



INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE TRINCA NO AÇO API 5L X70 INFLUENCIADOS PELO AMBIENTE ETANÓLICO EM CIRCULAÇÃO

Elielson. A. dos Santos^{1*}, Vinícius. Giorgetti², José. B. Marcomini³, Vitor L. Sordi¹,
Carlos A. D. Rovere¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP: 13565-905, SP, Brasil.

2 – Saudi Aramco, Dhahran, Arábia Saudita.

3 - Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), Universidade de São Paulo (USP). Rua João Dagnone, 1100, São Carlos, CEP: 13563-120, SP, Brasil.

*elielsonsantos@ppgcem.ufscar.br

Rua Santo André, 34, bairro Atalaia, Ananindeua, CEP: 67013-244, PA, Brasil.

RESUMO

No Brasil, o aço API X70 tem sido amplamente utilizado na fabricação de dutos para transporte de etanol, entretanto, um problema reconhecido em tubulações de aço carbono expostas ao etanol é a corrosão sob tensão (CST) e, além disso, flutuações de pressão ocorrem internamente nos dutos, causando preocupação quanto ao mecanismo de corrosão-fadiga (CF). Diante dessa perspectiva, testes de tração em baixa taxa de deformação (TBTD) e testes de fadiga em corpos de prova, usinados de um duto de aço X70, foram realizados em uma solução etanólica sintética circulante (SESC) e ao ar no intuito de avaliar os mecanismos de CST e CF, respectivamente. Redução significativa da deformação e área fragilizada em forma de “anel” na superfície de fratura após os testes de TBTD em SESC foram observadas, indicando efeito significativo da CST. Em regime cíclico, foi verificado deslocamento da porção inicial das taxas de propagação de trinca por fadiga (da/dN), alterando a variação do fator de intensidade de tensão limiar (ΔK_{lim}) de iniciação da trinca para maiores valores. Foi observado que a frequência interfere na CST, onde o maior tempo de exposição da trinca à solução etanólica revelou maior intensidade do fenômeno. Mudanças provocadas na inclinação da região linear de Paris-Erdogan sugerem a contribuição da CF, gerando alguma aceleração da trinca. As investigações feitas sob carregamento cíclico indicaram que em baixos níveis de ΔK o fenômeno de CST controla a propagação da trinca e na medida em que ΔK atinge valores mais elevados, a fadiga, com alguma contribuição da CF, passa a governar o mecanismo de fratura até a ruptura final.

Palavras-chave: aço API X70, corrosão sob tensão, corrosão-fadiga, etanol, duto.

INTRODUÇÃO

O potencial brasileiro de produção do etanol e a necessidade de escoamento do produto a diversas localidades levaram ao desenvolvimento de uma rede dutoviária para transporte e distribuição. Os aços utilizados em dutos nas indústrias do petróleo e gás natural são especificados pela American Petroleum Institute - API⁽¹⁾ e no Brasil, o aço API grau X70 tem

sido amplamente utilizado na fabricação de dutos com a finalidade de transportar etanol. No entanto, é constatado e reconhecido que aços carbono expostos ao ambiente etanólico são suscetíveis à corrosão sob tensão (CST), haja vista um extensivo estudo realizado e experiências em serviço que revelaram evidências claras do fenômeno^(2,3). Além disso, a falha pode ser ainda potencializada por conta do comportamento cíclico de tensão dentro de um duto, o que propicia condição para que o processo de corrosão-fadiga (CF) ocorra, comprometendo a integridade estrutural do componente, reduzindo sua vida útil. Portanto, torna-se patente a necessidade de conhecer os efeitos do etanol sobre a degradação e integridade mecânica do componente, visto que um duto durante sua operação, os mecanismos de CST e CF podem ocorrer por conta da associação entre as condições de tensão com a ação corrosiva do ambiente etanólico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Solução etanólica sintética

A composição da solução etanólica sintética utilizada neste trabalho pode ser vista na tabela 1, a qual foi adotada com base em especificações padronizadas internacionais^(4, 5). Análises do pH da solução foram realizadas utilizando amostras de 200 ml de solução virgem. Os valores de pH para a solução foram observados numa faixa entre 5,0 a 5,5.

Tabela 1: Composição da solução etanólica sintética.

