

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DE CORROSÃO SOB TENSÃO E CORROSÃO-FADIGA DO
AÇO API 5L X70 EM SOLUÇÃO ETANÓLICA SINTÉTICA**

Elielson Alves dos Santos

São Carlos-SP
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DE CORROSÃO SOB TENSÃO E CORROSÃO-FADIGA DO
AÇO API 5L X70 EM SOLUÇÃO ETANÓLICA SINTÉTICA

Elielson Alves dos Santos

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi

Agência Financiadora: CNPq - Processo 141054/2017-4

São Carlos-SP
2022

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Eduardo e Maria, por todo apoio e incentivo durante esta trajetória.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo
- USP (2016). Bacharel em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA (2012).



Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Elielson Alves dos Santos, realizada em 07/04/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Antonio Reis Pereira Baptista (USP)

Prof. Dr. José Benedito Marcomini (USP)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder força e assim poder seguir em frente.

Aos meus pais, irmãos e irmãs, pela harmonia familiar e companheirismo concedidos ao longo de minha vida.

Aos professores, Dr. Carlos Alberto Della Rovere e Dr. Vítor Luiz Sordi, pela oportunidade que me foi dada, apoio técnico-científico e experiências repassadas durante esta jornada e também pela amizade.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Aos técnicos laboratoriais, pela assistência, apoio e atenção. Agradeço ao técnico José Luís, pelo prestativo apoio com os testes mecânicos.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFSCar, em atenção ao professor Dr. Marcos Monteiro pela cooperação na preparação da solução etanólica, ao professor Dr. Carlos Ventura e ao amigo Denis Coelho pelo apoio técnico com a medição de entalhes.

Aos amigos: Vinícius Giorgetti, que iniciou esse tema de pesquisa no DEMa-UFSCar, viabilizando assim a continuidade do estudo; Rodrigo Metler pelo apoio com a análise química e Anibal Mendes pela colaboração com análises de microscopia eletrônica.

Aos amigos do grupo de pesquisa que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 141054/2017-4.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O aço API grau X70 tem sido amplamente utilizado no Brasil para a fabricação de dutos transportadores de etanol, no entanto, um problema reconhecido em tubos de aço carbono expostos ao etanol é a corrosão sob tensão (CST) e, além disso, os dutos estão sujeitos a flutuações de pressão do combustível, causando preocupação em relação à fadiga. O objetivo desta pesquisa consistiu em avaliar os processos de CST e corrosão-fadiga para o aço X70 exposto a uma solução etanólica sintética circulante (SESC), com vistas à interação microestrutura/ambiente. Tratamento por têmpera em óleo mineral sintético foi realizado para alteração da microestrutura como-recebida. Testes mecânicos foram desenvolvidos para analisar a suscetibilidade à CST, bem como testes sob carregamento cíclico para obter taxas de propagação de trinca por fadiga, da/dN . Resultados em corpos de prova entalhados com microestrutura como-recebida (CR) e microestrutura como-recebida e termicamente tratada (CRTT) revelaram redução da deformação em torno de 58% e 37%, respectivamente, após testes em baixa taxa de deformação em SESC. Sob carga constante, o aço de microestrutura CR parece não ser sensível à CST em níveis de tensão abaixo do limite de escoamento, entretanto, sob carga constante escalonada (CCE) o fenômeno foi observado nos dois tipos de microestrutura. A presença de produto de corrosão na região de iniciação da superfície de fratura para microestrutura CR sugere fechamento de trinca, causando mudanças na porção inicial das curvas $da/dN-\Delta K$, deslocando ΔK_{lim} para maiores valores. Alterações nas taxas da/dN na região linear de Paris-Erdogan para a microestrutura CR, em baixos níveis de ΔK a 0,25 Hz, foram identificadas devido à CST, bem como alguma aceleração de trinca por conta da corrosão-fadiga. A interação entre a microestrutura CRTT e solução etanólica revelou menores taxas da/dN quando comparada às taxas obtidas pelo contato da solução com a microestrutura CR.

Palavras-chave: Aço API X70; Corrosão sob tensão; Corrosão-fadiga; Ambiente etanólico; Duto

ABSTRACT

EVALUATION OF STRESS CORROSION CRACKING AND CORROSION-FATIGUE OF THE API X70 STEEL IN SYNTHETIC ETHANOL SOLUTION

API X70 steel has been widely used in Brazil for the manufacture of ethanol transport pipelines, however, a recognized problem in carbon steel pipes exposed to ethanol is stress corrosion cracking (SCC) and, in addition, the pipelines are subject to fuel pressure fluctuations, causing concern in relation to fatigue. The objective of this research was to evaluate the SCC and corrosion-fatigue (CF) for X70 steel exposed to a circulating synthetic ethanol solution (CSES), with a view to the microstructure/environment interaction. Quench treatment in synthetic mineral oil was developed to modification of as-received microstructure. Mechanical tests were performed to analyze susceptibility to SCC, as well as cyclic loading tests to get fatigue crack growth rates (da/dN). Results on notched specimens with as-received microstructure (RA) and heat treated as-received microstructure (HTRA) revealed a strain reduction around 58% and 37%, respectively, after slow strain rate tests in CSES. Under constant load (CL), the RA microstructure steel appears no be sensitive to SCC at stress levels below the yield strength, however, under staggered constant load (SCL) the phenomenon was observed in both types of microstructure. The presence of corrosion product in the fracture surface initiation region for RA microstructure suggests crack closure, causing alterations in the initial portion of the da/dN - ΔK curves, shifting ΔK_{lim} to higher values. Changes in crack growth rates in the Paris-Erdogan linear region for RA microstructure, at low ΔK levels at 0.25 Hz, were identified due to SCC, as well as some crack acceleration due to corrosion-fatigue. The interaction between HTRA microstructure and ethanol solution revealed lower da/dN rates when compared to rates obtained by contact of the solution with the RA microstructure.

Keywords: API X70 steel; Stress corrosion cracking; Corrosion-fatigue; Ethanol environment; Pipeline

PUBLICAÇÕES

- 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, 101675. Elsevier, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2022.101675>

- GIORGETTI, V.; SANTOS, E. A.; MARCOMINI, J. B.; SORDI, V. L. Stress corrosion cracking and fatigue crack growth of an API 5L X70 welded joint in an ethanol environment. **Int. J. Press. Vessel. Pip.** Elsevier, p. 223-229, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2019.01.006>

- SANTOS, E. A et al. Influência do Etanol Sobre o Comportamento em Fadiga do Aço API 5L X70. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, 2018. **Anais...** São Paulo-SP: Metallum, p. 4907-4918, 2018.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos e originalidade da proposta	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Etanol e sustentabilidade.....	5
2.2 Aços API para dutos.....	6
2.3 Mecânica da Fratura Elástica Linear (MFEL)	8
2.4 Corrosão sob tensão (CST)	12
2.4.1 CST de aços carbono em ambiente etanólico.....	18
2.5 MFEL aplicada à fadiga.....	28
2.6 Corrosão-fadiga (CF)	32
2.6.1 Propagação de trinca por fadiga (PTF) de aços carbono em ambiente etanólico	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 Análise química	53
3.2 Têmpera	53
3.3 Caracterização microestrutural	56
3.4 Microdureza.....	57
3.5 Testes de impacto Charpy.....	58
3.6 Preparação da solução etanólica sintética	60
3.7 Testes de corrosão por imersão química.....	62
3.8 Avaliação de CST em solução etanólica sintética.....	65

3.8.1	Testes em baixa taxa de deformação (BTD) em solução etanólica sintética circulante (SESC).....	65
3.8.2	Testes com carga constante (CC) em SESC.....	70
3.8.3	Testes com carga constante escalonada (CCE) em SESC.....	73
3.8.4	Testes em BTD com solução etanólica sintética em repouso.....	74
3.9	Avaliação de corrosão-fadiga em SESC.....	75
3.10	Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura.....	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1	Composição química.....	81
4.2	Análise microestrutural.....	81
4.2.1	Microestrutura como-recebida (CR).....	81
4.2.2	Microestrutura como-recebida e termicamente tratada (CRTT).....	86
4.3	Microdureza.....	90
4.4	Impacto Charpy.....	92
4.5	Testes de corrosão por imersão química.....	95
4.6	Avaliação de CST em solução etanólica sintética.....	103
4.6.1	Testes com microestrutura CR em SESC.....	103
4.6.2	Testes com microestrutura CRTT em SESC.....	113
4.6.3	BTD com solução etanólica em repouso.....	120
4.7	Avaliação de corrosão-fadiga em SESC.....	123
4.7.1	Testes de PTF com microestrutura CR.....	123
4.7.1.1	Ambiente inerte (ar).....	123
4.7.1.2	Ambiente agressivo (SESC).....	126
4.7.2	Testes de PTF com microestrutura CRTT.....	137
4.7.2.1	Ambiente inerte (ar).....	137
4.7.2.2	Ambiente agressivo (SESC).....	140
5	CONCLUSÕES.....	151
6	SUGESTÕES PARA FUTUTOS TRABALHOS.....	153
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Composição e propriedades mecânicas de alguns tubos API com costura nível PSL 1. Adaptada de [2].....	7
Tabela 3.1 - Composição dos compostos presentes na solução etanólica sintética.....	60
Tabela 3.2 - Massa das amostras antes dos testes de corrosão por imersão química em solução etanólica.....	63
Tabela 3.3 - Metodologia de carregamento nos testes com carga constante escalonada em SESC.....	74
Tabela 4.1 - Composição química do aço API 5L X70 em estudo.....	81
Tabela 4.2 - Faixa de microdureza Vickers ($HV_{0,3}$) para as microestruturas CR e CRTT no plano LE.....	91
Tabela 4.3 - Valores de energia absorvida do aço API X70 com microestruturas CR e CRTT.....	92
Tabela 4.4 - Dados de massa e taxa de corrosão para as amostras com microestrutura CR após 90 (noventa) dias imersas em solução etanólica sintética sob agitação.....	102
Tabela 4.5 - Dados de massa e taxa de corrosão para as amostras com microestrutura CRTT após 90 (noventa) dias imersas em solução etanólica sintética sob agitação.....	102
Tabela 4.6 – Equação de Paris-Erdogan para as microestruturas CR e CRTT em SESC e em ar a diferentes frequências.....	148

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Sistema logístico de transporte dutoviário de etanol em operação [1].....	1
Figura 2.1 - (a) Desfile de dutos para posterior execução de soldagem. (b) Soldagem de dutos [5]	8
Figura 2.2 – Os três modos de carregamento que podem ser aplicados a uma trinca. Adaptada de [19].....	10
Figura 2.3 – Tensões na ponta de uma trinca para um material elástico. Adaptada de [19].....	11
Figura 2.4 – Condição de interação para ocorrer CST.....	12
Figura 2.5 – Diagrama esquemático que ilustra o mecanismo de dissolução para CST envolvendo a ruptura de filme de óxido na ponta da trinca por conta de deformação localizada e, em seguida, repassivação. Adaptada de [27].....	14
Figura 2.6 – Diagrama de Pourbaix a 25°C para o ferro em etanol puro. Adaptada de [4, 33].....	16
Figura 2.7 – Diagrama de Pourbaix a 25°C para o ferro em etanol + 400 ppm de água. Adaptada de [4, 33].....	17
Figura 2.8 – Características de trincas de CST em aço exposto ao etanol combustível, mostrando a iniciação e propagação de múltiplas trincas em uma tubulação [3, 4, 41].....	20
Figura 2.9 – Superfície de aço preparada metalograficamente evidenciando fratura primariamente intergranular produzida a partir de CST em etanol combustível [3, 4, 41].....	20
Figura 2.10 - Superfície de fratura de aço carbono API para corpos de prova entalhados após teste em BTD em ar (à esquerda) e em SFGE (à direita) [44].....	22
Figura 2.11 - Gráfico carga-deformação nominal comparando os ensaios ao ar e em etanol para a ZTA de uma junta soldada de aço API X70 [5].....	23

Figura 2.12 - Imagens de microscopia eletrônica da superfície de fratura da ZTA e MS após testes em BTM em SFGE. Adaptada de [45].....	24
Figura 2.13 - Curvas tensão-deformação nominal em ambientes SFGE e ar. Adaptada de [46].....	25
Figura 2.14 - Curvas tensão-deformação nominal para corpos de prova entalhados testados em SFGE e ar. Adaptada de [47].....	26
Figura 2.15 - Curvas tensão-deformação nominal para corpos de prova não-entalhados testados em SFGE e ar. Adaptada de [47].....	26
Figura 2.16 – Superfície de fratura do aço X70 testado em ar. Adaptada de [46].....	27
Figura 2.17 - Superfície de fratura do aço API X70 testado em SFGE: (a) Aparência geral de fratura. (b) Área de CST próxima ao entalhe. Adaptada de [46].....	27
Figura 2.18 - Micrografias da superfície fraturada dos corpos de prova testados em BTM em amostras de etanol coletadas de: (a) Dutos dedicados. (b) Dutos para multiprodutos. Adaptada de [48].....	28
Figura 2.19 – Curva esquemática da taxa de propagação de trinca por fadiga, da/dN , vs a variação do fator de intensidade de tensão, ΔK , em escala log-log. Adaptada de [26].....	30
Figura 2.20 – Esquema de carregamento sob amplitude constante (à esquerda) e ilustração da zona de singularidade elástica na ponta da trinca (à direita). Adaptada de [19].....	32
Figura 2.21 - Condição de interação para a ocorrência do processo de corrosão-fadiga.....	33
Figura 2.22 - Curvas típicas do comportamento de propagação de trinca por corrosão- fadiga. Adaptada de [57].....	36
Figura 2.23 – Taxa de propagação de trinca, da/dN , por corrosão-fadiga em função da variação do fator de intensidade de tensão, ΔK . Adaptada de [58].....	37

Figura 2.24 - Microestruturas observadas conforme posições 2a e 3a da região da ZTA da junta soldada do duto de aço API X70. Adaptada de [5].....	42
Figura 2.25 - Velocidade na ponta da trinca para ZTA e MS em ambiente etanólico, SFGE, comparada com a linha base de teste ao ar. Adaptada de [45].....	43
Figura 2.26 – Taxas de propagação de trinca por fadiga de aços carbono em ar (linhas sólidas) e em solução SFGE: (a) aço A36. (b) aço API X52. (c) aço API X70. Adaptada de [38].....	46
Figura 2.27 – Superfície de fratura do aço API X70 após testes de PTF em: (a) ar. (b) SFGE [66].....	48
Figura 3.1 – Diagrama de metodologia de testes e análises para o desenvolvimento da pesquisa de doutorado.....	51
Figura 3.2 – (a) Duto de aço API X70 soldado circunferencialmente. (b) Esquema de orientação dos planos LE, CE e CL para a chapa do duto.....	52
Figura 3.3 – Diagrama CCT para o aço X70 (X65). Adaptada de [71].....	54
Figura 3.4 – Gráfico representativo dos parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos para alteração da microestrutura do duto de aço X70...55	55
Figura 3.5 – Forno a vácuo utilizado nos tratamentos térmicos.....	55
Figura 3.6 – Embutimento a quente das amostras indicando as superfícies referentes aos planos LE, CE e CL: (a) Superfícies com microestrutura CR. (b) Superfícies com microestrutura CRTT. Ataque nital 2%.....	56
Figura 3.7 – Microdurômetros: (a) Digital. (b) Mecânico.....	58
Figura 3.8 – Desenho do corpo de prova para teste Charpy (dimensões em mm) destacando o entalhe tipo-V (à esquerda) e pêndulo de impacto (à direita).....	59
Figura 3.9 – (a) Corpos de prova de testes Charpy imersos em nitrogênio líquido. (b) Esquema de aumento de temperatura em função do tempo para o metal saindo de -196°C até 0°C.....	59

- Figura 3.10 – Instrumentação para análise de pH da solução etanólica sintética.....62
- Figura 3.11 – À esquerda tem-se o projeto das amostras retangulares para testes de corrosão por imersão (dimensões em mm). À direita são exibidas as amostras com microestruturas CR e CRTT já preparadas para os testes.....63
- Figura 3.12 – (a) Montagem da instrumentação agitador magnético/erlenmeyer para os testes por imersão. (b) Amostras suspensas e completamente mergulhadas em solução etanólica sob agitação.....64
- Figura 3.13 – Projeto do corpo de prova (dimensões em mm) com desenho do entalhe ampliado indicado pela seta. Adaptada de [39].....66
- Figura 3.14 – Projeto de montagem da câmara de policarbonato utilizada nos testes de avaliação da CST em solução etanólica sintética (dimensões em mm).....67
- Figura 3.15 – (a) Vista em corte mostrando o detalhe dos anéis de vedação. (b) Câmara de policarbonato com corpo de prova instalado.....68
- Figura 3.16 – Esquema do dispositivo de circulação para os testes em BTB. As setas brancas indicam o sentido de circulação da solução etanólica.....69
- Figura 3.17 - Máquina de ensaio para testes em BTB com dispositivo de circulação instalado. A imagem destacada pela seta vermelha mostra a câmara de policarbonato preenchida de solução e com o corpo de prova no centro e fixado às garras no lado externo.....70
- Figura 3.18 – Influência esquemática da tensão inicial sobre o tempo de falha em CST sob condição de carga constante. Adaptada de [78].....71
- Figura 3.19 – (a) Equipamento de ensaio com dispositivo de circulação para testes com carga constante. (b) Imagem ampliada da câmara de policarbonato com o corpo de prova internamente fixado às garras do equipamento, indicada pela seta vermelha.....72

- Figura 3.20 – Detalhamento do equipamento utilizado nos testes com carga constante: (a) Alavanca interfixa. (b) Pesos.....72
- Figura 3.21 – Montagem da câmara de policarbonato no equipamento para testes de BTD com solução etanólica em repouso.....75
- Figura 3.22 – (a) Desenho dos corpos de prova SEN B3. (b) Esquema de configuração do CP em flexão três pontos. Dimensões em mm.....76
- Figura 3.23 – Esquema do dispositivo de circulação para os testes sob carregamento cíclico (PTF) em flexão três pontos. As setas brancas indicam o sentido de circulação da solução etanólica.....77
- Figura 3.24 – Máquina para testes de PTF com montagem do dispositivo em flexão três pontos e instrumentação para circulação da solução etanólica.....78
- Figura 3.25 – Reservatório superior com o corpo de prova SEN B3 completamente imerso em solução etanólica circulante.....79
- Figura 4.1 – Representação da microestrutura como-recebida (CR) para a chapa do duto com as indicações dos planos CL, LE e CE. Microscopia óptica, ataque nital 2%.....82
- Figura 4.2 – Imagens da microestrutura CR do duto de aço API X70 obtida por MO: (a) Visão geral das camadas sobrepostas de ferrita (regiões claras) e perlita (regiões escuras) no plano de propagação da trinca (plano LE). Detalhes do bandejamento: (b) Plano LE. (c) Plano CE. Ataque nital 2%.....84
- Figura 4.3 – Imagem da microestrutura CR obtida por MEV mostrando a Perlita (P), destacada pela elipse branca, e grãos de ferrita poligonal (FP). Plano LE. Ataque nital 2%.....85
- Figura 4.4 – Imagem da microestrutura CR obtida por MEV mostrando a bainita (B), indicada pela seta branca, e grãos poligonais de ferrita (FP). Plano LE. Ataque nital 2%.....85

- Figura 4.5 – Imagem por MO da microestrutura CRTT, plano LE de propagação da trinca, obtida após resfriamento contínuo em óleo mineral sintético (têmpera). Ataque nital 2%.....86
- Figura 4.6 – Imagem da microestrutura CRTT, plano LE, capturada por MO. Ferrita poligonal (FP) e ferrita acicular (FA) que estão indicadas por setas vermelhas. Ataque nital 2%.....87
- Figura 4.7 – Imagem da microestrutura CRTT, plano LE, capturada por MO, destacando a FP na matriz e regiões com características martensíticas(M) e bainíticas (B), destacadas pelas elipses vermelhas. Ataque nital 2%.....88
- Figura 4.8 – Imagem da microestrutura CRTT, plano LE, capturada por MEV, mostrando a matriz microestrutural composta principalmente por ferrita poligonal (FP). Setas brancas indicando a ferrita acicular (FA). Ataque nital 2%.....89
- Figura 4.9 – Imagem da microestrutura CRTT, plano LE, capturada por MEV. Região de características da bainítica, indicada pela elipse branca. Ataque nital 2%.....90
- Figura 4.10 – Aparência geral da superfície de fratura indicando as regiões de início, meio e final de ruptura: (a) Microestrutura CR. (b) Microestrutura CRTT.....94
- Figura 4.11 – Região inicial de fratura: (a) A1, microestrutura CR. (b) B1, microestrutura CRTT.....94
- Figura 4.12 – Região de fratura instável: (a) A2, microestrutura CR. (b) B2, microestrutura CRTT.....95
- Figura 4.13 – Região final de fratura: (a) A3, microestrutura CR. (b) B3, microestrutura CRTT.....95
- Figura 4.14 – (a) Aspecto das amostras de aço X70 após 90 dias totalmente imersas em solução etanólica sintética sob agitação: (a) Microestrutura CR. (b) Microestrutura CRTT.....96
- Figura 4.15 – (a) Aspecto da amostra com microestrutura CR após teste de corrosão por imersão. Retângulo verde indica a região de análise MEV/EDS. (b) Regiões de óxidos (áreas escuras) e finos

- filamentos no sentido de laminação da chapa formados por conta da reação com a solução etanólica sintética.....97
- Figura 4.16 – (a) Imagem por MEV modo SE revelando a presença de óxido de ferro. (b) Imagem por MEV modo BSE, indicando os pontos A e B da análise por EDS. (c) Espectro de elementos no ponto A. (d) Espectro de elementos no ponto B.....98
- Figura 4.17 – (a) Imagem por MEV modo SE de óxido de ferro formado na superfície de amostra com microestrutura CR, indicando os pontos C e D da análise por EDS: (b) Espectro de elementos no ponto C. (c) Espectro de elementos no ponto D.....99
- Figura 4.18 – (a) Aspecto da amostra com microestrutura CRTT após teste de corrosão por imersão. Retângulo verde indica a região de análise MEV/EDS. (b) Filamentos finos no sentido de laminação da chapa formados por conta da reação com a solução etanólica sintética.....100
- Figura 4.19 – (a) Imagem por MEV modo SE. (b) Imagem por MEV modo BSE, indicando os pontos E e F da análise por EDS. (c) Espectro de elementos no ponto E. (d) Espectro de elementos no ponto F.....101
- Figura 4.20 – Curvas tensão-deformação nominal do aço X70 obtidas de CPs entalhados com microestrutura CR após testes em BTD em SESC e ao ar.....104
- Figura 4.21 – Curvas tensão-deformação nominal do aço X70 obtidas de CPs não-entalhados com microestrutura CR após testes em BTD em SESC e ao ar.....105
- Figura 4.22 - Curvas tensão-deformação nominal do aço X70 obtidas de CPs entalhados e não-entalhados com microestrutura CR após testes em BTD em SESC.....105
- Figura 4.23 – Aspectos da fratura de CPs com entalhe após teste com BTD em ar. (a) Aparência geral de fratura. (b) Superfície de fratura na região do centro do corpo de prova.....107

- Figura 4.24 – Aspectos da fratura de CP entalhado, de microestrutura CR após teste em BTM em SESC. (a) Aparência geral. (b) Superfície de fratura da região frágil de CST. (c) Superfície de fratura na região do núcleo.....108
- Figura 4.25 – Aspectos da fratura geral de CPs não-entalhados, de microestrutura CR, após teste em BTM ao ar, com destaque para as regiões da borda e centro do corpo de prova, destacadas pelos retângulos vermelhos, indicadas por setas vermelhas.....109
- Figura 4.26 – Aspectos da fratura de CPs não-entalhados, de microestrutura CR, após teste com BTM em SESC: (a) Aspecto geral da fratura. (b) Superfície de fratura frágil, área de CST. (c) Superfície de fratura dúctil, presença de *dimples*.....110
- Figura 4.27 – Superfície de fratura de CPs entalhados após testes com CC em SESC. Testes interrompidos após 60 dias e CPs fraturados em carregamento contínuo em BTM: (a) 80% do L.E. (b) 90% do L.E.....112
- Figura 4.28 – Superfície de fratura de CPs entalhados após testes com CCE em SESC: (a) Clara presença do “anel” frágil de CST. (b) Sem evidências claras da presença do “anel” de CST, com ampliação da região próxima ao entalhe a qual sugere ausência de CST, indicada pela seta vermelha.....113
- Figura 4.29 – Curvas tensão-deformação nominal para CPs entalhados com microestrutura CRTT obtidas após testes em BTM em SESC e ar.....115
- Figura 4.30 – Curvas tensão-deformação nominal para CPs entalhados com microestruturas CRTT e CR obtidas após testes em BTM em SESC.....115
- Figura 4.31 – Curvas tensão-deformação nominal para CPs não-entalhados com microestruturas CRTT e CR obtidas após testes em BTM em SESC.....116

- Figura 4.32 – Aspecto típico de fratura para os CPs entalhados com microestrutura CRTT após teste com BTB em ar.....117
- Figura 4.33 – Aspecto típico de fratura para os CPs entalhados com microestrutura CRTT após teste em BTB em SESC.....118
- Figura 4.34 – (a) Aspecto típico de fratura para os CPs não-entalhados com microestrutura CRTT após teste com BTB em SESC. (b) região de CST. (c) Região intermediária de fratura mista. (d) Fratura final.....118
- Figura 4.35 – (a) CP1 - Superfície geral de fratura após teste com CCE em SESC para, com evidência do “anel” fragilizado por CST. (b) Imagem ampliada da área de fratura por CST, indicada pela seta vermelha.....119
- Figura 4.36 – (a) CP2 - Superfície geral de fratura após teste com CCE em SESC para a microestrutura CRTT, com evidência do “anel” fragilizado por CST. (b) Imagem ampliada da área de fratura por CST, indicada pela seta vermelha.....120
- Figura 4.37 – Curvas tensão-deformação nominal para a microestrutura CR (bandeada) do aço X70 obtidas nos testes BTB com solução etanólica sintética em repouso e em circulação.....121
- Figura 4.38 – (a, b) Superfície de fratura de CPs entalhados com “anel” de CST próximo ao entalhe, após testes com solução etanólica em repouso. (c, d) Superfície de fratura da região de CST. (e, f) Espectros de elementos (EDS) na superfície de fratura por CST.....122
- Figura 4.39 – Taxas de PTF para a microestrutura CR em ambiente inerte (ar), $f=10$ Hz, $R=0,1$, com o ajuste linear plotado na região de Paris-Erdogan (região II), delimitada pelas linhas tracejadas entre 27 a $57 \text{ MPa.m}^{1/2}$124
- Figura 4.40 – Ajuste linear plotado na região de Paris-Erdogan (região II) para a microestrutura CR.....125
- Figura 4.41 – Taxas da/dN em função de ΔK obtidas para o aço API X70, microestrutura CR, em ambientes SESC e ar.....126

- Figura 4.42 – Camada de produto de corrosão sobreposta na superfície de iniciação de fratura após teste de PTF em SESC, indicada pelo retângulo e seta branca.....128
- Figura 4.43 – Taxas de PTF da microestrutura CR (bandeada) em SESC a diferentes frequências, com ajuste linear plotado: (a) Ajuste linear a 0,5 Hz. (b) Ajustes lineares I e II a 0,25 Hz.....130
- Figura 4.44 – Superfície de fratura a certos níveis de ΔK após teste de PTF em SESC a 0,25 Hz: (a) a 28 MPa.m^{1/2}. (b) a 33 MPa.m^{1/2}.....131
- Figura 4.45 – Comparativo das regiões de Paris-Erdogan obtidas em SESC e em ar para o aço X70 com microestrutura CR.....132
- Figura 4.46 – Imagens da superfície de fratura obtidas na região linear a um nível de ΔK em torno de 40 MPa.m^{1/2} após teste de PTF em: (a) ar. (b) SESC a 0,5 Hz. (c) SESC a 0,25 Hz (II).....133
- Figura 4.47 – Velocidade na ponta da trinca em SESC comparada à linha de base ao ar: (a) a 0,5 Hz. (b) a 0,25 Hz.....136
- Figura 4.48 – Taxas de PTF para aço API X70 em ambiente inerte (ar), f=10 Hz. Região II (linear) delimitada pelas linhas tracejadas num intervalo de ΔK entre 28 a 51 MPa.m^{1/2}.....137
- Figura 4.49 – Taxas de PTF para aço API X70 em ambiente inerte (ar), f=10 Hz, com o ajuste linear plotado na região II.....138
- Figura 4.50 – Comparativo das regiões de Paris-Erdogan das microestruturas CRTT e CR obtidas em ambiente inerte (ar) a 10 Hz.....140
- Figura 4.51 – Taxas da/dN em função de ΔK obtidas para o aço API X70, microestrutura CRTT, em ambientes SESC e ar.....141
- Figura 4.52 – (a) Taxas de PTF em SESC para o aço API X70 com microestrutura CRTT, com ajuste linear plotado na região linear (região II). (b) Comparativo das regiões lineares de Paris-Erdogan obtidas em ar (10 Hz) e SESC (0,5 Hz).....142

- Figura 4.53 – Comparativo das taxas representativas de PTF em SESC a 0,5 Hz entre as microestruturas CRTT e CR. Observa-se menores taxas de propagação para a microestrutura termicamente tratada (curva vermelha).....144
- Figura 4.54 – Velocidade na ponta da trinca comparada à linha de base ao para a microestrutura CRTT em SESC a 0,5 Hz.....145
- Figura 4.55 – Superfície de fratura na região de iniciação da trinca após teste de PTF em SESC, indicada pelo retângulo e seta vermelha. Não identificou-se a presença de produto de corrosão.....146
- Figura 4.56 – Superfície de fratura na região II após teste de PTF em ar para a microestrutura CRTT. Estrias, deformação e trincas secundárias são observadas.....147
- Figura 4.57 – Superfície de fratura na região II após teste de PTF em SESC para a microestrutura CRTT. Pouquíssimas estrias, deformação e trincas secundárias são observadas.....147

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a – Comprimento de trinca

a/W – Razão entre o comprimento de trinca e a largura do corpo de prova

API – American Petroleum Institute

ASM – American Society for Metals

ASTM – American Society for Testing and Materials

b_0 – Ligamento remanescente original do corpo de prova

B – Espessura do corpo de prova

BSE – *Backscattered electrons*

BTD – Baixa taxa de deformação

B/W – Razão entre a espessura e a largura do corpo de prova

C – Constante da equação de Paris-Erdogan

CC – Carga constante

CCE – Carga constante escalonada

CF – Corrosão-fadiga

CFV – Corrosão-fadiga verdadeira

CP – Corpo de prova

CPs – Corpos de prova

CR – Como-recebida

CRTT – Como-recebida e termicamente tratada

CST – Corrosão sob tensão

da/dN – Taxa de propagação de trinca por fadiga

E – Módulo de elasticidade do material

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

EQUITECS – Empresa de usinagem e desenvolvimento de dispositivos

F – Força aplicada

FCST – Fadiga-corrosão sob tensão

ISO – International Organization for Standardization

K – Fator de intensidade de tensão

K_{ICST} – Fator de intensidade de tensão para ocorrer corrosão sob tensão

- $K_{m\acute{a}x}$ - Fator de intensidade de tens\~ao m\~aximo
- $K_{m\acute{i}n}$ - Fator de intensidade de tens\~ao m\~inimo
- L - Comprimento do corpo de prova
- L.E - Limite de escoamento do material
- L.R - Limite de resist\~encia do material
- L-S – C\~odigo de orienta\~ao (L - *Longitudinal* e S - *Short transverse*)
- m – Constante da equa\~ao de Paris-Erdogan
- min – minutos
- mm – mil\~imetros
- MB – Metal de Base
- MEV – Microscopia Eletr\~onica de Varredura
- MS – Metal de Solda
- P – Carga aplicada
- PETROBRAS – Petr\~oleo Brasileiro S.A
- pol - Polegadas
- PTF – Propaga\~ao de Trinca por Fadiga
- R – Raz\~ao de carga, de tens\~ao ou de fator de intensidade de tens\~ao
- R^2 – Coeficiente de ajuste linear aos dados experimentais (varia entre 0 e 1)
- S – Dist\~ancia entre os centros dos dois rolos fixos de flex\~ao tr\~es pontos
- SE – *Secondary electrons*
- SEN B3 – Single Edge Notch Bending em flex\~ao tr\~es pontos
- SESC – Solu\~ao etan\~olica sint\~etica circulante
- SFGE – *Simulated Fuel Grade Ethanol*
- SGS – Empresa de inspe\~ao, verifica\~ao, testes e certifica\~ao
- UFABC – Universidade Federal do ABC
- UFSCAR – Universidade Federal de S\~ao Carlos
- USP – Universidade de S\~ao Paulo
- W – Largura do corpo de prova.
- ZTA – Zona Termicamente Afetada
- ΔK – Varia\~ao do fator de intensidade de tens\~ao
- ΔK_{lim} – Varia\~ao limiar do fator de intensidade de tens\~ao

1 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, o que deve se intensificar no futuro com a perspectiva de crescimento do setor. Em 2013, deu-se início no Brasil à implementação de um sistema logístico de dutos para o transporte de etanol, de forma a levar o biocombustível a importantes centros consumidores, além de facilitar sua chegada aos portos para exportação e cabotagem [1]. De acordo com Logum [1], o sistema apresenta benefícios econômicos e ambientais, pois permite a diminuição dos custos logísticos e oferece uma nova alternativa de escoamento, contribuindo para redução do impacto do tráfego rodoviário nos grandes centros urbanos e proporcionando condições que permitem redução significativa na emissão de poluentes. No mapa ilustrativo da figura 1.1 é mostrado o sistema logístico de dutos atualmente em operação, ligando importantes pontos consumidores localizados na região sudeste do nosso país.



Figura 1.1 – Sistema logístico de transporte dutoviário de etanol atualmente em operação [1].

Os aços para uso em sistemas de dutos nas indústrias do petróleo e gás natural são especificados a nível internacional, sendo requeridos pela *American Petroleum Institute* (API) [2] e no Brasil, o aço API grau X70 tem sido comumente utilizado na fabricação de dutos com a finalidade de transportar etanol. Deste modo, torna-se patente a necessidade de conhecer os efeitos do etanol sobre a degradação e integridade mecânica do componente, visto que um duto ao entrar em serviço, falhas podem ocorrer por conta da associação entre as condições de tensão com a ação corrosiva do ambiente etanólico durante sua operação.

Sabe-se que flutuações ou oscilações de pressão ocorrem internamente a um duto devido ao bombeamento do meio, logo, cria-se um cenário operacional onde efeitos oriundos de corrosão sob tensão (CST) e/ou corrosão-fadiga (CF) tornam-se preocupantes. Em se tratando de ambiente etanólico, foi constatado e reconhecido que aços carbono são suscetíveis à CST, haja vista um extensivo estudo realizado e experiências em serviço que revelaram evidências claras do fenômeno [3, 4]. Além disso, a falha pode ser ainda potencializada por conta do comportamento cíclico de tensão dentro do duto, o que propicia condição para que o processo de CF ocorra, comprometendo deste modo a integridade estrutural da tubulação, reduzindo sua vida útil.

As pesquisas e estudos a respeito do tema têm mostrado avanços importantes a fim de buscar soluções para mitigação ou mesmo eliminar problemas causados por trincas em aços carbono expostos ao ambiente etanólico, de maneira a promover melhor performance do componente (duto) frente à trincas influenciadas pelo ambiente. Nesse contexto, a contribuição deste trabalho é de relacionar os mecanismos de CST e CF para o aço API X70 em contato com uma solução etanólica circulante, haja vista a carência de estudos dessa relação entre tais processos de falha com o meio etanólico em condições de circulação. Além disso, a expectativa de uma maior eficiência frente aos mecanismos motivou nossa proposta de pesquisa em realizar uma alteração na microestrutura como-recebida (bandeada) do duto, visto que microestruturas observadas por Giorgetti [5] na região da zona termicamente afetada (ZTA) da junta soldada de um duto de aço X70 apresentaram uma

apreciável resistência à propagação de trinca, gerando taxas de propagação menores em relação às obtidas em ambiente inerte quando em condição de carregamento cíclico.

Esta pesquisa explora análises que envolvem interações microestruturais do aço API 5L X70 com uma solução de etanol sintética circulante sob certas condições de carregamento, a fim de avaliar a suscetibilidade à CST e o efeito corrosão-fadiga, levando em conta as abordagens referentes à mecânica da fratura elástica linear. A partir de testes mecânicos foram levantadas curvas tensão-deformação e curvas da/dN- ΔK , bem como foram realizadas análises na superfície de fratura, possibilitando assim levantar uma discussão aprofundada da relação do comportamento entre tais processos de trinca influenciados pelo ambiente etanólico.

1.1 Objetivos e Originalidade da proposta

Falhas relacionadas à corrosão em dutos tem sido observadas com o advento da indústria do etanol e apesar do progresso de estudos sobre o tema ainda existe a necessidade de investigações mais robustas com relação aos mecanismos que induzem trincas em dutos de aço carbono em contato com ambiente etanólico em circulação. Sob essa perspectiva, o objetivo central desta pesquisa é de realizar uma avaliação dos mecanismos de corrosão sob tensão (CST) e corrosão-fadiga (CF) de microestruturas do aço API 5L X70 em contato com uma solução etanólica sintética circulante (SESC), buscando um melhor entendimento dessa interação com vistas à mitigação e à análise de falha do componente. Para alcançar esse propósito as seguintes metas foram estabelecidas:

- Avaliar os mecanismos de CST e CF do aço API X70, microestrutura como-recebida (CR), a partir de testes mecânicos em SESC;
- Realizar modificação microestrutural por meio de tratamento por têmpera em óleo mineral sintético, resfriamento contínuo;

- Avaliar a CST e CF para a microestrutura como-recebida e termicamente tratada (CRTT) a partir de testes realizados em SESC;
- Investigar a superfície de fratura para as microestruturas CR e CRTT após testes voltados à CST e CF em SESC e em ar;
- Examinar o produto de corrosão formado após os testes e análises aplicados para a avaliação de CST e CF em SESC.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Etanol e Sustentabilidade

A geração de energia é um dos aspectos mais críticos no que diz respeito a um futuro mais sustentável, haja vista que a matriz energética atual no mundo é amplamente apoiada em combustíveis fósseis, exigindo assim uma maior mudança rumo a fontes de energia mais limpa e de origem renovável [6, 7] apud [8]. A disponibilidade territorial e condições climáticas favoráveis no Brasil propiciam o cultivo das matérias-primas necessárias à produção de biocombustíveis, o que tem incentivado investimentos em políticas públicas para o aproveitamento das potencialidades regionais, com a geração de renda, emprego e um desenvolvimento baseado na sustentabilidade [9].

Deste modo, a busca por fontes alternativas de energia motivou um cenário de pesquisas e desenvolvimento de diversos tipos de novos combustíveis que têm sido explorados em suas várias características tais como emissão de poluentes, rendimento energético e seus efeitos em materiais utilizados no transporte e armazenamento. Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis e no resto do mundo, 86% da energia tem origem de fontes energéticas não renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam desenvolver fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo [10] e, por serem biodegradáveis e praticamente isentos de enxofre e de compostos aromáticos, não causam impactos elevados ao meio ambiente [9].

O etanol é um biocombustível que auxilia na redução de elementos tóxicos como monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos de escape, poluentes esses que contaminam o ar atmosférico e prejudicam a camada de ozônio, afetando negativamente a saúde humana, além do mais, o etanol quando adicionado à gasolina reduz a emissão de dióxido de carbono que é um gás que contribui para o aumento do aquecimento do planeta [11]. O Brasil é pioneiro na utilização em larga escala de etanol combustível desde o

final da década de 1970 e, atualmente, é um dos países que mais utilizam o produto e ainda o segundo maior produtor mundial [12]. O etanol, ou álcool etílico, pode ser obtido por meio do processamento e fermentação de cana de açúcar, milho, beterraba e batata, entre outros, e na indústria sucroalcooleira brasileira, a cana é a matéria-prima mais utilizada para a produção do mesmo [13]. É um biocombustível usado em motores de combustão interna com ignição por centelha (Ciclo Otto) em substituição aos combustíveis fósseis, especialmente à gasolina, podendo ser utilizado na forma anídrica como componente de mistura à gasolina tipo C ou como etanol hidratado o qual é comercializado como combustível acabado [12]. O etanol de cana de açúcar se destaca como alternativa de fonte renovável de energia, possuindo uma importante função na matriz energética brasileira atual, representando uma fonte renovável fundamental em direção a uma economia menos intensiva em carbono [8].

2.2 Aços API para dutos

Aços API são tipos de aços desenvolvidos para a fabricação de dutos para linha de transferência de petróleo e gás na indústria petroquímica. Esses aços são classificados de acordo com sua aplicação e resistência mecânica, seguindo padronizações de especificação para linhas de tubulação. São requeridos dois níveis de especificação de produto (PSL – *product specification level*), PSL1 e PSL2, para a fabricação de tubos de aço soldados e tubos de aço sem costura para uso em sistemas de transporte na indústria do petróleo e gás natural [2]. A diferença básica entre esses níveis de especificação é o rigor no detalhamento e nos requisitos técnicos, como por exemplo, o controle mais estreito de composição química, tenacidade e resistência à tração para os tubos classificados no nível PSL 2, sendo que a escolha por um dos dois níveis de especificação irá depender das condições de aplicação e o tipo de operação às quais o tubo irá ser submetido [14].

Os tubos sem costura possuem diâmetro externo reduzido e grande espessura e em geral são submetidos a grandes esforços em operação, já os tubos costurados podem apresentar diâmetros externos maiores e normalmente são utilizados para o transporte de óleo e de gás. A tabela 2.1 mostra a composição química e propriedades mecânicas de alguns tubos de aço grau API com costura, nível PSL 1, dentre eles, os de grau X70 que é o material objeto de avaliações neste estudo. Na referida tabela, L.E é o limite de escoamento e L.R. é o limite de resistência, dados na unidade de megapascal (MPa).

Tabela 2.1 – Composição e propriedades mecânicas de alguns tubos API com costura nível PSL 1. Adaptada de [2].

Grau	C	Mn	P	S	Nb+V+Ti	L.E.(MPa)	L.R.(MPa)
	%máx.	%máx.	%máx.	%máx.		mín.	mín.
X42	0,26	1,30	0,030	0,030		290	415
X46	0,26	1,40	0,030	0,030		320	435
X52	0,26	1,40	0,030	0,030		360	460
X56	0,26	1,40	0,030	0,030	≤ 0,15%	390	490
X60	0,26	1,40	0,030	0,030		415	520
X65	0,26	1,45	0,030	0,030		450	535
X70	0,26	1,65	0,030	0,030		485	570

Dutos que realizam transporte de combustível contêm defeitos e estão sujeitos a ciclos regulares de flutuações de pressão, gerando assim um cenário operacional onde a integridade do componente precisa ser monitorada, e a vida útil de engenharia pode ser prevista baseada nas flutuações de pressão, no tamanho do defeito e na taxa de propagação do defeito [15]. A interação de uma falha (trinca) com variações de pressão do etanol pode interferir de forma significativa no colapso prematuro do componente.

Com o advento das operações do sistema logístico de dutos, desenvolvido pela empresa Logum Logística S.A, uma novo método de

transporte foi implementado para realizar o escoamento de etanol em nosso país. A rede dutoviária atualmente em operação passa por vários municípios brasileiros, de modo a agilizar e facilitar o transporte do produto, abastecendo de maneira eficiente grandes centros consumidores. De acordo com Giorgetti [5], o aço API 5L de grau X70 é utilizado na confecção de tubos para o transporte de hidrocarbonetos, entretanto, no Brasil, é um aço que vem sendo empregado na fabricação de dutos para o transporte de etanol. A figura 2.1 mostra a montagem em campo de um trecho de dutos para a formação de uma linha de etanolduto.

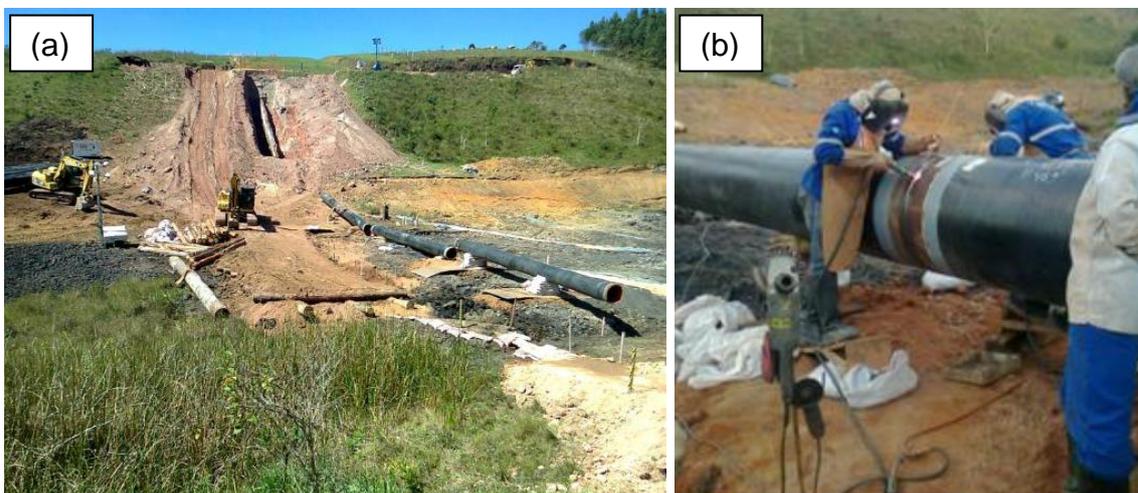


Figura 2.1 – (a) Desfile de dutos para posterior execução de soldagem. (b) Soldagem de dutos [5].

