

CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS COM VARIÁVEL TEOR EM NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE CO₂ PARA EXTRAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO¹

Alexandre Ghidini Chrestan²

Lorenzo Marzari Félix³

Heitor Hatwig⁴

Márcio Ribeiro Antunes⁵

Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski⁶

Resumo

Apesar do sucesso da extração do primeiro óleo do pré-sal, persistem alguns desafios para torná-lo mais competitivo, entre eles está o aumento da produtividade dos poços. Uma das alternativas é a injeção de CO₂, no entanto, sendo tal gás nocivo ao ambiente e potencialmente letal, deve-se garantir que sua operação será segura. Com base nisso, busca-se selecionar materiais que mantêm elevada tenacidade e não fraturem de forma frágil mesmo em temperaturas subzero (em caso de descompressão do gás). Este trabalho tem como objetivo determinar as características mecânicas e metalúrgicas de três ligas com 0, 6% e 9% em massa de níquel, visando sua caracterização para um futuro estudo de seu comportamento em fratura. As microestruturas dos materiais foram determinadas por metalografia e difração de raios-X, e as características mecânicas através de dureza Vickers e ensaios de tração. Os resultados obtidos indicaram que o aumento no teor do níquel, além de alterar a morfologia da ferrita e contribuir para o surgimento de uma austenita residual, elevou a resistência mecânica do aço. Tais resultados indicam que as ligas com adição de níquel apresentam propriedades promissoras para a aplicação.

Palavras-chave: Aços com níquel; Caracterização; Transporte de CO₂; Recuperação de petróleo.

CHARACTERIZATION OF VARIABLE NICKEL CONTENT STEEL ALLOYS FOR CO₂ PIPELINES FOR ENHANCED OIL RECOVERY

Abstract

Despite the success of the first pre-salt oil extraction, there remain some challenges to make it more competitive, among them is the increase of well productivity, one alternative is the CO₂ injection. However, since that gas is harmful to the environment and potentially lethal, operation safety should be ensured. Based on this, it was attempted to select materials that maintain high toughness and non-fragile fracture even in subzero temperatures (in case of gas decompression). This study aims to determine the mechanical and metallurgical properties of three alloys with 0, 6% and 9% weight nickel content, in order to characterize them for a future study on fracture behavior. The materials had their microstructures determined by metallography and X-ray diffraction; in addition, mechanical properties were investigated by Vickers hardness tests and tensile tests. The results indicated that the increase of nickel content not only altered ferrite morphology and contribute to the appearance of a residual austenite, but also increased the mechanical strength of the steel. These results also indicate that the alloys have promising properties for the application.

Key words: Steels with nickel; Characterization; CO₂ transportation; Oil recovery.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro de Materiais, Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), RS, Brasil.*

³ *Engenheiro Mecânico, LAMEF, UFRGS, RS, Brasil.*

⁴ *Engenheiro Metalúrgico, LAMEF, UFRGS, RS, Brasil.*

⁵ *Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, LAMEF, UFRGS, RS, Brasil.*

⁶ *Professor Doutor, LAMEF, UFRGS, RS, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

1.1 Injeção do CO₂ para Extração Avançada de Petróleo

A descoberta de gigantescas reservas de petróleo abaixo da camada pré-sal na costa brasileira gerou uma expectativa de aumento na produção total de óleo e gás no Brasil, colocando o país em destaque na indústria petrolífera e alavancando sua economia. Testes realizados a partir da extração do primeiro óleo do pré-sal na bacia de Tupi, iniciados em abril de 2009, confirmaram a viabilidade técnica e econômica das descobertas.⁽¹⁾

Ainda assim, persistem alguns desafios na retirada desse óleo para torná-lo mais competitivo, entre eles estão a redução do custo e o aumento da produtividade. Uma das formas de aumentar o fator de recuperação do óleo é através da injeção de CO₂, cujo estudo já vem sendo realizado na Bahia.⁽²⁾

Dentre as formas de recuperação avançada de óleo (processos químicos, biológicos, eletromagnéticos, entre outros), a injeção de CO₂ é particularmente interessante no caso do óleo oriundo do pré-sal brasileiro, pois, sendo ele rico em CO₂, é possível reinjetar o gás no poço, por meio de dutos, após sua separação do óleo original, evitando-se assim sua ventilação na atmosfera. Em função das propriedades da mistura miscível de CO₂-óleo, reduz-se a viscosidade do fluido e aumenta-se a produtividade.⁽³⁾

O manejo e transporte do CO₂ através de dutos requerem cuidados, pois o escoamento indevido na atmosfera, além colaborar com os fenômenos de alteração climática, torna-se um perigo em potencial: em concentrações de 10% causa inconsciência em seres humanos, em 20% é instantaneamente fatal. Além disso, sendo mais denso que o ar, o dióxido de carbono tende a se acumular em vales e depressões, dificultando sua dispersão e aumentando o risco.⁽⁴⁾

O vazamento de dióxido de carbono apresenta outra característica importante, um brusco abaixamento da temperatura até níveis criogênicos (devido à descompressão) favorece fraturas frágeis e propagação de trincas nos materiais dos dutos, aumentando assim o vazamento.⁽⁵⁾ Tal fato faz com que para o transporte desse composto sejam usados materiais suficientemente tenazes e resistentes na eventualidade de serem submetidos a temperaturas subzero.