Etanol anidro 99,8 % P.A	Água deionizada (% vol.)	Metanol (% vol.)	Ácido acético (g/L)	Cloreto de sódio (g/L)	Gasolina (% vol.)
Balanceado	1,0	0,5	0,056	0,032	3,75

Testes de Tensão em Baixa Taxa de Deformação (TBTD) e Testes de Propagação de Trinca por Fadiga (PTF)

Para avaliação dos mecanismos de CST e CF foram executados testes de TBTD e testes de PTF, respectivamente, em SESC e ao ar. Os corpos de prova para cada tipo de teste foram usinados na direção longitudinal do duto. Dispositivos de circulação para ambos os testes foi utilizado a fim de garantir a movimentação da solução etanólica⁽⁶⁾ e o desenho esquemático desses dispositivos podem ser vistos na figura 1⁽⁷⁾. Os testes de TBTD foram realizados em SESC e ao ar de acordo com procedimentos contidos em normas^(4, 8), utilizando corpos de prova entalhados e não-entalhados, nos quais foi aplicada uma taxa de deformação na ordem de 10^{-6} s^{-1} , ficando a região do comprimento útil inteiramente exposta à solução no decorrer dos testes até a ruptura. Já os testes de PTF foram conduzidos conforme ASTM E647⁽⁹⁾ e ISO 12108⁽¹⁰⁾, em amplitude de carga constante, com razão de carga (R) de 0,1, frequências de 0,5 Hz e 0,25 Hz, e uso da técnica do *compliance* para monitoração da trinca, onde os corpos de prova permaneceram completamente imersos, mantendo o entalhe/trinca em contato com a solução até a ruptura final. Imagens da superfície de fratura foram registradas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de investigar as características fractográficas das superfícies após todos os testes realizados em SESC e ar.

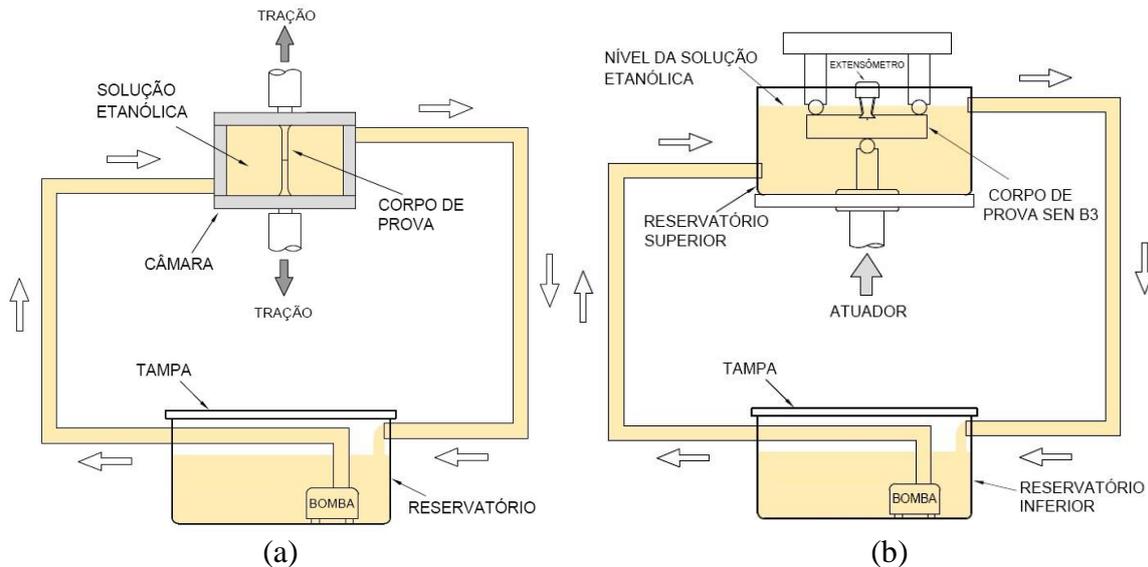


Figura 1: Esquema dos dispositivos de circulação dos testes em SESC⁽⁷⁾: (a) TBTD. (b) PTF. As setas brancas indicam o sentido de circulação da solução etanólica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação de Corrosão sob Tensão (CST)