2.3 Mecânica da Fratura Elástica Linear (MFEL)

A mecânica da fratura deve ser entendida como a área do conhecimento humano que tem como propósito principal analisar o comportamento de um determinado material quando um defeito se faz presente, a fim de que se evite a ruptura catastrófica do componente diante de algum tipo de carregamento mecânico, seja esse carregamento estático ou dinâmico. De acordo com Janssen et al [16], o objetivo da mecânica da fratura é de fornecer respostas

quantitativas a problemas específicos relativos à trincas em estruturas, provendo soluções para questionamentos relativos à integridade estrutural. Para Dowling [17], a mecânica da fratura é uma metodologia que pode ser utilizada para auxiliar na seleção de materiais e projetos de componentes nos quais trincas são difíceis de evitar, na ânsia assim de minimizar a possibilidade de fratura. Os problemas relacionados com a mecânica da fratura podem ser classificados dentro de certos regimes, dentre eles, a mecânica da fratura elástica linear (MFEL) [18].

Na década de 1920, Griffith iniciou os primeiros estudos voltados para a mecânica da fratura. Utilizando as soluções de Inglis para o cálculo da concentração de tensões em furos elípticos, ele observou que poderia aplicá-las em análises de resistência à fratura em sólidos essencialmente frágeis, e aplicando a metodologia do balanço de energia, ele foi capaz de determinar a tensão de fratura de corpos trincados. Mais tarde, Irwin modificou a teoria de Griffith para poder aplicá-la a materiais mais dúcteis e assim desenvolveu a taxa de liberação de energia (G) que representa a energia para a extensão da trinca.

Por conta das dificuldades práticas relacionadas às abordagens com energia, Irwin contribuiu, nos anos de 1950, mostrando que a análise energética é equivalente à abordagem de um fator de intensidade de tensão (K) o qual quantifica a magnitude do campo de tensão elástica na ponta da trinca. Essa equivalência forneceu a base para o desenvolvimento da MFEL, demonstrando que a fratura ocorre quando uma distribuição crítica de tensão à frente da trinca é atingida [16]. Quando o comportamento tensão-deformação do material é linear e o tamanho da zona plástica é pequeno comparado ao tamanho da trinca e às dimensões do componente trincado, a teoria da MFEL pode ser aplicada e o parâmetro relevante na ponta da trinca é o fator de intensidade de tensão [18].

Os tipos de modo de carregamento que uma trinca pode experimentar estão ilustrados na figura 2.2. O modo I é denominado de modo de abertura, onde a carga principal é aplicada na direção normal ao plano da trinca, de forma a abri-la a partir de uma carga trativa. O modo II corresponde ao

cisalhamento, onde cargas cisalhantes tendem a deslizar as faces da trinca uma sobre a outra na direção normal à frente da trinca. Já o modo III refere-se ao rasgamento, onde as faces da trinca deslizam uma sobre a outra, porém em direção paralela à frente da trinca. O componente trincado pode também ser carregado por uma combinação de dois ou três desses modos [19].

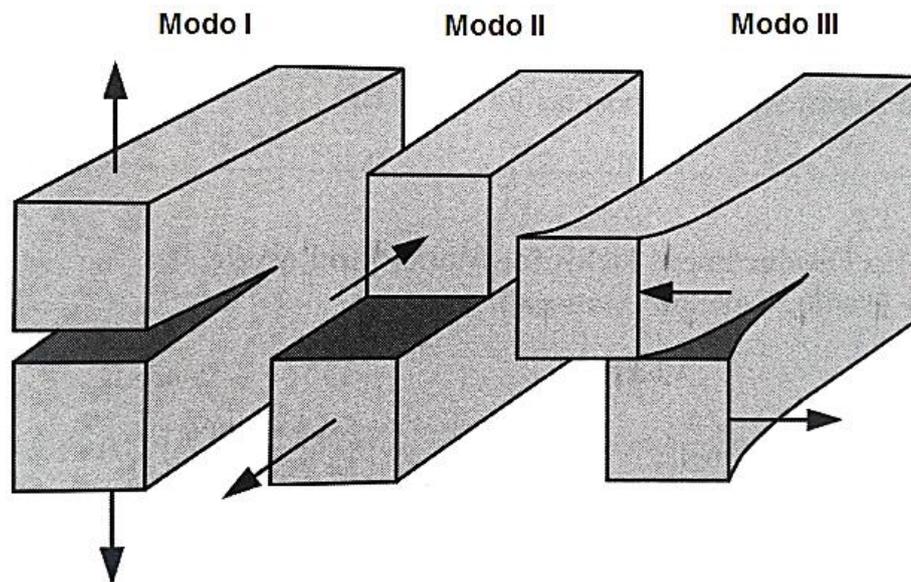


Figura 2.2 – Os três modos de carregamento que podem ser aplicados a uma trinca. Adaptada de [19].

A derivação das equações de campo de tensão elástica estão limitadas ao modo I, uma vez que este é o modo predominante em muitos casos práticos de trincas que são de interesse na engenharia, envolvendo primariamente estruturas e componentes sob condição de tensões de tração [16, 17]. Levando em conta um material homogêneo e de comportamento linear-elástico carregado sob o modo I e o sistema de coordenadas da figura 2.3 tem-se as seguintes expressões que representam as tensões distribuídas à frente da trinca:

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left[1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right] \quad (2.1)$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left[1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right] \quad (2.2)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left[\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \right] \quad (2.3)$$

, onde K é o fator de intensidade de tensão e r e θ são coordenadas polares do ponto considerado na ponta da trinca.

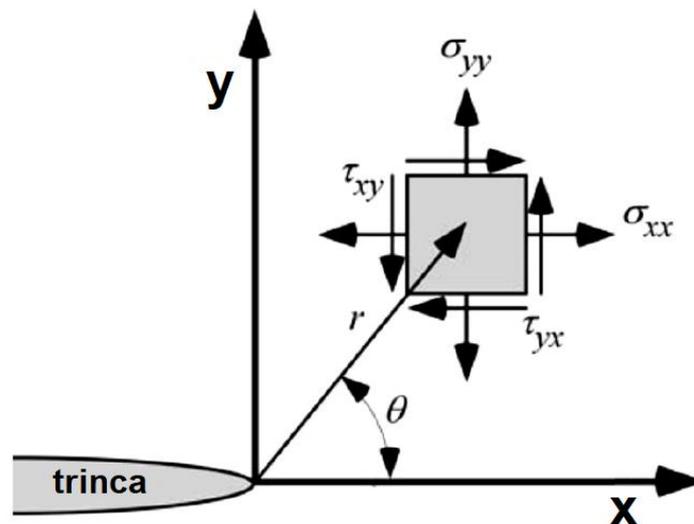


Figura 2.3 – Ilustração de tensões na ponta de uma trinca para um material elástico. Adaptada de [19].

2.4 Corrosão sob tensão (CST)

Corrosão sob tensão é um termo usado para descrever falhas em serviço de materiais de engenharia que ocorrem pela lenta propagação de trinca induzida pelo ambiente, resultado da combinação e interação sinérgica da tensão mecânica e reações de corrosão [20, 21, 22]. É um processo de falha que ocorre devido à presença simultânea de tensão de tração, ambiente e um material suscetível [23], podendo ser definida ainda como uma falha espontânea de um metal resultante dos efeitos combinados de corrosão e tensão [24]. A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) tem utilizado a expressão *Environmentally Assisted Cracking* (EAC) para denotar formas de trinca influenciadas pelo ambiente, sendo reconhecida como uma das causas de falha estrutural mais preocupantes que atingem materiais metálicos dentro de uma variedade de aplicações industriais que envolvem líquidos e gases agressivos [25].

O diagrama da figura 2.4 mostra a combinação de interação necessária para que possa ocorrer o fenômeno de corrosão sob tensão.



Figura 2.4 – Condição de interação para ocorrer CST.

A propagação de trincas de corrosão sob tensão é usualmente estudada dentro do campo da MFEL, onde se assume uma pequena plasticidade na

ponta da trinca, de modo que o estado de tensão é triaxial ou estado plano de deformação [26]. Normalmente, as trincas iniciam em defeitos superficiais que podem ser preexistentes no material ou formados durante o processo de corrosão, desgaste, entre outros. A CST pode iniciar a partir de trincas por fadiga, quando cargas cíclicas ocorrem em ambientes agressivos, assim como a iniciação também pode ocorrer a partir de pites de corrosão que geralmente estão associados a heterogeneidades metalúrgicas tais como inclusões e contornos de grão [27]. Em dutos, pequenas trincas de CST podem surgir e se multiplicarem de forma adjacente umas às outras formando uma colônia de trincas que podem coalescer e desenvolver uma trinca de tamanho suficiente para causar a falha [28]. A CST ocorre quando um valor limite de intensidade de tensão (K_{ICST}) é alcançado em condições do estado plano de deformação. A trinca pode se propagar de forma intergranular ou transgranular e, em alguns casos, ambos os tipos são observados na mesma superfície de fratura e, macroscopicamente, CST apresenta aspecto frágil [21, 22, 23].

Vários mecanismos têm sido sugeridos para explicar o fenômeno de trincas de corrosão sob tensão usando como base as características do processo. Esses mecanismos envolvem interações complexas de três áreas às quais controlam o fenômeno e que são a química, a mecânica e a metalúrgica [29]. Os mecanismos propostos podem ser organizados em duas categorias: mecanismo baseado na dissolução e mecanismo que envolve fratura mecânica, entretanto, é improvável que somente um desses mecanismos possa influir em CST [21, 26]. Esses mecanismos sinérgicos que surgem na ponta da trinca envolvem reações anódicas e catódicas, às quais devem ocorrer durante o processo de corrosão e o fenômeno que resulta na propagação da trinca pode estar associado com um ou outro tipo dessas reações [20, 22].

No mecanismo de dissolução, a trinca avança por dissolução preferencial na ponta da mesma [21] e estudos recentes têm focado em um modelo de ruptura do filme, o qual assume que a tensão atua para abrir a trinca e romper o filme superficial de proteção [22, 26]. Com a quebra do filme, o metal desprotegido próximo à ponta da trinca é então exposto ao eletrólito

dentro da trinca e a mesma se propaga por dissolução anódica [30]. Investigações propuseram que a deformação plástica na ponta da trinca rompe o filme passivo, deixando o metal exposto ao meio sofrendo dissolução, o que resulta na extensão da trinca [22, 29]. Estudo em aço carbono API X65 apontou que a iniciação da trinca em etanol simulado está associada com a deformação plástica a qual promove a quebra do filme superficial, sendo proposto um mecanismo de competição entre dissolução anódica e repassivação, disputa essa que controla a propagação da trinca em CST [31]. De forma alternativa, a ponta da trinca pode permanecer livre do filme de óxido se a taxa de deformação for maior comparada com a taxa de repassivação [27]. Abaixo, na figura 2.5, é mostrado um diagrama que ilustra esse tipo de mecanismo.

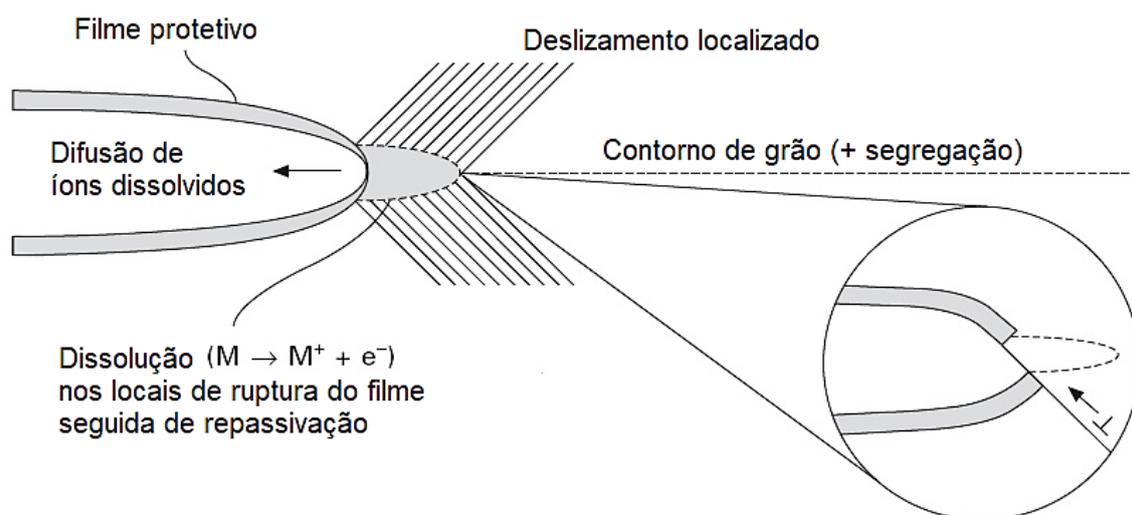


Figura 2.5 – Diagrama esquemático que ilustra o mecanismo de dissolução para CST envolvendo a ruptura de filme de óxido na ponta da trinca por conta de deformação localizada e, em seguida, repassivação. Adaptada de [27].

No mecanismo de fratura mecânica, assume-se que a concentração de tensão aumenta em pontos de corrosão ou pites até que ocorra a falha por fratura mecânica de modo dúctil ou frágil [22]. Existem vários modelos propostos para CST que se enquadram nesse tipo de categoria, dentre eles, tem-se a fragilização ocasionada pelo hidrogênio, o qual é um mecanismo que

envolve a absorção de hidrogênio seguida de sua difusão a regiões de alta tensão trativa, particularmente aquelas associadas com entalhes [23]. O pite que se forma após quebra do filme protetivo funciona como um intensificador de tensão e/ou fonte de íons H^+ que pode levar ao fenômeno de tal fragilização [30]. Muitos metais e ligas são suscetíveis a danos pelo hidrogênio que é um mecanismo sugerido para aços ferríticos, uma vez que esses aços mostram mais evidência desse tipo de fragilização [20].

Potenciais críticos para CST podem ser relacionados por meio de diagramas de estabilidade pH-potencial de eletrodo (ou seja, diagramas de Pourbaix), uma vez que esses diagramas descrevem as condições necessárias para que ocorra a oxidação do metal e a formação do filme protetivo [20, 21, 22]. Os diagramas de Pourbaix estabelecem os seguintes domínios termodinâmicos teóricos para um metal exposto a um determinado meio: a) imunidade, onde a corrosão não é possível; b) corrosão, região na qual a degradação é esperada; c) passivação, domínio no qual ocorre formação do filme que pode conferir proteção contra corrosão [32].

A interferência de alguns parâmetros ambientais, como pH, concentração de oxigênio e temperatura, sobre as condições termodinâmicas para ocorrer CST pode ser relacionada com os efeitos desses parâmetros sobre os diagramas de Pourbaix ou sobre o potencial do material em relação às várias regiões de estabilidade [20, 21]. Tais parâmetros possuem forte influência na cinética de propagação da trinca e o processo mais amplamente investigado na retardação da mesma tem sido a formação do filme protetivo de óxido durante uma pequena fração de tempo, período este que é controlado pela taxa de deformação na ponta da trinca, taxa de repassivação e taxa de corrosão máxima da ponta da trinca ao permanecer desprotegida [22]. Com base nos critérios termodinâmicos para estabilidade e corrosão ativa simultâneas, a suscetibilidade à CST diminui para valores de pH mais altos devido à uma maior estabilidade do filme protetivo, já para pHs mais baixos ocorre diminuição da estabilidade do filme de óxido e aumento da corrosão generalizada, considerando um valor de 7 como parâmetro de pH. Mudanças na concentração de oxigênio geralmente alteram o potencial de eletrodo,

resultando em condições mais oxidantes caso haja um aumento dessa concentração [20, 21, 23].

Modelo de eletrólito desenvolvido pela *OLI Systems, Inc.* foi usado para compreender as reações de equilíbrio do ferro em etanol contendo diferentes impurezas. A figura 2.6 revela o diagrama de estabilidade de pH versus potencial de eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) para o ferro em etanol puro, mostrando as delimitações da região de formação de óxidos. A presença de uma pequena concentração de água (400 ppm de H_2O é encontrada no etanol puro) expande a região de estabilidade do óxido de ferro, conforme pode ser visto no diagrama da figura 2.7. O efeito de adicionar outras impurezas ao etanol é de mudar o pH natural para valores mais ácidos (menores que 7), porém, as regiões de estabilidade não se alteram fundamentalmente [4]. De acordo com relatório técnico da API [4], análises preliminares mostram que o aço é essencialmente coberto por um filme passivo de óxido sob determinadas condições de teste e o fenômeno de CST pode ocorrer por dissolução em locais de ruptura do filme.

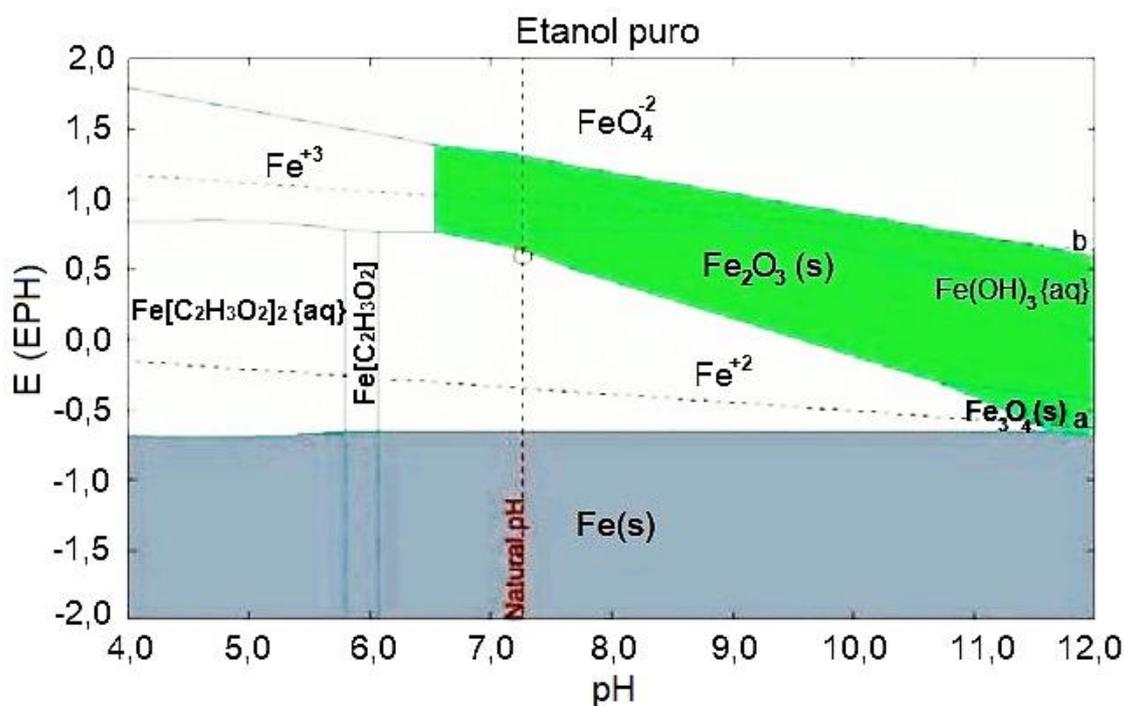


Figura 2.6 - Diagrama de Pourbaix a 25°C para o ferro em etanol puro.

Adaptada de [4, 33].

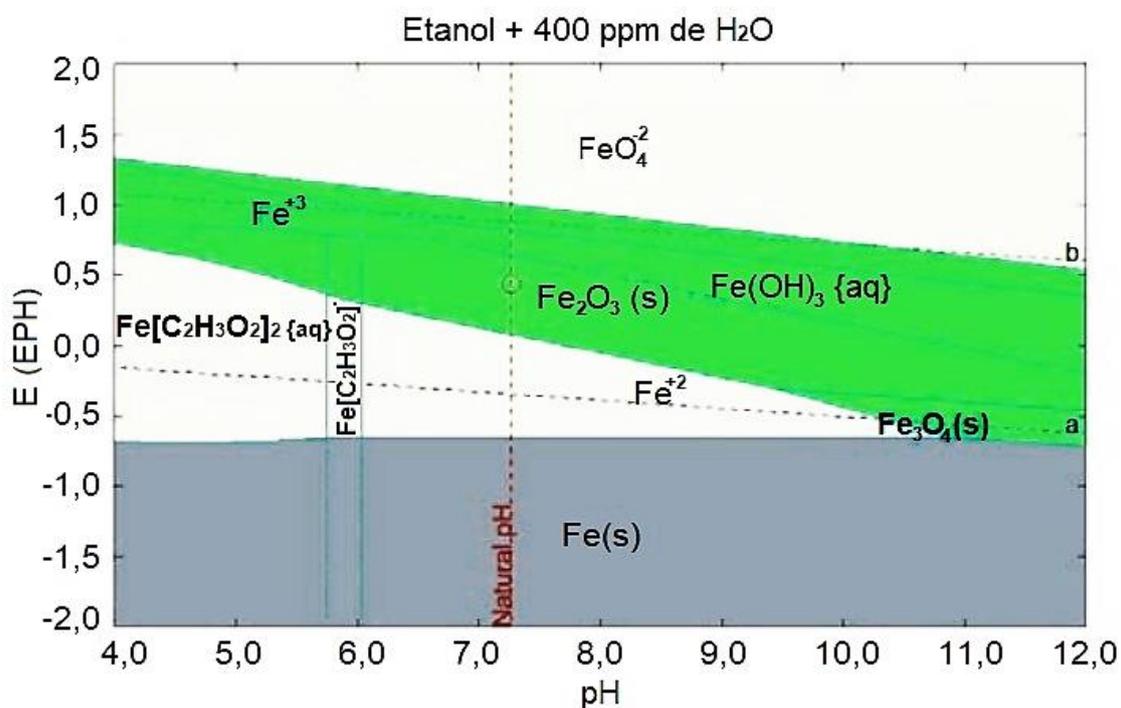


Figura 2.7 - Diagrama de Pourbaix a 25°C para o ferro em etanol + 400 ppm de água. Adaptada de [4, 33].

A nucleação e propagação da trinca de metais no processo de CST são causadas pela sinergia da tensão de tração, seja lenta ou constante com o tempo, juntamente com reações químicas ou outros efeitos induzidos pelo ambiente que ocorrem na ponta da trinca [34]. As tensões requeridas para gerar o processo são pequenas, usualmente abaixo da tensão de escoamento. Essas tensões podem ser aplicadas externamente, porém, frequentemente, tensões residuais causam falhas por CST [20, 21, 22]. O fenômeno de CST é um tipo de falha que pode ocorrer em estruturas que estão sujeitas a esforços, tais como pontes, aeronaves, vasos de pressão, dutos e tubulações, entre outros [30].

Os resultados de testes para avaliar CST podem ser influenciados pela combinação do tipo de carga com o projeto do corpo de prova, o qual pode ser tensionado axialmente sob carga constante, deformação constante ou a partir de um aumento contínuo de deformação [35]. A aplicação de ensaios em baixa taxa de deformação, bem como a mecânica da fratura, tem contribuído de

maneira importante para o entendimento do fenômeno de CST em aços [36]. Usualmente, a velocidade da travessa da máquina de ensaio aplicada a um corpo de prova sob tração exposto ao ambiente corrosivo é na faixa de 10^{-6} m/s a 10^{-9} m/s [21, 22] e a taxa de deformação na ordem de 10^{-7} s⁻¹ a 10^{-5} s⁻¹, no entanto, taxas maiores ou menores podem ser aplicadas dependendo da combinação metal-ambiente, das variáveis experimentais e dos objetivos do teste [37]. Resultados obtidos por Sowards et al [38] mostraram que uma taxa crítica de deformação na ordem de 10^{-7} s⁻¹ é requerida para que trincas de CST no aço API X70 em contato com etanol combustível simulado possam propagar.

O fenômeno de CST pode ser observado em sistema de dutos para o transporte e distribuição de etanol e um método padronizado de teste em baixa taxa de deformação (BTD) tem sido empregado para avaliar a suscetibilidade ao fenômeno de aços carbono em ambiente etanólico [39]. Esse tipo de teste visa obter o limite de resistência à tração e a deformação plástica do aço e assim verificar a resistência do material. As velocidades estabelecidas para testes em etanol são da ordem de 1×10^{-5} mm/s (1×10^{-8} m/s) para corpos de prova com entalhe e de $2,5 \times 10^{-4}$ mm/s ($2,5 \times 10^{-7}$ m/s) para corpos de prova sem entalhe ou não-entalhados [39].

2.4.1 CST de aços carbono em ambiente etanólico

Corrosão sob tensão tem sido observado em terminais e alguns tipos de equipamentos e componentes estruturais em contato ou expostos a ambientes etanólicos. Com isso, uma extensa pesquisa e experiências em serviço a respeito de CST de aço carbono em etanol grau combustível foram conduzidas [4]. Um relatório técnico elaborado pela *American Petroleum Institute* (API) em parceria com a *Renewable Fuels Association* (RFA) concentraram esforços e financiaram um programa de pesquisa para examinar os fatores que podem levar a CST de aço em contato com etanol e obter uma maior compreensão da extensão do fenômeno da CST em equipamentos e componentes industriais.

Nesta parte da revisão bibliográfica é dada atenção especial à uma síntese de pesquisas e trabalhos explorados a partir dessa problemática presente na indústria do etanol.

Avaliações de trincas de corrosão sob tensão oriundas do contato com meios etanólicos tem tido desempenho principalmente sobre aços carbono com predominância de microestruturas ferrítica e perlítica, às quais são comumente utilizadas em tanques de armazenamento e componentes de sistema de dutos e tubulações [39]. As microestruturas relatadas são típicas em produtos de aço laminados a quente e nenhum registro foi feito com relação a microestruturas de produtos de transformação, como bainita e martensita, que comumente são associadas a áreas de alta dureza. É importante ressaltar que a microestrutura predominante do aço API X70 após laminação a quente da chapa para posterior confecção de dutos é composta por grãos equiaxiais ou poligonais de ferrita com a presença de regiões de perlita [14, 40].

A figura 2.8 revela as características de trincas geradas na parede de um tubo de aço em serviço a partir do fenômeno de CST em meio etanólico. Na figura 2.9 tem-se a propagação da trinca que se mostra primariamente intergranular, mas com algum aspecto transgranular, caracterizando-se como um modo misto de fratura, o que é um comportamento típico de trinca no processo de CST em etanol combustível simulado.



Figura 2.8 - Características de trincas de CST em aço carbono exposto ao etanol combustível, mostrando a iniciação e propagação de trincas na direção da espessura de uma tubulação [3, 4, 41].

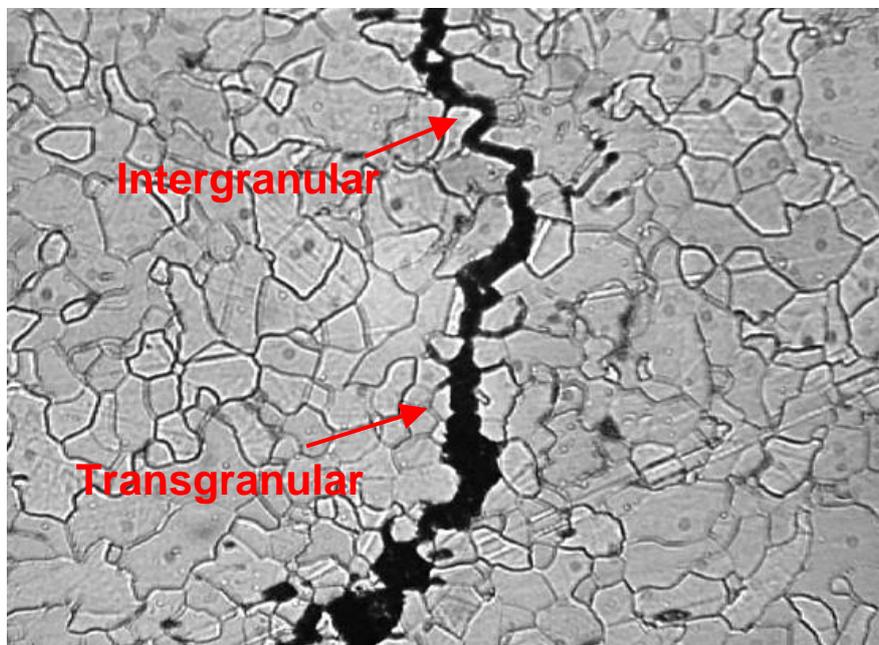


Figura 2.9 - Superfície de aço carbono preparada metalograficamente evidenciando fratura primariamente intergranular produzida a partir de CST em etanol combustível. 500x. Adaptada de [3, 4, 41].

Segundo estudo realizado por Sridhar et al [33], dados estatísticos indicam que o oxigênio dissolvido é o fator mais importante para promover o fenômeno da CST em aços em contato com etanol combustível, desta forma, minimizando ou limitando a presença de oxigênio no meio etanólico, ainda que na presença de outros elementos com seus teores máximos, cria-se uma condição que é capaz de mitigar o problema da CST em aços carbono.

No entanto, investigação proposta por Cao et al [42] constatou que cloreto é necessário para a ocorrência de CST em etanol, independentemente da presença de oxigênio, mas não é o fator de controle de propagação da trinca. O cloreto proporciona maior suscetibilidade ao fenômeno com o aumento de sua concentração em etanol simulado aerado, assim como também ele é o responsável por intensificar a corrosão por pite de aço carbono em ambientes etanólicos.

Estudo conduzido por Samusawa et al [43] revelou que trincas em aço carbono não se desenvolveram sob condição de carga constante em ambiente SFGE (sigla em inglês para *Simulated Fuel Grade Ethanol*) e por mais que tenha sido observada a ocorrência de pequenas trincas, elas não se propagaram a ponto de fraturar. Nesse estudo, os autores reportaram que, sob carga estática, a ponta da trinca é inativada pela formação de um filme de óxido ou pela deposição de produtos de corrosão e embora possa ocorrer a etapa de iniciação, o processo de propagação da trinca é lento; por outro lado, sob condição de baixa taxa de deformação, o desenvolvimento do filme de óxido ou produtos de corrosão é dificultado.

A superfície de fratura típica de corpos de prova de aço X60 entalhados testados ao ar em BTD pode ser vista na imagem da figura. 2.10, à esquerda, onde se observa a presença de *dimples* que são característicos de fratura dúctil. À direita na figura 2.10 tem-se a superfície de fratura obtida após teste conduzido em BTD em SFGE, mostrando uma superfície mais plana próxima ao entalhe, formando um anel com facetas frágeis e propagação de trincas secundárias, área atribuída ao efeito da CST. Já mais ao centro, a superfície apresenta características de fratura dúctil que ocorrem no ponto da fratura final por sobrecarga e que não sofreu influência do fenômeno [44].

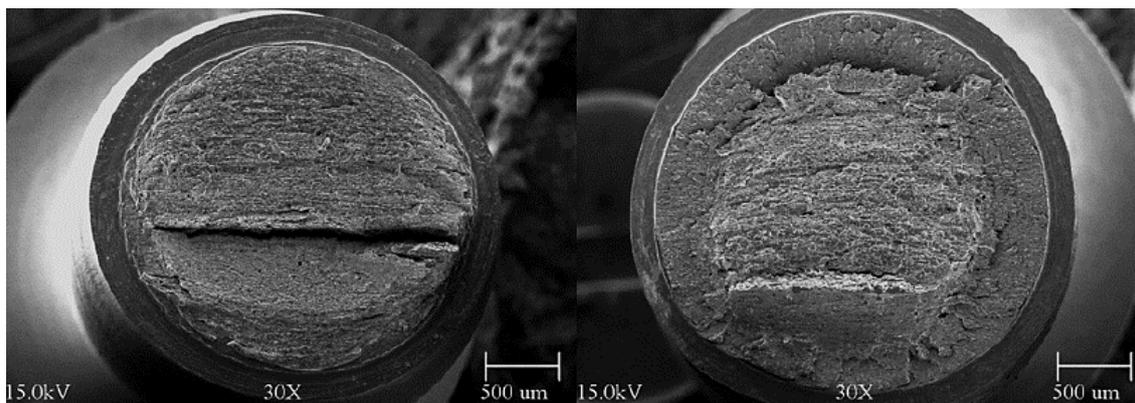


Figura 2.10 - Superfície de fratura de aço carbono API para corpos de prova entalhados após teste em BTB em ar (à esquerda) e em SFGE (à direita) [44].

Pesquisas e trabalhos no Brasil têm sido desenvolvidos referente ao tema de corrosão sob tensão em aços carbono em contato com ambiente etanólico, mais precisamente aços pertencentes à nomenclatura API. É importante ser colocado que os estudos consultados aqui foram explorados mantendo o ambiente estagnado ou em repouso, o que se diferencia deste trabalho de doutorado o qual adotou a circulação do meio etanólico. Desta forma, mantendo-se a movimentação da solução, uma nova perspectiva de análise pode refletir em importantes alterações dentro do processo de avaliação de CST em dutos, bem como de corrosão-fadiga (CF), haja vista a diferente condição de aeração durante os testes para analisar ambos mecanismos.

Giorgetti [5] em sua pesquisa de doutorado realizou avaliações de suscetibilidade à CST em etanol simulado nas regiões do metal de solda (MS) e zona termicamente afetada (ZTA) de uma junta de solda circumferencial de um duto de aço API X70. Embora tenha-se verificado que o ambiente etanólico causou efeito sobre a deformação final das regiões em análise, as propriedades mecânicas dos limites de escoamento e de resistência não sofreram alterações significativas. A figura 2.11 mostra a curva tensão versus deformação para ZTA após testes em BTB ao ar e em etanol.

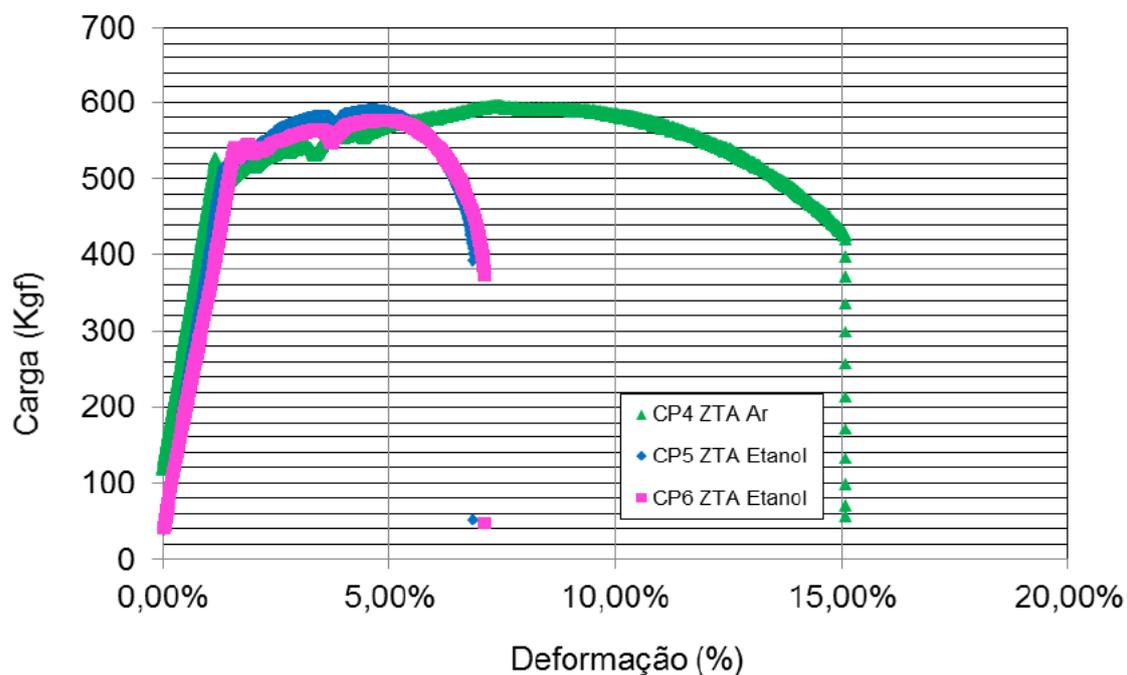


Figura 2.11 - Gráfico carga-deformação nominal comparando os ensaios ao ar e em etanol para a ZTA de uma junta soldada de aço API X70 [5].

Trabalho publicado por Giorgetti et al [45] sobre junta soldada de aço API X70 submetida a testes em baixa taxa de deformação em meio SFGE evidenciou áreas de CST que exibiram trincas secundárias e uma morfologia de fratura indicativa de propagação transgranular por quase-clivagem. Essas características de maior fragilidade se mostraram mais claras e extensivas na superfície de fratura da ZTA do que na superfície de fratura do MS, conforme pode ser visto na figura 2.12 a seguir.

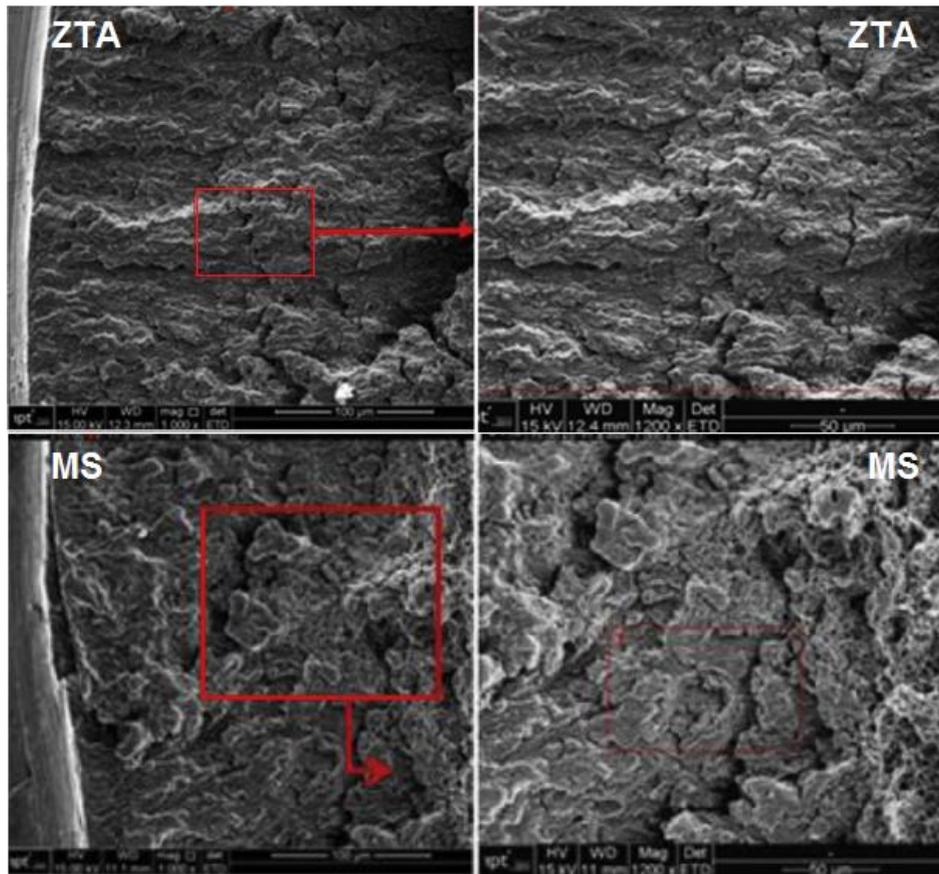


Figura 2.12 - Imagens de microscopia eletrônica da superfície de fratura da ZTA e MS após testes em BTM em SFGE. Adaptada de [45].

Em trabalho desenvolvido por Canterle et al [46] foi mostrado que o aço API X70, ao ser submetido a testes em BTM em contato com ambiente etanólico simulado, apresentou uma significativa diminuição na deformação plástica (ou alongamento) de aproximadamente 65% comparado com testes realizados em ar, o que indica a suscetibilidade do aço ao fenômeno de CST. O limite de resistência também foi afetado negativamente, com uma redução em torno de 8%. A figura. 2.13 revela as curvas tensão-deformação nominal obtidas nesses resultados.

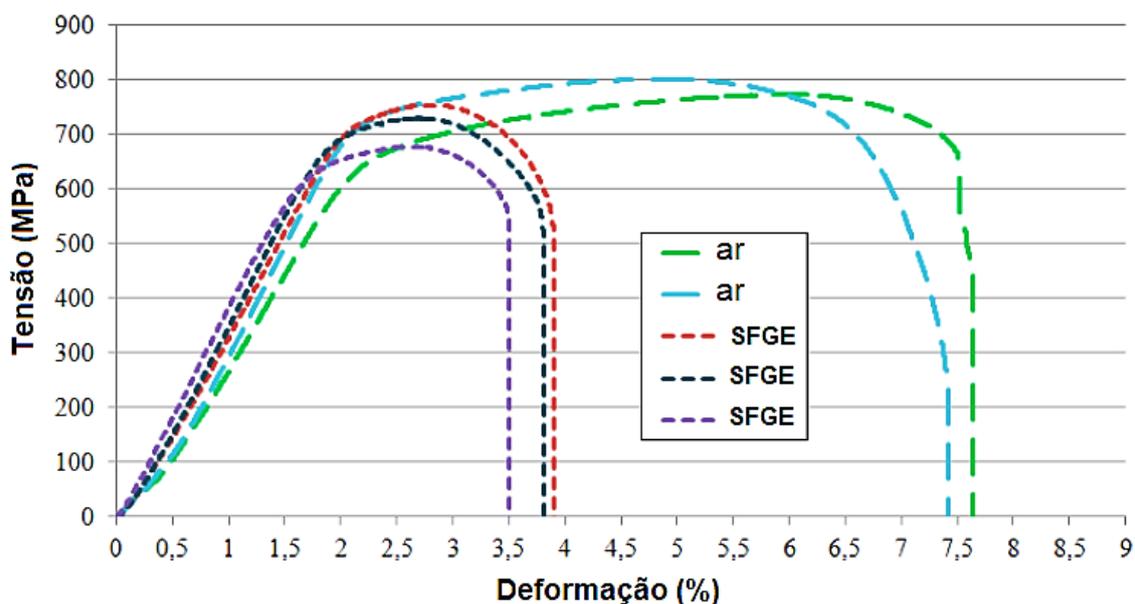


Figura 2.13 - Curvas tensão-deformação nominal em ambientes SFGE e ar. Adaptada de [46].

Breitenbach et al [47] analisaram a influência da geometria do corpo de prova na suscetibilidade à CST do aço API X70. Testes em BTB foram conduzidos em corpos de prova não-entalhados e entalhados em ambiente SFGE. A presença do entalhe revelou forte influência para ocorrer o fenômeno da CST, onde foi observada uma tendência de diminuição do alongamento em torno de 65% do aço X70 testado em baixa taxa de deformação em meio SFGE, bem como foi observado uma redução de aproximadamente 12% do limite de resistência à tração, ambas as propriedades mecânicas confrontadas com testes realizados ao ar. Esses comportamentos podem ser analisados no gráfico da figura. 2.14 Já os corpos de prova não-entalhados testados em BTB no ambiente SFGE não apresentaram suscetibilidade considerável, conforme pode ser verificado na figura 2.15.

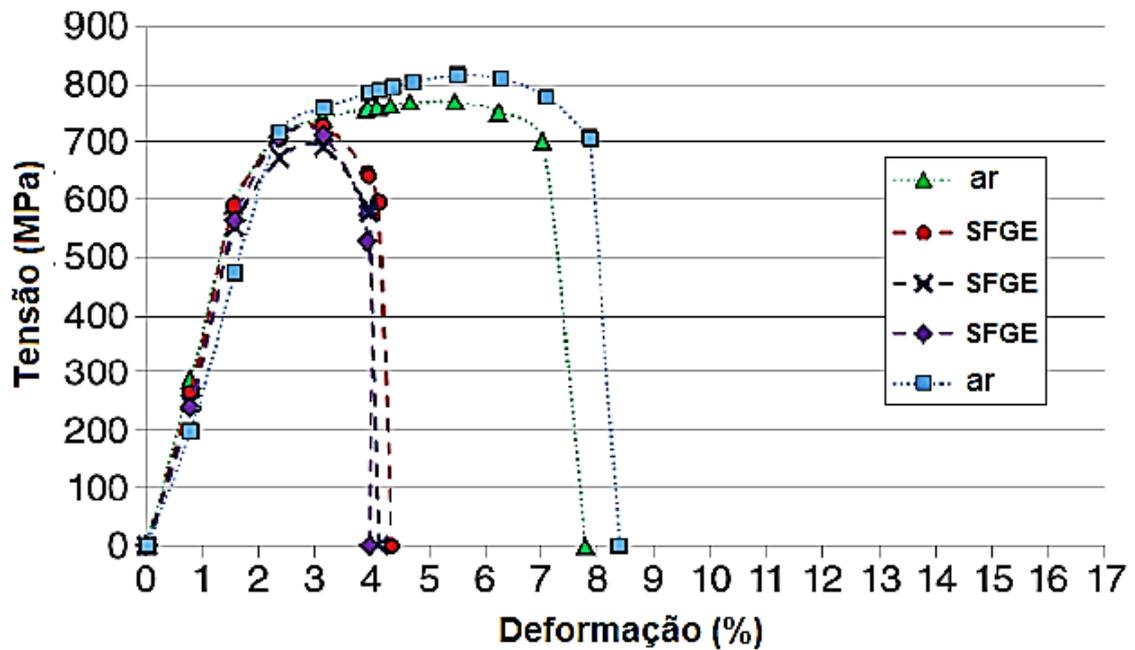


Figura 2.14 - Curvas tensão-deformação nominal para corpos de prova entalhados testados em SFGE e ar. Adaptada de [47].

