

EFEITO DOS DIFERENTES TEORES DE MOLIBDÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS FERRÍTICAS COM 9% DE CR.

Fernando Henrique COSTA SABOIA (1); Francisco Halyson FERREIRA GOMES (2); Rodrigo FREITAS GUIMARÃES (3); Hamilton FERREIRA GOMES DE ABREU (4)

1. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Campus Maracanaú. Av. Contorno Norte, 10 – Parque Central Distrito Industrial – Maracanaú/CE - CEP: 61925-315, (85) 38786316, e-mail: fernandocosta.ifce@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Campus Maracanaú. Av. Contorno Norte, 10 – Parque Central Distrito Industrial – Maracanaú/CE - CEP: 61925-315, (85) 38786316, e-mail: halysongomes@yahoo.com.br
3. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Campus Maracanaú. Av. Contorno Norte, 10 – Parque Central Distrito Industrial – Maracanaú/CE - CEP: 61925-315, (85) 38786316, e-mail: rodrigofg@ifce.edu.br
4. Universidade Federal do Ceará. Campus Universitário do Pici – Bloco 702 – Pici – Fortaleza/CE - CEP 60.455-760 – Fone: (85) 3366-9644 – Fax: (85) 3366-9969, e-mail: hamilton@ufc.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar as principais propriedades mecânicas de três ligas experimentais com 9% de Cr e o teor de Mo de 5%, 7% e 9%. A realização dos ensaios mecânicos visou determinar as propriedades mecânicas das ligas através da realização de ensaios de dureza, tração e impacto, todos feitos após o tratamento térmico de solubilização, obtendo-se valores de microdureza, tenacidade, alongamento, módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de ruptura e limite de resistência a tração. Após a realização de análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi realizada medição de microdureza Vickers. Corpos de prova foram usinados para a realização de ensaios de tração, à temperatura ambiente. Também foram confeccionados corpos de prova para a realização dos ensaios de impacto Charpy-V reduzido, a temperatura ambiente e aquecidos à 60 °C e 100 °C. Em síntese, observou-se uma tendência, na qual, as ligas com 7% e 9% de Mo apresentaram valores próximos de propriedades mecânicas e simultaneamente superiores aos valores apresentados pela liga com 5% de Mo. Uma exceção foi observada, apenas o valor de alongamento foi maior na liga com 7% de Mo. Por meio dos ensaios de impacto, evidenciou-se que as ligas apresentaram um comportamento frágil para a temperatura ambiente, porém, a temperatura acima de 60 °C, as ligas tendem a apresentar um comportamento dúctil.

Palavras-chave: Propriedades mecânicas, temperatura e Molibdênio.

1 INTRODUÇÃO

Mesmo com acontecimento de crises econômicas mundiais, conflitos políticos e a crescente exploração de fontes de energia renováveis, a exploração de petróleo continua a ser realizada e a crescer diante do atual cenário mundial. Esse setor, no Brasil, não para de se expandir. A Bacia de Campos continua a produzir, respondendo por 82% em média da produção nacional de petróleo, fontes de óleos leves e gás natural foram descobertos na Bacia de Espírito Santo e a descoberta e exploração da camada do pré-sal da Bacia de Santos possibilitam o crescimento produtivo a longo prazo. (PLANO DE NEGÓCIOS 2009-2013, 2009)

É necessário notar que a indústria de petróleo e gás natural brasileira necessita investir na qualidade de seus produtos e barateamento destes para que a mesma continue competitiva no mercado mundial. Para que isso seja possível, cuidar apenas da qualidade do produto fabricado não é o único fator, é necessário também cuidar da durabilidade dos seus equipamentos, fator que pode diminuir custos e aumentar competitividade do setor.

Os equipamentos utilizados no transporte e refino de petróleo brasileiro não têm apresentado boa resistência à corrosão naftênica na presença de fluidos com altas velocidades e altas turbulências. Os equipamentos em trabalho nas unidades de petróleo e gás natural foram projetados para operarem em condições menos severas que as atuais. Como os poços de petróleo brasileiro têm apresentado, hoje, maiores níveis de impurezas e acidez devido à alta maturidade e profundidade dos poços explorados, os equipamentos não têm apresentado melhor desempenho. (SABOIA *et al.*, 2009)

As ligas P9 (9% Cr – 1% Mo) são exemplos de materiais que compõem dutos de processamento de petróleo, e que apesar de apresentarem boa resistência à alta temperatura e a corrosão por sulfetos, não têm resistido às severas condições de operações, sendo assim atacados por corrosão naftênica.