Foi constatada, após os testes de TBTD, uma perda de alongamento importante dos corpos de prova entalhados quando expostos à solução etanólica sintética circulante em comparação com os corpos de prova testados em ar, indicando um efeito significativo do fenômeno de CST. Analisando as curvas dispostas na figura 2a, essa redução significativa na deformação plástica ou perda de ductilidade do aço representou cerca de 58% (em média), onde também se observa uma diminuição no limite de resistência à tração, enquanto que a tensão de escoamento não mostrou alteração significativa. As curvas apresentaram maior dispersão dos resultados para os corpos de prova não-entalhados, principalmente na deformação total, mas indicaram algum efeito de suscetibilidade à CST. Conforme pode ser visto na figura 2b, no meio etanólico se observa uma tendência de redução da ductilidade, porém com alterações pouco expressivas na tensão de escoamento e no limite de resistência à tração. Contudo, os resultados revelaram a sensibilidade à CST do aço X70 em SESC, sendo demonstrado que a presença do entalhe (um defeito) parece contribuir de forma a intensificar a CST, o que corrobora com avaliações anteriores para o aço API X70 em ambiente etanólico⁽¹¹⁾.

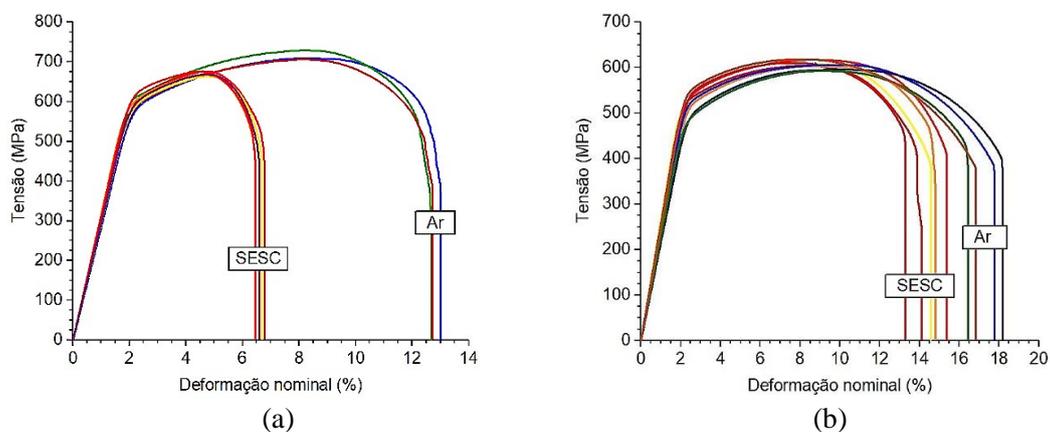


Figura 2: Curvas tensão-deformação nominal para o aço X70 obtidas após testes de TBTD em SESC e ao ar: (a) Corpos de prova entalhados. (b) Corpos de prova não-entalhados.

A figura 3a revela a superfície de fratura de um corpo de prova após teste de TBTD em SESC, onde é reconhecido um “anel” de fratura frágil característico do nítido efeito de CST. Entretanto, esse “anel” já não é identificado ou observado na figura 3b que mostra a superfície de fratura de um corpo de prova não-entalhado testado em SESC, revelando apenas pequenas áreas de aspecto frágil nas bordas, indicando assim alguma suscetibilidade à CST.

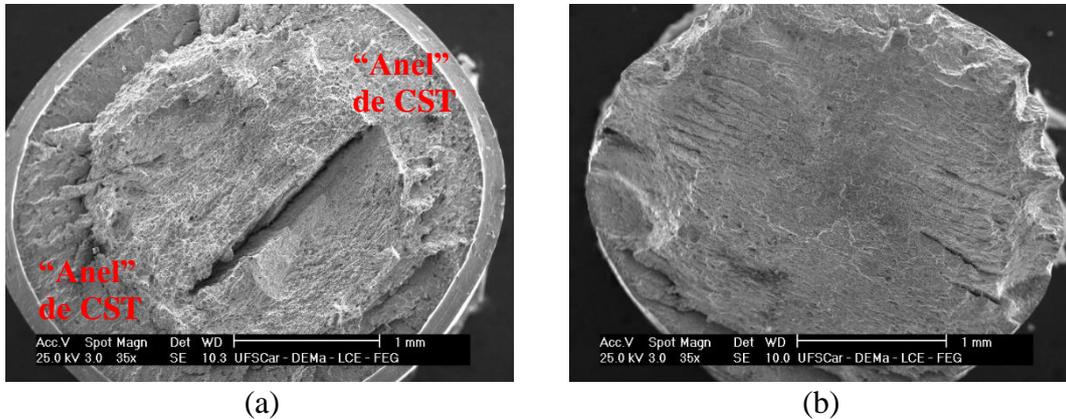


Figura 3: Aspectos da fratura após teste de TBTD em SESC. (a) Corpo de prova entalhado. (b) Corpo de prova não-entalhado.