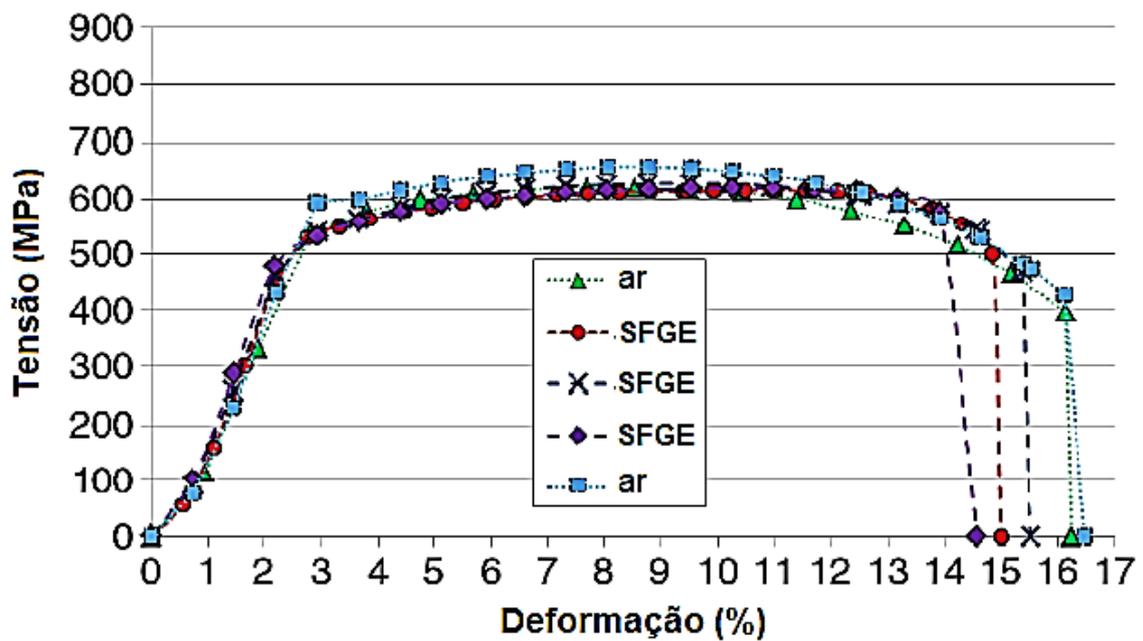


Figura 2.15 - Curvas tensão-deformação nominal para corpos de prova não entalhados testados em SFGE e ar. Adaptada de [47].

No estudo realizado por Canterle et al [46], citado anteriormente para análise e exibição de curvas tensão-deformação, investigações na superfície de fratura do aço API X70 após testes em BTD em contato com ar e SFGE foram feitas por meio de MEV. Na superfície fraturada ao ar (figura 2.16) é possível verificar a coalescência de microcavidades (*dimples*), característico de fratura dúctil. Entretanto, a superfície fraturada em SFGE [figura 2.17(a)] apresenta um comportamento mais fragilizado, exibindo um micromecanismo misto de fratura composto de facetas intergranulares tipo clivagem ou quase-clivagem nas proximidades do entalhe [figura 2.17(b)], o que confirma que o aço API X70 apresenta suscetibilidade à CST em etanol simulado [46].

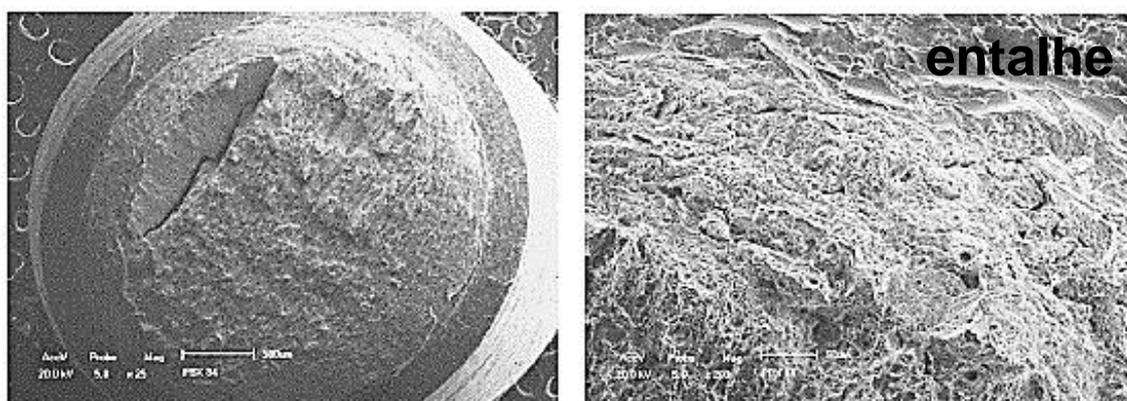


Figura 2.16 – Superfície de fratura do aço API X70 testado em ar. Adaptada de [46].

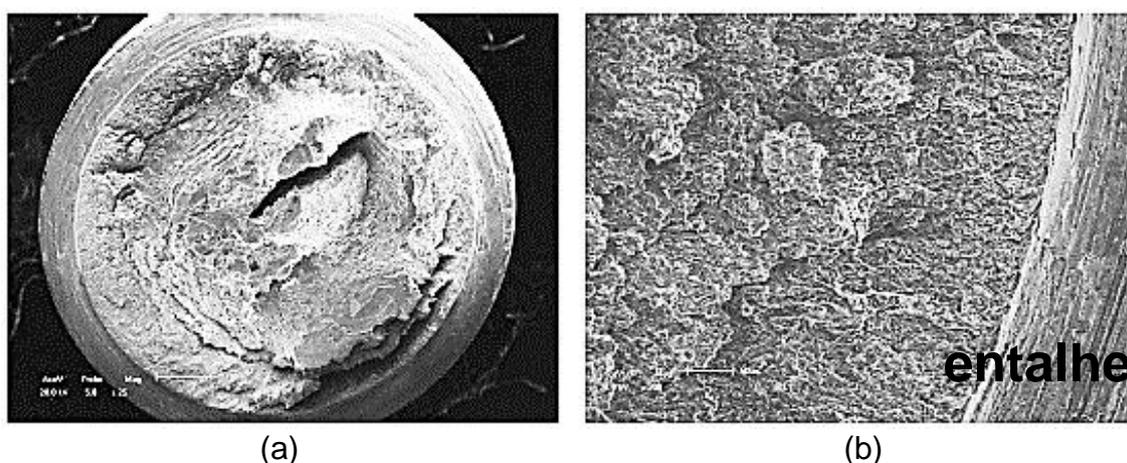


Figura 2.17 - Superfície de fratura do aço API X70 testado em SFGE: (a) Aparência geral de fratura. (b) Área de CST próxima ao entalhe. Adaptada de [46].

Mais recentemente, Dos Santos et al [48] desenvolveram um estudo utilizando amostras de etanol anidro combustível obtidas de dutos dedicados ao transporte de etanol e de dutos para transporte de multiprodutos, onde testes em BTB em corpos de prova de aço X65 entalhados foram executados nesses ambientes etanólicos coletados. Resultados mostraram que a amostra de etanol anidro combustível coletada de dutos para multiprodutos foi mais agressiva do que amostras de etanol obtidas de dutos dedicados. Essa maior agressividade pode ser observada comparando os anéis de superfície frágil formados nas proximidades do entalhe, figuras 2.18(a) e 2.18(b), após testes em BTB. Segundo os autores, esse comportamento mais agressivo pode ser explicado devido à possível presença de hidrocarbonetos de derivados do petróleo nas amostras de etanol coletadas de dutos para multiprodutos.

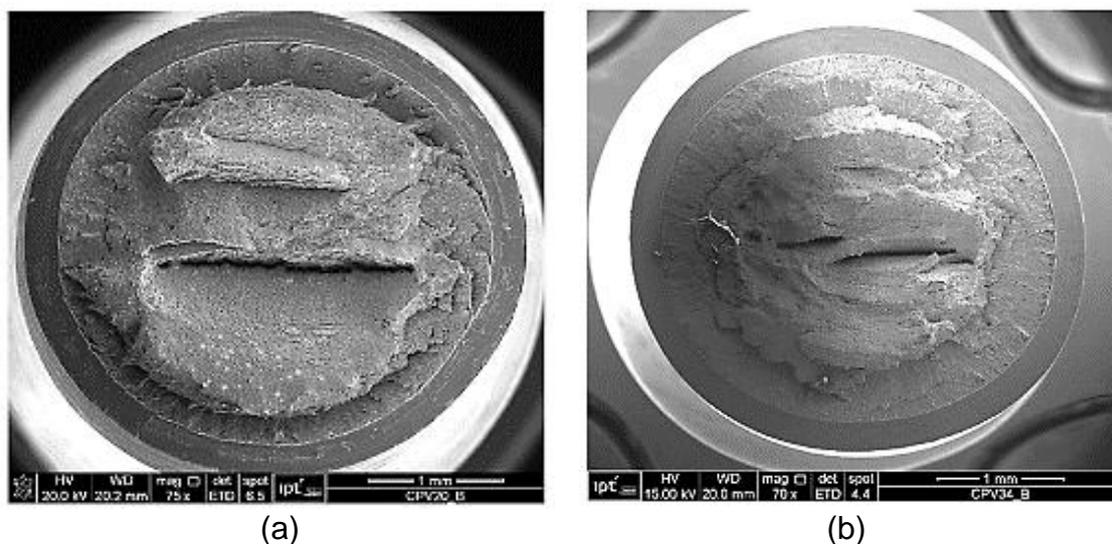


Figura 2.18 - Micrografias da superfície fraturada dos corpos de prova testados em BTB em amostras de etanol coletadas de: (a) Dutos dedicados. (b) Dutos para multiprodutos. Adaptada de [48].

2.5 MFEL aplicada à fadiga

Os conceitos da Mecânica da Fratura são utilizados para avaliar a resistência de uma estrutura ou componente na presença de uma trinca ou

defeito. Sua aplicação à fadiga envolve o processo de propagação da trinca, abrangendo a faixa de uma trinca ou defeito detectável até a fratura final. Um dos métodos comuns para analisar esse processo é a MFEL, a qual é empregada para determinar o crescimento de trinca em materiais sob o pressuposto básico de que as condições do material são predominantemente elástica-lineares durante o processo de fadiga [49].

Quando uma trinca de poucos milímetros ou mais de comprimento se forma, a variação do fator de intensidade de tensão, ΔK , torna-se o parâmetro de controle da taxa de propagação de trinca por fadiga, da/dN , sob a condição de que apenas uma pequena escala de deformação plástica na frente da trinca se forma [26]. Resultados de testes de taxa de propagação de trinca por fadiga para muitos materiais estruturais metálicos tem mostrado que curvas completas $da/dN-\Delta K$ apresentam três regiões (I, II e III) de comportamentos distintos (figura 2.19). Para um ambiente inerte, a taxa da/dN depende fortemente do fator de intensidade de tensão, K , em níveis de K se aproximando ao K_{IC} na região III e em níveis se aproximando ao limiar (ΔK_{lim}) na região I, apresentando uma região II intermediária de comportamento linear [20, 21].

De acordo com ASM Handbook [26], a região I é o regime onde as taxas da/dN diminuem rapidamente com a diminuição dos valores de ΔK até alcançar o ΔK_{lim} que é o valor de ΔK abaixo do qual a trinca não se propaga; é uma região que se caracteriza por envolver um mecanismo não contínuo e possui uma grande influência da microestrutura, da tensão média e do ambiente. Segundo Suresh [50], a região I é um modo microscópico de propagação de trinca fortemente afetado pelas características de deslizamento dos planos cristalinos, características da microestrutura, nível de tensão aplicada e pelo tamanho da zona plástica na ponta da trinca.

A região linear intermediária, região II, é uma região que possui um mecanismo contínuo e se caracteriza pelo crescimento de estrias de fadiga ao longo da propagação e é pouco influenciada pela microestrutura, pela tensão média, pelo ambiente e pela espessura do material [26]. Entretanto, para Stephens et al [49], a região II corresponde ao regime de propagação estável macroscópica da trinca na qual é tipicamente controlada pelo ambiente.

Segundo Anderson [19], as estrias de fadiga são pequenos ressaltos que são perpendiculares à propagação da trinca e são perfeitamente observáveis em metais puros e em muitas ligas metálicas dúcteis. A região II é um regime que revela uma relação essencialmente linear entre o $\log da/dN$ e o $\log \Delta K$, relação essa que é expressa pela lei de Paris-Erdogan a qual é definida pela equação 2.4 a seguir:

$$\frac{da}{dN} = C.(\Delta K)^m \quad (2.4)$$

Segundo Suresh [50], C e m da equação de Paris-Erdogan são constantes às quais são influenciadas por variáveis tais como a microestrutura do material, frequência de carga cíclica, forma da onda, meio, temperatura de teste e razão de carga (R). Para ligas metálicas dúcteis, o valor da constante m é tipicamente compreendido entre 2 e 4.

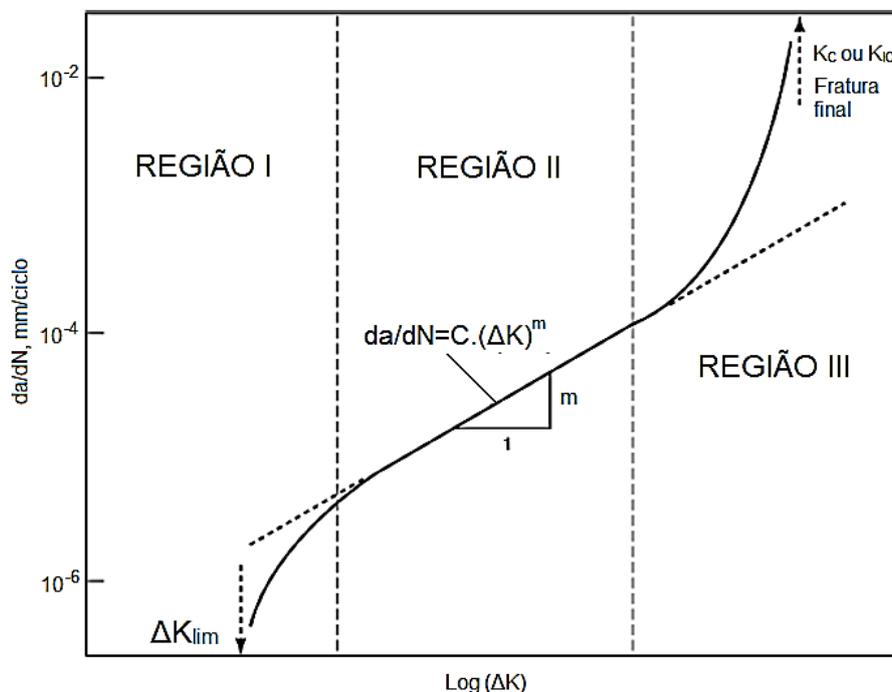


Figura 2.19 – Curva esquemática da taxa de propagação de trinca por fadiga, da/dN , vs a variação do fator de intensidade de tensão, ΔK , em escala log-log. Adaptada de [26].

Já a região III é um regime que corresponde a altas taxas de propagação de trinca, onde o valor de $K_{\text{máx}}$ se aproxima do valor do fator de intensidade de tensão crítico (K_c) de fratura final do material. É uma região que se caracteriza por envolver um mecanismo de modo estático e que tem grande influência da microestrutura, tensão média e da espessura [26], além de que é um regime controlado pela tenacidade à fratura, K_{Ic} , que por sua vez depende da microestrutura, da tensão média e do ambiente. As superfícies de fratura na região III incluem uma mistura de estrias de fadiga e coalescência de microvazios [19].

Os valores de variação do fator de intensidade de tensão, ΔK , são calculados conhecendo-se o tamanho de trinca, a , a variação de tensão aplicada e os correspondentes valores de K relativos às tensões máxima e mínima. Logo, ΔK pode ser definido pelas seguintes expressões:

$$\Delta K = S_{\text{máx}} \sqrt{\pi a} - S_{\text{mín}} \sqrt{\pi a} \quad (2.5)$$

$$\Delta K = \Delta S \sqrt{\pi a} \quad (2.6)$$

$$\Delta K = K_{\text{máx}} - K_{\text{mín}} \quad (2.7)$$

A mecânica da fratura é baseada no conceito de similitude, em que o fator de intensidade de tensão, K , define as forças de acionamento para fazer a trinca propagar e então é capaz de caracterizar seu crescimento para diferentes cargas e geometrias, isolando o processo de propagação da iniciação e em termos de uma força motriz mecânica, ΔK , próxima à ponta da trinca [26]. Esse conceito permite que engenheiros relacionem os resultados dos ensaios de propagação de trinca por fadiga em condições controladas de ensaios laboratoriais ao provável desempenho de estruturas reais submetidas a carregamentos em amplitudes constante ou variável. De acordo com Schijve [51], a similaridade implica que para um mesmo valor de ΔK , uma trinca em um corpo de prova ou em uma estrutura do mesmo material deve apresentar a mesma taxa de propagação de trinca, da/dN , ou seja, devem se comportar de

maneira similar e podem ser descritas pela lei de Paris-Erdogan, levando em conta as condições ambientais.

Se a zona plástica é suficientemente pequena para ser envolvida dentro da zona de singularidade elástica (condições de escoamento em pequena escala), conforme ilustração na figura 2.20, as condições na ponta da trinca são definidas unicamente por K , e a taxa de propagação da trinca, da/dN , é caracterizada por K_{max} , K_{min} e razão de carga, R . A similaridade em fadiga pode não ser válida em certas condições de carregamento de amplitude variável, particularmente quando existem registros de sobrecargas e descarregamentos durante o histórico de solicitações [19].

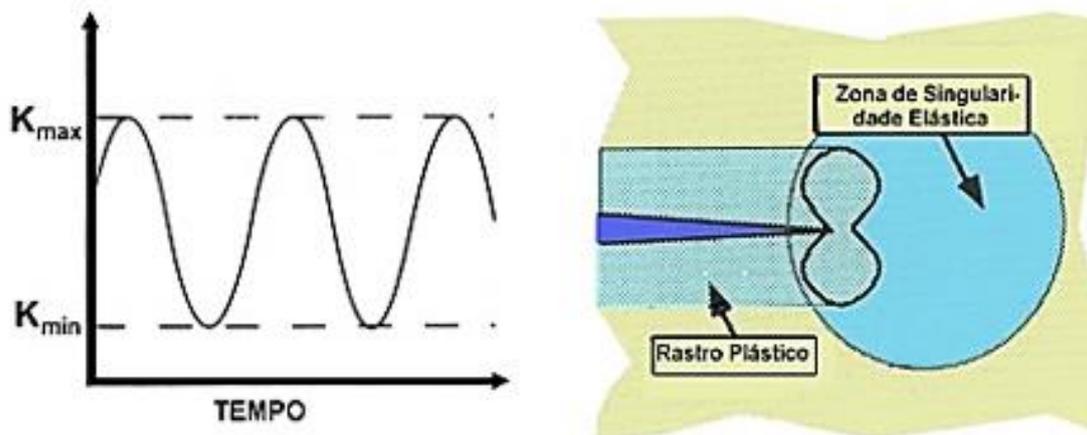


Figura 2.20– Esquema de carregamento sob amplitude constante (à esquerda) e ilustração da zona de singularidade elástica na ponta da trinca (à direita). Adaptada de [19].

2.6 Corrosão-fadiga (CF)

Entende-se corrosão como sendo a reação química ou eletroquímica entre um material (usualmente um metal) e o ambiente, produzindo deterioração do material e de suas propriedades [30, 52, 53]. Já a fadiga é um processo de alteração estrutural permanente, localizada e progressiva que ocorre em um material sujeito a condições que produzem deformações e

tensões flutuantes em algum ponto ou em vários pontos e que pode culminar em trincas ou na fratura completa do material após um número suficiente de oscilações [54]. Deste modo, a corrosão-fadiga (CF) é o efeito combinado de danos de corrosão e de fadiga [34]. É um processo que se refere à interação conjunta de ambiente corrosivo e tensão repetitiva [49], sendo um termo comumente usado para denotar danos e falhas de um material sob a ação combinada de tensões cíclicas com qualquer meio de fragilização, embora seja muito mais difundida no contexto de ambientes aquosos [50]. É um fenômeno de trincas em materiais sob ação combinada de cargas de fadiga (cargas cíclicas) e um ambiente corrosivo [26].

A figura 2.21 mostra um diagrama que sintetiza a condição de interação para ocorrer corrosão-fadiga. A combinação sinérgica de tensão cíclica e meio corrosivo é mais prejudicial que um ou outro atuando separadamente. Ambientes corrosivos usualmente reduzem a resistência à fadiga, no entanto, em altas taxas de propagação de trinca, onde uma quantidade menor de tempo fica disponível para a interação entre corrosão e tensões cíclicas, as diferenças entre taxas influenciadas pela corrosão e pela não-corrosão são frequentemente pequenas [49].

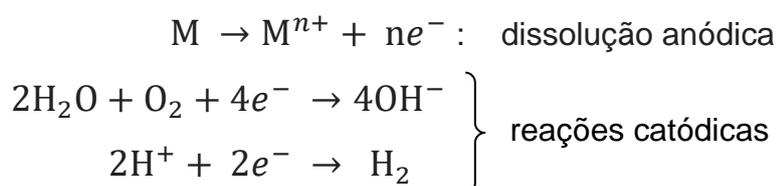


Figura 2.21 – Condição de interação para a ocorrência do processo de corrosão-fadiga.

As trincas de CF geralmente iniciam na superfície, ao menos que existam defeitos próximos a ela que atuem como locais de concentração de

tensão e facilitem a iniciação da trinca sob a superfície [23]. É bem conhecido que bandas de deslizamento, maclas, interfases, contornos de grão e partículas são locais clássicos para iniciação de trincas e além disso, interações de bandas de deslizamento persistentes e contornos de grão são observados, frequentemente, como locais preferenciais de iniciação de trinca durante corrosão-fadiga, assim como pites em torno de heterogeneidades metalúrgicas [55]. Em aços carbono, as trincas, frequentemente, originam-se de pites de corrosão e geralmente apresentam quantidades significativas de produtos de corrosão. Os caminhos de propagação da trinca em aços pode ser intergranular ou transgranular (incluindo quase-clivagem) dependendo da frequência, temperatura e do ambiente [23].

Nas abordagens clássicas do processo de corrosão-fadiga, a corrosão eletroquímica pode ser representada de forma esquemática como um circuito de elétrons o qual está relacionado à reações de oxidação e redução [55]:



Os elétrons, liberados pela reação de oxidação, se movimentam através do metal a ser consumido por uma reação catódica adequada e a partir de um limite de solubilidade precipitados de hidróxido ou óxidos hidratados são formados, gerando um filme que pode funcionar como barreira para dissolução posterior, desempenhando papel importante na iniciação da trinca em determinado ambiente [55].

Vários mecanismos de corrosão-fadiga tem sido propostos para explicar o comportamento das taxas de propagação de trinca. No entanto, o mecanismo generalizado de trincas de CF envolve a simples ou mútua ocorrência de trinca induzida pelo hidrogênio e/ou dissolução anódica na ponta da trinca. O balanço entre os dois mecanismos é difícil de se compreender e acredita-se que ambos processos são competitivos de modo que apenas um deles possui maior contribuição para a trinca e o outro pode ser ignorado [26].

Na fragilização induzida pelo hidrogênio no processo de CF, o hidrogênio é absorvido pela superfície da trinca e então é transportado para dentro da zona plástica na ponta da trinca, onde ele causa danos localizados, contribuindo para o aumento das taxas de propagação. Na dissolução anódica, o mecanismo se caracteriza por meio da ruptura do filme protetivo na ponta da trinca causada pelo processo de fadiga, com a subsequente repassivação da superfície do metal desprotegido. Devido às cargas de fadiga, etapas de escorregamento na ponta da trinca rompem o filme protetivo, desprotegendo o metal e expondo-o ao ambiente (eletrólito), ocorrendo em seguida a dissolução anódica do metal até haver repassivação do filme, repetindo-se assim o processo. Os mecanismos de corrosão-fadiga e corrosão sob tensão podem muito bem ser os mesmos, com a única diferença no modo de carregamento, onde se tem cargas cíclicas e carga constante, respectivamente [26].

Em um ambiente agressivo, a curva de PTF pode ser bem diferente da curva de fadiga pura (ou seja, obtida num ambiente inerte), dependendo da sensibilidade do material ao ambiente e da ocorrência de vários mecanismos de fratura-tensão estática. Os efeitos ambientais são bem fortes acima do limiar de corrosão sob tensão (K_{ICST}) e podem ser desprezíveis abaixo deste nível (K_{ICST} é o limiar de intensidade de tensão para trincas de CST no estado plano de deformação). Além disso, certos fatores de carregamento, tais como frequência, razão de tensão e forma da onda de tensão, podem ter efeitos marcantes nas curvas registradas em ambientes agressivos. Deste modo, uma variedade de curvas pode ser esperada a partir de uma faixa ampla de sistemas carregamento/ambiente/material que produzem vários comportamentos de trincas de corrosão-fadiga [20, 21].

A aparência do comportamento do processo de corrosão-fadiga pode ser vista na figura 2.22, onde dois tipos básicos de curvas e um de comportamento combinado estão representados. Na figura 2.22(a), tem-se a corrosão-fadiga verdadeira (CFV) na qual a ação conjunta da ciclagem de fadiga com a agressão ambiental é responsável pelo aumento das taxas de propagação de trinca, da/dN , e tal ação ocorre em toda a faixa da variação do fator de intensidade de tensão, ΔK . Na figura 2.22(b), a curva representa o efeito

fadiga-corrosão sob tensão (FCST) que só ocorre quando o fator de intensidade de tensão, K , excede o fator de intensidade de tensão limite de CST, o K_{ICST} . A FCST é simplesmente o resultado da CST com o carregamento cíclico da fadiga mecânica e, durante o processo de propagação da trinca, a CFV praticamente não se manifesta. A figura 2.22(c) mostra a situação para materiais que sofrem corrosão sob tensão e também exibem corrosão-fadiga verdadeira, portanto, essa condição representa um comportamento combinado devido à presença do efeito dos dois processos [57].

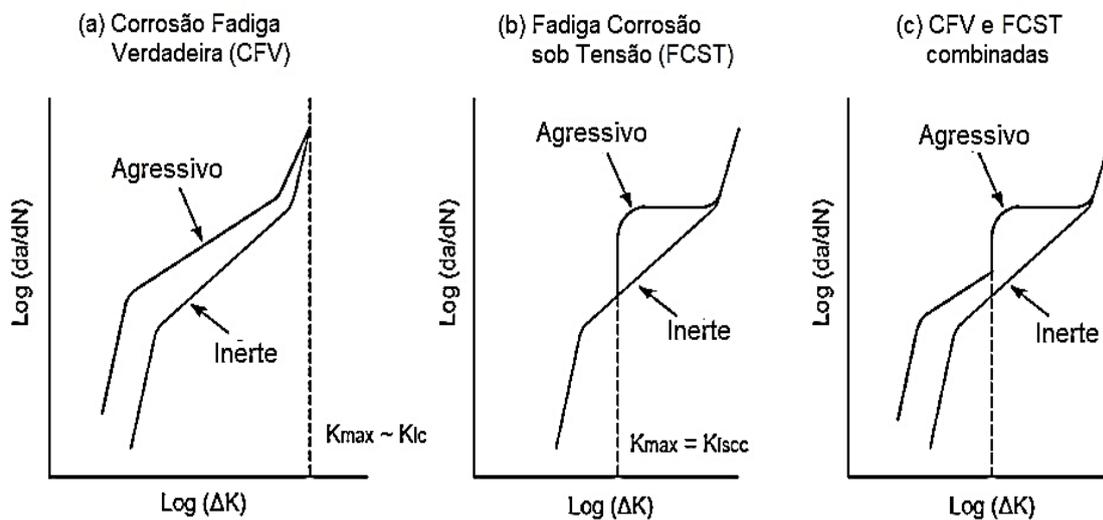


Figura 2.22 - Curvas típicas do comportamento de propagação de trinca por corrosão-fadiga. Adaptada de [57].

Quando em condições de carregamento cíclico e na presença de um ambiente corrosivo, trincas de corrosão-fadiga podem propagar quando $K_{m\acute{a}x}$ se mantém consideravelmente abaixo de K_{ICST} e as taxas de propagação da trinca podem ser aumentadas em relação a um ambiente inerte [56]. A evolução das curvas em CF podem ser bastante diferentes, dependendo da sensibilidade do material ao meio e da ocorrência de mecanismos de fratura de tensão estática. Os efeitos ambientais são bastante intensos acima de K_{ICST} e podem ser insignificantes abaixo desse nível [20, 21]. Na figura 2.23 tem-se a sobreposição dos modelos de curvas típicas influenciadas pelo ambiente,

conforme já descritas anteriormente e mostradas na figura 2.22, onde observa-se alteração da curva de fadiga pura obtida em ambiente inerte provocada pelo efeito de CST, fragilização pelo hidrogênio, entre outros.

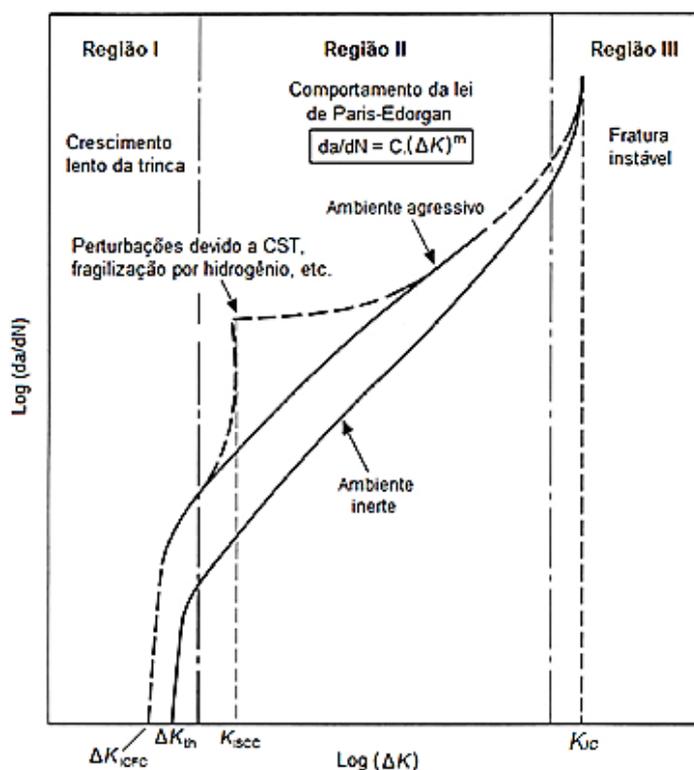


Figura 2.23 – Taxa de propagação de trinca, da/dN , por corrosão-fadiga em função da variação do fator de intensidade de tensão, ΔK . Adaptada de [58].

Na década de 1980, um estudo visando uma melhor compreensão do comportamento de propagação de trinca em corrosão-fadiga foi conduzido por Austen [57]. O planejamento dessa pesquisa foi executado levando em conta alguns aspectos, dentre eles, o desenvolvimento de uma base quantitativa voltada para a previsão do crescimento de trinca, base essa fundamentada em um modelo de competição. O princípio desse modelo é de que os processos de fadiga e de CST são mutuamente competitivos e que a trinca se propaga a partir do mecanismo com a maior taxa a um determinado nível de intensidade

de tensão, deste modo, as previsões podem ser estimadas relacionando as taxas ao longo de toda extensão dos valores de ΔK . Segundo o autor, o modelo pode ser usado para quantificar a fronteira entre CFV e FCST e também prever o comportamento FCST para qualquer combinação de razão de tensão, frequência e tipo de onda durante o carregamento cíclico.

Shoji et al [59] propuseram um parâmetro para caracterizar o crescimento de trinca por corrosão-fadiga tendo em vista as taxas de reações químico-mecânicas, ou seja, taxa de ruptura do filme de óxido, taxa de passivação e taxa de renovação da solução. Essas taxas são influenciadas pela condição mecânica na ponta da trinca, microestrutura e ambiente. Os autores consideraram o ar como meio de referência à temperatura ambiente e assim introduziram a taxa de propagação de trinca por fadiga pura baseada no tempo, da/dt_{ar} , a qual representa uma medida da taxa de deformação na ponta da trinca. Foi mostrado em várias combinações material/ambiente que a taxa da/dt_{ar} determina a taxa de propagação de trinca no ambiente e comparando ambas é possível medir o grau de aceleração da trinca provocado pelo ambiente corrosivo. A equação 2.8 define a expressão para avaliação do crescimento de trinca, onde f é a frequência do carregamento cíclico.

$$\frac{da}{dt} = f \cdot \frac{da}{dN} \quad (2.8)$$

Deste modo, Shoji et al [59] definiram a taxa da/dt_{ar} como um parâmetro representativo da taxa de criação da superfície do metal na ponta da trinca, taxa que também pode ser entendida como a taxa de ruptura do filme de óxido que se forma. A taxa da/dt_{ar} é afetada apenas pela quantidade de deformação plástica na ponta da trinca e ao ser assumido que tal taxa é a mesma ainda que sob diferentes condições de fadiga, a taxa de criação da superfície do metal também não muda com as diferentes condições de carregamento cíclico.

Kim et al [60] revelaram abordagens para previsão de taxas da/dN em função de ΔK e determinados modelos foram apresentados. De acordo com

esses autores, a propagação de trinca por fadiga em ambientes corrosivos é amplamente governada pela interação delicada e sinérgica de algumas variáveis, tais como razão de tensão, frequência, atividade ambiental, tipo de onda de carregamento, limite de escoamento e microestrutura. Para os vários sistemas material-ambiente, os modelos quantitativos foram incorporados nos métodos de previsão de vida da mecânica da fratura para avaliar a contribuição da corrosão-fadiga e algum sucesso tem sido relatado para um sistema material-ambiente em específico. Os materiais que apresentam forte sensibilidade ao ambiente devem ser descritos por esse método que prevê a taxa de propagação de trinca influenciada pelo ambiente, da/dN_{amb} , combinando a taxa de propagação de trinca por fadiga em ambiente inerte, da/dN_{mec} , com a taxa de propagação de trinca devido à CST, da/dN_{CST} . Essa combinação pode ser representada conforme vista na equação 2.9. No entanto, os autores relatam que em corrosão-fadiga, para poder se prever a vida baseada na mecânica da fratura, há uma maior dificuldade no caso de trinca curta e quando o fenômeno de fechamento de trinca se faz presente.

$$\left(\frac{da}{dN} \right)_{amb} = \left(\frac{da}{dN} \right)_{CST} + \left(\frac{da}{dN} \right)_{mec} \quad (2.9)$$

Gabetta et al [61] descreveram um modelo de superposição para corrosão-fadiga formulado a um determinado tipo de aço para tubo de pressão utilizado em reator, onde as componentes da taxa de propagação de trinca são associadas à fadiga pura (FP), à corrosão-fadiga verdadeira (CFV) e à corrosão sob tensão (CST). Nesse estudo, foi observado que o comportamento da CFV pode ser correlacionado com a resistência à corrosão generalizada do material, já a corrosão sob tensão pode ser associada à suscetibilidade do material frente ao ambiente. De acordo com a investigação, a FP e a CFV são processos que dependem do valor de ΔK aplicado, enquanto que a CST é uma componente em que as taxas de propagação de trinca são dependentes do tempo. Os bons resultados de previsão obtidos nesse tipo de aço sugerem estender essa avaliação a outros materiais.

Estudo realizado por Sowards et al [38] apresentou uma avaliação da propagação de trincas por fadiga em aços carbono em ambiente de etanol combustível simulado, sendo proposto um modelo de superposição no qual reúne os danos mecânicos provocados por fadiga e por CST. Esse modelo parece funcionar bem na modelagem de PTF de aços em ambiente etanólico simulado, elaborando uma base a partir da qual a análise de trincas pode ser prevista em componentes de aço que transportam etanol combustível. Para os autores, a expressão introduzida na equação 2.8 é uma forma mais geral para verificação de trinca baseada no tempo, sendo também útil para determinar a propagação da mesma em ambientes corrosivos, e relacionando-a com a equação 2.9 tem-se a expressão da taxa de crescimento de trinca dependente do tempo, expressa pela equação 2.10 abaixo:

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{amb} = \left(\frac{da}{dt}\right)_{CST} + f \cdot \left(\frac{da}{dN}\right)_{mec} \quad (2.10)$$

Segundo API [28], a contribuição dos processos de crescimento de trinca provavelmente é alterado da CST, governada em baixas taxas, em direção à corrosão-fadiga (ou em direção somente à fadiga) na medida em que a atividade cíclica aumenta. Testes tem mostrado que as taxas de crescimento de trinca de CST variam inversamente com a frequência do ciclo de carga. A frequência e a magnitude da carga cíclica são fatores determinantes na estimativa das taxas de propagação, no entanto, abordagens relativas à taxa de propagação média uniforme, análises dos estágios de fadiga e de CST e análise acoplada de CST com a fadiga podem ser consideradas. O crescimento de trinca total pode ser definido como a soma das taxas dos componentes oriundos da CST e da fadiga mecânica, cuja análise pode ser usada em dutos transportadores de líquidos.

Quanto aos testes de fadiga em laboratório, eles podem ser classificados como de iniciação e de propagação de trinca. Em testes de iniciação, peças ou corpos de prova são submetidos a ciclos de tensão

necessários para a trinca iniciar e depois crescer o suficiente para produzir a falha. Em testes de propagação, métodos da mecânica da fratura são utilizados para determinar as taxas da/dN de trincas preexistentes sob carregamento cíclico [20, 21, 26], onde trincas preexistentes ou defeitos agudos reduzem ou podem eliminar a parcela de iniciação da vida em fadiga do componente [20], [21]. Ambos os testes podem ser aplicados em ambientes inerte ou agressivo [26]. Alguns procedimentos padronizados estão disponíveis para testes de fadiga, dentre eles, tem-se o método para medição de taxas de propagação de trinca por fadiga [62], sendo um método prático recomendado pela ASTM international. O teste envolve a aplicação de cargas cíclicas em corpos de prova entalhados e pré-trincados por fadiga e as taxas da/dN são expressas como uma função de ΔK que é calculado a partir de expressões baseadas nas análises de tensão elástica linear [62, 63].

2.6.1 Propagação de trinca por fadiga (PTF) de aços carbono em ambiente etanólico

A avaliação da integridade estrutural de componentes de aço em contato com ambientes etanólicos em condições de cargas ou tensões cíclicas tem sido significativamente explorada pelo campo científico nos últimos anos, haja vista os investimentos e aumento da produção de etanol decorrentes de interesses econômicos e voltados à sustentabilidade. A proposta aqui apresentada dá seguimento à pesquisa desenvolvida por Giorgetti em 2016, voltada para investigação de trincas induzidas pelo ambiente em dutos transportadores de etanol.

Em sua pesquisa de doutorado, Giorgetti [5] investigou uma junta de solda circunferencial de um duto de aço API 5L X70 quanto à trincas assistidas em ambiente etanólico nas regiões do metal de solda (MS) e da zona termicamente afetada (ZTA). Caracterização microestrutural foi realizada e ambas regiões apresentaram uma variação de microestruturas ao longo da junta soldada. As regiões mostraram efeitos da interação corrosão-fadiga

dependente do tempo que pode resultar em períodos de aceleração e desaceleração durante o processo de crescimento da trinca em etanol. A figura 2.24 mostra os microconstituintes presentes na região intermediária da ZTA, localizados nas posições 2a e 3a, compostos basicamente por regiões de ferrita e perlita, formas essas de microestruturas que podem ser as responsáveis por proporcionar períodos de desaceleração da trinca.

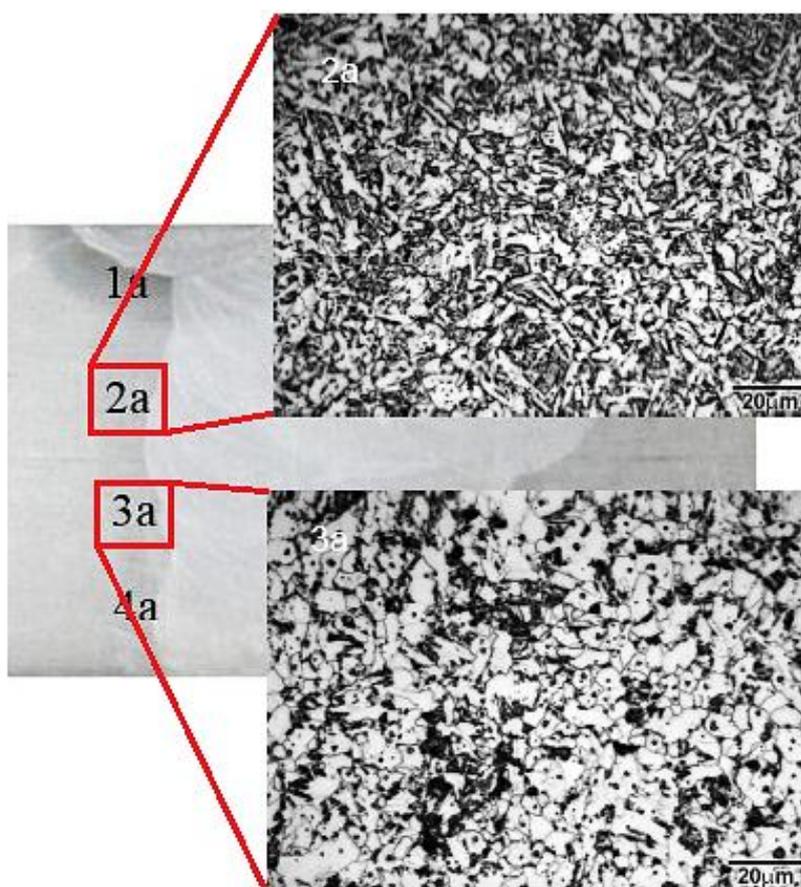


Figura 2.24 - Microestruturas observadas nas posições 2a e 3a da região da ZTA da junta soldada do duto de aço API X70. Adaptada de [5].

A partir dessa pesquisa, um trabalho foi desenvolvido e recentemente publicado em 2019 por Giorgetti et al [45]. Nesse estudo, testes em BTM realizados em SFGE mostraram redução do alongamento até a falha, apresentando fratura mista com sinais claros de CST nas regiões da solda e da ZTA, e testes de PTF demonstraram que as interações de corrosão-fadiga

podem envolver alternância de aumento e diminuição das taxas da/dN ao longo da propagação da trinca. A contribuição da CST para as taxas sob carregamento cíclico é um fenômeno dependente do tempo resultante da interação de fatores mecânicos e ambientais. A figura 2.25 mostra dados representativos de testes de PTF em SFGE comparados com testes base ao ar (linha reta). Conforme se vê na figura, os dados em SFGE acima da linha de referência indica aceleração que foi observada na região do metal de solda (MS) em determinados níveis de propagação, enquanto que os dados abaixo dessa linha representa desaceleração da trinca a qual se mostrou na região da zona termicamente afetada, ZTA.

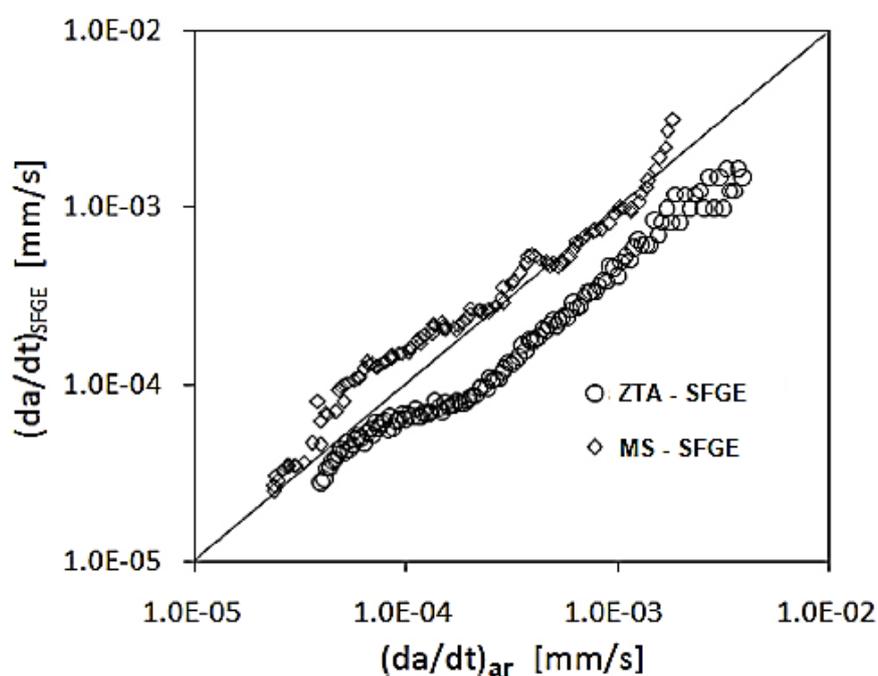
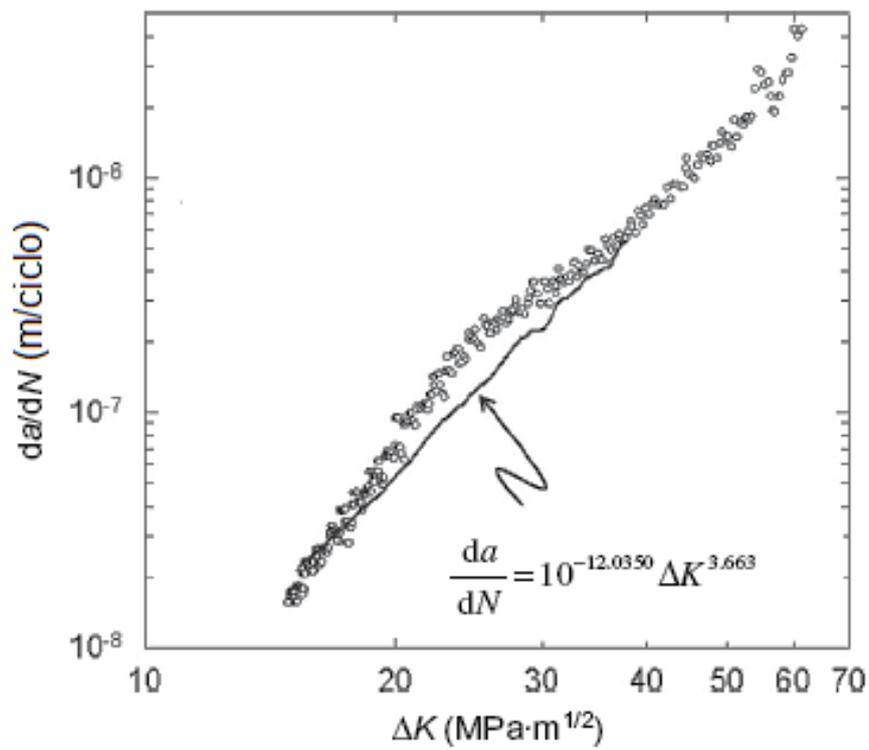


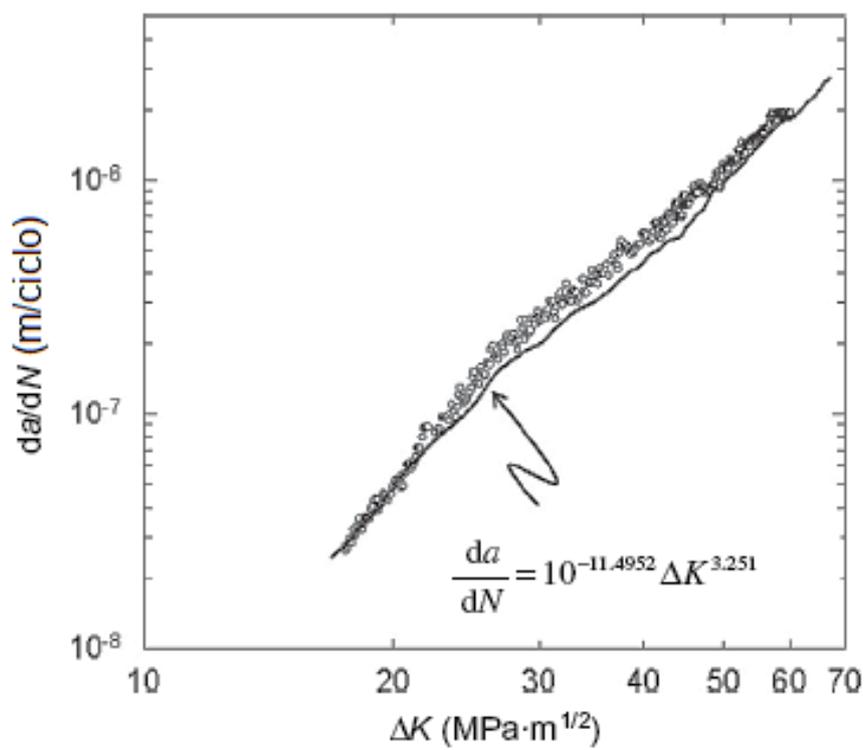
Figura 2.25 - Velocidade na ponta da trinca para ZTA e MS em ambiente etanólico, SFGE, comparada com a linha base de teste ao ar. Adaptada de [45].