1.2 Ligas Ferrosas Usadas em Aplicações Criogênicas

Aços para aplicações em ambientes subzero são utilizados em diversas indústrias (aeroespacial, química, petroquímica, etc) e podem ser divididos em duas classes: serviço até -100°C (transporte de gases liquefeitos como propano, etano, gás carbônico e amônia anidra) e resistentes até temperaturas tão baixas quanto -273°C (temperaturas típicas no transporte e armazenamento de gases liquefeitos como oxigênio, nitrogênio, argônio, hidrogênio e hélio).⁽⁶⁾ Para o último caso, usam-se aços inoxidáveis austeníticos, enquanto que para a primeira classe, são usualmente empregados aços com adições de elementos de liga, em especial o níquel. Naturalmente, a adição de tais elementos encarece o material e aumenta os requisitos e custos de produção. Deve-se, portanto, buscar um compromisso entre aplicabilidade e custo do material.

1.3 Objetivo

Pretende-se, neste trabalho, caracterizar mecânica e metalurgicamente três ligas de aço com teor variável de níquel.

Este estudo das propriedades visa caracterizar os materiais para um futuro estudo das propriedades de fratura em condições fragilizantes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Em três ligas de aço com variável teor de níquel (doravante denominadas A, B e C), fabricadas pela Villares Metals e fornecidas pela Petrobras, foram realizados ensaios metalográficos, análise química por espectrometria de emissão óptica a vácuo, análise de austenita retida por difração de raios-x, ensaio de dureza e de tração em amostras retiradas de barras com 1-1/8" de diâmetro e aproximadamente um metro de comprimento. Os materiais foram ensaiados no estado bruto de laminação.

2.1 Análise Química

A determinação da composição química foi realizada por espectrometria de emissão óptica a vácuo utilizando o equipamento Spectrolab (marca Spectro). As regiões analisadas possuíam espessuras de aproximadamente 10 mm e foram previamente desbastadas com lixas de granulometria 80. Cada material foi analisado em três regiões distintas.

2.2 Análise Metalográfica

Para a análise da microestrutura do aço, as amostras foram seccionadas em duas partes, de modo a se estudar as regiões longitudinal e transversal do material. A preparação da superfície a ser analisada consistiu em lixamento até granulometria 1200, com posterior polimento usando pastas de diamante com granulometria 4 e 1 μm e ataque químico com solução Nital 2%.

As microestruturas foram observadas com o auxílio de um microscópio óptico Olympus BX 51M, as micrografias foram então registradas com uma câmera digital acoplada ao microscópio.

2.3 Análise da Austenita Retida

Para a avaliação de austenita retida, foram realizadas análises de difração de raios-X. O equipamento empregado foi um difratômetro GE Seifert Charon XRD M operando a uma tensão de 10 kV e corrente de 50 mA, usando um alvo de Cr como fonte de raios-x e um colimador de 2 mm de diâmetro.

A faixa de varredura compreendeu o intervalo $60^\circ \leq 2\theta \leq 166^\circ$, utilizando passo de varredura de $0,1^\circ 2\theta$ com tempo de aquisição por passo de 15 s. O cálculo do volume de austenita retida seguiu as determinações da norma ASTM E975 – 03.⁽⁷⁾

Para a análise, as amostras tiveram a superfície analisada lixada até granulometria 1200 e polida usando pastas de diamante com granulometria 4 e 1 μm .

2.4 Ensaio de Dureza

As medidas de dureza na escala Vickers foram realizadas na secção transversal da barra, com auxílio de um Durômetro Universal Wolpert, e seguiram as diretrizes da ASTM E384 – 11.⁽⁸⁾ Os testes foram realizados com um indentador piramidal de diamante com uma força aplicada de 120 kgf. Antes do ensaio, a verificação da calibração do equipamento foi feita com duas medidas em blocos padrão. Foram realizadas cinco indentações em cada amostra, separadas entre si por uma distância em torno de 2,5 vezes o comprimento da diagonal. Em nenhuma das medidas o comprimento de uma diagonal foi superior a 5% o comprimento da outra diagonal, conforme exige a norma seguida. Os testes foram realizados dentro do limite aceitável de temperaturas.

