


Caracterização microestrutural e do desempenho em desgaste de pontas de perfuração de tubos de aço sem costura submetidas a tratamento térmico de oxidação superficial

Lucas Morais de Menezes ¹
Ian Cesar Rocha Vieira Ribeiro ¹
José Márcio da Rocha ¹
Geraldo Lúcio de Faria ^{2*} 

Resumo

Tubos de aço sem costura são usualmente empregados na extração e transporte de óleo e gás. Sua fabricação envolve custos relativamente elevados, sendo um dos principais relativo às ferramentas utilizadas no processo de laminação, como por exemplo, as pontas de perfuração. Além da forte influência sobre o custo, a resistência mecânica e ao desgaste dessas ferramentas é essencial para garantir a qualidade do tubo fabricado. As pontas de perfuração são fabricadas em aço-ferramenta e passam por um tratamento térmico de oxidação em altas temperaturas, anterior ao uso na laminação, para garantir o seu bom desempenho em temperaturas elevadas. Este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização microestrutural da camada de óxidos formada em pontas de perfuração e avaliar o seu desempenho em desgaste. Para este fim, técnicas como microscopia óptica confocal, eletrônica, difração por raios-X, difração de elétrons retroespalhados e ensaios tribológicos para medição de taxas de desgaste foram empregadas em amostras submetida a duas diferentes rotas: i) ciclo único e ii) ciclo duplo de oxidação. Por meio dos ensaios realizados, concluiu-se que um eficaz tratamento térmico em ciclo duplo gera uma camada de óxidos com baixo nível de porosidade, adequada espessura, baixa fração volumétrica de hematita, com predominância de wustita e magnetita. A combinação destas características proporcionou baixas taxas de desgaste; 205% menor do que o verificado para a aplicação de um ciclo único. Conclui-se que a aplicação de um ciclo duplo bem planejado propicia uma condição melhorada para o desempenho em desgaste e, conseqüentemente, para o aumento da vida útil da ferramenta.

Palavras-chave: Fabricação de tubos de aço sem costura; Oxidação em alta temperatura; Caracterização microestrutural; Desempenho em desgaste.

Microstructural and wear resistance characterization of superficial oxidized piercing plugs applied to the rolling of seamless steel pipes

Abstract

Seamless steel pipes are primarily used to extract and transport oil and gas. One of the main cost drivers in its production process is related to the tooling used in the process, like the piercing plugs. Besides the impact on cost, the mechanical and wear resistance of those plugs is essential to ensure a good quality of the pipes being produced. The piercing plugs are manufactured using steel designed for tooling and usually pass through an oxidation heat treatment at high temperatures before being used in the rolling process to ensure appropriate tribological properties. This work aimed to characterize the evolution of the oxides layers formed on the oxidation heat treatment of piercing plugs and its wear performance. With this purpose, the oxides layers were analyzed by confocal optical microscopy, scanning electric microscopy, X-ray and backscattered electron diffraction in samples submitted to two heat treatment routes: i) Single cycle and ii) Double cycle. Besides these tests, tribological analyses were also carried out to measure wear rates. Based on the obtained results, this paper concluded that an effective double cycle oxidation heat treatment provides an oxide layer with low porosity, appropriate thickness, reduced hematite fraction and mainly formed by wustite and magnetite that provided lower wear rate; 205% lower than the measured for the single cycle. It was concluded that the use of the double cycle oxidation improve the component wear behavior and, consequently contributes to the increase of tool service-life.

Keywords: Seamless steel pipe manufacturing; High temperature oxidation; Microstructural characterization; Wear resistance.

¹Vallourec Tubos do Brasil, Jeceaba, MG, Brasil.

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, DEMET, Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

*Autor correspondente: geraldofaria@yahoo.com.br



1 Introdução

Tubos de aço sem costura são amplamente empregados na extração e transporte de hidrocarbonetos, assim como nos mercados automotivo, naval, de energia, dentre outros. O processo de laminação a quente desses tubos foi desenvolvido por Max Mannesmann e consiste em conformar um bloco maciço ou barra cilíndrica, por meio da utilização de um laminador perfurador [1-3]. Nessa operação, é utilizada uma ferramenta denominada ponta de perfuração, que é fabricada a partir da usinagem de blocos de aços alta liga, sendo posteriormente tratada em um processo controlado de oxidação em altas temperaturas [4-8]. Na fabricação dos tubos, essas pontas são responsáveis pela perfuração do bloco maciço de aço em temperaturas acima de 1100 °C, sendo, portanto, uma das principais ferramentas do processo produtivo. Atualmente, ela representa uma parcela significativa do custo de produção. Em média, um único componente tem valor de mercado de R\$5.000,00 o que representa aproximadamente 20% de todo o custo de produção de uma linha de laminação. Além desse impacto sobre o custo, a resistência mecânica e ao desgaste dessas ferramentas é essencial para garantir a qualidade dos tubos fabricados, pois, a sua precisão dimensional e o seu acabamento superficial terão forte influência sobre a qualidade da região interna do produto laminado [4-12].

Para garantir o desempenho mecânico e tribológico das pontas de perfuração, elas são produzidas a partir de aços alta liga, sendo o mais usual atualmente o do tipo X20CrNiMoW10, que possui médio teor de carbono e adições de cromo, molibdênio, tungstênio, níquel, entre outros elementos de liga [9-12]. Além da resistência mecânica a quente, é necessário que o componente apresente características tribológicas adequadas à função que desempenha no processo, com taxas reduzidas de desgaste. Dessa forma, antes de ser utilizada no processo de laminação, a ponta de perfuração passa por um tratamento térmico de oxidação, visando a formação de uma camada de óxidos de ferro que proporcione uma boa proteção térmica e a redução do coeficiente de atrito, garantindo assim maior vida-útil [7-16].

Estudos apontam que, para este tipo de aplicação, essa camada de óxidos crescida sobre a ferramenta deve ser composta por uma camada interna de wustita (FeO) (próxima ao substrato de aço) e uma externa de magnetita (Fe₃O₄) (interface com a atmosfera), pois, esses óxidos atuam como bons isolantes térmicos e bons lubrificantes a seco, o que prolonga a vida da ferramenta [9,10,12,15-19]. Ao se comparar os dois óxidos, a literatura aponta que a wustita (FeO) tem uma dureza menor e se destaca por apresentar um excelente comportamento lubrificante em altas temperaturas, reduzindo os coeficientes de atrito e as taxas de desgaste. A magnetita (Fe₃O₄) apresenta maior dureza e também atua como um bom lubrificante [12,15-18]. Em tratamentos térmicos de oxidação de ligas ferrosas em temperaturas superiores a 900 °C, a depender da atmosfera oxidante utilizada e do tempo de oxidação, pode haver também a formação de uma camada ainda mais externa constituída

por hematita (Fe₂O₃). Esta camada é indesejável para esta aplicação, pois a hematita (Fe₂O₃) é a fase, entre as aqui descritas, que apresenta a maior dureza. Ela geralmente se forma com uma elevada densidade de defeitos estruturais quando comparada à wustita (FeO) e à magnetita (Fe₃O₄), podendo até mesmo apresentar uma densidade relativamente elevada de microtrincas. Esta combinação de fatores faz com que a hematita (Fe₂O₃), ao ser submetida a condições de desgaste, seja muito susceptível ao cisalhamento, com despreendimento de partículas de elevada dureza. Como consequência, haverá aumento do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste abrasivo [9,10,13-19]. Segundo a literatura, para o aço X20CrNiMoW10, na pressão de 1atm e na faixa de temperatura entre 1000 °C e 1100 °C, a camada de wustita (FeO) se forma com maior velocidade do que as camadas de magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃), fazendo com que a wustita (FeO) possa representar até 95% do total da espessura da camada a depender da atmosfera oxidante utilizada e dos tempos de isotermas de oxidação [9-12,20,21].

Além do tipo de óxido formado, deve-se sempre objetivar a formação de uma camada com baixa densidade de poros, trincas ou outros defeitos volumétricos. Deseja-se também que ela apresente boa aderência ao substrato, evitando assim o seu deslocamento.