Avaliação de Corrosão-Fadiga (CF)

A figura 4 revela as curvas da da/dN - ΔK obtidas em SESC e ar para o aço API X70, com diferentes frequências de carregamento cíclico. Inicialmente, observando as curvas sobrepostas, verifica-se claramente alterações na porção inicial das curvas obtidas em solução etanólica circulante, as quais tendem a se deslocar para a direita em relação às curvas obtidas em ar, sugerindo maior resistência à iniciação da trinca, indicando, portanto, aumento da variação do fator de intensidade de tensão limiar (ΔK_{lim}).

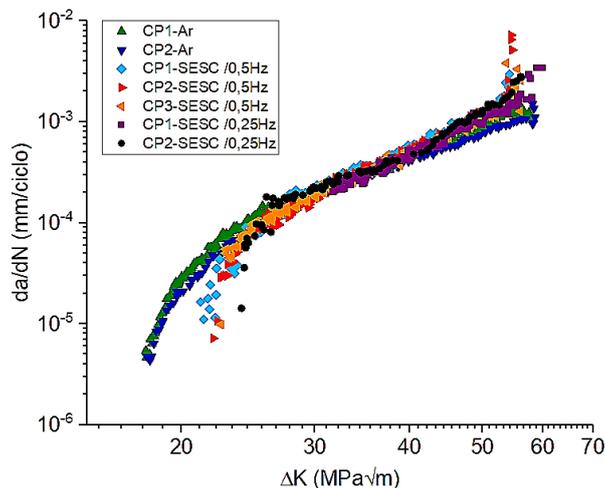


Figura 4: Taxas da/dN em função de ΔK obtidas para o aço API X70 em ambientes SESC e ar.

A partir do ajuste linear plotado sobre as taxas da/dN da região linear das curvas obtidas em SESC e ar, as constantes experimentais C e m da lei de potência de Paris-Erdogan foram encontradas. Deste modo, as equações de Paris-Erdogan foram definidas para cada condição de ambiente e frequência e podem ser vistas na tabela 2. Na figura 5b, onde se tem maior tempo de exposição da trinca ao ambiente etanólico (0,25 Hz), observa-se uma perturbação (referente ao ajuste linear I) numa faixa de ΔK em torno de $26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a $36 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, faixa a qual é

compatível com o valor do fator de intensidade tensão (K) para ocorrer CST em aço carbono quando exposto ao etanol⁽¹²⁾, logo, indicando a existência do fenômeno nesses níveis de ΔK .

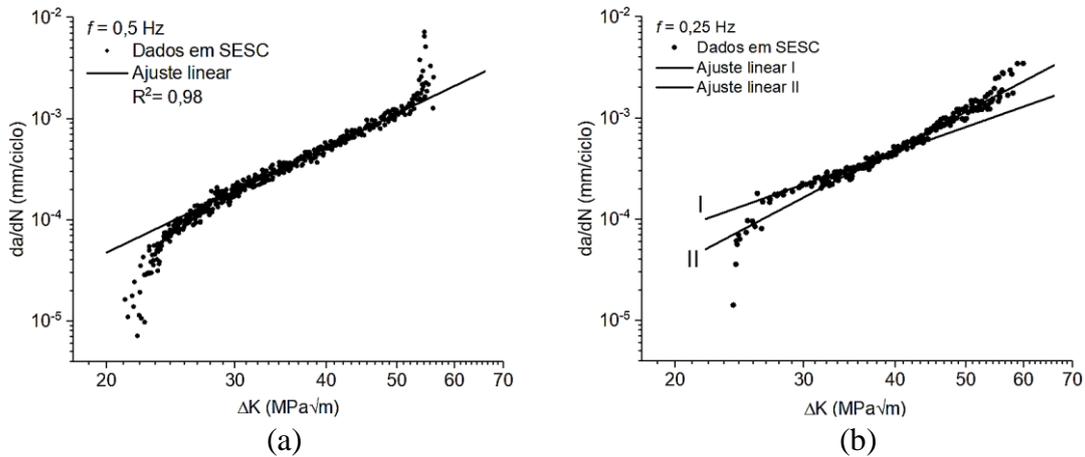


Figura 5: Ajuste linear para a obtenção das constantes experimentais C e m da equação de Paris-Erdogan: (a) Ajuste linear em SESC a 0,5 Hz. (b) Ajuste linear em SESC a 0.25 Hz.