Estudos com aços carbono em solução etanólica simulada revelaram que as taxas de PTF são sensíveis à microestrutura e é esperado que uma estrutura refinada apresente maior resistência à fadiga do que uma microestrutura de grãos maiores. Foi verificado que as taxas de propagação de trinca por fadiga no aço API X70, de granulação mais fina, se mostraram menores do que as taxas obtidas no aço API X52, de granulação mais grosseira, em relação a todos os níveis de ΔK , o que implica e é amplamente aceito que o aumento no tamanho de grão geralmente resulta numa diminuição do desempenho em fadiga [38, 64].

Resultados apresentados por Sowards et al [38] revelaram influência da solução SFGE sobre as taxas de propagação de trinca de aços carbono, onde o crescimento da trinca pode ser avaliado por um simples modelo de superposição combinando o efeito de fadiga com o fenômeno da CST. Em valores baixos de ΔK , parece não haver influência significativa do meio SFGE sobre o comportamento da trinca e por volta de $17 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para os aços A36 e X52 e de $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para o aço X70, as taxas da/dN aumentaram se comparada com as taxas ao ar (linha sólida), acelerando o processo de propagação da trinca. Para o aço X70, o mais significativo aumento na taxa em relação ao ar foi observado num nível de ΔK em torno de $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. No entanto, em valores altos de ΔK , na medida em que o dano mecânico supera o efeito ambiental, as taxas de crescimento de trinca em SFGE convergem com as taxas obtidas em ar. O comportamento dos aços avaliados pode ser visualizado na figura 2.26 seguinte.



(a)



(b)

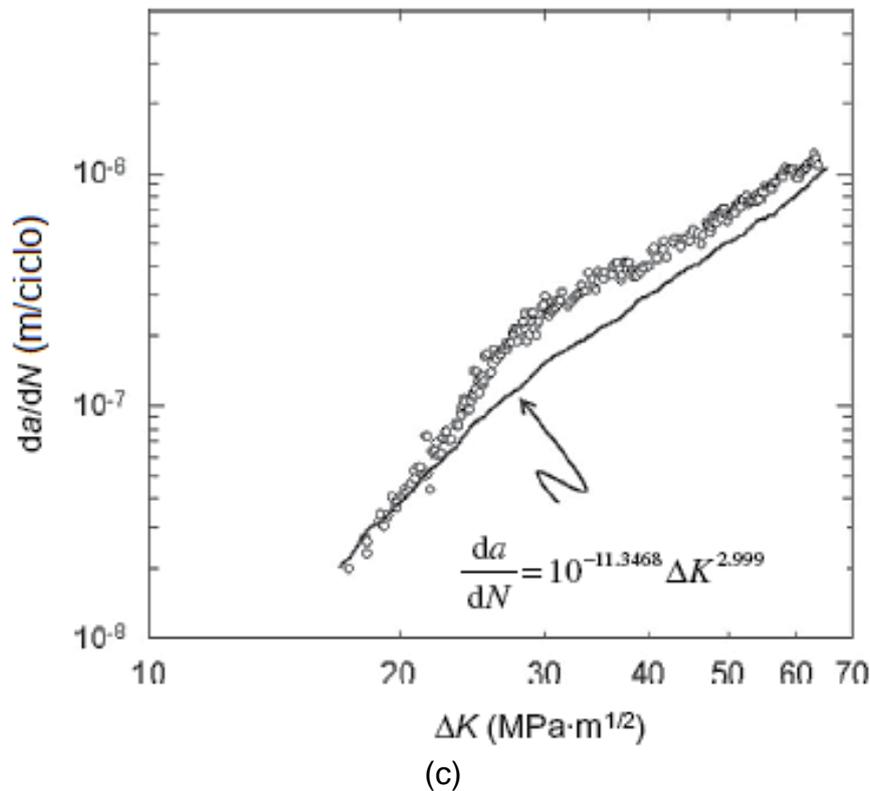


Figura 2.26 – Taxas de propagação de trinca por fadiga de aços carbono em solução SFGE e em ar (linhas sólidas) a 0,1 Hz e razão de carga (R)=0,1: (a) aço A36. (b) aço API X52. (c) aço API X70. Adaptada de [38].

Pesquisadores investigaram o efeito de espécies microbiológicas sobre as taxas de crescimento de trinca por fadiga em aços carbono (dentre esses, o aço API X70) utilizados em estruturas na indústria do etanol [65]. Segundo os autores, tais espécies foram cultivadas a partir de amostras de FGE (*Fuel Grade Ethanol*) adquiridas do ambiente de produção do etanol combustível. Conforme exposto pelos autores, ácido acético é produzido por certas bactérias, aumentando a acidez do ambiente etanólico, proporcionando conseqüentemente aumentos marcantes das taxas da/dN em uma ampla faixa dos valores de ΔK , bem como também provoca a diminuição do ΔK_{lim} . Além do mais, essas bactérias são fontes responsáveis pela geração de hidrogênio que promove fragilização na ponta da trinca, contribuindo para elevação das taxas durante o carregamento cíclico.

Samusawa et al [43] analisaram o comportamento de trincas em aço carbono API exposto a vários tipos de ambientes SFGE sob condições de cargas cíclica e constante. A pesquisa mostrou que o aço carbono em ambiente SFGE sob baixa frequência de carga cíclica está propenso à falha, diferentemente do que acontece sob carga constante onde, de acordo com a investigação, a condição cíclica de carregamento permite a repetição de um processo de ativação na ponta da trinca devido à ruptura do filme de óxido e à regeneração do mesmo pelo processo de passivação, deste modo, mecanismo de crescimento de trinca por dissolução anódica é proposto pelos autores. Trincas em ambiente SFGE sob tais situações de carregamento revelam uma mistura de fraturas intergranular e transgranular que se correlaciona muito bem com o modo de fratura observado em campo.

Estudo realizado sobre fadiga do aço X70 em ambiente etanólico [66] revelou que os micromecanismos de fratura, observados na figura 2.27(a), apontam uma maior quantidade de estrias de fadiga (indicadas por setas vermelhas) e de deformação para teste de PTF em ar do que na superfície de fratura obtida de teste em solução SFGE, figura 2.27(b), na qual se observa pequena quantidade de estrias, fratura intergranular e micromecanismo transgranular por quase-clivagem (elipses vermelhas), o que indica um comportamento mais frágil. Para os autores desse estudo, o aspecto do comportamento frágil, evidenciado pelas características da superfície de fratura e pela presença de ramificações de trincas secundárias, reforça os argumentos de que soluções SFGE deslocam as curvas de forma a aumentar a taxas da/dN a determinados níveis de ΔK .

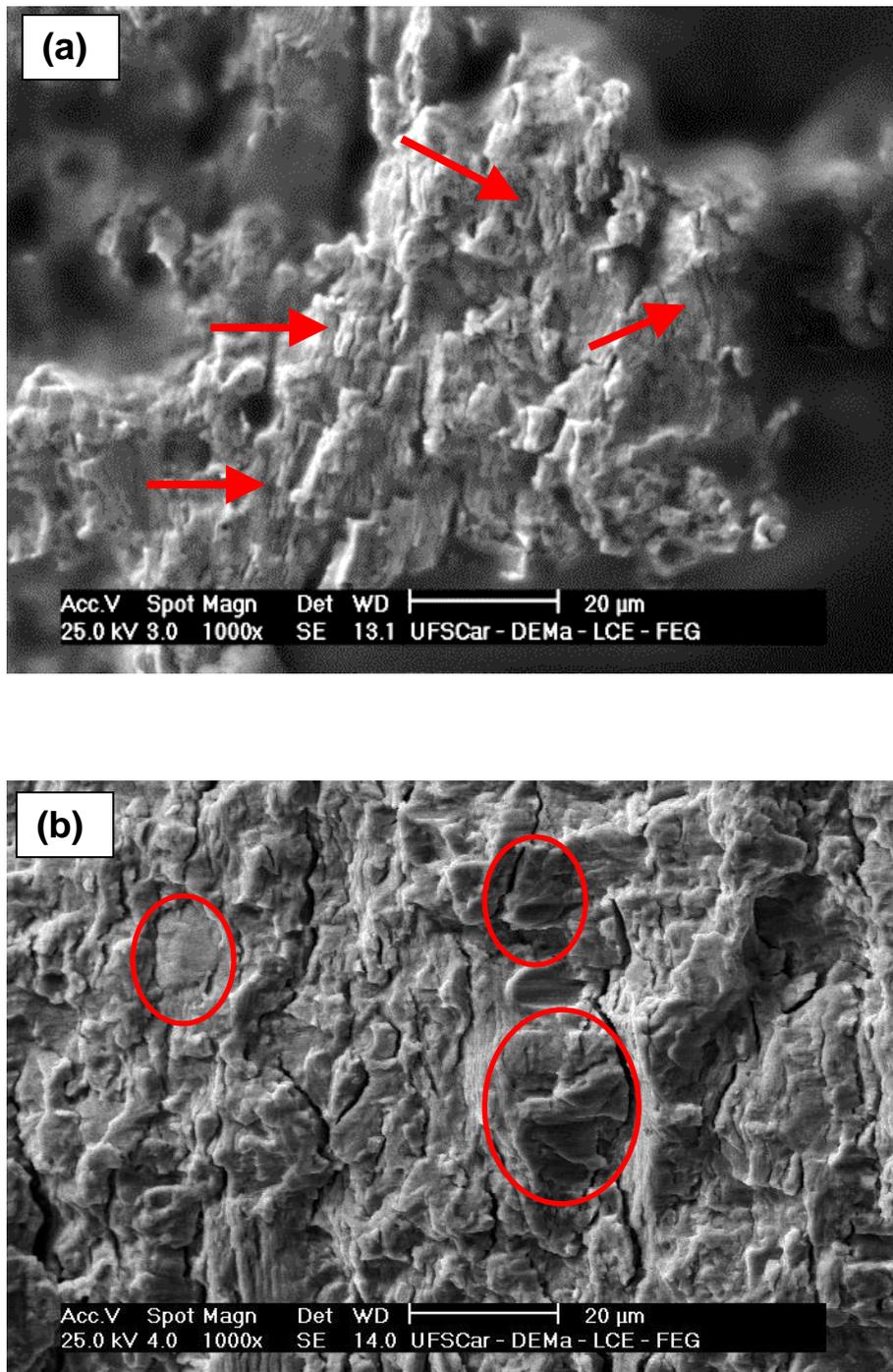


Figura 2.27 – Superfície de fratura do aço API X70 após testes de PTF em: (a) Ar, onde estrias de fadiga estão indicadas por setas vermelhas. (b) SFGE, onde elipses vermelhas indicam fratura por quase-clivagem [66].

Com os estudos e trabalhos apresentados até aqui, fica evidente a preocupação com a integridade estrutural de dutos a respeito da problemática da corrosão sob tensão, fenômeno que é constatado e reconhecido em estruturas de aços carbono expostas a ambientes etanólicos. A partir de referências consultadas, verificou-se que o oxigênio dissolvido é o provável causador mais importante do fenômeno e a sua redução ou mesmo sua eliminação no sistema se configura como uma importante condição de mitigação. A incorporação da circulação do meio etanólico, a qual representa a condição de operacionalidade de um duto, pode provocar mudanças significativas na sensibilidade ao fenômeno. Além disso, a CST pode ser associada ao comportamento cíclico de tensão, uma vez que variações de pressão se fazem presentes na condução do etanol ao longo de uma rede dutoviária, podendo potencializar a falha devido ao crescimento de trincas ocasionado por corrosão-fadiga.

A contribuição fundamental deste trabalho é de relacionar os mecanismos de corrosão sob tensão e corrosão-fadiga, inferindo o aspecto interativo do aço X70 com o ambiente etanólico circulante, haja vista que as pesquisas voltadas ao tema dispõem de investigações com o meio etanólico em repouso. O fator microestrutura como variável também nos condicionou a uma proposta de modificação da microestrutura presente no duto, tendo em vista que resultados de literatura observados na ZTA da junta soldada do duto de aço X70 (figura 2.25) revelaram patamares de desaceleração da trinca quando em contato com uma solução etanólica simulada em regime de fadiga. Diante disso, a condição microestrutural pode permitir alcançar uma melhor performance do componente, podendo assim contribuir na mitigação no que diz respeito à trincas induzidas pelos processo de CF e/ou de CST em ambiente etanólico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização de testes e análises necessários ao desenvolvimento desta pesquisa, uma amostra de duto de aproximadamente 610 mm (24 pol.) de diâmetro externo e de 20,6 mm de espessura, fabricado em aço API X70, foi utilizado, duto esse que também foi utilizado em pesquisas anteriormente desenvolvidas no PPGCEM-UFSCar [5, 45]. Corpos de prova e amostras para testes e análises foram extraídos da região do metal de base. A figura 3.1 mostra o fluxograma esquemático da metodologia empregada para a realização do estudo

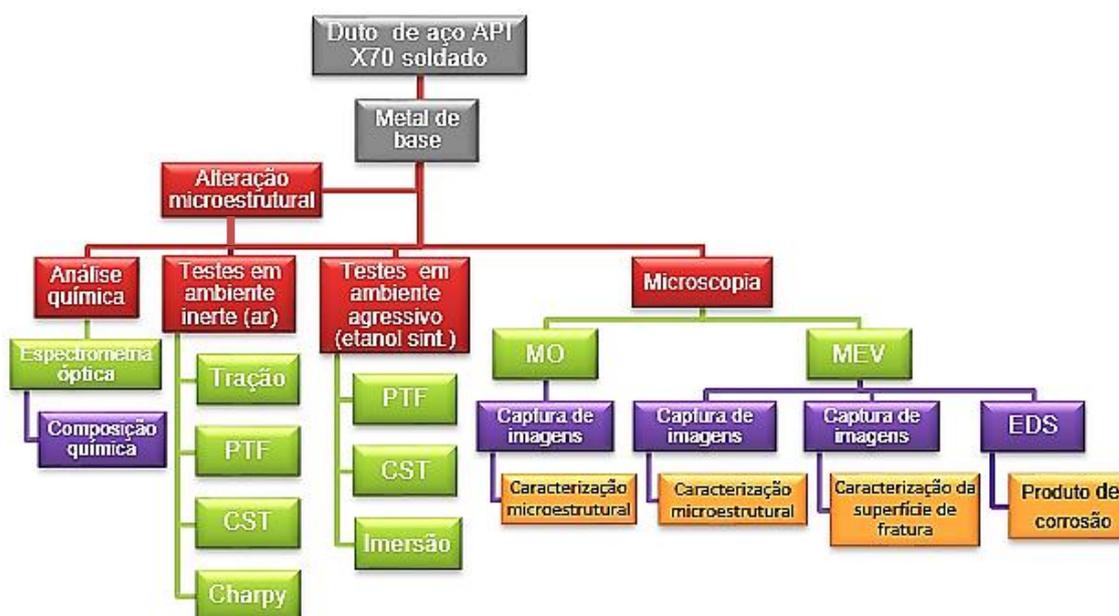


Figura 3.1 – Fluxograma de metodologia de testes e análises para o desenvolvimento da pesquisa de doutorado.

A figura 3.2(a) mostra o duto utilizado para retirada de amostras e usinagem de CPs. Na figura 3.2(b) tem-se a ilustração que indica as direções de comprimento (C), largura (L) e espessura (E) para a chapa do duto e a representação dos planos LE, CE e CL, baseadas em referências de orientação para seções retangulares contidas em normas ASTM [54, 67]. O

Plano LE representa o sentido transversal da espessura do duto, plano no qual é esperado que a trinca se propague após os testes mecânicos em ambientes agressivo (SESC) e inerte (ar).

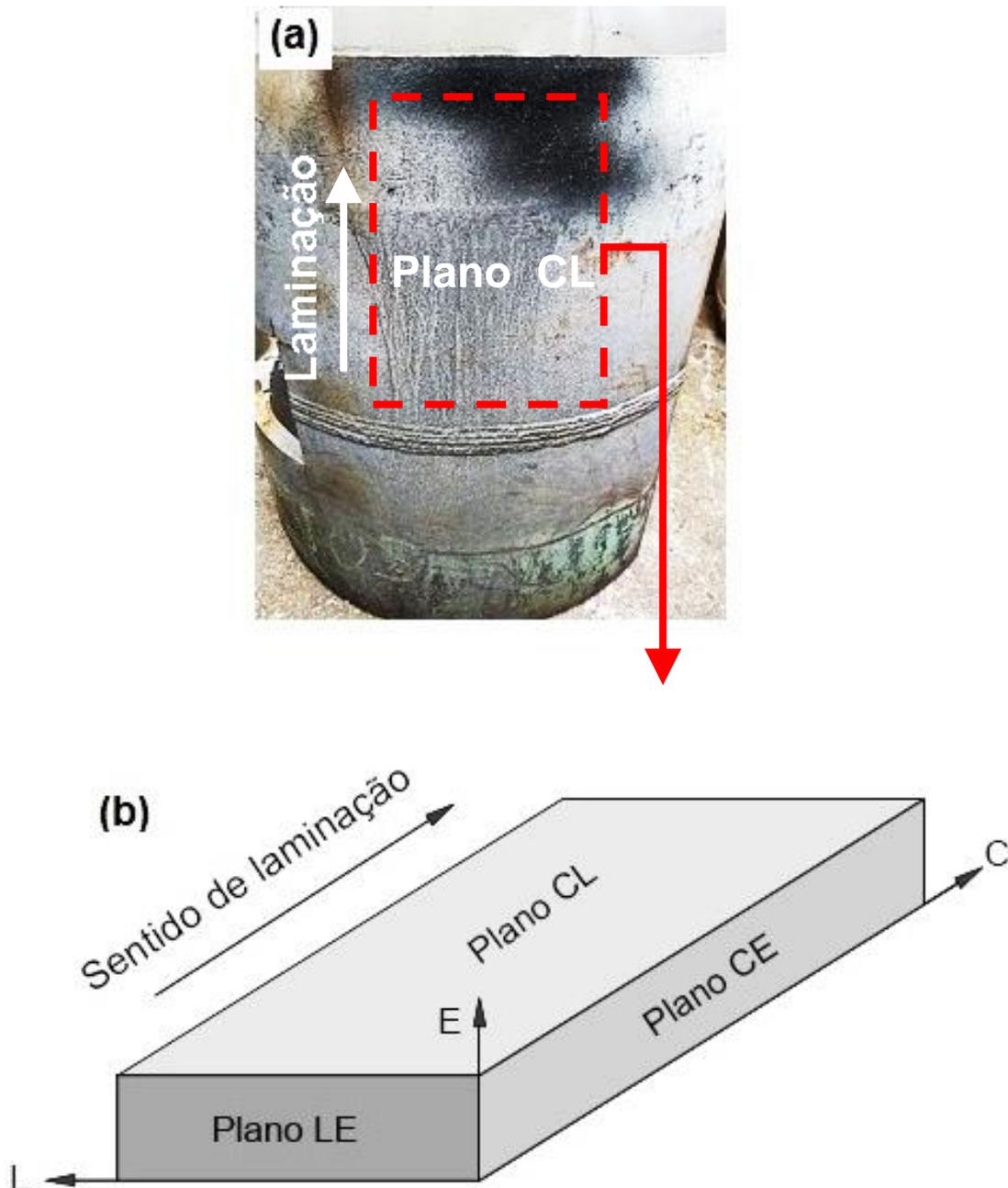


Figura 3.2 – (a) Duto de aço API X70 (material como recebido). (b) Esquema de orientação dos planos LE, CE e CL para a chapa do duto.

3.1 Análise química

Para a obtenção da composição química do aço API 5L X70 realizou-se espectrometria de emissão óptica por centelha numa amostra obtida da região do metal de base do duto. A análise química foi realizada na SGS, labmat de análises e ensaios de materiais, empresa referência em inspeção, verificação, testes e certificação de materiais, localizada na cidade de Piracicaba-SP.

3.2 Têmpera

De uma maneira geral, tratamentos térmicos são realizados no intuito de alterar as características de aços e ligas especiais e quando conjugados à etapas de conformação mecânica são denominados de tratamentos termomecânicos [68, 69]. É sabido que aços carbono são laminados a quente controladamente para a fabricação de chapas visando a confecção de dutos e tubulações. Durante o processo de laminação a quente, a ferrita e a perlita tornam-se alinhadas (bandeadas), causando direcionalidade na propagação da trinca e nas propriedades mecânicas, e a formação e eliminação do bandejamento dependem da temperatura do tratamento térmico, tempo de encharque e da taxa de resfriamento [70]. Diante de resultados de propagação de trinca investigados na literatura, perspectivas de mudança na microestrutura do duto foram motivadas, haja vista o comportamento de desaceleração da trinca sob alguns níveis de ΔK observado em testes de fadiga em etanol simulado [5], o que indica um evento mitigador no que se refere à integridade estrutural do componente.

Para tanto, 2 (dois) *bulks* (volumes) foram extraídos da parede do duto para modificação da microestrutura como-recebida por meio de têmpera em óleo mineral sintético. Com base na composição química do aço, uso de óleo mineral sintético (este indicado e adquirido junto à empresa Sender Oil) e auxílio do diagrama de curvas CCT (*Continuous Cooling Transformation*) para o aço X70, figura 3.3, foi realizada a têmpera a fim de alcançar uma

microestrutura na qual apresentasse características morfológica/mecânica próximas às observadas por Giorgetti [5] em posições intermediárias da ZTA (conforme visto na figura 2.24) da junta soldada do duto de aço X70, microestrutura essa que poderia ser alcançada aplicando uma taxa de resfriamento por volta de 10 °C/s (taxa na qual poderia ser gerada com resfriamento em óleo). A microestrutura esperada pode ser analisada no gráfico CCT, figura 3.3, a partir da curva de resfriamento contínuo para a referida taxa de resfriamento.

Os parâmetros aplicados na têmpera desenvolvida neste trabalho estão ilustrados no gráfico da figura 3.4. Na figura 3.5 é exibido o tipo de forno utilizado nas operações de aquecimento, onde aplicou-se uma taxa de aquecimento de 30°C/min. Após criação do vácuo, gás argônio foi injetado na câmara a fim de minimizar ou mesmo eliminar da atmosfera do forno a presença de elementos que pudessem reagir ou oxidar o material. Após austenitização (~ 900°C) em tempo adequado (~ 24 min), os *bulks* foram resfriados no óleo mineral sintético até atingir a temperatura ambiente. Por fim, amostras e corpos de prova necessários à realização de testes e análises pertinentes à esta pesquisa foram usinados dos *bulks* tratados termicamente.

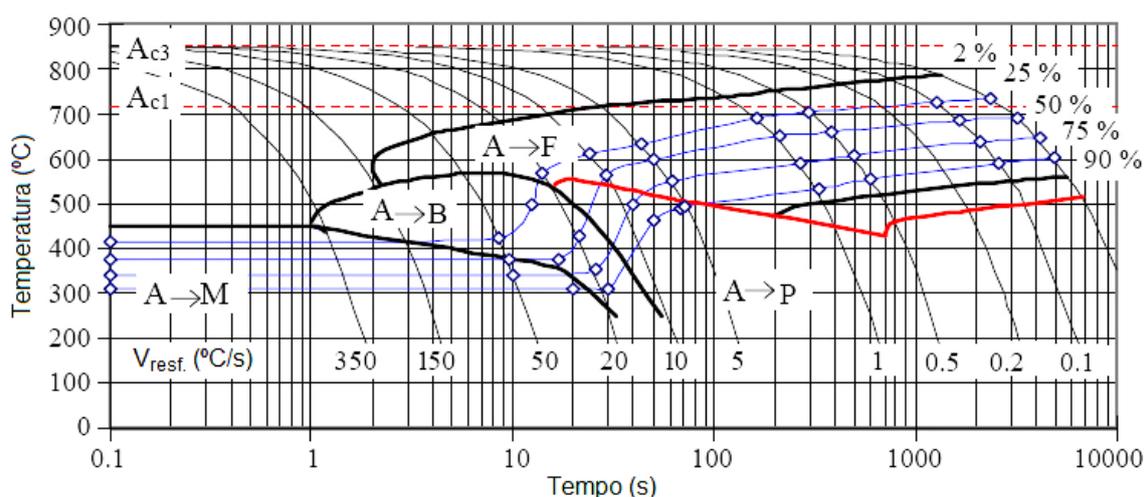


Figura 3.3 – Diagrama CCT para o aço X70 (X65). Adaptada de [71].

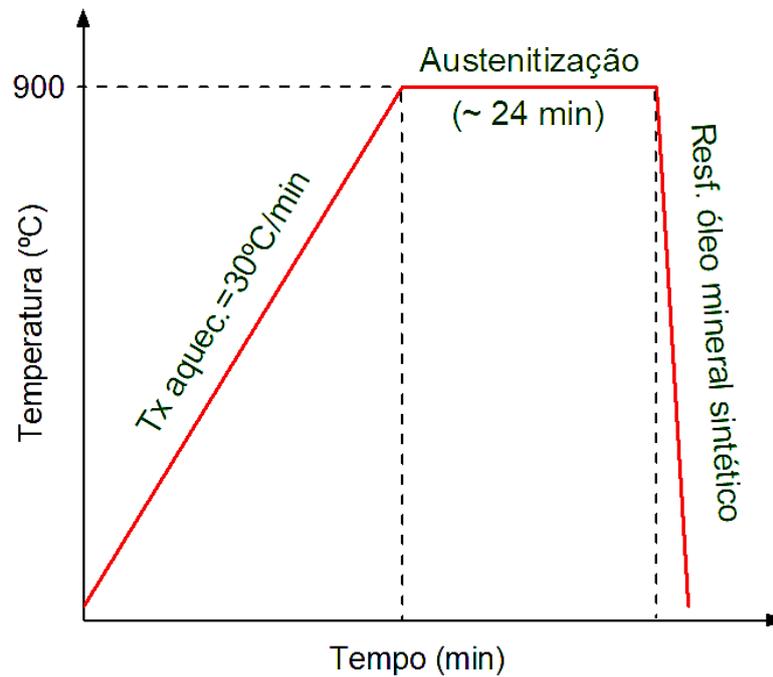


Figura 3.4 – Gráfico representativo dos parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos para alteração da microestrutura como-recebida do aço API X70.



Figura 3.5 – Forno a vácuo utilizado nos tratamentos térmicos.

3.3 Caracterização microestrutural

Com o objetivo de analisar os microconstituintes presentes, etapas metalográficas foram realizadas em amostras do aço como recebido (microestrutura CR) e em amostras com microestrutura CRTT, onde a investigação se deu nos planos CL, LE e CE. Após, realizou-se a etapa de embutimento a quente das amostras em resina condutora. Em seguida, as superfícies das amostras foram lixadas manualmente numa sequência de lixas de 220#, 320#, 400#, 600#, 800#, 1200#, 1500# e 2000#. Depois, executou-se a etapa de polimento por meio de uma politriz rotativa com uso de suspensão aquosa de diamante de granulometrias de 3 μm , 1 μm e 0,25 μm , nesta ordem sequencial. Após polimento, as superfícies foram atacadas com reagente químico nital 2%, com aplicação em apenas alguns segundos. A figura 3.6 exhibe as amostras embutidas em resina condutora, com as superfícies de interesse atacadas quimicamente para observação microestrutural. Na última etapa, obteve-se o registro de imagens de ambos os tipos de microestrutura referente a cada plano por meio de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

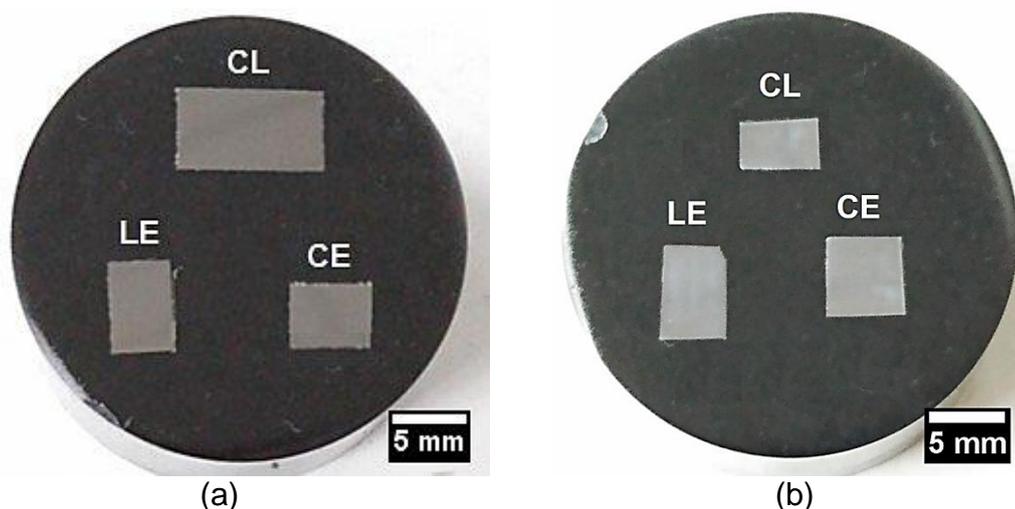


Figura 3.6 – Embutimento a quente das amostras indicando as superfícies referentes aos planos LE, CE e CL: (a) Superfícies com microestrutura CR. (b) Superfícies com microestrutura CRTT. Ataque nital 2%.

3.4 Microdureza

Testes de dureza são considerados muito úteis na avaliação de materiais, controle de qualidade dos processos de fabricação e no campo de pesquisa e desenvolvimento. Embora de natureza empírica, a dureza pode ser correlacionada à resistência à tração para muitos metais, sendo uma propriedade indicadora de resistência ao desgaste e ductilidade. Os testes de dureza estão divididos dentro de faixas micro e macro de forças, sendo que os testes micro são avaliados com cargas de 1 a 1000 gf (grama-força). A microdureza permite avaliar constituintes ou fases específicas em regiões muito pequenas que não podem ser avaliadas pela macrodureza [72].

Testes de microdureza Vickers foram realizados em amostras nos diferentes planos da chapa do duto. Amostras do duto como recebido (microestrutura CR) e dos *bulks* tratados termicamente (microestrutura CRTT) foram utilizadas nas avaliações. Todas as amostras foram embutidas a quente e em seguida devidamente lixadas até #2000. Na sequência, as superfícies de interesse foram polidas com solução aquosa de diamante de granulometria de 1 μm e depois atacadas com nital 2% para visualização das áreas para impressão das cargas durante os testes. Alinhou-se as superfícies ao equipamento de ensaio e em seguida cargas de 300 gf foram aplicadas de forma aleatória nos diferentes planos (CL, LE e CE) a um intervalo de tempo de 15 (quinze) segundos, obtendo-se um total de 20 (vinte) impressões por plano. A figura 3.7 mostra os equipamentos utilizados nos testes de microdureza.

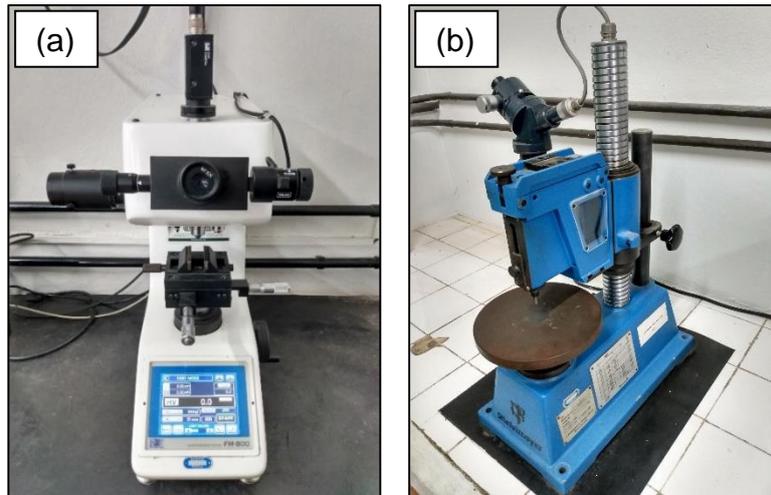


Figura 3.7 – Microdurômetros: (a) Digital. (b) Mecânico.

3.5 Testes de impacto Charpy

Testes Charpy foram executados para avaliar a energia de fratura do aço X70 com microestruturas como-recebida e termicamente tratada. Os testes foram conduzidos conforme procedimentos contidos na norma ASTM E23 [73]. CPs com entalhe tipo-V foram usinados na direção longitudinal, sentido de laminação da chapa do duto, de forma que o entalhe foi posicionado para propagar a trinca no plano da espessura [plano LE, figura 3.2(b)], no sentido de dentro para fora do duto, perpendicularmente à direção de laminação. Um total de 5 (cinco) testes foram realizados para cada tipo de microestrutura a temperaturas do ambiente laboratorial ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) e a 0°C . A figura 3.8 exhibe o desenho do CP Charpy e o equipamento impacto utilizado nos testes.

Para os testes a 0°C , uma curva de calibração levantada em laboratório foi utilizada e os procedimentos descritos na literatura para testes em baixa temperatura [73] foram seguidos. Essa curva experimental representa o aumento de temperatura em relação ao tempo quando um metal possui a temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) e em seguida é exposto à temperatura do ambiente laboratorial. Deste modo, os corpos de prova foram completamente imersos em nitrogênio líquido, conforme mostrado na figura 3.9(a). Depois de alguns minutos, ao entrarem em equilíbrio com o nitrogênio,

ou seja, ao atingirem a temperatura do mesmo, posicionou-se cada CP na máquina de teste e imediatamente iniciou-se a contagem do tempo. Em seguida, de forma sincronizada liberou-se o pêndulo do equipamento provocando o impacto no CP após decorrer 294 segundos. A figura 3.9(b) ilustra o esquema do tempo necessário para o CP a -196°C atingir a temperatura de, aproximadamente, 0°C e deste modo sofrer o impacto.

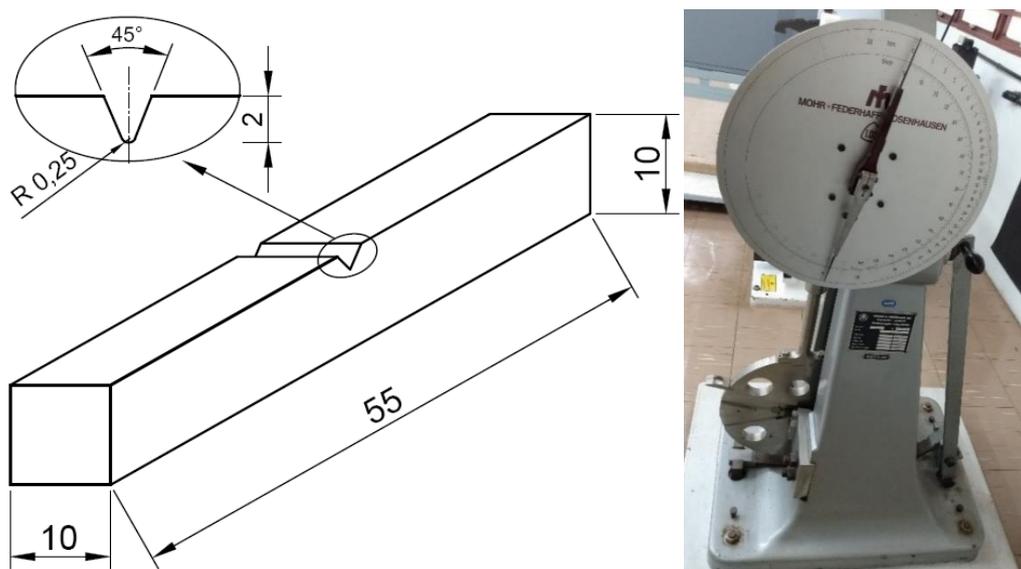


Figura 3.8 - Desenho do corpo de prova Charpy (dimensões em mm) destacando o entalhe tipo-V (à esquerda) e pêndulo de impacto (à direita).

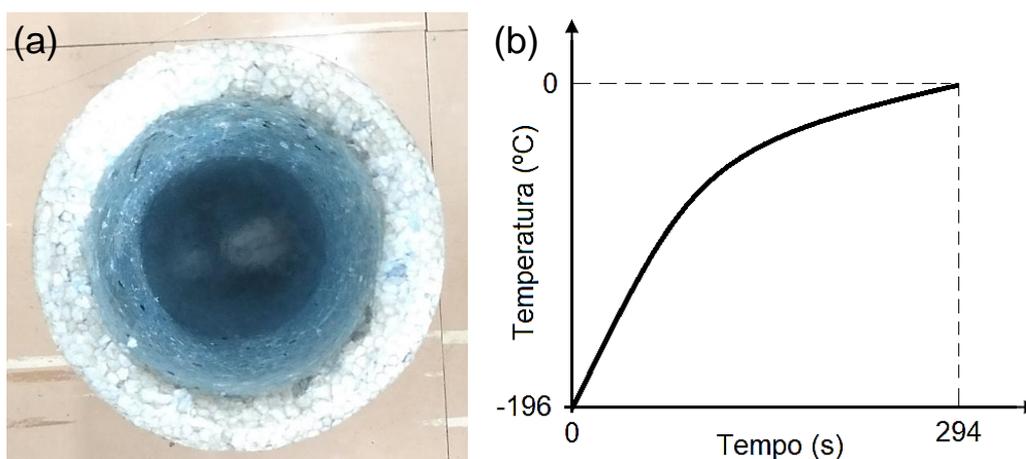


Figura 3.9 – (a) Corpos de prova de testes Charpy imersos em nitrogênio líquido. (b) Curva esquemática do aumento de temperatura em função do tempo para o metal saindo de -196°C até 0°C .

3.6 Preparação da solução etanólica sintética

A solução sintética de etanol foi preparada nas dependências do bloco de metais do Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa, da UFSCar. Elaborou-se a solução conforme composição da tabela 3.1, com base em especificações padrões contidas em normas [39, 74].

Tabela 3.1 – Composição dos compostos presentes na 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

O incremento de gasolina como desnaturante na solução etanólica é opcional [39], [44], no entanto, optou-se por incorporá-la à mesma, no intuito de manter a composição da solução utilizada em pesquisa desenvolvida por Giorgetti [5], dando assim continuidade a estudos voltados à CST e fadiga de dutos de aço X70 em ambiente etanólico. O percentual de gasolina é estipulado conforme norma NACE TM0111 para teste de CST em aços carbono a baixa taxa de deformação em etanol [39]. Haja vista a grande dificuldade de se obter gasolina tipo A (sem adição de etanol anidro combustível) diretamente de refinarias ou distribuidoras, adotou-se a seguinte metodologia para obtê-la: foram utilizados 03(três) litros de gasolina comum (GC) adquiridos em um posto revendedor da bandeira Petrobras-BR, localizado na cidade de São Carlos-SP. Após, a GC passou por vários processos de partição com auxílio de uma proveta e um balão de vidro. Adicionou-se (na proveta) 50 ml de água destilada a 50 ml de gasolina comum (relação 1/1) e em seguida agitou-se a mistura em movimentos alternados. Como a água e o etanol (o qual está presente na GC) são solúveis, ocorre a separação de líquidos pela diferença de afinidade, formando uma solução heterogênea composta por duas fases: gasolina (fase orgânica) e H₂O+etanol (fase aquosa). Essas soluções heterogêneas, na medida em que fossem obtidas, eram

adicionadas a um balão de vidro, obtendo um volume final dessa solução. Na sequência, realizou-se a total separação entre tais fases por meio de uma torneira localizada na parte inferior do balão (de decantação), fez-se a eliminação da fase aquosa, obtendo-se assim a gasolina isenta de etanol.

Os respectivos percentuais dos compostos químicos foram adicionados para produzir 05(cinco) litros de solução etanólica sintética. Inicialmente, o cloreto de sódio, NaCl, foi pesado em balança analítica e em seguida dissolvido em um béquer com 50 ml de água deionizada. Após, adicionaram-se os percentuais de ácido acético e metanol, agitando-se o béquer até a completa dissolução desses elementos, obtendo-se uma mistura homogênea inicial. Em seguida, adicionou-se essa mistura inicial a 4730 ml de etanol anidro 99,8% P.A contido num recipiente de 5 L de volume, agitando-o para a mistura completa dos componentes. Por fim, 187 ml da gasolina preparada (sem etanol anidro), foram adicionados ao recipiente, agitando-o mecanicamente até a completa homogeneização da solução etanólica sintética.

Análises do pH da solução etanólica foram realizadas por meio de um medidor pHmetro microprocessado de bancada marca Quimis®. Amostras de 200 ml de solução virgem foram utilizadas para medição do pH, com a temperatura de análise variando em torno de 18°C a 20°C. Os valores de pH medidos para a solução etanólica foram observados numa faixa compreendida entre 5,0 a 5,5. A figura 3.10 mostra a instrumentação utilizada nessas análises.



Figura 3.10 – Instrumentação para análise de pH da solução etanólica sintética.

3.7 Testes de corrosão por imersão química

Testes de corrosão por imersão química foram realizados em solução etanólica sintética, de acordo com métodos padronizados contidos em normas [75, 76]. Três amostras retangulares de 50mm x 20mm x 3mm com furos foram obtidas das microestruturas CR e CRTT, sendo usinadas no sentido longitudinal do duto. Inicialmente, a superfície das amostras foi preparada com lixas de #220, #320, #400, #600 até #1200, de modo que marcas provenientes da usinagem foram eliminadas. Após, as amostras foram devidamente limpas com etanol e secas com ar quente e logo em seguida suas massas iniciais (m_i) foram medidas por meio de uma balança analítica. O projeto das amostras, bem como as amostras usinadas e preparadas para os testes, são exibidos na figura 3.11 e os valores das suas massas iniciais (m_i) podem ser vistos na tabela 3.2.

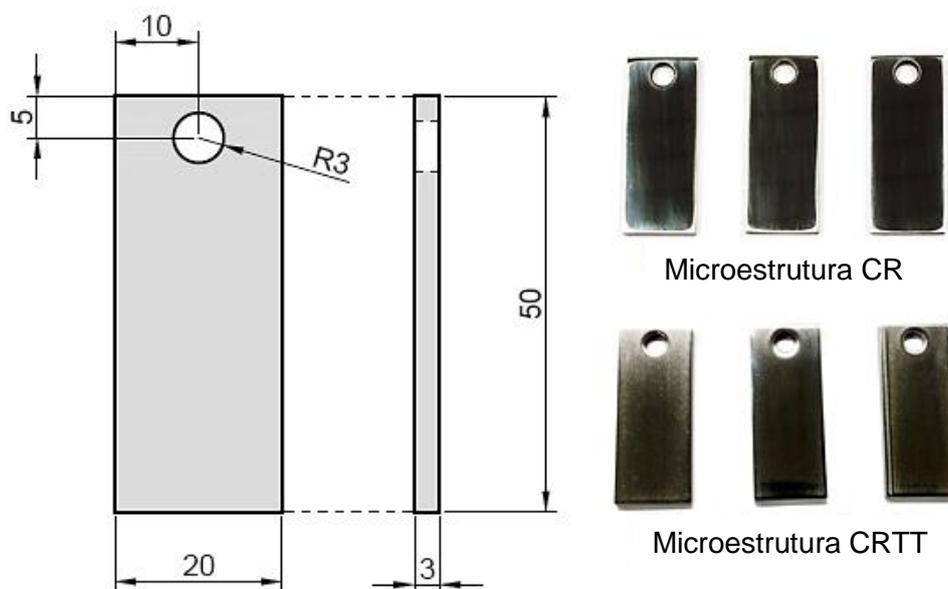


Figura 3.11 – À esquerda tem-se o projeto das amostras retangulares para testes de corrosão por imersão (dimensões em mm). À direita são exibidas as amostras com microestruturas CR e CRTT já preparadas para os testes.

Tabela 3.2 – Massa das amostras antes dos testes de corrosão por imersão química em solução etanólica.