Além disso, a camada deve apresentar estabilidade química no meio de aplicação e coeficiente de expansão térmica similar ao do metal base para reduzir as tensões na interface metal/óxido [10,12,19-21]. Para que tanto os requisitos relacionados aos tipos de óxidos formados quanto aqueles que dizem respeito às características físicas da camada oxidada sejam alcançados, a literatura descreve que um cuidadoso tratamento térmico de oxidação deve ser planejado, sendo as principais variáveis de controle do processo: taxa de aquecimento, temperatura e tempo de tratamento isotérmico de oxidação, composição química da atmosfera utilizada (pressão parcial de oxigênio e vazão) e taxa de resfriamento [7-9,12,19-21].

Por se tratar da fabricação de um produto muito tecnológico, de alto valor agregado e com poucos fabricantes ao redor do mundo, não há grande volume de literatura disponível que descreva e discuta o processo de oxidação de pontas de perfuração. Geralmente, os fabricantes que dominam este processo para um tipo específico de aço não divulgam as informações para proteção de sua tecnologia. Entretanto, baseado na pouca literatura a este respeito, é possível apresentar um panorama do que, em linhas gerais, é usado hoje para aços médio carbono com adições aproximadas de 2% de Cr e 2-3% de Ni. O tratamento térmico de oxidação de pontas de perfuração inicia-se pelo aquecimento das mesmas, que é realizado em atmosfera constituída por gás nitrogênio até a isoterma de oxidação. Segundo a literatura [7-9,12,20,21], a depender do tipo de aço, a temperatura de oxidação deve estar entre 900 °C e 1100 °C e a taxa de aquecimento geralmente empregada está entre 0,5 e 1 °C/min. Em seguida, o fluxo de nitrogênio é substituído por uma mistura redutora de gases, geralmente constituída por

diferentes proporções de CO, CO₂, H₂ e H₂O, onde as pontas permanecem por intervalos de tempo que podem variar de 2h a 4h. A atmosfera redutora, além de controlar a pressão parcial de oxigênio, é utilizada com o objetivo de favorecer termodinamicamente (Diagrama de Ellighan) a formação das fases wustita (FeO) e magnetita (Fe₃O₄) em detrimento da hematita (Fe₂O₃). Para este fim, alguns autores descrevem a possibilidade de utilização de gases de processos industriais e vapor de água (C₂H₅OH:H₂O) em proporções que podem variar de 1:1 a 1:7 a depender das características desejadas para a camada oxidada. Na sequência, com o objetivo de potencializar o crescimento da camada oxidada, durante cerca de 4h, é feita a injeção exclusiva de vapor de água. Nesta etapa, pode haver formação da indesejável hematita (Fe₂O₃), portanto, novamente é injetada a mistura redutora por cerca de mais 30min. a 60min. com o objetivo de reduzir esta fase à magnetita (Fe₃O₄). Finalmente, as pontas de perfuração são resfriadas em atmosfera constituída por nitrogênio até a temperatura ambiente [7-9,12,20,21].

Estes tratamentos térmicos podem ser realizados em um ciclo único ou em ciclos duplos, sendo que a diferença entre eles é a temperatura e a pressão parcial de oxigênio utilizadas no estágio de oxidação. Em geral, o primeiro ciclo é realizado no campo de estabilidade termodinâmica da wustita (FeO) e o segundo no campo de estabilização da magnetita (Fe₃O₄). Desta forma, busca-se obter preferencialmente a formação da camada de wustita (FeO) próxima ao substrato e de magnetita (Fe₃O₄) na camada externa. Estudos mostram que com a aplicação de um segundo ciclo, pode-se alcançar uma camada de óxidos mais homogênea e com menor porosidade [7-9,12,21,22].

Atualmente, no Brasil, uma ponta de perfuração chega a laminar, em média, até cerca de 200 tubos de aço carbono. Entretanto, ao se processar aços ligados, sua vida útil pode ser reduzida a apenas 5 laminações [7-10,21-23]. Alguns relatos da literatura e industriais associam esta grande variabilidade à resistência mecânica do aço a ser perfurado, mas também à qualidade da camada oxidada crescida sobre a ponta de perfuração [8,10,21,23]. Considerando o contexto apresentado, pode-se afirmar que o tratamento térmico de oxidação das pontas de perfuração possui grande relevância tecnológica e financeira para este segmento industrial. No entanto, apesar disso, a literatura ainda é muito pobre ao descrever a evolução da formação da camada oxidada sobre as pontas de perfuração, especialmente quando fabricada em aço X20CrNiMoW10, muito utilizado no Brasil.

Neste contexto, este trabalho buscou avaliar o efeito da aplicação de duas rotas de tratamento térmico de oxidação sobre o ganho de massa, as características microestruturais e o desempenho em desgaste das camadas oxidadas crescidas

sobre corpos de prova padronizados do aço X20CrNiMoW10, simulando o que acontece com as pontas de perfuração. Este estudo apresenta resultados inéditos que podem contribuir com pesquisadores e a indústria Brasileira.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas pontas de perfuração industriais com diâmetro de 344 mm, fabricadas com um aço do tipo X20CrNiMoW10 fornecido pela empresa Villares Metals, cuja composição química é apresentada na Tabela 1. Pode-se notar que se trata de um aço médio carbono e com elevados teores de elementos de liga, principalmente cromo, níquel, molibdênio e tungstênio, estando em acordo com o apontado pela literatura para esta aplicação [9-12]. O aço utilizado na fabricação das pontas de perfuração é fornecido e utilizado no estado temperado e revenido com limite de resistência à tração especificado entre 900 N/mm² e 950 N/mm², assim como dureza entre 240HB e 260HB.

A partir das pontas de perfuração, corpos de prova padronizados foram usinados com as geometrias e dimensionais apresentados na Figura 1. Destaca-se que as mesmas ferramentas utilizadas na usinagem das pontas de perfuração foram empregadas na usinagem dos corpos de prova. Com isso, buscou-se garantir o mesmo acabamento superficial, tornando o estudo de oxidação mais representativo. As pontas de perfuração possuem rugosidade superficial entre 8,5 Ra e 10 Ra. Esta mesma faixa foi mantida nos corpos de prova utilizados neste estudo. A Figura 1a representa os corpos de prova utilizados para avaliação de ganho de massa por oxidação e análise microestrutural por microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura com difração de elétrons retroespalhados (MEV-EBSD) e difração de raios-X (DRX). A Figura 1b ilustra os corpos de prova destinados aos ensaios para avaliação do desempenho ao desgaste. Destaca-se que os dois orifícios apresentados na Figura 1b foram usinados para fixação dos corpos de prova na máquina de desgaste utilizada, sendo este um procedimento usual para a metodologia de ensaio de desgaste empregada.

2.2 Métodos

2.2.1 Tratamentos térmicos realizados

Conforme já descrito, o principal objetivo deste estudo foi caracterizar a camada de óxidos formada sobre

Tabela 1. Composição química do aço utilizado para fabricação das pontas de perfuração (% em peso)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Mo	N	W
0,23	0,97	0,77	0,008	0,002	0,073	0,12	1,45	1,94	0,33	0,0098	1,68

o aço X20CrNiMoW10 quando submetido a tratamentos térmicos de oxidação. Buscou-se avaliar especialmente o efeito do emprego de um ciclo único ou duplo sobre o ganho de massa, as características microestruturais da camada oxidada e o desempenho em desgaste das peças oxidadas (Figura 2). Para este fim, duas rotas de tratamentos térmicos de oxidação foram executadas em um forno industrial do tipo campânula, projetado especificamente para tratar pontas de perfuração. A primeira delas consistiu em aquecer 4 corpos de prova ilustrados pela Figura 1a e 3 corpos de prova ilustrados pela Figura 1b da temperatura ambiente até uma

entre 900 °C e 1100 °C a uma taxa média entre 0,5 °C/min. e 1 °C/min. Este aquecimento inicial, respeitando a descrição da literatura [7-9,12,20,21], foi feito em atmosfera inerte, constituída por gás nitrogênio. Na sequência, introduziu-se uma mistura de gases de processo industrial (H₂, CO₂, CO) com uma vazão entre 6 e 8 m³/h, que foi mantida isotermicamente nas amostras por um intervalo de tempo médio entre 3h e 4h. Em seguida, estabeleceu-se por 3h a 4h, na mesma temperatura, um fluxo entre 20 e 60 m³/h de vapor de água. Após este período de tempo, reestabeleceu-se por mais 30min. a 60min. o fluxo de gás de processo.

