

**RODRIGO ORMEZZANO NETO**

**ANÁLISE DA OXIDAÇÃO EM AÇO CARBONO (API 5CT N80)  
DURANTE PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO**

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo.

**SÃO PAULO  
2008**

**RODRIGO ORMEZZANO NETO**

**ANÁLISE DA OXIDAÇÃO EM AÇO CARBONO (API 5CT N80)  
DURANTE PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO**

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo.

Área de Concentração: Engenharia de  
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto de  
Farias Azevedo

**SÃO PAULO  
2008**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cesar R. F. Azevedo, pela orientação, estímulo, compreensão e grande presteza, e pela ótima oportunidade de aprendizado que me foi oferecida.

Ao Eng° Sérgio Seijo Kojima e ao Eng° João Maurício de Godói pela inestimável e solícita presteza e atenção despendida.

À minha mãe, Elisabeth Roque Loureiro Ormezzano, ao meu pai Rubens Ormezzano e minha irmã Mariana Ormezzano pela companhia e amor de uma vida, provendo atenção e condições que me permitiram ingressar e cursar a faculdade de modo adequado e enriquecedor.

Aos grandes amigos Julio Cesar Menezes de Almeida, Paulo Kantovitz, Márcia Kobata, Rodrigo Otaka,, Mariana Sierra, Amanda dos Santos Faria e Inaiê Takaes pela grande e sincera amizade e atenção nos muitos anos de convivência e pelo exemplo, inspiração e apoio no meu desenvolvimento em todos os aspectos.

Aos bons e velhos amigos Gustavo Goldsveig e Robson Cruz Santos pela velha parceria e companheirismo.

Aos amigos da saudosa Turma 02 (2003) e aos amigos Daniel Panico, Fabio Fabozzi, Juliana Cardoso, Conrado Rossgger, Pierre Caradec, Marcelo de Biase, Gustavo Blazek, Ana Paola Braga, Eduardo Oshiro, Danielle Goya, Daniela Reple, Davi Teves, e outros não menos importantes, que me guiaram na vida acadêmica, tornando-a uma experiência ímpar e prazerosamente memorável.

Sem todos estes, família e amigos, chegar até esta etapa de conclusão de curso seria irrelevante.

## RESUMO

Atualmente, o petróleo é uma das principais fontes de energia utilizadas pela raça humana. Entretanto, esta posição deverá ser confrontada em breve tempo. A proporção entre o volume consumido e o volume descoberto tem se tornado maior com o passar das últimas décadas. Além disso, as novas descobertas freqüentemente envolvem novos desafios para sua efetiva utilização. Tais desafios estão interconectados e vão desde a viabilidade econômica às novas solicitações tecnológicas. Um exemplo recente envolve a barreira tecnológica que o Estado brasileiro enfrentará na exploração dos novos poços na camada de pré-sal. Neste cenário, a utilização de tubos de aço que respondam de forma consistente aos esforços aplicados em condições inóspitas deve prever processos de conformação e microestruturas que atendam às normas da API (American Petroleum Institute) em graus mais altos. Este trabalho tem como foco dissertar a respeito do aparecimento de manchas de oxidação em tubos OCTG (oil country tubular goods), segundo especificação da API 5CT grau N80, durante o processo de tratamento térmico. Também fazem parte das propostas deste trabalho uma análise a respeito do cenário energético brasileiro e mundial com foco na utilização do petróleo, dos documentos recebidos, um breve resumo a respeito do processo de conformação destes tubos e uma visão geral do mecanismo de oxidação potencialmente formador das manchas supracitadas.

Palavras- chave: API 5CT N80; Tubos OCTG; Oxidação; Bolhas; Tratamento Térmico.

## **ABSTRACT**

Nowadays, the petroleum is major source of energy used by the human race. However, this position will be confronted in short time. The proportion between the amount consumed and the amount discovered has become larger over the past decades. Moreover, new discoveries often involve new challenges for their effective use. Such challenges are interconnected and range from the economic feasibility to the new technological applications. A recent example involves the technological barrier that the Brazilian state will face in the exploitation of new wells in the pre-salt layer. In this scenario, the use of steel tubes to respond consistently to the efforts applied in inhospitable conditions should provide procedures for conformation and microstructures that meet the standards of API (American Petroleum Institute) in higher grades. This work focuses on discourse about the appearance of spots of oxidation in OCTG (oil country tubular goods) tubes, according to specification API 5CT grade N80, during the heat treatment process. An analysis about the energetic Brazilian and global scenario with focus on the use of petroleum, the discussion of the documents received, a brief summary so the manufacturing process of tubes and an overview of the mechanism of oxidation that forms spots above are also part of this work.

**Kyewords:** API 5CT N80; OCTG tubes; Oxidation; Blisters, Heat Treatment.

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Panorama Energético.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1.1. Matriz Energética Mundial.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1.2. Matriz Energética Brasileira .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.3. Petróleo no mundo .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.4. Petróleo no Brasil.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Desenvolvimento dos aços API.....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.1. Produção de aços OCTG.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2.1.1. Composição química.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2.1.2. Processo de fabricação .....</b>	<b>18</b>
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>27</b>
<b>3. Resultados .....</b>	<b>29</b>
<b>4. Discussão.....</b>	<b>41</b>
<b>5. Conclusão e Sugestões.....</b>	<b>51</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>52</b>

## 1. Introdução

A sustentação do modelo atual de desenvolvimento apresenta como uma de suas principais vertentes o grande consumo de energia. Neste cenário é notável o crescimento na demanda por petróleo em todo o mundo. Para a exploração e produção deste bem se torna necessário desenvolver tubulação em aço com resistência mecânica cada vez maior, boa tenacidade a baixas temperaturas, alta resistência a corrosão (no solo ou no mar) e boa soldabilidade. Além dos ganhos econômicos envolvidos no transporte de menos material, a melhoria nas propriedades destes é imprescindível para sua aplicação em ambientes mais exigentes, como no mercado offshore. Para estes ambientes os tubos devem atender a graus API cada vez mais elevados.

O processo de conformação dos tubos é indubitavelmente essencial para a obtenção de propriedades avançadas. Os tubos que atendem a norma API 5CT no grau N80 passam por tratamento térmico de têmpera e revenimento para a obtenção de suas propriedades. Como veremos adiante, na etapa de têmpera é fundamental o controle de inúmeras variáveis de processo, como a atmosfera de aquecimento, o tempo de encharque, a temperatura do forno. Nas elevadas temperaturas dos fornos, as reações de oxidação das superfícies do tubo acontecem de forma acentuada e podem vir a serem fontes de defeitos caso as variáveis do processo de têmpera não sejam adequadas.

Neste trabalho, veremos um estudo de caso onde durante o processo de têmpera e revenimento foi verificada a aparição de manchas circulares em diversas regiões de tubos durante o processo de tratamento térmico. As análises já realizadas pela empresa produtora e pela usina fornecedora das bobinas laminadas a quente utilizadas no processo são descritas e comentadas. Além disso, discute-se a oxidação de superfícies de aços, propondo-se esta como causa do problema verificado.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Panorama Energético

A metalurgia e a indústria de energia possuem uma ligação muito forte. A exploração dos recursos energéticos envolve a necessidade de adotar materiais metálicos na sua extração, no seu transporte, no seu processamento, enfim, em todas as partes do ciclo de vida dos insumos energéticos. Este trabalho aborda a utilização de tubos de aço para a exploração, transporte e produção de petróleo. Neste sentido, para o correto entendimento da capacidade, importância e potencialidade na utilização desses materiais, é muito relevante o conhecimento da matriz energética mundial e da matriz energética brasileira. Além disso, em um âmbito mais restrito e focado no escopo deste estudo, apresentar-se-ão dados a respeito do petróleo no mundo e no Brasil, atravessando a perspectiva na utilização das reservas na região do pré-sal, e uma abordagem sob o aspecto sócio-ambiental.

#### 2.1.1. Matriz Energética Mundial

Atualmente, as três fontes de energia mais utilizadas são, em ordem decrescente, o petróleo, o carvão e o gás natural. Somados, estes insumos representam mais de 75% da energia consumida mundialmente [1], conforme mostra a matriz energética mundial, na figura 1.

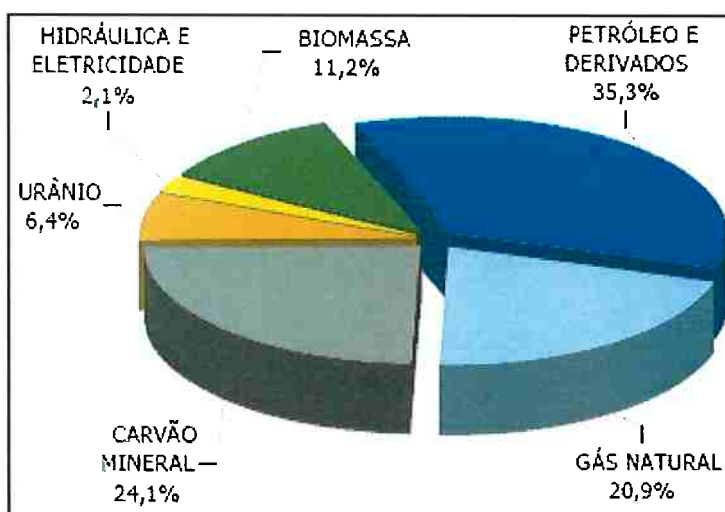
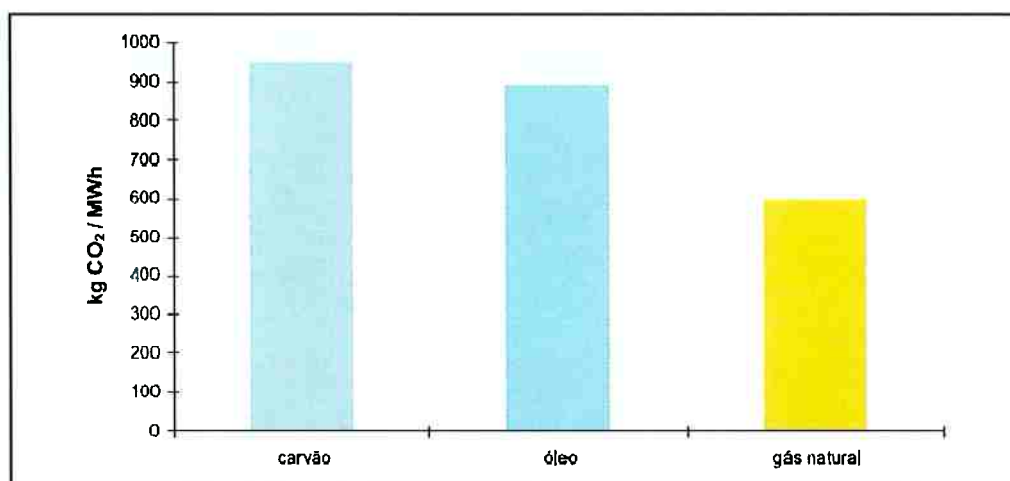


Figura 1 – Matriz energética mundial. [1]



Cada um destes insumos apresenta características diferenciadas. Analisemos-os separadamente (o petróleo será visto com mais detalhes em seção posterior):

- Carvão mineral: O carvão apresenta grande participação na matriz energética mundial, embora seja o insumo mais poluidor por quantidade de energia fornecida, como pode ser verificado na figura 2. A sua grande participação na matriz mundial se deve a muitos fatores que incluem, a sua aplicação industrial histórica (desde a Revolução Industrial), a sua grande abundância (as reservas de carvão são mais de três vezes superiores às de petróleo) e a grande aplicação encontrada nos mercados desenvolvidos e em desenvolvimento, especialmente a China. A maior parte de seu consumo é destinada às usinas termoeletricas, ou seja, para a geração de eletricidade.



**Figura 2** – Emissão de CO<sub>2</sub> por MWh para o carvão mineral, petróleo e gás natural. O CO<sub>2</sub> é um dos principais gases causadores de efeito estufa. [2]

- Gás natural: muito utilizado na geração de energia e também nos transportes. Embora menos poluente que o petróleo e o carvão, sua extensa aplicação ocasiona emissão excessiva de gases poluentes. Suas reservas, em termos energéticos, são comparáveis às de petróleo, entretanto, possuem uma distribuição geográfica restrita (cerca de 58% das reservas mundiais encontram-se em apenas três países: Rússia, Catar e Irã) [2]

Entretanto, a matriz energética atual deve sofrer alterações nas próximas décadas. A partir dos anos 90, instituiu-se a idéia de que as fontes de energia não-renováveis (que incluem o petróleo e seus derivados, o gás natural e o carvão mineral) deveriam ser paulatinamente substituídas. Essa concepção deveu-se a duas razões principais, a saber: o potencial poluidor dos resíduos produzidos na

queima de material e a possível falta de insumos no futuro. É de conhecimento público que a combustão de carvão mineral, gás natural e petróleo libera gases causadores do “efeito estufa”. Em virtude disto, acordos globais, como o Protocolo de Kyoto, foram acertados a fim de estipular limites à emissão dos gases e o conseqüente aumento da temperatura global. A falta de insumos não-renováveis é também um assunto amplamente comentado na imprensa e é idéia consensual que, em virtude das regras de oferta e demanda, os insumos não-renováveis atingirão elevados valores.

Visto isso, atualmente fontes alternativas de energia para utilização industrial, veicular e residencial vêm sendo buscadas. Despontam como potenciais substitutas a hidroeletricidade, a biomassa (com destaque para o etanol e o biodiesel) e a energia eólica:

- Hidroeletricidade: Os países desenvolvidos já utilizam grande parte de seu potencial hidroelétrico e é pouco provável que este cenário seja alterado. Já nos países emergentes, por outro lado, há grande potencial a ser desenvolvido. Apesar de a hidroeletricidade ser um recurso renovável e tido como “energia limpa”, sofre forte oposição por parte de grupos internacionais, não figurando, por exemplo, na lista de incentivo por meio de créditos de carbono do protocolo de Kyoto [2]. Além disso, a implantação de novas usinas acaba por alagar enormes áreas, provocando alteração da flora e fauna e, como efeito seguinte a liberação de gás metano advindo da decomposição da área submersa.
- Biomassa: como principais itens, temos a obtenção de energia advinda da queima de bicomcombustíveis, como o etanol e o biodiesel. Atualmente, é viável a produção do etanol tanto pela cultura da cana-de-açúcar como pelo milho. O etanol anidro pode ser utilizado, por exemplo, como aditivo à gasolina em até 20%, sem alteração nos motores dos veículos. O modelo de produção baseado na cana-de-açúcar é bastante difundido no mundo como uma bandeira brasileira. O Brasil é líder na tecnologia para produção deste insumo e estimula o aumento em sua matriz energética. A produção via culturas de milho é bastante difundida nos Estados Unidos, porém apresenta rendimento energético muito inferior à cana brasileira. O biodiesel, por sua vez, tem potencial para substituir plenamente o diesel convencional, podendo ser adicionado em quaisquer proporções. Ele é produzido a partir de uma fonte

de gordura ou óleo vegetal e tem como fontes promissoras a mamona e o pinhão.

- Energia eólica: esta apresenta a maior taxa de crescimento de utilização entre as fontes não-renováveis, embora em termos absolutos ainda seja muito pouco expressiva e competitiva. Como principais pontos positivos, ela apresenta o potencial abundante e os custos de instalação decrescentes ao longo do tempo. [2]

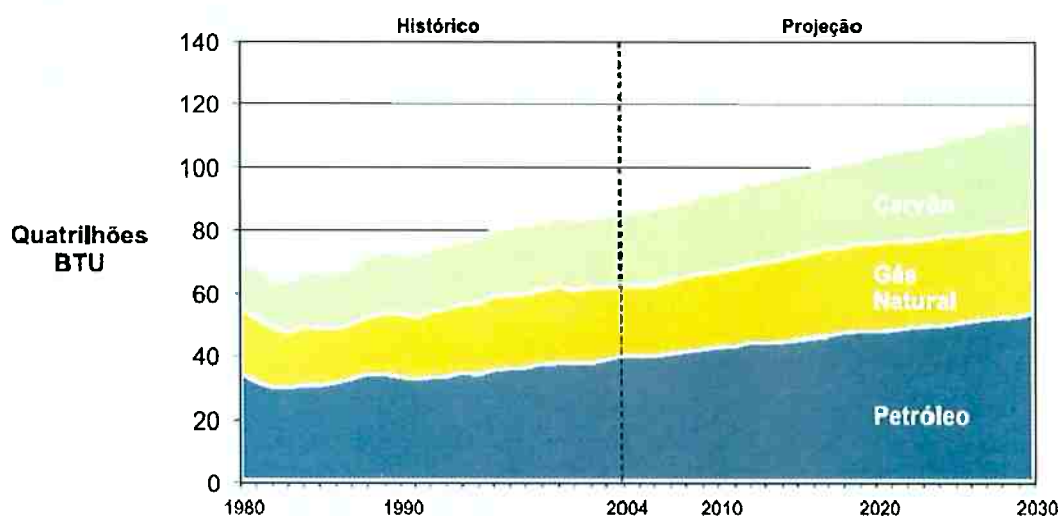
### **2.1.2. Matriz Energética Brasileira**

O panorama energético brasileiro é consideravelmente diferente daquele observado mundialmente. A participação de energias renováveis na matriz brasileira em 2007 foi de 46,4%, enquanto que a média mundial não ultrapassou os 14% [2]. Este cenário é sustentado principalmente devido ao papel de “âncora” exercido pelas fontes hidroelétricas. Além deste, é notável a crescente participação da biomassa, com a transformação de usinas de açúcar e álcool em complexos de bioenergia. Com relação às fontes não-renováveis, o Brasil também apresenta uma posição relativamente confortável. Embora não tenhamos reservas significativas de carvão mineral, atingimos a auto-suficiência no consumo de petróleo nos últimos anos. Com relação ao gás natural, somos dependentes de abastecimento externo, majoritariamente da Bolívia. Esta dependência deve ser reduzida nos próximos anos com a entrada em produção de novos campos, como o de Mexilhão na bacia de Santos.

Novas descobertas de grandes reservas de petróleo e gás natural em altas profundidades na chamada camada do pré-sal, deve garantir um futuro mais promissor a estes dois insumos no Brasil nas próximas décadas. Mais adiante trataremos com mais detalhes a respeito das reservas na camada de pré-sal.