Amostra	Massa inicial (m_i) [g]	
	Microestrutura CR	Microestrutura CRTT
1	23,8961	23,4203
2	23,0600	23,0861
3	24,0989	23,3855

Para o desenvolvimento desses testes, utilizou-se 1 (um) agitador magnético, 1 (uma) tampa de borracha para evitar ou minimizar a evaporação da solução, e 1 (um) erlenmeyer de vidro contendo 2 (dois) litros de solução etanólica sintética com amostras mergulhadas. A montagem dessa instrumentação pode ser vista na figura 3.12(a). Uma barra magnética à 1000 rpm, localizada na parte inferior do erlenmeyer, foi utilizada para proporcionar a

agitação da solução e as amostras ficaram suspensas por fios de teflon, permanecendo completamente imersas na solução, conforme mostrado na figura 3.12(b). O tempo dos ensaios teve uma duração de 90 (noventa) dias. A razão entre o volume da solução e a soma das áreas da superfície das amostras foi de aproximadamente $0,27 \text{ ml/mm}^2$, sendo que a razão mínima prevista em norma é de $0,20 \text{ ml/mm}^2$ para testes acima de 30 (trinta) dias, atendendo assim à recomendação desse requisito. Passado o período de teste, as amostras foram cuidadosamente limpas de forma mecânica por meio de escovagem e com auxílio de detergente para retirada de eventual produto de corrosão na superfície das amostras. Por fim, as amostras foram novamente limpas com etanol e secas com ar quente para em seguida serem medidas as suas massas finais (m_f).

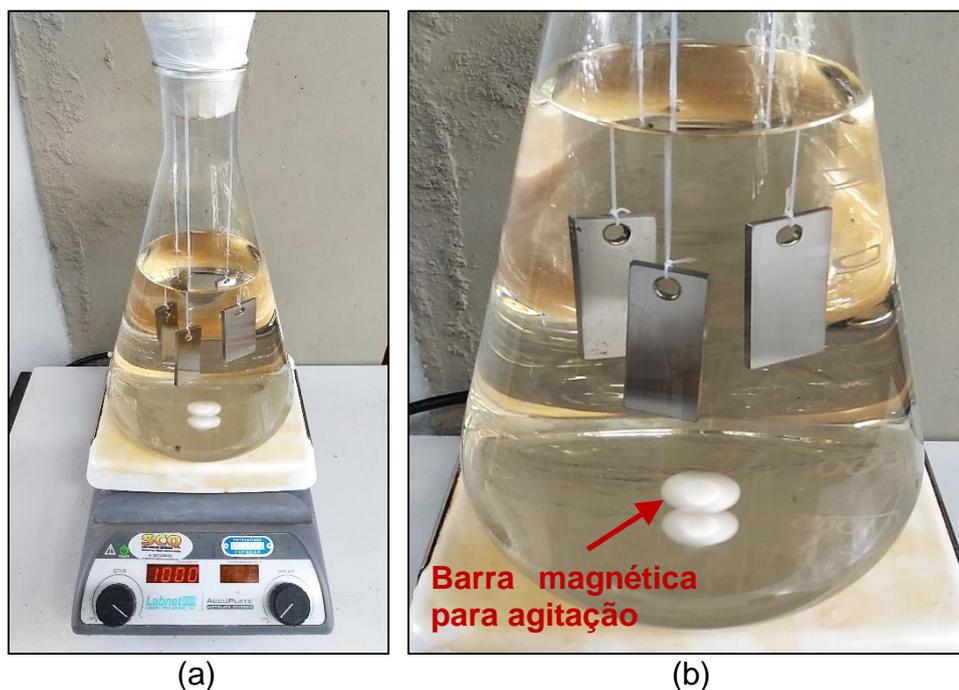


Figura 3.12 – (a) Montagem da instrumentação agitador magnético/erlenmeyer para os testes por imersão. (b) Amostras suspensas e completamente mergulhadas em solução etanólica sob agitação.

Foram realizados 2 (dois) testes, um contendo 3 (três) amostras com microestrutura como-recebida e o outro com 3 (três) amostras de microestrutura termicamente tratada. Ao término dos procedimentos, a média

da taxa de corrosão entre as amostras pôde ser calculada para geometrias prismáticas planas por meio da equação 3.1 [75]. A densidade considerada nos cálculos foi de $7,86 \text{ g/cm}^3$, conforme densidade para aço carbono relatada em apêndice incluso na literatura [76].

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (3.1)$$

Onde:

K = uma constante (depende da unidade da taxa de corrosão desejada.

Em $\mu\text{m/ano}$, K é igual a $8,76 \times 10^7$ [75]),

W = perda de massa em gramas (g), com aproximação de 1 mg (corrigido para qualquer perda durante a limpeza),

A = área em cm^2 ,

T = tempo de exposição em horas (h),

D = densidade em g/cm^3 .

3.8 Avaliação de CST em solução etanólica sintética

3.8.1 Testes em baixa taxa de deformação (BTD) em solução etanólica sintética circulante (SESC)

Para a análise da suscetibilidade à CST do aço X70 conduzida nesta pesquisa, testes aplicados em baixa taxa de deformação (BTD) em solução etanólica sintética circulante (SESC) e ao ar foram realizados em CPs entalhados e não-entalhados por meio de uma máquina de ensaios estáticos INSTRON modelo 5500R, de capacidade de 250 kN. Definiu-se a taxa de deformação na ordem de 10^{-6} s^{-1} , correspondendo a uma velocidade de $1,52 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$ ($2,54 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$) da travessa do equipamento de ensaio. Os níveis de tensão nominal foram definidos levando em conta o diâmetro subtraído da profundidade do entalhe, conforme pode ser visto no detalhe da figura 3.13. As deformações nominais foram obtidas considerando o deslocamento total do comprimento útil dos corpos de prova após os testes.

Os corpos de prova foram usinados do duto como recebido (sentido longitudinal) e dos *bulks* que foram submetidos à têmpera para modificação da microestrutura, conforme dimensões especificadas em norma padronizada para testes em BTB em ambiente etanólico [39]. Extremidades com roscas foram projetadas para fixação dos CPs nas garras da máquina de ensaio, assim como o entalhe foi usinado para atender as medidas desejadas de projeto. Após usinagem dos CPs, os entalhes foram medidos com o auxílio de um microscópio confocal modelo Alicona InfiniteFocus SL, equipamento este alocado no departamento de engenharia mecânica da UFSCar. O desenho do corpo de prova, bem como a configuração do entalhe, utilizado nos testes necessários para avaliação da suscetibilidade à CST, pode ser visto na figura 3.13 a seguir:

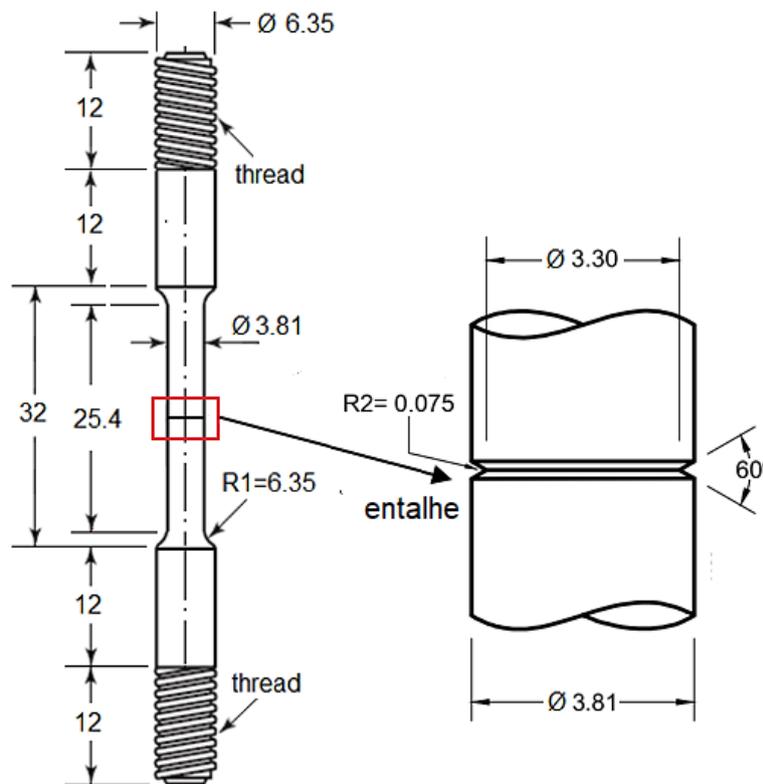


Figura 3.13 – Projeto do corpo de prova (dimensões em mm) com desenho do entalhe ampliado indicado pela seta. Adaptada de [39].

Para permitir o contato do corpo de prova com a solução etanólica durante os testes uma câmara foi desenvolvida. Chapa de policarbonato de 10 mm de espessura foi utilizada na usinagem de faces para a fabricação da câmara e o projeto de montagem da mesma pode ser visto na figura 3.14. Foram colocados anéis de vedação entre o CP e as partes superior e inferior, conforme pode ser visto na vista em corte da figura 3.15(a), assim como borracha sintética entre as faces, para evitar vazamento da solução. Utilizaram-se parafusos de aço inoxidável para fixação entre as faces. Conexões em aço inoxidável para resistirem à corrosão foram introduzidas para instalação de mangueiras de silicone de entrada e saída da solução. A câmara desenvolvida pode ser observada na figura 3.15(b), com o CP posicionado no centro, mantendo-se o comprimento útil na região interna da câmara que é preenchida pela solução durante a circulação, ficando as extremidades com rosca no lado externo para serem fixadas às garras da máquina de ensaio.

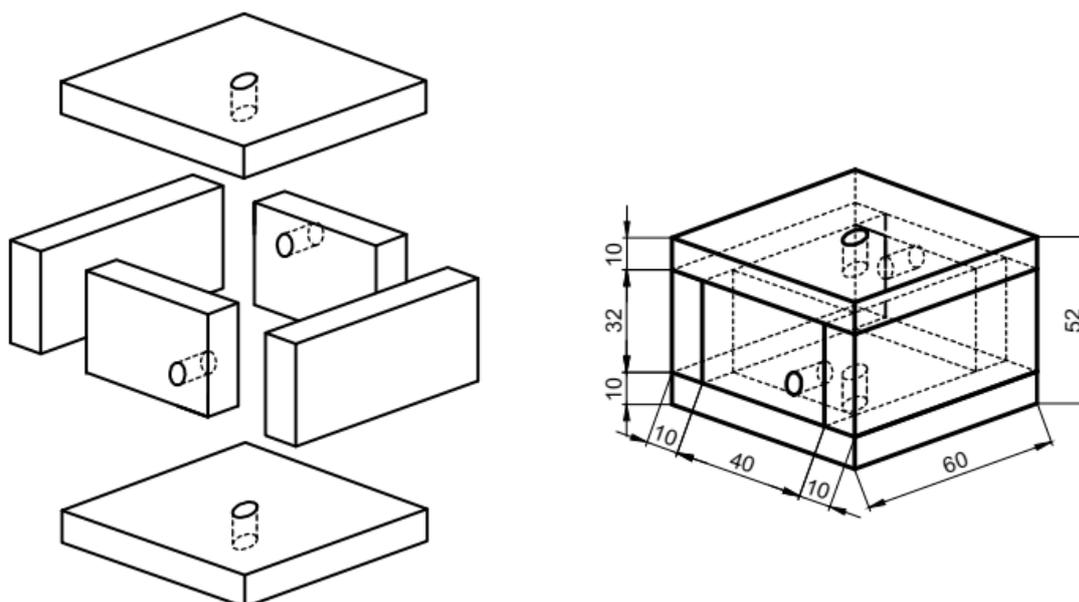


Figura 3.14 – Projeto de montagem da câmara de policarbonato utilizada nos testes de avaliação da CST em solução etanólica sintética. (dimensões em mm).

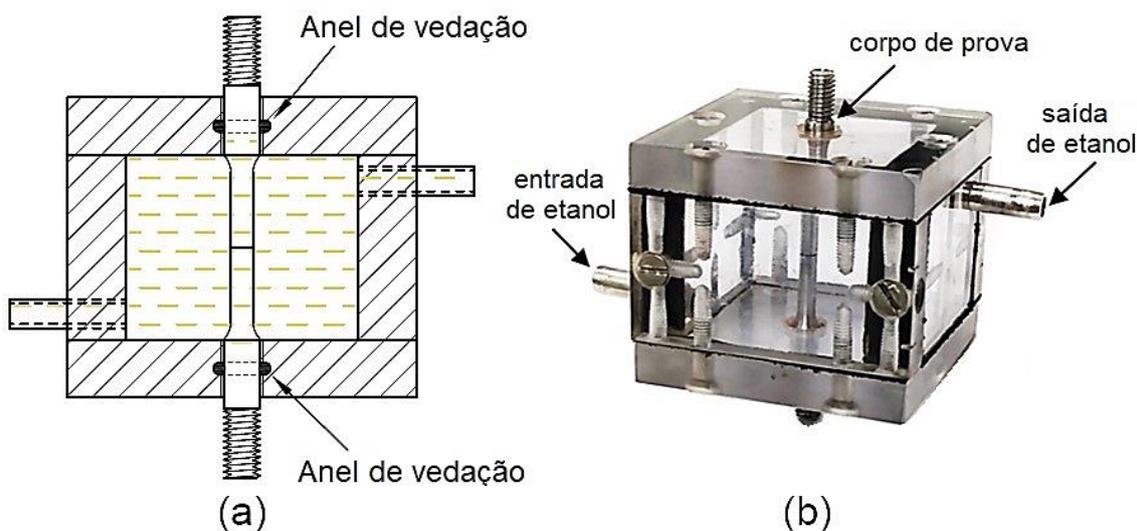


Figura 3.15 – (a) Vista em corte mostrando o detalhe dos anéis de vedação. (b) Câmara de policarbonato com corpo de prova instalado.

Para circulação da solução, um mecanismo de circuito fechado contendo 2 (duas) mangueiras de silicone, 1 (um) reservatório de polipropileno (PP) e 1 (uma) bomba submersa de 2 watts de potência foi desenvolvido a fim de garantir a circulação da solução etanólica na região do entalhe durante os testes, com o propósito também de simular a movimentação de etanol que ocorre num duto em operação. O reservatório é utilizado para armazenar a solução que é enviada à câmara de policarbonato por meio da bomba submersa à uma vazão em torno de 1 L/min. A solução retorna ao reservatório pela conexão lateral superior da câmara, de forma que a mesma permanece completamente preenchida, mantendo o entalhe exposto ao líquido durante todo o teste. Na figura 3.16 é mostrado o esquema de funcionamento do dispositivo de circulação.

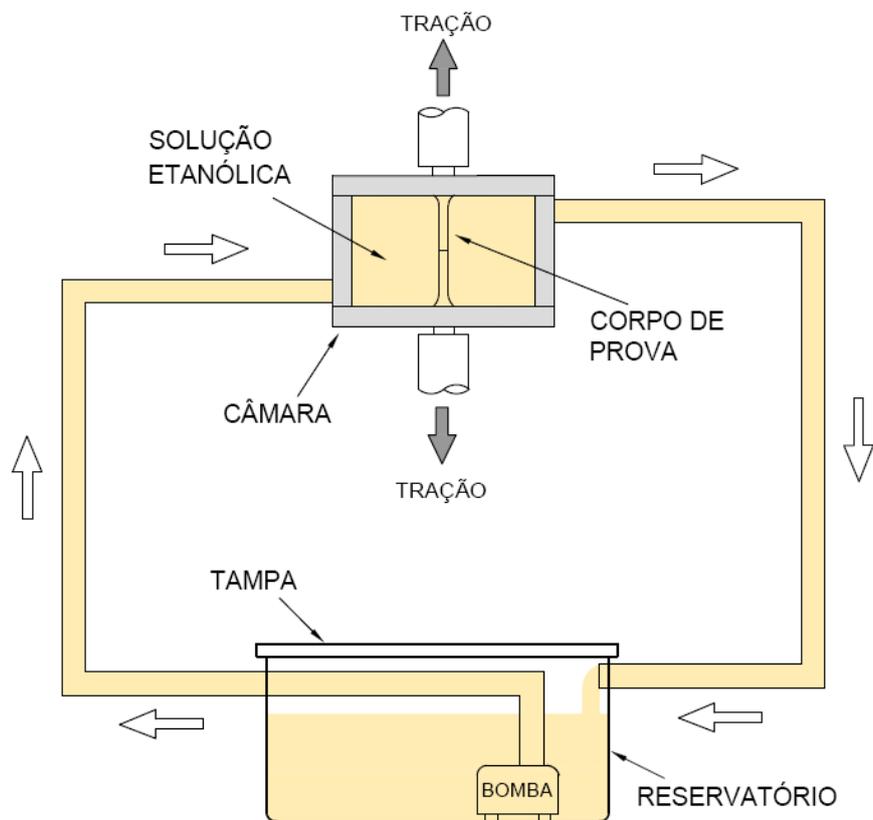


Figura 3.16 – Esquema do dispositivo de circulação para os testes em BTB. As setas brancas indicam o sentido de circulação da solução etanólica.

A figura 3.17 mostra o dispositivo de circulação instalado no equipamento para testes em BTB em SESC. Indicada pela seta vermelha tem-se a imagem ampliada da câmara de policarbonato totalmente preenchida pela solução, com o entalhe e comprimento útil do corpo de prova situado internamente à mesma e as extremidades fixadas externamente nas garras da máquina de ensaio.

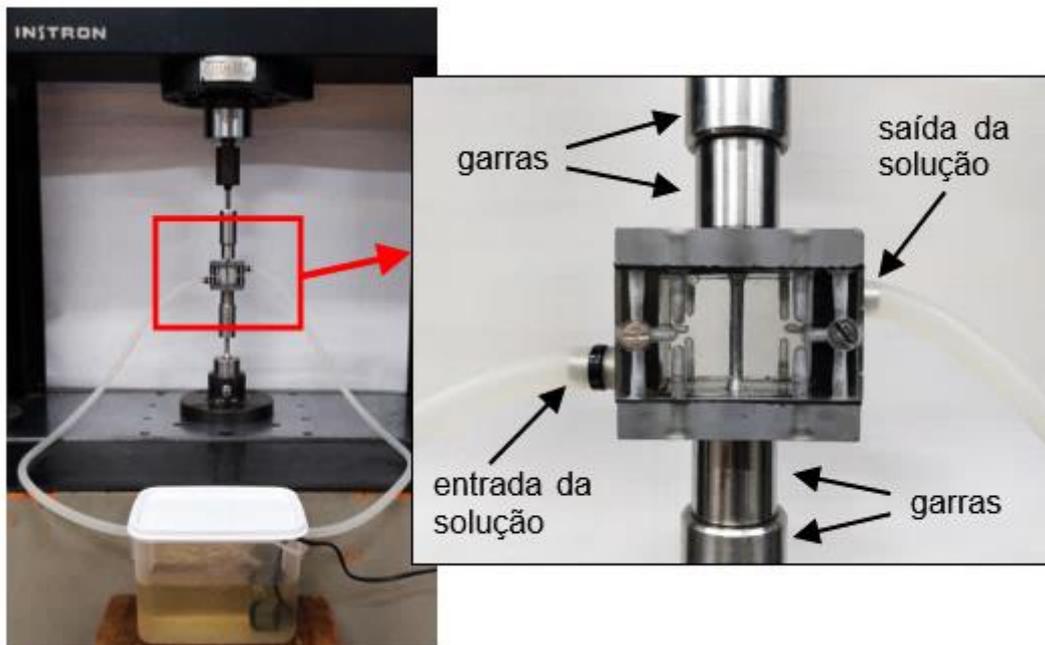


Figura 3.17 - Máquina de ensaio para testes em BTB com dispositivo de circulação instalado. A imagem destacada pela seta vermelha mostra a câmara de policarbonato preenchida de solução e com o corpo de prova no centro e fixado às garras no lado externo.

3.8.2 Testes com carga constante (CC) em SESC

Testes em corpos de prova entalhados com microestrutura CR foram realizados mantendo a carga constante por um determinado período em SESC. Segundo Dietzel e Srinivasan [77], em testes com carga constante a tensão inicial aplicada é relacionada ao tempo total para a falha, conforme ilustrado na figura 3.18. Nesse tipo de análise, é possível estimar a tensão limite (σ_{th}) abaixo da qual a falha por CST não ocorre. Além disso, é comum encerrar os testes após um tempo arbitrário escolhido caso não ocorra a falha do CP. Para Torkkeli et al [78], em testes realizados com carga constante a um nível de tensão próximo ao limite de escoamento, um período de 30(trinta) dias foi considerado um tempo suficiente para iniciar a CST ou mesmo observar algum avanço de trinca em aços carbono expostos a ambiente de etanol grau combustível.

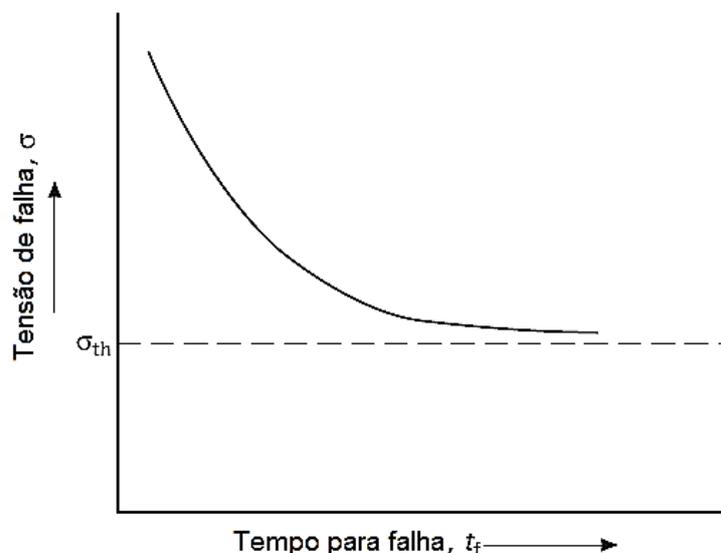


Figura 3.18 – Influência esquemática da tensão inicial sobre o tempo de falha em CST sob condição de carga constante. Adaptada de [77].

Baseado nessas informações contidas na literatura, assim como em procedimentos padrão que abrangem o uso de tensão direta para avaliar CST em corpos de prova carregados axialmente [35], foram aplicadas cargas constantes às quais pudessem ocasionar tensões de 80% e 90% do limite de escoamento do aço X70, propriedade mecânica essa determinada a partir de 3 (três) testes de tração que foram executados a temperatura ambiente e com base em norma padronizada [79]. Os corpos de prova permaneceram tensionados e em contato com a solução etanólica circulante durante 60 (sessenta) dias. Em caso de que não houvesse falha do CP após o período de teste, ficou estabelecido que os mesmos seriam rompidos em BTD a 10^{-6} s^{-1} ao ar, no intuito de investigar a superfície de fratura por meio de MEV e verificar algum efeito ou iniciação de trinca de CST que possa ter ocorrido.

A figura 3.19(a) mostra o equipamento utilizado nos testes com o mecanismo de circulação da solução etanólica instalado. Na figura 3.19(b) é exibida a câmara de policarbonato com o CP exposto à solução circulante enquanto é mantido sob tensão constante. Na figura 3.20(a) pode ser vista a alavanca interfixa na parte superior do equipamento. A carga é aplicada na parte traseira da alavanca por meio de pesos [figura 3.20(b)] os quais representam a força potente, enquanto que o CP tracionado representa a força

resistente. A tensão desejada no CP é estimada levando em conta o limite de escoamento do aço, carga aplicada, área da seção transversal do CP e o fator de carga gerado pela alavanca (em torno de 10 vezes a carga aplicada) do equipamento de teste.

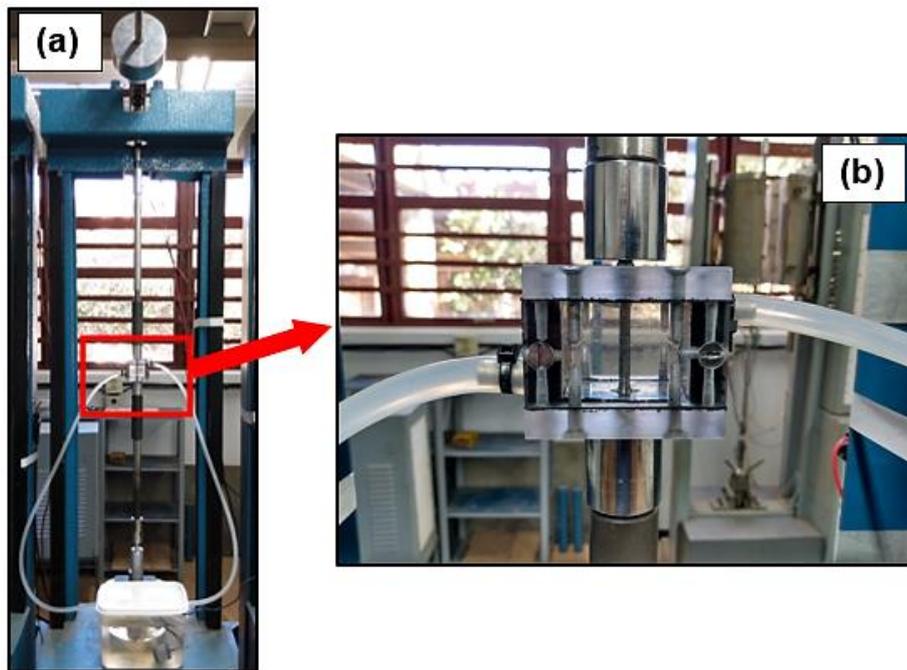


Figura 3.19 – (a) Equipamento de ensaio com dispositivo de circulação para testes com carga constante. (b) Imagem ampliada da câmara de policarbonato com o corpo de prova internamente fixado às garras do equipamento, indicada pela seta vermelha.

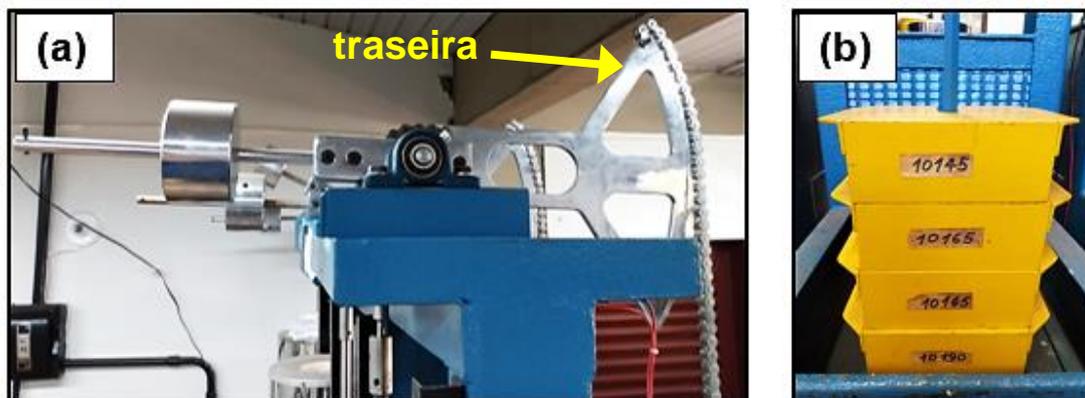


Figura 3.20 – Detalhamento do equipamento utilizado nos testes com carga constante: (a) Alavanca interfixa. (b) Pesos.

3.8.3 Testes com carga constante escalonada (CCE) em SESC

A partir dos testes com carga constante em SESC, testes com escalonamento de carga foram executados em corpos de prova entalhados com microestruturas CR e CRTT. A metodologia de carga escalonada aqui utilizada teve um intuito de caráter exploratório, haja vista a falta de normatização ou de estudos e trabalhos voltados à execução desse modo de carregamento em aços carbono expostos a um ambiente agressivo. Contudo, a norma ASTM G47 [80] a qual é empregada para determinar a suscetibilidade à CST de produtos de ligas de alumínio da série 2XXX e 7XXX serviu como referência para a aplicação dessa metodologia escalonada e assim permitir a implementação de um método alternativo de carregamento para poder se avaliar a suscetibilidade à CST do aço X70 em ambiente etanólico circulante.

Os ensaios iniciaram aplicando-se uma carga constante correspondente a aproximadamente 90% do limite de escoamento (L.E) do aço. Após 72 horas do início do ensaio alterou-se a carga para 100% do escoamento e desta maneira o escalonamento das cargas foi realizado, com incrementos no valor de 10% a mais em relação ao carregamento anterior a cada 3 (três) dias. Os escalonamentos prosseguiram até que ocorresse a ruptura do corpo de prova. Para estimar as tensões o mesmo procedimento dos testes com carga constante, item 3.7.2, foi utilizado, assim como o mesmo equipamento de teste (mostrado nas figuras 3.19 e 3.20). A tabela 3.3 resume o método de incremento de tensão em relação ao L.E. empregado nos ensaios com carregamento escalonado em solução etanólica circulante.

Tabela 3.3 – Metodologia de carregamento nos testes com carga constante escalonada em SESC.

Aplicação de tensão (% do L.E)	Tempo (dias)
90	0 (início)
100	3
110	6
120	9
130	12
140	15
150	18

3.8.4 Testes com solução etanólica sintética em repouso

Testes em BTB com a solução etanólica em repouso foram executados em corpos de prova entalhados com microestrutura CR a fim de analisar o comportamento à CST e comparar com os resultados obtidos nos testes em BTB com solução etanólica circulante. Conduziram-se 3 (três) testes com a solução estagnada seguindo os mesmos parâmetros de taxa de deformação e de velocidade da travessa da máquina aos quais foram aplicados nos ensaios com circulação, conforme procedimentos normatizados [39]. Sabe-se que uma circulação imposta a um fluido provoca maior aeração, logo, a estagnação da solução etanólica pode ocasionar efeitos importantes quanto à sensibilidade à CST do aço X70. A imagem na figura 3.21 mostra a câmara de policarbonato preenchida com solução etanólica. Internamente, tem-se o CP posicionado no centro, com o entalhe e todo o comprimento útil em contato com a solução e as extremidades com rosca no lado externo e fixadas às garras do equipamento. O sistema de circulação foi eliminado e a entrada e saída da solução pela câmara foram fechadas, mantendo o líquido estático, sem qualquer tipo de movimentação. Esses testes tiveram o propósito exploratório, a fim de verificar

mudanças na sensibilidade à CST mantendo a solução estagnada, e comparar com os efeitos promovidos com a solução em circulação, possibilitando assim futuras frentes de estudos relacionados ao tema desta pesquisa.

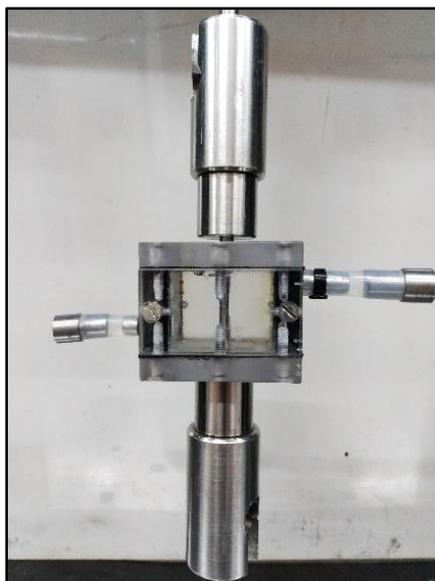


Figura 3.21 – Montagem da câmara de policarbonato no equipamento para testes em BTB com solução etanólica em repouso.

3.9 Avaliação de corrosão-fadiga em SESC

Para avaliar efeitos provocados pelo processo de corrosão-fadiga, testes de PTF em ambiente etanólico sintético circulante foram executados a partir de procedimentos padronizados [62, 63] por meio de uma máquina servohidráulica INSTRON® modelo 8802 de capacidade de 250 kN. Corpos de prova tipo SEN B3, sigla em inglês para *Single Edge Notch Bending Three Points*, de relação $B/W=0,5$ (B =espessura e W =largura) foram usinados do metal de base e do *bulk* tratado termicamente na direção longitudinal do duto, sendo o entalhe usinado na orientação L-S, onde L indica a direção normal ao plano da trinca e S indica a direção esperada de propagação da trinca [54, 67]. Esse tipo de CP está previsto em norma internacional [63], sendo utilizado para testes de crescimento de trinca por fadiga em flexão três pontos e possui geometria adequada para ser retirado de dutos e tubulações. A figura 3.22(a) mostra os

desenhos do CP e do entalhe, já a figura 3.22(b) exibe o esquema do CP disposto em flexão três pontos. Uma pré-trinca por fadiga em torno de 1 mm foi introduzida afim de garantir a eliminação dos efeitos do entalhe causados pela usinagem por eletroerosão. Em seguida, as pré-trincas desenvolvidas foram medidas para a determinação dos tamanhos de trinca inicial e, desse modo, os testes puderam ser iniciados com valores desejados de ΔK .

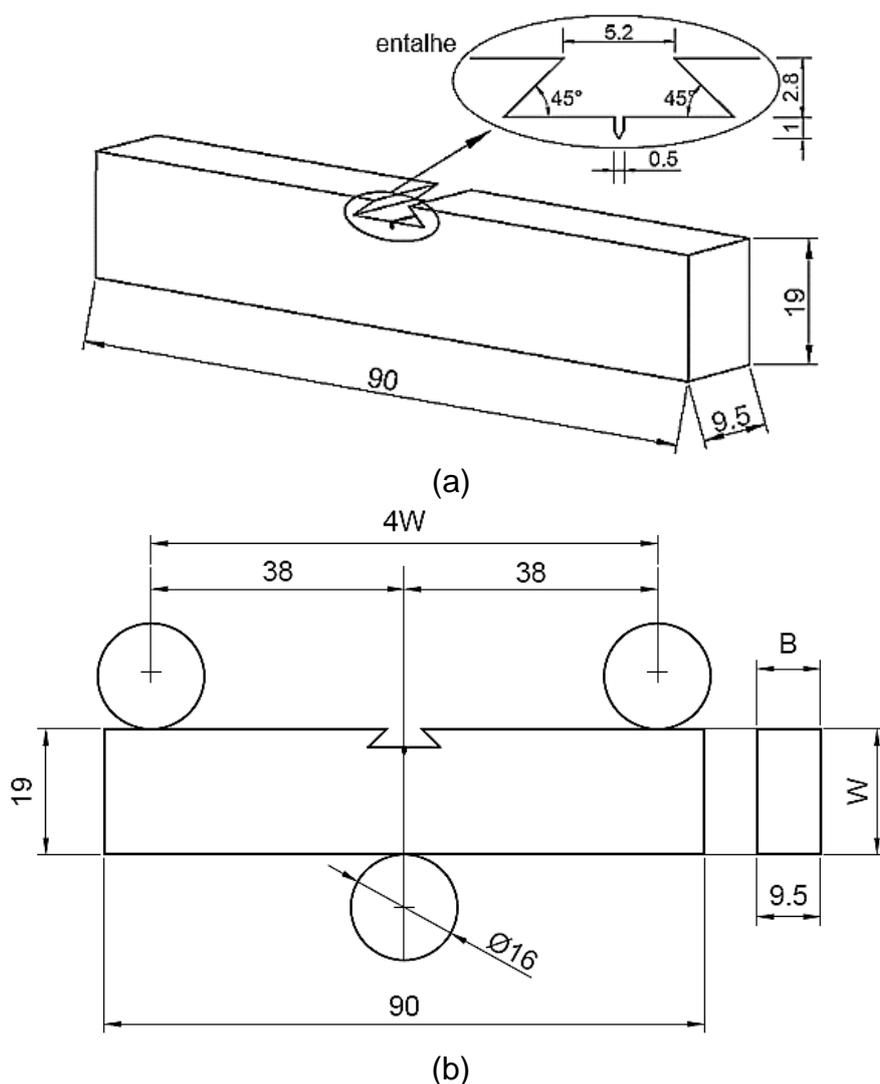


Figura 3.22 – (a) Desenho dos corpos de prova SEN B3. (b) Esquema de configuração do CP em flexão três pontos. Dimensões em mm.

Em testes de PTF em ambientes aquosos, pode ser desejável o uso de um sistema de circulação, pois fornece reabastecimento e permite aeração contínua e filtração da solução, promovendo a remoção de produtos de

corrosão [62]. Um mecanismo de circuito fechado contendo 02(duas) mangueiras de silicone, 02(dois) reservatórios de polipropileno (PP) e 01 (uma) bomba submersa de 2 watts de potência foi desenvolvido a fim de garantir a circulação da solução etanólica na região de propagação da trinca durante os testes. O reservatório inferior é utilizado para armazenar a solução que é enviada sob certa pressão ao reservatório superior por meio da bomba submersa. A solução retorna ao reservatório inferior pela parte superior do recipiente acima no circuito, de forma que o CP fica inteiramente mergulhado, mantendo constante o nível da solução e a trinca exposta ao líquido durante todo o ensaio. A figura 3.23 mostra o esquema de funcionamento do dispositivo de circulação. Peças e conexões metálicas que mantêm contato com a solução foram confeccionadas em aço inoxidável para evitar corrosão e, assim, minimizar ou impedir contaminação do meio. O equipamento de ensaio com a instrumentação para circulação da solução pode ser visto na figura 3.24.

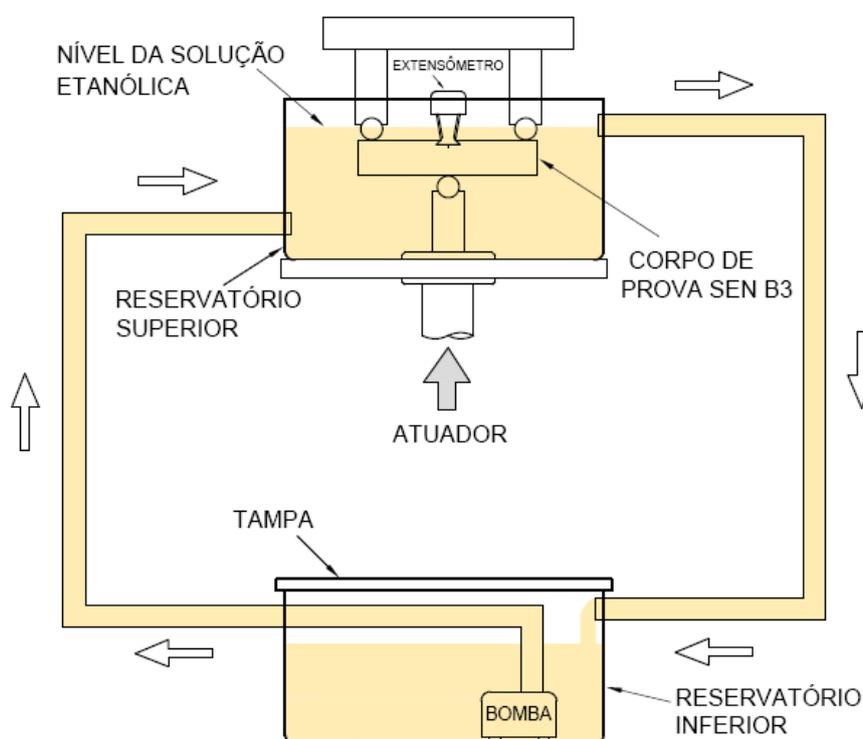


Figura 3.23 – Esquema do dispositivo de circulação para os testes sob carregamento cíclico (PTF) em flexão três pontos. As setas brancas indicam o sentido de circulação da solução etanólica.

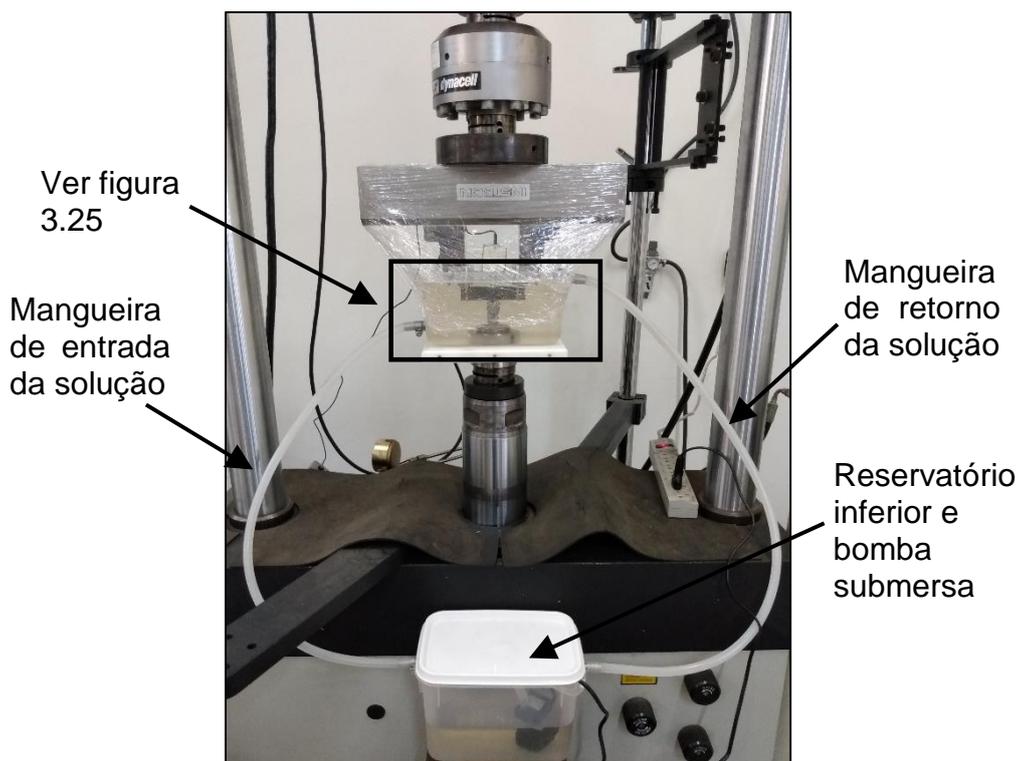


Figura 3.24 – Máquina para testes de PTF com montagem do dispositivo em flexão três pontos e instrumentação para circulação da solução etanólica.

Os testes de PTF foram conduzidos a temperaturas próximas a do ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), em amplitude de carga constante, com onda senoidal e razão de carga 0,1, e uso da técnica do *compliance* para monitoração do crescimento de trinca, de acordo com ASTM E647 [62]. O corpo de prova permaneceu completamente imerso na solução etanólica (ver figura 3.25) do início até a finalização dos testes. Baixas frequências, 0,5 Hz e 0,25 Hz, foram aplicadas com o objetivo de promover um tempo suficiente de exposição das superfícies da trinca à solução. Utilizou-se filme plástico de cloreto de polivinila (PVC) para isolamento do meio etanólico, a fim de evitar ou minimizar evaporação da solução e/ou absorção de umidade proveniente do ambiente laboratorial. Para os testes base em ambiente inerte (ar) uma frequência de 10 Hz foi empregada, mantendo-se as condições de carga e monitoramento da trinca utilizadas nos testes em solução etanólica.

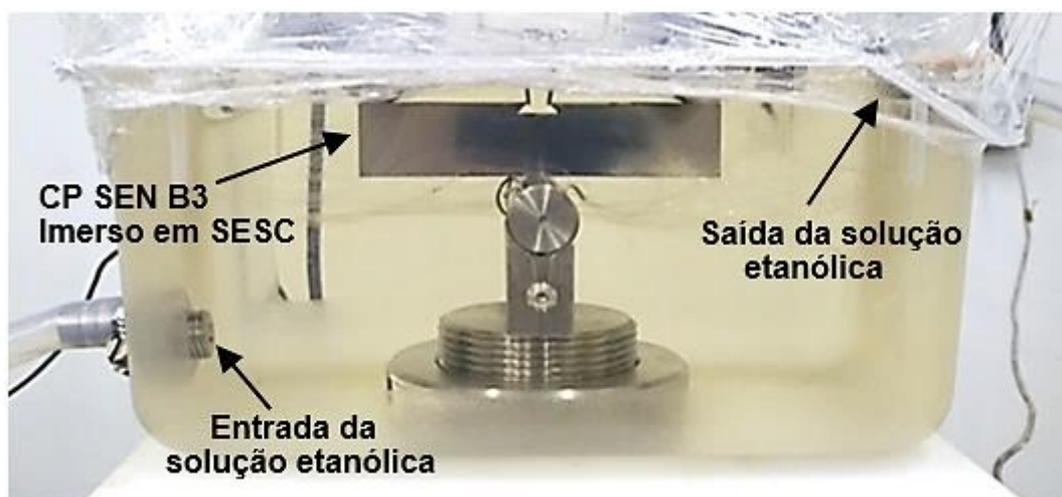


Figura 3.25 – Reservatório superior com o corpo de prova SEN B3 completamente imerso em solução etanólica circulante.

3.10 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

A microestrutura do duto fabricado em aço API X70 como-recebida, assim como a microestrutura obtida por meio de têmpera em óleo mineral sintético (item 3.2), foi observada a partir de imagens coletadas por meio de microscópio óptico modelo BX41M-LED Olympus, alocado no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, e microscópios eletrônicos de varredura modelo Philips XL-30 FEG (*Field emission Gun*) com sistema EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) acoplado e modelo FEI Inspect S50 com detectores EDS, alocados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Em apoio às análises, utilizou-se também um microscópio eletrônico de varredura compacto pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFABC.

Em relação às análises de fratura, é sabido que as características da topografia da superfície são de extrema importância para se determinar as prováveis causas do colapso, de modo a se identificar com clareza informações referentes aos eventos de iniciação e micromecanismos de propagação da trinca, às quais são fundamentais no processo de análise de falhas. Para a

examinação das superfícies de fratura do aço API X70 com microestrutura CR e microestrutura CRTT, foram registradas imagens obtidas por meio dos microscópios eletrônicos de varredura acima mencionados. As investigações de superfície se deram nos corpos de prova fraturados em testes de fadiga, baixa taxa de deformação, carga constante, carga constante escalonada e impacto Charpy. As superfícies de fratura foram limpas em banho ultrassônico de acetona num intervalo de tempo de 20 min, em seguida secas com ar quente e logo após foram armazenadas em dessecador até realização das análises. Análises por EDS foram realizadas para avaliar o produto de corrosão depositado na superfície dos corpos de prova rompidos em ambiente etanólico, assim como também para investigar a superfície das amostras submetidas aos testes de corrosão por imersão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição química

A tabela 4.1 revela o resultado da composição química obtida por espectrometria de emissão óptica realizada no aço API X70. Confrontando o resultado com os percentuais dos elementos químicos estabelecidos (tabela 2.1), verifica-se que a composição se mostra na faixa dos elementos propostos pela API 5L, tratando-se portanto do referido aço. A somatória dos elementos de liga Nb, Ti e V se mostrou abaixo de 0,15%, o qual é o limite máximo estipulado pela norma, atendendo assim ao limite de composição exigido.