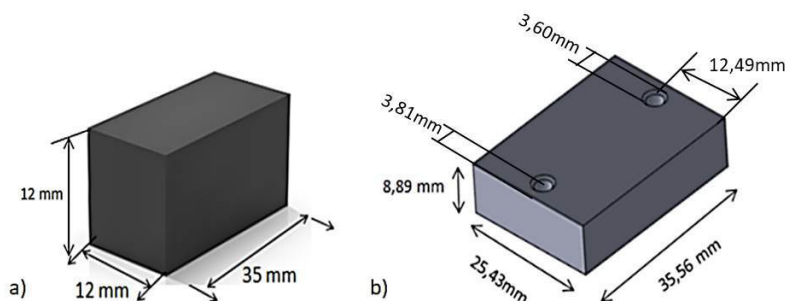


Figura 1. Figuras esquemáticas ilustrando as geometrias e os dimensionais dos corpos de prova destinados às caracterizações de (a) ganho de massa e microestruturais e (b) ensaios tribológicos.

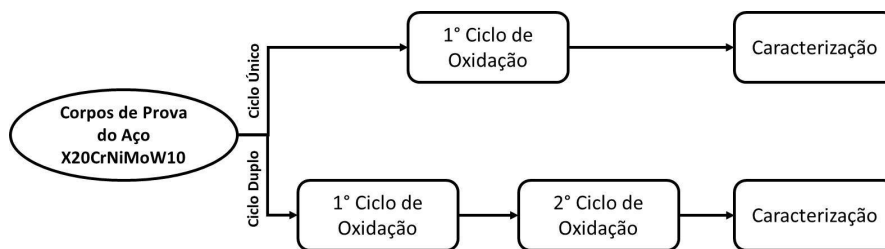


Figura 2. Figura esquemática ilustrando, de forma geral, a metodologia empregada neste estudo.

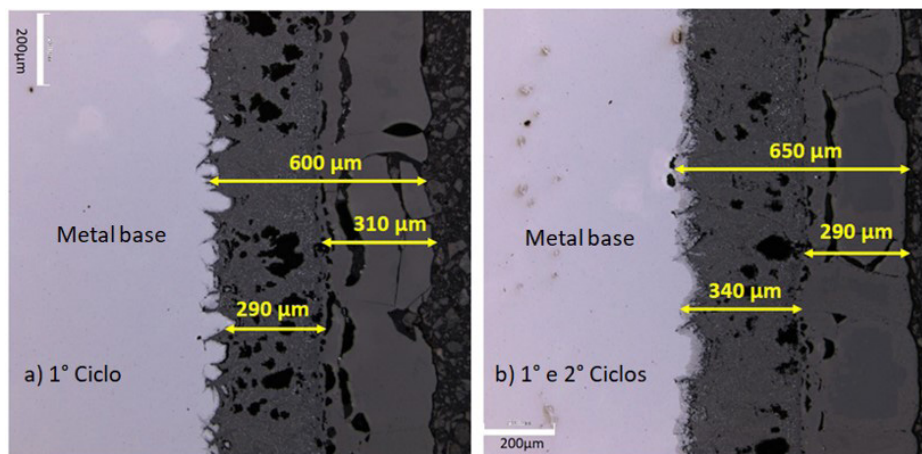


Figura 3. Micrografias obtidas por meio de microscopia óptica confocal destacando as camadas de óxidos obtidas para um a) corpo de prova submetido ao ciclo único e b) corpo de prova submetido ao ciclo duplo de tratamento térmico de oxidação (ampliação de 100X).

Finalmente, as amostras foram resfriadas em atmosfera constituída por gás nitrogênio até a temperatura ambiente. A Tabela 2 resume os principais parâmetros utilizados na execução do primeiro ciclo de oxidação.

A segunda rota consistiu em reproduzir, no mesmo quantitativo de amostras, um ciclo duplo de oxidação. O primeiro ao qual elas foram submetidas foi idêntico ao anteriormente já descrito e o segundo, conforme apresentado na Tabela 3, se diferenciou apenas pela temperatura de oxidação isotérmica (entre 700 °C e 900 °C) e a pressão parcial de oxigênio utilizada (entre 10⁻¹⁴ atm e 10⁻¹⁶ atm). Seguindo a mesma tendência descrita na literatura [7-9,12,20,21,24-27], no primeiro ciclo, as definições de temperatura e pressão parcial de oxigênio foram feitas com o objetivo de favorecer o campo de estabilidade termodinâmica da wustita (FeO); no segundo, o da magnetita (Fe₃O₄). Por questões de segredo industrial e propriedade intelectual, os valores exatos das variáveis utilizadas, assim como a composição química dos gases empregados não puderam ser apresentados.

Todas as amostras termicamente tratadas foram destinadas aos procedimentos de caracterização. Os corpos de prova ilustrados pela Figura 1a foram destinados à avaliação de alteração dimensional, ganho de massa e caracterização microestrutural. Tanto para a condição de ciclo único quanto para de ciclo duplo, os ensaios foram realizados em quatro corpos de prova para avaliação da representatividade dos dados e obtenção de valores médios. Os corpos de prova ilustrados pela Figura 1b foram submetidos a ensaios de desgaste em triplicata, permitindo que parâmetros médios fossem calculados, conforme será descrito a seguir.

2.2.2 Ganho de massa e caracterizações microestrutural

Após a realização dos tratamentos térmicos de oxidação, tanto para o ciclo único quanto para o ciclo duplo, os ganhos de massa dos corpos de prova foram avaliados. Para este fim, antes que os corpos de prova apresentados pela Figura 1a fossem tratados, eles tiveram suas massas medidas em uma balança de precisão Shimadzu modelo AUW320 com precisão de 0,1 mg. Após a realização dos tratamentos de oxidação, as massas foram novamente medidas com o auxílio do mesmo equipamento e o ganho percentual médio de massa foi calculado. Para a caracterização

microestrutural, as técnicas de microscopia óptica confocal (MO), microscopia eletrônica de varredura com difração de elétrons retroespalhados (MEV-EBSD) e difração de raios-X (DRX) foram utilizadas. Para as análises por MO e MEV/EBSD, os corpos de prova apresentados na Figura 1a foram cortados transversalmente por meio de uma máquina de corte refrigerado de precisão da marca Accuton 10. Em seguida, os corpos de prova foram centralizados em moldes e embutidos a quente com resina fenólica de cura a frio, com carga de carbono para retenção de bordas. Todas as amostras foram submetidas a procedimentos de lixamento com lixas de carboneto de silício com granulometria 600#, 800#, 1000# e 1500#. Finalmente, foi realizado o polimento com os panos MD MOL e MD NAP com pasta de diamante de 3 µm, 1 µm e 0,25 µm. Após a preparação metalográfica, as amostras foram lavadas com água corrente e sabão neutro, limpas com álcool etílico e secas com ar comprimido.

Os corpos de prova foram analisados em microscópio óptico do tipo confocal a fim de avaliar as espessuras das camadas de óxidos formadas, bem como o seu aspecto geral, porosidade e qualidade da interface com o metal base. As imagens foram adquiridas com ampliação final de 100x em um microscópio Olympus LEXT OLS4100 Laser Scanning Digital Microscope. Os dados foram analisados com o software Olympus LEXT. A técnica de MEV/EBSD foi utilizada para permitir a comparação das diferentes camadas de óxidos formadas, possibilitando a identificação das principais fases constituintes das mesmas. O equipamento MEV utilizado foi o modelo JEM7100F-LV-FEG da marca JEOL, acoplado a um detector EDS modelo X-80, da marca Oxford e um detector EBSD modelo HKL Nordlys Max da Oxford Instruments. As medidas de EBSD foram realizadas com tensão de aceleração de 25 kV e inclinação da amostra de 70° e os dados foram analisados com o auxílio do software Oxford Instruments Channel 5.

