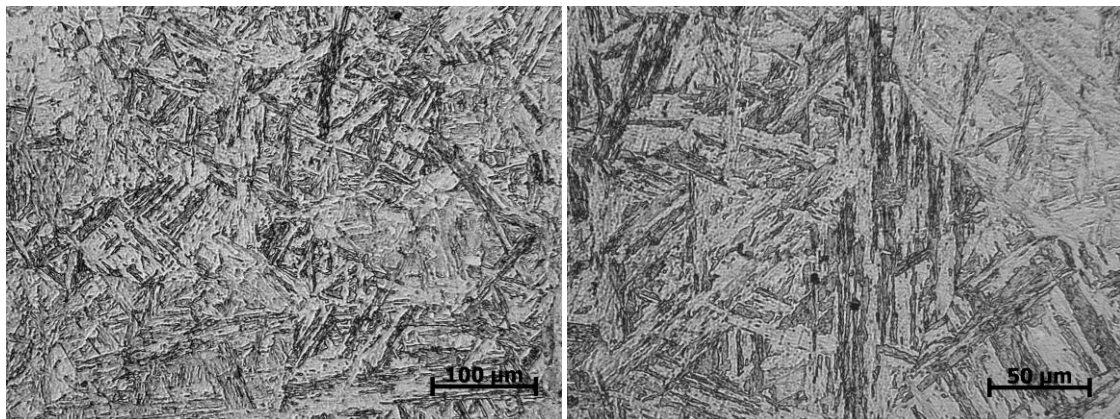


Figura 6.3: *Imagens de microscopia ótica em duas escalas diferentes do depósito do AISM. Ataque: Vilela.*

A Figura 6.4 mostra as microestruturas dos três depósitos obtidos através de imagens de MEV com elétrons secundários (SE). A microestrutura observada no AISM sem adição de boro, Figura 6.4 (a) e (b), é unicamente

composta por martensita de baixo carbono. Esta mesma fase é observada como matriz do AISM-0,3%B e do AISM-1%B, Figura 6.4 (c), (d) (e) e (f). Entretanto, são observados intermetálicos M_2B nos contornos de grão de ambas as microestruturas. A presença desta fase M_2B nos contornos de grão indica que a formação das mesmas ocorreu, na sua maior parte, no final da solidificação devido ao líquido enriquecido em soluto. Isso fica claro na Figura 6.5 observada em MEV com sinal BSE. A diferença principal é que no caso da liga mais rica em boro houve uma formação contínua de intermetálicos decorando os contornos de grão, o que não ocorre na liga com menor teor de boro. Observa-se ainda uma precipitação junto aos intermetálicos, possivelmente também de boretos (ver Figura 6.4(f): presença dos boretos facetados e mais espessos decorados por uma precipitação mais fina). Como a formação do M_2B ocorre em maior quantidade na liga com maior teor de boro, a mesma apresenta uma maior restrição para o crescimento do grão austenítico. Assim, a microestrutura do AISM-0,3%B é composta por uma matriz de grãos martensíticos com tamanho médio de, aproximadamente, 25 μm , e com boretos muito finos presentes nos contornos de grão. Por sua vez a liga AISM-1%B possui uma microestrutura também com matriz martensítica, porém com um tamanho médio de grão da ordem de 10 μm e com boretos mais espessos envolvendo mais acentuadamente os grãos martensíticos. Pode-se observar também que o processo de conformação possibilitou a obtenção de depósitos com microestruturas homogêneas com grãos equiaxiais e, nas ligas AISM-0,3%B e AISM-1%B, com os intermetálicos M_2B uniformemente distribuídos.

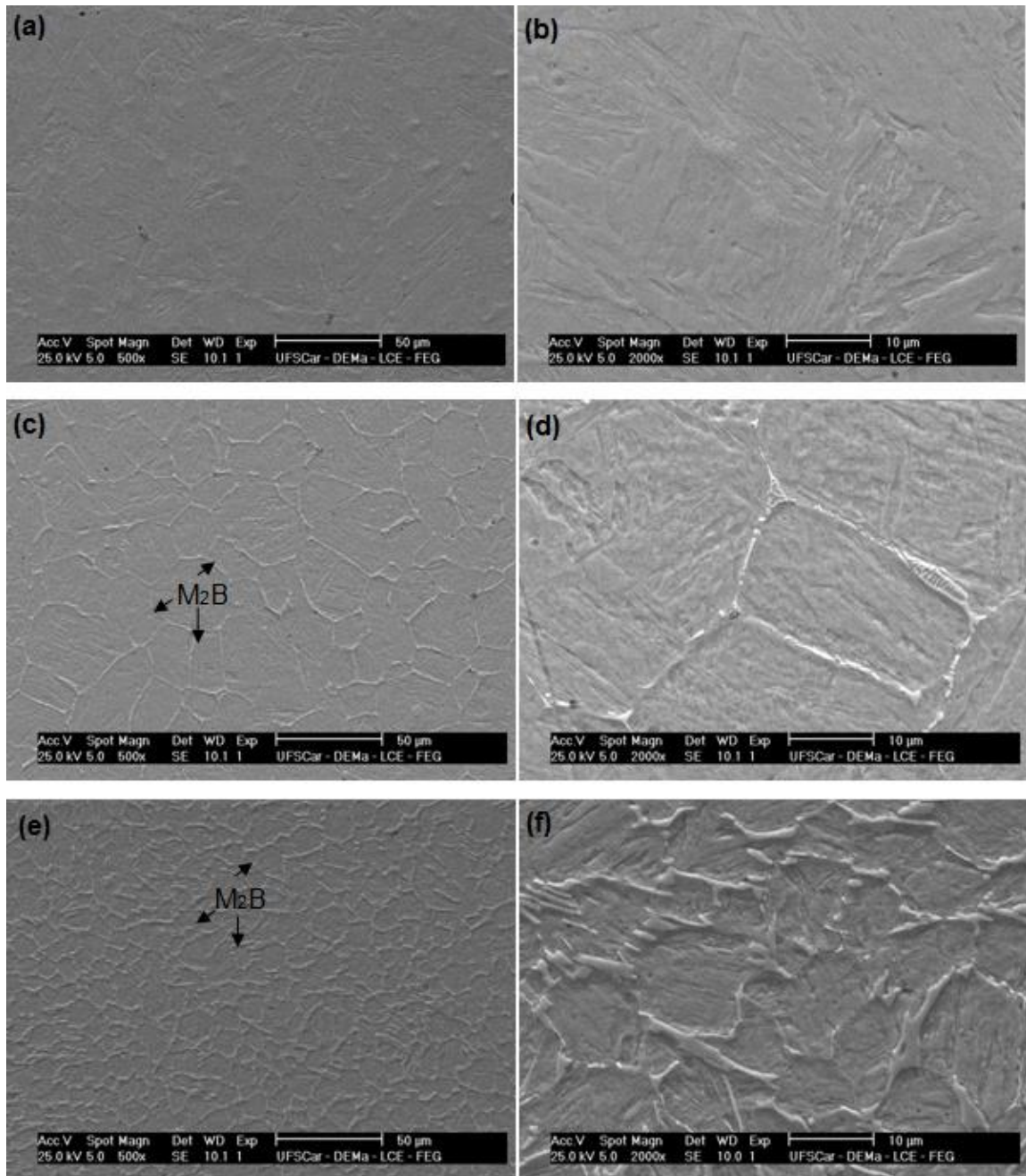


Figura 6.4: Imagens de MEV obtidas com elétrons secundários em diferentes aumentos dos depósitos: (a) e (b) AISM; (c) e (d) AISM-0,3%B; (e) e (f) AISM-1%B. Ataque: Vilela.

6.1.4 Microanálise química

A Figura 6.5 mostra imagens de MEV feitas através de elétrons retroespalhados (BSE) das microestruturas dos três depósitos sem ataque. Pode-se observar que a microestrutura do AISM-1%B, além dos boretos M_2B , mostra também a presença de algumas fases mais finas, da ordem 1 μm , com elementos mais pesados (fase mais clara) provavelmente com um maior teor de molibdênio. A Tabela 6.2 apresenta o resultado das microanálises químicas por EDS dos depósitos realizadas em todas as regiões apresentada nas imagens da Figura 6.5.

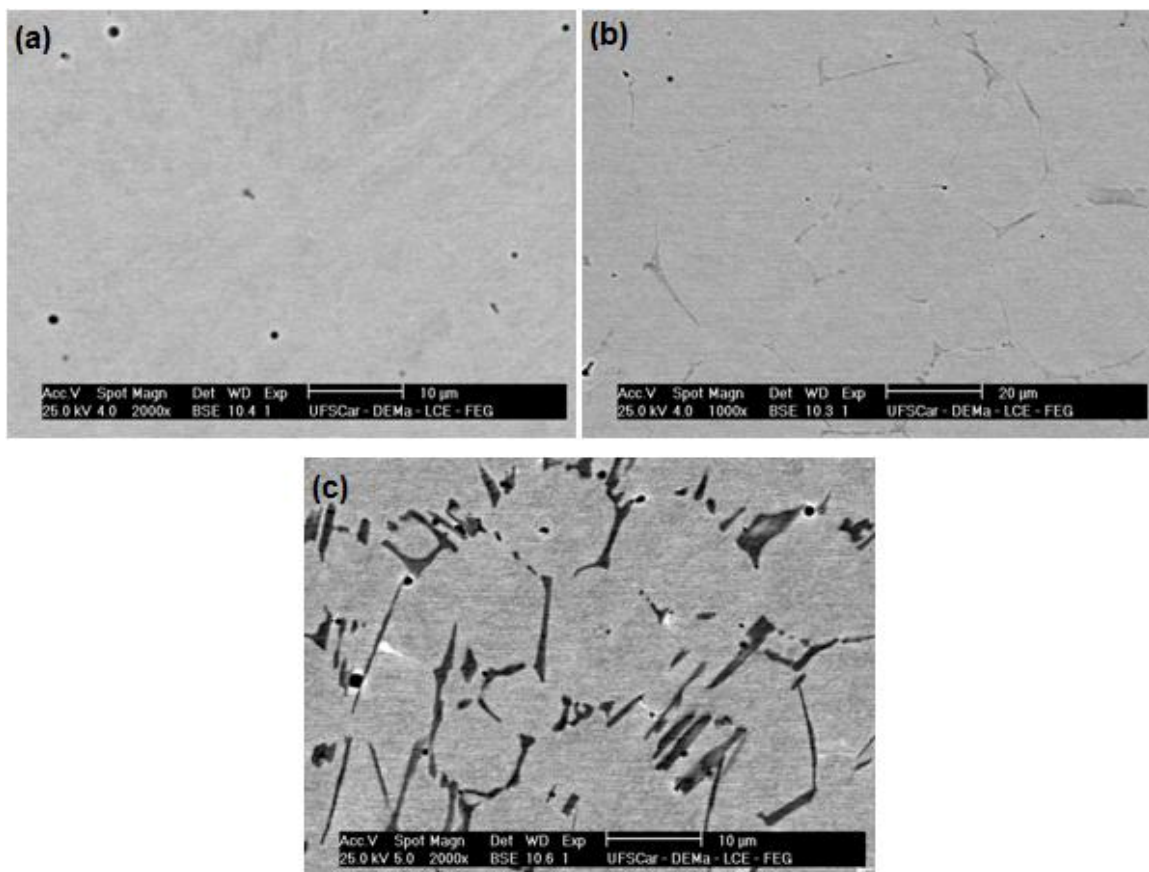


Figura 6.5: Imagens de MEV feitas com elétrons retroespalhados dos depósitos (a) AISM, (b) AISM-0,3%B e (c) AISM-1%B. Sem ataque.

Tabela 6.2: Microanálise por EDS dos depósitos nas regiões mostradas na Figura 6.5.

Elemento (%p.)	Fe	Cr	Ni	Mo	Si
AISM	82,85	11,03	4,89	0,98	0,26
AISM-0,3%B	83,81	10,71	4,18	1,03	0,27
AISM-1%B	81,89	12,19	4,79	0,82	0,30

Pode-se observar que as composições químicas obtidas nas microanálises são muito próximas das composições químicas obtidas nas análises dos depósitos mostrados na Tabela 6.1. Este resultado evidencia a homogeneidade química e, conseqüentemente, microestrutural que pode ser obtida através do processo de conformação por spray. Microanálises químicas por EDS das diferentes fases presentes nos depósitos AISM-0,3%B e AISM-1%B também foram realizadas. A Figura 6.6 mostra as regiões das fases que foram analisadas em cada caso e a Tabela 6.3 apresenta o resultado das microanálises químicas.