2.5 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram baseados na norma ASTM E8 – 04⁽⁹⁾ e realizados em uma máquina de ensaios eletromecânica INSTRON modelo 5585H com auxílio de extensômetros INSTRON modelo 2630-1062. Cada material foi ensaiado em triplicata em corpos de prova com dimensões 120 x 18 x 6 mm (comprimento útil: 25mm). A velocidade do ensaio foi de 0,375 mm/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Química

Os resultados obtidos nos ensaios espectrométricos são apresentados na Tabela 1. Vale salientar que tais valores são as médias de três regiões diferentes.

É possível notar que o níquel é o único elemento que varia expressivamente entre os materiais, conforme esperado. Também é possível notar o reduzido teor de carbono, enxofre e fósforo nos três materiais.

3.2 Análise Metalográfica

Na microestrutura do material identificada como A, apresentada na Figura 1, é possível identificar grãos equiaxiais de ferrita (regiões claras) e algumas ilhas de perlita (regiões escuras). A predominância da ferrita sobre a perlita pode ser prevista pelo baixíssimo teor de carbono.

A adição do níquel como elemento de liga alterou a morfologia dos grãos ferríticos. Na Figura 2, referente ao aço B, é possível identificar uma estrutura que se assemelha a ferrita granular (conforme descrita por Krauss⁽¹⁰⁾), que consiste em ilhas de austenita retida ou martensita-austenita dispersas em uma matriz.⁽¹⁰⁾ Por outro lado, o aço C, cujas microestruturas são apresentadas na Figura 3, foi observada uma morfologia acicular na ferrita.

Por conta da possibilidade de existência de austenita retida entre os cristais de ferrita acicular e nas ilhas da ferrita granular,⁽¹⁰⁾ bem como da tendência do níquel em estabilizar a austenita,⁽⁶⁾ uma análise por difração de raios-X se fez necessária para uma melhor caracterização das ligas.

Tabela 1. Análise química dos três materiais estudados. Destaque para o teor de níquel

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (% massa)		
	A	B	C
C	0,0205	0,031	0,031
Si	0,204	0,171	0,166
Mn	0,558	0,56	0,57
P	0,007	0,0083	0,0089
S	0,0025	0,0035	0,0036
Cr	0,158	0,0811	0,0714
Mo	0,0306	0,0305	0,0297
Ni	0,0535	5,51	8,55
Al	<0,00100	0,0023	0,0043
Co	<0,0100	0,0107	0,0153
Cu	0,039	0,0428	0,0439
Nb	0,0015	0,0036	0,0057
Ti	0,0011	0,0018	0,0023
V	<0,00100	<0,00100	<0,00100
W	0,0226	<0,0100	<0,0100
Pb	<0,00200	<0,00200	<0,00200
Sn	0,0023	0,0029	0,0031
Mg	<0,00200	<0,00200	<0,00200
Ca	---	---	---
Zr	---	---	---
B	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Fe	98,9	93,5	90,5

*Os ensaios foram realizados em ambiente a 19°C e com umidade relativa de 52%.

3.3 Análise da Austenita Retida

A análise do material A revelou presença apenas da fase ferrita, o que era esperado, visto que, conforme revelou a análise química, o aço apresentou baixíssimos teores de carbono e outros elementos de liga. A Figura 4 apresenta o difratograma de uma das análises do material A, as linhas verdes A111, A200, A211 representam o ângulo 2θ teórico de difração de um monocristal de α -Fe para a radiação $\text{CrK}\alpha$, o mesmo é considerado para as linhas vermelhas G111, G200 e G220, que representam a fase γ -Fe. A faixa laranja indica o ruído observado na análise, o qual foi descontado da contagem de picos.