Já a técnica de difratometria de raios-X (DRX), foi utilizada para identificar as estruturas cristalinas presentes e quantificar os percentuais de wustita, hematita e magnetita formados em cada um dos tratamentos térmicos realizados. Esta análise teve como principal objetivo avaliar, comparativamente, a evolução da formação superficial de hematita nas duas rotas de tratamentos térmicos de oxidação. Por esta ser uma fase superficial e com pequena espessura, sua identificação por EBSD poderia ser difícil. Essas análises

Tabela 2. Parâmetros utilizados no 1º ciclo de tratamento térmico de oxidação (em faixas)

Parâmetro	Unidade	Valor Mínimo	Valor Máximo
Taxa de Aquecimento	°C/h	0,5	1
Temperatura de Oxidação	°C	900	1100°C
Vazão de gases de processo	m ³ /hora	6	8
Pressão parcial de oxigênio	atm	10⁻¹¹	10⁻¹³
Tempo de oxidação primária com gases de processo	h	3	4
Vazão de vapor de água	kg/hora	20	60
Tempo de oxidação com vapor de água	h	3	4
Tempo de oxidação secundária com gases de processo	h	0,5	1

Tabela 3. Parâmetros utilizados no 2º Ciclo de tratamento térmico de oxidação (em faixas)

Parâmetro	Unidade	Valor Mínimo	Valor Máximo
Taxa de Aquecimento	°C/h	0,5	1
Temperatura de Oxidação	°C	700	900°C
Vazão de gases de processo	m³/hora	6	8
Pressão parcial de oxigênio	atm	10⁻¹⁴	10⁻¹⁶
Tempo de oxidação primária com gases de processo	h	3	4
Vazão de vapor de água	kg/hora	20	60
Tempo de oxidação com vapor de água	h	3	4
Tempo de oxidação secundária com gases de processo	h	0,5	1

foram realizadas em um difratômetro de raios-X SmartLab® da Rigaku com potência de 9 kW. As seguintes condições de análise foram utilizadas: faixa de varredura entre 30° e 80°, com passo de 0,01°, velocidade 1 °/min, tensão de 40 kV e corrente de 100 mA. Microdifração: Fenda de 0,5 mm. A identificação dos óxidos foi realizada utilizando o software PDXL2 e a semi-quantificação utilizando o Método de Rietveld. Para as análises por DRX, as amostras foram removidas do embutimento e a camada de óxido foi mecanicamente extraída por meio de raspagem acompanhada por medições com um micrômetro Digimes com precisão de 1 µm, mantendo-se padrão a espessura da camada removida e garantindo que o substrato metálico não fosse alcançado. Finalmente, a camada de óxidos removida de cada amostra foi individualmente pulverizada e introduzida no equipamento para coleta de dados.

2.2.3 Análise do desempenho em desgaste

A avaliação do desempenho em desgaste dos corpos de prova ilustrados pela Figura 1b oxidados foi feita por meio de ensaios baseados na norma ASTM G133 [28] em um Tribômetro Universal da fabricante Bruker. O tribômetro de deslizamento recíproco utilizado consiste em um pino que se desliza sobre um corpo de prova que está fixo na estrutura da máquina. O sistema em movimento recíproco é monitorado com instrumentos e/ou sensores que medem as forças, velocidade, temperatura, fim do curso e contabilizam as idas e voltas do pino [28]. O principal objetivo desses ensaios foi medir a resistência ao desgaste das camadas de óxidos crescidas sobre o substrato e, para isso, os corpos de prova foram testados sem nenhum tipo de preparação superficial, corte ou outro. O único processo realizado foi a limpeza de todos os corpos e contra corpos de prova em banho de ultrassom composto de duas etapas: a primeira realizada com acetona por dez minutos; a segunda com álcool etílico por mais dez minutos. A fim de se determinar os parâmetros ótimos de ensaio, inicialmente testes preliminares foram realizados com variações de carga normal, velocidade, frequência e temperatura. Neste estudo os parâmetros ótimos foram considerados aqueles capazes de promover um desgaste mensurável pelos equipamentos. Sendo assim, definiu-se, conforme apresentado na Tabela 4, os parâmetros utilizados para todas as condições de tratamento térmico.

Tabela 4. Parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste do tipo pino esférico em movimento recíproco

Parâmetro	Unidade	Valor
Frequência de oscilação (f)	Hz	10
Tempo de ensaio (t)	s	3600
Comprimento da trilha (c)	mm	10
Distância total percorrida (d)	m	720
Temperatura (T)	°C	400
Força normal (F _n)	N	30

Os ensaios foram efetuados empregando-se pinos esfera de alta alumina com 6,35 mm de diâmetro para as medições das taxas de desgaste. A temperatura de ensaio (400 °C) também foi definida com base nos resultados dos testes preliminares. Neles, percebeu-se que acima de 500 °C ocorria deformação plástica do par tribológico e os dados não seriam conclusivos.

Para cada um dos corpos de prova, após a realização dos ensaios tribológicos, o volume de material removido foi mensurado por meio da técnica de interferometria, com o auxílio de um perfilômetro óptico da marca Bruker, modelo Countour GT. O cálculo do volume de desgaste (V_d), em mm³, e a taxa de desgaste (k), em mm³/N.m foram determinados por meio da utilização das Equações 1 e 2 respectivamente. O significado físico e as respectivas unidades das variáveis c, F_n e d estão devidamente apresentados na Tabela 4.

$$V_d = A_t \cdot c \quad (1)$$

$$k = \frac{V_d}{d \cdot F_n} \quad (2)$$

3 Resultados e Discussão

3.1 Ganho de massa e avaliação da espessura das camadas de óxidos

Conforme descrito em Materiais e Métodos, para as duas rotas de tratamentos térmicos de oxidação avaliadas, as massas dos corpos de prova apresentados na Figura 1a foram medidas antes e após a execução dos tratamentos.

As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados obtidos assim como uma análise estatística dos mesmos. De forma geral, pode-se notar que as amostras submetidas a apenas um ciclo de oxidação apresentaram, em média, um ganho de massa de $2,9 \pm 0,4\%$. A amostra submetida ao ciclo duplo experimentou um aumento mássico médio de $3,0 \pm 0,9\%$. Por meio de uma análise estatística com testes t-Student de amostras independentes, nota-se que não há diferença significativa em relação ao ganho de massa por oxidação ao se comparar os dois cenários. Observa-se nas Tabelas 5 e 6 que a utilização de apenas um ciclo de oxidação implica, estatisticamente, em uma variação do ganho de massa que pode ser de 0,66 g a 1,41 g, enquanto o emprego do ciclo duplo de 0,39 g a 1,78 g.

Segundo a literatura [8,9,19-22,24-27,29-33], a cinética de oxidação de aços ligados segue uma lei parabólica, sendo controlada pela diferença de potencial químico de oxigênio entre a atmosfera e o substrato, tendo a difusão atômica como mecanismo de controle. Segundo diversos autores [19-22,24-27,29-33], neste tipo de oxidação, a taxa inicial de ganho de massa é elevada, diminuindo continuamente em uma função que é diretamente proporcional à raiz quadrada do tempo de tratamento isotérmico. Esta constante de proporcionalidade varia exponencialmente com

a temperatura, ou seja, para uma mesma interface atmosfera-substrato quanto maior a temperatura de tratamento, maior a taxa média de oxidação. Neste contexto, para tratamentos térmicos relativamente longos, como os aqui estudados, espera-se que a variação de massa seja grande nas primeiras 3 horas e diminua fortemente para maiores incrementos de tempo.

Em ligas ferrosas este comportamento é consequência do fato de que nos primeiros instantes de tratamento, o oxigênio disponível na atmosfera é facilmente adsorvido na superfície livre do metal, difundindo-se com relativa facilidade em volume e pelas descontinuidades estruturais presentes no material (contornos de grão e discordâncias) para formação dos óxidos de ferro. A partir do crescimento da espessura do filme de óxidos, a difusão dos átomos de oxigênio passa a ser fortemente dificultada e, conseqüentemente, a taxa de oxidação diminui [19-21,30,32].