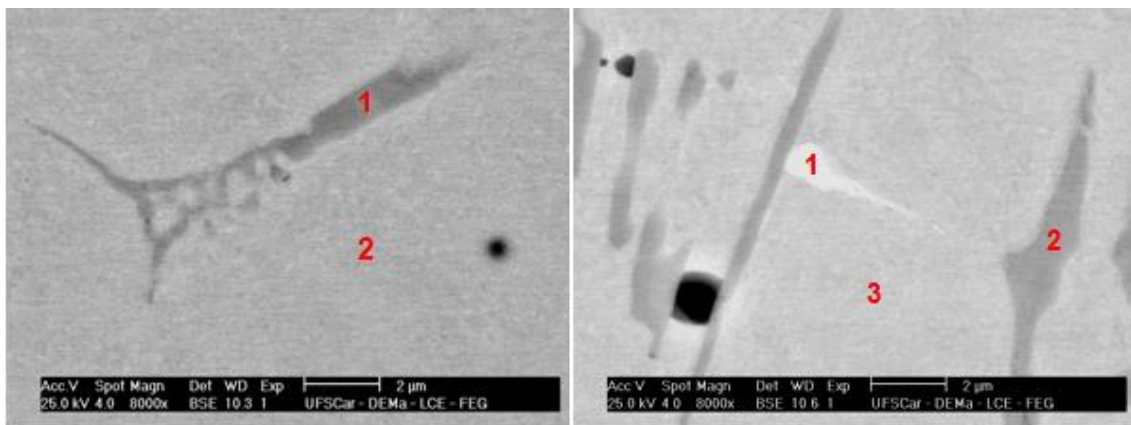


Figura 6.6: Imagens de MEV (BSE) mostrando as regiões analisadas por EDS nos depósitos (a) AISM-0,3%B: 1-boreto M_2B e 2-Matriz; e (b) AISM-1%B: 1-fase pesada, 2-boreto M_2B e 3-Matriz.

Tabela 6.3: Microanálise química por EDS das fases presentes nos depósitos AISM-0,3%B e AISM-1%B.

		Composição (%p.)					Composição (%at.)				
		Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Fe	Cr	Ni	Mo	Si
AISM-0,3%B	Matriz	84,5	10,3	4,3	0,8	0,2	84,1	11,0	4,0	0,4	0,4
	M₂B	71,8	23,2	2,1	2,6	0,2	71,3	24,8	2,1	1,5	0,3
AISM-1%B	Matriz	83,3	10,7	5,1	0,5	0,3	82,8	11,5	4,8	0,3	0,5
	M₂B	68,9	26,7	1,9	2,3	0,2	68,1	28,4	1,8	1,3	0,4
	Fase pesada	79,4	11,7	4,4	4,2	0,3	80,0	12,6	4,2	2,4	0,7

Observa-se através da Tabela 6.3 que o empobrecimento de cromo da matriz devido à formação dos boretos M₂B não foi muito acentuado, mantendo em ambos os casos teores de cromo na matriz próximos de 10,5%p., o que mostra, a princípio, que os teores de boro selecionados em ambas as ligas, com o objetivo de melhorar a resistência ao desgaste sem prejudicar muito a resistência à corrosão do aço inoxidável supermartensítico, foram eficientes do ponto de vista da manutenção da composição química para atingir uma microestrutura martensítica com características inoxidáveis.

A fase mais clara observada no AISM-1%B realmente apresenta um teor de molibdênio mais elevado do que as demais fases presentes no material, contudo, não foi possível a identificação da mesma. Outro ponto que vale ressaltar é que o detector do EDS utilizado não tem resolução suficiente para detectar e quantificar o boro, de modo que as composições químicas dos boretos, apresentada no resultado da Tabela 6.3, não leva em consideração o teor de boro. Entretanto, como o boreto analisado tem a fórmula M₂B, sabe-se que na sua composição a porcentagem atômica de boro é 33,33%at., de modo que o resultado da análise representa 66,66 %at. da composição total. Assim, multiplicando por 66,66% os resultados da composição química (em %at.) é possível determinar a composição química exata dos boretos presentes nos depósitos. A Tabela 6.4 apresenta as composições químicas corrigidas dos boretos. É possível observar que as composições químicas dos boretos são

muito próximas e que em ambos os casos o teor de cromo é superior a 20%p., o que pode conferir a essa fase uma boa resistência à corrosão.

Tabela 6.4: Composições químicas dos boretos M₂B dos depósitos AISM-0,3%B e AISM-1%B corrigidas.

	Composição (%p.)						Composição (%at.)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	B	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	B
AISM-0,3%B	65,4	21,2	2,0	2,4	0,1	8,9	47,54	16,53	1,37	1,01	0,21	33,33
AISM-1%B	62,8	24,4	1,7	2,1	0,2	8,9	45,43	18,94	1,17	0,87	0,24	33,33

6.1.5 Dureza

A Tabela 6.5 mostra os resultados obtidos nos ensaios de dureza Rockwell C e Vickers para os três depósitos.

Tabela 6.5: Dureza Rockwell C e Vickers dos depósitos obtidos por conformação por spray.

	HRC	HV (1 kg)
AISM	37,4 ± 1,0	337,3 ± 12,6
AISM-0,3%B	40,3 ± 0,6	405,2 ± 9,5
AISM-1%B	47,3 ± 1,5	455,5 ± 17,1

Pode-se verificar que, como esperado, a presença dos boretos na microestrutura aumentou a dureza de 37,4 HRC do AISM para 40,3 e 47,3 HRC do AISM-0,3%B e do AISM-1%B, respectivamente. Houve a tentativa da realização do ensaio de microdureza Vickers para avaliar a dureza dos boretos e das matrizes nas ligas modificadas com boro; todavia, devido à pequena espessura dos boretos nos contornos de grão, em ambos os casos, e o tamanho relativamente pequenos dos grãos martensíticos das matrizes de

ambos os depósitos, mesmo com utilização de cargas baixas, não foi possível a medição das durezas.

6.2 Caracterização do aço API 5L X80

Amostras do aço API 5L X80, usualmente utilizado na fabricação de *risers* de perfuração, foram doadas pela PETROBRAS e neste trabalho foram utilizadas como um material de referência nos ensaios de desgaste realizados para classificação dos materiais estudados. A Figura 6.7 mostra a microestrutura observada por MO do API 5L X80, que é composta apenas por grãos ferríticos refinados e alongados devido ao processo de laminação. Este é um aço alta resistência baixa liga e a sua elevada resistência advém do refino de grão provocado pela precipitação muito fina, normalmente de carbonitretos de V, Nb e Ti, durante o processamento termomecânico. A microdureza Vickers do API 5L X80 foi medida e o valor encontrado foi de $214,4 \pm 2,5$ HV, cujo valor esta de acordo com a microestrutura composta apenas por uma matriz ferrítica sem nenhuma presença de partículas duras. A medida da dureza Rockwell C também foi realizada, porém os valores não atingiam o fundo de escala deste ensaio.

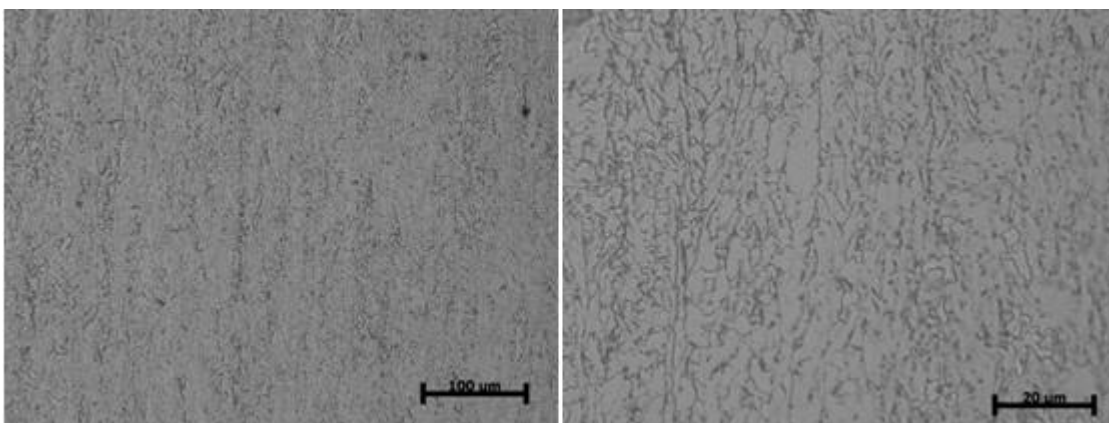


Figura 6.7: Imagens de MO mostrando a microestrutura do aço API 5L X80. Ataque: Nital 2%.

6.3 Ensaios de desgaste

6.3.1 Ensaio de areia seca contra roda de borracha ASTM G65-04

A Tabela 6.6 apresenta os resultados de perda em massa e volumétrica dos depósitos obtidos por conformação por spray e do aço API 5L-X80.

Tabela 6.6: Perda em massa e volumétrica dos depósitos no ensaio de desgaste de areia seca contra roda de borracha normalizado pela ASTM G65-04.

	Densidade (g/mm ³)	Perda em massa (g)	Perda volumétrica (mm ³)
AISM	0,00772	0,349 ± 0,013	45,17 ± 1,63
AISM-0,3%B	0,00769	0,333 ± 0,014	43,22 ± 1,62
AISM-1%B	0,00764	0,226 ± 0,014	29,60 ± 1,91
API 5L X80	0,00778	0,385±0,011	49,47±1,48

Observa-se que o aço API 5L X80 foi o material que apresentou a maior perda volumétrica dentre todos os materiais, seguido pelo AISM. Este resultado era esperado uma vez que ambos os materiais são monofásicos sem a presença de nenhuma fase dura que pudesse proteger o desgaste da matriz. A maior resistência ao desgaste do AISM quando comparado com o API 5L X80 é reflexo da maior dureza da matriz martensítica quando comparada com a matriz ferrítica. Pode-se observar também que o AISM-0,3%B apresentou uma perda volumétrica muito próxima da apresentada pelo AISM, mostrando que a adição de 0,3%p. de boro no aço inoxidável supermartensítico foi pouco efetivo no aumento da resistência ao desgaste abrasivo do material. Entretanto, o AISM-1%B apresentou um valor de perda volumétrica consideravelmente menor do que o AISM sem adição de boro, cerca de 35% menor, mostrando que o aumento no teor de boro na composição do aço supermartensítico é eficiente para aumentar a resistência ao desgaste abrasivo. A Figura 6.7 mostra uma comparação entre a resistência ao desgaste avaliada pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha dos materiais avaliados neste trabalho

com a resistência ao desgaste do aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p. de boro conformado por spray produzido por Beraldo [1] avaliada no mesmo ensaio. Pode-se observar que o resultado apresentado por Beraldo corrobora com os resultados obtidos neste trabalho, mostrando que o elevado do teor de boro no superduplex, mesmo possuindo uma matriz com menor dureza (22 HRC) apresenta uma perda volumétrica muito inferior a do AISM-1%B. Isto mostra que o aumento da fração volumétrica dos boretos duros na microestrutura promove efetivamente o aumento da resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis.

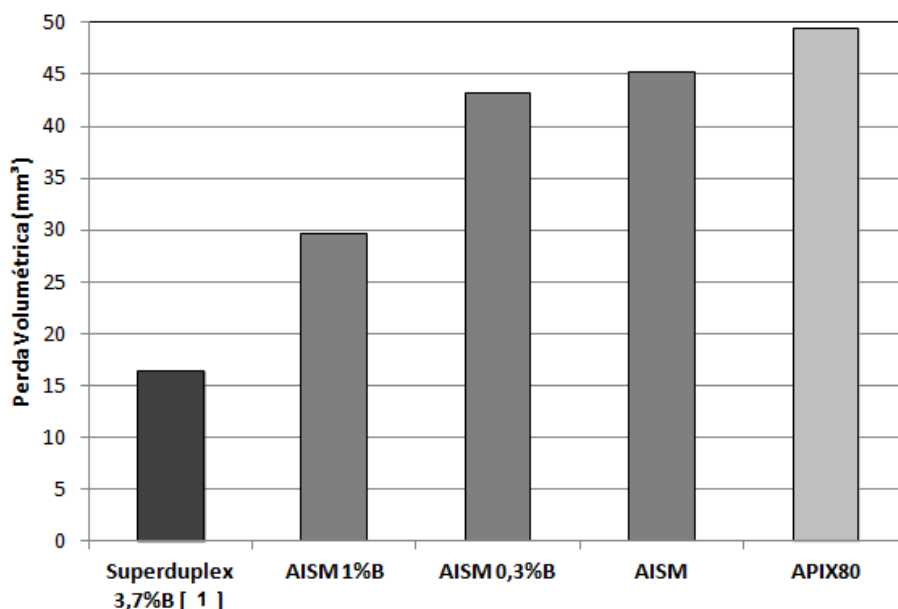


Figura 6.8: Resistência ao desgaste avaliada pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha dos materiais estudado comparado com o aço inoxidável superduplex com 3,7%B conformado por spray [1].