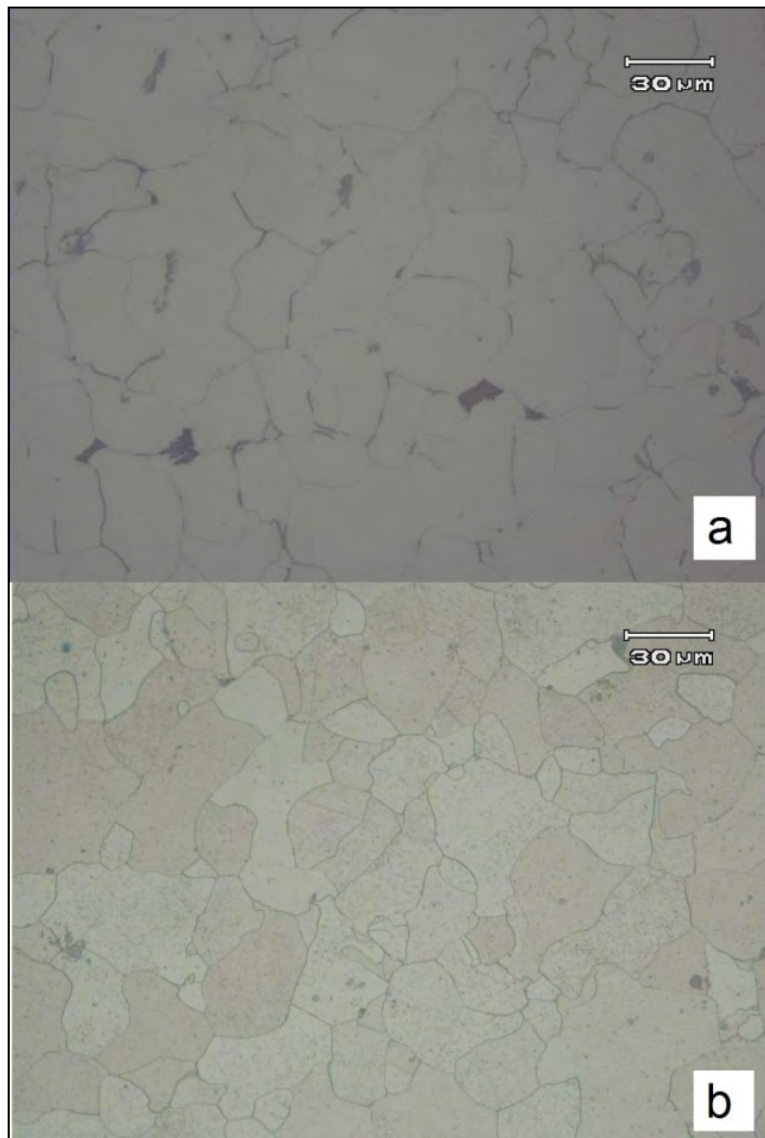


Figura 1. Análise metalográfica do material A na secção a) longitudinal e b) transversal.

Diferentemente, as análises indicaram a presença de traços de austenita nos materiais B e C, cujos difratogramas podem ser observados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

A presença da austenita na microestrutura pode ser explicada pelo fato dos dois materiais apresentarem um teor de níquel muito superior ao material A, visto que tal elemento de liga é conhecido pela capacidade de expandir o campo austenítico.

A Tabela 2 apresenta os resultados do ensaio para os três materiais. Nota-se que, apesar de presente, a fase austenítica foi identificada em uma proporção mínima. A grande dispersão se deu por conta do teor de austenita estar situado próximo ao limite de detecção da técnica, somado ao fato da presença de elementos de liga, que alteram a intensidade dos picos.

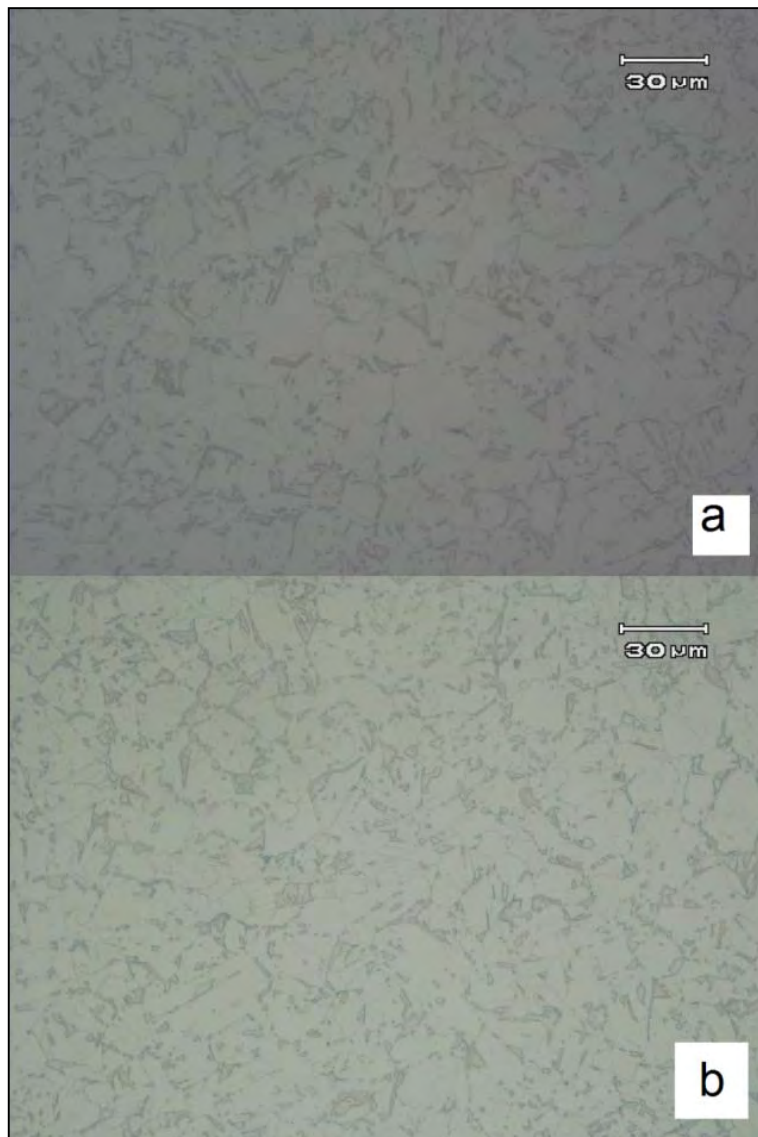


Figura 2. Análise metalográfica do material B na secção a) longitudinal e b) transversal.