Alguns autores [9,19,27,29,30] destacam que em aços alta liga este efeito é ainda mais pronunciado devido ao aumento da energia de ativação dos processos difusionais. Por exemplo, Kwon et al. [27], ao estudar aços com 0,15% de C e diferentes concentrações de Cr, mostrou que em um tratamento isotérmico de oxidação ao ar, realizado a

Tabela 5. Ganho de massa medido para as amostras submetidas ao ciclo único de tratamento térmico de oxidação

Trat. Térmico	ID n°	Massa (g)		Variação	
		Antes	Depois	(g)	(%)
1° Ciclo	1	36,5212	37,7003	1,1791	3,2%
	2	35,8437	37,0404	1,1967	3,3%
	3	33,8780	34,7062	0,8282	2,4%
	4	35,9593	36,8988	0,9395	2,6%
Média		35,5506	36,5864	1,0359	2,9%
Desvio Padrão		1,1536	1,3012	0,1815	0,4%
Coefficiente de Variação (%)		3,2	3,6	17,5	
Intervalo de Confiança (%)		95	95	95	
t-Student		2,4	2,7	0,4	
Mín.		33,1	33,9	0,66	
Máx		38,0	39,3	1,41	

Tabela 6. Ganho de massa medido para as amostras submetidas ao ciclo duplo de tratamento térmico de oxidação

Trat. Térmico	ID n°	Massa (g)		Variação	
		Antes	Depois	(g)	(%)
1° e 2° Ciclos	1	36,2701	37,6982	1,4281	3,9%
	2	35,2752	36,4828	1,2076	3,4%
	3	35,9877	36,6300	0,6423	1,8%
	4	35,5022	36,5635	1,0613	3,0%
Média		35,7588	36,8436	1,0848	3,0%
Desvio Padrão		0,4522	0,5729	0,3313	0,9%
Coefficiente de Variação		1,3	1,6	30,5	
Intervalo de Confiança (%)		95	95	95	
t-Student		0,9	1,2	0,7	
Mín.		34,8	35,6	0,39	
Máx		36,7	38,0	1,78	

1000 °C por 1h, o aumento do teor em peso deste elemento de 0 para 1% levou a uma diminuição de aproximadamente 40% na espessura da camada oxidada. Hao et al. [29], ao estudar a cinética de oxidação de um aço baixo carbono com adição de 1% de Cr, mostrou que em um tratamento realizado a 1000 °C por 2h, o ganho de massa na primeira hora correspondeu a aproximadamente 80% do total, sendo apenas os 20% restantes atribuído à segunda. O mesmo autor também avaliou o comportamento de oxidação deste aço a 800 °C. Ele mostrou que há uma drástica diminuição da cinética de oxidação com o abaixamento da temperatura. Em relação ao tratamento realizado a 1000 °C, nas mesmas duas horas, o ganho de massa diminuiu cerca de 94%. Além disso, ele mostrou que a 800 °C, em relação ao ganho de massa total, 93% aconteceu na primeira hora e apenas 6% na segunda.

Considerando este cenário apresentado e as condições de tratamentos térmicos de oxidação apresentadas nas Tabelas 2 e 3, pode-se afirmar que os resultados obtidos estão em acordo com a literatura. No primeiro ciclo de oxidação, o patamar isotérmico estava entre 900 °C e 1100 °C e sua duração foi de 3h a 4h. Segundo a teoria de oxidação parabólica de ligas ferrosas em altas temperaturas, esperar-se-ia o maior ganho de massa nesta etapa. O segundo ciclo de oxidação se deu entre 700 °C e 900 °C, ou seja, com uma diminuição de aproximadamente 200 °C na temperatura. Este cenário, associado ao fato de já existir uma camada de óxidos proveniente do primeiro ciclo, justifica o fato do segundo ciclo não contribuir com significativo incremento de massa, explicando, portanto, o porquê das amostras submetidas ao ciclo duplo apresentarem semelhante ganho mássico àquelas submetidas ao ciclo único.

Os mesmos corpos de prova também foram avaliados com o auxílio da técnica de microscopia óptica confocal em seções transversais à camada de óxidos, com ampliação de 100 vezes, para medição da espessura da camada, avaliação do aspecto geral da mesma, da porosidade e da qualidade da interface com o metal base. A Figura 3 apresenta exemplos de micrografias de amostras submetidas aos dois cenários de tratamento térmico de oxidação estudados: a Figura 3a ilustra uma amostra submetida a um ciclo único e a Figura 3b uma tratada em um ciclo duplo. Pode-se observar que a qualidade da interface entre a camada de óxidos e o substrato é boa nos dois casos. Nota-se um baixo nível de porosidade na interface, ausência de trincas e uma topografia ondulada, todos fatores que, segundo a literatura, favorecem a ancoragem da camada sobre o substrato [7,10,13,16,19,23]. Aparentemente, não se observou significativa variação na espessura das camadas de óxidos entre as amostras submetidas ao ciclo único ou duplo. Este resultado tem aderência ao de variação de massa apresentado nas Tabelas 5 e 6. Ainda na Figura 3, qualitativamente, nota-se que, conforme descrito na literatura [7,10,12,21], apesar do segundo ciclo não implicar em significativo crescimento da camada oxidada, ele contribui para a diminuição da porosidade da mesma. Ao se comparar as Figuras 3a e 3b, percebe-se

qualitativamente que a amostra submetida aos dois ciclos é menos porosa. Além dos aspectos já abordados, tanto na Figura 3a quanto na 3b é possível visualizar que a camada de óxidos pode ser separada em duas, com diferentes contrastes. Observa-se uma camada mais interna que, conforme descrito na literatura [8,9,19-22,24-27,29-33] deve ser majoritariamente constituída por wustita (FeO) e uma externa que deve ser predominantemente formada por magnetita (Fe₃O₄). Nas próximas sessões deste artigo as suas constituições serão melhor avaliadas.

Buscando fazer uma avaliação quantitativa sobre a evolução da espessura e da porosidade da camada de óxidos, medidas foram executadas a partir das imagens obtidas por microscopia óptica confocal. Por meio da utilização do software ImageJ, 5 medições de espessura da camada oxidada foram feitas em cada uma das quatro amostras submetidas a um único ciclo de oxidação e também naquelas submetidas ao ciclo duplo, resultando em 20 medições realizadas para cada cenário. Por meio da aplicação do método automático das áreas [34], a fração volumétrica de poros na camada oxidada foi determinada em cada uma das quatro amostras submetidas às duas diferentes rotas de oxidação. A Tabela 7 apresenta os dados referentes às medições de espessura, assim como a Tabela 8 aqueles relacionados à porosidade. Os dados confirmam que, estatisticamente, não houve um aumento significativo da espessura da camada de óxidos ao se comparar as amostras submetidas ao ciclo único ou duplo, estando coerente com os resultados de variação de

Tabela 7. Espessuras das camadas de óxidos formadas nas amostras submetidas aos ciclos único e duplo de tratamento térmico de oxidação

	Ciclo Único de Oxidação	Ciclo Duplo de Oxidação
Espessura Média (µm)	605	612
Desvio Padrão (µm)	35	23
Coefficiente de Variação (%)	0,058	0,037
t-Student	19,3	12,4
Mínimo (µm)	586	600
Máximo (µm)	624	625
Número de Medições	20	20

Tabela 8. Fração volumétrica de poros nas camadas de óxidos formadas nas amostras submetidas aos ciclos único e duplo de tratamento térmico de oxidação

	Ciclo Único de Oxidação	Ciclo Duplo de Oxidação
Porosidade Média (%)	23	9
Desvio Padrão (%)	2	2
Coefficiente de Variação (%)	0,078	0,179
t-Student	3,8	3,2
Mínimo (%)	19	5
Máximo (%)	27	12
Número de Medições	4	4

massa e confirmando a discussão já apresentada. Em relação à porosidade, nota-se uma significativa diminuição com a aplicação do segundo ciclo, de 23% para 9%. Este resultado destaca a importância da aplicação do segundo ciclo, em menor temperatura, como etapa que contribui fortemente para a compactação e homogeneidade da camada de óxidos formada.

3.2 Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EBSD)

Com o objetivo de melhor identificar as fases presentes na camada de óxidos formada sobre o substrato, análises de microscopia eletrônica de varredura foram executadas nas amostras submetidas ao ciclo único e ao duplo de oxidação. Para este fim, além de imagens adquiridas com o detector de elétrons secundários, mapas químicos (EDS) destacando as radiações $K_{\alpha 1}$ do Fe e do O, assim como imagens de contraste de banda e de fases (EBSD) foram obtidas para cada uma das amostras. As Figuras 4 e 5 resumem estes resultados, respectivamente, para as amostras submetidas ao ciclo único e ao duplo de oxidação. Em ambas as figuras, os

mapas químicos de Fe e O permitem diferenciar o substrato (maior contraste associado ao Fe) da camada oxidada (maior contraste associado ao O). As imagens de contraste de banda indicam indiretamente que a camada oxidada é muito porosa em relação ao substrato, uma vez que as regiões pretas realçam áreas de baixa cristalinidade, onde padrões de difração não foram identificados [22,35].