6.3.1.1 Micro-morfologias

A Figura 3.19 mostra as micro-morfologias das superfícies desgastadas pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha de todos os materiais ensaiados. Pode-se perceber que o AISM, Figura 3.19 (a) e (b), e o aço API 5L X80, Figura 3.19 (g) e (h), apresentaram micro-morfologias semelhantes. O mecanismo de remoção do material consiste na deformação plástica da superfície seguida de fratura dúctil causada pelo deslizamento das partículas

de areia. A fratura dúctil fica evidente devido à formação de microcavidades nas superfícies. Ao observar a micro-morfologia do AISM-1%B, Figura 3.19 (e) e (f), verifica-se que as partículas de M_2B protegem a matriz martensítica, de modo que para deformar e fraturar a matriz é necessário que as partículas de areia primeiramente fraturem os boretos e os removam da superfície do material ou os empurrem para dentro da matriz. Na Figura 3.19 (f) pode-se observar claramente a presença de trincas nos boretos provocadas pelo deslizamento das partículas de areia. A menor quantidade e o maior espaçamento entre os precipitados de M_2B no AISM-0,3%B, Figura 3.19 (c) e (d), deixa a matriz martensítica mais exposta a ação das partículas abrasivas sendo pouco eficazes na proteção da mesma.

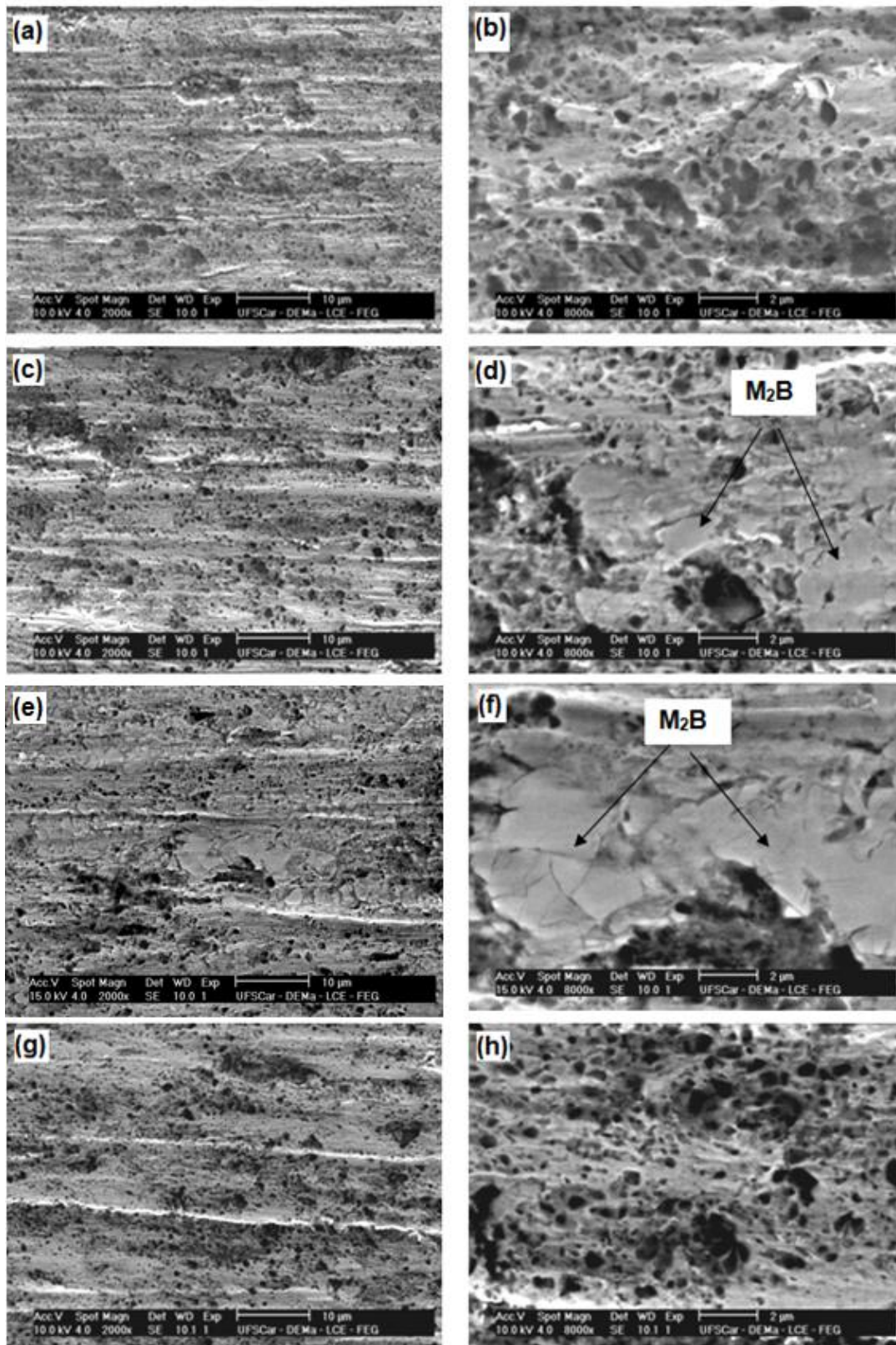


Figura 6.9: Micro-morfologias das superfícies desgastadas no ensaio de areia seca contra roda de borracha: (a) e (b) AISM; (c) e (d) AISM-0,3%B; (e) e (f) AISM-1%B; (g) e (h) API 5L X80.

6.3.2 Ensaio de materiais utilizado em *risers* de perfuração

A Figura 6.10 mostra o aspecto dos corpos-de-prova (CP *riser*) do AISM, AISM-0,3%B, AISM-1%B e do API 5L X80 e dos respectivos CPs *tool joints*. Observa-se que o CP *riser* do API 5L X80 após o ensaio apresentava pontos de corrosão na região não ensaiada, enquanto que os CPs *risers* dos aços inoxidáveis supermartensíticos não apresentaram nenhum sinal de corrosão no final do ensaio.

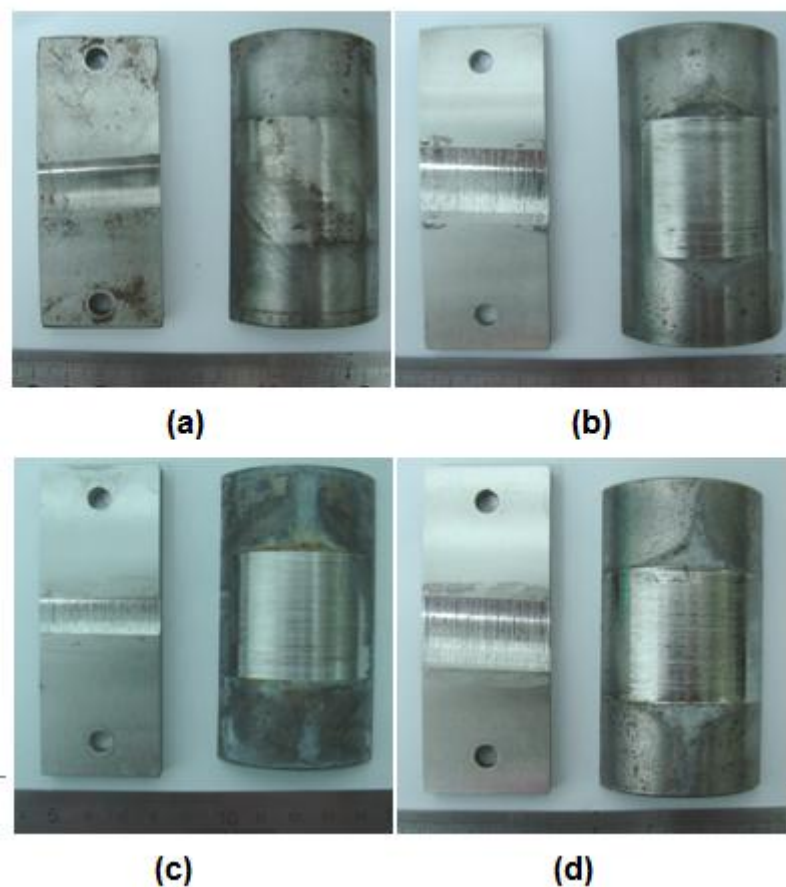


Figura 6.10: Aspecto dos CPs *risers* e dos respectivos CP *tool joints*: (a) API 5L X80; (b) AISM; (c) AISM-0,3%B; e (d) AISM-1%B.

A Tabela 6.7 apresenta o valor medido periodicamente da largura do sulco desgastado (W). O tempo de ensaio para cada material foi diferente, sendo que o ensaio era finalizado quando já fosse possível determinar o modelo de desgaste de cada sistema. De modo a comprovar a reprodutibilidade do ensaio foram realizados dois ensaios para o API 5L X80.

Tabela 6. 7: Medidas da largura do sulco desgastado (W) em função do tempo de ensaio.

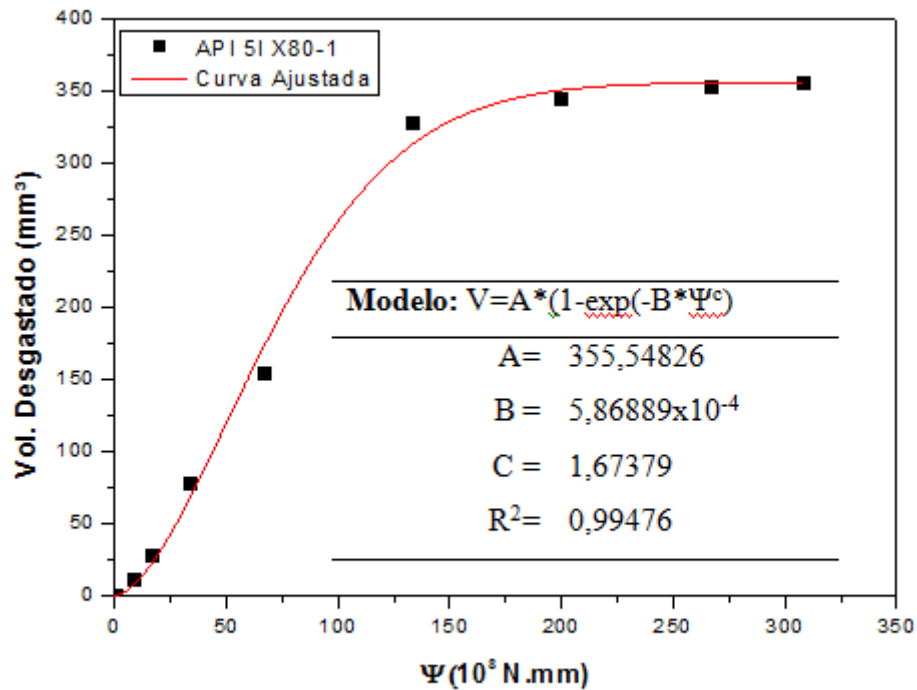
	APIX80-1	APIX80-2	AISM	AISM-0,3%B	AISM-1%B
Tempo (h)	W (mm)	W (mm)	W (mm)	W (mm)	W (mm)
1	4,60	5,20	4,60	1,90	0,84
2	6,20	7,00	5,80	2,53	1,60
4	8,75	8,70	7,45	3,14	2,17
8	10,92	10,97	9,45	4,04	4,77
16	14,00	13,28	12,45	5,82	9,20
24	14,22	14,46	16,90	7,20	10,12
32	14,34	14,50	18,75	7,85	11,7
37	14,38	14,51	-	-	-
40	-	-	19,50	8,28	12,36
44	-	-	19,85	-	-
48	-	-	20,10	9,15	13,31
52	-	-	-	-	13,66
56	-	-	-	9,82	-
60	-	-	-	-	14,18
64	-	-	-	10,16	-
68	-	-	-	-	14,96
72	-	-	-	10,42	-
76	-	-	-	-	15,54
84	-	-	-	-	15,85
91	-	-	-	-	16,33
99	-	-	-	-	17,07
107	-	-	-	-	17,47
115	-	-	-	-	18,00
123	-	-	-	-	18,20
131	-	-	-	-	18,90

A Tabela 6.8 mostra os resultados de tempo e largura de desgaste (W) convertido em função trabalho e volume desgastado através das Equações (5.5) e (5.4), respectivamente.

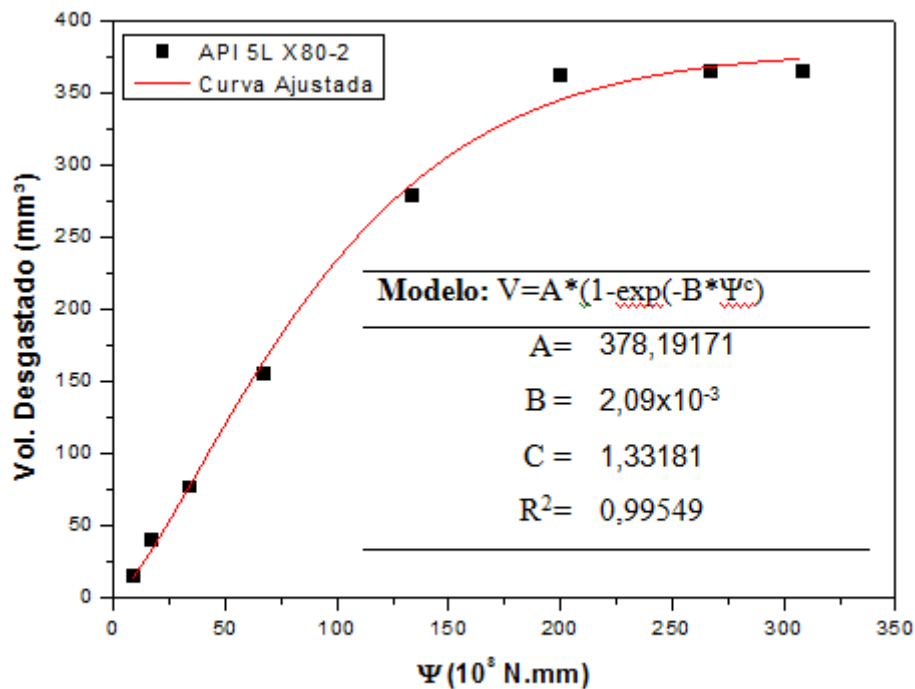
Tabela 6. 8: Valore de função trabalho (Ψ) e volume desgastado (V) calculado.