Sabendo que a introdução de alguns elementos de liga pode aumentar a resistência a corrosão levando a estabilização de uma ou outra fase (SOLOMON, 1982), e que o aumento de percentual de Mo favorece o aumento da resistência a altas temperaturas, a resistência do material a atmosferas ácidas não oxidantes e à corrosão localizada (LAFFLER, 1999), tem-se como opção para melhorar a resistência a corrosão elevar o teor de Mo nas ligas empregadas.

O Mo é principal elemento responsável pelo aumento de resistência à fluência em aços Cr – Mo, quando está presente em solução sólida ou em precipitados (WIEGAND E DORUK, 1992). Este elemento de liga aumenta a resistência à tração e a dureza do aço (PEREZ, 2004), contudo, o aumento da taxa de deformação é menor que o aumento da taxa de resistência à tração (LEE *et al.*, 2000). Apesar de aumentar a resistência à corrosão, o aumento no teor de Mo poder prejudicar as propriedades mecânicas dos materiais (JUNHUA E LIN, 2004).

Desta forma, este trabalho tem por objetivo determinar as propriedades mecânicas de ligas ferríticas com 9 % de Cr e diferentes teores de Mo através de ensaios de dureza, tração e impacto.

2 METODOLOGIA

A composição química dos aços estudados neste trabalho, fornecida pelo fabricante, está apresentada na Tabela 1. As ligas, forjadas, passaram pelo processo de laminação a quente a uma temperatura de 1000 °C e em seguida foram solubilizadas a temperaturas em torno de 1090 °C.

Tabela 1. Composição química das ligas estudadas (% em massa).

| | Cr | Mo | Si | Mn | C | Fe |
|--------|-----|-----|------|------|------|---------|
| Liga 1 | 9,5 | 5,3 | 0,34 | 0,37 | 0,03 | Balanço |
| Liga 2 | 9,5 | 7,3 | 0,37 | 0,38 | 0,03 | |
| Liga 3 | 9,6 | 9,3 | 0,45 | 0,41 | 0,04 | |

As ligas solubilizadas passaram por caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde a microestrutura foi revelada com o uso do reagente Vilella (VOORT *et al.*, 1992). Amostras das ligas solubilizadas foram submetidas a ensaios de microdureza à temperatura de 22 °C de acordo com a norma ASTM E384-89, onde foram realizadas sete medidas e descartados o maior e o menor valor de medida de cada liga.

Corpos de prova de seção quadrada com dimensões de 5 mm x 5 mm e comprimento paralelo de 35 mm foram usinados na direção de laminação para a realização de ensaios de tração, à temperatura ambiente (22 °C), com base nas normas NBR 6152 e ASTM E 8-03. Foram utilizados três corpos de prova para cada liga.

Foram confeccionados corpos de prova, usinados na direção de laminação para a realização de ensaios de impacto Charpy-V realizado a temperatura ambiente (22 °C), com dimensão de 5 mm x 10 mm x 55 mm, de acordo com a norma NBR 6157 e ASTM E 22-96. Foram utilizados três corpos de prova por liga e a análise de fractografia foi realizada por estereoscopia.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como pode ser verificado na Figura 1, têm-se a microestrutura característica destas ligas, do tipo ferrítica e, ainda, a presença de alguns pequenos precipitados, provavelmente formados devido à presença de carbono nestas ligas, podendo ser identificados como carbonetos.