De forma geral, para as duas rotas de tratamento térmico investigadas, nota-se que a wustita (FeO) é uma fase identificada mais próxima do substrato metálico, enquanto a magnetita (Fe_3O_4) está preferencialmente presente na camada externa, ou seja, mais próxima à interface com a atmosfera oxidante. Este resultado está em acordo com a literatura [9,10,12,15-21,24-27,30-33]. Destaca-se ainda a presença mais significativa de hematita (Fe_2O_3) na amostra oxidada em apenas um ciclo (Figura 4). Este resultado indica que a seleção da temperatura de oxidação e da pressão parcial de oxigênio definidas para o segundo ciclo de oxidação foi bem-sucedida. Conforme descrito na Introdução deste artigo, no segundo ciclo, espera-se que a maior parte da hematita (Fe_2O_3) formada no primeiro seja reduzida à magnetita (Fe_3O_4) e à wustita (FeO), fases mais favoráveis sob os

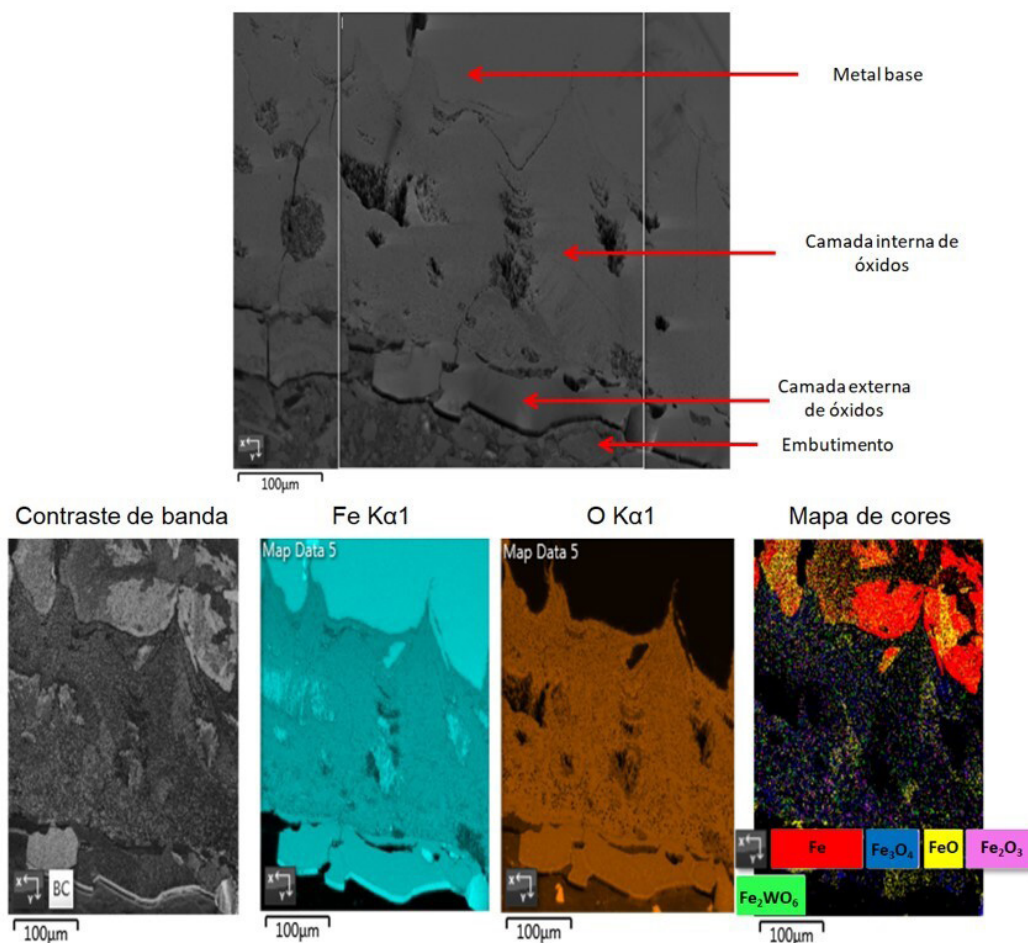


Figura 4. Imagem de elétrons secundários (MEV-SE), imagem de contraste de banca (MEV-EBSD), mapas químicos $K_{\alpha 1}$ Fe/O (MEV-EDS) e mapa de fases (MEV-EBSD) da camada de óxidos formada sobre uma amostra submetida ao ciclo único de oxidação.

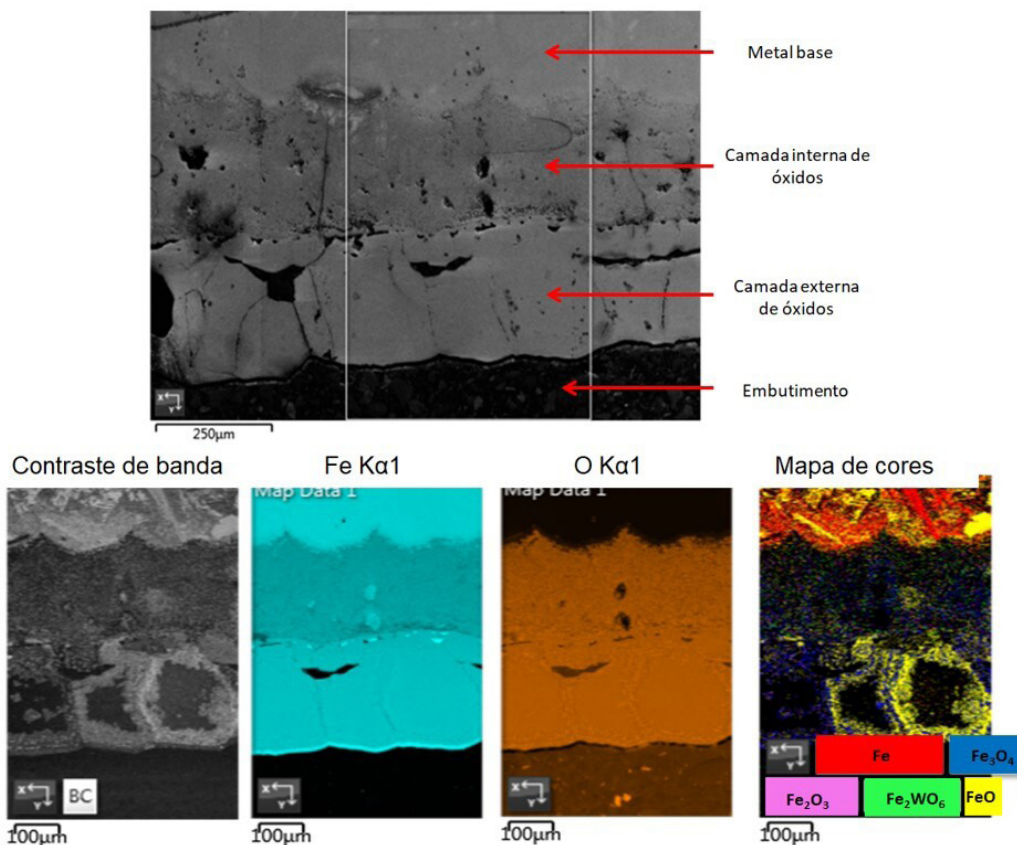


Figura 5. Imagem de elétrons secundários (MEV-SE), imagem de contraste de banca (MEV-EBSD), mapas químicos $K_{\alpha} 1$ Fe/O (MEV-EDS) e mapa de fases (MEV-EBSD) da camada de óxidos formada sobre uma amostra submetida ao ciclo duplo de oxidação.

aspectos de dureza e efeito lubrificante [12,15-18]. Devido à elevada porosidade da camada oxidada e, portanto, à sua baixa cristalinidade, não foi possível efetuar medições de frações de fases representativas por EBSD. Para este fim, utilizou-se a técnica de difração de raios-X, cujos resultados serão apresentados na próxima seção.

3.3 Análises por difração de raios-X (DRX)

Conforme descrito no item 2.2.2, a técnica de difração de raios-X foi empregada neste trabalho a partir da remoção controlada da camada de óxidos formada sobre o substrato e sua pulverização. Considerando que as espessuras das camadas oxidadas das amostras submetidas às duas rotas avaliadas são estatisticamente iguais (Tabela 7) e que a profundidade de remoção da camada foi padronizada por meio de medições realizadas com micrômetro, pode-se afirmar que uma comparação quantitativa entre os resultados de difração de raios-X é aceitável, principalmente com o objetivo de avaliar as fases majoritárias e a ocorrência, ou não de hematita (Fe_2O_3). Neste contexto, a Tabela 9 resume os resultados obtidos.