	APIX80-1	APIX80-2	AISM	AISM-0,3%B	AISM-1%B
Ψ (10^8N.mm)	V (mm^3)	V (mm^3)	V (mm^3)	V (mm^3)	V (mm^3)
8,3	11,38	16,46	11,38	0,80	0,07
16,64	27,93	40,25	22,86	1,89	0,48
33,28	78,89	77,53	48,57	3,62	1,19
66,56	154,15	156,30	99,53	7,71	12,70
133,13	328,00	279,25	229,47	23,09	91,79
199,70	343,98	362,01	583,70	43,82	122,44
266,27	352,91	365,07	804,18	56,86	190,02
307,88	355,93	365,84	-	-	-
332,84	-	-	908,11	66,78	224,47
366,13	-	-	959,70	-	-
399,41	-	-	997,78	90,29	281,17
432,69	-	-	-	-	304,31
465,98	-	-	-	111,78	-
499,26	-	-	-	-	341,03
532,55	-	-	-	123,91	-
565,83	-	-	-	-	401,63
599,12	-	-	-	133,75	-
632,40	-	-	-	-	451,21
698,97	-	-	-	-	479,36
757,22	-	-	-	-	525,30
823,79	-	-	-	-	601,96
890,36	-	-	-	-	646,45
956,93	-	-	-	-	708,86
1023,49	-	-	-	-	733,46
1090,06	-	-	-	-	824,26

A Figura 6.11 mostra as curvas obtidas nos dois ensaios realizados para o aço API 5L X80.



(a)



(b)

Figura 6. 11: Dados experimentais e curvas ajustada dos gráficos de $V \times \Psi$ para o aço API 5L X80: (a) API 5L X80-1 e (b) API 5L X80-2.

Verifica-se que ambas as curvas apresentaram o comportamento descrito por Hall et. al. [47] no qual o volume desgastado tende a um valor limite com o aumento da função trabalho, e nos dois casos a equação proposta pelos autores para descrever o comportamento em desgaste dos *riser* descrita na Equação (3.2) encontra-se em grande concordância com os dados experimentais encontrados. O parâmetro A da equação do modelo de desgaste ajustado representa o valor do volume máximo de desgaste ($V_{\text{máx}}$), isto é, qual é o valor limite de volume desgastado do CP *riser* para o sistema ensaiado. Observa-se que os valores de A, ou $V_{\text{máx}}$, obtidos nos dois ensaios são muito semelhantes, 355 mm^3 para o API 5L X80-1 e 378 mm^3 para o API 5L X80-2, o que mostra que os ensaios realizados possuem uma reprodutibilidade aceitável.

A Figura 6.12 mostra a curva obtida para o AISM.

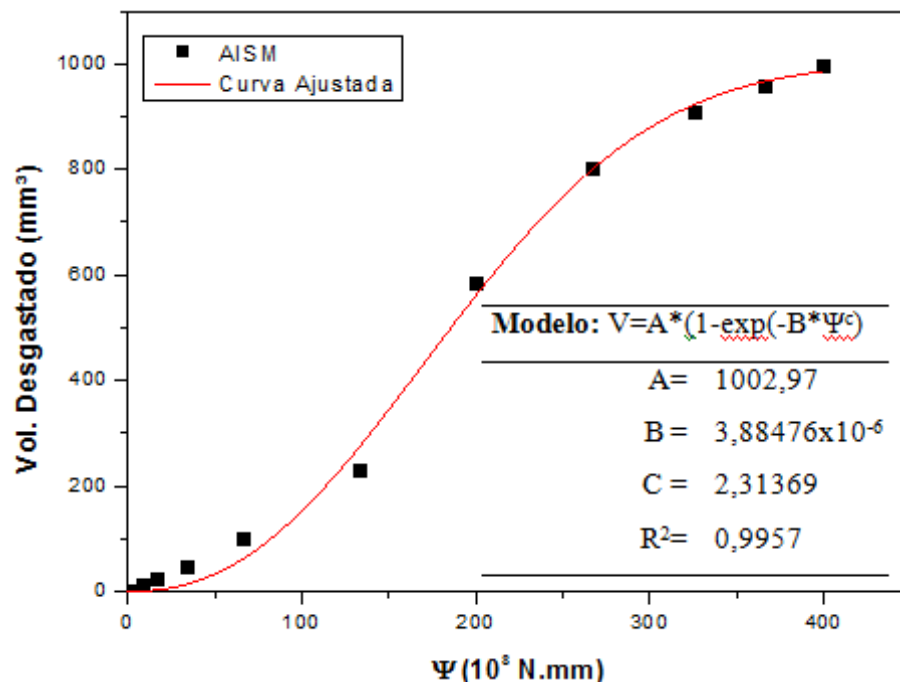


Figura 6.12: Dados experimentais e curva ajustada do gráfico de $V \times \Psi$ para o AISM.

Pode-se observar que durante o ensaio os valores de volume desgastado não atingiram um valor limite, contudo, a partir de $200 \times 10^8 \text{ N.mm}$ a taxa com que o volume desgastado aumentava era decrescente com o

aumento do valor da função trabalho. Desse modo, ajustaram-se os dados experimentais através do modelo descrito por Hall et. al. [47]. Os dados experimentais ficaram em grande concordância com a equação do modelo escolhido e o valor do parâmetro A, ou $V_{\text{máx}}$, foi igual a 1003 mm^3 , cerca de três vezes superior aos valores encontrados para o aço API 5L X80. Contudo, para descrever de maneira satisfatória o comportamento em desgaste de um sistema é necessário que além do volume máximo de desgaste seja apresentado também o valor do fator de desgaste (FD), que representa qual é a taxa de desgaste, bem como a pressão de contato limiar (PLC), que mostra qual é a pressão de contato mínima para que ocorra o desgaste do riser em um sistema de desgaste. Uma vez que os tempos de ensaio foram diferentes, optou-se por calcular o que será chamado neste trabalho de $FD_{99\%}$, que corresponde ao fator de desgaste convencional correspondente ao ponto da curva que atinge 99% do volume máximo desgastado. A Figura 6.13 mostra a representação gráfica do $FD_{99\%}$ e a Equação (6.1) mostra como calcular este valor em função dos parâmetros A, B e C. O gráfico da Figura 6.14 mostra a relação entre o $V_{\text{máx}}$, a PCL e a profundidade máxima de desgaste ($h_{\text{máx}}$).

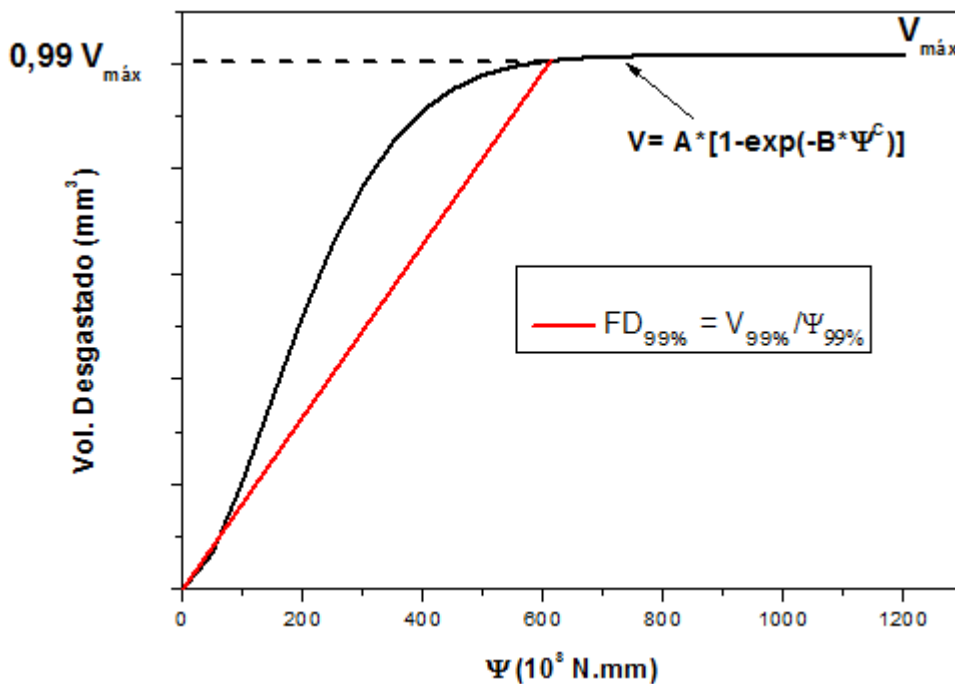


Figura 6. 13: Representação gráfica do $FD_{99\%}$.

$$FD_{99\%} = \frac{0,99 \cdot V_{m\acute{a}x}}{\Psi_{99\%}} = - \frac{0,99 \cdot A}{\left(\frac{\ln 0,01}{B}\right)^{\frac{1}{C}}} \quad (6.1)$$