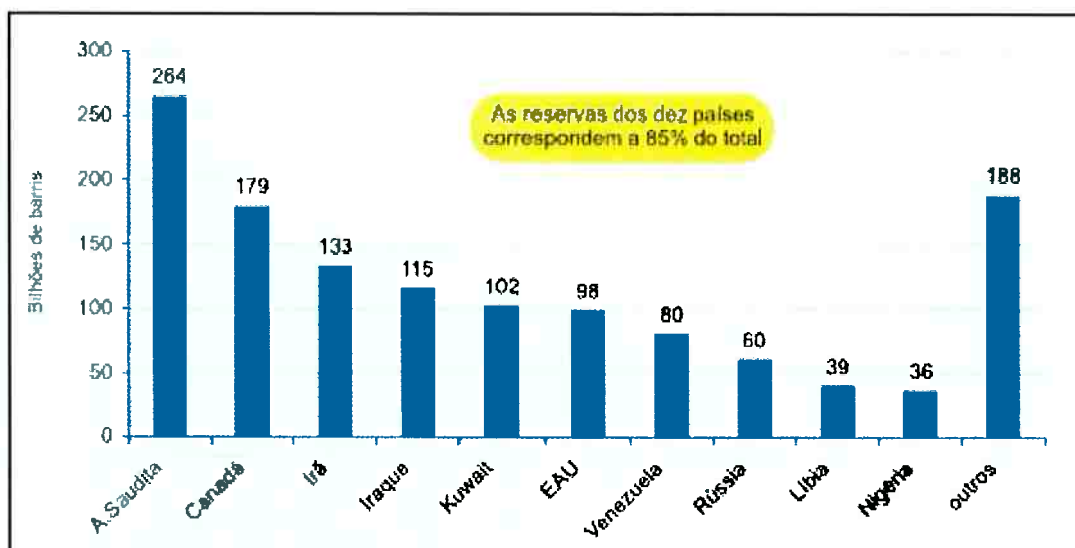
### 2.1.3. Petróleo no mundo

O petróleo é a principal fonte energética mundial. Trata-se de um óleo combustível com grande potencial de geração de energia. Pode ser extraído tanto na parte continental (onshore) como nas profundezas do oceano (offshore). O consumo de petróleo é crescente em todo o globo. Uma idéia da evolução no consumo deste insumo pode ser verificada na figura 3.



**Figura 3** – Consumo mundial de energia por fonte. [2]

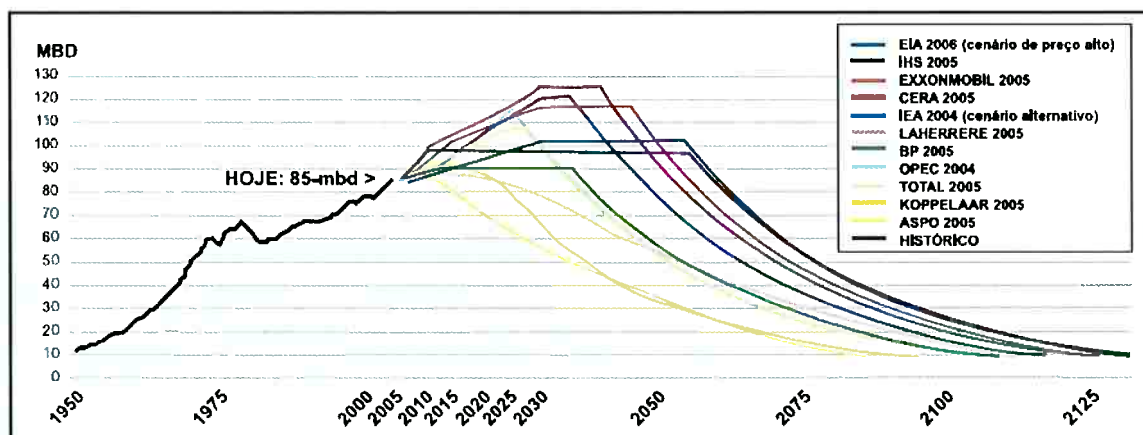
Pela sua importância estratégica, o petróleo é motivo de grande instabilidade geopolítica. Conforme ilustrado na figura 4, este insumo possui uma distribuição geográfica restrita, onde 85% das reservas mundiais de petróleo estão concentradas em dez países. Destes, nove estão ou estiveram envolvidos em turbulências geopolíticas. Esta situação vem se agravando em consequência da presença americana no Iraque e das ações inescrupulosas do governo teocrático iraniano.



**Figura 4 – Reservas mundiais de petróleo. [2]**

Outro aspecto relevante é que 90% das reservas de petróleo e de gás do mundo são controladas pelos governos dos países produtores, e não por empresas internacionais como a Shell, BP e Exxon. A dimensão deste controle é ilustrada pelo fato da Exxon, a empresa com maior valor de mercado do mundo em 2006 (412 bilhões de dólares), ser a 14ª empresa do mundo em reservas. As 13 primeiras são empresas estatais. A motivação principal destas nacionalizações é, naturalmente, de aumentar a participação do país na renda dos recursos energéticos. Entretanto, observa-se também uso crescente do petróleo como instrumento explícito nas relações internacionais (por exemplo, venda de óleo a preços subsidiados da Venezuela para Cuba, Argentina e Bolívia).

A vida útil do modelo atual, onde o consumo do petróleo é o carro-chefe para a sustentabilidade energética mundial é bastante controverso. Nesta questão, além do argumento geopolítico supracitado, outro ponto relevante diz respeito a oferta do óleo. O momento onde a produção de petróleo atinge ou atingirá o seu pico é bastante debatido. A figura 5 ilustra projeções das principais instituições envolvidas no mercado de petróleo com relação à produção nas próximas décadas. A combinação de uma produção declinante com uma demanda aquecida teria impacto explosivo nos preços do petróleo.



**Figura 5 – Projeção de produção de petróleo. [2]**

#### 2.1.4. Petróleo no Brasil

A história do petróleo no Brasil teve início na década de 40 com a primeira produção do óleo, no campo de Candeias, no Recôncavo Baiano, ainda sob a jurisdição do Conselho Nacional do Petróleo. Em 1953, foi criada a Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS, criando o monopólio estatal da pesquisa e lavra, refino e transporte do petróleo e seus derivados. Dez anos depois, o monopólio foi ampliado, incluindo atividades de importação e exportação. Em 1968, a PETROBRAS iniciou as atividades de prospecção offshore. No ano seguinte, era descoberto o campo de Guaricema, em Sergipe. Entretanto, foi em Campos, no litoral fluminense, que a PETROBRAS encontrou a bacia que se tornou a maior produtora de petróleo do país. O campo inicial foi o de Garoupa, em 1974, seguido pelos campos gigantes de Marlim, Albacora, Barracuda e Roncador.

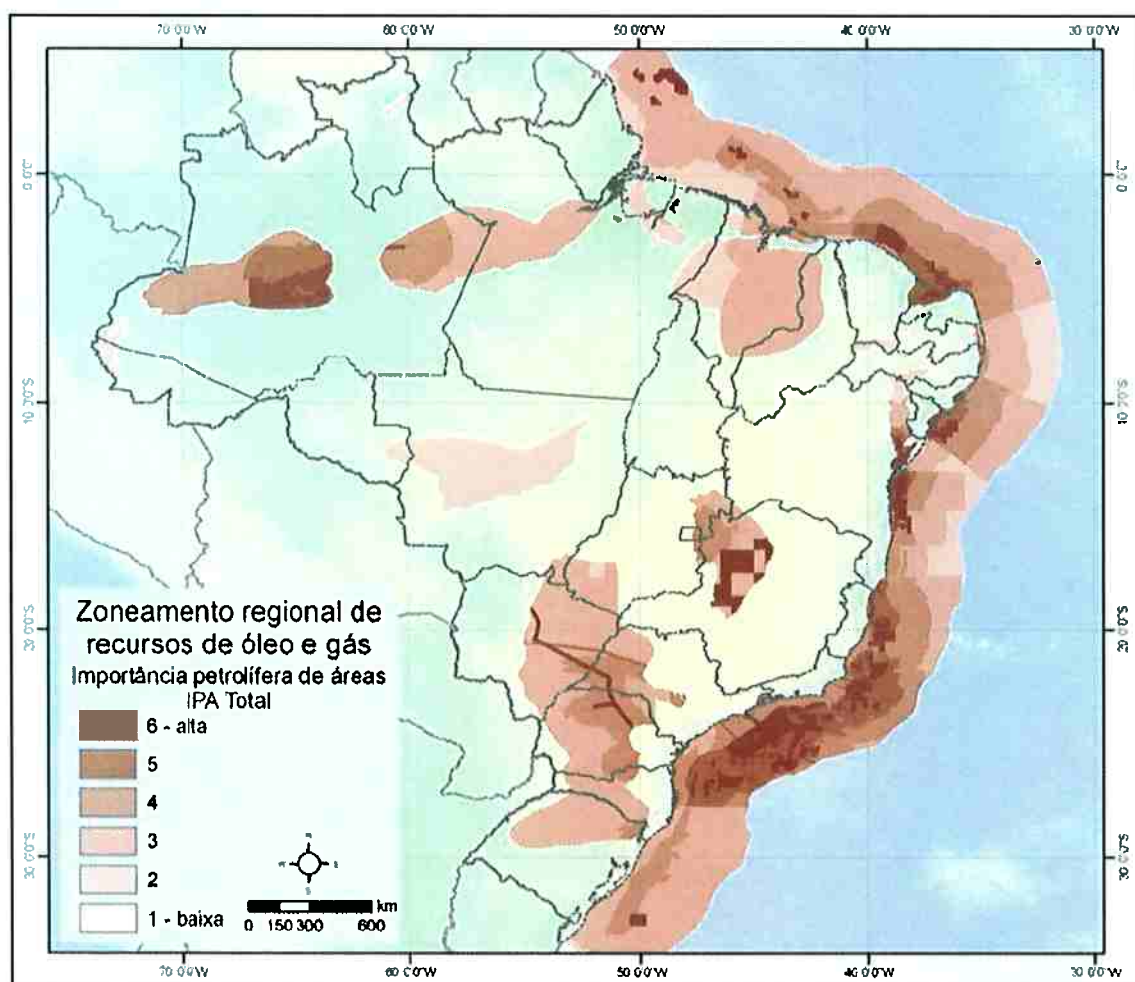
Dos poços iniciais às verdadeiras ilhas de aço que procuram petróleo no fundo do mar, o Brasil desenvolveu tecnologia de exploração em águas profundas e ultra profundas - O Brasil está entre os poucos países que dominam todo o ciclo de perfuração submarina em campos situados a mais de dois mil metros de profundidade.

A partir de 2002, a Petrobras ampliou sua área de prospecção, buscando novas frentes exploratórias nas bacias de Santos e Espírito Santo e bacias ainda pouco exploradas em suas águas profundas, como as da costa sul da Bahia, Sergipe, Alagoas e da margem equatorial brasileira. No ano seguinte, além do expressivo volume de petróleo descoberto, foram identificadas novas províncias de

óleo de excelente qualidade, gás natural e condensado, permitindo que as reservas e a produção da Companhia começassem a mudar para um perfil de maior valor no mercado mundial de petróleo.

Por fim, em meados de 2006 o Brasil alcança a auto-suficiência sustentável na produção de petróleo. Com o início das operações da FPSO (Floating Production Storage Offloading) P-50 no campo gigante de Albacora Leste, no norte da Bacia de Campos (RJ), a Petrobras alcançará a marca de dois milhões de barris por dia. É o suficiente para cobrir o consumo do mercado interno de 1,8 milhões de barris diários.

Conforme supracitado, as principais reservas do país estão localizadas no mar brasileiro. A figura 6 indica a localização destas.



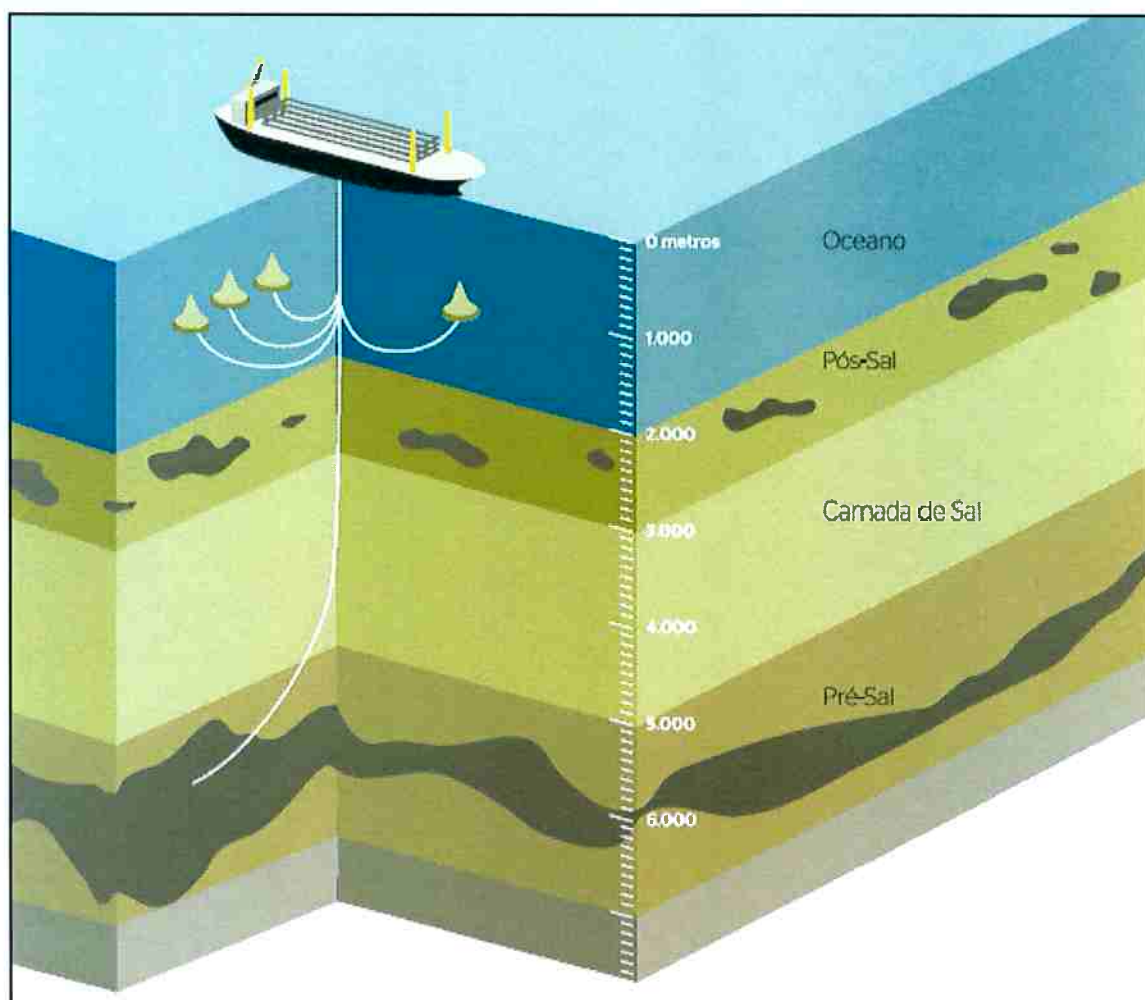
**Figura 6** – Localização das reservas de petróleo e gás natural em território brasileiro. [3]

O fato de nossas principais reservas descobertas estarem sob solo marinho trouxe diferenciação na exploração. No fundo do mar, a elevada pressão, diferentes temperaturas envolvidas, o agressivo meio corrosivo e o complexo conjunto de



forças envolvidas exigiram que os materiais envolvidos portassem propriedades mecânicas mais elevadas.

O estudo de materiais mais exigentes, entretanto, deve se tornar ainda mais audacioso frente às novas descobertas. Recentes análises demonstraram que o Brasil possui enormes reservas de petróleo em águas profundas, em uma região genericamente denominada pré-sal. Estas reservas, as maiores já anunciadas na última década, estão localizadas abaixo de uma camada de sal, há uma distância de cerca de 300 quilômetros da costa e com profundidades entre seis mil e sete mil metros. A figura 7 expõe, esquematicamente, a localização dessas reservas. [4]



**Figura 7** – Ilustração indicando a localização do pré-sal: reservas de petróleo sob a camada de sal. [4]

As perfurações já feitas não foram plenamente conclusivas, porém estima-se que existam até 30 bilhões de barris de petróleo nessas reservas que se estendem por 800 quilômetros da costa entre o Espírito Santo e Santa Catarina, passando por três bacias sedimentares (Espírito Santo, Campos e Santos).



Muitos desafios estão lançados na descoberta desta nova fronteira. Possíveis alterações nas regras de exploração, aprimoramento dos conceitos e possibilidades geológicas e o desenvolvimento de novos materiais são alguns deles.

## **2.2. Desenvolvimento dos aços API**

A produção de produtos petroquímicos, fundamental para a sociedade humana, requer intensivo uso de produtos tubulares para a prospecção, a extração, o transporte e o consumo. Além dos requisitos básicos de resistência e tolerância dimensionais, mais características desafiadoras estão sendo solicitadas a esses tubos devido ao aperfeiçoamento das técnicas de exploração e transporte, aumento da demanda por petroquímicos e aproveitamento das reservas atuais. Além destes, um dos principais efeitos a ser considerado é que, na medida em que as propriedades mecânicas dos tubos são melhoradas, a espessura de parede requerida para resistir às pressões internas ou externas é reduzida. Esta possibilidade promove substancial ganho no peso e no transporte dos tubos, bem como no volume de solda e na hora/soldador.

Na extração do petróleo e do gás natural, tubos são utilizados para a perfuração e revestimento de poços e na extração dos fluidos. Tubos também são utilizados no transporte dos poços até a superfície (no caso e plataformas marinhas) e dos locais de perfuração até as plantas de separação de impurezas e/ou refino.

Os tubos para estas aplicações são especificados por rígidas normas (API e ISO), cujo foco final é propiciar o aumento da segurança de uso. A produção destes tipos de tubos não é uma tarefa trivial, normalmente envolvendo constante análise desde o fornecedor do aço até o usuário final. Neste contexto, os principais desafios são:

- A obtenção das estreitas faixas de propriedades mecânicas nos tubos - o processo de fabricação pode alterar as propriedades mecânicas do tubo final em relação à matéria-prima utilizada;
- Controle da qualidade da matéria-prima - esta deve possuir baixo nível de inclusões e impurezas, especialmente enxofre (S) e fósforo (P);
- Juntas soldadas (para o caso de tubos com costura) homogêneas em relação ao metal base;

- Características dimensionais e geométricas muito bem controladas para oferecer homogeneidade aos tubos.