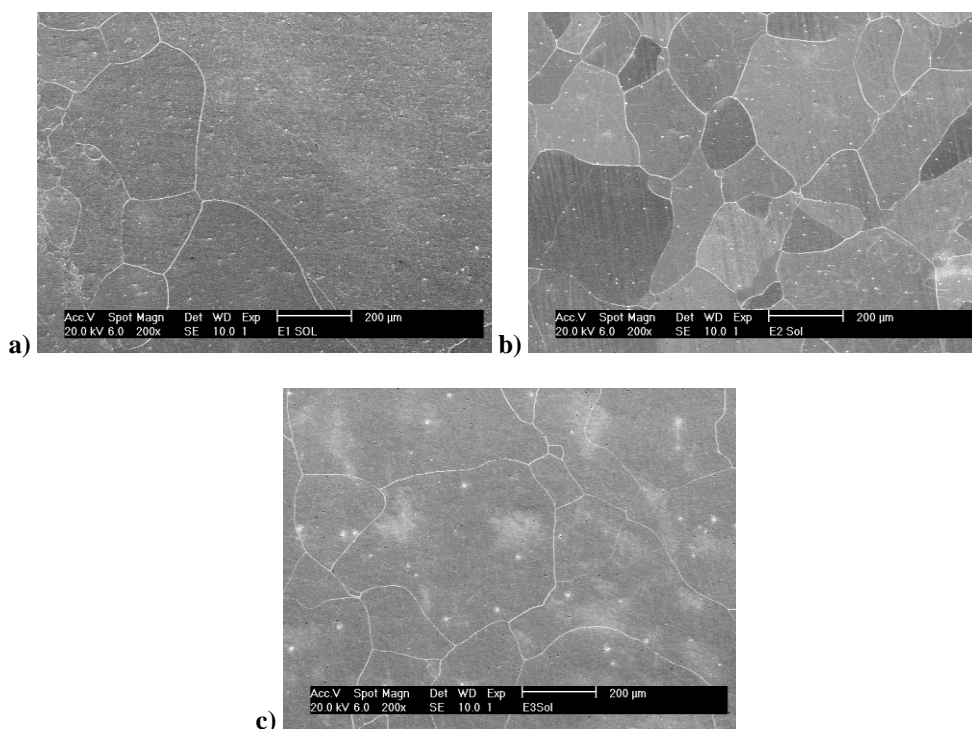


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura, aumento de 200X. (a) Liga 1. (b) Liga 2. (c) Liga 3.

Segundo Souza (2006), a dureza de um aço pode ser aumentada pela adição de Mo em solução sólida. A Figura 2 mostra um gráfico comparativo das durezas médias entre as Ligas 1, 2 e 3 após o tratamento térmico de solubilização, onde percebe-se que a Liga 3 (maior teor de Mo) apresentou maior dureza, seguido da Liga 2 e, por último, da Liga 1.

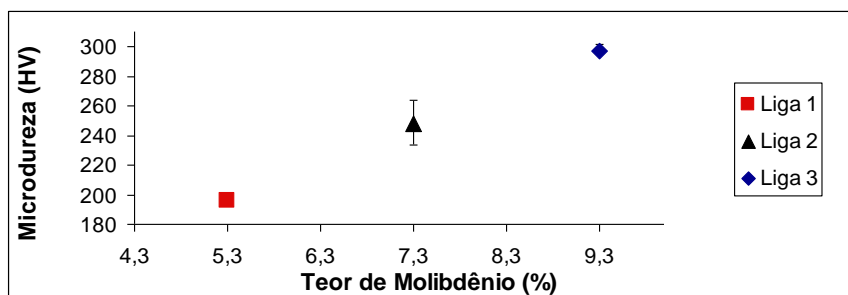


Figura 2. Valores máximo, médio e mínimo da dureza da Liga 1, Liga 2 e Liga 3.

A adição de Mo favorece ao aumento da resistência mecânica das ligas de aço (JUNHUA E LIN, 2004). Esta afirmação pode ser confirmada pelos resultados apresentados na Figura 3, onde foi possível verificar que a liga que possui o maior teor de molibdênio (Liga 3) apresentou os maiores valores de módulo de

elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência à tração (LRT) e limite de ruptura. Verificou-se que a Liga 2 apresentou maior valor de alongamento percentual, seguido da Liga 3, e por último, da Liga 1.

Observa-se que a Liga 2 e a Liga 3 apresentaram valores de propriedades mecânicas próximos e simultaneamente superiores que os valores apresentados pela Liga 1. Evidencia-se uma diferença mais significativa destes valores, comparando-se a Liga 1 e Liga 3, das quais, a Liga 3 apresentou os valores mais elevados.

Consideramos que os valores de limite de escoamento, módulo de elasticidade, limite de ruptura e LRT foram próximos para Liga 3 e Liga 2, porque os valores médios foram próximos e as dispersões mínimas e máximas da Liga 3 e Liga 2 respectivamente, se cruzaram.

O maior alongamento observado pela Liga 2 pode estar associado a uma maior movimentação das discordâncias, visto que é possível que durante o processo de fabricação das ligas, pode ter sido induzida uma certa quantidade de defeitos responsáveis por certa heterogeneidade, causando a variação no resultado de alongamento para a Liga 2.