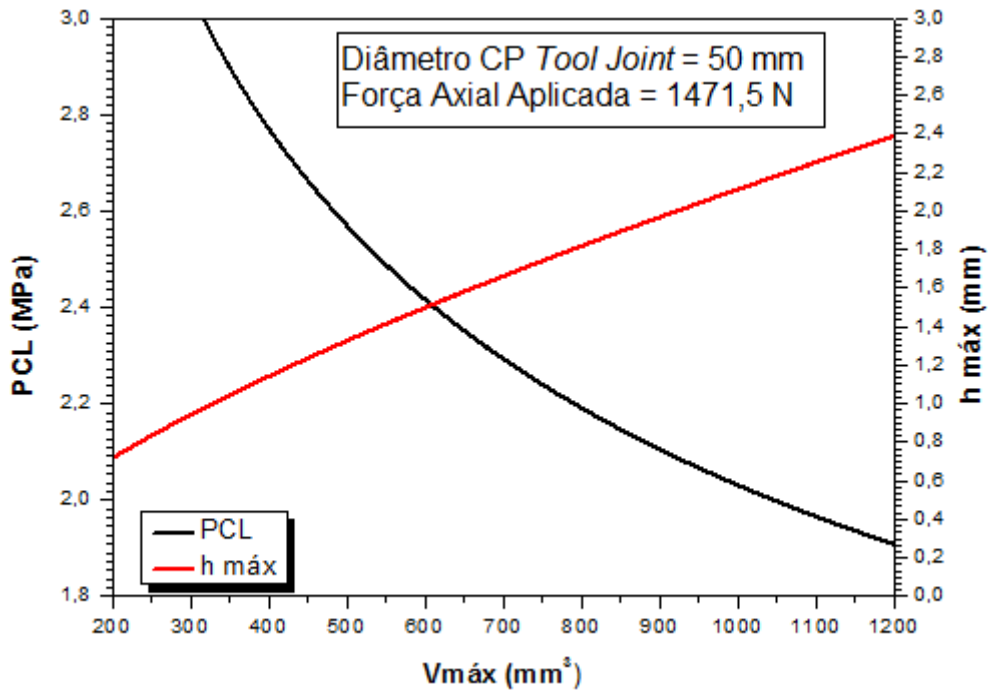
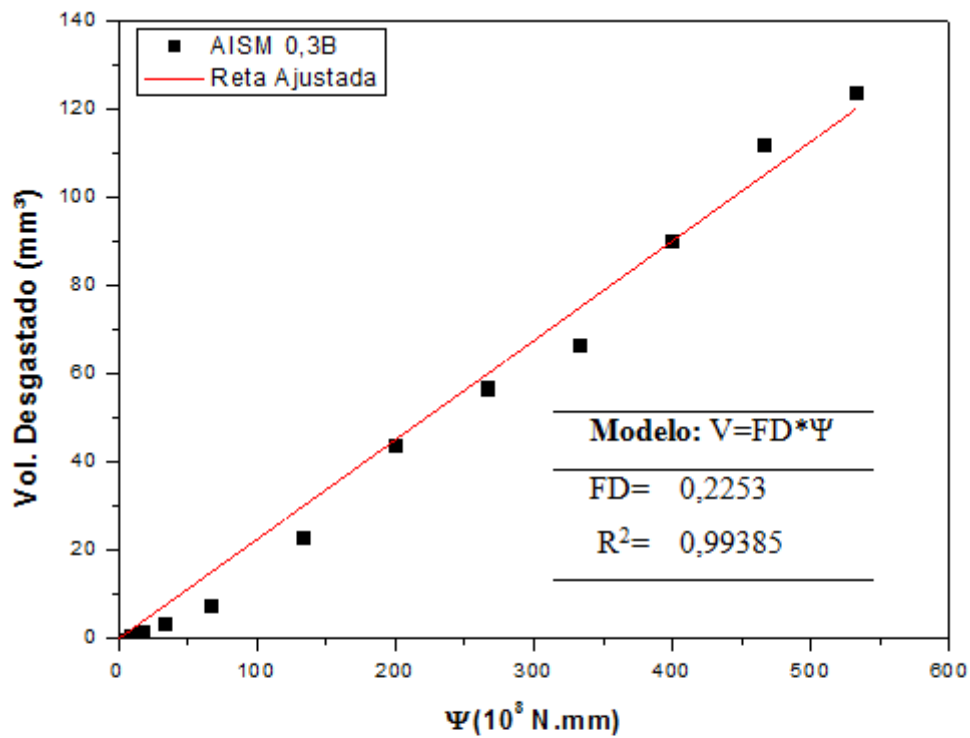
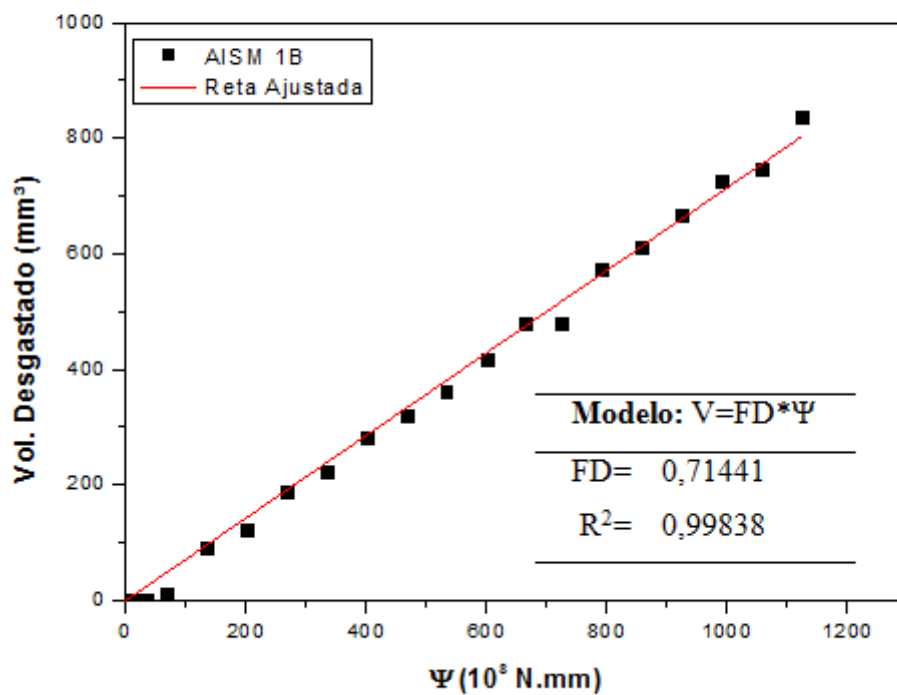


Figura 6.14: Relação entre o volume máximo de desgaste ($V_{m\acute{a}x}$) a pressão de contato limiar (PCL) e a profundidade máxima de desgaste ($h_{m\acute{a}x}$) nas condições de ensaio.

A Figura 6.15 mostra os gráficos de volume desgastado versus função trabalho dos aços supermartensíticos modificados com boro AISM-0,3%B e AISM-1%B. Pode-se observar que ambos os materiais não seguiram a equação do modelo proposto por Hall et. al. [47]. Em vez disso, apresentaram uma relação linear entre o volume desgastado e a função trabalho, e não demonstraram nenhuma tendência da estabilização do desgaste como o observado nos casos anteriores. Optou-se por realizar o ensaio do AISM-1%B durante tempos mais longos com o intuito de verificar se para valores de volume desgastado maiores o desgaste tenderia a estabilizar; contudo, mesmo após 130 horas de ensaio o comportamento do material ainda seguia uma relação linear. Neste caso, a inclinação da reta representa o fator de desgaste (FD) do material ensaiado, que representa a taxa de desgaste do material.



(a)



(b)

Figura 6.15: Dados experimentais e curvas ajustada dos gráficos de $V \times \Psi$ para: (a) AISM-0,3%B e (b) AISM-1%B.

A Figura 6.16 mostra um gráfico comparativo de todas as curvas ajustadas para todos os materiais estudados e a Tabela 6.9 resume as propriedades de desgaste encontradas para cada material nos ensaios realizados.

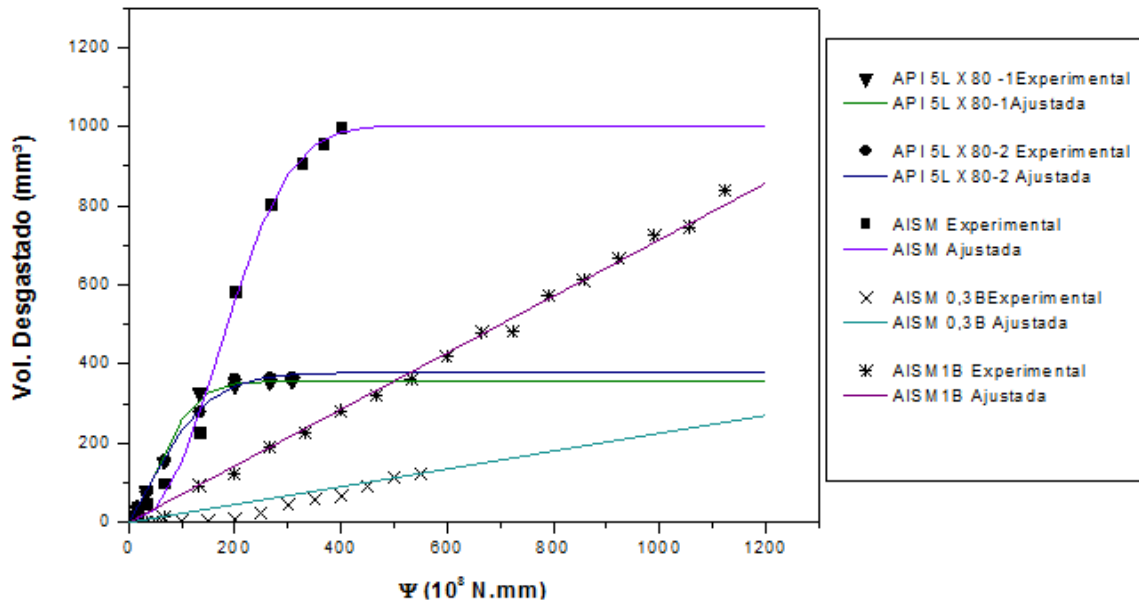


Figura 6.16: Gráfico comparativo entre as curvas ajustadas dos materiais estudados.

Tabela 6.9: Sumário das propriedades de desgaste avaliadas pelo ensaio de materiais utilizados em riser de perfuração.

	Modelo	FD (10^{-8} MPa $^{-1}$)	$V_{\text{máx}}$ (mm 3)	$h_{\text{máx}}$ (mm)	PCL (MPa)
API 5L X80-1	$V=A.(1-\exp(-B.\Psi^c))$	1,66*	355,5	1,05	2,78
API 5L X80-2	$V=A.(1-\exp(-B.\Psi^c))$	1,16*	378,2	1,10	2,82
AISM	$V=A.(1-\exp(-B.\Psi^c))$	2,35*	1003,0	2,11	2,02
AISM-0,3%B	$V=FD.\Psi$	0,22	-	-	-
AISM-1%B	$V=FD.\Psi$	0,71	-	-	-

* $FD_{99\%}$

Verifica-se que os materiais monofásicos, o API 5L X80 (ferrítico) e o AISM (martensítico), apresentaram o comportamento em desgaste descrito pelo modelo apresentado por Hall et. al. [47]. Contudo, observa-se que a resistência ao desgaste do API 5L X80, mesmo apresentando uma dureza menor, foi superior ao do AISM, apresentando menores valores de fator de desgaste e maiores valores de pressão de contato limiar. Já os aços inoxidáveis supermartensíticos modificados com boro, o AISM-0,3%B e o AISM-1%B, apresentam uma relação linear entre o volume desgastado e a função trabalho e, desse modo, não é possível determinar um volume máximo de desgaste e, conseqüentemente, um valor de PCL. Mesmo para valores de volume desgastado próximo ao valor do $V_{\text{máx}}$ do AISM sem boro, o AISM-1%B manteve o comportamento linear não mostrando nenhuma tendência de estabilizar o desgaste. Todavia, os fatores de desgaste do AISM-0,3%B e AISM-1%B foram menores do que o AISM e do que o aço API X80, sendo que o AISM-0,3%B apresentou um FD com uma ordem de grandeza menor do que o AISM, mostrando que a adição de um pequeno teor de boro foi efetiva para redução taxa de desgaste nas condições ensaiadas. Observa-se ainda que o FD do AISM-0,3%B é cerca de três vezes menor do AISM -1%B, o que indica que a resistência ao desgaste do aço supermartensítico com menor teor de boro nas condições ensaiadas foi superior a do mesmo material com teor de boro superior, resultado oposto do observado nas condições do ensaio de areia seca contra roda de borracha.

6.3.2.1 Micro-morfologias

As Figuras 6.17 (a) e (b) mostram a micro-morfologia da superfície do CP *riser* do aço API 5L X80-1. Percebe-se que a superfície desgastada sofreu uma enorme quantidade de deformação plástica, muito semelhante àquela apresentada na Figura 3.18 (b), indicando que o mecanismo de desgaste mais provável seja o desgaste abrasivo a três corpos. Como não houve a adição de partículas abrasivas, como areia, no fluido de perfuração, as partículas abrasivas atuantes no processo de desgaste podem ser ou partículas muito

finas já presentes no fluido, ou as partículas que eram arrancadas das superfícies do CP *tool Joint*, o qual apresentava uma dureza muito superior ao do API 5L-X80. Nas Figuras 6.17 (c) e (d) pode-se observar que as superfícies do CP *tool joint* apresentam riscos bem finos que indicam que houve o arrancamento de partículas muito finas de sua superfície, que realmente poderiam agir como corpos abrasivos sobre a superfície do CP *riser*.

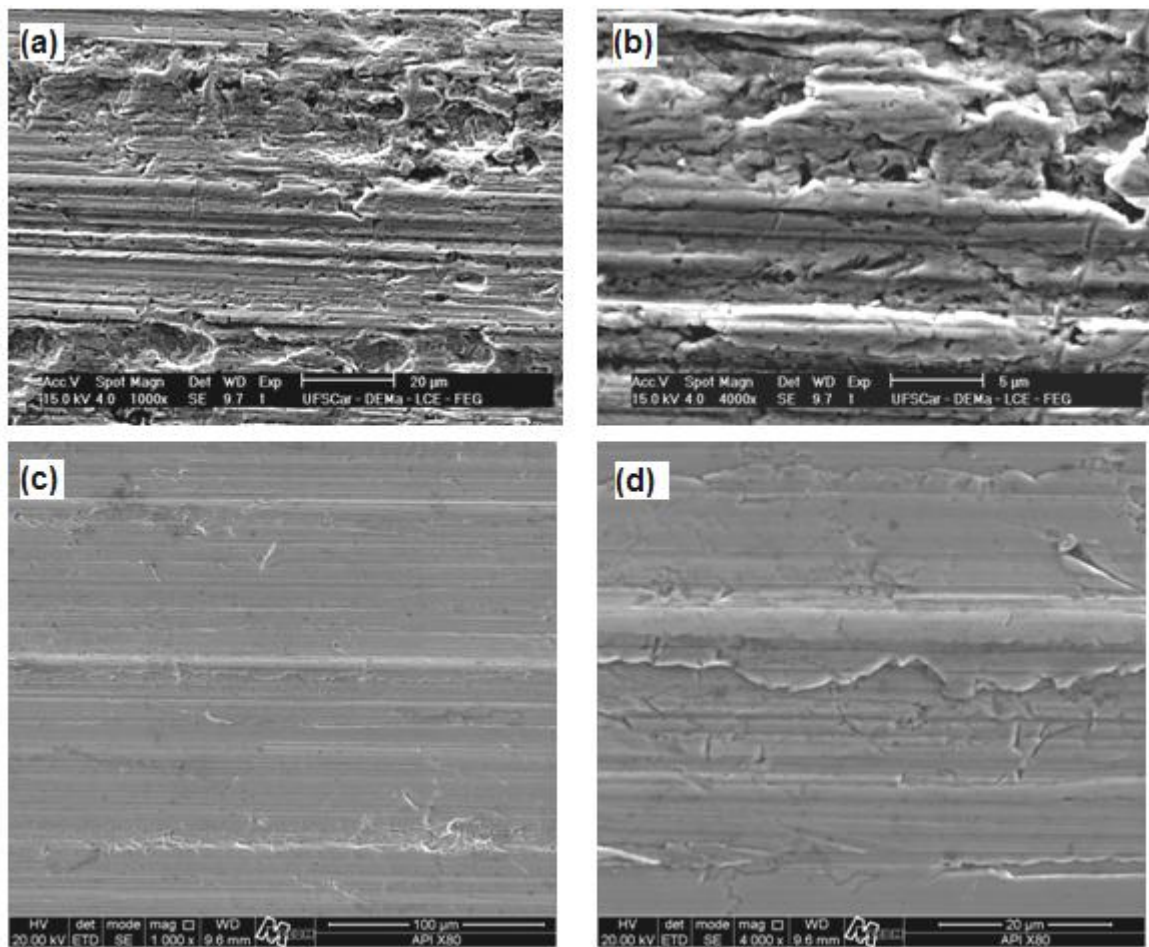


Figura 6.17: Micro-morfologias da superfícies desgastadas do aço API 5L X80: (a) e (b) CP *riser*; (c) e (d) CP *tool Joint* (AISI 4140 com 55 HRC).