Neste trabalho, temos como escopo final o debate a respeito do aparecimento de manchas em tubos durante o processo de tratamento térmico. Os tubos que atendem a especificação API 5CT são denominados no mercado como tubos OCTG (*Oil Country Tubular Goods*). A tabela 1 simplificada mostra a classificação pela norma API 5CT, conforme o processo de manufatura e tratamento térmico:

**Tabela 1** – Processos de Manufatura e Tratamento Térmico – Especificação 5CT / ISO 11960.

Grupo	Grau	Tipo	Processo de Manufatura <sup>a</sup>	Tratamento Térmico	Temperatura de Revenimento °C min.
1	H40	-	S ou EW	Nenhum	-
	J55	-	S ou EW	Nenhum <sup>b</sup>	-
	K55	-	S ou EW	Nenhum <sup>b</sup>	-
	N80	1	S ou EW	<sup>c</sup>	-
	N80	Q	S ou EW	T & R	-
2	M65	-	S ou EW	<sup>d</sup>	-
	L80	1	S ou EW	T & R	566
	L80	9Cr	S	T & R <sup>e</sup>	593
	L80	13Cr	S	T & R <sup>e</sup>	593
	C90	1	S	T & R	621
	C90	2	S	T & R	621
	C95	-	S ou EW	T & R	538
	T95	1	S	T & R	649
	T95	2	S	T & R	649
3	P110	-	S ou EW <sup>f, g</sup>	T & R	-
4	Q125	1	S ou EW	T & R	-
	Q125	2	S ou EW	T & R	-
	Q125	3	S ou EW	T & R	-
	Q125	4	S ou EW	T & R	-

a - S = seamless process; EW = electric-welded process.

b - Todo comprimento normalizado (N), normalizado e temperado (N e T), ou temperado e revenido (T & R), de acordo com o fabricante ou como especificado no momento da compra.

c - Todo comprimento normalizado ou normalizado e temperado de acordo com o fabricante.

d - Todo o tubo deve ter corpo completo tratado termicamente. Todo comprimento normalizado (N), normalizado e temperado (N e T), ou temperado e revenido (T & R), de acordo com o fabricante ou como especificado no momento da compra.

e - Tipo 9Cr e 13Cr podem ser temperados em ar.

f - Requerimentos químicos especiais para EW P110 casing são especificados em outra tabela da norma.

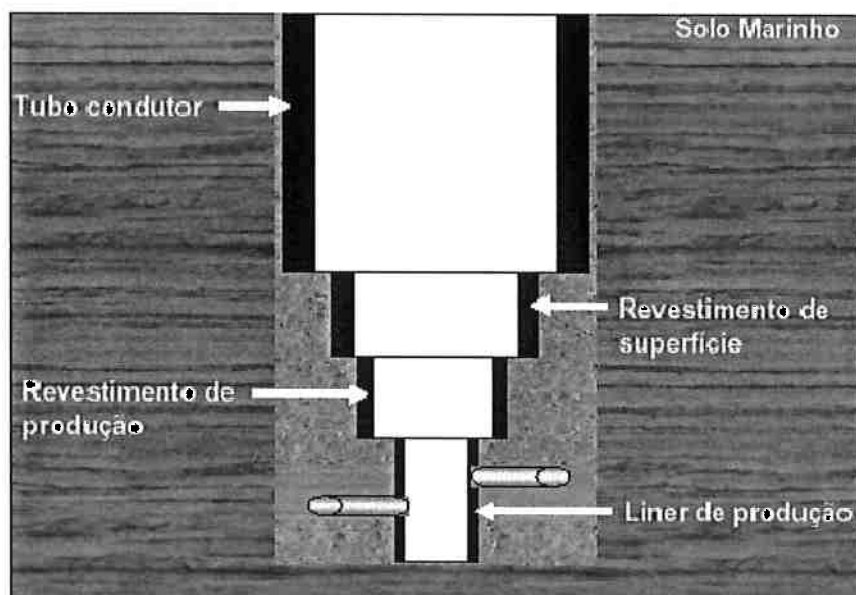
g - Requerimentos especiais únicos para EW P110 e Q125 são especificados em outra tabela da norma.

Estes tubos têm aplicação na perfuração e na extração de poços de petróleo e gás e podem ser classificados nos três tipos listados a seguir:

- Tubos de perfuração (drilling): são utilizados para a perfuração de poços;
- Tubos de revestimento (casing): são inseridos nas perfurações e assentados com cimento;
- Tubos de produção (tubing): são tubos posicionados dentro dos tubos de revestimento e utilizados para a extração de óleo e gás. Também são utilizados no transporte de fluidos hidráulicos para o acionamento de equipamentos. [5]

Cada coluna tem uma configuração diferente, que pode variar em função dos esforços solicitados, como pressão externa na parede do poço, que pode chegar a 10000 psi. Para tanto, são necessários tubo com alto valor de colapso e alto limite de escoamento, por isso, os tubos hoje chegam a ter até 15000 psi de limite de escoamento.

As colunas de produção são constituídas geralmente por tubos que são classificados como: tubo condutor, revestimento de superfície e revestimento intermediário, como pode ser visto na Figura 8.



**Figura 8** – Esquema ilustrativa de uma coluna usada para exploração de petróleo no mar. [6]

O tubo condutor é utilizado como o primeiro revestimento do poço e é assentado a pequenas profundidades, de 10 a 50 metros. Os diâmetros típicos são de 30", 20" e 13 3/8". O revestimento de superfície é assentado entre 100 a 600 metros com diâmetros de 20", 18 5/8", 16", 13 3/8", 10 3/4" e 9 5/8". O revestimento

intermediário possui uma faixa de assentamento bastante variável podendo ir de 1000 a 4000 metros; Os diâmetros típicos são de 13 3/8", 9 5/8" e 7". [6]

### **2.2.1. Produção de aços OCTG**

Como visto, existe, cada vez mais, a expectativa de uso de tubos OCTG com especificações mecânicas e químicas mais exigentes. Neste cenário, deve ser claro que os tubos devem possuir alta resistência mecânica, boa soldabilidade (para o caso dos tubos com costura), boa tenacidade e temperabilidade. Estas condições são controladas pela microestrutura final que, por sua vez, é resultante da composição química do aço e do processo de fabricação.

#### **2.2.1.1. Composição química**

Para as aplicações específicas dos tubos OCTG exigem a utilização de aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) de classificação API. Estes são aços microligados que possuem apreciável resistência mecânica, combinada com ductibilidade e tenacidade, além da temperabilidade necessária.

Nestes aços, os elementos de liga desempenham uma função na determinação da microestrutura e nas propriedades dos aços em geral. Sua influência é obtida através de seus efeitos em solução sólida e, principalmente, de seus efeitos como precipitados. Vejamos uma breve descrição dos principais elementos dos aços ABRL:

- Carbono: historicamente o carbono é considerado o elemento que oferece a menor relação custo/benefício para aumentar a resistência mecânica nos aços estruturais. Entretanto, no caso de aços para tubos, o carbono deve ser utilizado na menor quantidade possível, visando melhor soldabilidade (alcançada por um menor carbono equivalente), menor suscetibilidade à trinca a frio na zona afetada pelo calor (ZAC) e também melhores tenacidade e ductilidade. Comparado com os outros mecanismos de endurecimento (refino de grão, endurecimento por precipitação e encruamento) é considerado o menos desejável (pois aumenta mais significativamente a temperatura de transição dúctil-frágil, diminuindo a tenacidade do material) [7].

- Manganês: o elemento mais comumente utilizado nos aços para dutos, que provoca endurecimento por solução sólida, é o Mn. A melhora na soldabilidade destes aços teve início com a substituição de C por Mn. Uma alta relação Mn/C acarreta em melhor tenacidade para um mesmo nível de resistência. Por outro lado, se a resistência à trinca induzida por hidrogênio for desejada, é prudente limitar o teor de Mn, que só pode ser aumentado se o teor de C for reduzido. O Mn também possui um efeito marcante na temperabilidade do aço. Quando aumenta de 1,40 para 1,60 e deste para 1,80% a microestrutura transforma-se de ferrita-perlita para ferrita-perlita-bainita e para ferrita-bainita, respectivamente [7].
- Boro: é utilizado para aumentar a temperabilidade do aço. O boro concentra-se nos contornos de grão dificultando a nucleação da ferrita poligonal. Para aumentar a sua efetividade deve-se evitar a formação de nitreto de boro através de adições de Ti que tem maior afinidade pelo N. A adição de boro deve ser limitada em torno de 0,002%. Teores acima destes podem levar à precipitação de  $\text{Fe}_2\text{B}$  ou  $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ , favorecendo a nucleação da ferrita poligonal. Isto pode ser prevenido através da adição de Ti ou Nb que têm maior afinidade pelo C [7].
- Nióbio: o nióbio é o elemento mais eficaz para retardar a recuperação e a recristalização da austenita durante a laminação controlada (este processo será detalhado em tópico posterior). Isto permite que o aço seja laminado em uma temperatura onde a recristalização da austenita não ocorre, gerando uma austenita fina e severamente encruada. A consequência disto é o aumento do número de sítios para nucleação preferencial dos novos grãos de ferrita, como os contornos de grão austenítico e as bandas de deformação. Quanto maior a taxa de nucleação, menor será o tamanho de grão ferrítico final. Além disso, o nióbio forma precipitados que contribuem para o mecanismo de endurecimento por precipitação. Este retardo da recristalização da austenita induz temperaturas de laminação relativamente altas. Isto significa menores tempos de laminação e uma menor carga aplicada, resultando em um processo mais econômico [7]. Durante o resfriamento acelerado (este processo também será tratado em tópico posterior), o Nb contribui para a formação de uma estrutura acicular através do impedimento da formação de ferrita [8].

- Nitrogênio: é conhecido que o N livre no aço, não combinado na forma de nitreto, é extremamente nocivo para a tenacidade. Portanto, um baixo teor de N deve ser especificado para a chapa. O teor de N no aço é mais importante para a ZAC e para o metal de solda, onde o ciclo térmico pode provocar um aumento na quantidade de N livre. Por isso, é usual utilizar combinações com elementos que formam nitretos estáveis a altas temperaturas para reduzir o nitrogênio em solução sólida intersticial no aço [7].
- Titânio: o titânio possui grande afinidade pelo nitrogênio e forma nitretos extremamente estáveis a altas temperaturas. Além de seu efeito positivo no sentido de reduzir o teor de N livre, o precipitado TiN resultante não se dissolve nas altas temperaturas atingidas durante a soldagem, controlando o tamanho do grão austenítico. As partículas de TiN mais efetivas para melhorar a tenacidade são as mais finas e mais uniformemente distribuídas, que são obtidas com uma baixa temperatura de formação dos precipitados. Quanto mais baixo os teores de Ti e N, mais baixa será a temperatura de formação do TiN e, conseqüentemente, mais finas e uniformemente distribuídas serão as partículas. Por este motivo, um baixo teor de N deve estar combinado com um valor de Ti próximo da razão estequiométrica. Com adições de Ti acima do estequiométrico, a tenacidade, tanto do metal de base quanto da ZAC é prejudicada. O titânio também é empregado para evitar o crescimento do grão austenítico durante a fase inicial da laminação. Isto é possível porque o Ti forma precipitados estáveis a altas temperaturas que se prendem nos contornos de grão da austenita, evitando o seu crescimento através da ancoragem dos contornos de grão [7].
- Vanádio: este elemento é utilizado para atingir os níveis requeridos de resistência através de endurecimento por precipitação. O mecanismo predominante de endurecimento envolve a precipitação de nitreto de vanádio na matriz ferrítica [6]. A precipitação do V na ferrita acicular formada no resfriamento acelerado aumenta a capacidade de encruamento do aço, elevando a resistência mecânica [8].
- Cobre, Cromo e Molibdênio: o efeito dos precipitados nas propriedades é função do seu tamanho e da temperatura em que estes se formam em relação à temperatura de transformação. A presença de Cu, Cr e Mo em solução sólida tende a conter a precipitação, forçando que esta ocorra em

uma temperatura mais baixa resultando em um refino dos precipitados. O Mo aumenta a temperabilidade, diminuindo a formação de perlita e facilitando a formação de ilhas de martensita a partir da austenita retida em uma matriz ferrítica [7].

- Enxofre: o processo de fabricação padrão produz aços com baixos teores de enxofre, aproximadamente 0,005 a 0,010%, e é usual utilizar estes valores para garantir o alongamento requerido e uma alta energia Charpy, que é necessária para resistir à propagação de fratura dúctil em gasodutos. Além disso, em condições de serviço em ambiente ácido, requisitos adicionais são necessários para melhorar a resistência do aço ao processo de trinca induzida pelo hidrogênio. Estas trincas são causadas pela recombinação do hidrogênio atômico em locais onde há inclusões, resultando em um aumento da pressão no local. Portanto, para essas condições, torna-se necessário o controle do teor de enxofre para níveis bem menores. Adicionalmente, o controle do formato das inclusões de enxofre através da adição de Ca (globulização das inclusões) ajuda a prevenir a formação de MnS [7].

A composição química destes aços deve respeitar os limites definidos pela especificação API 5CT. O intervalo de composição química permitido está apresentado de forma simplificada na tabela 2:

**Tabela 2** – Composição química, fração mássica (%) – Especificação 5CT / ISO 11960.

Grupo	Grau	Tipo	C		Mn		Mo		Cr		NI	Cu	P	S	Si
			min	max	min	max	min	max	min	max	max	max	max	max	max
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	H40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0300	0,0300	-
	J55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0300	0,0300	-
	K55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0300	0,0300	-
	N80	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0300	0,0300	-
	N80	Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0300	0,0300	-
2	M65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0300	0,0300	-
	L80	1	-	0,43 <sup>a</sup>	-	1,90	-	-	-	-	0,25	0,35	0,0300	0,0300	0,45
	L80	9Cr	-	0,15	0,30	0,60	0,90	1,10	8,00	10,00	0,50	0,25	0,0200	0,0100	1,00
	L80	13Cr	0,15	0,22	0,25	1,00	-	-	12,00	14,00	0,50	0,25	0,0200	0,0100	1,00
	C90	1	-	0,35	-	1,20	0,25 <sup>b</sup>	0,85	-	1,50	0,99	-	0,0200	0,0100	-
	C90	2	-	0,50	-	1,90	-	SL	-	SL	0,99	-	0,0300	0,0100	-
	C95	-	-	0,45 <sup>c</sup>	-	1,90	-	-	-	-	-	-	0,0300	0,0300	0,45
	T95	1	-	0,35	-	1,20	0,25 <sup>d</sup>	0,85	0,40	1,50	0,99	-	0,0200	0,0100	-
	T95	2	-	0,50	-	1,90	-	-	-	-	0,99	-	0,0300	0,0100	-
	P110	e	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0300 <sup>f</sup>	0,0300 <sup>f</sup>	-
4	Q125	1	-	0,35	-	1,35	-	0,85	-	1,50	0,99	-	0,0200	0,0100	-
	Q125	2	-	0,35	-	1,00	-	SL	-	SL	0,99	-	0,0200	0,0200	-
	Q125	3	-	0,50	-	1,90	-	SL	-	SL	0,99	-	0,0300	0,0100	-
	Q125	4	-	0,50	-	1,90	-	SL	-	SL	0,99	-	0,0300	0,0200	-

a - A quantidade de carbono para L80 pode ser aumentada até 0,50% max se o produto é temperado em óleo.  
b - A quantidade de molibdênio para o grau C90 tipo 1 não tem tolerância mínima se a espessura da parede é menor que 17,78 mm.  
c - A quantidade de carbono para C95 pode ser aumentada até 0,55% max se o produto é temperado em óleo.  
d - A quantidade de molibdênio para T95 pode ser decrescida para 0,15% min. se a espessura da parede é menor que 17,78 mm.  
e - Para EW grau P110, a quantidade de fósforo deverá ser 0,020% max. e a quantidade de enxofre, 0,010% max.  
SL = Sem limite.

### 2.2.1.2. Processo de fabricação

O processo de fabricação para a obtenção de tubos com a microestrutura desejada começa com a especificação de bobinas adequadas. Até os anos 70, a laminação convencional com tratamento térmico de normalização proporcionava microestrutura ferrítica-perlítica grosseira. Com esta estrutura, entretanto, não é possível obter os elevados níveis de resistência mecânica exigidos pelas aplicações na indústria petrolífera. Em meados dos anos 70 um importante avanço no desenvolvimento das bobinas ocorreu com o advento da laminação controlada. Este processamento termomecânico confere aos aços microligados propriedades mecânicas superiores em comparação com os aços com mesmo nível de elementos de liga, além de proporcionar boa tenacidade e soldabilidade. O produto final deste processo é um aço com granulação ferrítica fina. O refinamento da estrutura pode ser explicado pela alta taxa de nucleação da ferrita em decorrência do grande número de sítios para deformação preferencial como contornos de grão austenítico e bandas de deformação. A figura 9 ilustra o processo de nucleação propiciado pela laminação controlada. [9]

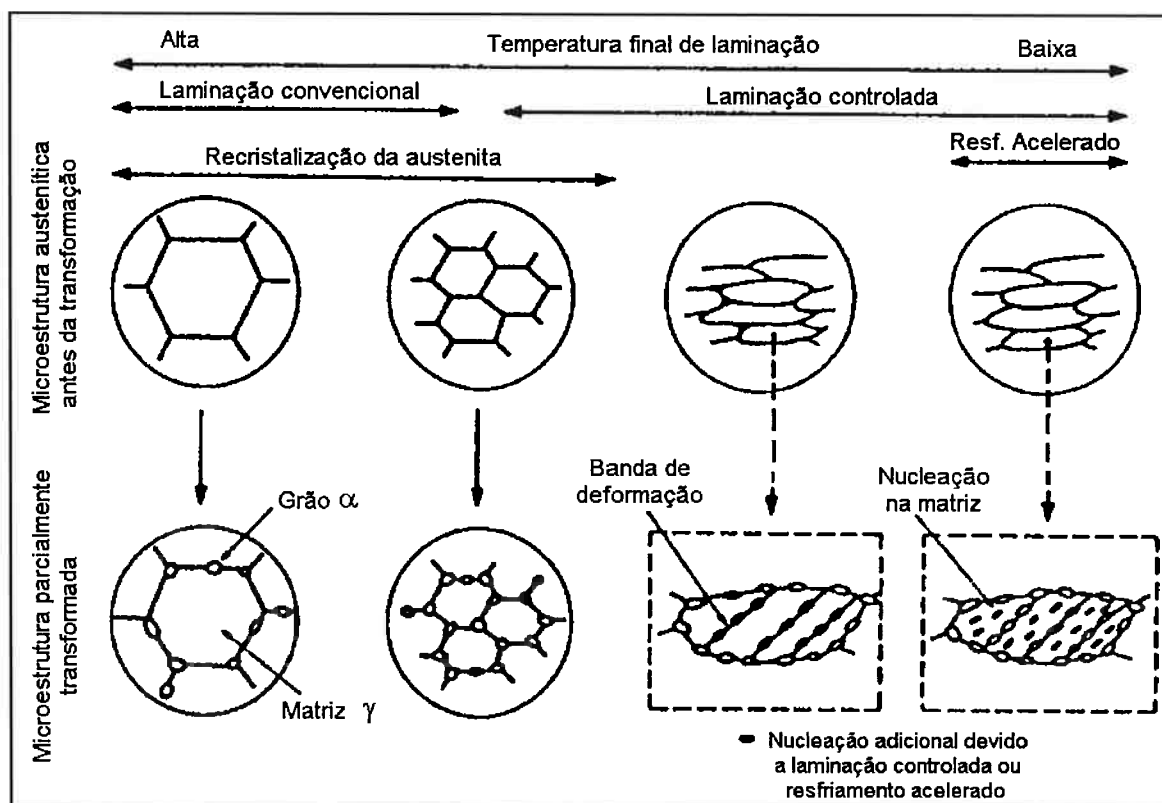


Figura 9 – Diferentes processos de nucleação. [13]



Na década seguinte um processo complementar, o resfriamento acelerado foi desenvolvido. O resfriamento acelerado ocorre após a laminação controlada, e se dá por meio da utilização de água e taxas de resfriamento de 15 a 20 °C por segundo. Este resfriamento ocorre usualmente entre 800 °C e 550 °C, sendo posteriormente resfriado ao ar. Um efeito adicional deste processo é a redução do tempo disponível para a difusão do C durante a transformação da austenita. Isso evita a segregação desse elemento para a parte central da bobina, minimizando a formação de microconstituintes duros que são um ponto fraco para a ocorrência de fragilização por hidrogênio em tubulações que conduzem óleo com alto teor de H<sub>2</sub>S [11]. O advento do resfriamento acelerado foi fundamental para a obtenção de aços cujo limite de escoamento mínimo é de 80 ksi (tal como o aço alvo deste estudo). Dessa forma obtém-se uma microestrutura final ferrítica-bainítica com granulação ainda mais fina. Os aços com microestrutura bainítica possuem um limite de resistência bem superior aos aços ferríticos e perlíticos para um mesmo teor de carbono (um aço com 30% de fração de bainita pode ter essa propriedade aumentada em mais de 50%).