Observa-se uma nítida diferença nos valores apresentados na Figura 3, considerando a Liga 1 e a Liga 3, possibilitando uma aplicação diferente de cada liga para determinadas propriedades mecânicas requeridas. No entanto, os valores de propriedades mecânicas apresentados pela Liga 2 e Liga 3 não apresentaram mudanças significativas, logo para aplicação destas ligas deve ser considerado o custo-benefício, visto que a adição de Mo eleva o custo da matéria-prima.

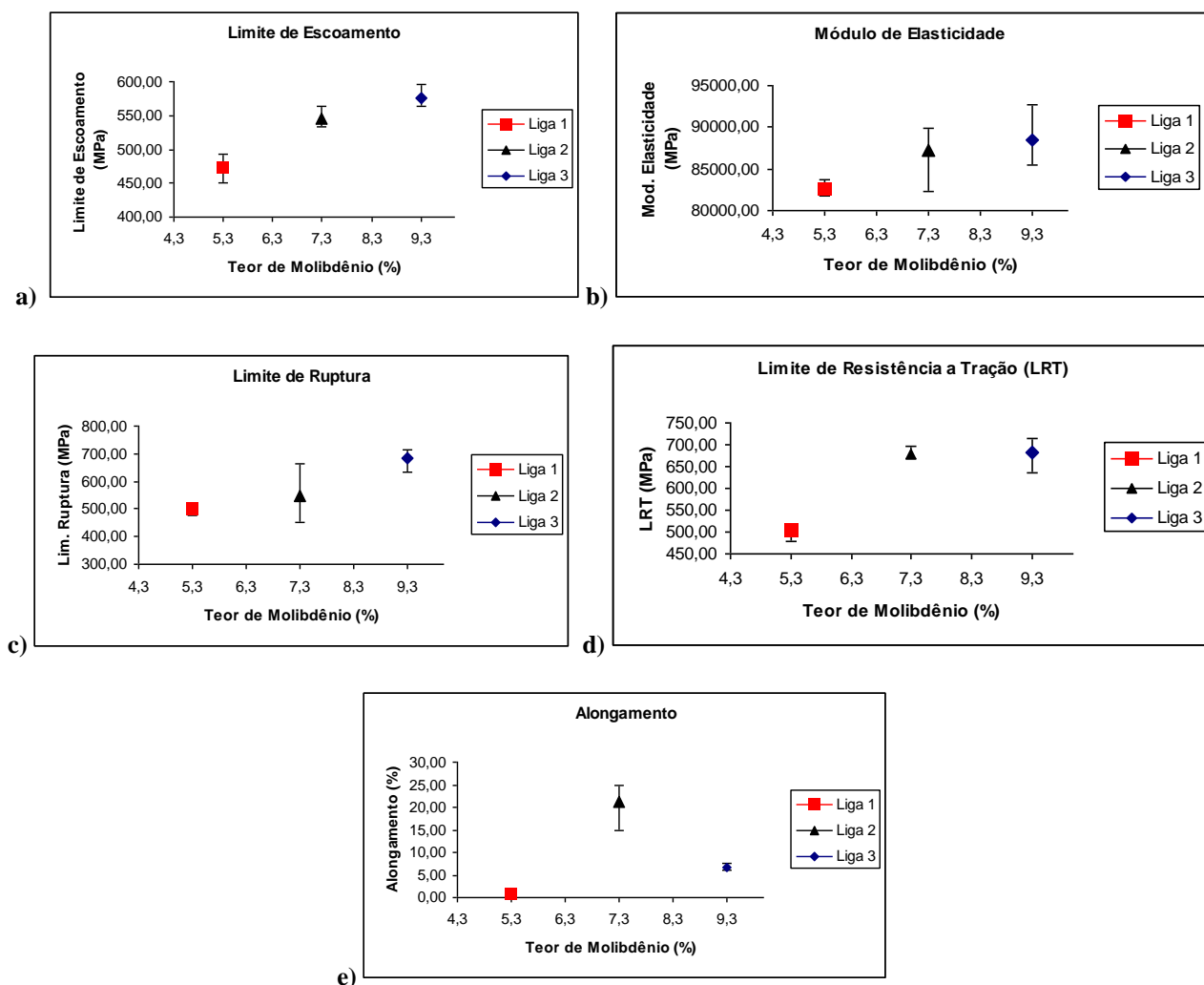


Figura 3. Valores máximo, médio e mínimo das propriedades mecânicas da Liga 1, Liga 2 e Liga 3. (a) Limite de Escoamento. (b) Módulo de Elasticidade. (c) Limite de Ruptura. (d) Limite de Resistência a Tração. (e) Alongamento.