Tabela 2. Resultados da análise de austenita retida por difração de raios-x.

Material	Austenita Retida
A	0,0%
B	1,8 ± 0,5 %
C	1,2 ± 0,8 %

3.4 Ensaios de Dureza

A Tabela 3 apresenta os resultados das medições de dureza. Os valores apresentados são as médias e desvios-padrão dos cinco pontos analisados em cada material.

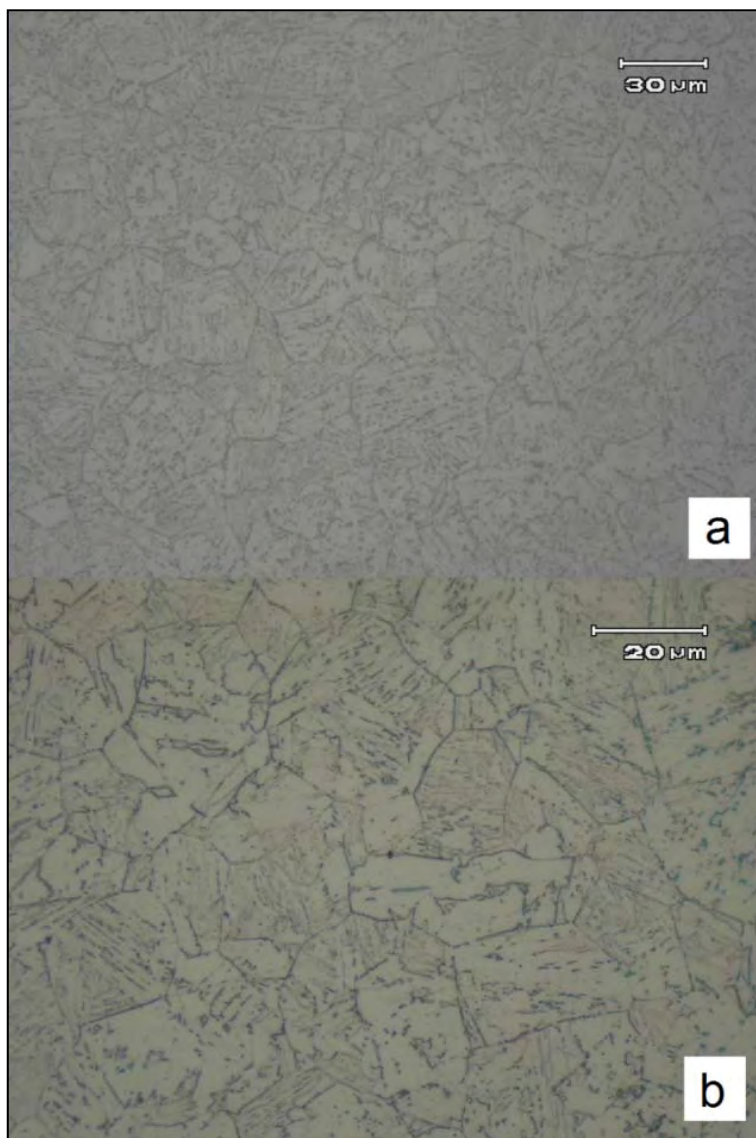


Figura 3. Análise metalográfica do material C na secção a) longitudinal e b) transversal.

Tabela 3. Médias e desvios-padrão da dureza Vickers dos materiais avaliados.

Material	Dureza (HV)
A	118,92 ± 2,05
B	200,20 ± 1,62
C	285,58 ± 7,76

Analisando os resultados é possível notar um expressivo aumento da dureza conforme o teor de níquel é elevado. Tal observação pode ser justificada devido ao aumento do teor de elementos de liga aumentar a resistência à deformação plástica e, por conta disso, elevar a medida de dureza.