Tabela 4.1 - Composição química do aço API 5L X70 em estudo.

Elemento %	Fe base	C 0,09	Mn 1,590	Si 0,160	Ni 0,157	Cu 0,132	Nb 0,050	Ti 0,020
Elemento %	Al 0,018	V 0,021	P 0,025	S 0,020	Co 0,006	Mo 0,005	Pb 0,004	Sn 0,002

4.2 Análise microestrutural

4.2.1 Microestrutura como-recebida (CR)

A microestrutura dos aços para dutos comerciais pode ser composta por diversas fases constituintes, como ferrita poligonal, perlita, ferrita acicular, ferrita bainítica, entre outras. Uma composição química adequada por meio da adição de elementos de liga e os parâmetros técnicos usados nos processos de controle termomecânico são fatores determinantes para a formação da microestrutura ideal a qual deve oferecer o potencial para obter propriedades mecânicas otimizadas para aços de dutos e tubulações [81, 82].

A figura 4.1 mostra um esquema de visualização 3D da microestrutura CR nos planos CL, LE e CE, onde é possível verificar com mais evidência a orientação da microestrutura nos planos LE e CE.

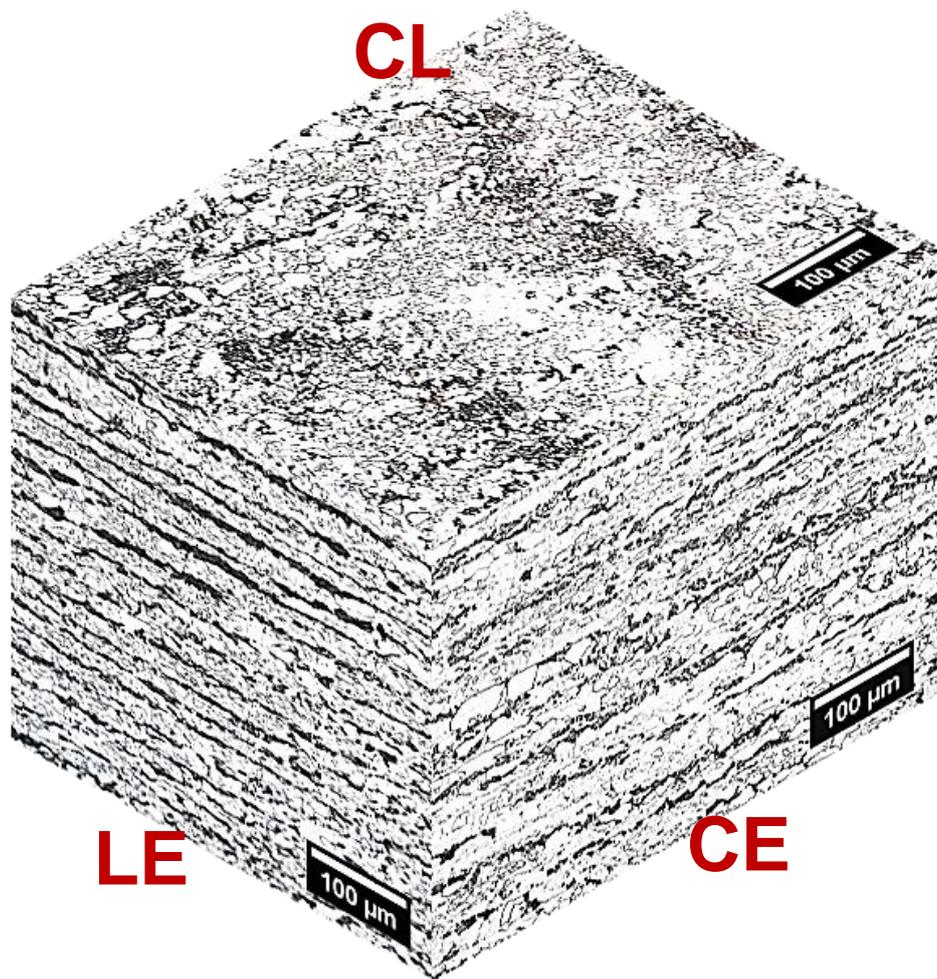


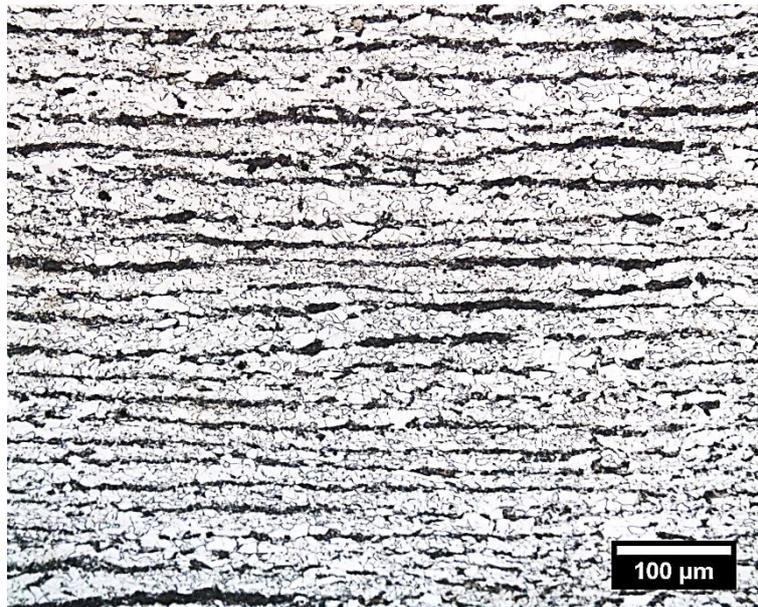
Figura 4.1 – Representação da microestrutura como-recebida (CR) para a chapa do duto com as indicações dos planos CL, LE e CE. Microscopia óptica, ataque nital 2%.

A figura 4.2(a) revela a microestrutura CR representativa do aço do duto no plano transversal da espessura do duto (plano LE na figura 4.1), superfície na qual a trinca se propaga, onde se observa uma matriz bandeada, formada devido ao processo termomecânico de laminação, apresentando camadas de grãos de ferrita (regiões claras) e camadas de perlita (regiões escuras) sobrepostas e orientadas ao longo da microestrutura. Essas camadas sobrepostas podem ser vistas em maior particularidade na figura 4.2(b). No plano longitudinal da espessura do duto (Plano CE na figura 4.1), superfície perpendicular ao plano de propagação da trinca, observou-se também o efeito

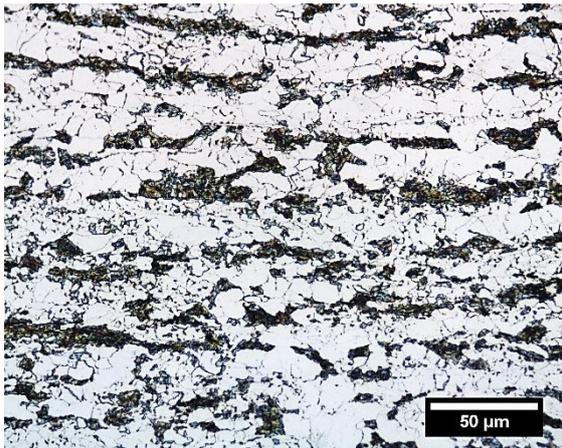
do bandeamento, com características microestruturais similares às observadas no plano LE, conforme pode ser visualizado na figura 4.2(c).

É sabido que a ferrita acicular é um constituinte microestrutural que desempenha papel importante no aumento da resistência e tenacidade de aços para dutos, ou seja, quanto mais ferrita acicular, maiores propriedades mecânicas [81] e, deste modo, maior resistência à propagação de trinca. Entretanto, o microconstituinte ferrítico aqui investigado não foi identificado em grande proporção na forma acicular, apresentando-se basicamente como ferrita poligonal (FP), e a perlita (P) é destacada em maior ampliação, conforme mostradas na figura 4.3. Bainita (B) também foi detectada na microestrutura como-recebida, conforme pode ser vista na figura 4.4.

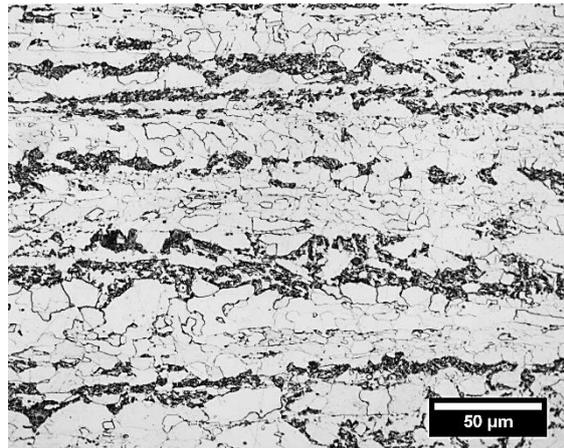
Para Godefroid et al [40], o aço API X70 é aceitável e preferível para projetos de dutos devido à sua boa resistência mecânica sem perda substancial da tenacidade à fratura e resistência à fadiga, onde seu desempenho pode ser ainda melhorado se na microestrutura houver uma proporção menor de perlita, com presença de ferrita acicular e bainita. Essas abordagens indicam que as propriedades mecânicas do aço do duto podem ser melhoradas, uma vez que ferrita acicular e bainita podem ser favorecidas por adições de elementos de liga combinados com os parâmetros do processo termomecânico, possibilitando assim uma melhor eficiência do duto em condições operacionais de carregamentos cíclico e constante, todavia, esse desempenho também dependerá da ação corrosiva do ambiente agressivo sobre os microconstituintes. No próximo item, é relatada a caracterização para a microestrutura CRTT, onde sua morfologia e suas características de orientação são plenamente diferenciadas em relação à microestrutura como-recebida.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2 – Imagens da microestrutura CR do duto de aço API X70 obtida por MO: (a) Visão geral das camadas sobrepostas de ferrita (regiões claras) e perlita (regiões escuras) no plano de propagação da trinca (plano LE). Detalhes do bandejamento: (b) Plano LE. (c) Plano CE. Ataque nital 2%.

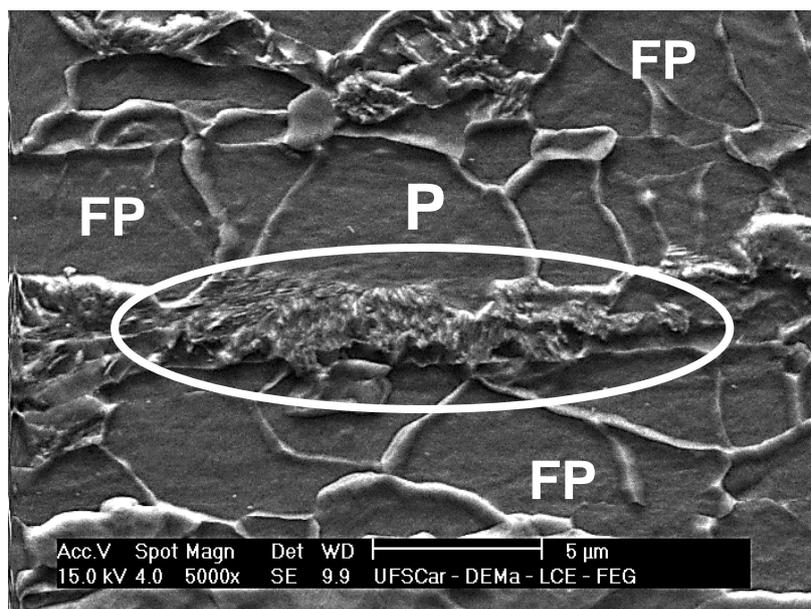


Figura 4.3 – Imagem da microestrutura CR obtida por MEV mostrando a Perlita (P), destacada pela elipse branca, e grãos de ferrita poligonal (FP). Plano LE. Ataque nital 2%.

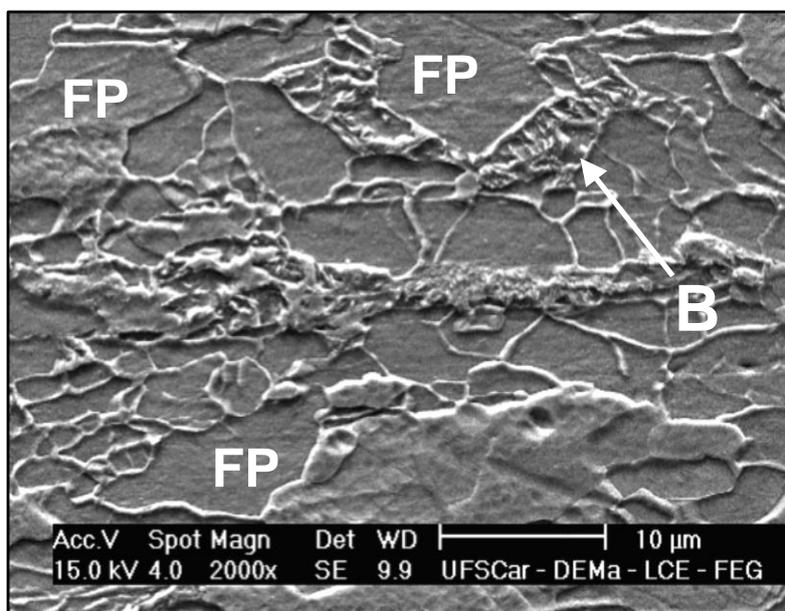


Figura 4.4 – Imagem da microestrutura CR obtida por MEV mostrando a bainita (B), indicada pela seta branca, e grãos de ferrita poligonal (FP). Plano LE. Ataque nital 2%.

4.2.2 Microestrutura como-recebida e termicamente tratada (CRTT)

Análises da microestrutura CRTT foram realizadas por meio de imagens obtidas por microscopias óptica e eletrônica de varredura, testes de microdureza Vickers (HV) e com o auxílio do diagrama CCT para o aço API X70 (figura 3.3). A Figura 4.5 revela a microestrutura gerada, plano LE, após têmpera em óleo mineral sintético. De imediato, se observa que o bandeamento entre camadas de ferrita e perlita presente na microestrutura CR é consideravelmente eliminado, porém alguma orientação microestrutural é possível ainda ser observada. Outra característica importante e claramente perceptível é a homogeneidade granulométrica, acompanhada com refinamento dos grãos. Certamente essas características microestruturais ocorreram devido ao resfriamento proporcionado pelo óleo mineral sintético após austenitização do aço, permitindo com que os grãos evoluíssem de maneira uniforme, minimizando ou mesmo eliminando as deformações ou alongações impostas pelo processo termomecânico de laminação controlada.

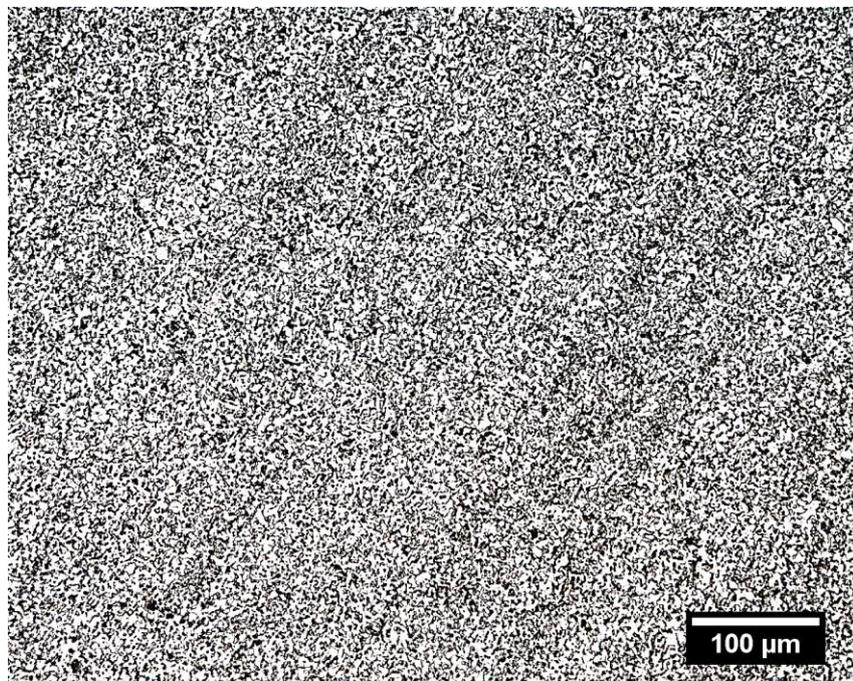


Figura 4.5 – Imagem por MO da microestrutura CRTT, plano LE de propagação da trinca, obtida após resfriamento contínuo em óleo mineral sintético (têmpera). Ataque nital 2%.

A composição global dos microconstituintes da microestrutura CRTT pode ser vista com maior ampliação nas figuras que são mostradas a seguir. As características morfológicas exibidas pela microestrutura aqui investigada se aproximam das observadas por Giorgetti [5] numa região intermediária da ZTA da junta soldada do duto de aço X70. A figura 4.6 exhibe a presença de ferrita poligonal (FP) que se manifesta em maior quantidade na matriz da microestrutura. Além do formato poligonal, a ferrita pode ser também visivelmente identificada na forma de agulha, denominada ferrita acicular (FA), porém em fração bem menor do que a de FP. Setas vermelhas na figura 4.6 indicam a presença da FA na microestrutura. Em contrapartida, dificuldades foram encontradas para a detecção de regiões bainíticas e martensíticas por meio de microscopia óptica, assim como também por MEV, no entanto, foram observadas algumas poucas áreas com características morfológicas que possam indicar a presença de ambas estruturas na microestrutura CRTT, observações essas que são abordadas mais adiante.

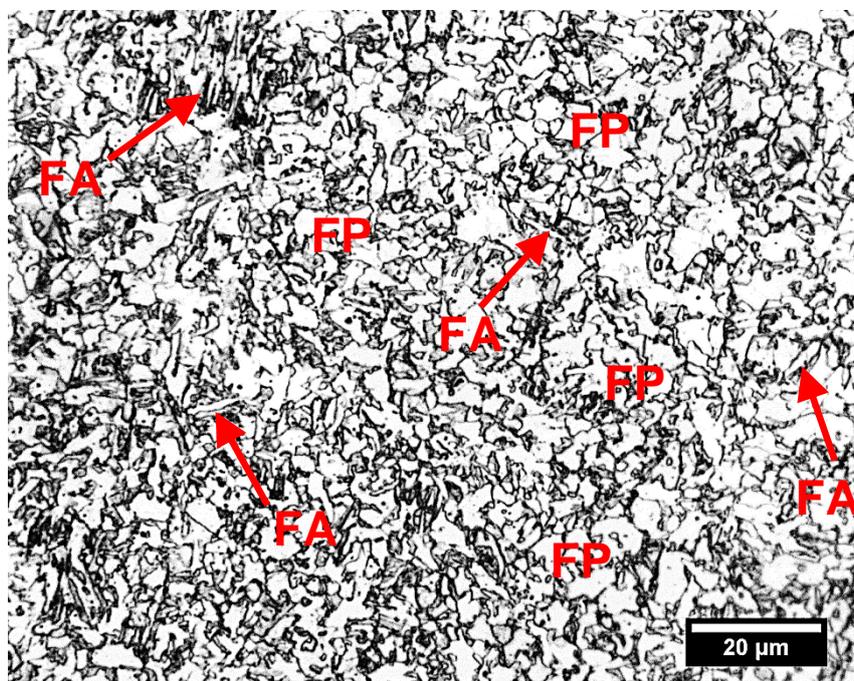


Figura 4.6 – Imagem da microestrutura CRTT, plano LE, capturada por MO. Ferrita poligonal (FP) e ferrita acicular (FA) que estão indicadas por setas vermelhas.. Ataque nital 2%.

Uma importante observação a ser destacada é a não identificação ou o não surgimento da perlita na microestrutura após a têmpera. Segundo Spivakov et al [71], no processo de endurecimento por deformação a quente de chapas de aço X70 à taxas de resfriamento $\geq 20^\circ\text{C/s}$, a decomposição da austenita leva à formação de ferrita e bainita e ausência de perlita. Isso é perfeitamente verificado pois a falta da estrutura perlítica na microestrutura CRTT certamente indica que a taxa de resfriamento gerada pelo óleo mineral sintético atingiu esses níveis de velocidade, provavelmente em um patamar próximo a 20°C/s , diferentemente do nível de taxa que se esperava atingir (por volta de 10°C/s) para obtenção da microestrutura desejada. Contudo, observa-se que a transformação austenita-ferrita ocorreu em maior proporção, com a formação de alguma provável pequena fração de bainita e martensita, conforme curvas de resfriamento contínuo no diagrama CCT na figura 3.3. Áreas vizinhas que possivelmente revelam características da bainítica (B) e martensítica (M) são indicadas por elipses vermelhas na figura 4.7.a seguir.

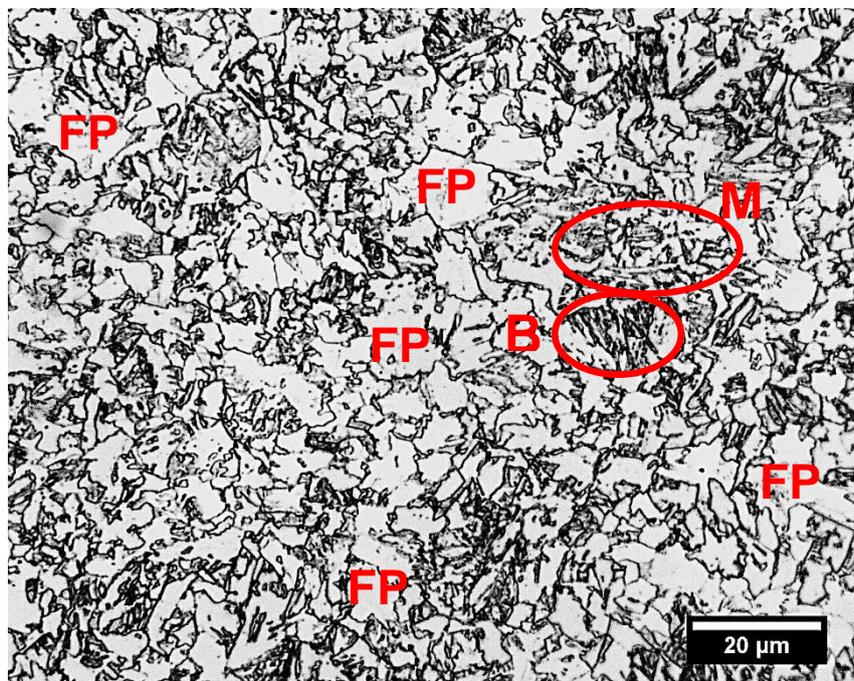


Figura 4.7 – Imagem da microestrutura CRTT, plano LE, capturada por MO, destacando a FP na matriz e regiões com características martensíticas(M) e bainíticas (B), destacadas pelas elipses vermelhas. Ataque nital 2%.

Na figura 4.8 tem-se imagem obtida por MEV, mostrando claramente grãos de ferrita poligonal (FP), bem como uma certa fração de grãos de ferrita acicular (FA). A FP se mostrou em maior proporção na microestrutura CRTT. Novas dificuldades surgiram em observar estruturas que apontem para a bainita ou a presença de martensita por meio de análise de MEV. Observou-se região com características que sugerem a presença de bainita (figura 4.9), porém essa observação não se mostra muito clara, haja vista o ataque químico se mostrar ineficiente ou a qualidade da imagem não ser satisfatória. Contudo, fica evidente que os tratamentos térmicos realizados proporcionaram modificações na microestrutura CR, principalmente no que se refere ao bandeamento, o qual é praticamente eliminado da microestrutura, e a não identificação da perlita. A análise microestrutural indica que a microestrutura CRTT é composta fundamentalmente por ferrita poligonal e ferrita acicular, com possibilidades de uma pequena quantidade de bainita/martensita.

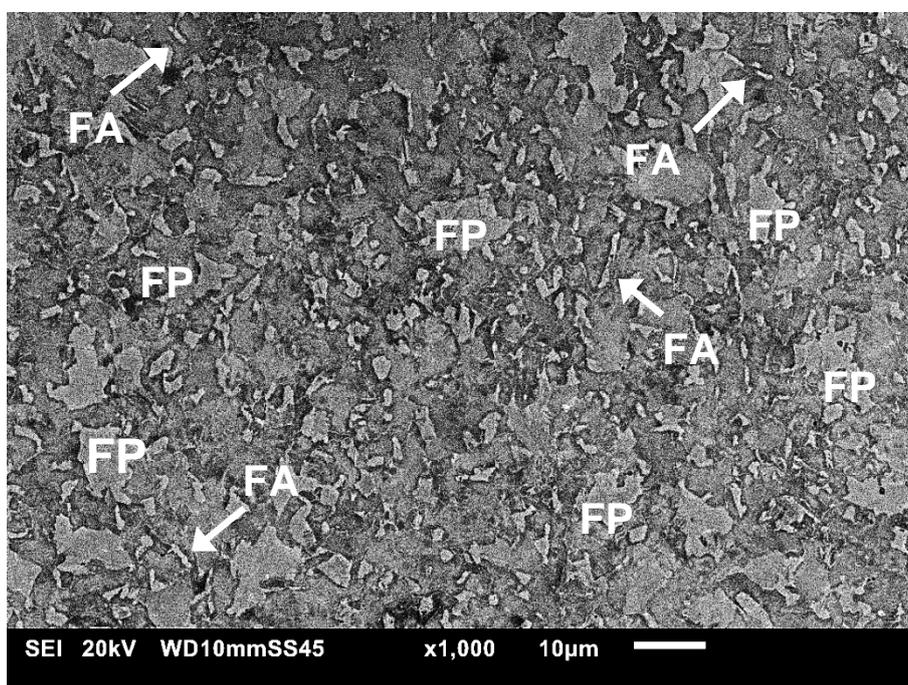


Figura 4.8 – Imagem da microestrutura CRTT, plano LE, capturada por MEV, mostrando a matriz microestrutural composta principalmente por ferrita poligonal (FP). Setas brancas indicando a ferrita acicular (FA). Ataque nital 2%.

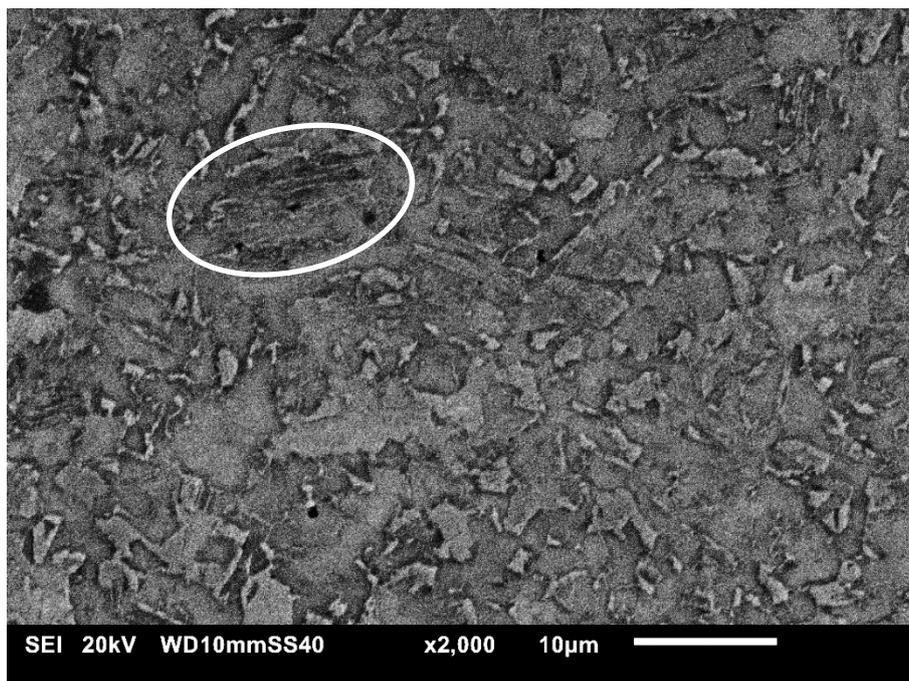


Figura 4.9 – Imagem da microestrutura CRTT, plano LE, capturada por MEV. Região de características da bainítica, indicada pela elipse branca. Ataque nital 2%.

4.3 Microdureza

As avaliações de microdureza foram realizadas a partir de testes cujas leituras das medidas foram feitas na escala Vickers (HV) nos diferentes planos (LE, CE e CL) para as microestruturas CR e CRTT. Sabe-se que a dureza da ferrita é bem abaixo em relação a da bainita e martensita e conforme análise microestrutural no item anterior, a presença dessas estruturas pode proporcionar aumento significativo da microdureza. No entanto, pode-se considerar que a propriedade de microdureza não sofreu mudanças significativas entre as duas microestruturas, levando em conta os valores de média e de desvio padrão (DP) encontrados.

A tabela 4.2 revela de forma sintetizada os resultados de microdureza obtidos no plano LE para as microestruturas CR e CRTT. Diferenças importantes dos valores atingidos nos planos CE e CL não foram observadas em relação ao plano LE, haja vista a similaridade dos dados de microdureza

encontrados nos três planos. Os valores de microdureza para a microestrutura CR se mostraram compreendidos numa faixa onde o menor valor encontrado foi da ordem de 210 HV e o maior em torno de 250 HV, apresentando uma média de 235 HV. Esses valores se mostram compatíveis com os dados de microdureza encontrados por Giorgetti [5] e Francisco [83] para o metal de base. Já para a microestrutura CRTT, foi identificada uma faixa de microdureza de 220 HV a 260 HV e média de 229 HV. Um mapeamento de microdureza em junta soldada realizado por Giorgetti [5] revelou uma faixa de valores para a ZTA similar ao intervalo de valores obtido para a microestrutura CRTT. Isso indica que a microestrutura desenvolvida nesta pesquisa se aproxima da microestrutura da referida ZTA, pelo menos no que diz respeito à microdureza. Francisco [83] registrou valor mínimo de 200 HV e máximo de 230 HV para investigações de microdureza em áreas da ZTA de soldas circunferenciais de aço API X70, faixa também que se mostra similar à observada para a microestrutura CRTT.

Tabela 4.2 – Faixa de microdureza Vickers ($HV_{0,3}$) para as microestruturas CR e CRTT no plano LE.

Microestrutura	Microdureza ($HV_{0,3}$)		
	mínima	máxima	média
CR	210	250	235 ± 9
CRTT	220	260	229 ± 8

4.4 Impacto Charpy

Os resultados de absorção de energia nos testes Charpy para CPs com microestruturas CR e CRTT estão dispostos na tabela 4.3. Foram executados 5 (cinco) testes para cada tipo de microestrutura à temperatura ambiente e à 0°C. De acordo com API 5L [2], a média mínima de energia absorvida em testes realizados a 0°C num conjunto de três CPs deve ser de 27 J (joule), para os casos de tubos com diâmetro externo entre 20 e 30 pol. A média de energia absorvida para a microestrutura CR à temperatura ambiente e a 0°C se mostrou em torno de 208 ± 5 J e 213 ± 6 J, respectivamente. Giorgetti et al [84] observaram uma energia de fratura à temperatura ambiente por volta de 233 J para o aço X70 com microestrutura como-recebida. Já para a microestrutura CRTT as médias de energia foram de aproximadamente 204 ± 12 J em temperatura ambiente e 200 ± 9 J a 0°C. Analisando os resultados, observa-se uma tendência de absorção de energia pouco maior para a microestrutura CR. Verifica-se também uma certa dispersão das energias absorvidas pela microestrutura CRTT. Diante dos resultados, as energias absorvidas em todos os testes Charpy realizados satisfazem às condições requisitadas pela norma API 5L para qualquer teste individual ou em grupo.

. Tabela 4.3 – Valores de energia absorvida do aço API X70 com microestruturas CR e CRTT.

CP	Energia (J)		Energia (J)	
	Microestrutura CR		Microestrutura CRTT	
	T=ambiente	T=0°C	T=ambiente	T=0°C
CP1	204	215	194	199
CP2	208	206	192	198
CP3	204	206	208	205
CP4	212	217	220	186
CP5	213	219	206	210
Média	208 ± 5	213 ± 6	204 ± 12	200 ± 9

As figuras 4.10(a) e 4.10(b) exibem a aparência de fratura representativa dos CPs ensaiados a 0°C para os tipos de microestrutura aqui investigados. Os testes a temperatura ambiente também revelaram áreas e aspecto de fratura semelhantes, o que reflete e está diretamente relacionado com os valores próximos de energia absorvida encontrados a 0°C em ambas microestruturas. Segundo ASTM E23 [73], aços carbono costumam exibir uma região de clivagem clássica a qual identifica a região de fratura instável caracterizada por uma área de fratura brilhante bem definida e que pode ser facilmente reconhecida e medida. Outros aços, tais como do tipo temperado e revenido, apresentam uma região de fratura instável que consiste numa mistura íntima de facetas de clivagem e *dimples* de fratura dúctil (aparente apenas em grandes ampliações). Alguns aços fragilizados podem apresentar fratura parcialmente intergranular e nesses casos, a área de fratura instável pode não ser tão fácil de identificar [73].

Na figura 4.10 estão delimitadas áreas identificadas por A1, A2 e A3 para a microestrutura CR e B1, B2 e B3 para a microestrutura CRTT. Nesta pesquisa, as investigações feitas na região inicial de fratura para a microestrutura CR revelaram a presença de algumas delaminações. A superfície de fratura com essas estruturas delaminadas podem ser vistas na figura 4.10(a), delimitada pela área A1. Observa-se uma fratura do tipo quase-clivagem para essa região A1, conforme visto na figura 4.11(a). No entanto, essas características não são perfeitamente identificadas na microestrutura CRTT, onde basicamente ocorre a formação de microvazios oriundos de fratura dúctil, conforme indicada na área delimitada por B1 na figura 4.10(b) e em maiores detalhes na figura 4.11(b). Segundo Joo et al [85], amostras Charpy que exibem delaminação paralela ao plano de laminação estão associadas a uma maior energia absorvida durante o processo de fratura. Sendo assim, a presença de delaminações na superfície de fratura após teste Charpy pode ser um indício no qual sugere a maior tendência de absorção de energia pela microestrutura CR em relação à CRTT, conforme já relatado anteriormente.

Superfície com aspecto de fratura por quase-clivagem, e praticamente sem a presença de *dimples*, se mostrou evidenciada nas regiões de fratura

instável (A2 e B2) para os dois tipos de microestrutura, conforme imagens que podem ser vistas nas figuras 4.12(a) e 4.12(b). A imagem da figura 4.13(a) revela um mecanismo misto de fratura na região A3 para a microestrutura CR, com a presença de microvazios e de áreas típicas com características de quase-clivagem. Na figura 4.13(b) tem-se uma fratura que demonstra o caráter dúctil da microestrutura CRTT na região final de fratura (B3), com a predominância de microvazios coalescidos.

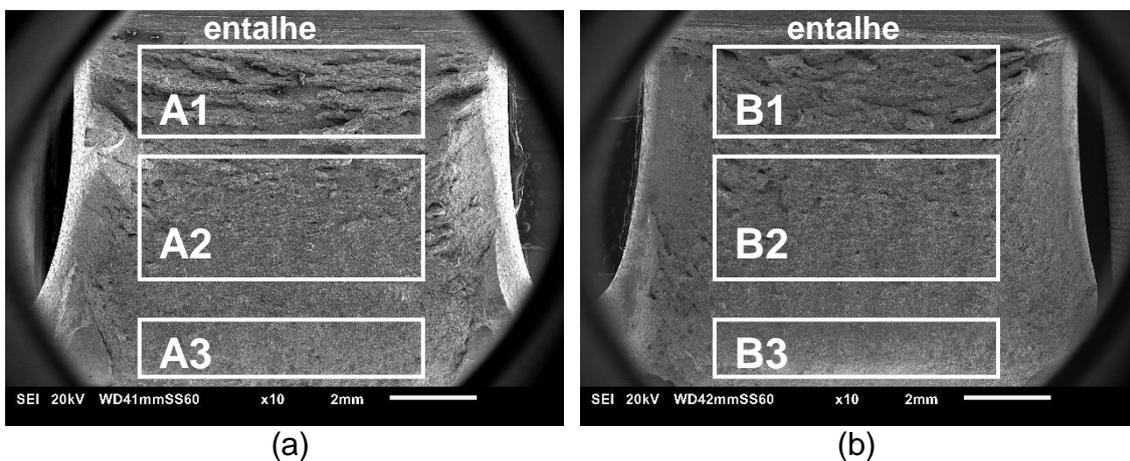


Figura 4.10 – Aparência geral da superfície de fratura indicando as regiões de início, meio e final de ruptura após teste Charpy a 0°C: (a) Microestrutura CR, 215 J. (b) Microestrutura CRTT, 198 J.

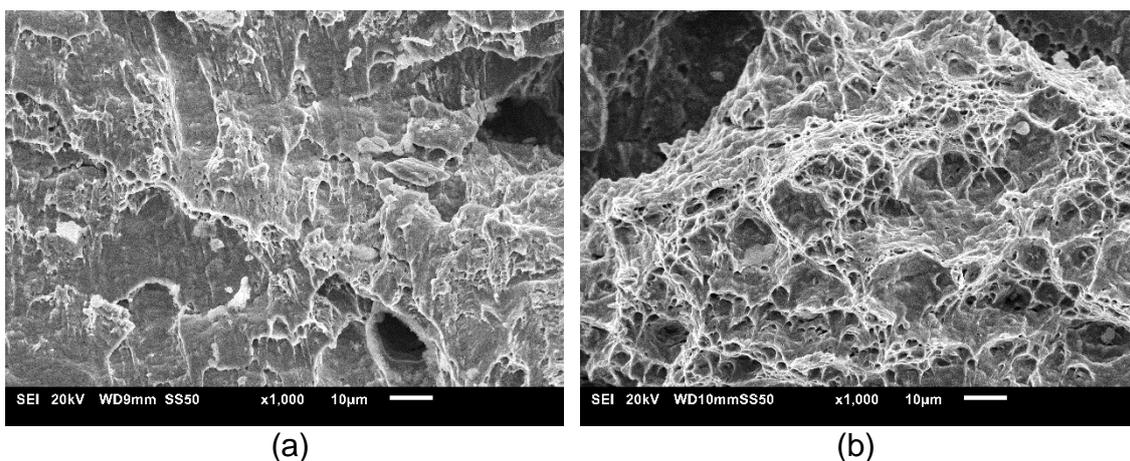


Figura 4.11 – Região inicial de fratura: (a) A1 – Microestrutura CR, fratura do tipo quase-clivagem, 215 J. (b) B1 - Microestrutura CRTT, formação de microvazios coalescidos, 198 J.

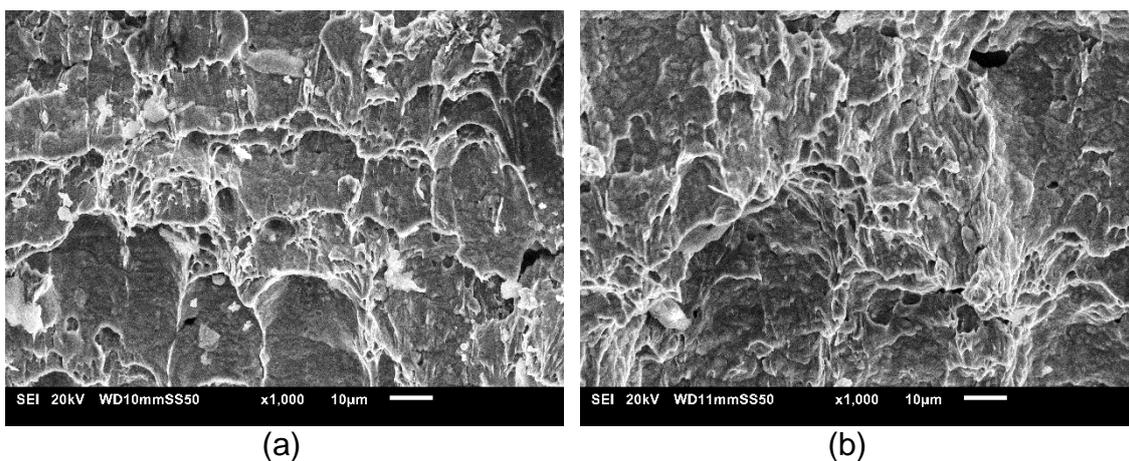


Figura 4.12 – Região de fratura instável: (a) A2 – Microestrutura CR, fratura com aspecto de quase-clivagem, 215 J. (b) B2 - Microestrutura CRTT, fratura com aspecto de quase-clivagem, 198 J.

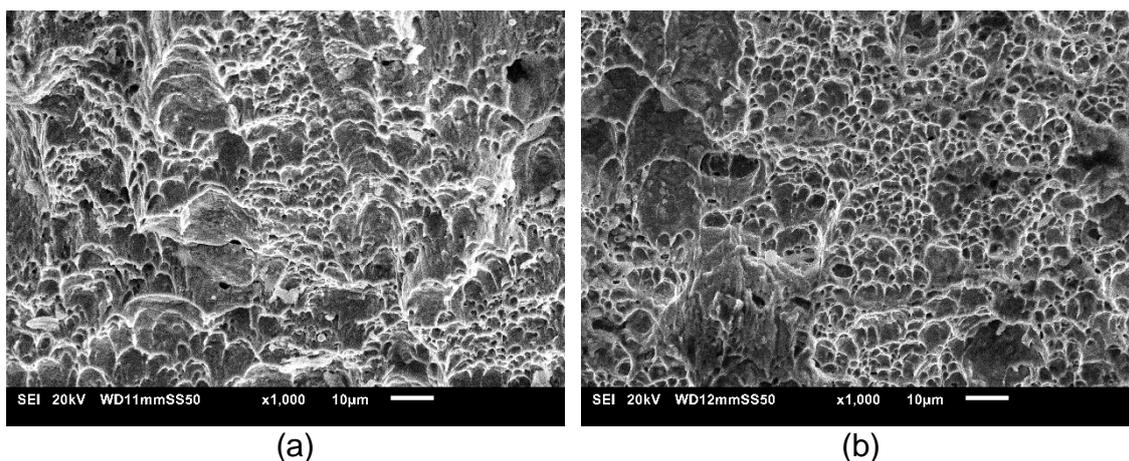


Figura 4.13 – Região final de fratura: (a) A3 - Microestrutura CR, fratura mista com áreas de quase clivagem e presença de microvazios, 215 J. (b) B3 - Microestrutura CRTT, fratura predominantemente dúctil, 198 J.

4.5 Testes de corrosão por imersão química

Os testes de corrosão por imersão química foram realizados em amostras de aço API X70 e os resultados e análises desses ensaios estão demonstrados neste tópico. Na figura 4.14 é mostrado o aspecto das amostras

de aço X70 após execução dos testes. Analisando as amostras é possível observar os efeitos da solução sobre a superfície das mesmas. Esse efeito parece se mostrar mais evidente e intenso nas amostras com microestrutura CR, figura 4.14(a), do que nas amostras com microestrutura CRTT, figura 4.14(b). Esse comportamento mais agressivo por parte da solução etanólica certamente indica que as amostras com microestrutura CR apresentam menos resistência ao serem expostas à solução, haja vista que os ensaios foram realizados sob condições similares de tempo, ambiente e temperatura para os dois tipos de microestrutura. Isso também nos direciona a avaliar a interação microestrutura/ambiente etanólico, o que pode implicar diretamente no mecanismo de crescimento de trinca em CST e em CF, uma vez que ambos processos são influenciados por essa interação.



Figura 4.14 – Aspecto das amostras de aço X70 após 90 dias totalmente imersas em solução etanólica sintética sob agitação: (a) Microestrutura CR. (b) Microestrutura CRTT.

A figura 4.15(a) mostra a superfície de uma amostra com microestrutura CR submetida à captura de imagens por MEV e análise EDS. A área de interesse está identificada pelo retângulo verde na referida figura. A área investigada revela a formação de várias regiões de óxido e um tipo de corrosão que se estende sob a forma de finos filamentos no sentido de laminação da chapa, passando pelos óxidos e evoluindo por várias áreas da superfície da amostra. Essas descrições e características podem ser observadas na imagem da figura 4.15(b). Na figura 4.16(a) pode-se visualizar a formação de óxido de

ferro sobre a amostra. O ponto A na figura 4.16(b) indica o local de realização da análise EDS para avaliação do oxido, o qual se caracterizou por apresentar um elevado pico de oxigênio [espectro na figura 4.16(c)], revelando efeito de corrosão nessa região. No ponto B indicado na figura 4.16(b) foi realizada análise EDS e obtido o espectro de elementos [figura 4.16(d)] onde identificou-se um pequeno pico de oxigênio, indicando assim a provável presença de uma fina camada de óxido de ferro sobre a superfície da amostra. Maiores detalhes de morfologia de uma região de óxido de ferro formado são mostrados na figura 4.17(a) e os pontos C e D indicam os locais de realização da análise EDS na qual os resultados são apresentados nas figuras 4.17(b) e 4.17(c), respectivamente.