De acordo com Callister (2007), existe uma relação entre a dureza e o LRT, que para maioria dos aços é dada pela Equação 1.

$$\text{LRT (MPa)} = 3,45 \times \text{Dureza (HB)} \quad [\text{Eq.01}]$$

Ao se fazer uma análise nos valores médios de dureza e LRT para as ligas estudadas, verifica-se que a relação entre LRT e dureza não se manteve constante para os diferentes percentuais de Mo estudados nas ligas, conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Relação entre dureza e LRT.

| | Dureza (HV) | LRT (Mpa) | Fator |
|----|-------------|-----------|-------|
| E1 | 195,80 | 501,81 | 2,56 |
| E2 | 232,20 | 678,48 | 2,92 |
| E3 | 297,40 | 681,89 | 2,29 |

O resultado apresentado na Tabela 2 está coerente com a Figura 3, onde é possível verificar que, aparentemente, não existe um comportamento linear entre as propriedades avaliadas para os diferentes percentuais de Mo, indicando que estas ligas, aparentemente, são heterogêneas no tocante a sua microestrutura, devido ao fato de que os elementos presentes nas ligas estudadas não são estabilizadores do grão. Ressalta-se que este estudo foi feito somente para três diferentes percentuais de Mo. Sendo necessária a realização de ensaios com um maior número de ligas com diferentes percentuais de Mo.

A Figura 4 mostra o resultado dos ensaios de impacto Charpy-V realizado na temperatura de 22 °C. Verificou-se que os diferentes teores de Mo entre a Liga 1, Liga 2 e Liga 3 não resultou em uma diferença significativa nos valores de energia absorvida.

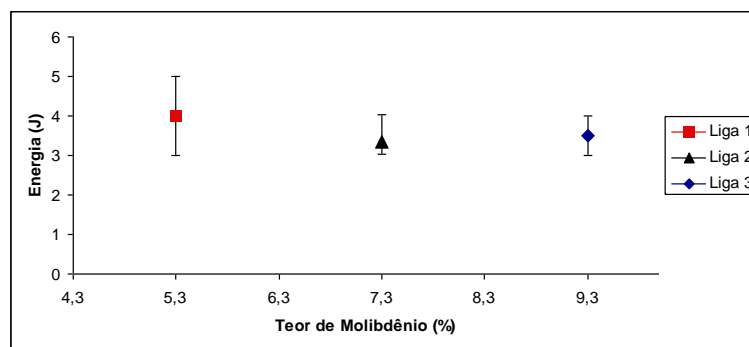


Figura 4. Valores obtidos do ensaio de impacto Charpy-V das Ligas 1, Liga2 e Liga 3 realizado em temperatura de 22 °C.

O aspecto da fratura das Ligas 1, 2 e 3 são apresentados na Figura 5. Nela é possível verificar um comportamento frágil nas 3 ligas estudadas à temperatura ambiente. Este resultado era esperado, uma vez que o Mo eleva a dureza da liga tornando-a frágil (PEREZ, 2004).

Observou-se através da fractografia a presença de aspecto brilhoso da fratura (facetas de clivagem) das ligas ensaiadas. Os baixos valores de energia absorvidas pela Liga 1, 2 e 3 após o ensaio de impacto Charpy-V e o aspecto das fraturas observadas indicam que estas ligas apresentam um comportamento do tipo frágil, para as condições empregadas nestes ensaios. Em estudos realizados em ligas ferríticas, resultado semelhante foi verificado onde a liga estudada apresentou um comportamento frágil a temperatura ambiente (GUIMARÃES, 2005).