Por meio da análise da Tabela 9, é possível perceber que a amostra tratada em apenas um ciclo apresentou maior fração de hematita (Fe_2O_3) quando comparada à amostra tratada em dois ciclos. Conforme descrito no item 3.2, a presença

Tabela 9. Quantificação por DRX de fases formadas nas camadas de óxidos das amostras submetidas ao ciclo único e ao duplo de oxidação (desvio médio da técnica 2%)

Fases	1º Ciclo	1º e 2º Ciclos
Wustita (FeO)	73%	88%
Hematita (Fe_2O_3)	4%	< 1%
Magnetita (Fe_3O_4)	23%	12%
Ferro (Fe_{α})	< 1%	< 1%

de hematita (Fe_2O_3) também pôde ser observada nos mapas de EBSD (Figura 4), o que não é desejado uma vez que a hematita possui maior dureza sendo, portanto, abrasiva e deletéria à vida útil da ferramenta [9,10,13-19]. No entanto, com a realização do segundo ciclo, percebe-se uma importante diminuição da fração desta fase, mais uma vez confirmando os dados qualitativos de EBSD. Conforme já explicado, isso provavelmente se deu devido à redução da hematita (Fe_2O_3) em magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO) em função da menor temperatura e pressão parcial de oxigênio utilizada no segundo ciclo de tratamento térmico de oxidação [20,21,25-27].

Nota-se que nos dois casos, a fase majoritária foi a wustita (FeO), o que está em acordo com a literatura, uma vez que para aços médio carbono e com adição de 1-2% de Cr,

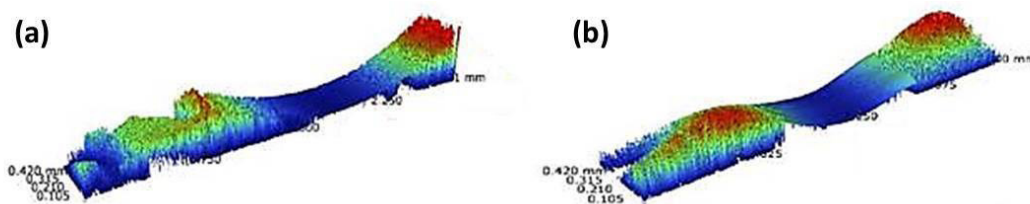


Figura 6. Exemplos de perfis de desgaste obtidos por meio do perfilômetro óptico para uma (a) amostra submetida ao ciclo único e (b) ao ciclo duplo de oxidação.

como é o caso do X20CrNiMoW10, esse óxido possui uma maior taxa de crescimento em temperaturas superiores a 700 °C comparado aos demais óxidos [21,25-27,29-31]. Apesar do segundo ciclo ter sido realizado no campo de estabilidade da magnetita (Fe_3O_4), nota-se um ligeiro aumento do percentual de wustita (FeO). Segundo alguns autores [19-21,25-27,29-31], isto pode acontecer devido a possível redução da magnetita (Fe_3O_4) na interface wustita-magnetita. Observa-se ainda que, após a submissão do aço X20CrNiMoW10 ao ciclo único de oxidação, o somatório das frações de wustita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4) se aproxima dos 95%, conforme previsto pela literatura [9-12,20,21]. Após a aplicação do duplo ciclo, este somatório tendeu a 100%. Na Tabela 9, a fração de Fe_α inferior a 1% (limite de detecção da técnica) confirma que o substrato não foi alcançado durante a etapa de preparação das amostras para análise por DRX.

3.4 Desempenho em desgaste

Conforme descrito em Materiais e Métodos, os corpos de prova ilustrados pela Figura 1b foram submetidos aos ensaios de desgaste do tipo pino esférico sobre plano [28]. A Figura 6 exemplifica imagens obtidas por perfilometria óptica para as amostras submetidas ao ciclo único (Figura 6a) e ao ciclo duplo (Figura 6b) de oxidação. Imagens como estas foram utilizadas para medição das áreas de seção transversal das trilhas de desgaste (A_d) e determinação do volume de desgaste (V_d) conforme Equação 1. A Equação 2 foi utilizada para os cálculos das taxas de desgaste (k) a partir dos valores de V_d obtidos. Os resultados de volumes médios e taxas de desgaste são mostrados na Figura 7, assim como nas Tabelas 10 e 11 são apresentadas análises estatísticas t-Student para os referidos dados. Observa-se que os maiores valores de volume médio e taxa média de desgaste foram obtidos para a condição de ciclo único. Esse resultado se justifica por três fatores já discutidos neste artigo em relação a esta condição de tratamento térmico: (i) ele propicia maior porosidade e ocorrência de trincas na camada oxidada; (ii) há maior fração volumétrica de hematita (Fe_2O_3) e (iii) há maior fração de magnetita (Fe_3O_4) no produto do tratamento. Segundo a literatura estes três fatores contribuem para a deterioração do desempenho em desgaste da camada oxidada [9,13,14,16,19]. A porosidade diminui a rigidez da camada e aumenta o seu coeficiente de atrito.

A hematita (Fe_2O_3) se desprende com facilidade da superfície e, devido à sua elevada dureza, atua como um

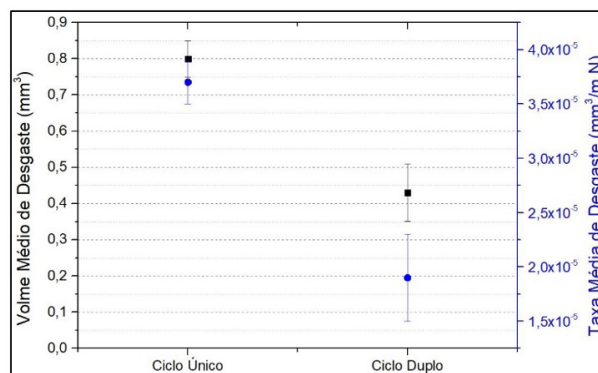


Figura 7. Taxas médias ($mm^3/m.N$) e volumes médios (mm^3) de desgaste medidos para as amostras submetidas a cada uma das condições de tratamento térmico de oxidação.

Tabela 10. Análise t-Student dos dados de volumes médios de desgaste (mm^3) das camadas de óxidos formadas nas amostras submetidas aos ciclos único e duplo de tratamento térmico de oxidação.

	Ciclo Único de Oxidação	Ciclo Duplo de Oxidação
Volume de Desgaste (mm^3)	0,80	0,43
Desvio Padrão (mm^3)	0,05	0,08
Coefficiente de Variação (%)	0,064	0,195
t-Student	0,183	0,298
Mínimo (mm^3)	0,62	0,13
Máximo (mm^3)	0,99	0,72
Número de Medições	3	3

Tabela 11. Análise t-Student dos dados de taxas médias de desgaste ($mm^3/m.N$) das camadas de óxidos formadas nas amostras submetidas aos ciclos único e duplo de tratamento térmico de oxidação

	Ciclo Único de Oxidação	Ciclo Duplo de Oxidação
Taxa de Desgaste ($mm^3/m.N$)	$3,7 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$
Desvio Padrão ($mm^3/m.N$)	2×10^{-6}	4×10^{-6}
Coefficiente de Variação (%)	0,064	0,195
t-Student	$8,51 \times 10^{-6}$	$1,38 \times 10^{-5}$
Mínimo ($mm^3/m.N$)	$2,87 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-6}$
Máximo ($mm^3/m.N$)	$4,57 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$
Número de Medições	3	3

elemento fortemente abrasivo, contribuindo para o aumento da taxa de desgaste [9,13,14,16,19]. Ao se comparar a magnetita (Fe_3O_4) e a wustita (FeO), a última é melhor lubrificante, portanto, um aumento significativo na fração de magnetita (Fe_3O_4) pode também ter contribuído para a piora do desempenho ao desgaste [12,15-18].

No presente trabalho, com a diminuição da fração de hematita (Fe_2O_3) em decorrência do segundo ciclo de oxidação e a redução da porosidade de 23% para 9%, verificou-se uma diminuição de 205% na taxa de desgaste; o que está coerente com a literatura e é um resultado muito significativo. Faria et al. [19], ao avaliar o efeito de camadas espessas de óxidos de Cr e Fe sobre um aço alto cromo, chegou a resultados semelhantes. Segundo eles, a formação de uma camada superficial de hematita (Fe_2O_3) aumentou em mais de 10 vezes a taxa de desgaste. Zheng e Tian [12] também mostraram semelhante melhoria do desempenho ao desgaste ao se utilizar a estratégia de estágio duplo de oxidação. Segundo os autores, ao tratarem pontas reais de perfuração em um aço com adição de 2% de Cr e 1% de Ni, a aplicação do ciclo duplo diminuiu a porosidade da camada oxidada, diminuiu a fração volumétrica de hematita (Fe_2O_3) e aumentou o desempenho em desgaste da camada. Em avaliações industriais, as pontas submetidas a ciclos duplos tiveram um aumento de vida-útil de aproximadamente 60%.