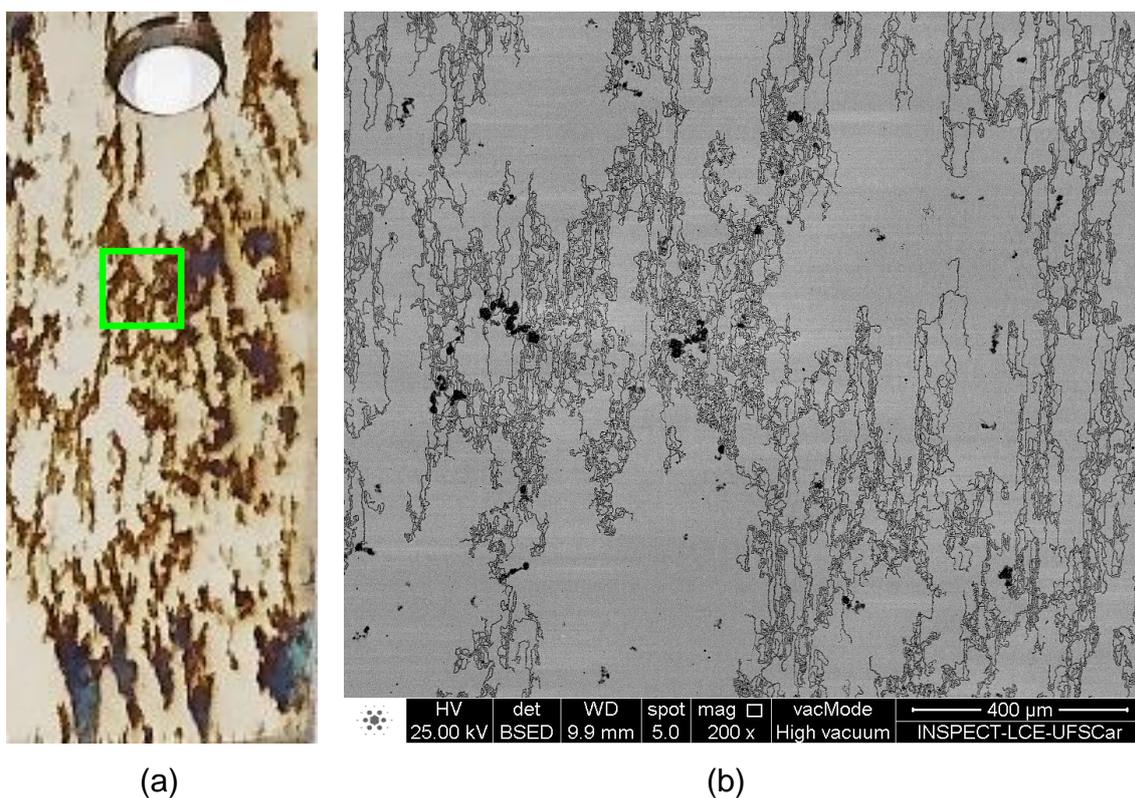
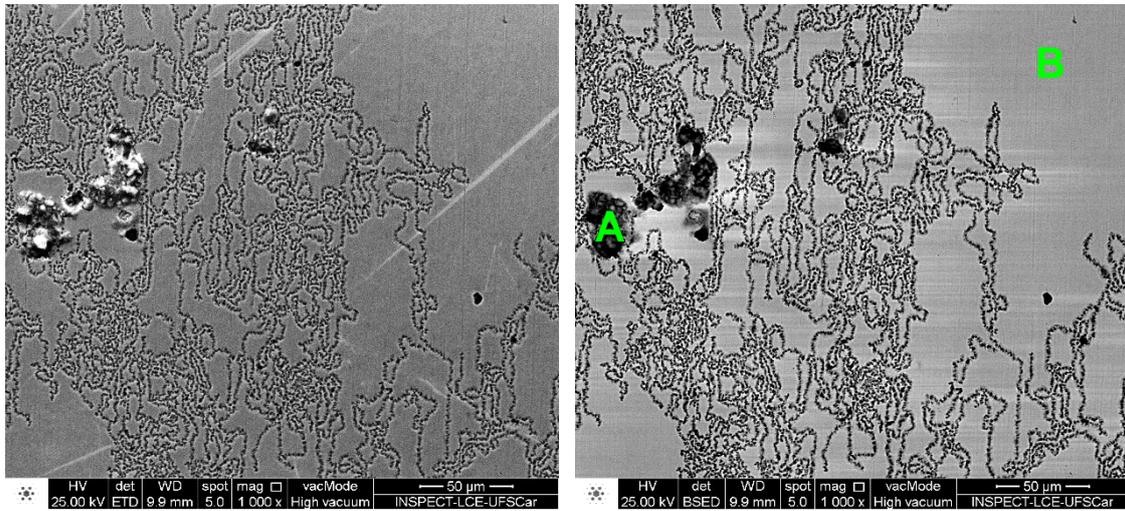
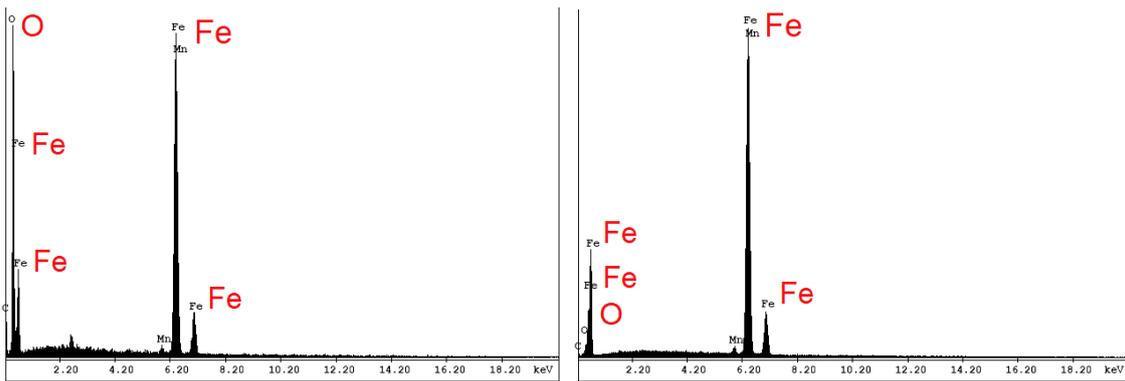


Figura 4.15 – (a) Aspecto da amostra com microestrutura CR após teste de corrosão por imersão. Retângulo verde indica a região de análise MEV/EDS. (b) Regiões de óxidos (áreas escuras) e finos filamentos no sentido de laminação da chapa formados por conta da reação com a solução etanólica sintética.



(a)

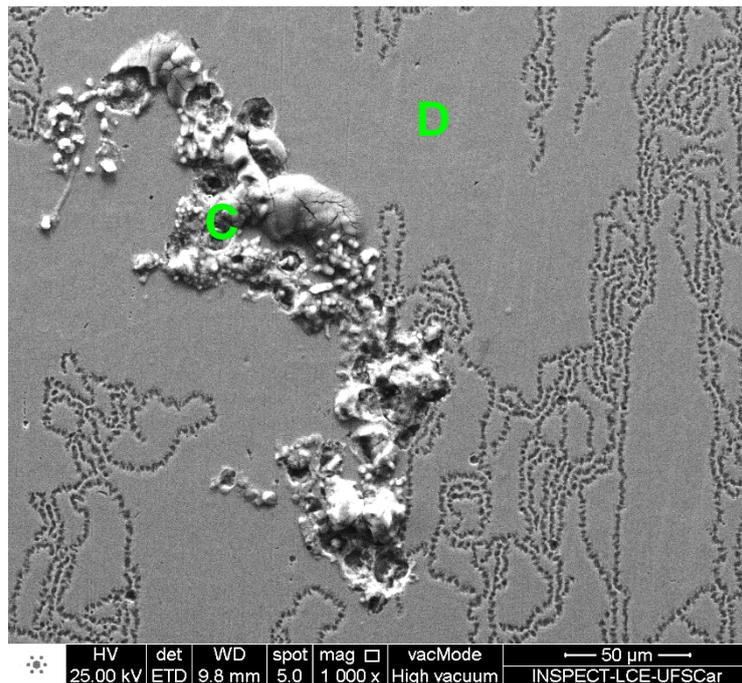
(b)



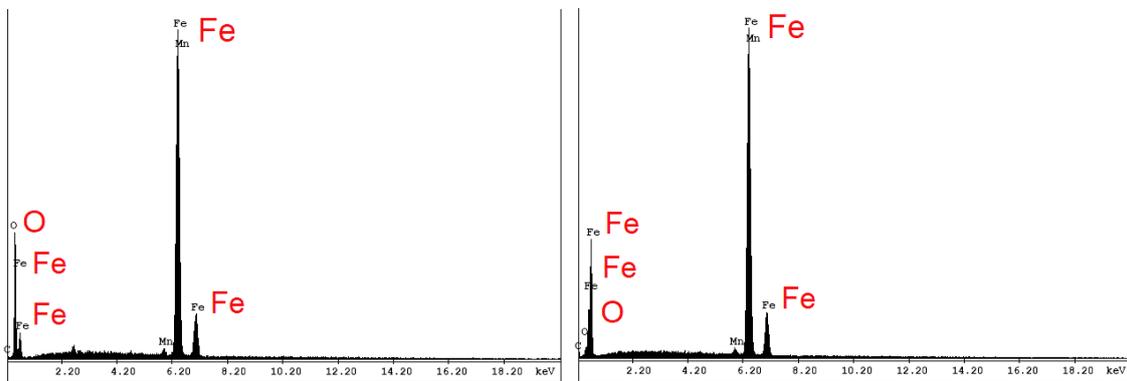
(c)

(d)

Figura 4.16 – (a) Imagem por MEV modo SE revelando a presença de óxido de ferro. (b) Imagem por MEV modo BSE, indicando os pontos A e B da análise por EDS. (c) Espectro de elementos no ponto A. (d) Espectro de elementos no ponto B.



(a)



(b)

(c)

Figura 4.17 – (a) Imagem por MEV modo SE de oxido de ferro formado na superfície de amostra com microestrutura CR, indicando os pontos C e D da análise por EDS: (b) Espectro de elementos no ponto C. (c) Espectro de elementos no ponto D.

Amostra com microestrutura CRTT após realização de teste de imersão é mostrada na figura 4.18(a). A área delimitada da amostra pelo retângulo verde é visualizada na figura 4.18(b), onde regiões com finos filamentos na direção de laminação decorrentes da interação com a solução foram

visualizados, assim como a formação de várias regiões oxidadas superficiais. Essas características podem ser vistas também com maior ampliação na figura 4.19(a). Análise por EDS realizada nos pontos E e F indicados na figura 4.19(b) revelaram espectros que exibem baixos picos de oxigênio nas regiões oxidadas acima mencionadas e nas demais áreas da superfície da amostra. Isso indica e sugere que ocorre a formação de uma fina película ou camada de óxido de ferro ao longo da superfície da amostra. Os referidos espectros podem ser vistos nas figuras 4.19(c), ponto E, e 4.19(d), ponto F. Tais avaliações nos indicam que a microestrutura CRTT apresenta uma maior resistência frente ao poder agressivo da solução etanólica sintética quando comparada com a microestrutura CR.

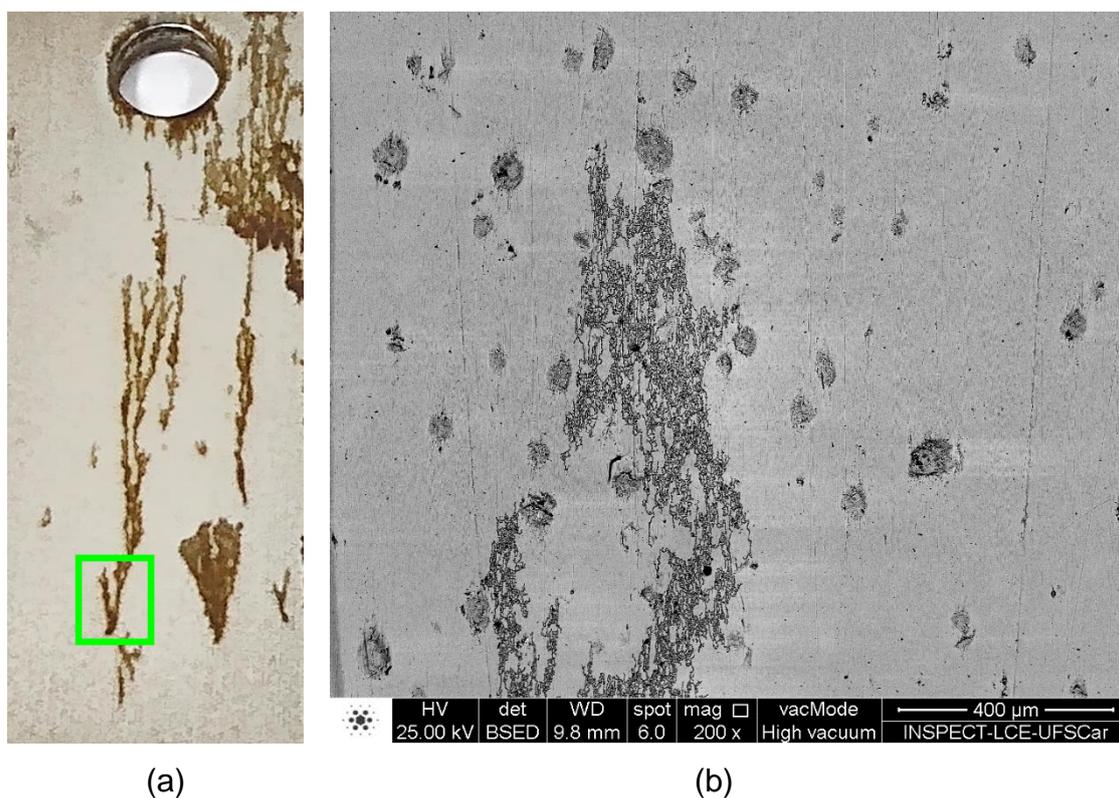


Figura 4.18 – (a) Aspecto da amostra com microestrutura CRTT após teste de corrosão por imersão. Retângulo verde indica a região de análise MEV/EDS. (b) Filamentos finos no sentido de laminação da chapa formados por conta da reação com a solução etanólica sintética.

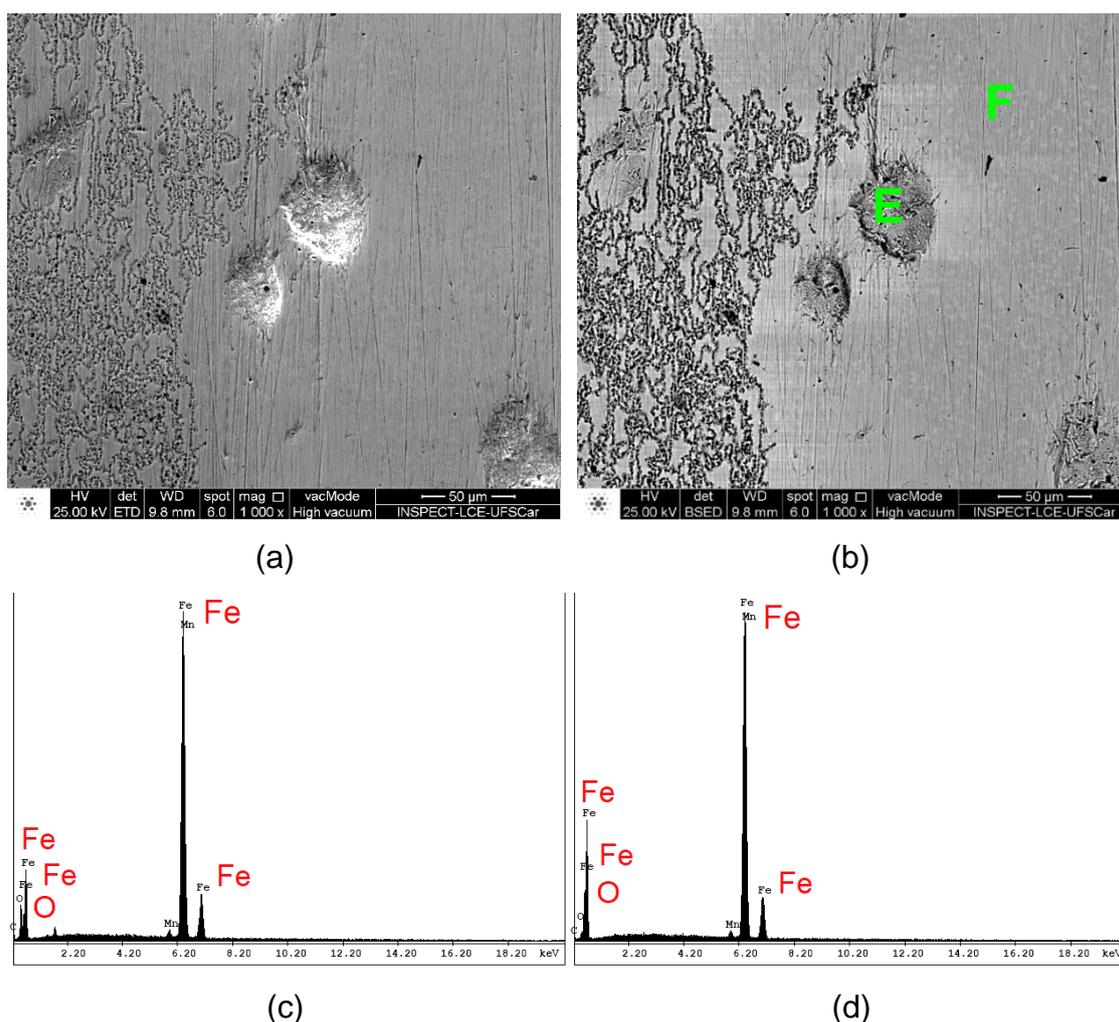


Figura 4.19 – (a) Imagem por MEV modo SE. (b) Imagem por MEV modo BSE, indicando os pontos E e F da análise por EDS. (c) Espectro de elementos no ponto E. (d) Espectro de elementos no ponto F.

Após limpeza para remoção de eventual produto de corrosão, descrita no item 3.7 de materiais e métodos, as massas finais, perdas de massa e taxas de corrosão foram obtidas e seus valores estão dispostos nas tabelas 4.4 e 4.5 para as amostras com microestruturas CR e CRTT, respectivamente. Foi observado muito pouca diferença entre as perdas de massa por ambos tipos de microestrutura, o que refletiu em taxas de corrosão levemente diferentes. Por meio da equação 3.1 as taxas de corrosão foram calculadas (em $\mu\text{m}/\text{ano}$) para cada amostra ensaiada. A taxa de corrosão média para a microestrutura CR ficou em torno de $0,4 \mu\text{m}/\text{ano}$, com desvio padrão de $\pm 0,04$. Para a

microestrutura CRTT a taxa encontrada foi ligeiramente menor, próximo de $0,32 \pm 0,045 \mu\text{m/ano}$. Por mais que tenha sido observado uma sensível diferença entre as taxas de corrosão, os dados obtidos sinalizam que para a microestrutura CR é esperado um maior efeito de corrosão provocado pela solução etanólica sintética sob o material e, conseqüentemente, esses efeitos podem interferir diretamente no comportamento de propagação de trincas em CST e em corrosão-fadiga. Conclui-se que esses resultados trazem uma importante discussão entre as microestruturas expostas ao ambiente etanólico, no entanto, um tempo de ensaio consideravelmente maior poderia ou pode ser indicado por conta do ambiente etanólico se mostrar pouco agressivo, e deste modo realizar uma observação com maior segurança das perdas de massa e da obtenção das taxas de corrosão.

Tabela 4.4 – Dados de massa e taxa de corrosão para as amostras com microestrutura CR após 90 (noventa) dias imersas em solução etanólica sintética sob agitação.

Amostra	Microestrutura CR			
	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Tx.cor. ($\mu\text{m/ano}$)
1	23,8961	23,8940	0,0021	0,44
2	23,0600	23,0581	0,0019	0,40
3	24,0989	24,0972	0,0017	0,36

Tabela 4.5 – Dados de massa e taxa de corrosão para as amostras com microestrutura CRTT após 90 (noventa) dias imersas em solução etanólica sintética sob agitação.

Amostra	Microestrutura CRTT			
	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Tx.cor. ($\mu\text{m/ano}$)
1	23,4203	23,4186	0,0017	0,36
2	23,0861	23,0846	0,0015	0,32
3	23,3855	23,3842	0,0013	0,27

4.6 Avaliação de CST em solução etanólica sintética

4.6.1 Testes com microestrutura CR em SESC

Testes em BTM foram realizados para analisar a suscetibilidade do aço exposto em SESC. A figura 4.20 mostra as curvas tensão-deformação nominal obtidas em corpos de prova entalhados usinados no sentido de laminação da chapa do duto. Autores relataram que uma taxa de deformação crítica da ordem de 10^{-7} s^{-1} é necessária para que trincas de CST se propaguem no aço API X70 exposto a etanol combustível simulado [38], no entanto, taxas maiores ou menores podem ser empregadas, dependendo da combinação metal-ambiente, variáveis experimentais e dos propósitos de teste [37].

Nesta pesquisa, os testes foram conduzidos aplicando-se uma taxa de deformação de 10^{-6} s^{-1} a qual permitiu provocar o efeito de CST. Foi constatada uma perda de alongamento importante dos corpos de prova com entalhe quando expostos à solução etanólica sintética circulante em comparação com os CPs testados em ar, indicando um efeito significativo da CST. Analisando as curvas dispostas na figura 4.20, essa redução significativa na deformação plástica ou perda de ductilidade do aço API X70 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 em testes realizados com corpos de prova não-entalhados. As curvas apresentaram maior dispersão dos resultados, principalmente na deformação total mas também indicaram algum efeito da suscetibilidade ao fenômeno de CST. Conforme se observa na figura 4.21, no meio etanólico houve uma tendência de redução da ductilidade, porém com alterações pouco expressivas na tensão de escoamento e no limite de resistência à tração.

Aços carbono com relações de deformações plástica e resistências à tração obtidas a partir do ambiente de teste e ambiente base ao ar substancialmente reduzidas do valor 1,0 podem ser designados como aços de classe 3, o que indica um comportamento à CST substancial [39]. A razão de deformação plástica média de corpos de prova com entalhe ensaiados em SESC e ao ar provou ser próximo a 0,42, ou seja, significativamente reduzida

de 1,0, entretanto, a razão de resistência à tração para os dois ambientes ficou próxima de 0,94, o que caracteriza maior resistência ao efeito.

Estudo realizado em aço API X70 em testes com BTB encontrou evidências de que o etanol causa CST [46, 47] e que o uso de corpos de prova entalhados torna essa suscetibilidade mais evidente [47]. Os resultados obtidos aqui revelaram a sensibilidade à CST e a notável contribuição do entalhe, como visto na figura 4.22 confrontando corpos de prova entalhados e não-entalhados, onde se demonstra redução considerável da capacidade de deformação permanente acompanhada de um aumento da tensão de escoamento e do limite de resistência à tração, corroborando com avaliações anteriores para o aço API X70 exposto ao ambiente etanólico simulado.

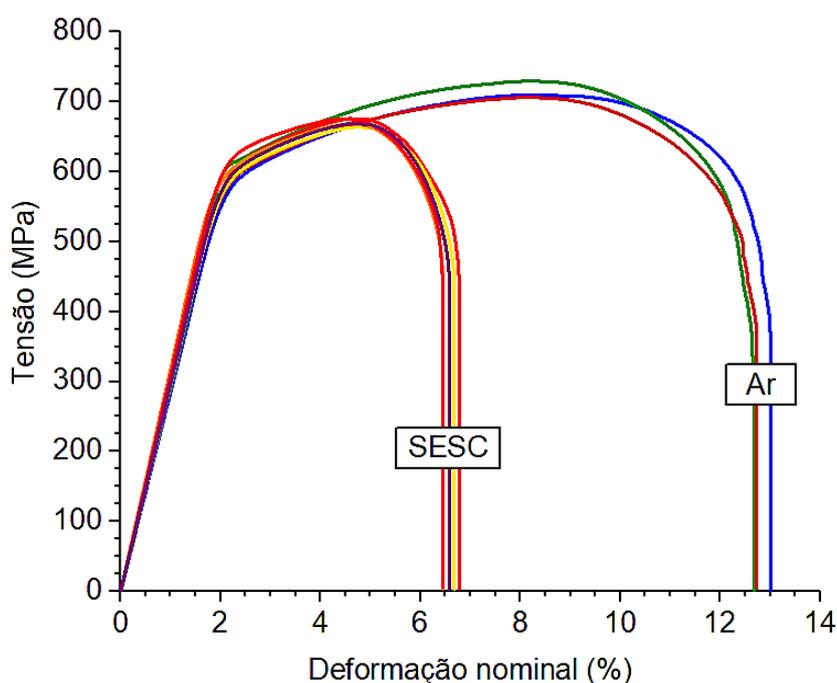


Figura 4.20 – Curvas tensão-deformação nominal do aço X70 obtidas de CPs entalhados com microestrutura CR após testes em BTB em SESC e ao ar.

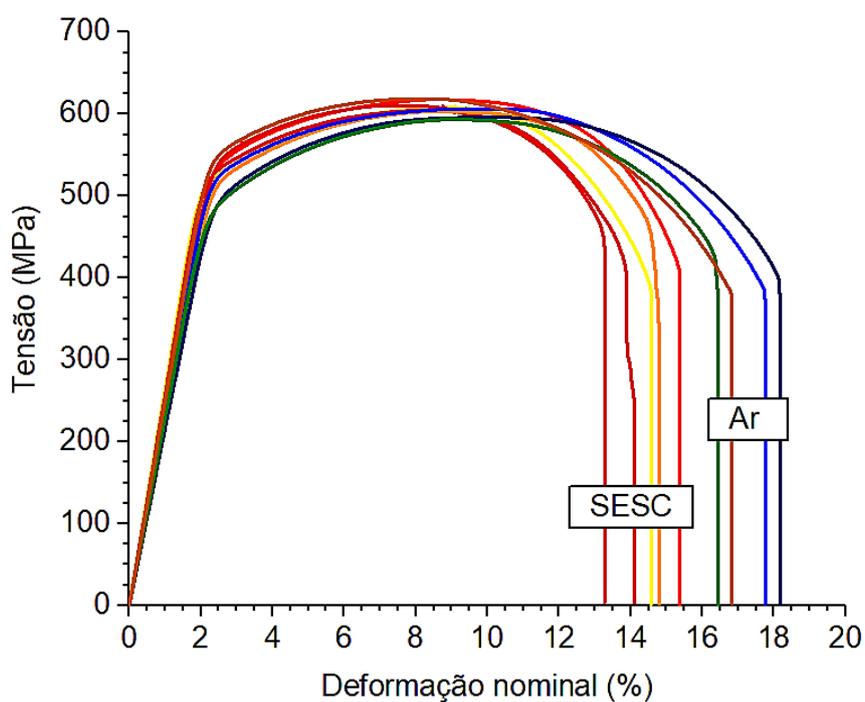


Figura 4.21 – Curvas tensão-deformação nominal do aço X70 obtidas de CPs não-entalhados com microestrutura CR após testes em BTB em SESC e ao ar.

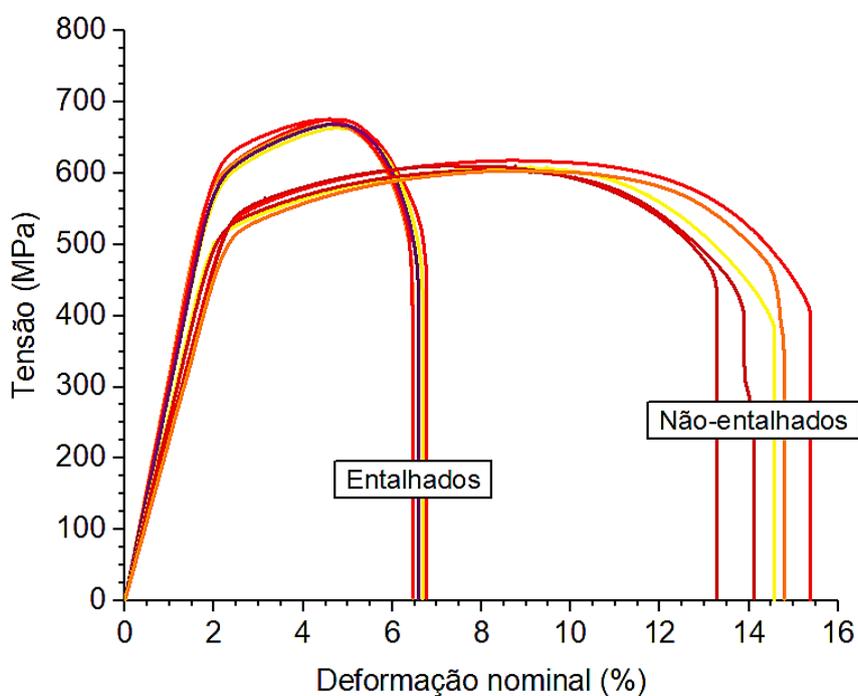


Figura 4.22 – Curvas tensão-deformação nominal do aço X70 obtidas de CPs entalhados e não-entalhados com microestrutura CR após testes em BTB em SESC.

Superfícies de fratura para aço API X70 em SESC revelaram um comportamento mais frágil em relação ao ar, exibindo um micromecanismo misto composto de quase-clivagem ou facetas intergranulares semelhantes à clivagem, confirmando assim sua suscetibilidade a CST em ambiente etanólico [46, 47]. Em estudo proposto, foi relatada a presença de aros com características de fratura frágil típica, formados imediatamente após o entalhe dos corpos de prova de aço API expostos a amostras de etanol combustível [48]. Na figura 4.23(a) são mostrados os aspectos de fratura de corpos-de-prova entalhados testados em ar, onde é evidenciado um micromecanismo formado pela coalescência de microvazios (*dimples*), típica de fratura dúctil, ao longo de toda a superfície fraturada, indicando ausência de CST, alternando com algumas áreas de fratura mais frágil produzida pelo mecanismo de quase-clivagem, figura 4.23(b). Outras características são a presença de delaminações e divisões na direção de laminação que estão associadas à anisotropia microestrutural em aços que são laminados de forma controlada, devido aos efeitos de alguma textura e orientação preferencial ou à proporção de grãos de ferrita alongados [86, 87]. A figura 4.24(a) revela a superfície de fratura de um corpo de prova após o teste com BTB em SESC, onde é reconhecida uma borda externa de fratura frágil característica do efeito de CST e uma região central de fratura dúctil. O “anel” de CST possui superfície mais plana com morfologia de fratura indicativa de transgranular por quase-clivagem, bem como trincas intergranulares secundárias e fratura orientada devido ao bandejamento microestrutural, conforme pode ser visto na figura 4.24(b). Já na região do núcleo é observada a presença de microvazios, figura 4.24(c). A figura 4.25 revela uma superfície de fratura dúctil obtida com BTB em ar de um CP sem entalhe, com a existência de grande quantidade de coalescência de microvazios nas proximidades ao entalhe, entretanto, mais ao centro é possível observar um comportamento misto de fratura, com presença de *dimples* e áreas do tipo quase-clivagem.

O efeito de fragilização causado pela CST se mostrou menos evidente em corpos de prova não-entalhados, conforme analisado anteriormente pelas curvas tensão-deformação nominal. A figura 4.26(a) mostra a superfície de

fratura geral para CP não entalhado, onde uma pequena área é representativa da suscetibilidade à CST, figura 4.26(b), bem como delaminações e deformações plásticas significativas foram geradas. A figura 4.26(c) exibe uma superfície de fratura de comportamento dúctil, indicando a ausência do efeito de CST, com presença característica de *dimples* após ruptura.

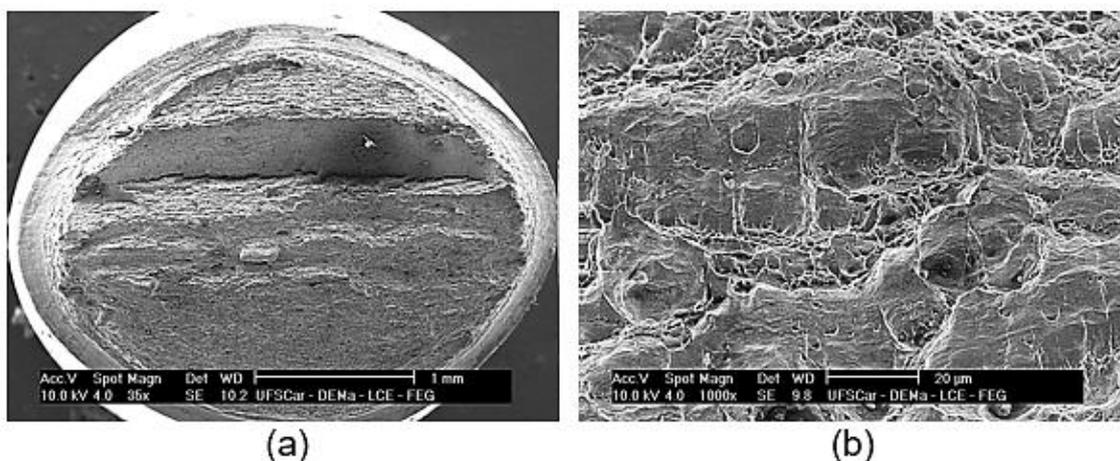


Figura 4.23 – Aspectos da fratura de CPs com entalhe após teste com BTB em ar. (a) Aparência geral de fratura. (b) Superfície de fratura na região do centro do corpo de prova.

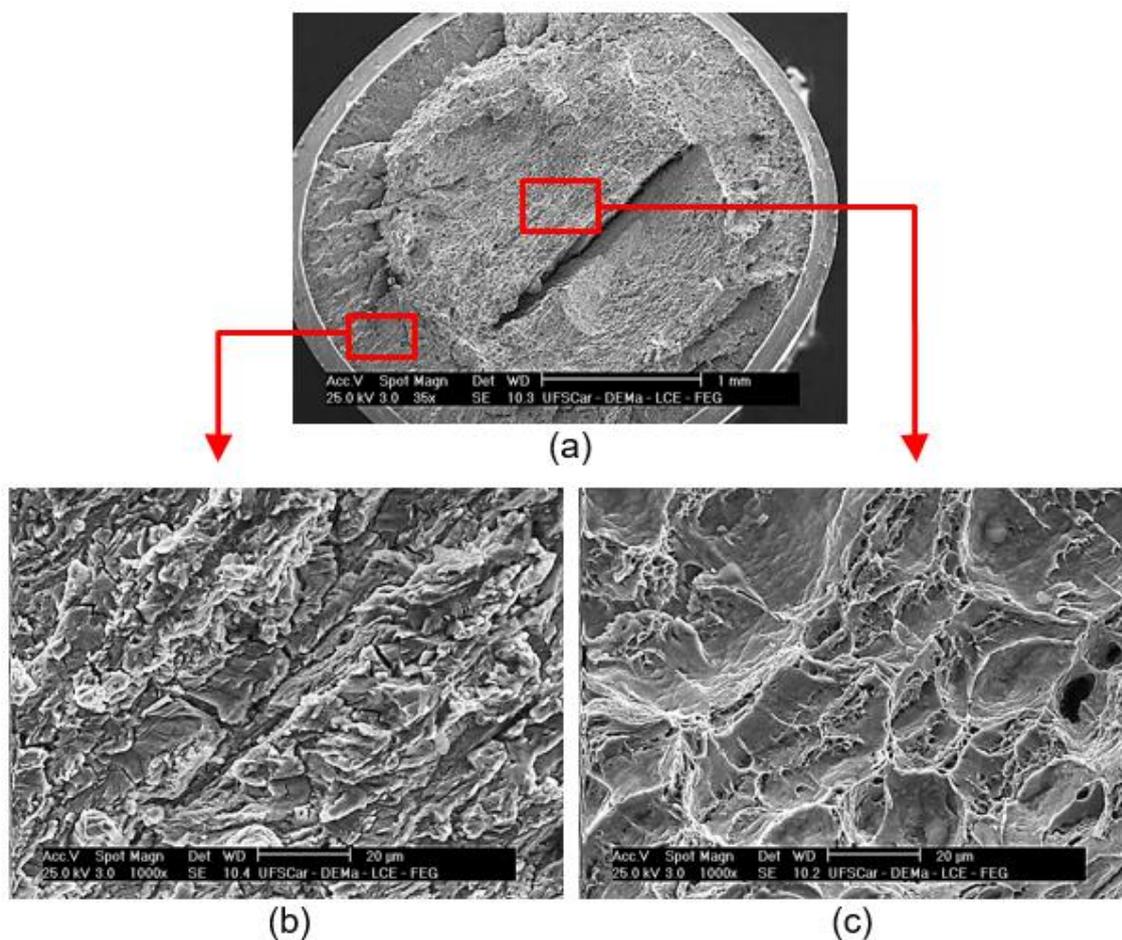


Figura 4.24 – Aspectos da fratura de CP entalhado, de microestrutura CR, após teste em BTB em SESC. (a) Aparência geral. (b) Superfície de fratura da região frágil de CST. (c) Superfície de fratura na região do núcleo.

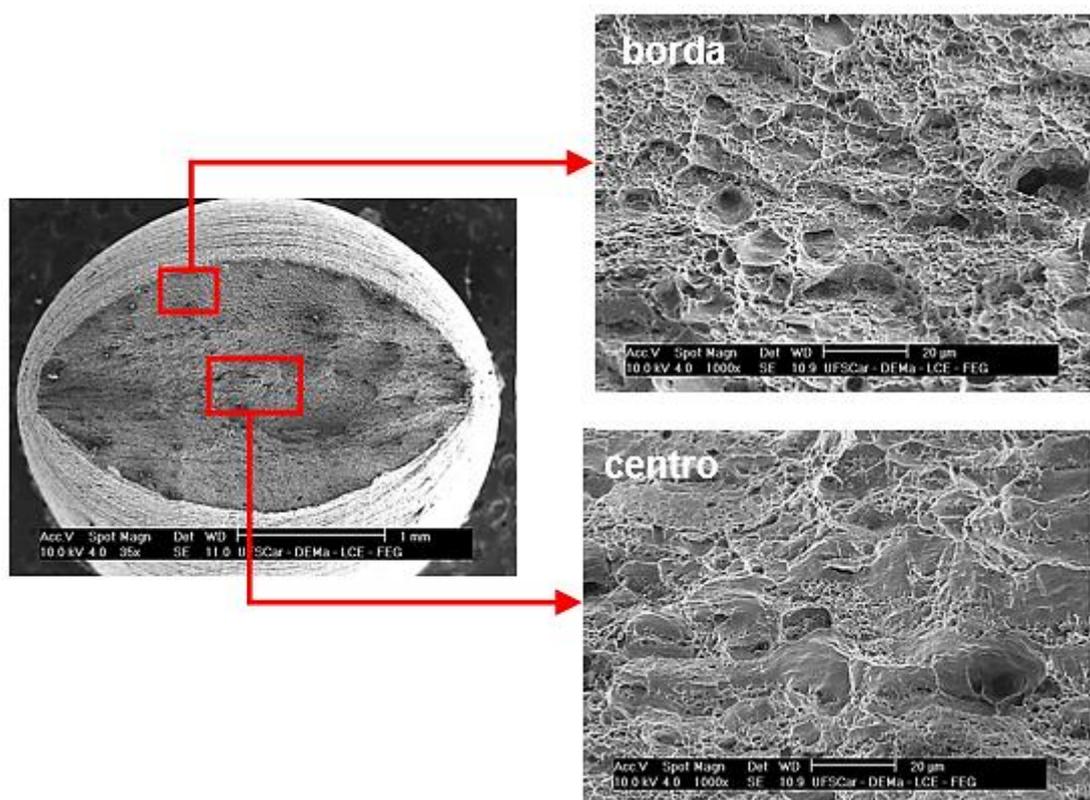


Figura 4.25 – Aspectos da fratura geral de CPs não-entalhados, de microestrutura CR, após teste em BTB ao ar, com destaque para as regiões da borda e centro do corpo de prova, destacadas pelos retângulos vermelhos, indicadas por setas vermelhas.

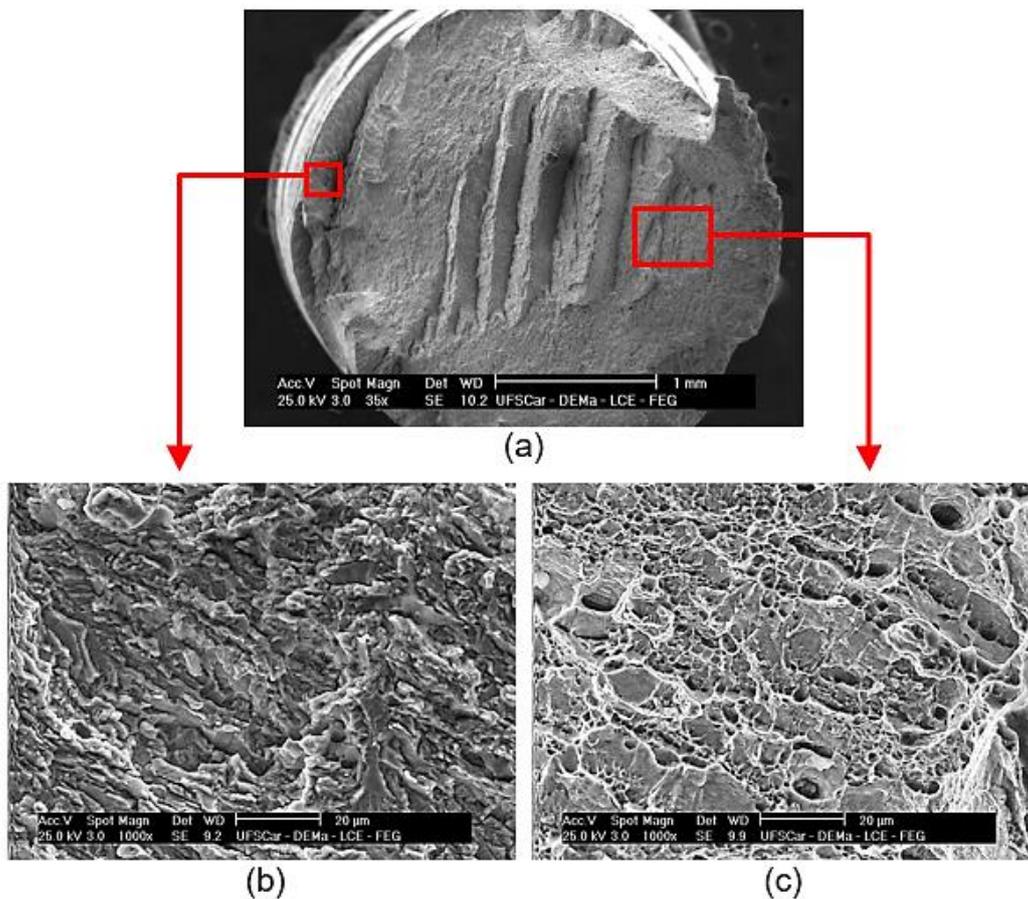


Figura 4.26 – Aspectos da fratura de CPs não-entalhados, de microestrutura CR, após teste com BTD em SESC: (a) Aspecto geral da fratura. (b) Superfície de fratura frágil, área de CST. (c) Superfície de fratura dúctil, presença de *dimples*.

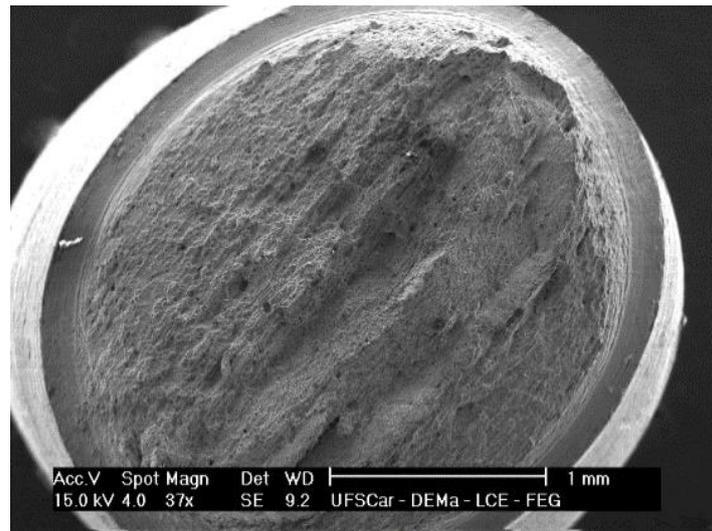
Os fatores que podem contribuir para CST em dutos incluem ambiente, elementos metalúrgicos, manufatura, propriedades mecânicas e condições de operação dos dutos [88] e fatores mecânicos tais como altas cargas mecânicas, concentração de tensão e cargas de flexão (tensão dinâmica/deformação) tem mostrado uma importante associação com CST de aços em etanol combustível [4]. Geralmente, um nível de tensão de 60% do limite de escoamento é considerado para a suscetibilidade à CST e tensão residual oriunda do processo de conformação do duto pode também contribuir para o fenômeno [28]. No entanto, nos testes com carga constante (CC) em SESC aqui desenvolvidos, aplicando-se 80% e 90% do limite de escoamento (L.E.), nenhuma evidência clara de áreas de CST ou anel de fratura mais frágil

próximo ao entalhe foi identificada investigando as imagens da superfície de fratura obtidas por MEV, conforme pode ser visto nas figuras 4.27(a) e 4.27(b). Os testes com CC foram interrompidos e os CPs foram rompidos por tração em carregamento contínuo. Essas observações indicam que sob condição de carga constante em solução etanólica circulante o aço X70, microestrutura CR, parece não apresentar suscetibilidade à CST em níveis de tensão abaixo do L.E., não sendo nitidamente, portanto, revelado qualquer efeito do fenômeno após o tempo de ensaio estabelecido que foi de 60 (sessenta) dias.

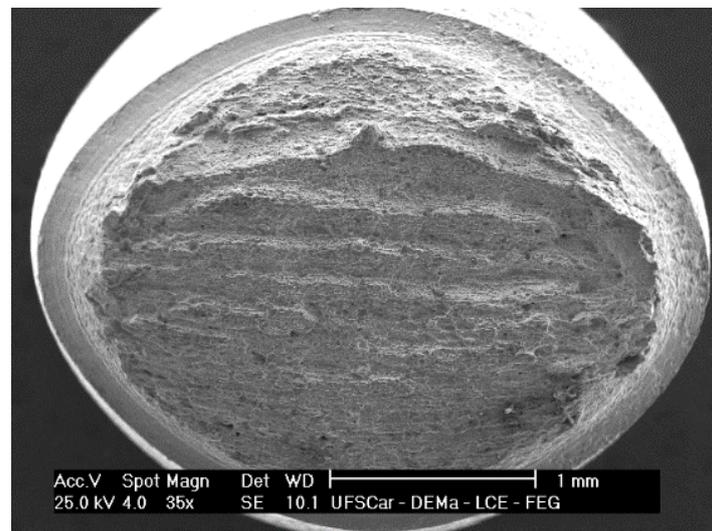
Para os testes com CCE em SESC, o efeito de CST ocorreu em alguns CPs e outros não. Na figura 4.28(a), a superfície de fratura revela claramente a presença da área de CST (anel) típica que se forma próxima ao entalhe, onde o CP rompeu no 1º dia após aplicar uma carga constante correspondente a 130% do L.E. No entanto, o mesmo não se observa na superfície de fratura para um CP que rompeu a um nível mais elevado de carga (150% do L.E.), onde o surgimento de uma área frágil nas proximidades do entalhe não se mostra diferenciada, conforme pode ser analisado na figura 4.28(b). A área ampliada, indicada pela seta vermelha na figura 4.28(b), parece revelar uma superfície com aspecto dúctil, onde deformações podem ser identificadas, diferenciando-se portanto das características de fratura resultantes da fragilização por CST. Deste modo, os resultados de fratura mostraram-se divergentes para esse tipo de carregamento escalonado, indicando a não reprodutividade do teste e que mais experimentações e investigações aprofundadas são necessárias para uma melhor avaliação.