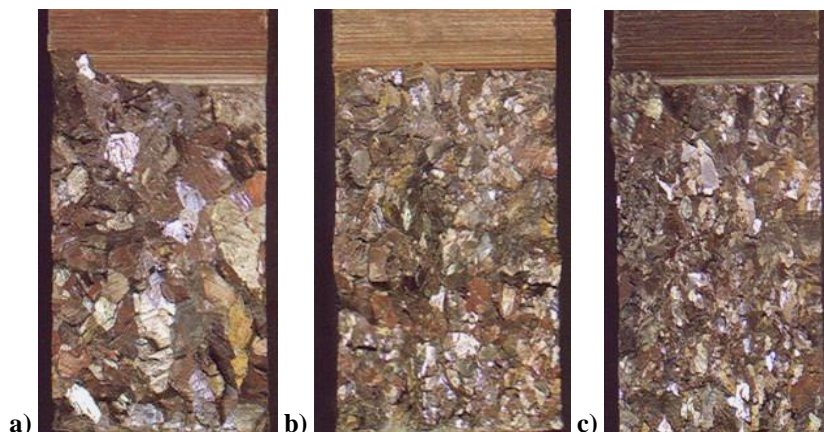


Figura 5. Fractografia. (a) Aspecto da fratura da Liga 1. (b) Aspecto da fratura da Liga 2 . (c) Aspecto da fratura da Liga 3.

Uma vez que as ligas estudadas apresentaram comportamento frágil a temperatura ambiente (22 °C), optou-se por realizar ensaios de impacto Charpy-V a uma temperatura superior a 22 °C. A escolha da temperatura foi feita com base em trabalhos que estudaram o comportamento de um aço ferrítico quando submetido a ensaios de impacto a diferentes temperaturas (GUIMARÃES, 2005), que para a temperatura acima de 60 °C, o aço do estudo de referência apresentou um comportamento dúctil.

Desta forma, decidiu-se utilizar uma amostra das Ligas 1, 2 e 3 para o ensaio de impacto a 60 °C, e assim verificar se as mesmas apresentam comportamento dúctil. Foi realizado apenas um ensaio para cada liga nesta temperatura devido a falta de material.

Os resultados obtidos mostraram que a Liga 1 apresentou um aumento considerável na energia absorvida, com um valor de 51 J, onde o aspecto da fratura pode ser visto na Figura 6. O aspecto da fratura indica um comportamento do tipo dúctil para o ensaio realizado, justificado pelo aspecto fibroso e fosco, pelo aumento da energia absorvida e pela redução de área.



Figura 6. Fractografia da Liga 1 à temperatura de 60 °C.

Da mesma forma que foi observada para a Liga 1, a Liga 2 também apresentou um aumento na energia absorvida, com um valor de 45 J (Figura 7). Na Figura 7, tem-se o aspecto fosco e fibroso com uma redução de área, caracterizando fratura dúctil. Na área destacada por um círculo, verificou-se a presença de clivagem com aspecto brilhoso, característica de fratura frágil, indicando a presença dos dois tipos de fratura para a Liga 2, ensaiada a temperatura de 60 °C (misto). Contudo a região dúctil é bem maior que a frágil.



Figura 7. Fractografia da Liga 2 à temperatura de 60 °C.

Já a Liga 3 ensaiada a 60 °C apresentou um comportamento frágil nesta temperatura, apesar da energia absorvida ter aumentado para 16 J, Figura 8(a). Então, realizou-se um ensaio a temperatura de 100 °C, obtendo-se, um valor de energia absorvido de 25 J. Para este ensaio é possível verificar o comportamento dúctil, Figura 8(b).

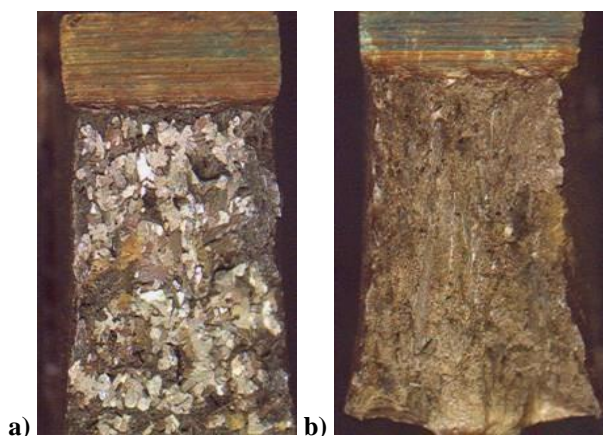


Figura 8. Fractografia da Liga 3. (a) Aspecto da fratura à temperatura de 60 °C. (b) Aspecto da fratura à temperatura de 100 °C.