A Figura 6.18 mostra as micro-morfologia da superfície desgastada do CP *riser* do AISM (Figura 6.18 (a) e (b)) e da superfície do respectivo CP *tool joint* após o ensaio (Figura 6.18 (c) e (d)). Através destas micro-morfologias pode-se observar claramente que o mecanismo de desgaste atuante foi o adesivo, semelhante ao observado na Figura 3.16 que mostra um exemplo de

micro-morfologia de um *riser* desgastado por este mecanismo. Vale lembrar que, segundo descrito na seção 3.6.2, o fenômeno de desgaste adesivo ocorre em situações apenas na ausência de partículas abrasivas no fluido, utilização de fluido à base de água, com elevadas forças laterais e dureza semelhante dos materiais envolvidos. Todos estes fatores correspondem às condições de ensaio neste caso. Observa-se que ambas as superfícies, tanto do CP *riser* como do CP *tool joint*, apresentaram aspectos muito diferentes do que o observado na Figura 6.17 do aço API 5L X80 mostrando que, mesmo para condições iguais de ensaio, os mecanismos de desgaste atuantes em cada material foram totalmente diferentes. Vale ressaltar que o desgaste adesivo experimentado pelo AISM foi mais severo do que o desgaste abrasivo experimentado pelo API 5L X80, sendo que o último apresentou valores menores de fator de desgaste e valores maiores de pressão de contato limiar.

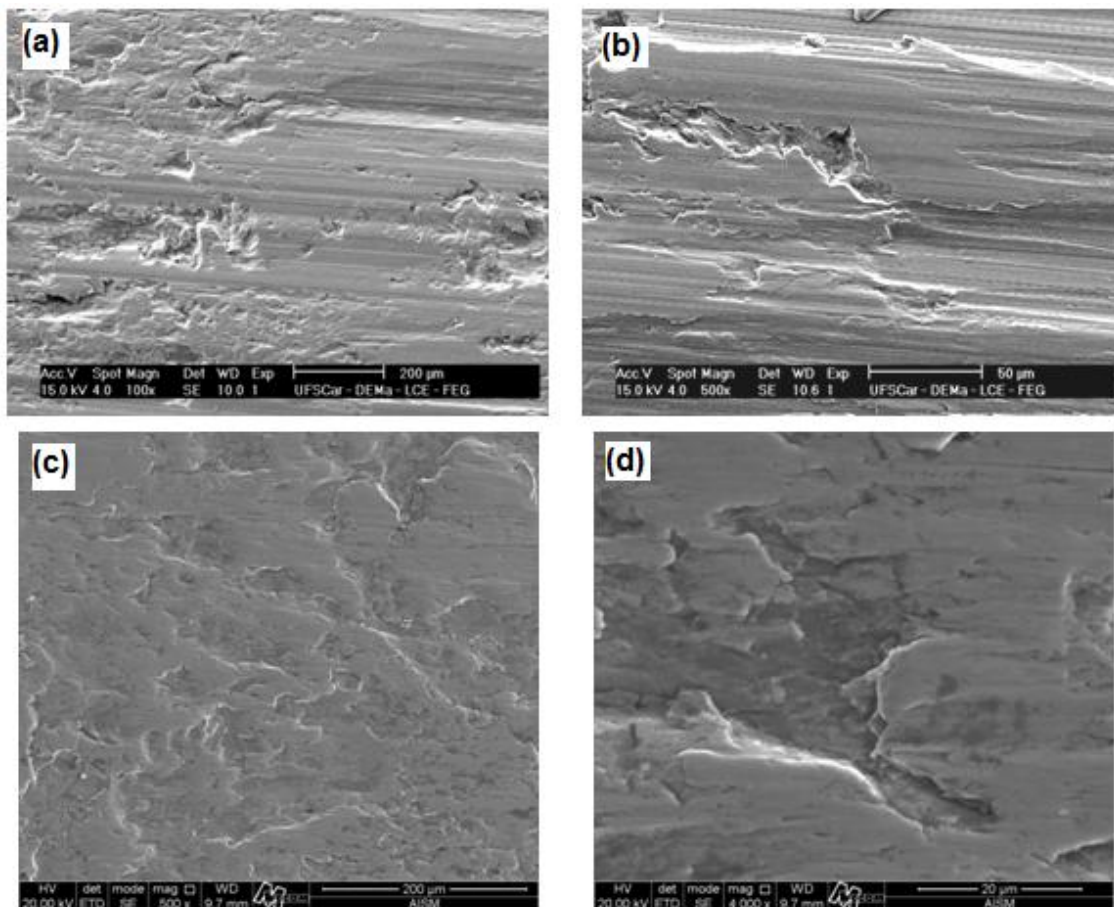


Figura 6.18: Micro-morfologias da superfícies desgastadas do AISM: (a) e (b) CP *riser*; (c) e (d) CP *tool Joint* (AISI 4140 com 55 HRC).

As Figuras 6.19 e 6.20 apresentam as micro-morfologias das superfícies do CP *risers* e CP *tool joints* do AISM-0,3%B e do AISM-1%B, respectivamente. Vale lembrar que a taxa de desgaste, ou fator de desgaste, de ambos os materiais foram consideravelmente menores do que o observado nos outros materiais estudados, o que mostra que a adição de boro e, conseqüentemente, a presença de boretos duros na microestrutura é eficiente para reduzir a taxa de remoção de material. Contudo, a relação entre o volume desgastado e a função trabalho foi linear, o que indica que o desgaste ocorrerá indefinidamente com o passar do tempo nas condições do ensaio realizado. Observando a Figura 6.20 (a) e (b) pode-se perceber que há a presença de riscos na superfície do material e que ocorre remoção de pequenas partículas de aço indicando a deformação e fratura muito localizada no CP *riser* do AISM-1%B, o que sugere a presença de partículas abrasivas atuando no processo de desgaste. Na Figura 6.20 (d) observa-se a presença de riscos no CP *tool joint* de aço AISI 4140 com 55 HRC, não observados no CP *tool joint* utilizado no ensaio do AISM sem a adição de boro, o que sugere que as partículas abrasivas presentes no desgaste do AISM-1%B podem ser apenas as próprias partículas de boretos fraturadas e removidas do CP *riser*. Assim, tem-se que os boretos encontrados nos contornos de grão martensíticos são eficientes para proteger a matriz do desgaste adesivo observado no AISM, reduzindo assim a taxa de desgaste; entretanto, quando estes boretos fraturam eles ficam livres para deslizar entre o CP *tool joint* e o CP *riser* atuando como partículas abrasivas. Este mecanismo também explica o porquê do menor fator de desgaste observado no AISM-0,3%B quando comparado com AISM-1%B, visto que a presença dos boretos mais finos nos contornos de grão também são eficientes para prevenir o desgaste adesivo, visto que estes também restringem a deformação plástica dos grãos; todavia, quando estes boretos mais finos são fraturados eles são menores e em menor quantidade do que no caso do AISM-1%B e, assim, são menos eficientes no desgaste da matriz. O menor dano causado pelas partículas de boretos mais finos do AISM-0,3%B no CP *riser* e no CP *tool joint* pode ser observado na Figura 6.19.

O comportamento linear observado no desgaste do AISM-0,3%B e AISM-1%B pode ser explicado também pelo fato de que durante todo o ensaio ocorre a fratura e remoção do boretos presos à matriz devido à atuação dos boretos que já atuam como abrasivos, de modo que sempre ocorre uma realimentação de partículas abrasivas entre os corpos-de-prova. Além disso, como a área de contato entre as partículas de M_2B atuando como abrasivos e a matriz é muito pequena, a pressão entre elas é sempre muito grande, o que faz com que o processo de desgaste não tenda a uma estabilização.

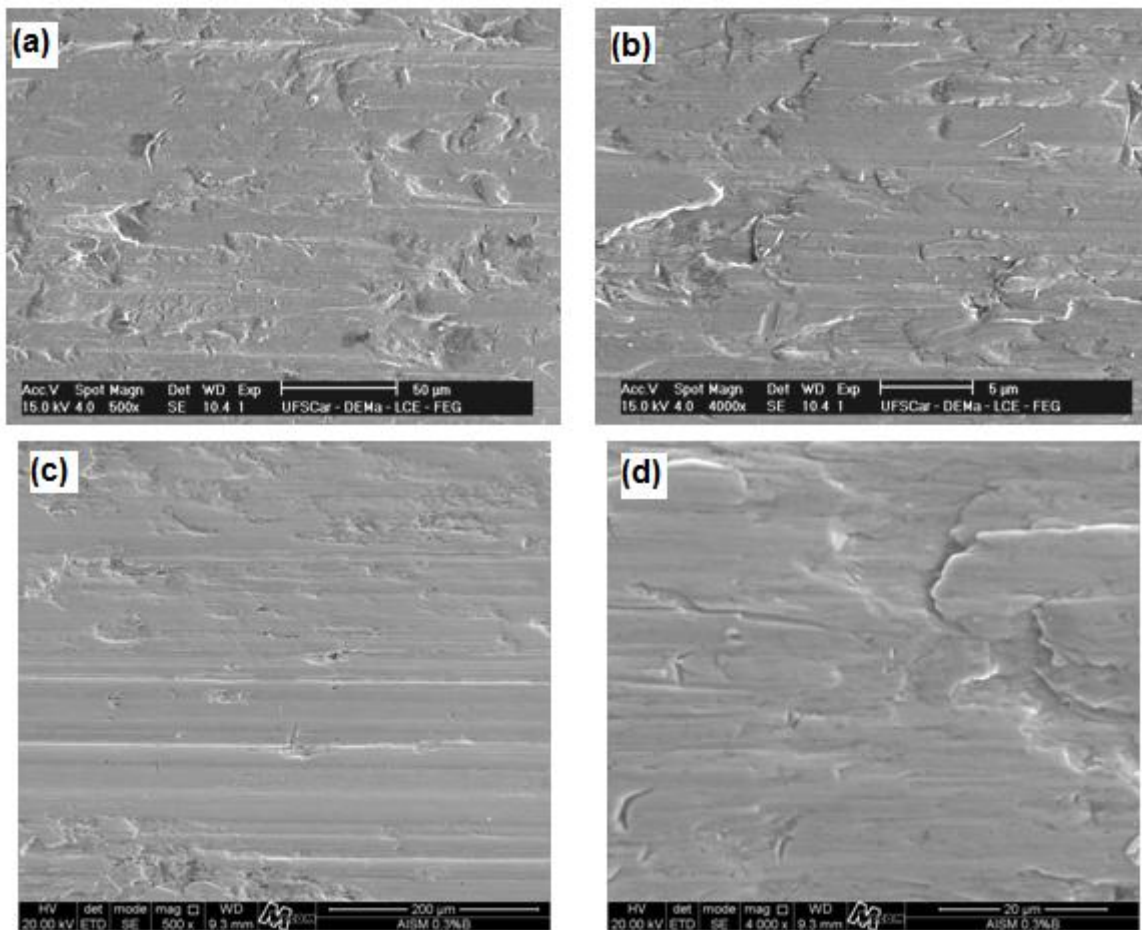


Figura 6.19: Micro-morfologias da superfícies desgastadas do AISM-0,3%B: (a) e (b) CP riser; (c) e (d) CP tool Joint (AISI 4140 com 55 HRC).