O principal objetivo destes processos de laminação é obter uma microestrutura final com o menor tamanho de grão possível, já que este é o único mecanismo capaz de melhorar o limite de escoamento do aço juntamente com a tenacidade sem prejudicar a soldabilidade. Outra maneira é facilitar a formação de texturas aciculares, que possuem melhor tenacidade e resistência que as texturas poligonais. Isto pode ser alcançado através da adição de elementos de liga tais como Mn, Cr, Mo ou Ni, que retardam a transformação da austenita, aumentando a temperabilidade e a fração volumétrica de bainita.

Deve-se ressaltar que o aumento das propriedades mecânicas é obtido por meio de conjunto de mecanismos de endurecimento. Entre eles, tem-se o refino de grão, precipitação de segunda fase, transformação de fase, formação de textura, solução sólida e encruamento [9].

Após entendermos os aspectos relevantes envolvidos na preparação das bobinas, vamos analisar detalhadamente as etapas do processamento de tubos a partir destas: [12]

- Desbobinamento: consiste de uma desbobinadeira que tem como objetivo desenrolar a bobina para iniciar o processamento. Defeitos característicos

desta etapa: arranhões na superfície da bobina comprometendo a espessura ou gerando retrabalho.

- Aplainamento: consiste no aplainamento da bobina por meio de rolos. Defeitos característicos desta etapa: arranhões na superfície da bobina comprometendo a espessura ou gerando retrabalho.
- Corte da ponta da bobina: quando necessário, é cortada a parte irregular da bobina, para propiciar um início de soldagem uniforme. Defeitos característicos desta etapa: corte irregular da ponta da bobina.
- Centralização da bobina: a bobina é guiada por cilindros centralizadores móveis, para manter a sua centralização na mesa. Defeitos característicos desta etapa: amassamento nas bordas ou no sentido da largura da bobina que pode reprovar o tubo por não atender os requisitos especificados.
- Corte de aparas: a bobina passa por um conjunto de tesouras circulares que tem como objetivo cortá-la lateralmente, nos dois lados, deixando na largura ideal para a formação do tubo. Defeitos característicos desta etapa: rebarbas, amassamentos, falha de material, incrustações ou corte deficiente que compromete o processo de soldagem, gerando falta de fusão, defasagem de bordas e raspagem deficiente.
- Pré-formação: a pré-formação é efetuada em duas etapas, utilizando-se dois conjuntos de rolos côncavos e convexos, os quais deixam a tira com a forma do rolo, iniciando a formação do tubo. Defeitos característicos desta etapa: incrustação no material ou buracos proveniente de materiais estranhos no rolo ou algum material estranho que pode cair sobre a tira de bobina e ficar incrustado na chapa e/ou no rolo, deixando marcas em todos os tubos na sequência, arranhões e marcas de rolos.
- Formação de bordas: o formador de bordas é um conjunto de rolos côncavos e convexos que tem por finalidade formar nas bordas da “tira” uma curvatura bem próxima à do tubo a ser produzido, facilitando assim, a conformação. Defeitos característicos desta etapa: deformação das bordas, incrustações de material estranho, arranhões e marcas de rolo.
- Gaiolas: as gaiolas são constituídas de conjuntos de rolos reguláveis que são ajustados de modo a proporcionar um curvamento gradual, equalizando assim o raio de curvatura da saída do pré-formador com o de entrada do “Fin

- Pass“. Defeitos característicos desta etapa: deformação de bordas, formação irregular do tubo, amassamento no tubo.
- “Fin pass”: o fin pass é constituído de três conjuntos de rolos côncavos. Os rolos superiores possuem anéis centrais cuja principal finalidade é promover nas bordas da tira um ângulo de fechamento, chamado ângulo de convergência, para que se possa efetuar a soldagem. Uma outra finalidade destes rolos é proporcionar uma continuidade ao processo de conformação da “tira”, para o diâmetro do tubo a ser produzido. Defeitos característicos desta etapa: deformação das bordas da chapa, ângulo de fechamento do tubo para soldagem irregular, falta de fusão, defasagem de bordas, arranhões e marcas de rolos.
- Soldagem: quando a “tira” chega na placa de solda, o tubo já está praticamente formado, faltando apenas unir as bordas através do processo de soldagem por resistência elétrica – alta frequência, e a soldagem tem que ser efetuada por soldador devidamente qualificado, e com um processo também qualificado. A soldagem das bordas se dá em duas etapas, a saber:
  - Através de uma sapata de cobre ou prata (eletrodo não consumível), localizada em cada borda da tira, é conduzida uma corrente elétrica de alta frequência. Esta corrente proporciona um aquecimento das bordas devido ao efeito Joule, chegando à temperatura de fusão no momento do contato.
  - Como o material adjacente às bordas está em “estado pastoso”, é introduzida então uma força de compressão das bordas através da “placa de solda” que garante assim uma completa fusão.

A placa de solda é constituída de rolos côncavos ajustáveis a fim de que se tenha o recalque necessário para uma boa soldagem. Normalmente esse recalque é de 3,0 a 10,0 mm. O material expulso da área de fusão, pelo recalque, aloja-se na superfície interna e externa da solda, e posteriormente são retirados através de raspagem, utilizando-se pastilha de metal duro presa a um suporte de ferramenta de cabeçote ajustável. A eliminação do excesso da solda é efetuada na superfície interna e externa simultaneamente. Defeitos característicos desta etapa: trinca, falta de fusão, hook crack, solda fria, penetradores, defasagem de borda, raspagem deficiente, amassamento lateral do tubo, arranhões e marcas de rolo.

- Tratamento térmico da solda: o tratamento térmico da região da solda é feito por duas estações de tratamento, localizadas após a máquina de soldagem. O resfriamento é feito ao ar até o tubo atingir uma temperatura inferior a 300° C. Em seguida, o resfriamento é feito por aspersão de água. O tratamento térmico efetuado assemelha-se a uma normalização e tem por finalidade garantir uma boa ductilidade à região da solda. Defeitos característicos desta etapa: trinca, falta de tratamento térmico, excesso de tratamento térmico, altura da solda acima do especificado, amassamento na lateral do tubo, arranhões e marcas de rolo.
- Pré-calibragem: a pré-calibragem é efetuada pelos rolos chamados "Pull - Out", que têm a finalidade de puxar o tubo e, ao mesmo tempo, fazer uma pré-calibração. O esforço realizado pelo "Pull – Out" provoca a redução do perímetro do tubo e, conseqüentemente, acréscimo da espessura na região da solda em virtude da alta temperatura local. Defeitos característicos desta etapa: trinca, espessura abaixo do mínimo especificado por falta de aperto para aumento da espessura e altura da solda acima do especificado por excesso de aperto, amassamento lateral do tubo, arranhões e marcas de rolo.
- Calibragem dos tubos: os calibradores são formados por 4 conjuntos independentes, sendo que, cada conjunto é montado com rolos côncavos ajustáveis para os seguintes diâmetros de tubo:
  - tubos de diâmetro de 4 ½" a 9 5/8" - cada conjunto formado com 2 rolos, superior e inferior.
  - tubos de diâmetro de 10 ¾" a 20" - cada conjunto é formado com 4 rolos, superior, inferior e 2 laterais.

Os rolos têm a função de calibrar o tubo, ajustando assim o seu perímetro, diâmetro e empeno, para as dimensões especificadas, sendo a calibração efetuada a frio. O penúltimo calibrador tem também a função de ajustar a retidão (empeno) do tubo e para tanto é dotado de um sistema de ajuste transversal em relação à linha de formação do tubo. Defeitos característicos desta etapa: perímetro fora do especificado, diâmetro fora do especificado, tubo empenado, amassamento na lateral do tubo, arranhões e marcas de rolos.

- Ultra-som automático: Nesta etapa a região da solda é inspecionada por um sistema automático de ultra-som, visando detectar qualquer descontinuidade

característica do processo de soldagem ERW, auxiliando como controle de processo. Esta inspeção é feita por pares de transdutores angulares posicionados a distâncias pré-estabelecidas em relação à solda.

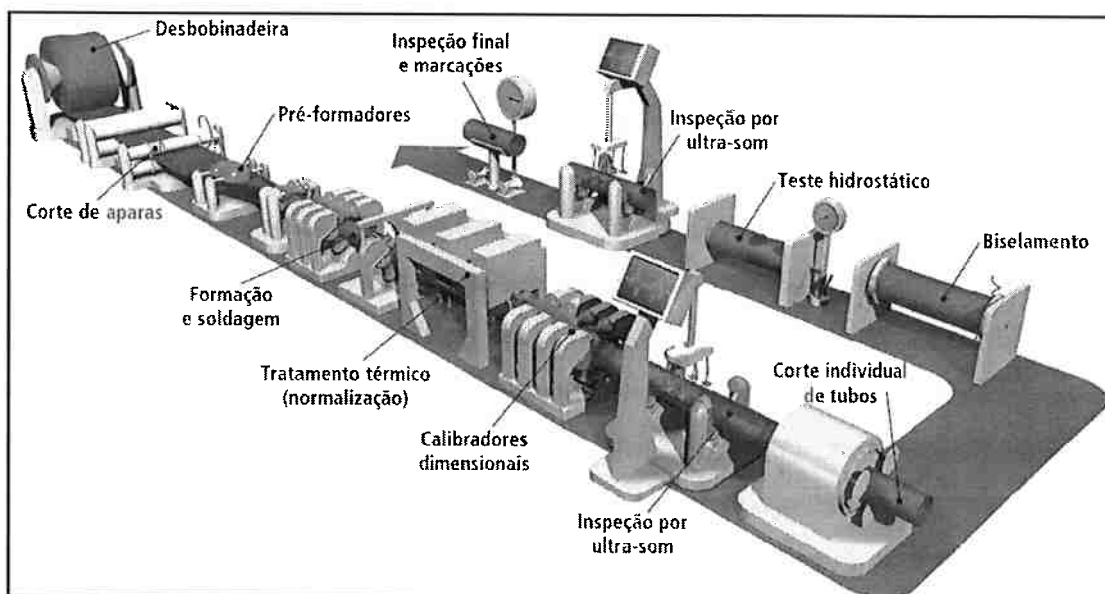
- Corte em tramos dos tubos: os tramos são cortados através de um cortador móvel que é constituído de três facas em forma de disco que giram externamente ao tubo, e o corte é feito a frio e nas dimensões especificados para cada obra. Defeitos característicos desta etapa: corte do comprimento fora do especificado e marcas e arranhões provocados pelas facas quando giram e tocam no tubo.
- Identificação dos tramos: cada tramo de uma determinada bobina é identificado através de um código que mantém a rastreabilidade do tubo ou perfil em relação à documentação da usina e todos os registros efetuados durante a fabricação, inspeção e testes. Defeitos característicos desta etapa: divergência de marcação entre o marcado no tubo e o número da documentação.
- Corte das pontas e anéis dos tubos: as pontas e anéis dos tubos são seccionados por um cortador estacionário que é constituído de três facas em forma de disco que giram externamente ao tubo, e o corte é feito a frio. São cortados anéis para os testes de amassamento e ensaios de laboratório. Defeitos característicos desta etapa: corte do comprimento dos anéis fora do especificado, corte do comprimento dos tubos fora do especificado e marcas e arranhões provocados pelas facas quando em movimento e tocam no tubo.
- Esmerilhamento das extremidades da solda interna: é efetuado o esmerilhamento da solda interna, nas duas extremidades dos tubos, numa extensão aproximadamente de 50 mm, removendo assim qualquer ressalto deixado pelo raspador interno. Esta operação é efetuada para proporcionar um perfeito biselamento através dos tornos copiadores. Defeitos característicos desta etapa: esmerilhamento irregular não deixando o acabamento no contorno do tubo.
- Biselamento das extremidades dos tubos: as extremidades dos tubos são usinadas para execução dos biséis, através de torno copiador. Defeitos característicos desta etapa: bisel fora das dimensões especificadas, ângulo

do bisel fora do especificado, ortogonal fora da dimensão especificada, rebarba no bisel, bisel virado e deformado pela usinagem.

- **Teste hidrostático:** o equipamento para o teste hidrostático é constituído por duas placas equipadas com gaxetas de borracha que vedam as extremidades do tubo. Após o preenchimento do tubo com água é feita a pressurização, por meio de um sistema de injeção de pressão. A pressão especificada é mantida por um período de tempo controlado por um temporizador automático. O teste hidrostático tem uma limitação de pressão em função do esforço nas placas. Diâmetros grandes, espessura grossa e alto grau podem ocasionar um esforço excessivo nas placas do teste hidrostático. Defeitos característicos desta etapa: vazamento do tubo, vazamento das gaxetas, vazamento do equipamento durante o teste do tubo, empeno do tubo e escoamento do tubo.
- **Reparos por lixamento:** todos os defeitos marcados para lixamento devem ser removidos, somente por lixamento. Defeitos característicos desta etapa: lixamento não acompanhando o contorno do tubo; lixamento profundo, ficando com a espessura abaixo do mínimo especificado.
- **Ultra-som automático:** Nesta etapa a região da solda é novamente inspecionada por um sistema automático de ultra-som, visando garantir a sanidade da solda. Esta inspeção é feita por um conjunto de transdutores angulares posicionados a distâncias pré-estabelecidas em relação à solda.
- **Inspeção Visual e Dimensional:** todos os defeitos visuais são identificados pelo inspetor para que seja feito o reparo por lixamento ou por soldagem. Também nesta etapa é feito o controle dimensional do tubo (Ex.: ovalização, perímetro, empeno, ortogonalidade, verificação do ângulo do bisel, alinhamento da junta, embicamento, espessura, etc.).
- **Inspeção do Peso, Comprimento e Marcação:** os tubos são posicionados sobre uma balança para verificação se o peso e comprimento atendem aos limites especificados. Posteriormente, é feita a marcação por intermédio de pistola de ar comprimido utilizando tinta e moldes em chapelona e uma etiqueta adesiva com as informações necessárias para manter a rastreabilidade do tubo. Na etiqueta adesiva existe um código de barra que auxilia na identificação do produto.

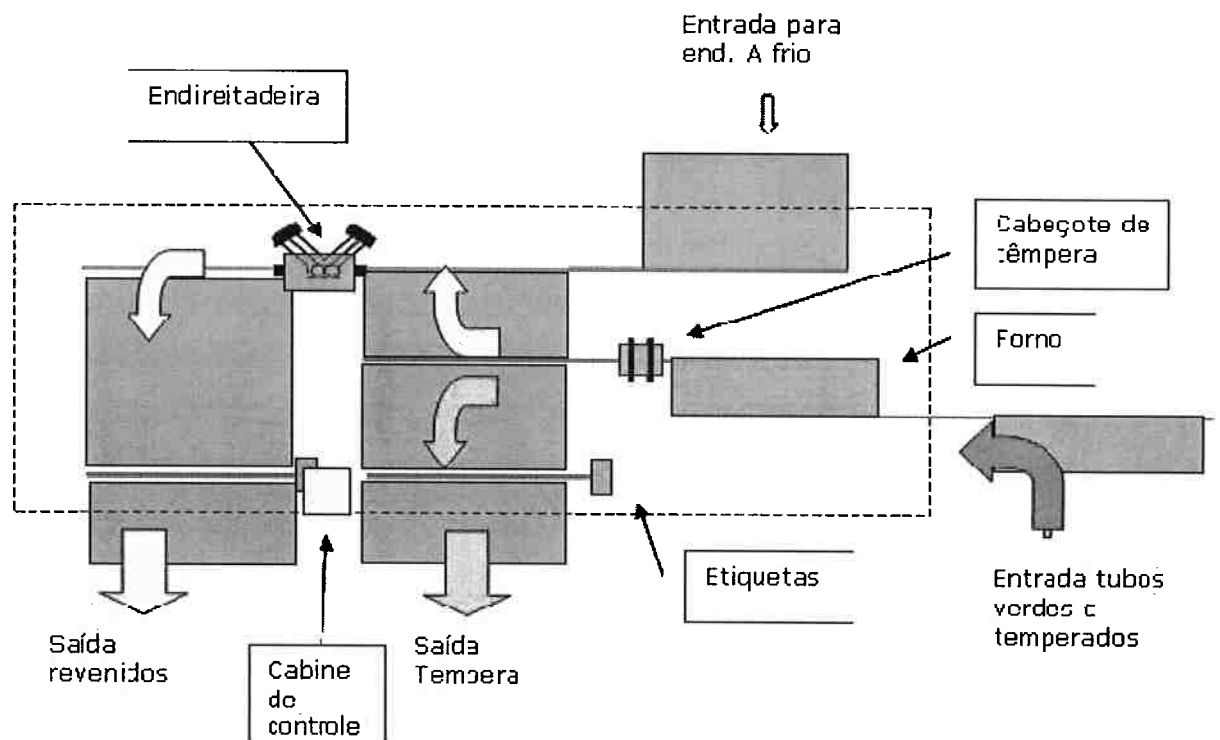
- Proteção superficial externa: quando especificado, os tubos recebem uma camada de proteção externa (verniz), para proteger contra oxidação superficial externa. Defeitos característicos desta etapa: falha de aplicação de verniz e excesso de verniz.