De acordo com Callister (2007), temperatura de transição dúctil-frágil é a temperatura na qual, abaixo da mesma o material é frágil e acima dela é dúctil, logo analisando as fractografias das três ligas ensaiadas a 60 °C, Figura 6, Figura 7 e Figura 8(a), nota-se uma tendência no aumento da temperatura de transição dúctil-frágil com o aumento do teor de Mo. Pois, nessa temperatura, a Liga 1 (5,3% de Mo) apresenta característica do tipo dúctil, Figura 6, a Liga 2 (7,3 % de Mo) apresenta característica mista de fratura, Figura 7 e a Liga 3 (9,3 % de Mo) apresenta característica frágil, Figura 8(a).

4 CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas foi possível concluir que:

Os resultados obtidos confirmam o molibdênio como um elemento endurecedor.

A liga com maior teor de molibdênio apresentou maior resistência mecânica que a liga de menor teor de molibdênio.

As ligas apresentaram uma baixa capacidade de deformação. Com exceção da Liga 2, que apresentou um valor de alongamento médio de 21 %, que pode estar associado a heterogeneidade microestrutural proveniente do processo de fabricação de fundição, no qual não foram adicionados elementos químicos estabilizantes de microestrutura.

A temperatura ambiente (22°C) as ligas apresentaram baixos valores de energia absorvida e um comportamento do tipo frágil.

Existem indícios de que as ligas apresentam um comportamento do tipo dúctil, para temperaturas acima de 60 °C no caso da Liga 1 e Liga 2, e acima de 100 °C para a Liga 3.

O aumento do teor de Mo favoreceu uma tendência na fragilização das ligas.

Os resultados para a relação entre LRT e dureza para as ligas estudadas, indicam que estas ligas apresentam uma microestrutura heterogênea.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da UFC pela realização dos experimentos, ao Grupo de Inspeção e Análise de Falhas (GIAF) do IFCE Campus Maracanaú, além da CNPQ e PETROBRAS pelo suporte financeiro.

6 REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – Standard test methods for microhardness of materials. E384-89, USA, 1990.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. E 23 – 96. USA, 2004.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – Standard test methods for tension testing of metallic materials. E8-03, USA, 2003.

CALLISTER, W.D. Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th Ed., USA, 2007.

GUIMARÃES, R. F., “Avaliação do Desempenho da Soldagem do Aço AISI 444 em Aplicações de Revestimento de Torres de Destilação”. Dissertação de Mestrado, UFC, 2005.

JUNHUA, K.; LIN, Z. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of high strength pipeline steel. Materials & Design, 2004.

LAFFLER, B. “Stainless – Stainless Steel and their Properties”. pp.1-44, 1999.

LEE, W.B.; HONG, S.G.; PARK, C.G.; KIM, K.M.; PARK, S.M. Influence of Mo on precipitation hardening in hot rolled HSLA steels containing Nb. Scripta Materialia, 2000, 43(4):319–324.

NBR 6152. Materiais metálicos – Ensaio de tração a temperatura ambiente. Dezembro de 2002.

NBR 6157. Materiais metálicos - Determinação da resistência ao impacto em corpos de prova entalhados simplesmente apoiados. Dezembro de 1980.

Perez, N. "Electrochemistry and Corrosion Science," vol. 1, pp. 304 e 335, 2004.

PLANO DE NEGÓCIOS 2009-2013, 2009. Disponível em: http://www.petrobras.com/ptcm/appmanager/anexos/PN_2009-2013_Port_230709.pdf. Acessado em 8 de julho de 2010.

SABOIA, F.H.C.; GUIMARÃES, R. F.; ABREU, H.F.G.; FIGUEIREDO, N.C.; PINHEIRO, V.M. Efeito do Alto Teor de Molibdênio em Ligas Inoxidáveis com Diferentes Teores de Cromo. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA – ENICIT, IX., 2009, Fortaleza.

SOLOMON, H.D. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metal Park Ohio, p. 693 – 756, 1982.

SOUZA, S. A. Composição químicas dos aços, São Paulo, Edgard Blücher, 2006.

VOORT, G.F.V.; JAMES, H.; MILLS, M. K.; DAVIS, J.R.; DESTEFANI, J. D.; DIETERICH, D. A.; CRANKOVIC, G. M.; FRISSELL, M.J. (Eds.). ASM Handbook: “Metallography and Microstructures”. Vol. 9, USA: ASM International, p. 284, 1992.

WIEGAND, H.; DORUK, M. "Einflub von Kohlenstoff und molybdän auf die Ausscheidungsvorgänge, besonders auf die Bildung intermetallischer Phasen in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen," pp. 559-566, 1992.