4 Conclusões

A metodologia experimental proposta foi eficiente quando aplicada com o objetivo de compreender os efeitos

dos ciclos térmicos de oxidação estudados sobre a formação de camadas de óxidos na superfície de pontas de perfuração de tubos de aço sem costura, manufaturados a partir de um aço do tipo X20CrNiMoW10.

Pontas de perfuração submetidas a apenas um ciclo de tratamento térmico de oxidação não se apresentam em condições favoráveis para aplicação, pois, sua camada oxidada é porosa e com significativa fração de hematita em sua constituição. Neste cenário, a proteção térmica é pouco eficiente e o desgaste abrasivo é favorecido. A realização do segundo ciclo de tratamento térmico de oxidação é benéfica para a formação da camada de óxidos. Nesta condição, a camada apresentou um baixo nível de porosidade, boa qualidade de interface com o metal base e fração de hematita inferior a 1%. Essas características propiciaram uma diminuição de 205% na taxa de desgaste comparado ao cenário de aplicação de apenas um ciclo. Pode-se dizer que a aplicação de ciclo duplo tem grande potencial para favorecer o aumento de vida-útil da ferramenta.

Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa Vallourec Tubos do Brasil pelo patrocínio através do custeio de materiais, equipamentos e ensaios utilizados nesse trabalho. Os autores agradecem ainda ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa de um dos autores.

Referências

- 1 Mannesmann M; Max Mannesmann, depositante. Manufacture of seamless tubes. United States Patent US 361,962. 1887 Apr 26 [acesso em 4 set. 2023]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US361962A/en?q=US361962>
- 2 Godefroid LB, Sena BM, Trindade, VB. Evaluation of microstructure and mechanical properties of seamless steel pipes API 5L type obtained by diferente processes of heat treatments. *Materials Research*. 2017;20(2):514:522.
- 3 Lima APS, Faria GL, Trindade VB, Cândido LC. Effect of the chemical homogeneity of a quenched and tempered C-Mn steel pipe on the mechanical properties and phase transformations. *Materials Research*. 2019;22(4):e20180680.
- 4 Carvalho RN. Aspectos da precipitação e da recristalização na laminação contínua de tubos sem costura [tese]. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais; 2007.
- 5 Ferraz PP. Estudos do processo de amaciamento no laminador contínuo da V&M do Brasil [dissertação]. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais; 2009.
- 6 Inouye K, Kato M. Studies on the process of piercing seamless steel tube by the Stiefel-Mannesmann piercing mill (V). *Tetsu To Hagane*. 1954;40(5):493-499.
- 7 Ohnuki A, Hamazu S, Kawanami T, Nakajima K. Surface behavior and temperature of plug in piercing of seamless steel pipe. *Iron and Steel Institute of Japan – J-STAGE*. 1986;72(3):450-457.
- 8 Makedonov SI. High temperature oxidation of piercing plugs. *J.Steel Pipe*. 1990;19(5):59-60.
- 9 Zheng C, Tian Q. Effect of alloy elements on oxidation behavior of piercing plug steel. *Chin Shu Hsueh Pao*. 2019;55(4):427-435.

- 10 Wang B, Yi DQ, Wu BT. Failure type analysis and studies on prolonging service life of piercer plug for seamless steel tube. *International Materials Reviews*. 2006;20(6):82.
- 11 Pater Z, Kazanecki J. Thermo-mechanical analysis of piercing plug loads in the skew rolling process of thick-walled tube shell. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 2006;32:31-40.
- 12 Zheng C, Tian Q. Effect of oxidation process on surface scale of 20Cr2Ni3 piercing plug steel. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*. 2019;490:022068.
- 13 Zambrano OA, Coronado JJ, Rodríguez SA. Mechanical properties and phases determination of low carbon steel oxide scales formed at 1200°C in Air. *Surface and Coatings Technology*. 2015;282:155-162.
- 14 Barrau O, Boher C, Vergne C, Rezai-aria F. Investigations of friction and wear mechanisms of hot forging tool steels. In: *Proceedings of 6th International Tooling Conference; 2002 September 10-13; Karlstad, Sweden*. Karlstad: Karlstad University; 2002. p. 81-94.
- 15 Gao W, Li Z. *Developments in high-temperature corrosion and protection of materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2008.
- 16 Vergne C, Boher C, Gras R, Levaillant C. Influence of oxides on friction in hot rolling: experimental investigations and tribological modelling. *Wear*. 2006;260(9-10):957-975.
- 17 Zhu U, Zhang H, Li N, Jiang Z. Friction and wear characteristics of Fe₃O₄ nano-additive lubricant in micro-rolling. *Lubricants (Basel, Switzerland)*. 2023;11(10):434.
- 18 Yu X, Jiang Z, Wei D, Zhou C, Huang Q, Yang D. Tribological properties of magnetite precipitate from oxide scale in hot-rolled microalloyed steel. *Wear*. 2013;302(1-2):1286-1294.
- 19 Faria GL, Moreira PS, Pinto MA. Effect of microstructure and surficial oxidation on the wear behavior of an UNS S41003 stainless steel. *Steel Research International*. 2023;94(9):2200792.
- 20 Birks N, Meier GH, Pettit FS. *Introduction to the high temperature oxidation of metal*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press; 2006.
- 21 Trindade VB. *Corrosão de ligas metálicas em altas temperaturas*. Vila Velha: Above Publicações; 2013.
- 22 Juricic C, Pinto H, Cardinali D, Klaus M, Genzel CH, Pyzalla AR. Evolution of microstructure and internal stresses in multi-phase oxide scales grown on (110) surfaces of iron single crystals at 650°C. *Oxidation of Metals*. 2010;73(1-2):115-138.
- 23 Silva AV, Silva JMS. *Otimização de vida útil de pontas de perfuração*. Relatório interno Vallourec PAQ 08/03, VMB 38/03. Belo Horizonte, 2003.
- 24 Lee DB, Choi JW. High temperature oxidation of steels in air and CO₂-O₂ atmosphere. *Oxidation of Metals*. 2005;64:319-329.
- 25 Oleksak RP, Tylczak JH, Holcom GR, Dogan Ömer N. High temperature oxidation of steels in CO₂ containing impurities. *Corrosion Science*. 2020;164:108316.
- 26 Kominko H, Jaron A. High temperature oxidation process of P91 steel in CO₂ atmosphere containing SO₂. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2019;64(4):1597-1602.
- 27 Kwon G, Park H, Choi B, Lee Y, Moon K. Influence of Cr content on the high-temperature oxidation behavior and mechanism of low alloy steels. *Materials (Basel)*. 2023;16:4964.
- 28 ASTM International. ASTM G133-05(2016). *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*. West Conshohocken: ASTM International; 2016.
- 29 Hao M, Sun B, Wang H. High-temperature oxidation behavior of Fe-1Cr-0,2Si steel. *Materials (Basel)*. 2020;13:509.
- 30 Chaliampalais D, Vourlias G, Pavlidou E, Chrissafis K. High temperature oxidation of Cr-Mo-V tool steel in carbon dioxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013;113:1309-1315.
- 31 Quadackers WJ, Zurek J, Hänsel M. Effect of water vapor on high-temperature oxidation of FeCr alloys. *JOM*. 2009;61:44-50.
- 32 Chen RY, Yeun WYD. Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. *Oxidation of Metals*. 2003;59(5/6):433-468.
- 33 Stott FH, Gabriel GJ, Wei FI, Wood GC. The development of silicon-containing oxides during the oxidation of iron-chromium-base alloys. *Materials and Corrosion*. 1987;38(9):521-531.
- 34 ASTM International. ASTM E1245-03(2016), *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*. West Conshohocken: ASTM International; 2016.

Menezes et al.

35 Jurici C, Pinto H, Cardinali D, Klaus M, Genzel C, Pyzalla AR. Effect of substrate grain size on the growth, texture and internal stresses of iron oxide scale forming at 450°C. *Oxidation of Metals*. 2010;73:15-41.

Recebido em: 04 Set. 2023

Aceito em: 21 Abr. 2024