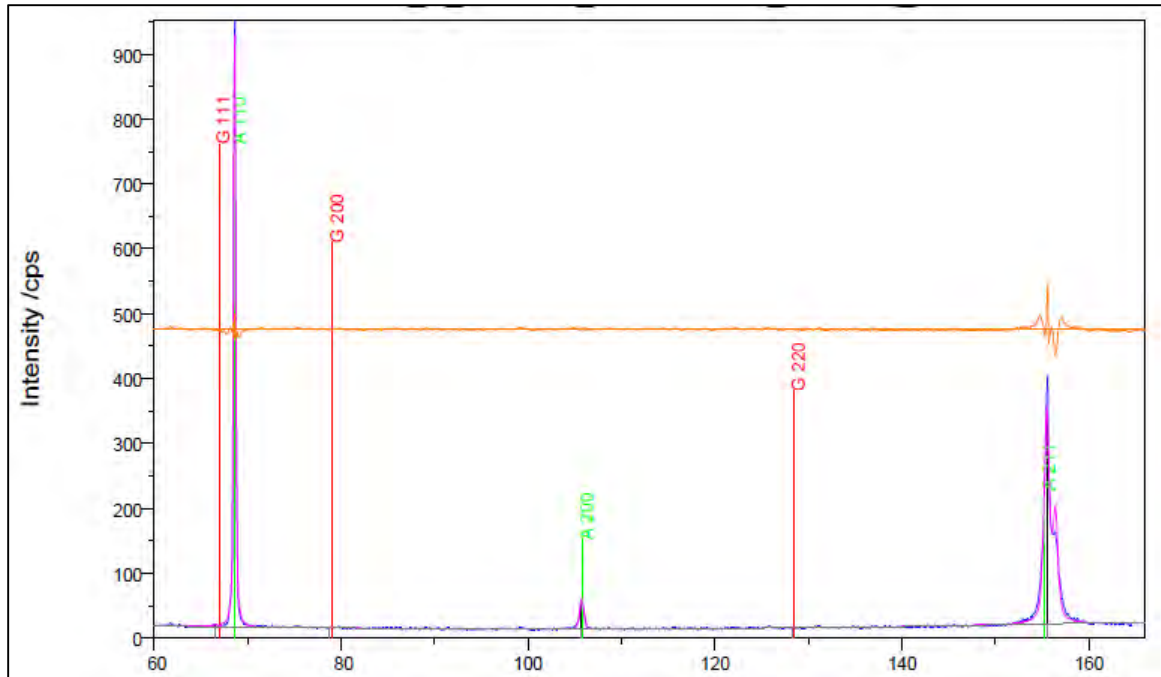


Figura 4. Difratograma do material A. Não se observa presença da fase austenita.

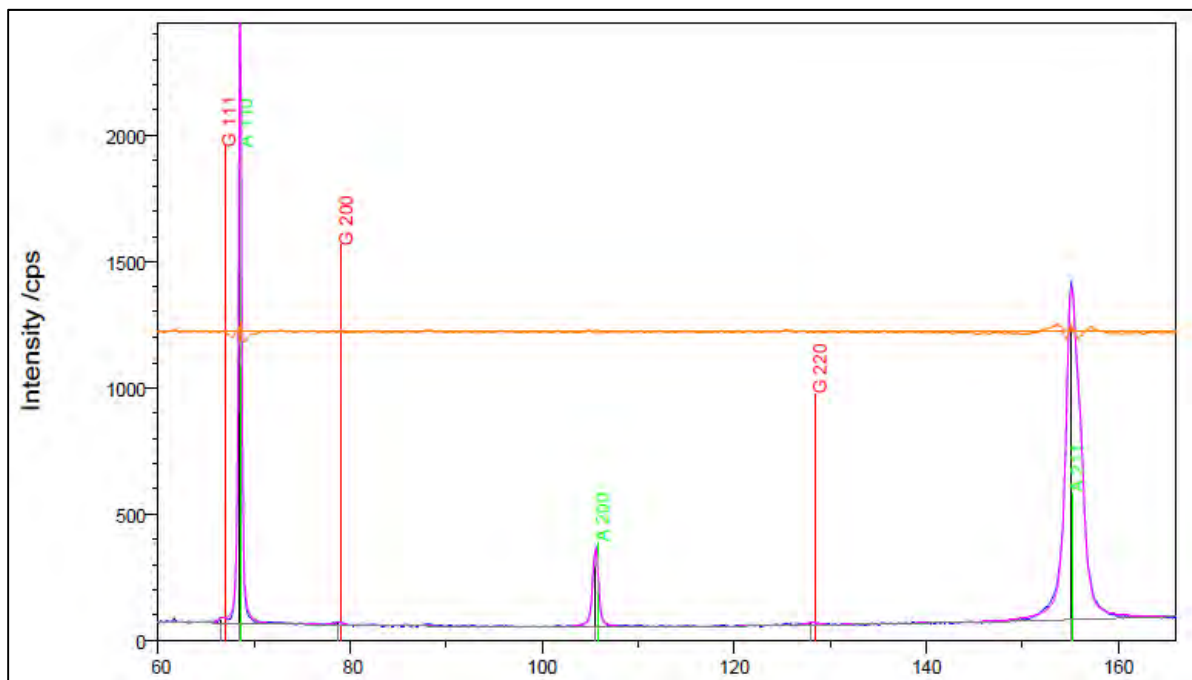


Figura 5. Difratograma de amostra B. Traços de austenita são observados.