A figura 10, traz um resumo das etapas descritas acima.



**Figura 10** – Resumo das etapas de fabricação dos tubos antes do tratamento térmico.

- Tratamento térmico: Após estas etapas, os tubos são encaminhados para os processos de tratamento térmico. Este passo se divide em duas etapas distintas, onde, na primeira é feita a austenitização do tubo em forno a gás natural, passando pelo descamador e cabeçote de têmpera, saindo a temperaturas baixas conforme curva de resfriamento contínuo (CRC) do material. A atmosfera do forno é controlada segundo diversos parâmetros, com destaque para a relação ar/gás, a qualidade do gás e a pressão. A etapa de têmpera visa a obtenção de melhores propriedades no tubo por meio da alteração da microestrutura. Ao fim do processo de têmpera, espera-se que a estrutura do produto seja 100% martensítica. A segunda etapa é o revenimento, que consiste em aquecimento do tubo há cerca de 470° C à 650° C variando de acordo com o grau (limite de escoamento) desejado. O revenimento tem com objetivo o alívio de tensão e o ajuste das propriedades requeridas. Espera-se que ao fim do processo de revenimento, obtenha-se 100% de martensita revenida. A figura 11 representa um esquema do processo de tratamento térmico. [6]



**Figura 11** – Esquema do processo de tratamento térmico de têmpera e revenimento. [6]

Devido às possíveis distorções remanescentes provocadas pelo aquecimento/resfriamento do tubo no tratamento térmico, este é encaminhado ainda a uma endireitadeira que possui pares de rolos e variação de ângulos e aperto. A correção destas distorções é fundamental para a obtenção de um dimensional adequado, uma vez que o tubo será roscado no final do processo.



### 3. Materiais e Métodos

Este trabalho envolveu a análise de diferentes documentos, conforme descreve a Tabela 3 abaixo:

**Tabela 3** – Documentos analisados neste trabalho.

Nº	Título do Documento
1	Relatório Arquivo USP_análises
2	Relatório Fornecedor de Matéria-Prima I
3	Relatório Fornecedor de Matéria-Prima II [13]
4	Relatório Fornecedor do Produto I [14]
5	Resultado de análise por difratometria de raios X - Laboratório de Caracterização Tecnológica - POLI - USP
6	Relatório Fornecedor de Matéria-Prima III
7	Relatório Fornecedor do Produto II

O primeiro documento não foi disponibilizado ao autor deste trabalho. As informações contidas neste trabalho que referenciam o documento N°1 foram trazidas do documento n°7. Este traz um resumo geral dos documentos anteriores (N°1 ao N°6), citando as técnicas utilizadas e conclusões. No documento N°1, foi realizada análise metalúrgica de amostra em um tubo com manchas fornecido e em um material nas condições de fornecimento (bobina). Posteriormente, após os ensaios supracitados, os materiais (tubo com manchas e material nas condições de fornecimento) passaram por tratamento térmico de têmpera. Este documento não foi utilizado na apresentação dos resultados, pois os dados da parte experimental não estiveram disponíveis. Todavia, o relatório N°1 teve citação na Discussão. Ao

documento N°2 cabem as mesmas premissas concernentes ao primeiro documento, observando apenas que não houve simulação de processamento térmico.

O documento N°3 realizou análises sob três amostras (não tratada, temperada e temperada/revenida). Foram realizados inspeção visual, microscopia ótica, MEV, EDX e ensaios de dureza. Este relatório foi utilizado como fonte de dados para este trabalho.

O quarto documento realizou análises em duas amostras (temperada e temperada/revenida). Foram realizados Inspeção visual, análise metalográfica, microscopia eletrônica (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por raio-X (EDX), difratometria de raio-x (DRX), análise química e ensaio de dureza HRC. Este relatório também foi extensamente utilizado como fonte de dados para este trabalho.

O documento N°5 traz somente um DRX de uma amostra não identificada. Este relatório não teve seus dados utilizados pelo autor deste trabalho.

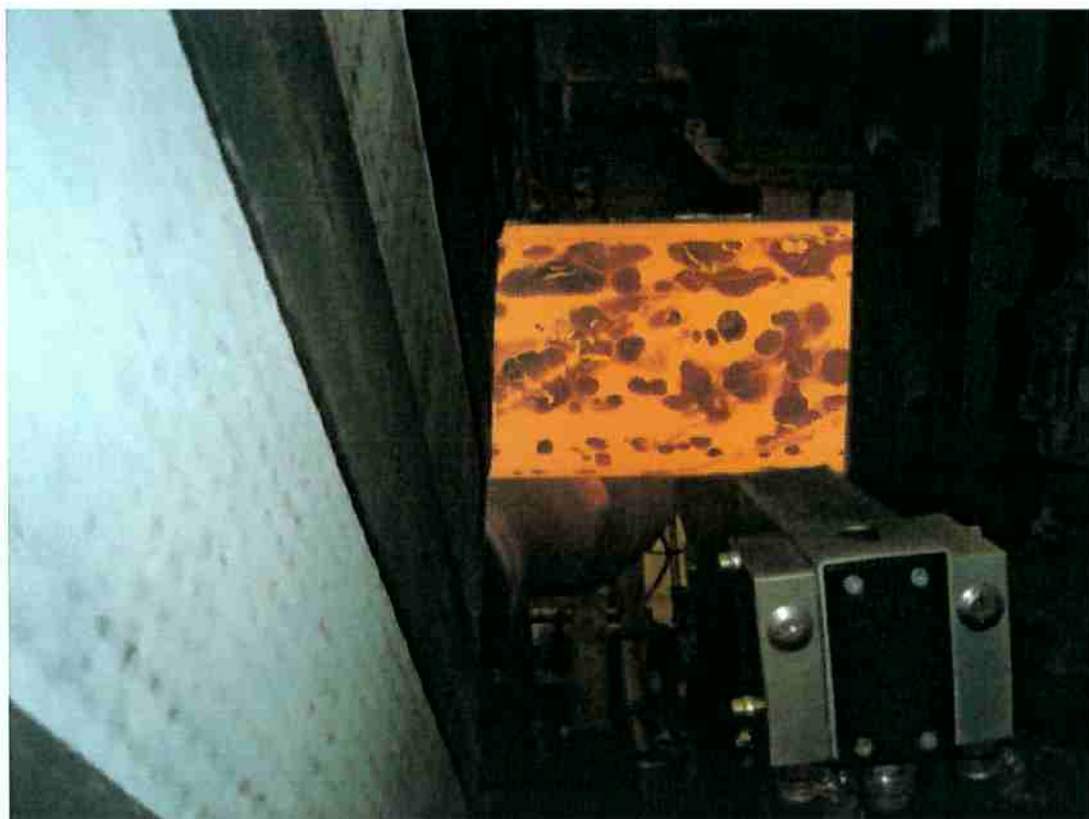
O documento N°6 simulou tratamento térmico de têmpera em amostras e compilou dados do relatório número N°3. Em virtude de não utilizar amostras do material defeituoso, original, este relatório não fez parte dos resultados deste trabalho.

Por fim, o documento N°7, como supracitado, é uma compilação das conclusões dos demais relatórios e fonte do plano de investigação proposto pela fornecedora do produto. As conclusões nele constantes foram vastamente utilizadas na discussão (item 5).

### 3. Resultados

Uma ressalva imprescindível para o correto entendimento dos resultados abaixo descritos é com relação às manchas e suas análises. Como veremos adiante, o mecanismo proposto de formação de manchas inclui as etapas de formação de bolhas e de descolamento da carepa durante o tratamento térmico de austinitização, têmpera e revenimento dos tubos. Essas bolhas podem ter sido destruídas totalmente, parcialmente ou mantidas intactas após o processamento do tubo e conseqüente análise dos tubos. Dessa forma, em virtude dos autores dos relatórios citados na Tabela 3 não atentarem ao estado da mancha (com ou sem carepa) e somente descrevê-la como mancha, não é possível determinar com precisão se as análises feitas em regiões denominadas “com mancha” ou “com óxido” tratam-se de regiões com camada de carepa (a casca) ou sem esta. Mais detalhes e análises a respeito serão vistos na discussão (item 5).

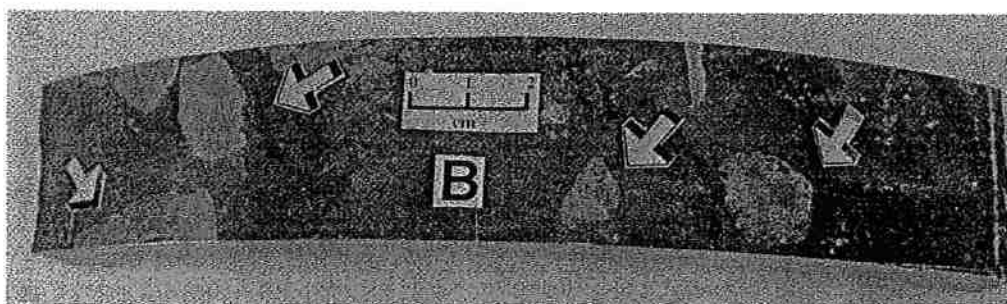
A análise do material iniciou-se com inspeção visual em forno, conforme mostra a figura 12, disponível no relatório N°5.



**Figura 12** – Inspeção visual do tubo no forno. Observa-se a presença de zonas circulares enegrecidas indicando pontos de menor temperatura. [15]

Na figura 12 observa-se a existência de zonas enegrecidas, com emissividade diferente do resto do tubo durante tratamento térmico.

Em etapa posterior ao processamento foram disponibilizadas três amostras de material para análise: (A) tubo não tratado termicamente, (B) tubo temperado e (C) tubo temperado e revenido. Na inspeção visual, verificou-se que na face externa das amostras tratadas termicamente era visível a existência de defeitos classificados como manchas, conforme mostram as figuras 13 (i) e (ii), com aspecto diferenciado e relevo elevado em comparação com o restante da superfície do tubo. Tais manchas também foram observadas na superfície interna, que apresentava aspecto geral diferente do da face externa. Na amostra de tubo não tratado, não era perceptível a existência de manchas nas faces externa e interna, indicando que a formação das manchas ocorre durante o tratamento térmico.

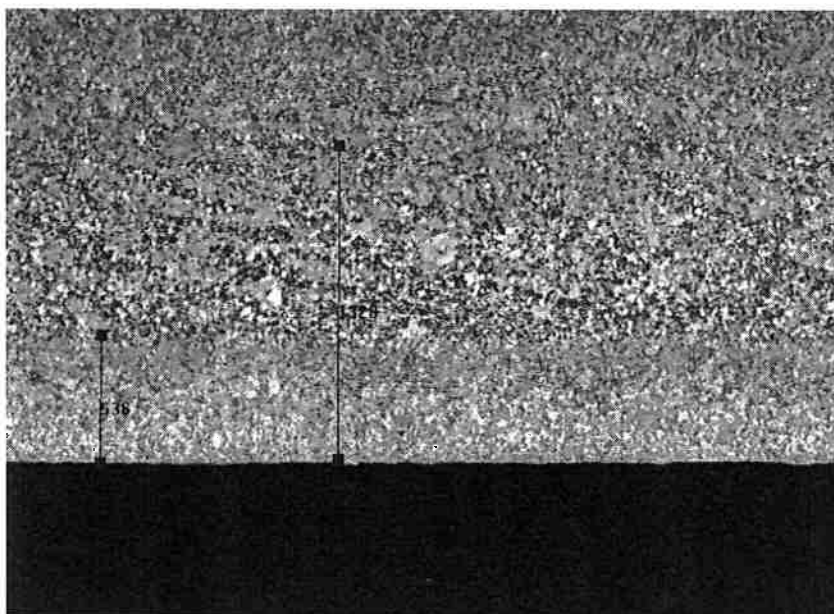


**Figura 13 – (i)** Inspeção visual em tubo temperado. As setas indicam pontos de formação de manchas na superfície externa do tubo. [14]



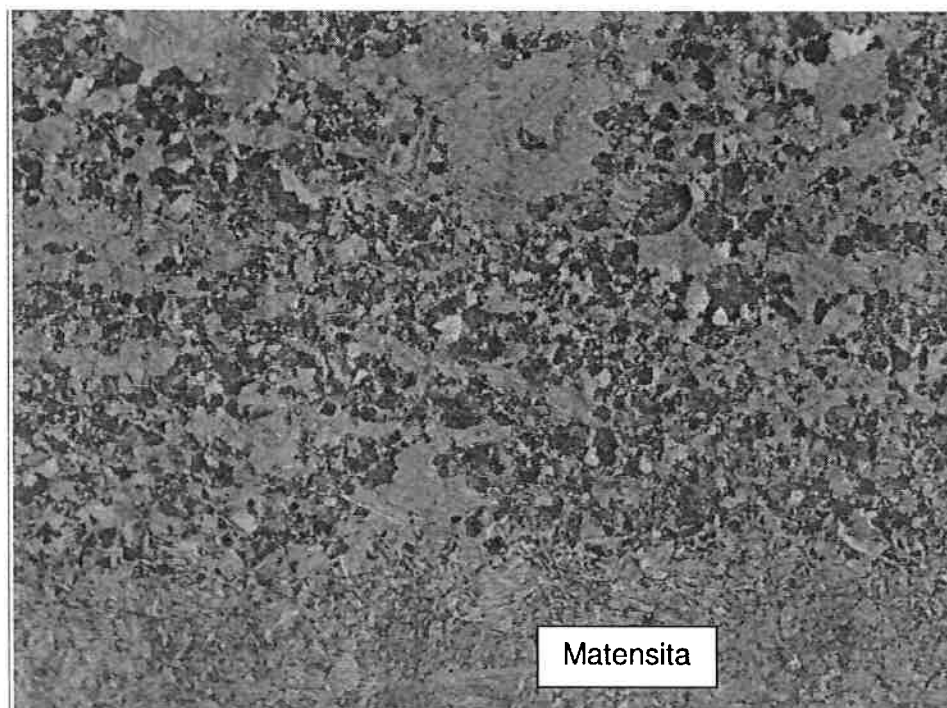
**Figura 13 – (ii)** Inspeção visual em tubo temperado e revenido. As setas indicam pontos de formação de manchas na superfície externa do tubo. [14]

A seguir, foram realizadas análises por microscopia ótica em seções ao longo da espessura do tubo. Iniciando com a amostra (B) temperada, a figura 14 ilustra a microestrutura do material junto à camada externa do tubo.



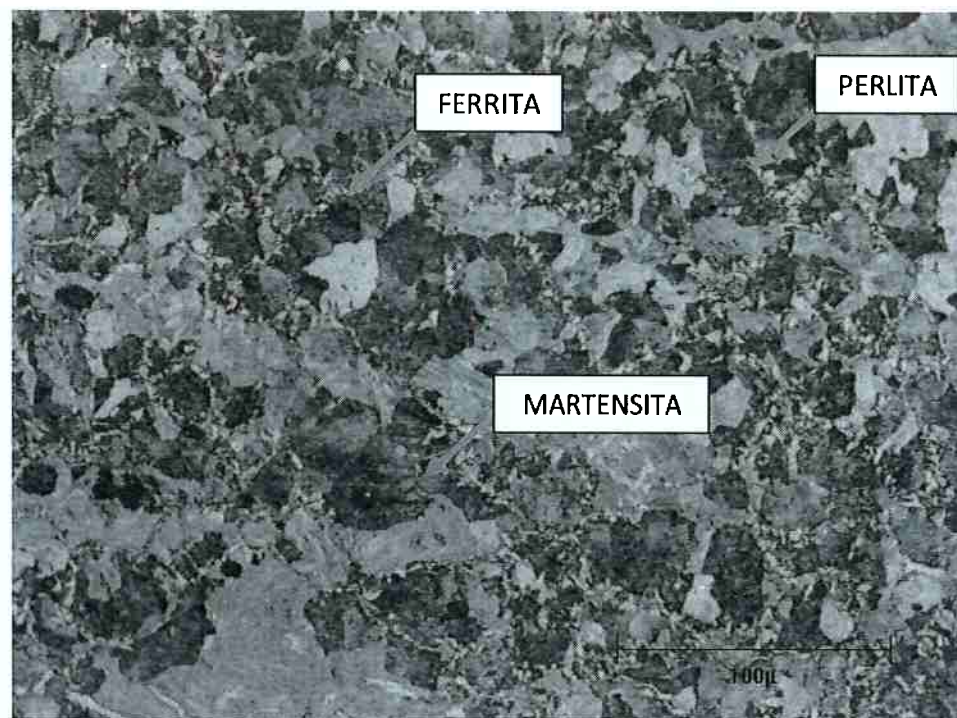
**Figura 14** – Microscopia ótica em seção transversal ao longo da espessura da amostra (B) temperada. Observa-se a formação de martensita camada externa e ferrita, perlita e martensita na região sub-superficial. Ataque: nital. Ampliação: X50. [15]

Com ampliação é possível verificar a formação de martensita na camada externa (figura 15), enquanto que regiões mais internas apresentam uma mistura de ferrita, perlita e martensita, como mostram as figuras 15 e 16.