Tabela 2: Equação de Paris-Erdogan para o aço API X70 ao ar e em SESC.

Ambiente	Frequência (Hz)	da/dN (mm/ciclo) [eq. Paris-Erdogan]
Ar	10	$1,02 \times 10^{-8} (\Delta K)^{2,89}$
SESC	0.5	$1,56 \times 10^{-9} (\Delta K)^{3,45}$
SESC	0.25	$3,8 \times 10^{-8} (\Delta K)^{2,55}$ (I)
SESC	0,25	$3,9 \times 10^{-10} (\Delta K)^{3,81}$ (II)

A diferença entre os valores das constantes experimentais obtidas em SESC e ao ar representa mudanças sensíveis na região estável de propagação da trinca causadas por efeitos ambientais corrosivos. Isso pode ser melhor compreendido com as regiões lineares plotadas no gráfico da figura 6a, onde verifica-se que as regiões lineares em SESC exibem uma inclinação mais íngreme em relação à região linear em ar, indicando assim aceleração da trinca. Em SESC, as superfícies de fratura se mostram mais planificadas em relação à do ar (figura 6b), com pouca deformação e poucas estrias, indicando o aspecto fragilizado, conforme pode ser visto nas figuras 6c e 6d, o que pode sugerir também alguma contribuição do mecanismo de CF.

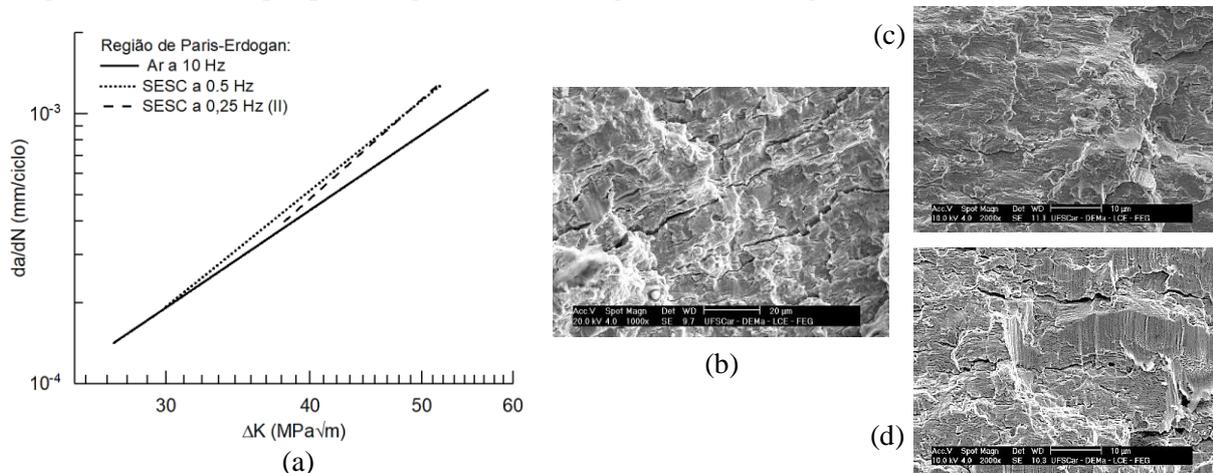


Figura 6: (a) Comparativo das regiões de Paris-Erdogan obtidas em SESC e em ar para o aço API X70. Superfícies de fratura na região de Paris-Erdogan a um nível de ΔK em torno de $40 \text{ MPa.m}^{1/2}$: (b) Ar. (b) SESC a 0,5 Hz. (c) SESC a 0,25 Hz (II).