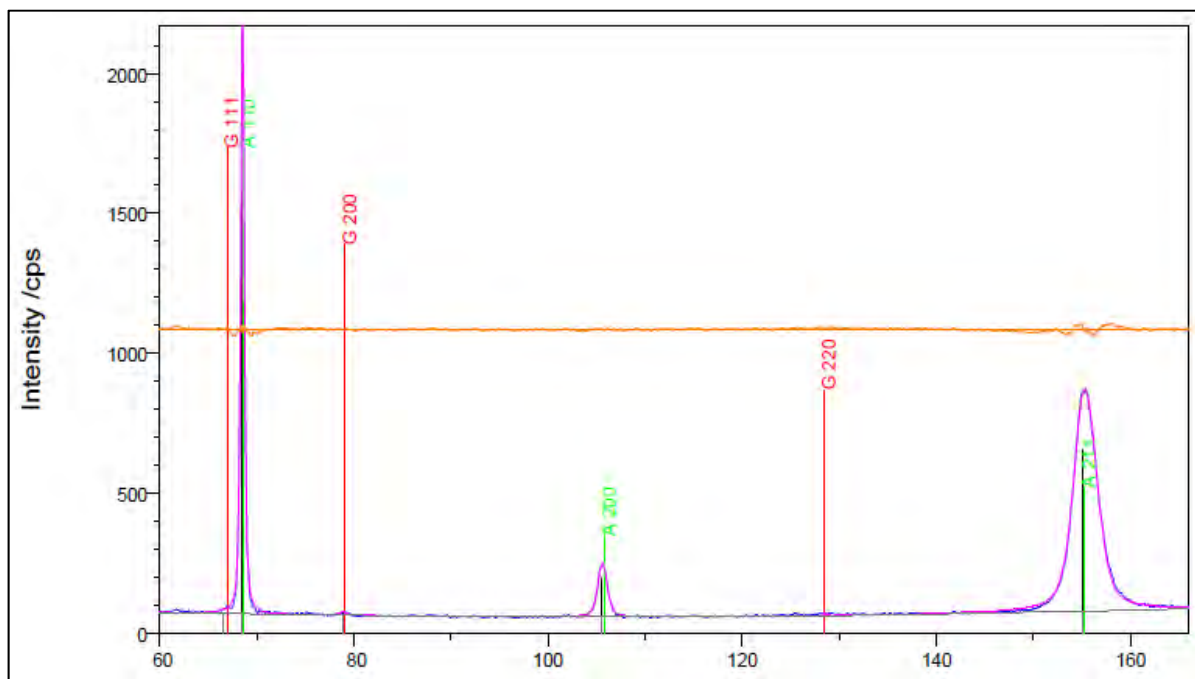


Figura 6. Difratoograma de amostra C. Traços de austenita são observados.

3.5 Ensaio de Tração

Corroborando com as medidas de dureza, os resultados dos ensaios de tração evidenciaram um aumento da resistência (tanto de escoamento como o limite de resistência) com a adição do níquel, conforme pode ser visto na Tabela 4. Diferentemente, observou-se queda no alongamento. A Figura 7 apresenta as curvas de tensão x deformação de um corpo de prova de cada material.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de tração realizados

Material	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
A	361,97 ± 0,74	277,92 ± 6,86	51,93 ± 3,19
B	615,13 ± 2,70	433,52 ± 8,86	32,77 ± 0,98
C	862,57 ± 1,00	646,66 ± 23,22	23,86 ± 0,93

4 CONCLUSÃO

A adição do níquel em um aço de baixo carbono, mesmo em quantidades relativamente baixas, resultou em profundas alterações nas características do material.

A microestrutura passou de grãos equiaxiais de ferrita para ferrita granular (6%Ni) e acicular (9%), ocorrendo também em ambos os casos o aparecimento de pequenas quantidades de austenita retida.

Profundas alterações foram também observadas nas propriedades mecânicas, com expressivo aumento dos limites de escoamento e de resistência, conferidos pela adição de níquel. Adversamente, tal elemento de liga ocasionou uma diminuição igualmente significativa no alongamento na ruptura. A variação percentual das propriedades mecânicas das ligas com níquel (B e C) em relação à liga sem níquel (A) pode ser encontrada na Tabela 5.