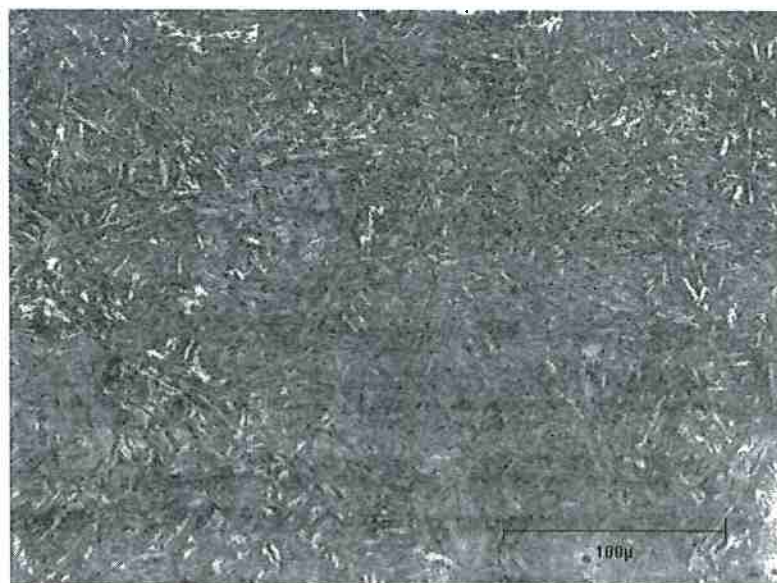
**Figura 15** – Microscopia ótica em seção transversal ao longo da espessura da amostra (B) temperada. Observa-se a formação de martensita na camada externa e mistura de ferrita, perlita e martensita na região sub-superficial. Ataque: nital. Ampliação: X200. [15]



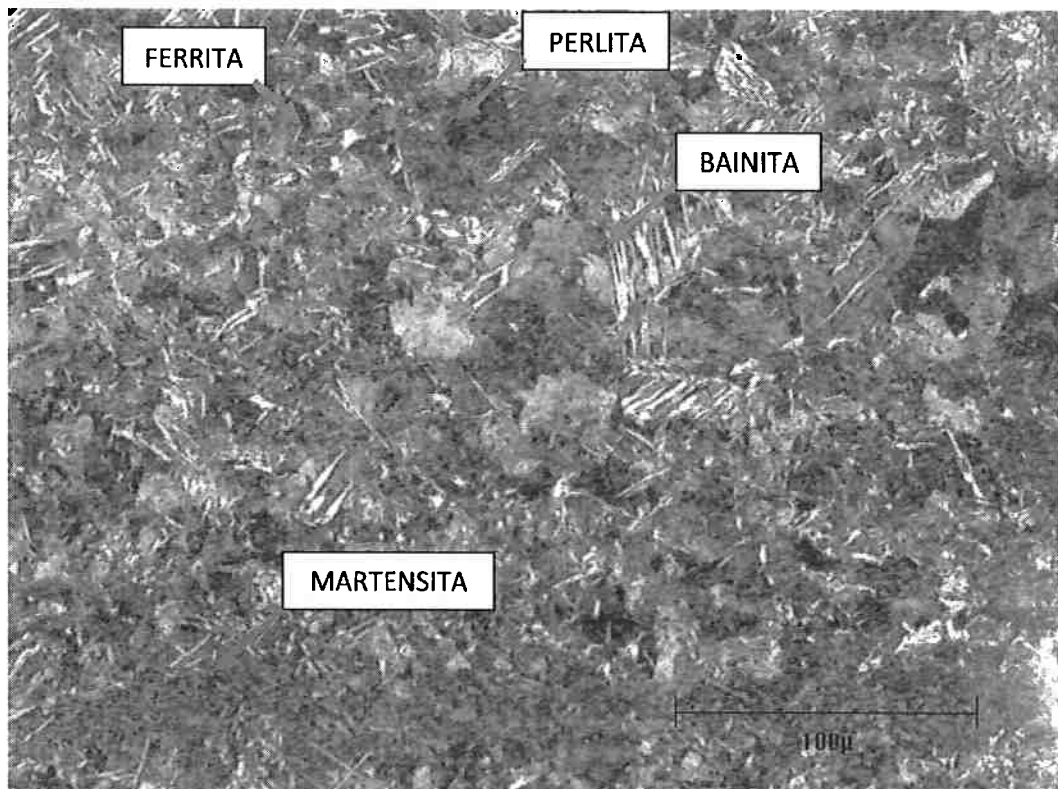


**Figura 16** – Microscopia ótica em seção transversal ao longo da espessura da amostra (B) temperada. Região sub-superficial. Observa-se a formação de ferrita, perlita e martensita. Ataque: nital. Ampliação: X500. [15]

Para a amostra (C) temperada e revenida, conforme podemos observar nas figuras 17 e 18, a camada externa é composta majoritariamente por martensita revenida enquanto que nas partes mais centrais foram observadas ferrita, perlita, bainita e martensita revenida.

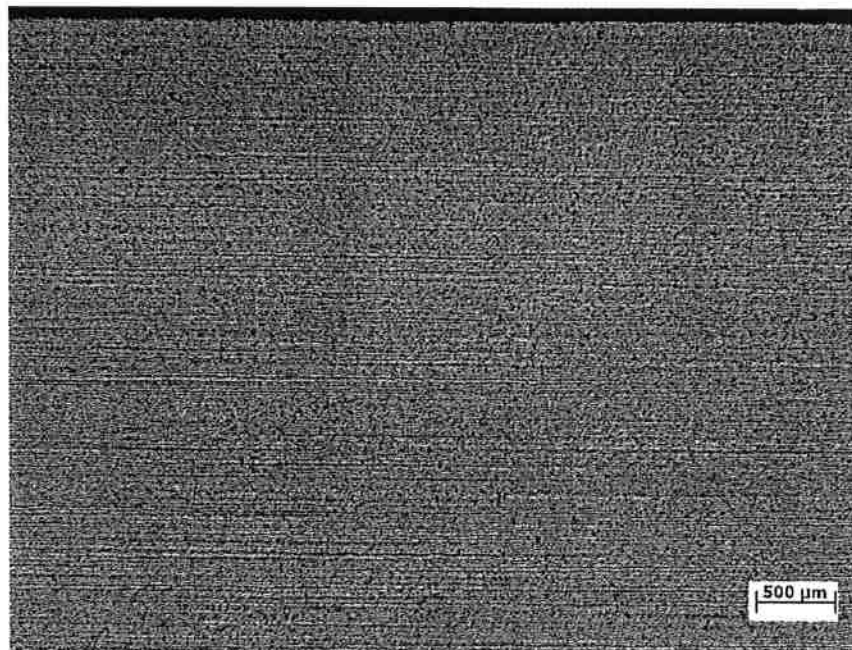


**Figura 17** – Microscopia ótica em seção transversal ao longo da espessura da amostra (C) temperada e revenida. Zona externa. Observa-se a formação de martensita revenida. Ataque: nital. Ampliação: X500. [15]



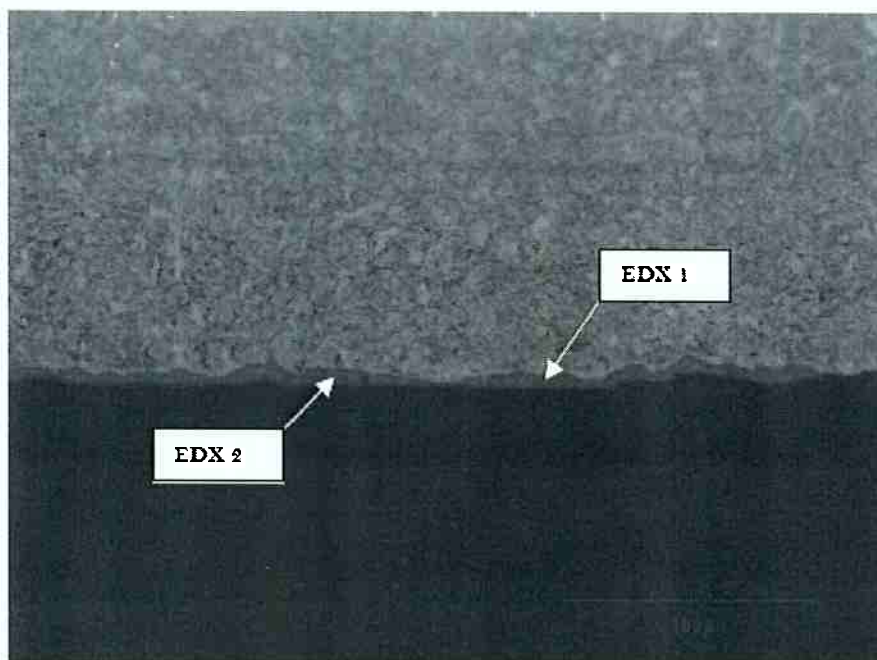
**Figura 18** – Microscopia ótica em seção transversal ao longo da espessura da amostra (C) temperada e revenida, Região central. As setas indicam a formação de ferrita, perlita, bainita e martensita. Ataque: nital. Ampliação: X500. [15]

A amostra (A) de tubo não tratado apresentou microestrutura homogênea (ferrítico-perlítica) ao longo da espessura, conforme mostra figura 19.



**Figura 19** – Microscopia ótica em seção transversal ao longo da espessura da amostra (A) não tratada. Zona externa e região central. Observa-se estrutura ferrítica-perlítica homogênea. Ataque: nital 4%. Ampliação: X500. [14]

Após as análises metalográficas, foram feitas análises de EDX da amostra (C) temperada e revenida, em região com mancha, ao longo da espessura de óxido. A EDX 1 é feita em uma região mais interna da camada oxidada e a EDX 2 é feita em uma região mais externa. A figura 20 indica o local onde foram feitas as análises e as Tabelas 4 e 5 indicam os resultados.



**Figura 20** – Microscopia ótica em seção transversal ao longo da espessura da amostra (C) temperada e revenida, Zona externa. As setas indicam onde foram realizados os EDX1 e EDX2. Ataque: nital. Ampliação: X500. [15]

**Tabela 4** – Quantificação correspondente ao EDX1. [15]

Elemento	Wt %	At%
C	13,39	31,45
O	19,35	34,17
Al	0,5	0,52
Si	0,45	0,45
P	0,48	0,44
Mo	1,21	0,34
Fe	64,27	32,46
Cu	0,35	0,16
TOTAL	100	

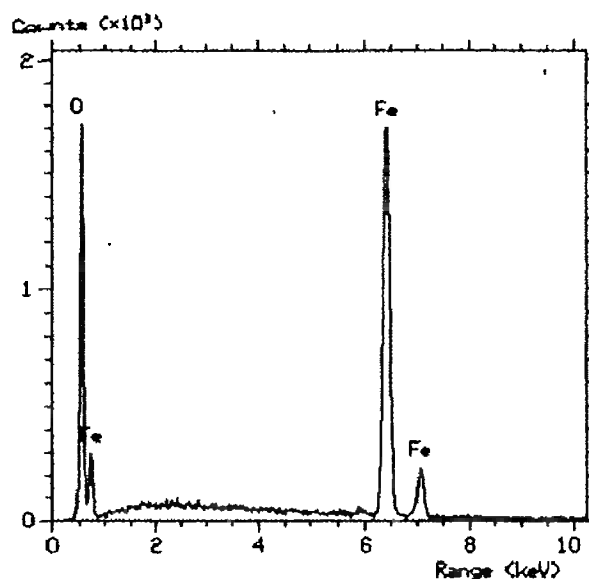


**Tabela 5** – Quantificação correspondente ao EDX2. [15]

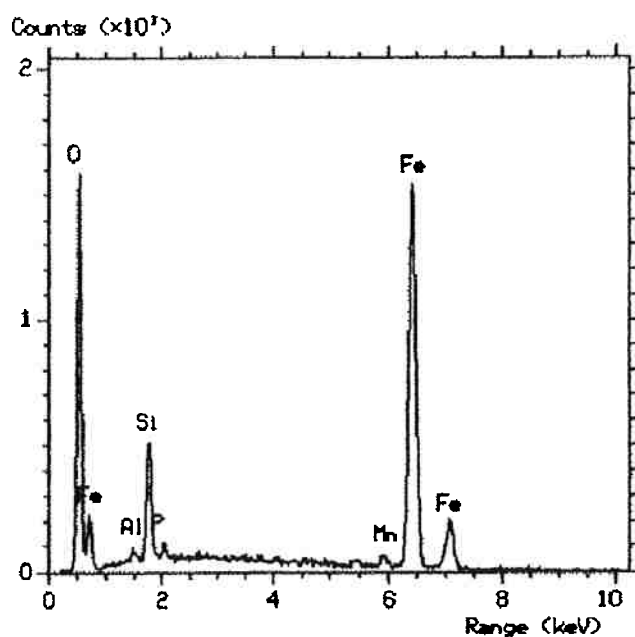
Elemento	Wt %	At%
C	12,07	23,8
O	36,13	53,5
Al	1,06	0,93
Si	0,76	0,65
P	0,28	0,21
Mo	0,9	0,22
Fe	48,48	20,57
Cu	0,33	0,12
TOTAL	100	

Por meio dos resultados expostos nas Tabelas 4 e 5 sugere-se que os óxidos encontrados são wustita (FeO) na região mais interna e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na parte mais externa da camada oxidada. Além disso, verificou-se aproximadamente o dobro da quantidade de Al e Si na região mais externa com relação a mais interna.

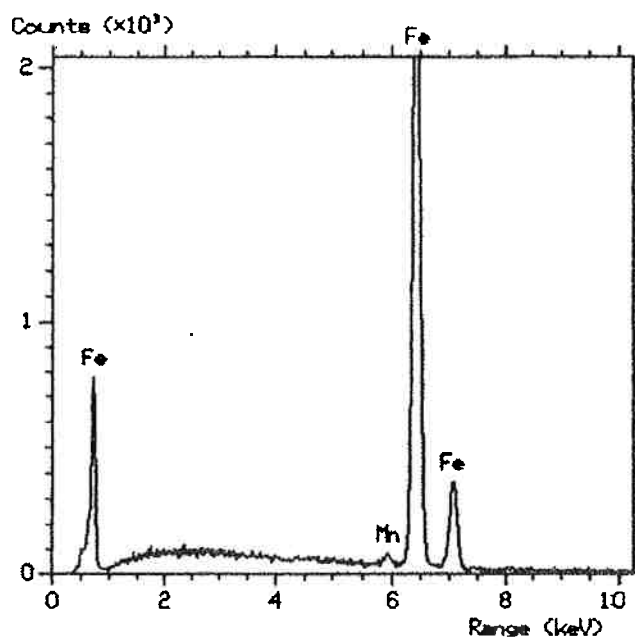
O passo seguinte desenvolvido na análise das amostras foi a realização de análises EDX em regiões com mancha e sem mancha. Esta análise apresentou resultado diferente entre os documentos N°3 e N°4. No documento N°3 foram realizadas quatro análises de MEV/EDX para a amostra (B) temperada na zona superficial externa: figura 21 – em superfície com mancha; figura 22 – em superfície sem mancha; figura 23 – em região com mancha após lixamento para remoção de carepa; figura 24 – em região sem mancha após lixamento para remoção de carepa.



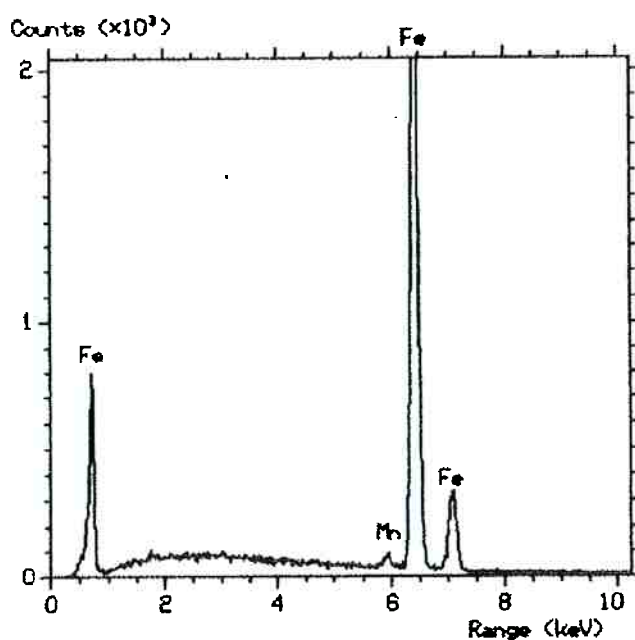
**Figura 21** – Resultado de análise por EDX para amostra (B) temperada. Região com mancha sem lixamento. Observa-se a presença de dos elementos Fe e O. [14]



**Figura 22** – Resultado de análise por MEV/EDX para amostra (B) temperada. Região sem mancha sem lixamento. Observa-se a presença de dos elementos Fe, O, Si, Al, P e Mn. [14]



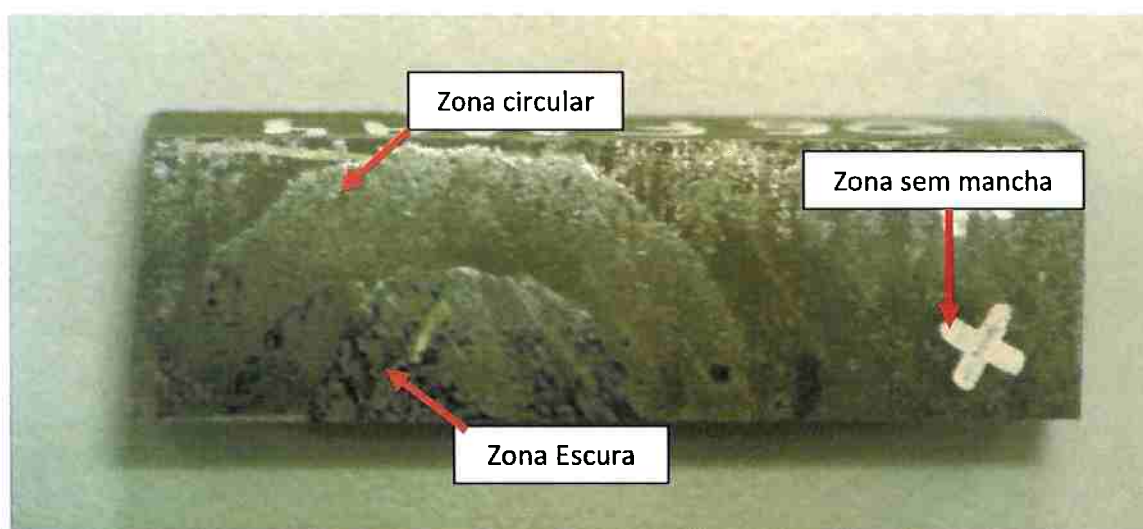
**Figura 23** – Resultado de análise por MEV/EDX para amostra (B) temperada. Região com mancha após lixamento para remoção de carepa. [14]



**Figura 24** – Resultado de análise por MEV/EDX para amostra (B) temperada. Região sem mancha após lixamento para remoção de carepa. [14]

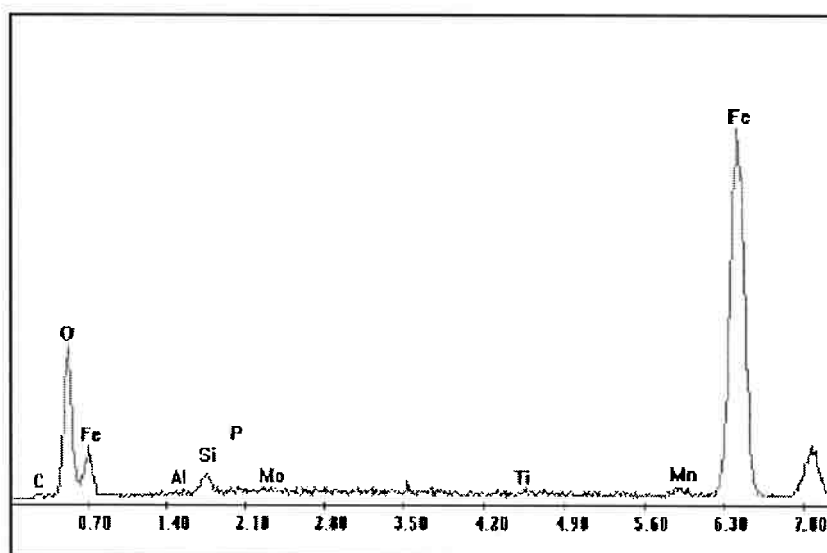
Estes resultados mostram que foi identificada a presença dos elementos Fe, O e Si na região sem manchas, enquanto que na região com manchas somente os elementos Fe e O foram identificados. Após o lixamento da carepa, a análise indicou apenas Fe e Mn.