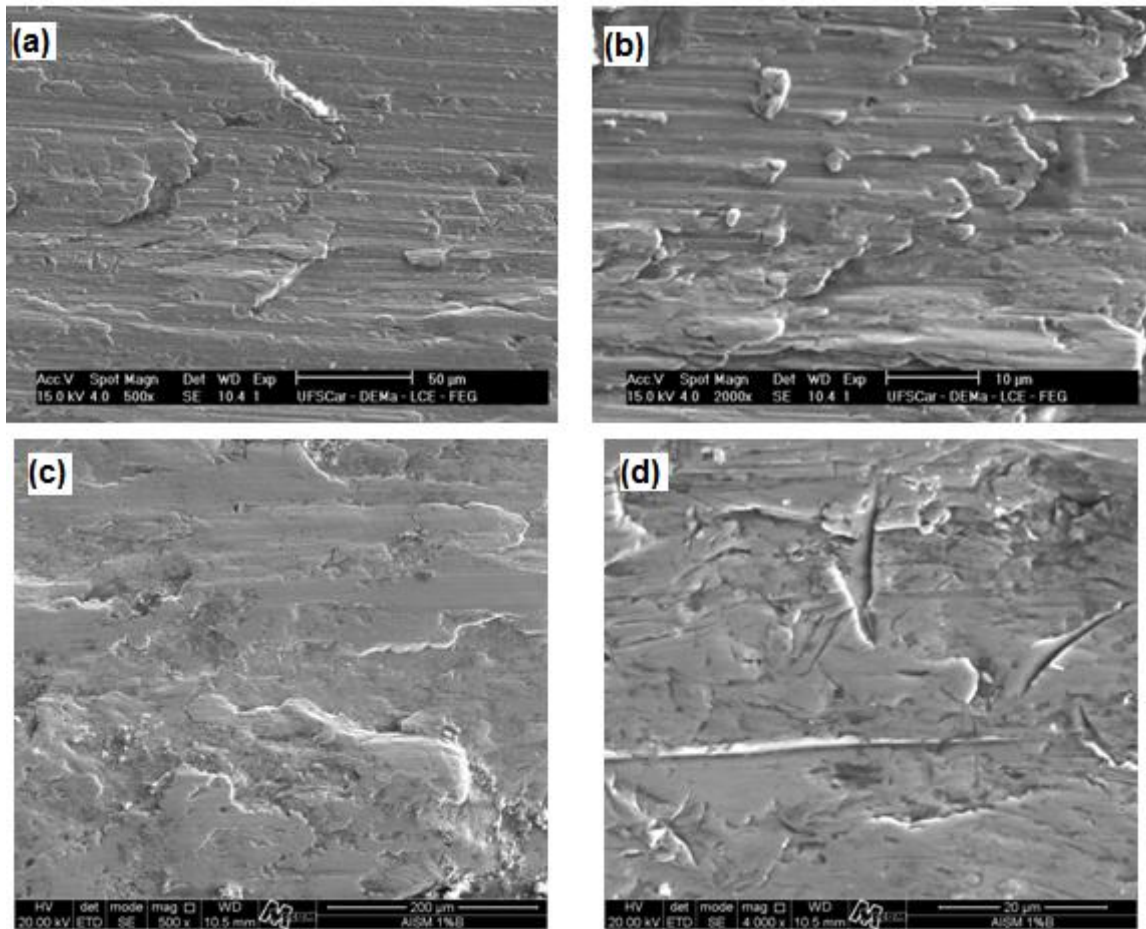


Figura 6. 20: Micro-morfologias da superfícies desgastadas do AISM-1%B: (a) e (b) CP riser; (c) e (d) CP tool Joint (AISI 4140 com 55 HRC).

6.3.2.2 Rugosidade

A Figura 6.21 apresenta o resultado das medidas de rugosidade média (R_a) dos CPs *risers* e dos CP *tool joints* após os ensaios de todos os materiais estudados. Observa-se que os valores de rugosidade superficial dos corpos-de-prova do aço API 5L X80 (CP *riser* = 0,52 μm e CP *tool joint* = 0,56 μm) são muito menores do que os observados nos demais caso, o que deixa bem claro que as partículas abrasivas atuantes no processo de desgaste eram muito finas, e, muito provavelmente, consistem das próprias partículas removidas da superfície do CP *tool joint*, visto que a rugosidade final de ambos os corpos-de-prova são praticamente idênticas. A maior rugosidade dos corpos-de-prova do

AI SM (CP *riser* = 4,34 μm e CP *tool joint* = 2,52 μm) quando comparada com a do API 5L X80 mostra que de fato o mecanismo de desgaste adesivo experimentado pelo AISM provocou danos superficiais muito mais severos do que os observados no API 5L X80.

Observando a rugosidade final dos corpos-de-prova do AISM-1%B (CP *riser* = 7,72 μm e CP *tool joint* = 3,83 μm) e comparando com os valores apresentados pelos corpos-de-prova do AISM-0,3%B (CP *riser* = 4,82 μm e CP *tool joint* = 3,38 μm), é possível perceber que estes resultados corroboram com o mecanismo de desgaste sugerido na seção anterior para os aços supermartensíticos modificados com boro, no qual as partículas maiores de boretos AISM-1%B, quando removidas da matriz, provocam um maior dano à superfície do material, tanto do CP *riser* quanto do CP *tool joint*, o que se reflete em uma maior rugosidade superficial ao final do ensaio. Já as partículas de boretos mais finas presentes no AISM-0,3%B, ao fraturarem e se desprenderem da matriz martensítica provocam um menor dano superficial nos corpos-de-prova, resultando em menores valores de rugosidade.

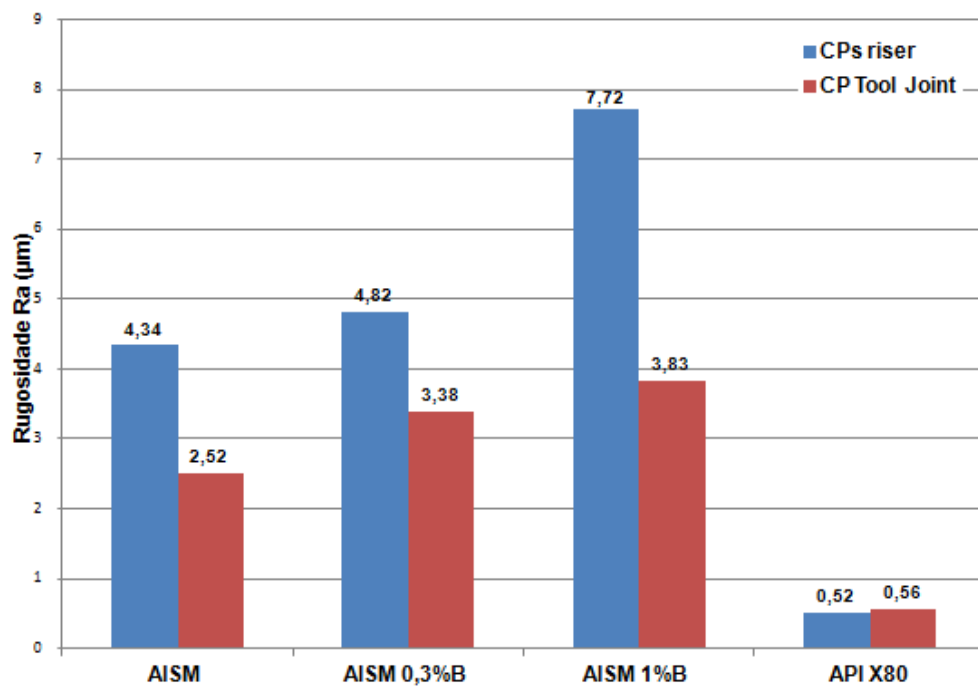


Figura 6. 21: Rugosidade (*Ra*) das superfícies dos corpos-de-prova após os ensaios.

7. DISCUSSÃO

O processo de conformação por spray permitiu a obtenção de aços inoxidáveis supermartensíticos modificados com boro (AISM-0,3%B e AISM-1%B) que apresentaram microestruturas homogêneas e uniformes composta por matrizes martensíticas com a presença de boretos do tipo M_2B nos contornos de grão. O maior teor de boro no AISM-1%B, além da maior quantidade de fase M_2B , levou a um refino de grão do material devido à maior restrição do crescimento do grão austenítico antes da transformação martensítica. As diferenças microestruturais entre o AISM-0,3%B e o AISM-1%B acarretaram em comportamentos em desgaste diferentes, tanto no ensaio de areia seca contra roda de borracha quanto no ensaio de desgaste de materiais utilizados em *risers* de perfuração.

Os resultados de areia seca contra roda de borracha normalizado pela ASTM G65 mostrou que a perda volumétrica do AISM-1%B ($29,6 \text{ mm}^3$) foi consideravelmente inferior do que os valores apresentados pelo aço inoxidável supermartensítico conformado por spray sem a adição de boro (AISM) e do que aço API 5L X80, material usualmente utilizado na produção de *riser* de perfuração ($45,2$ e $49,5 \text{ mm}^3$, respectivamente). Já a perda volumétrica apresentada pelo AISM-0,3%B ($43,2 \text{ mm}^3$) foi muito semelhante ao AISM, mostrando que a adição de apenas 0,3%B não foi efetiva no aumento da resistência ao desgaste. Através da análise das micro-morfologia das superfícies desgastadas foi possível observar que o mecanismo de desgaste abrasivo, ocorrido durante o ensaio de areia seca contra roda de borracha, consiste na deformação plástica muito localizada seguida de fratura dúctil do material provocada pela ação do abrasivo. Pode-se verificar que o maior tamanho dos boretos e a menor distância entre eles no AISM-1%B, quando comparado com os boretos do AISM-0,3%B, foram efetivos em proteger a matriz, de modo que durante o processo de desgaste é necessário que muita energia seja despendida para fraturar e remover os boretos de maneira a conseguir deformar e fraturar a matriz. Por outro lado, além do menor gasto energético necessário para fraturar os boretos finos do AISM-0,3%B, o maior

espaçamento entre eles permite que a deformação localizada no interior do grão ocorra sem muitas dificuldades, resultando em uma resistência ao desgaste similar a do AISM sem modificação. Este resultado corrobora com os resultados apresentados por Tabrett et al. [25], Sare [27], Fulcher et al. [24] e Kasama et al. [24] que demonstraram que a razão entre o tamanho da partícula abrasiva e da distância média livre da matriz, isto é, da distância média entre os precipitados duros fornece uma ideia da proteção que os precipitados oferecem à matriz do material, sendo que se esta razão é grande, estes protegem a matriz contra o desgaste e a matriz fornece suporte mecânico para precipitados. Como a distância média livre da matriz no caso do AISM-1%B é menor, uma vez que a distância entre os boretos é menor, quando comparado ao AISM-0,3%B, a resistência ao desgaste abrasivo do AISM-1%B é superior.

Entretanto, o ensaio de materiais utilizados em *risers* de perfuração, nas condições realizadas neste trabalho, apresentou uma classificação quanto à resistência ao desgaste dos materiais estudados muito distinta da apresentada pelo ensaio anterior. A primeira inversão ocorreu entre as resistências ao desgaste do aço API 5L X80 e o AISM. Ambos os materiais tiveram o comportamento em desgaste descrito pelo modelo apresentado por Hall et al. [47] no qual o volume desgastado tende a um valor limite com o aumento do tempo de ensaio. Porém, as propriedades de desgaste do aço API 5L X80 ($PCL = 2,8 \text{ MPa}$ e $FD_{99\%} = 1,2-1,6 \times 10^{-8} \text{ MPa}^{-1}$), que apresenta uma dureza bem inferior, foram superiores às do AISM ($PCL = 2,0 \text{ MPa}$ e $FD_{99\%} = 2,3 \times 10^{-8} \text{ MPa}^{-1}$). Esta melhor resistência ao desgaste do aço API 5L X80 advém da diferença entre o mecanismo de desgaste atuante em cada caso, sendo que o desgaste provocado no API 5L X80 foi resultado de um desgaste abrasivo, no qual as partículas abrasivas consistiam nos detritos removidos do aço AISI 4140 do CP *tool joint* (provavelmente partículas de pós muito finas) que possui uma dureza muito superior a do aço API 5L X80. Já no caso do AISM, em que a dureza é mais próxima do AISI 4140 do CP *tool joint*, observou-se que o mecanismo de desgaste atuante foi o adesivo, no qual a remoção do CP *riser* ocorre através do cisalhamento de camadas superficiais que interagem com a

superfície do CP *tool joint*, como se fossem juntas soldadas a frio, visto que a resistência do AISI 4140 é maior o cisalhamento promove a fratura remoção das camadas superficiais do AISM. Desse modo, verifica-se que o desgaste adesivo experimentado pelo AISM foi mais severo do que o desgaste abrasivo experimentado pelo API 5L X80; contudo, em ambos os casos, com o passar do ensaio a taxa de desgaste diminuiu, o que mostra que existe uma pressão de contato limite, a PCL, que é mínima para que esses mecanismos ocorram.