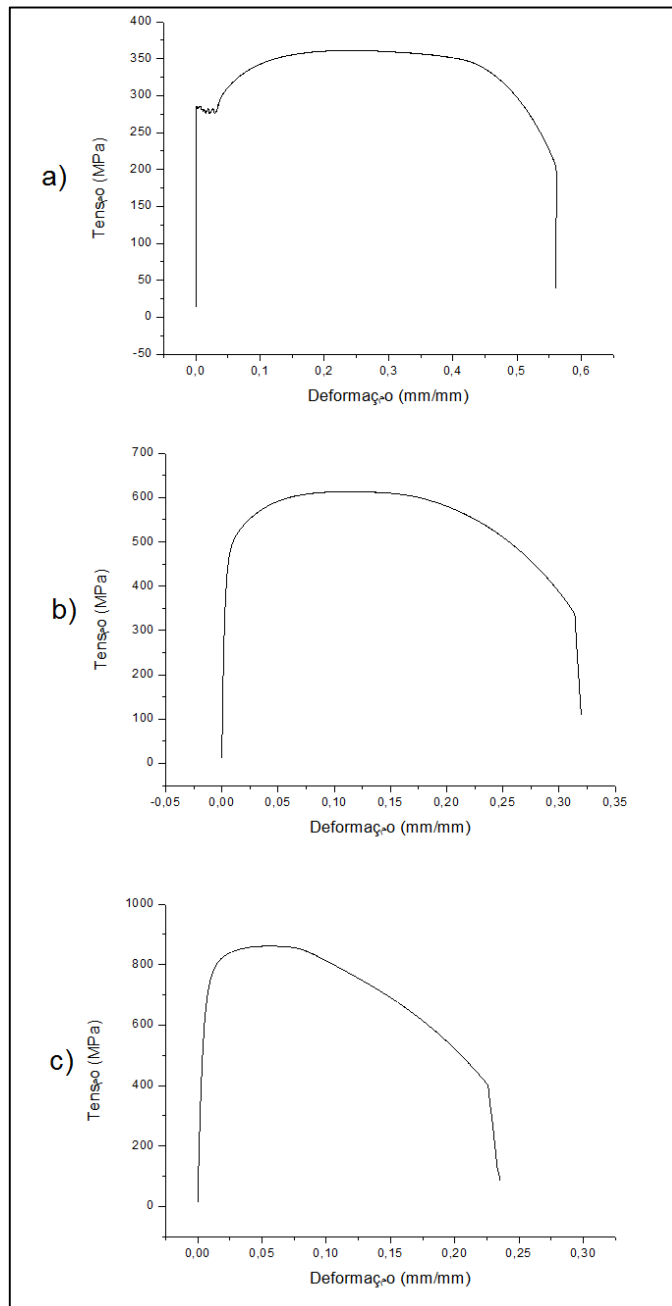


Figura 7. Curvas tensão x deformação dos materiais a) A, b) B e c) C.

Ainda que não garantam comportamento dúctil em fratura, as elevadas resistências mecânica e ao escoamento, aliadas a um alongamento percentual considerável, fazem das ligas estudadas promissoras candidatas à aplicação em vista.

Tabela 5. Variação percentual das propriedades mecânicas das ligas com níquel (B e C) em relação à liga sem níquel (A)

Material	Limite de Resistência	Limite de Escoamento	Alongamento	Dureza
B (6% Ni)	170%	156%	63%	169%
C (9% Ni)	238%	232%	45%	241%

Agradecimentos

Os autores deste trabalho gostariam de agradecer à Petrobras, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e à Fundação Luiz Englert pelo apoio prestado na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 PETROBRAS declara comercialidade de Tupi e Iracema. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 20 dez. 2010. Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/noticias/economia,petrobras-declara-comercialidade-de-tupi-e-iracema,49131,0.htm>>. Acesso: 20 ago. 2012;
- 2 PROJETO de injeção de CO₂: teste para o pré-sal. **Planeta Sustentável**, São Paulo, 01 out. 2009. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/petrobras/injecao-co2-seequestro-geologico-pre-sal-502683.shtml>>. Acesso: 20 ago. 2012;
- 3 COTIA, D. M. R. **Análise da recuperação avançada de óleo através da injeção de CO₂ alternado com água sob incerteza geológica**. 2012. 179 f. Projeto de Graduação (Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. [Orientador: Prof. D.Sc. Paulo Laranjeira da Cuna Lage]. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10004113.pdf>>. Acesso em: 7 mar. 2013;
- 4 MAHGEREFTEH, H. et al. CO₂PIPEHAZ: Quantitative hazard assessment for next generation CO₂ pipelines. In: Hazards XXII, 2011, Liverpool, **Symposion Series 156**. [S.I.]: Institution of Chemical Engineers, 2011. p.606-610;
- 5 BILIO, M. et al. CO₂ Pipelines material and safety considerations. In: Hazards XXI, Manchester, **Symposium Series 155**. [S.I.]: Institution of Chemical Engineers, 2009. p.423-429;
- 6 CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. São Paulo: ABM, 2012.
- 7 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation. **ASTM E975**, 2008;
- 8 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. **ASTM E384**, 2011;
- 9 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method Tension testing of metallic materials. **ASTM E8**, 2004;
- 10 KRAUSS, G. **Steel: Processing, Structure and Performance**. Ohio: ASM International, 2005.