Por sua vez, nas experiências relatadas no documento N°4, foram feitas análises de EDX em três regiões da amostra (c) temperada e revenida, conforme indica a figura 25:



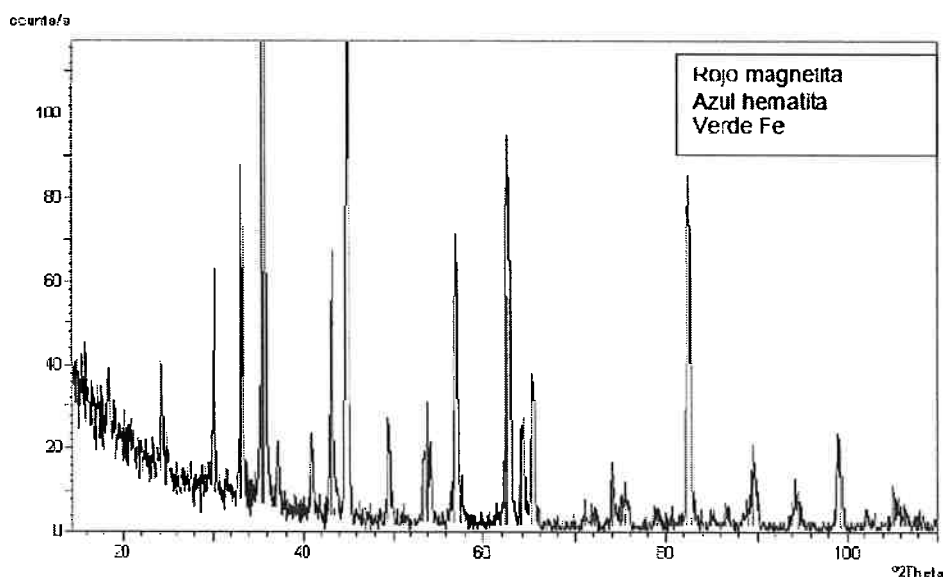
**Figura 25** – Inspeção visual da amostra (C) temperada e revenida. As setas indicam as regiões onde foram realizados os ensaios de EDX. [15]

Em todas estas regiões, os resultados foram semelhantes, indicando a presença de óxido ferroso e diferindo somente pela quantidade de carbono. Um exemplo de EDX encontra-se na figura 26, referente à área circular:



**Figura 26** – Resultado de análise por EDX para amostra (C) temperada e revenida. Zona circular. Observa-se a presença de óxido ferroso. [15]

No passo seguinte foi realizada difração de raios-X das carepas da região com manchas da amostra (C) temperada e revenida. Como resultado, ilustrado na figura 27, foi indicada a existência de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), contrariando os resultados sugeridos na tabelas 3 e 4.



**Figura 27** – Resultado de análise por DRX para amostra (C) temperada e revenida. Zona externa com óxido. [24]

Posteriormente, foi inspecionada a composição química do tubo. O resultado está apresentado abaixo e a composição esteve dentro da faixa esperada, descrita na Tabela 6.

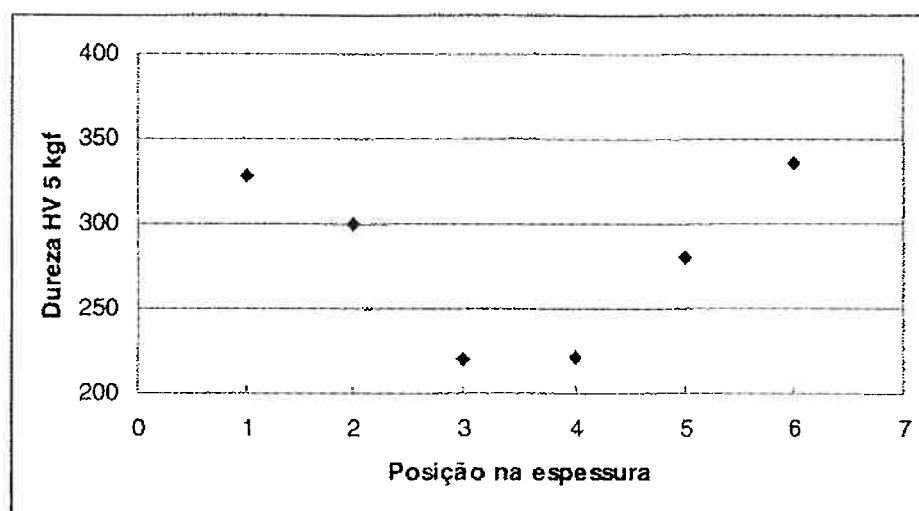
**Tabela 6 – Faixa de composição química do tubo amostrado. [15]**

%C	%Mn	%S	%P	%Si	%Ni	%Cr	%Mo	%V
x100	x100	x1000	x1000	x100	x100	x100	x100	x1000
entre 20 e 40	entre 100 e 160	< 10	< 25	< 50	-	-	-	-

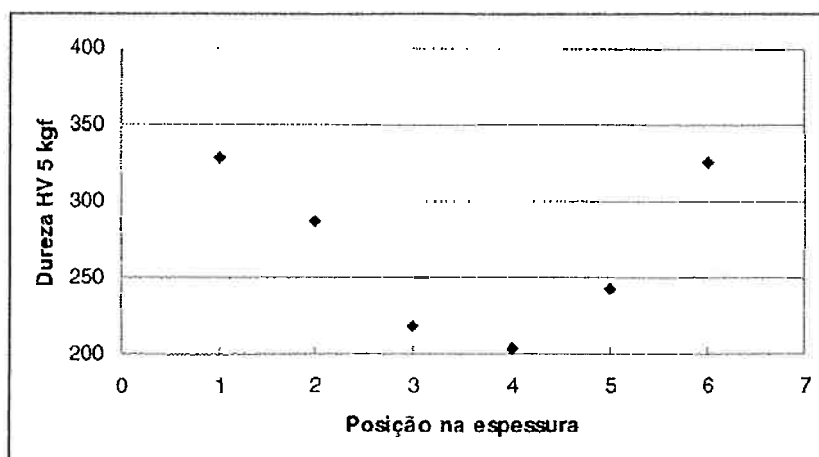
  

%Cu	%Sn	%As	%Al	%Ca	%Nb	%Ti	%B
x100	x1000	x1000	x1000	ppm	x1000	x1000	ppm
-	-	-	-	-	-	-	< 50

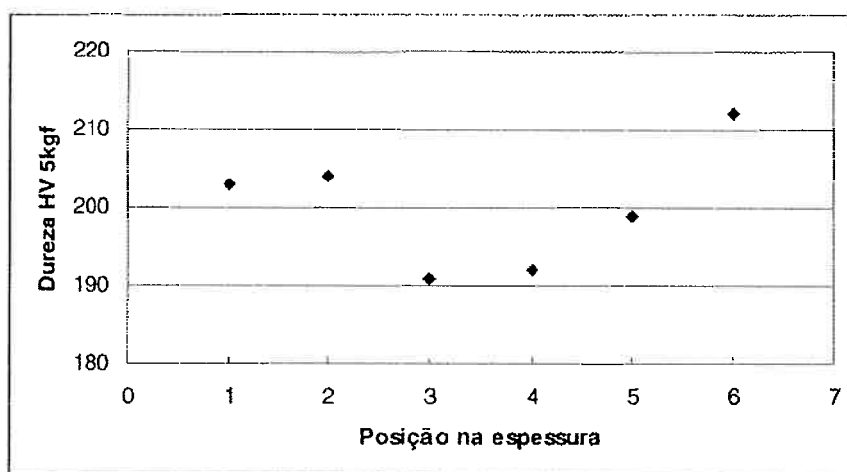
Como última etapa de obtenção de resultados, foram desenvolvidas análises de dureza. No relatório N<sup>o</sup> 3 obtiveram-se os resultados mostrados na figura 28 (i, ii e iii). A figura 28 mostra o perfil de dureza HV 5kgf ao longo das paredes dos tubos. A amostra de tubo (A) não tratada termicamente apresentara distribuição homogênea. Já a amostra (B) temperada mostrou dureza bastante heterogênea tanto na região com manchas quanto na região sem manchas.



**Figura 28 – Distribuição de dureza ao longo da espessura do tubo. (i) Amostra (B) temperada. Região com mancha. [14]**



**Figura 28 – (ii) Amostra (B) temperada. Região sem mancha. [14]**



**Figura 28 – (iii) Amostra (A) não tratada termicamente. [14]**

No relatório N<sup>o</sup>4, o resultado foi semelhante, obtendo em regiões com e sem óxidos nível 50% inferior ao esperado por um tubo padrão, indicando que não se obteve a estrutura martensítica esperada durante a têmpera.

## 4. Discussão

O processo investigativo a respeito dos possíveis motivos do aparecimento das manchas de oxidação nos tubos será abordado nesta discussão sob duas frentes: a relação com a microestrutura reportada pelos documentos analisados e a proposição de um mecanismo de formação das manchas.

O primeiro passo dado no processo investigativo a respeito da formação das manchas de oxidação na superfície dos tubos após o tratamento térmico foi a busca sobre uma possível relação entre a microestrutura obtida com o fenômeno observado.

Um primeiro indício desta relação foi dado na figura 19, que ilustra a análise por microscopia ótica da amostra (A) de tubo não tratado, ou seja, na condição de fornecimento da bobina. Nesta figura é possível verificar que a microestrutura encontrada, perlítico-ferrítica, é homogênea. Além disso, a análise de composição química também não indicou diferença daquela requerida pela fornecedora do produto. Estes fatos levaram a crer que as heterogeneidades encontradas nas amostras, com e sem recobrimento de óxido, tratadas termicamente eram formadas durante o tratamento térmico de têmpera.

De forma adicional, os resultados de análise por microscopia ótica e dureza ratificam este entendimento. A figura 16, feita por microscopia ótica, indica a presença de ferrita, perlita e martensita em uma amostra (B) somente temperada do tubo na região adjacente à superfície do tubo. Esperava-se que nesta região fosse observada somente a formação de martensita. De forma análoga, a figura 18, desta vez representando uma microscopia ótica em uma região central (distante da superfície) de uma amostra (C) temperada e revenida, indica a presença de ferrita, perlita, bainita e martensita. A microestrutura esperada nesta etapa do processamento é 100% de martensita revenida.

Os ensaios de dureza na amostra (B) temperada, realizados ao longo da espessura (figura 19 – (i) e (ii)) indicam que a dureza obtida foi bastante heterogênea (em região com e sem mancha), enquanto na amostra (A) não tratada era homogênea (figura 19 – (iii)).

O entendimento de que a heterogeneidade da microestrutura do aço deveu-se ao processo de têmpera é compartilhada com os autores dos documentos N°2, N°6, N°4 e N°1.

O documento N°2 cita em suas conclusões: “é importantíssimo ressaltar que também identificamos uma microestrutura com características indesejáveis, muito heterogênea, causada por uma têmpera incompleta (aparentemente, a transformação martensítica foi otimizada em apenas  $\sim 1/3$  da espessura). Acreditamos que há um grande potencial para a microestrutura deste produto. (...) Em relação ao problema da heterogeneidade microestrutural, será necessário uma avaliação macro dos parâmetros de processo versus especificação do material.”. Ressalta-se novamente que os ensaios e resultados deste documento não foram fornecidos ao autor deste trabalho, constando somente as conclusões do documento no relatório do fornecedor do produto N°7.

Por sua vez, o documento N°6, de autoria da empresa fornecedora de matéria-prima, constata que “(...) as heterogeneidades observadas na microestrutura de amostra de um desses tubos certamente são decorrentes de anormalidades no processo de resfriamento e não de problemas do material.”.

O documento N°4 aponta que: “as medições de dureza realizadas no material as quench mostraram que a porcentagem de martensita encontrada é 50% menor daquela que requer a norma API”.

Por fim, no documento N°1, decreta-se que “a temperabilidade não foi afetada pela presença de manchas”.

Portanto, desta forma, entende-se que o aparecimento de manchas não influenciou na formação de heterogeneidade microestrutural encontrada nos materiais, sendo que estas foram causadas por problemas no controle do processo na etapa de têmpera.

O segundo aspecto a ser discutido é com relação ao mecanismo de surgimento das manchas de oxidação. Nos documentos disponibilizados para a realização deste trabalho, não foi proposta nenhuma explicação para este fenômeno, contendo-se somente na expectativa de que este estivesse relacionado à oxidação. Mais do que isso, os documentos reportaram até alguns dados conflitantes, como a diferença nos resultados de EDX das carepas da amostra (B) temperada, amostra (C) temperada e revenida e o DRX da camada externa com manchas (figura 27). Estas diferenças e suas possíveis causas serão discutidas adiante, porém, para um entendimento mais aprofundado, iniciaremos tratando sob a natureza dos processos de oxidação em metais.



Com exceção do ouro, não há metal puro ou liga metálica estável em ar a temperatura ambiente. Todos os metais tendem a formar óxidos, embora em muitos exemplos a taxa de reação de formação seja muito reduzida a baixas temperaturas. Em altas temperaturas, teoricamente, todos os compostos metálicos decompõem-se. Na prática, entretanto, a maioria das temperaturas de decomposição estão acima do ponto de ebulição dos metais fornecedores de íons dos seus compostos. Isso significa que a maioria dos metais no estado sólido e líquido são instáveis em ar a qualquer temperatura. [16]

Até certo ponto, a oxidação de metais e ligas metálicas é governada por condições de equilíbrio. Estas condições determinam quais compostos são formados, embora a taxa de reação em que ocorrem é principalmente um problema cinético. As taxas de reação variam dentro de limites consideravelmente vastos e aquelas que não são completas em longos períodos, digamos dezenas de anos, podem ser consideradas como se não ocorressem. As taxas de reação aumentam rapidamente com a temperatura e, acima dos 1600 °C, a maioria das reações é completada em poucos minutos. [16]

Quando uma superfície limpa de um liga metálica é exposta ao ataque de um gás tal com o oxigênio, não há dúvidas de que uma reação começa e, a menos que o produto desta seja volátil, formar-se-á uma camada de óxido entre a liga metálica e o gás. As formas possíveis que esta camada pode assumir são numerosas e estas podem inclusive serem alteradas durante o progresso da reação. Em uma primeira etapa, a camada oxidada pode ser compacta ou conter diversas formas de cavidades pela interligação de poros e fendas, decorrentes dos fluxos de difusão ou das diferenças de densidade e coeficiente de contração volumétrica entre óxido e matriz. Em seguida, as reações podem envolver difusão atômica e/ou simples passagem de moléculas do gás oxigênio pelas cavidades formadas. A difusão do oxigênio atômico pode ser feita através de grãos, entre contorno de grãos ou superfícies do óxido e do metal. Quando uma liga metálica é oxidada, tanto um como vários de seus componentes podem formar compostos com o gás e a camada resultante pode ser um conglomerado de diferentes partículas ou camadas subdivididas individualmente de forma evidente. Assim, fica claro que a oxidação de metais e ligas metálicas envolve diversas possibilidades, tornando-se variavelmente em um tema complexo. [16]

Outro aspecto a ser considerado na formação de camadas de óxido nas superfícies dos metais e ligas metálicas é que as condições de superfície destes são diferentes das condições no interior do metal, uma vez que os estados de energia em uma interface ou superfície diferem daqueles do interior. Assim, compostos metálicos que normalmente são instáveis no interior do metal podem ser formados em superfícies adequadas. Como exemplos, temos a formação de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  em superfícies de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a formação de  $\text{FeO}$  em temperaturas abaixo das quais é normalmente estável. No primeiro caso, observa-se somente a formação de  $\text{NiO}$  na superfície do níquel e suas ligas, porém, em condições adequadas e devido às alterações de estrutura celular é possível a formação de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  em superfícies de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No segundo caso, a wustita,  $\text{FeO}$ , é normalmente instável abaixo de  $570^\circ\text{C}$ , mas um ferro oxidado abaixo desta temperatura forma um fino filme de  $\text{FeO}$  sob uma camada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A espessura deste filme é reduzida à medida que a temperatura é diminuída, entretanto, a camada ainda é detectada a  $400^\circ\text{C}$ . O déficit de energia livre para 4 moles de  $\text{FeO}$ , de acordo com a equação



é de 2500 calorias a  $400^\circ\text{C}$ . É sugestivo que esta energia advém da superfície do ferro. [16]

Se um metal tem vários estados de oxidação e forma diferentes compostos com um determinado gás X, estes compostos estão arranjados em camadas com o mais rico composto em X na interface óxido-gás e o mais rico em metal no contato com a base metálica. Dois exemplos estão dispostos nas figuras 29 e 30. Na figura 29 vemos o perfil de uma camada de óxido formada com cobalto como metal base e, na figura 30, com ferro.