CONCLUSÕES

A suscetibilidade à CST do aço API X70 em solução etanólica sintética circulante (SESC) é comprovada, demonstrando que o entalhe parece ter significativa influência na sensibilidade ao fenômeno. Em regime cíclico, o efeito do ambiente etanólico circulante revelou alteração na região inicial das curvas da/dN- ΔK , aumentando os valores de ΔK_{lim} . A 0,25 Hz, a CST foi observada em níveis mais baixos de ΔK , indicando que a mesma domina a propagação nessa região. As regiões lineares obtidas em SESC exibiram maior inclinação, indicando aceleração da trinca e em níveis mais elevados de ΔK o processo de fadiga passa a governar o mecanismo de fratura, com alguma provável contribuição da corrosão-fadiga no processo de falha.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 141054/2017-4.

REFERÊNCIAS

1. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Specification 5L/ISO 3183: Specification for line pipe. Washington, DC: American Petroleum Institute, ed. 45, 2013.
2. KANE, R. D.; MALDONADO, J. G.; KLEIN, L. J. Stress Corrosion Cracking in Fuel Ethanol: A Newly Recognized Phenomenon. Corrosion, paper no 04543, NACE International, 2004.
3. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol: Review, Experience Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing. API Technical Report 939-D, ed. 2, 2007.
4. NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. NACE TM0111: Standard Test Method Slow Strain Rate Test Method for Evaluation of Ethanol Stress Corrosion Cracking in Carbon Steels. Houston: NACE International, 2011.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4806: Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. USA: ASTM International, 2013.
6. SANTOS, E. A.; GIORGETTI, V.; MARCOMINI, J. B.; MONTEIRO, M. R.; KLIAUGA, A. M.; ROVERE, C. A. D.; SORDI, V. L. Methodology for evaluation of stress corrosion cracking in ethanol environments, applied to circumferential welds on API 5L steel pipelines. MethodsX, v. 9, p. 1-12, 2022.
7. SANTOS, E. A. Avaliação de corrosão sob tensão e corrosão-fadiga do aço API 5L X70 em solução etanólica sintética. 2022, 195p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar/SP, São Carlos.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G129: Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. USA: ASTM International, 2013.
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E647: Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates. USA: ASTM International, 2015.
10. INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 12108: Metallic Materials – Fatigue Testing – Fatigue Crack Growth Method. 3. ed. Switzerland: International Standard Organization, 2018.
11. BREITENBACH, J. O. et al. Evaluation of the Notch Influence on the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of the API 5L X70 Steel in Ethanol. Corrosion: J. Sc. and Eng., v. 70, n. 9, p. 907-914, 2014.

12. BEAVERS, J. A.; GUI, F.; SRIDHAR, N. Effects of Environmental and Metallurgical Factors on the Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol. Corrosion, National Association of Corrosion Engineers, v. 67, n. 2, 2011.

INVESTIGATION OF CRACKING MECHANISMS IN API 5L X70 STEEL INFLUENCED BY ETHANOL ENVIRONMENT IN CIRCULATION

ABSTRACT

In Brazil, API X70 steel has been widely used in the manufacture of pipelines to transport ethanol, however, a recognized problem in carbon steel pipes exposed to ethanol is stress corrosion cracking (SCC), moreover, pressure fluctuations occur internally in the pipelines, causing concern regarding corrosion-fatigue (CF) mechanism. From this perspective, slow strain rate tensile (SSRT) and fatigue tests on specimens, machined of an X70 steel pipe, were performed in a circulating synthetic ethanolic solution and in air to evaluate the CST and CF mechanisms, respectively. Significant reduction in deformation and brittle "rim" area in the fracture surface after SSRT tests in SESC were observed, indicating a significant effect of CST. In the cyclic regime, displacement of the initial portion of the fatigue crack growth rates (da/dN) was verified, changing the threshold stress intensity factor variation (ΔK_{th}) of crack initiation to higher values. It was observed that the frequency interferes the CST, where the longer exposure time of the crack to the ethanolic solution revealed greater intensity of the phenomenon. Changes caused in the slope of the Paris-Erdogan linear region suggest the CF contribution, generating crack acceleration. The investigations carried out under cyclic loading indicated that at low levels of ΔK the CST phenomenon controls the crack propagation and as ΔK reaches higher values, fatigue, with some contribution of corrosion-fatigue, starts to govern the fracture mechanism until final failure.

Keywords: API X70 steel, Stress corrosion cracking, Corrosion-fatigue, Ethanol, Pipeline.