Os aços AISM-0,3%B e AISM-1%B não apresentaram uma relação entre o volume desgastado e a função trabalho segundo o descrito por Hall. et al. [47]; em ambos os casos a relação observada foi linear, ou seja, a taxa de desgaste em ambos os casos foi constante, de modo que não há nenhum indicio que existe uma pressão de contato mínima para que o desgaste ocorra, isto é, segundo este comportamento o desgaste ocorre indefinidamente mesmo para baixos valores de pressão de contato. Esta relação linear entre volume desgastado e a função trabalho apresentada pelos aços inoxidáveis modificados com boro também advém do mecanismo de desgaste atuante durante o ensaio. Através da análise das micro-morfologias e das rugosidades finais das superfícies ensaiadas foi possível observar que os boretos presentes nos contornos de grão martensíticos em ambos os materiais foram efetivos para prevenir o desgaste adesivo severo observado no AISM sem boro. Porém, pode-se perceber que durante o ensaio estes boretos são constantemente fraturados e arrancados da matriz e, então, passam a atuar como partículas abrasivas que deslizam entre os corpos-de-prova e, promovendo um desgaste abrasivo na matriz martensítica. Como a área de contato entre as partículas duras de boretos e a superfície da matriz é muito pequena a pressão de contato entre elas é sempre muito grande, de modo que o desgaste não cessa mesmo com o aumento da área de contato entre o CP *riser* e o CP *tool joint*. Este mecanismo de desgaste explica também a inversão na classificação entre a resistência ao desgaste do AISM-0,3%B e o AISM-1%B, sendo que o primeiro apresentou um fator de desgaste, isto é, uma taxa de desgaste, cerca de três vezes inferior a do material com maior teor de boro ($FD_{\text{AISM-0,3\%B}} = 0,2 \times 10^{-8} \text{ MPa}^{-1}$ $FD_{\text{AISM-1\%B}} = 0,7 \times 10^{-8} \text{ MPa}^{-1}$). Assim como no AISM-1%B, os

boretos nos contornos de grão do AISM-0,3%B foram efetivos na proteção do desgaste adesivo da matriz martensítica; contudo, como a fração e o tamanho dos boretos neste caso eram consideravelmente menores, quando ocorria a fratura e remoção dos boretos da matriz, os danos causados por estes às superfícies dos corpos-de-prova eram também menores do que os provocados pelas partículas de boretos do AISM-1%B.

Desse modo, fica evidente a importância de realizar ensaios de desgaste que procurem simular de maneira mais próxima possível as condições que os materiais encontrarão durante o serviço, visto que a classificação quanto à resistência ao desgaste de materiais ensaiados através de metodologias diferentes foram completamente distintas. Além disso, ao ensaiar os materiais em uma situação mais próxima do que pode ocorrer na realidade, mesmo para condições exatamente iguais de ensaio, diferentes materiais apresentaram mecanismos de desgaste completamente diferentes.

8. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- Foi possível obter através do processo de conformação por spray aços inoxidáveis supermartensíticos com e sem adição de boro, com microestruturas homogêneas, uniformes química e microestruturalmente e com baixas porosidades.
- O AISM-1%B, devido à presença de elevada quantidade de boretos do tipo M_2B e refinado tamanho de grão, apresentou uma resistência ao desgaste avaliada pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha superior à dos demais materiais estudados. Já o AISM-0,3%B, o qual apresentou menor quantidade de M_2B e maior tamanho de grão, não apresentou melhora significativa na resistência ao desgaste quando comparado com o AISM sem adição de boro.
- Os materiais monofásicos estudados, o API 5L X80 (ferrítico) e o AISM (martensítico), apresentaram, no ensaio de desgaste de materiais utilizados em *risers* de perfuração, um comportamento que segue a equação ($V=A*[-B*\Psi^c]$), na qual o volume desgastado ao longo do ensaio tende a um valor limite. As propriedades de desgaste (fator de desgaste e pressão de contato limiar) apresentadas pelo API 5L X80 foram melhores do que as apresentadas pelo AISM devido à atuação de mecanismos de desgaste diferentes.
- O AISM-0,3%B e o AISM-1%B, no ensaio de desgaste de materiais utilizados em *riser* de perfuração, apresentaram uma relação linear entre o volume desgastado e a função trabalho, sendo que o fator de desgaste, isto é, a taxa de desgaste, do AISM-0,3%B foi inferior a do AISM-1%B.
- As três diferentes classes de materiais estudados (ferrítico, martensítico e martensítico modificado com boro) apresentaram mecanismos de desgaste, observados através da análise das micro-morfologias das superfícies ensaiadas, distintos no ensaio de desgaste de materiais utilizados em *risers* de perfuração.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos modificados com boro.
- Avaliar a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis modificados com boro através do ensaio de desgaste de materiais utilizados em *risers* de perfuração utilizando diferentes tipos de fluídos (à base de água e à base de óleo) e adicionando partículas abrasivas ao fluído, de modo a aproximar as condições de ensaio das condições mais prováveis de serem encontradas durante o processo de perfuração.
- Avaliar a resistência ao desgaste de diferentes classes de aços inoxidáveis tais como ferríticos, martensíticos, austeníticos e duplex, com a adição de diferentes teores de boro, de modo a encontrar a combinação entre a matriz inoxidável, fração e morfologia de boretos presente o melhor comportamento em desgaste.
- Estudar métodos de aplicação do aço inoxidável supermartensítico modificado com boro: Aspersão térmica (HVOF e LVOF), aplicação por laser e por soldagem.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BERALDO, L.G. Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2011.
- [2] WINDEN, H.; TOUSSAINT, P. Past, present and future of weldable supermartensitic alloys. In *Supermartensitic Stainless Steels '2002'*, p. 232–240, Belgium, 2002.
- [3] CARROUGE, D. Transformations in supermartensitic stainless steels. 185 p. 2002. **Thesis (PhD) – University of Cambridge**, England, 2002..
- [4] KONDO, K et al. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 11-18, Belgium, 1999.
- [5] DUFRANE, J.J. Metallurgical basis for the development of weldable martensitic stainless steels. In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 19–24, Belgium, 1999.
- [6] DELEU, E.; DHOOGHE, A.; DUFRANE, J.J. Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing. In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 232-240, Belgium, 1999.
- [7] UEDA, M et al. Corrosion Performance of Super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-3). In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 346-352, Belgium, 1999.
- [8] Kimura, M. et al. Corrosion resistance of high-strength modified 13% Cr steel. In *Corrosion 1997*, paper 22. NACE International, 1997. Disponível em: <<http://corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/1.3284030>>, acessado em: 21/11/2012.
- [9] AFONSO, C. R. M. Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de ferro com característica de magnetos moles. **Tese (Doutorado em Ciência e**

Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

[10] KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J. e BOLFARINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming. Herstellung von Legierungen für Glasformen durch Sprühkompaktieren. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 41, n. 7, p. 513-523, doi:10.1002/mawe.201000637, 2010.

[11] GRANT, P. S. Spray forming. **Progress in Materials Science**, v. 39, n. 4-5, p. 497-545, doi:10.1016/0079-6425(95)00004-6, 1995.

[12] BONAVIDA, L. F. Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe₆₆B₃₀Nb₄. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.**

[13] CÁCERES, J. A. S. Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray para a liga Fe-6%Si. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.**

[14] MIGUEL, S.. Análise sistemática dos processos de desgastes. Classificação dos fenômenos de desgaste. **Metalurgia e Materiais**, v. 53, n. 470, p. 619-622, 1997 .

[15] STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. Engineering Tribology-3rd edition, Elsevier, 2005.

[16] RUFF, A.W. Wear measurement – Friction, lubrication and wear technology. **ASM Handbook**, 18, 2004.

[17] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G65-04. **Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus**, 2010

[18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G99-05. **Standard test method for wear testing with pin-on-disk apparatus**, 2010.

[19] HORST CZICHOS. General theory of tribology. **Tribology Series**. S3. p. 24-44, doi:10.1016/S0167-8922(09)70006-9.

[20] SEBASTIANI, M. et al. Wear mechanisms and in-service surface modifications of a Stellite 6B Co – Cr alloy. **Wear**, v. 290-291, p. 10-17, doi:10.1016/j.wear.2012.05.027, 2012.

[21] TABRETT, C. P.; SARE, I. R. Effect of high temperature and sub-ambient treatments on the matrix structure of high-chromium white iron. **Scripta Materialia** v. 38, n. 12, p. 1747-1753, 1998.

[22] TABRETT, C. P.; SARE, I. R. The effect of heat treatment on the abrasion resistance of alloy white irons. **Wear**, v. 203-204, p. 206-219, doi:10.1016/S0043-1648(96)07390-5, 1997.

[23] MATSUO, T.T. et al. Sliding wear of spray-formed high-chromium white cast iron alloys. **Wear**, v. 259, n. 1-6, p. 445-452, doi:10.1016/j.wear.2005.01.021, 2005.

[24] KASAMA, A.H. et al. Microstructure and wear resistance of spray formed high chromium white cast iron. **Materials Science and Engineering A**, v. 375-377, p. 589-594, doi:10.1016/j.msea.2003.10.093, 2004.

[25] C.P. TABRETT, I.R. SARE, M. R. G. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys. **International Material Review**, v. 41, n2, p. 59-82, 1996.

[26] SARE, I. R. Abrasion resistance and fracture toughness of white cast irons. **Metals Technology**, v. 6, p. 412-419, 1979.

[27] FULCHER, JK.; KOSEL, T.H.; FIORE, N.F. The Effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons. **Wear**, v. 84, p. 313-325, 1983.

[28] GUO, M. L. T.; CHIANG, C.; TSAO, C. Y. A. Microstructure and wear behavior of spray-formed and conventionally cast rolls of 18Cr – 2 . 5Mo – Fe alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 326, p. 1-10, 2002.

- [29] HANLON, D. N.; RAINFORTH, W. M.; SELLARS, C. M. The rolling sliding wear response of conventionally processed and spray formed high chromium content cast iron at ambient and elevated temperature. **Wear**, p. 587-599, 1999.
- [30] CATTO, F.L. Resistência ao Desgaste abrasivo da liga Fe66B30Nb4 com adições de Ti processada por conformação por spray. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2009.
- [31] SILVA, A. M.B. Produção de recobrimentos metálicos a partir de liga de ferros amorfizáveis. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2011.
- [32] MELLE, A.K. Produção e caracterização de recobrimentos de aço empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2012.
- [33] LIU, Z. et al. High Boron Iron-Based Alloy and Its Modification. **Journal of Iron and Steel Research**, v. 16, n. 3, p. 37-54, doi:10.1016/S1006-706X(09)60041-8, 2009.
- [34] GUO, C.; KELLY, P. Boron solubility in Fe–Cr–B cast irons. **Materials Science and Engineering: A**, v. 352, n. 1-2, p. 40-45, doi:10.1016/S0921-5093(02)00449-5, 2003.
- [35] CHEN, X.; LI, Y. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 2, p. 770-775, doi:10.1016/j.msea.2010.09.092, 2010.
- [36] HUANG, Z.; XING, J.; GUO, C. Improving fracture toughness and hardness of Fe₂B in high boron white cast iron by chromium addition. **Materials & Design**, v. 31, n. 6, p. 3084-3089, doi:10.1016/j.matdes.2010.01.003, 2010.

[37] KIM, J. H. et al. The effect of boron on the abrasive wear behavior of austenitic Fe-based hardfacing alloys. **Wear**, v. 267, n. 9-10, p. 1415-1419, doi:10.1016/j.wear.2009.03.017, 2009.

[38] LIU, Z. et al. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 486, n. 1-2, p. 112-116, doi:10.1016/j.msea.2007.10.017, 2008.

[39] MA, S. et al. Effect of chromium concentration on microstructure and properties of Fe–3.5B alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 26, p. 6800-6808, doi:10.1016/j.msea.2010.07.066, 2010.

[40] NAIHENG, M.A.; QICHANG, R.; QINGDE, Z. Corrosion-abrasion wear resistance of 28%Cr white cast iron containing boron. **Wear**, v. 132, n. 2, p. 347-359, doi:10.1016/0043-1648(89)90083-5, 1989.

[41] YOO, J. W. et al. The effect of boron on the wear behavior of iron-based hardfacing alloys for nuclear power plants valves. **Journal of Nuclear Materials**, v. 352, n. 1-3, p. 90-96, doi:10.1016/j.jnucmat.2006.02.071, 2006.

[42] THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo- 2ª. ed.**, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

[43] COOPERNICK, A.C.; JHONSON, W. Hardbands halt deepwater wear. Hart's E&P Magazine, 2000, 4.p.

[44] BARBOSA, R. L. Análise de forças de contato e desgaste interno em riser marinho devido ao contato com tubos de perfuração **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Oceânicas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2007.

[45] API 5L, **American Petroleum Institute**. Specification for line pipe steel API 5L. 43 ed. New York, 2004.

[46] BARBOSA, R.L.; Vaz, M.A. Análise de forças de contato e desgaste interno em risers de perfuração Boletim Técnico de Produção de Petróleo da Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 49-63, 2007.

[47] HALL, R. W.; Kenneth P.M.; Mohr Engineering Division. Contact pressure threshold: an important new aspect of casing wear. – Stress Engineering services. SPE 94300. Oklahoma, 2005.

[48] RIPMAN, S.: Casing wear in multilateral wells. **Master thesis –University of Stavenger – Noruega, 2011.**