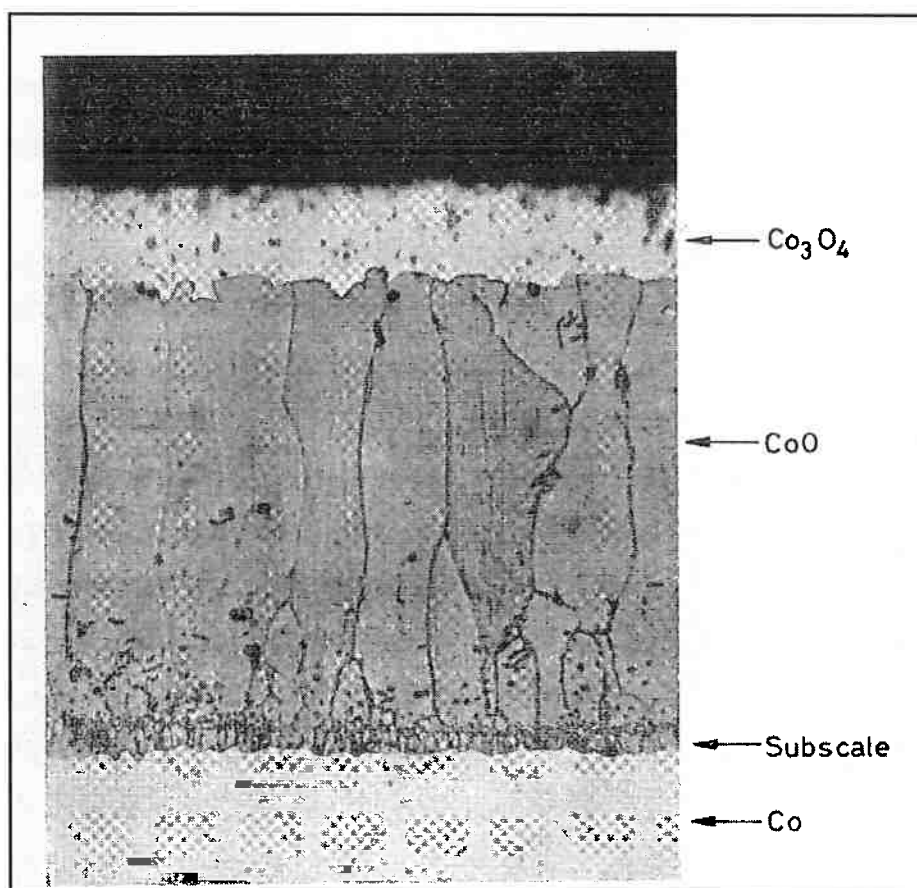


Figura 29 – Camadas de óxido formadas em cobalto, ao ar a 800°C por 100 horas. [16]

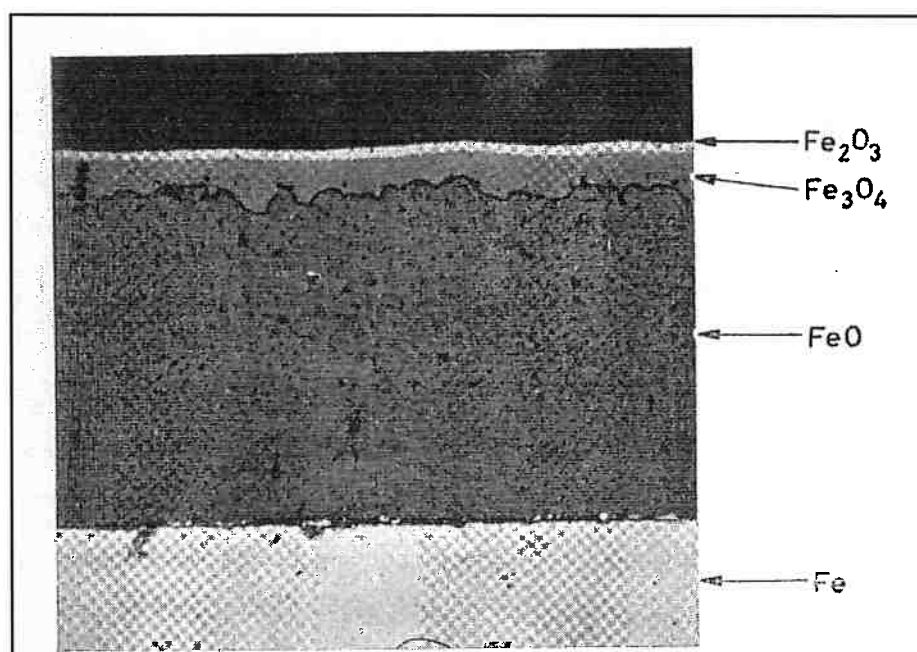


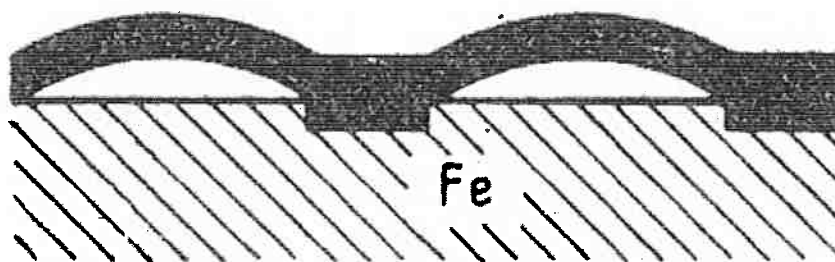
Figura 30 – Camadas de óxido formadas em ferro, ao ar a 625°C por 24 horas. [16]

Configurações mais complexas são formadas a partir de oxidação advinda de mais de um tipo de gás ou mais de um tipo de metal presente, como em ligas metálicas. Estes estudos envolvem o conhecimento dos fatores cruciais na determinação da estrutura e das dimensões das células unitárias, das informações relevantes no mecanismo de oxidação, como as envolvidas nos freqüentes casos de processos difusivos, entre outros. Além disso, como fato complicador, em inúmeros casos os compostos oxidados se formam em proporções não estequiométricas. [16]

Existe um extenso material tratando da formação de óxidos em aços. Devido aos inúmeros tipos de aços e composições a oxidação destes materiais é bastante complexa. Neste trabalho, o aço em questão é do tipo ARBL, apresentando baixo carbono e a presença de elementos de liga como Si, Al, Mn, B entre outros. No relatório N° 4, feito pela empresa fornecedora do produto, é apontada a presença de todos os principais elementos do aço na camada oxidada, conforme nos indicam as tabelas 3 e 4. Este resultado não causa estranheza, uma vez que em alta temperatura existe um gradiente de difusão dos elementos presente no corpo da liga metálica em direção à camada oxidada. Muitos dos elementos de liga apresentam mais afinidade com o oxigênio do que o ferro, formando óxidos e compostos com Fe e O. Entretanto o entendimento específico da formação e localização destes óxidos é complexo e deve compor um estudo específico para o tipo de liga utilizado.

A seguir detalhar-se-á um dos aspectos concernentes ao escopo deste trabalho: a formação de bolhas em processos de alta temperatura. Como veremos, este é um mecanismo bastante plausível e que, a certo ponto, responde aos resultados obtidos.

A formação de bolhas (blisters) nas camadas de oxidação é freqüentemente encontrada em aços. Estas bolhas geralmente são formadas em temperaturas a partir de 850°C, porém existem estudos que observaram sua presença a partir de temperaturas mais baixas, como 700°C. Neste fenômeno, as camadas de óxido são levantadas da superfície do metal em áreas de fraca aderência. Abaixo da bolha verifica-se que o metal é recoberto por uma camada fina e aderente de um novo filme de óxido e que as áreas de contato são fortemente oxidadas. A figura 31 ilustra esquematicamente este fenômeno. [16]



**Figura 31** – Representação esquemática da formação de bolhas em ligas de aço. [16]

A formação de bolhas em aços a altas temperaturas tem ligação direta com a atmosfera presente. Na presença de certos gases, pode haver existência maciça, parcial ou até ausência de bolhas. Estudos observaram a presença de bolhas em atmosfera formada por oxigênio puro e sugerem que atmosferas formadas por gás inerte inibem a constituição de tais estruturas. Por outro lado, na presença de dióxido de carbono ou vapor de água há indícios de que baixas pressões de oxigênio impeçam a formação de bolhas. As diferenças na realização de experimentos como a presença de impurezas e formatos dos corpos de prova podem ser a razão da imprecisão com relação ao efeito da atmosfera na formação de bolhas. [16]

Outro fator importante observado no aparecimento de bolhas é a utilização de altas taxas de aquecimento. Isto indica que, com uma formação do filme de óxido mais lenta, os estresses decorrentes da acomodação cristalográfica são parcialmente compensados por algum mecanismo que não ocorre em aquecimentos rápidos. [16]

Durante o processo de oxidação da superfície metálica, a formação de bolhas ocorre logo nos primeiros estágios. A sua nucleação é aleatória e o seu crescimento se dá pela combinação de várias bolhas, formando grandes estruturas. Mesmo nos casos em que a atmosfera não é favorável à formação das bolhas, pode existir a formação de pequenas estruturas que não chegam a unir-se e, portanto, não aparentam estar presentes.

No caso analisado neste trabalho, temos muitas evidências de que este processo de aparecimento de bolhas está ligado com o aspecto de mancha encontrado na superfície dos tubos.

Uma primeira vista sobre as conclusões do documento N<sup>o</sup> 2 apresenta: “As manchas são regiões onde a reação de oxidação da superfície ocorreu mais

lentamente. A morfologia do evento, “quase circular” na maioria dos casos, sugere que a reação de oxidação se iniciou e avançou mais rapidamente em alguns pontos na superfície do tubo. Porém, por modificações das condições de aquecimento (ainda por caracteriza) esta camada de óxido formada foi modificada, talvez por uma atmosfera redutora, de tal forma que a difusão de oxigênio ficou comprometida nestas regiões. Assim sendo, as demais regiões fora da mancha passariam a apresentar condições mais favoráveis para a progressão da oxidação, como observado em análise metalográfica.”. Estas considerações são coerentes com o fenômeno de aparecimento de bolhas. Ao passar pelo processo de aquecimento rápido e encharque no forno de têmpera com atmosfera oxidante, o material teve a nucleação de bolhas que uniram-se e formaram regiões maiores em locais de baixa aderência. Ao sair do forno e passar pelo descamador, a parte superior destas bolhas, a casca, provavelmente foi retirada, expondo regiões de baixa oxidação e fino filme. A própria constituição de um modelo de bolha indica que a superfície metal-óxido sofreu baixa disponibilidade de oxigênio após a formação da bolha e que a casca da bolha sofreu baixa disponibilidade de ferro. Ao descolar da superfície, a camada de óxido tende a ficar muito mais enriquecida de oxigênio devido à interrupção da fonte de íons de ferro, o que lhe confere um caráter frágil. Por sua vez, forma-se preferencialmente hematita e magnetita, ao invés de wustita, na parte descolada (casca). Dessa forma, as regiões onde existiu a formação de bolhas, ao serem retiradas as cascas, foram menos oxidadas que as partes sem bolhas, conforme descreveu o documento N°2.

O documento N°4 também traz entre suas conclusões que “pela forma da microestrutura, ferrita-perlita em contorno de grão austenítico com martensita ao núcleo, se deduz que a espessura do óxido era maior do que àquela observada e possivelmente se desprende durante o processo de têmpera.”. Esta conclusão corrobora com o fato de que as cascas das bolhas foram retiradas em determinada parte do processo de tratamento térmico, possivelmente pelo descamador.

Entretanto, apesar do exposto acima, o documento N°4 deixa certa dúvida. Na parte em que se amostra a superfície do óxido por EDX, figuras 20 e 26 e tabelas 4 e 5, conclusões diferentes são obtidas em relação a composição da camada de óxido. Ora é apontada a presença de  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e ora é apontada somente a presença  $\text{FeO}$ . Embora seja plausível a presença de  $\text{FeO}$  como camada mais externa na parte manchada, ou seja, parte que esteve sob a casca da bolha e que,

portanto, seria menos oxidada, é pouco provável que outros graus de oxidação como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não fossem encontrados na região sem manchas.

Por sua vez, um resultado diferente foi apresentado pelo documento N°3, de autoria do fornecedor da bobina. Neste, é apontado, conforme figuras 21 a 24, que em regiões com mancha praticamente só havia Fe e O, enquanto que em regiões sem mancha foram encontrados outros elementos de liga, como o Si, Al, P e Mn. Na discussão deste relatório, foi apresentado que “análises mostraram a presença de Si na superfície da região sem mancha, elemento que não foi observado na superfície sem mancha. Este tipo de carepa é resultado da formação do composto denominado fayalita (constituído por óxidos de ferro e silício) que se liquefaz a temperaturas em torno de  $1180^\circ\text{C}$  e penetra nos contornos de grão austenítico do aço durante a etapa de reaquecimento de placa. Com isso, há o ancoramento da carepa de forno, que é difícil de ser removida nas descarepações durante a etapa de desbaste na laminação de tiras a quente. No decorrer da laminação essa carepa é progressivamente oxidada, ficando enriquecida com óxido do tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em relação à carepas comuns, mais ricas em óxidos do tipo  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Essa hipótese pode ser considerada no presente caso, em que se verificou a presença de Si, com intensidade relativamente elevada de contagens de espectro de análise por MEV/EDX na superfície de amostra de tubo na condição de fornecimento.”

A hipótese acima requer uma segregação superficial do elemento Si ao longo de toda a superfície, fato que não foi provado estaticamente no parte experimental. A presença do silício na composição da liga do aço altera de forma significativa o processo de oxidação, embora em pequenas adições, como a do aço em questão, seja menos importante. O silício é oxidado preferencialmente em aços, mas aparenta possuir uma baixa taxa de difusão nas camadas de óxido. Assim, a camada mais próxima da superfície do metal contém um excesso de silício quando comparada com a fase do metal e as demais camadas de óxido. Em situações normais, o composto fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) é formado. Devido ao ponto de fusão deste composto ser atingido durante o processo de formação de chapas, a fayalita penetra nos contornos de grão, próximos à interface metal-óxido, dificultando a sua remoção. Assim, após a ação do desbastador, é possível que a fayalita seja encontrada na superfície metal-óxido. Na literatura são reportados estudos em que se obteve a seguinte formação na camada de óxido ao ar:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . A espessura de cada camada é função do tempo e temperatura.

Além disso, a presença de silício promove um crescimento mais lento das camadas de óxido, propiciando uma acomodação de tensões mais adequada e, portanto, com uma melhor aderência. [17] Assim, a presença de Si em camadas sem manchas, ou seja, sem a formação de bolhas (que por sua vez ocorre devido à baixa aderência metal-óxido) seria compreensível partindo da premissa de que tenha ocorrido uma segregação superficial do elemento Si ao longo de toda a superfície, fato que não foi provado estatisticamente na parte experimental.

Por outro lado, encontrar somente Fe e O na região manchada destoa dos resultados encontrados no relatório N° 4 onde mais elementos foram verificados. Uma possível explicação é que nesta região manchada não tenha sido retirada a casca descolada da bolha, muito oxidada e com baixa difusão de elementos da liga.

Visto todos os aspectos discutidos, entende-se que o mecanismo proposto mostrou-se bem adequado na explicação dos resultados obtidos. Todavia, mais estudos específicos devem ser considerados a fim de comprová-lo. Os relatórios utilizados neste trabalho não precisam se as análises nas regiões manchadas foram feitas sobre ou sob a camada descolada da bolha. O conhecimento deste aspecto é imprescindível para a consistência dos dados, o entendimento do problema e a busca de suas soluções.

Confirmando-se ser plausível o mecanismo proposto, algumas alterações do processo devem ser tomadas a fim de evitar repetir o aparecimento das bolhas/manchas. Dentre elas:

- Atmosfera mais adequada. De acordo com a literatura, quanto menos oxidante for a atmosfera, menor a nucleação de bolhas. Assim, atenção especial à qualidade dos gases utilizados na combustão, à relação ar/gás e à pressão deve ser tomada.
- Menor velocidade de aquecimento no forno de têmpera. Uma menor velocidade implica em mais tempo para acomodação dos átomos nas camadas de óxido, aumentando a aderência e reduzindo a nucleação de bolhas.



## 5. Conclusão e Sugestões

- As heterogeneidades microestruturas encontradas nas amostras, com e sem recobrimento de óxido, tratadas termicamente eram provenientes de um processo de têmpera incompleto.
- Nos documentos disponibilizados para a realização deste trabalho, não foi proposta nenhuma explicação para o aparecimento de manchas durante o tratamento térmico, contendo-se somente na expectativa de que este estivesse relacionado à oxidação.
- Quando uma liga metálica é oxidada, tanto um como vários de seus componentes podem formar compostos com o gás e a camada resultante pode ser um conglomerado de diferentes partículas ou camadas subdivididas individualmente de forma evidente.
- A formação de bolhas (blisters) nas camadas de oxidação é freqüentemente encontrada em aços. Este mecanismo pode explicar a formação das manchas.
- Neste fenômeno, as camadas de óxido são levantadas da superfície do metal em áreas de fraca aderência. Abaixo da bolha verifica-se que o metal é recoberto por uma camada fina e aderente de um novo filme de óxido e que as áreas de contato são fortemente oxidadas. Com o desprendimento das camadas de óxido junto às bolhas, há a exposição de uma nova camada, menos oxidada, dando origem às manchas.
- Visto todos os aspectos discutidos, entende-se que o mecanismo proposto mostrou-se bem adequado na explicação dos resultados obtidos.
- Os relatórios utilizados neste trabalho não precisaram se as análises nas regiões manchadas foram feitas sobre ou sob a camada descolada da bolha. O conhecimento deste aspecto é imprescindível para o entendimento do problema e busca de suas soluções.
- Algumas alterações do processo devem ser tomadas a fim de evitar repetir o aparecimento das bolhas/manchas. Dentre elas:
  - Atenção especial a qualidade dos gases utilizados na combustão, relação ar/gás e pressão devem ser tomadas.
  - Menor velocidade de aquecimento no forno de têmpera.

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] BRASIL. Ministério de Minas e Energia / Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional 2007: Ano base 2006 - Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro: 2008. 57 p.
- [2] BRASIL. Confederação Nacional da Indústria: **Matriz energética: cenários, oportunidades e desafios**. Brasília: 2007. 11 p.
- [3] BRASIL, Ministério de Minas e Energia / Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Energia 2008 – 2017**. Brasília: 46 p.
- [4] BOLETIM SBGF, **Publicação da Sociedade Brasileira de Geofísica**. Rio de Janeiro: 2008. Número 4, 10 p.
- [5] FREIAS, J. J. **Validação de uma metodologia de Ensaio de Resistência ao Cisalhamento para Avaliação da Aderência de Interfaces Revestimentos Metálico-Bainha de Cimento Aplicada a Poços de Petróleo**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007. 41 p.
- [6] SALANI, S. **Desenvolvimento de tratamento térmico de tubo sem costura API 5CT grau N80 na Tenaris Confab**. Rio de Janeiro: 60º Congresso Anual da ABM, 2006. 3571 p.
- [7] BATISTA, G. Z. **Curvamento por indução de tubo da classe API 5L X80**. 2005. 122 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.
- [8] WILLIAMS, J. G. **Advances in Steels for high strength ERW Linepipe Application in Australia**. Materials Forum Volume 31, 2007.
- [9] PINTO, P. M. A. S. **Soldagem circunferencial de tubo API 5L X80 empregando processos manual/semi-automático**. 2006. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2006.
- [10] GORNI, A. A.; DA SILVEIRA, J. H. D. **Interação entre as Demandas das Aplicações e as Características e Especificações de Chapas Grossas**. Belo Horizonte: 60º Congresso Anual da ABM, Julho/2005.
- [11] GORNI, A. A.; DA SILVEIRA, J. H. D. **Resfriamento Acelerado em Chapas Grossas: O Futuro Chegou**. Caderno Técnico da Revista Metalurgia e Materiais, Março 2006, pág. 103-105.
- [12] CABRAL, R. C. **Variação das Propriedades Mecânicas na Fabricação de Tubos de aço API X70 para Gasodutos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008. 24 p.

- [13] BATISTA, G. Z. **Curvamento por indução de tubo da classe API 5L X80.** 2005. 122 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.
- [14] Relatório Fornecedor de Matéria-Prima I, 2006.
- [15] Relatório Fornecedor do Produto II, 2007.
- [16] KUBASCHEWSKI, O.; HOPKINS B. E. **Oxidation of Metals and Alloys.** Londres: Butterworths, 1962. 66 p.
- [17] INABA, M. et al. **Observation of High Temperature Oxidation on Silicon contained Steel.** Material Research Laboratory. Kobe: [2006]. 257 p.