Sabe-se que para os aços existe um fator de intensidade de tensão limite para CST, o K_{ICST} [4]. Segundo autores, o valor esperado desse fator para aços de dutos testados em etanol combustível foi registrado em torno de $33 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a $35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [89]. Por outro lado, estudo desenvolvido utilizando ambientes com carregamento estático, tais como carga constante, e uma vez que a ponta da trinca é inativada pela formação de um filme de óxido ou pela deposição de produtos de corrosão, pode-se presumir que a reativação é dificultada e a propagação da trinca é branda, embora a iniciação da trinca possa ocorrer [43]. Esta abordagem é importante pois pode explicar fortemente

a prevenção do efeito de CST observada nos testes com carga constante aqui desenvolvidos, o que revela também o reconhecimento da importância da deformação lenta e dinâmica a qual tem sido útil em teste com BTM, indicando assim ser um teste adequado para melhor avaliar a CST em aços expostos a ambientes etanólicos.



(a)



(b)

Figura 4.27 - Superfície de fratura de CPs entalhados após testes com CC em SESC. Testes interrompidos após 60 dias e CPs fraturados em carregamento contínuo em BTM: (a) 80% do L.E. (b) 90% do L.E.

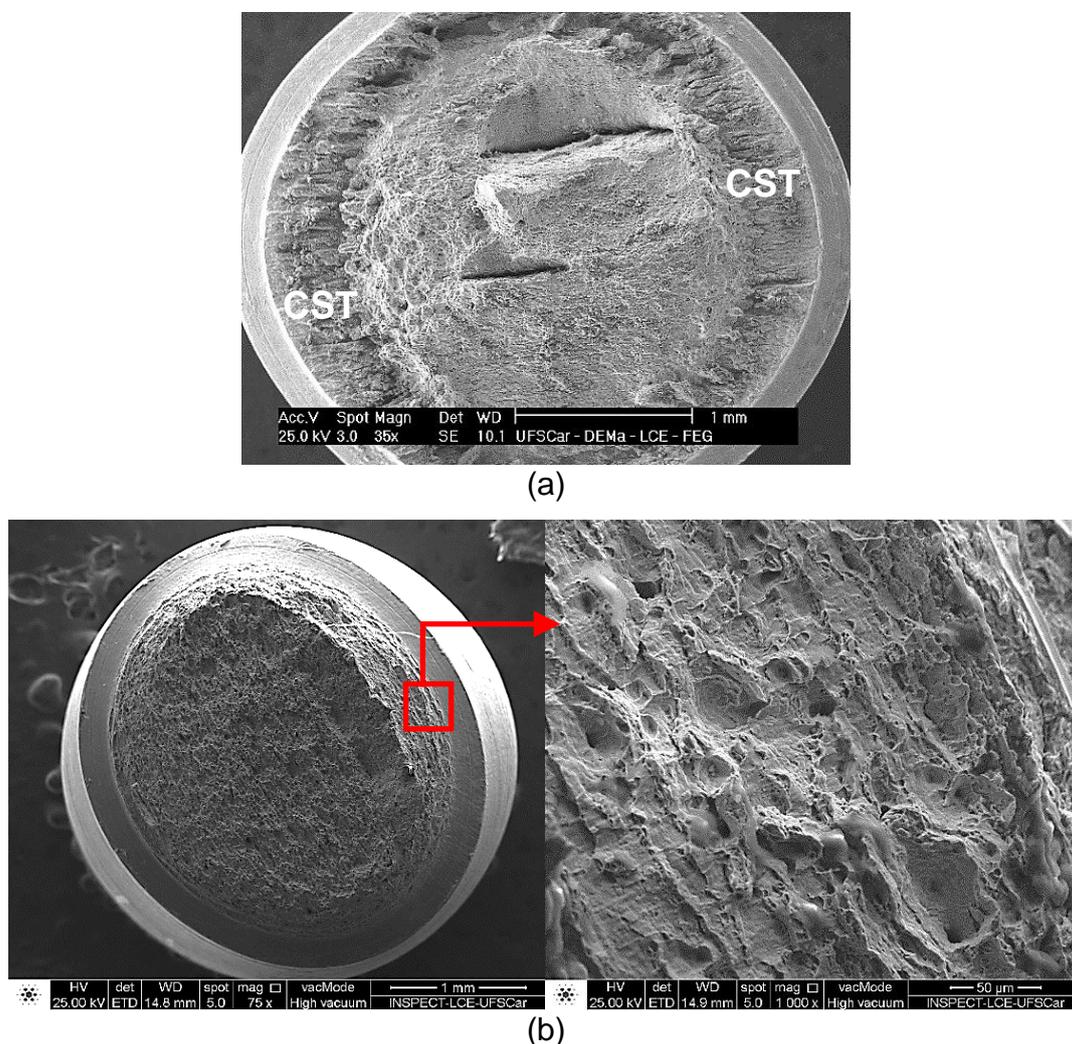


Figura 4.28 – Superfície de fratura de CPs entalhados após testes com CCE em SESC: (a) Clara presença do “anel” frágil de CST. (b) Sem evidências claras da presença do “anel” de CST, com ampliação da região próxima ao entalhe a qual sugere ausência de CST, indicada pela seta vermelha.

4.6.2 Testes com microestrutura CRTT em SESC

Testes sob BTB em CPs entalhados foram realizados para analisar a suscetibilidade do aço X70 com microestrutura termicamente tratada exposto

em SESC. A aplicação de uma taxa de 10^{-6} s^{-1} foi suficiente para investigar a suscetibilidade da microestrutura à CST, similarmente à adotada nos testes com microestrutura CR. Na figura 4.29 tem-se as curvas tensão-deformação nominal para a microestrutura CRTT em SESC e em ar, onde observa-se uma marcante diminuição na deformação plástica das curvas obtidas em solução etanólica circulante, com conseqüente redução do limite de resistência porém mantendo-se praticamente inalterado o limite de escoamento.

A figura 4.30 compara as curvas tensão-deformação nominal para CPs entalhados com microestruturas CRTT e CR obtidas em SESC. Notadamente, o grau de redução de deformação da microestrutura CRTT se mostra menos acentuado em relação ao da CR, o que caracteriza menor efeito da CST. A redução média de deformação plástica se mostrou por volta de 37%, redução inferior à sofrida pela microestrutura CR que foi em torno de 58%. Essa abordagem revela mais claramente a menor suscetibilidade da microestrutura CRTT frente à CST e tal microestrutura se mostra mais propícia na mitigação de trincas de CST no aço X70 quando exposto à solução etanólica circulante. Outro ponto importante e perfeitamente observável é o L.E. que exhibe um nível relativamente menor comparado ao L.E. atingido pela microestrutura CR. Certamente, essa propriedade mecânica é comprometida após a modificação microestrutural proporcionada pela têmpera em óleo mineral sintético, onde os fatores que propiciam essa redução podem ser explorados com mais ênfase em investigações futuras. Verifica-se também uma maior região de encruamento da microestrutura CRTT, conforme pode ser visto e analisado na figura 4.30.

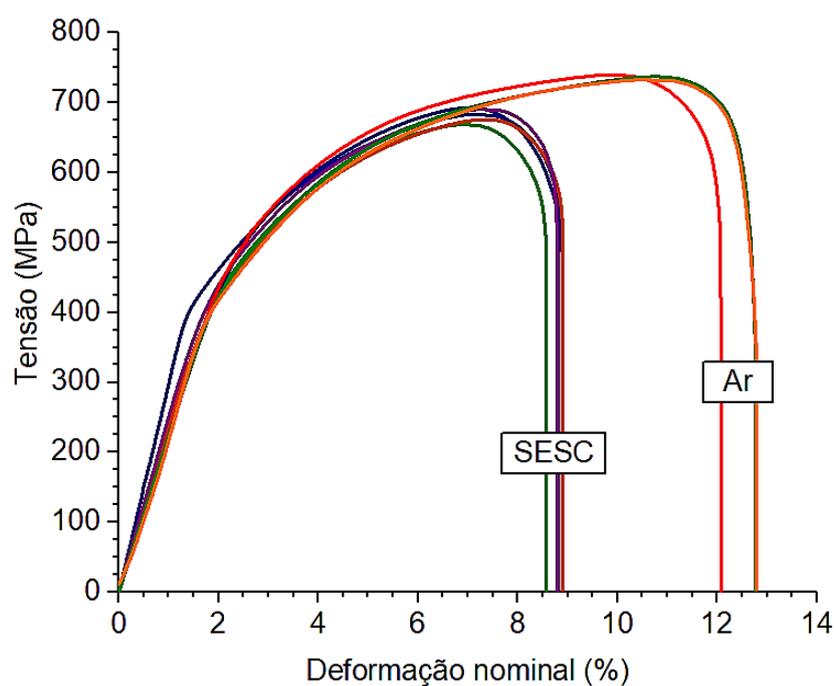


Figura 4.29 – Curvas tensão-deformação nominal para CPs entalhados com microestrutura CRTT obtidas após testes em BTB em SESC e ar.

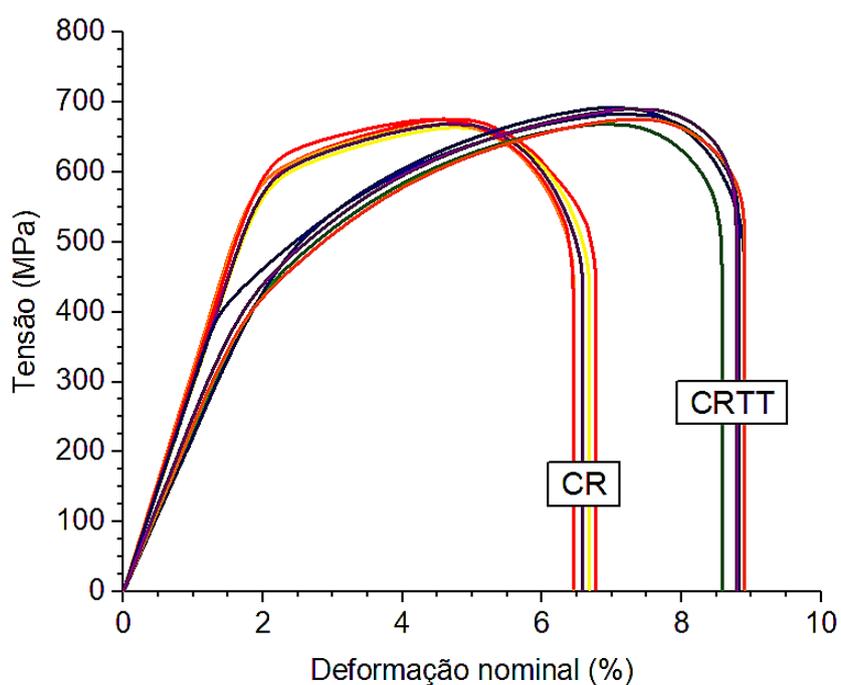


Figura 4.30 – Curvas tensão-deformação nominal para CPs entalhados com microestruturas CRTT e CR obtidas após testes em BTB em SESC.

As curvas tensão-deformação nominal obtidas após testes em BTB em SESC para CPs não entalhados com microestrutura CRTT apresentaram certa dispersão nos resultados de deformação, similarmente à observada em testes com microestrutura CR. Todavia, algum efeito provocado pela CST foi verificado, o que pode ser identificado na superfície de fratura. Não foi observada qualquer alteração expressiva na resistência à tração, entretanto, menores níveis para o L.E. são ainda revelados, conforme com os encontrados nos CPs entalhados na figura 4.30. A figura 4.31 mostra o comparativo das curvas para os CPs não-entalhados com ambos tipos de microestrutura testados em BTB em SESC.

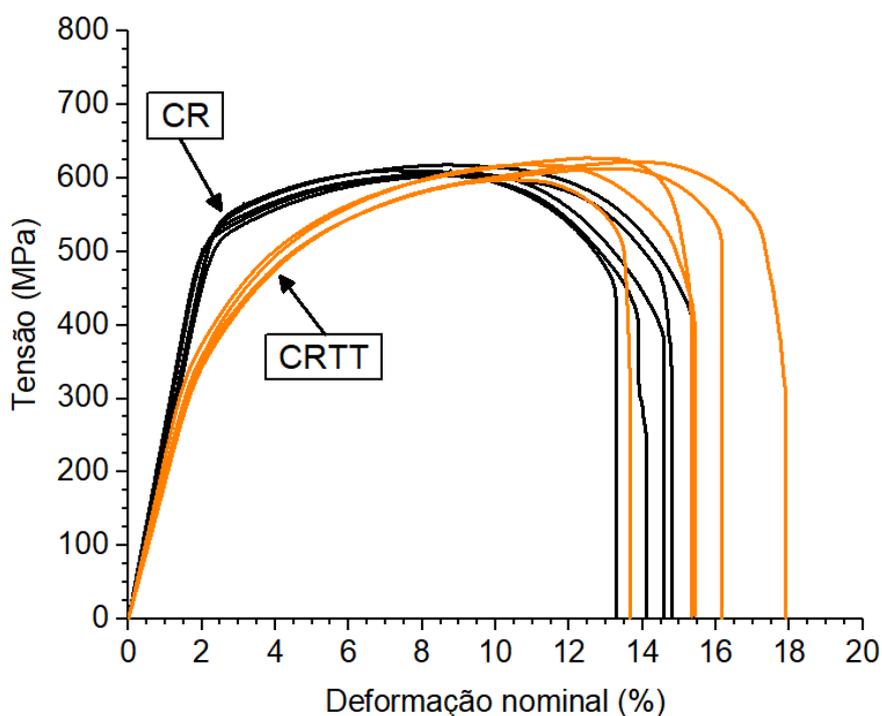


Figura 4.31 – Curvas tensão-deformação nominal para CPs não-entalhados com microestruturas CRTT e CR obtidas após testes em BTB em SESC.

As superfícies de fratura para os corpos de prova com microestrutura CRTT são apresentadas a seguir. Na figura 4.32 tem-se a aparência geral típica de fratura para CPs testados em ar, mostrando uma fratura homogênea,

sem a presença de delaminações que são encontradas na fratura de CPs com microestrutura CR, onde basicamente *dimples* de fratura dúctil estão presentes por toda a extensão da superfície. Já na figura 4.33(a) é possível reconhecer com clareza um anel de fragilização de CST bem definido na superfície de fratura peculiar para CPs testados em SESC, cuja região é indicada pela seta vermelha e pode ser vista em maior ampliação na figura 4.33(b). Na figura 4.34(a), é mostrado a fratura representativa de CPs não-entalhados, onde uma certa área que sofre efeito da CST, destacada pelo retângulo A, é diferenciada e pode ser observada em maiores detalhes na figura 4.34(b). Na superfície, parece haver um região intermediária com mecanismo misto de fratura, onde se observa áreas mais planas combinadas com *dimples*, destacadas pelo retângulo B e observável na figura 4.34(c). Na figura 4.34(d) e destacada pelo retângulo C tem-se a região de fratura monotônica final composta por *dimples* característicos do mecanismo dúctil de fratura.



Figura 4.32 – Aspecto típico de fratura para os CPs entalhados com microestrutura CRTT após teste em BTM em ar.

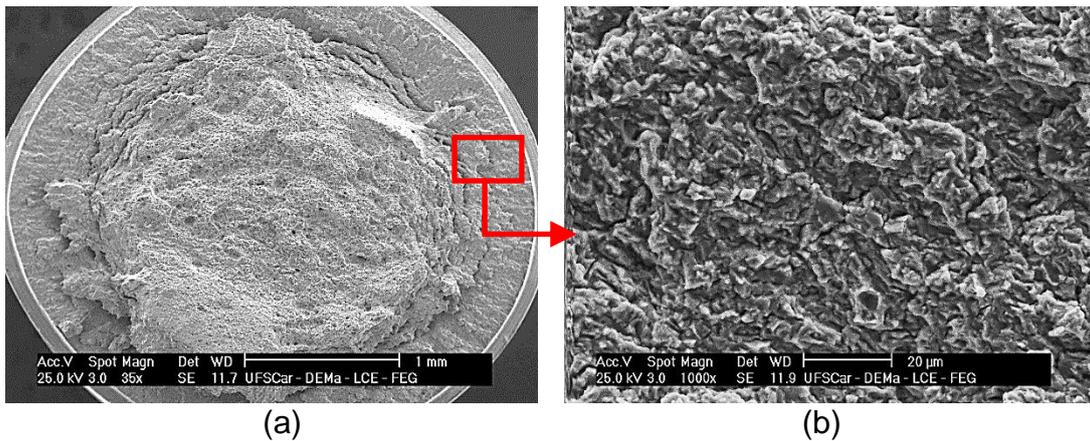


Figura 4.33 – Aspecto típico de fratura para os CPs entalhados com microestrutura CRTT após teste em BTB em SESC.

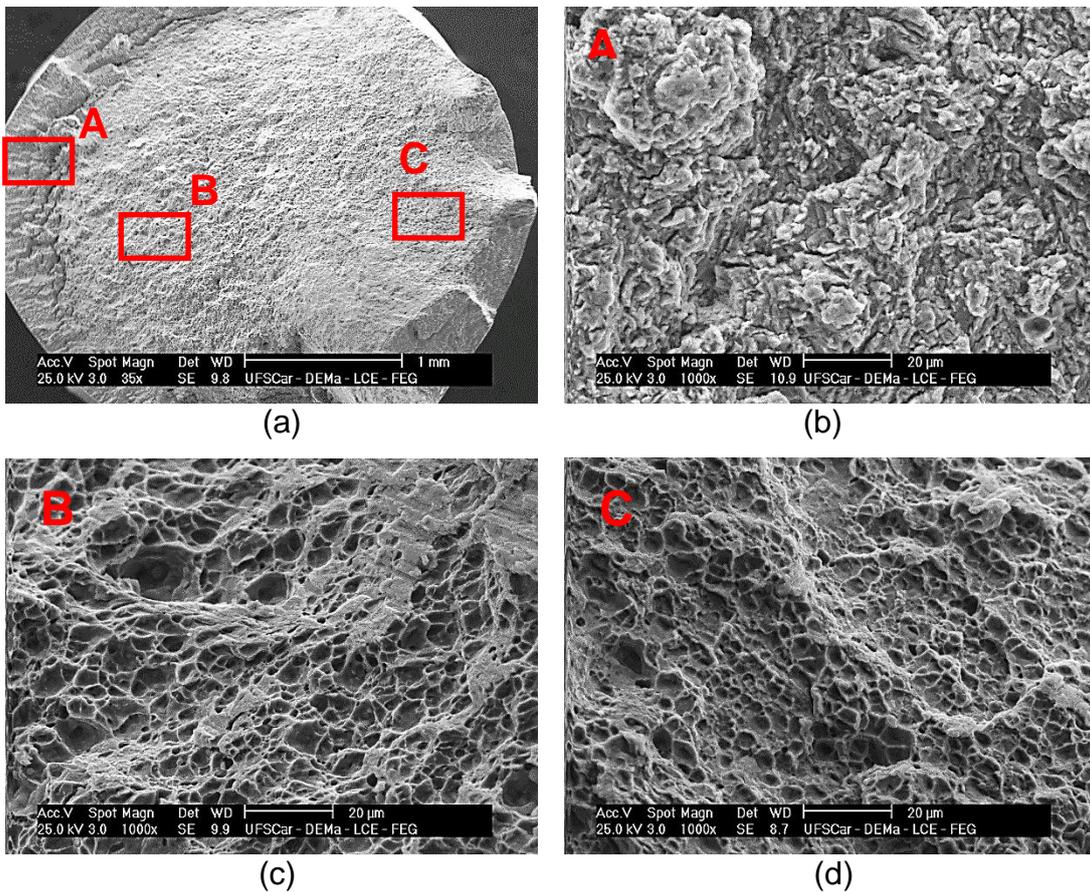


Figura 4.34 – (a) Aspecto típico de fratura para os CPs não-entalhados com microestrutura CRTT após teste em BTB em SESC. (b) região de CST. (c) Região intermediária de fratura mista. (d) Fratura final.

Testes com CCE em SESC também foram conduzidos em CPs entalhados com microestrutura termicamente tratada. Diferentemente dos CPs com microestrutura como-recebida, algum efeito de CST foi identificado nos CPs ensaiados. Conforme pode ser constatado nas imagens obtidas por MEV, figuras 4.35(a) e 4.36(a), a superfície de fratura revela claramente a presença da área de CST (anel) típica que se forma próxima ao entalhe. Para o CP1, a falha ocorreu no 1º dia após aplicar uma carga representativa de 140% do L.E., onde a área ampliada, indicada pela seta vermelha na figura 4.35(b), revela a região fragilizada pelo efeito da CST. Já o CP2, o material rompeu no 1º dia a um nível mais elevado de tensão, o qual foi de 150% do L.E., onde a região fragilizada é indicada pela seta vermelha e pode ser visualizada na figura 4.36(b).

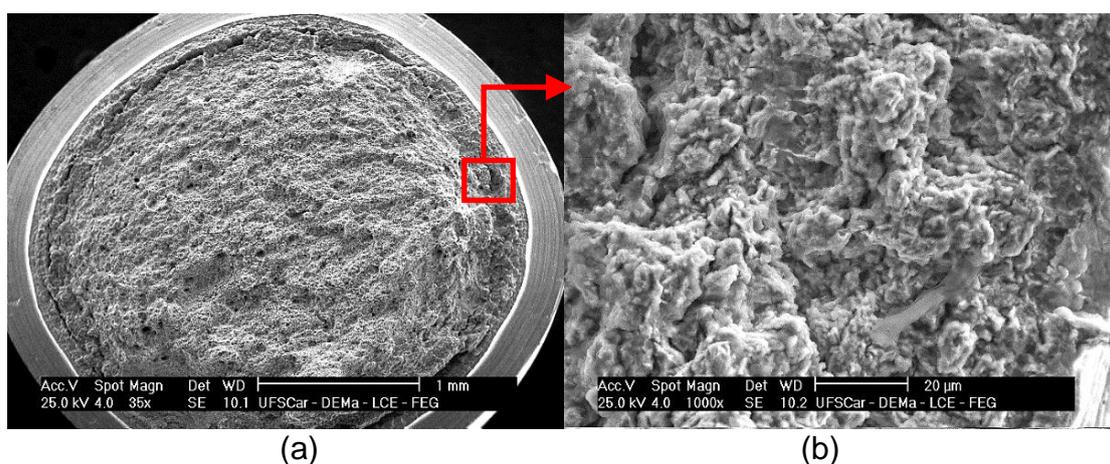


Figura 4.35 – (a) CP1 - Superfície geral de fratura após teste com CCE em SESC para microestrutura CRTT, com evidência do “anel” fragilizado por CST. (b) Imagem ampliada da área de fratura por CST, indicada pela seta vermelha.



Figura 4.36 – (a) CP2 - Superfície geral de fratura após teste com CCE em SESC para microestrutura CRTT, com evidência do “anel” fragilizado por CST. (b) Imagem ampliada da área de fratura por CST, indicada pela seta vermelha.

4.6.3 BTD com solução etanólica em repouso

Testes em BTD com a solução etanólica sintética estagnada foram executados em CPs entalhados e os resultados das curvas tensão-deformação nominal estão plotados juntamente com as curvas obtidas em solução etanólica circulante a fim de compará-las, conforme se vê na figura 4.37. Na referida figura, é possível observar alterações no comportamento das curvas, onde uma perda significativa da deformação é revelada, acompanhada de um certo aumento dos limites de escoamento e de resistência das curvas obtidas com a solução etanólica em repouso.

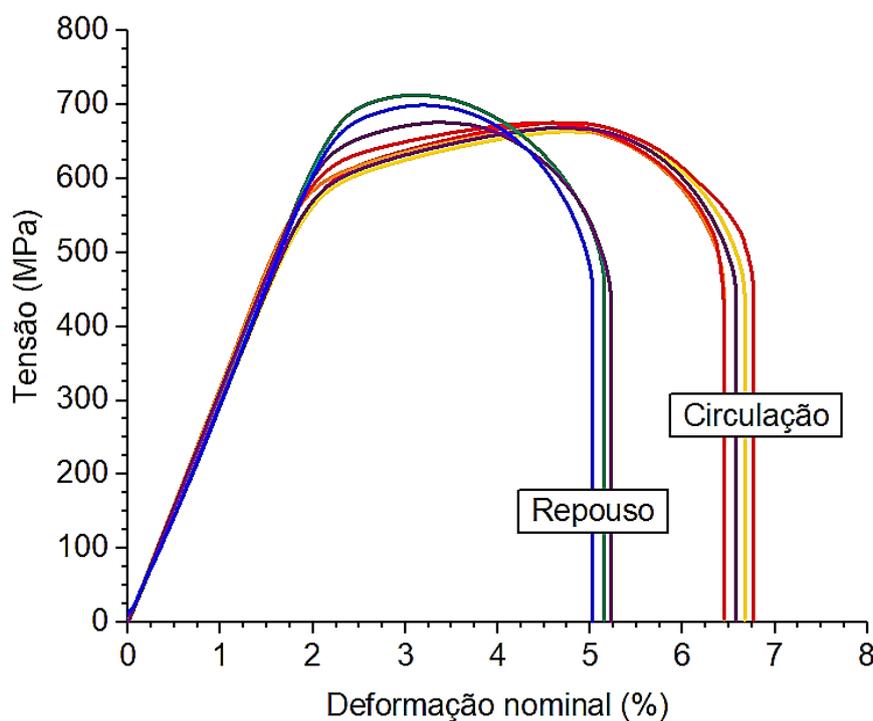


Figura 4.37 – Curvas tensão-deformação nominal para a microestrutura CR (bandeada) do aço X70 obtidas nos testes BTM com solução etanólica sintética em repouso e em circulação.

As figuras 4.38(a) e 4.38(b) mostram superfícies de fratura oriundas de testes em BTM com solução etanólica em repouso. Avaliando-as, observa-se a presença de uma área com aspecto frágil nas proximidades do entalhe, com formato de “anel” bem definido, o que caracteriza o efeito da CST, refletindo em uma perda de aproximadamente 38% da capacidade de deformação do aço em relação à deformação média obtida nos testes com solução em circulação. Em destaque nas figuras 4.38(c) e 4.38(d) tem-se a ampliação da área fragilizada pela CST, mostrando uma superfície de aspecto transgranular e com presença de trincas secundárias. Análise EDS revelou a presença de oxigênio na área fragilizada, o que provavelmente sugere a formação de uma fina camada de óxido de ferro na superfície fraturada após o teste com a solução etanólica em repouso, conforme pode ser verificado nos espectros das figuras 4.38(e) e 4.38(f).

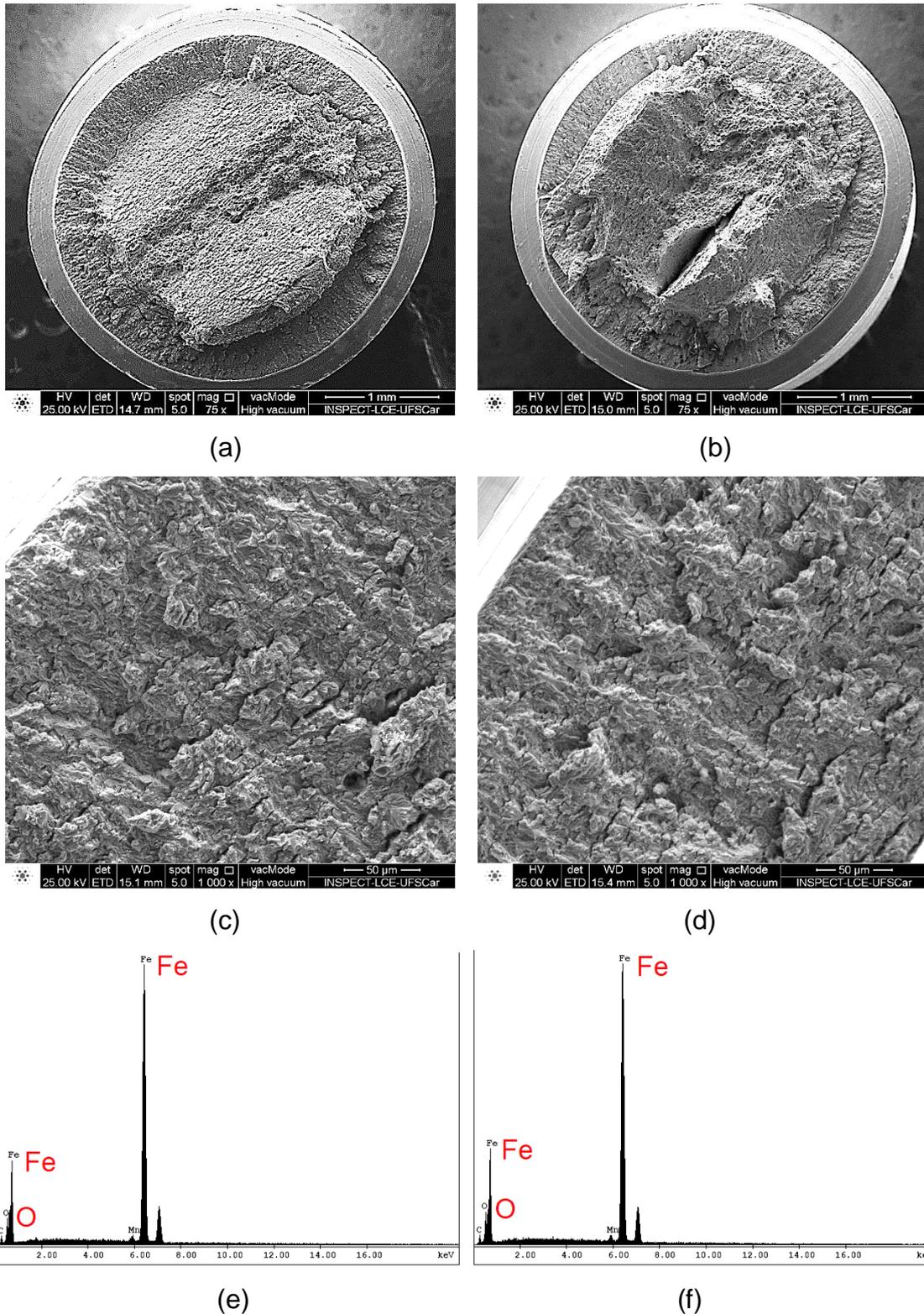


Figura 4.38 – (a, b) Superfície de fratura de CPs entalhes com “anel” de CST próximo ao entalhe, após testes com solução etanólica em repouso. (c, d) Superfície de fratura da região de CST. (e, f) Espectros de elementos (EDS) na superfície de fratura por CST.

É conhecido que a circulação de um meio aquoso provoca reabastecimento e aeração contínua na região de propagação da trinca [62] e que o oxigênio dissolvido é um importante fator ou o principal agente que causa CST em aços carbono expostos ao etanol combustível, deste modo, sua redução no sistema contribui para mitigar ou mesmo impedir a ocorrência do fenômeno [33, 89, 90]. Com a solução em repouso, as condições de oxigênio dissolvido e de outros elementos e fatores podem ser influenciadas, de modo a favorecer a suscetibilidade à CST, intensificando o efeito do fenômeno de CST. Futuramente, portanto, investigações mais precisas e detalhadas são necessárias para melhor avaliar os reais motivos que proporcionaram maior efeito da CST na condição de repouso, e traduzido por uma maior redução da deformação do aço API X70.

4.7 Avaliação de corrosão-fadiga em SESC

4.7.1. Testes de PTF com microestrutura como-recebida (CR)

4.7.1.1 Ambiente inerte (ar)

Dois testes base em ar foram realizados com o objetivo de servir de parâmetro para analisar as alterações provocadas pela solução etanólica sintética em circulação. A figura 4.39 mostra os resultados das curvas da/dN- ΔK para o aço X70 com microestrutura CR obtidas em ambiente inerte (ar). Observa-se que as curvas são muito semelhantes, mostrando boa repetibilidade do teste. O melhor ajuste linear na região intermediária (região II) foi obtido em um intervalo de ΔK em torno de 27 a 57 MPa.m^{1/2}, indicado pelas linhas tracejadas na referida figura.

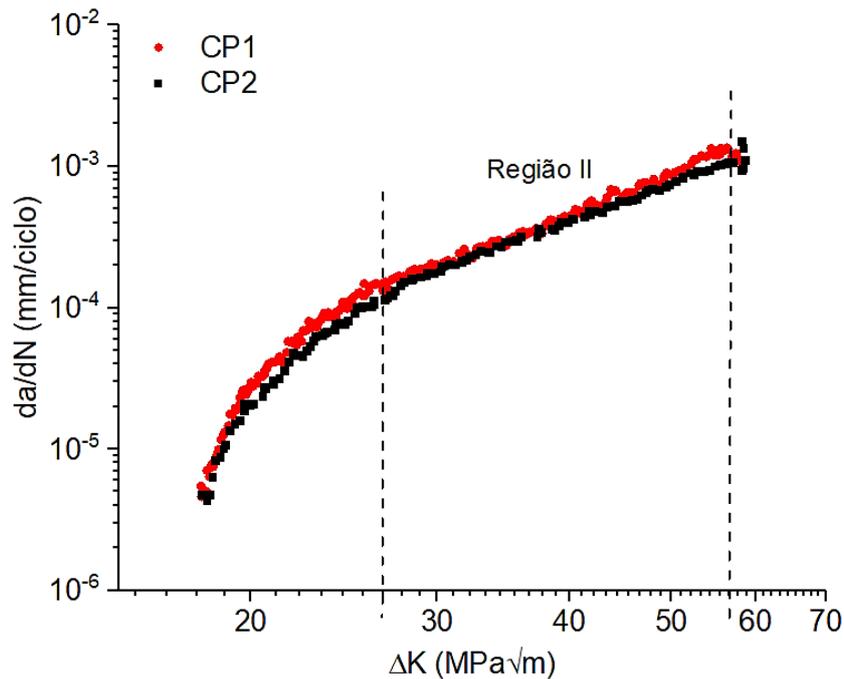


Figura 4.39 – Taxas de PTF para a microestrutura CR em ambiente inerte (ar), $f=10$ Hz, $R=0,1$, com o ajuste linear plotado na região de Paris-Erdogan (região II), delimitada pelas linhas tracejadas entre 27 a 57 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

A partir do ajuste linear plotado em escala $\log(da/dN)\text{-}\log(\Delta K)$, utilizando os dados experimentais da região linear II ($R^2=0,98$), conforme pode ser visualizado no gráfico da figura 4.40, as constantes experimentais C e m da lei de potência de Paris-Erdogan (equação 2.4) foram encontradas. Deste modo, as taxas de PTF para a microestrutura CR em ambiente inerte na região II podem ser definidas pela equação 4.1.

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{Ar} = 1,02 \cdot 10^{-8} (\Delta K)^{2,89} \quad (4.1)$$

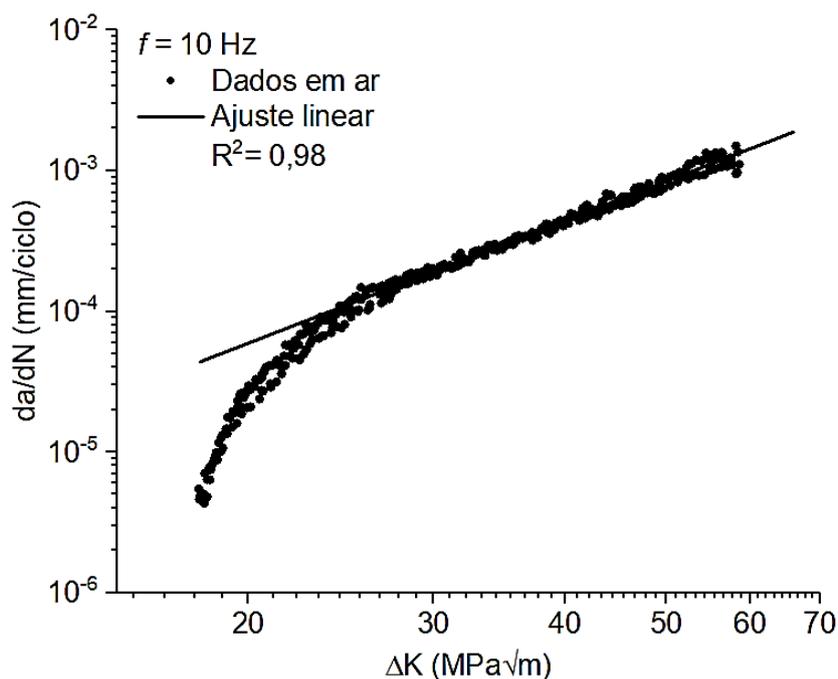


Figura 4.40 – Ajuste linear plotado na região de Paris-Erdogan (região II) para a microestrutura CR em ambiente inerte (ar).

As constantes experimentais C e m determinadas em ar se mostraram em boa concordância com os valores obtidos por Barsom [91] a partir de dados coletados de taxas de crescimento de trinca por fadiga da região intermediária para a classe de aços ferrítico-perlíticos. Conforme descrito anteriormente, a microestrutura como-recebida do aço do duto é constituída principalmente por camadas de ferrita e perlita e, apesar de ter sido observado alguma quantidade de bainita e características de bandeamento, as taxas de PTF permaneceram semelhantes às taxas determinadas para a classe de aços acima citada. No processo de crescimento de trinca por fadiga, a curva de fadiga pura do aço X70 é representativa do seu comportamento em ambiente inerte (ar), sendo que qualquer alteração significativa neste comportamento natural poderá estar associada a efeitos corrosivos causados pela solução etanólica sintética, podendo comprometer a integridade estrutural do componente e deste modo reduzir sua vida útil.

4.7.1.2 Ambiente agressivo (SESC)

A figura 4.41 revela as curvas $da/dN-\Delta K$ obtidas em SESC e em ar para a microestrutura CR do aço API X70 (microestrutura bandeadada), com diferentes frequências de carregamento cíclico. Inicialmente, observando as curvas sobrepostas, verifica-se nitidamente 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}

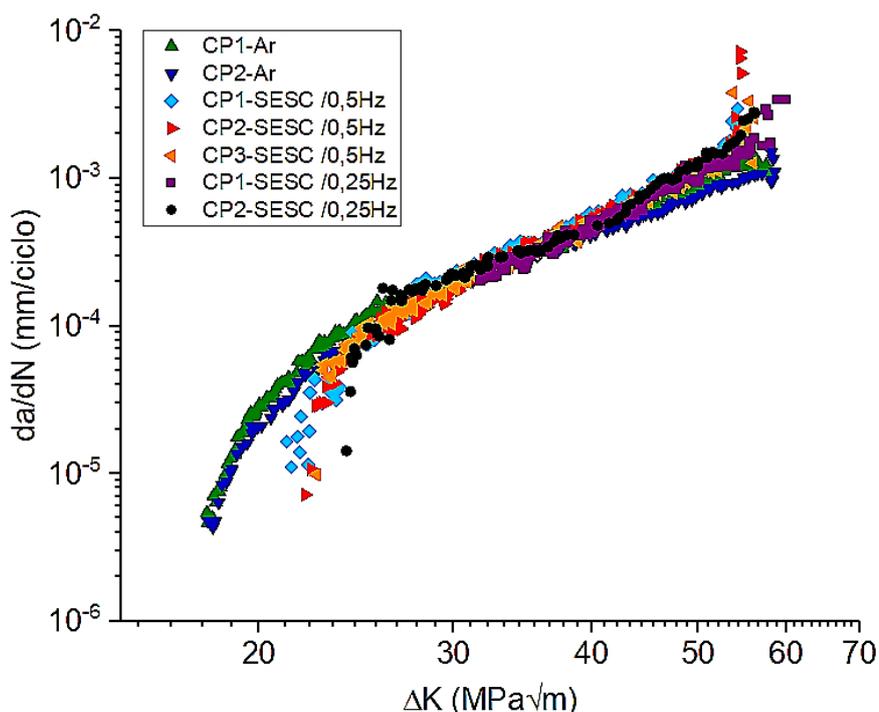


Figura 4.41 – Taxas da/dN em função de ΔK obtidas para o aço API X70, microestrutura CR, em ambientes SESC e ar.

Por volta de $20 MPa\cdot m^{1/2}$, foi observada certa dificuldade de evolução da trinca após o início do teste, o que sugere que as taxas de crescimento de trinca por fadiga podem estar em níveis próximos ao ΔK_{lim} quando em contato com SESC, além de que o fechamento de trinca pode estar retardando a

iniciação de propagação devido ao produto de corrosão depositado nas superfícies da trinca. Este efeito de resistência se mostrou mais evidente nos testes realizados a 0,25 Hz do que nos testes com frequência de 0,5 Hz. Pesquisas anteriores mostraram que superfícies de fratura foram parcialmente cobertas por produto de corrosão exibindo "padrões de rachadura de lama", onde tal aparência é típica de camadas relativamente espessas de produto de corrosão que encolheram e trincaram durante a secagem, resultando em forças extras de cunhamento que podem aumentar significativamente o ΔK_{lim} ou retardar o início de propagação [92]. Em nossa investigação, aspectos semelhantes desse produto de corrosão também foram identificados na região de níveis mais baixos de ΔK na superfície de fratura, conforme visto na figura 4.42. Produtos de corrosão tipo "cunha" aumentam o efeito de fechamento de trinca [92], [93] e a espessura desse produto depende da presença de oxigênio dentro da mesma, o qual é potencializado por conta de aeração e de bombeamento do meio [93]. A partir dessa abordagem é possível inferir que no caso de testes com frequência mais baixa (a 0,25 Hz), significa que há um maior tempo de exposição da trinca à SESC, bem como um possível maior contato com oxigênio, intensificando a formação do produto de corrosão e assim agir com maior interferência frente ao fechamento da trinca em níveis menos elevados de ΔK e, deste modo, deslocar o ΔK_{lim} para maiores valores, dificultando a etapa de iniciação da trinca.

O fechamento de trinca geralmente é mais dominante em regiões com ΔK mais baixos devido aos menores deslocamentos de abertura da trinca durante o ciclo de fadiga, daí a importância de investigar tal mecanismo nessas regiões, incluindo no regime próximo ao ΔK_{lim} , e no caso de materiais metálicos, o fechamento de trinca próximo ao ΔK_{lim} tem sido explicado em razão da plasticidade, rugosidade ou presença de óxido [94]. A rugosidade causa o fechamento parcial da trinca que depende do seu tamanho e espaçamento. Rugosidades resultantes de oxidação ou de produtos de corrosão são geralmente atribuídas ao atrito mecânico que acentua o processo de oxidação ou corrosão ao romper a película de óxido formada, expondo novamente a superfície do metal ao ambiente, entretanto, na ausência de

atrito, rugosidades devido a óxidos ou corrosão em temperatura ambiente são desprezáveis [95]. Diante dessa perspectiva mecânica, o produto de corrosão aqui examinado apresentou-se trincado e separado em vários fragmentos, conforme visto na figura 4.42, revelando uma evidência importante da ação de contato ou atrito entre as superfícies corroídas da trinca, sugerindo um efeito de fechamento durante a sua iniciação. Samusawa et al [43] relataram que a existência de produtos de corrosão na região de propagação da trinca influenciada pelo ambiente (*Environmentally Assisted Cracking* – EAC) da superfície de fratura sugere que a reação anódica é o mecanismo dominante de trinca no ambiente etanólico. De acordo com Kim et al [60] o fechamento de trinca induzido por óxido foi apontado para explicar que, em baixas razões de tensão, as taxas de propagação de trinca por fadiga próximas ao ΔK_{lim} podem ser significativamente reduzidas em ambientes corrosivos quando comparadas às taxas em ambientes inertes.

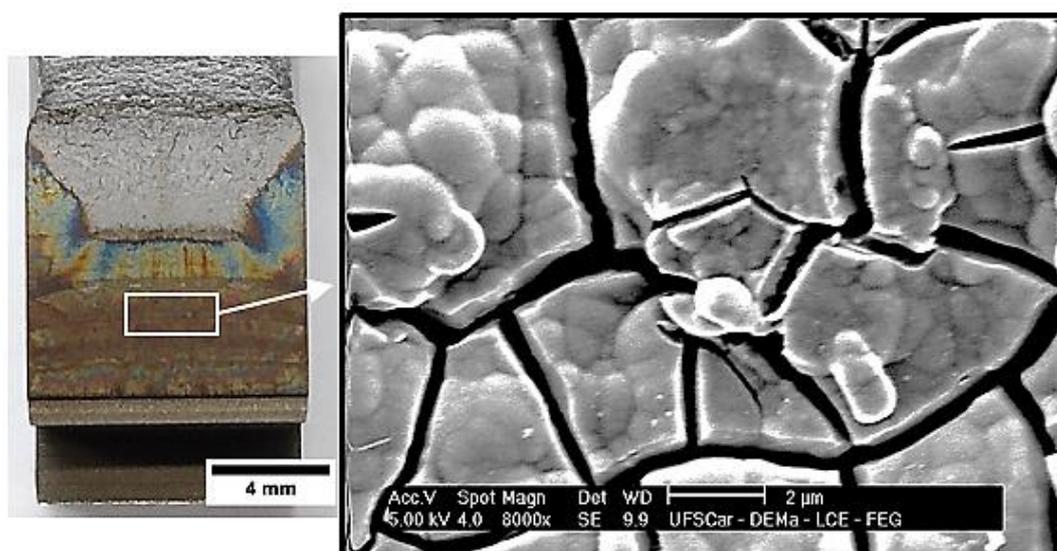


Figura 4.42 – Camada de produto de corrosão sobreposta na superfície de iniciação de fratura após teste de PTF em SESC, indicada pelo retângulo e seta branca.

Com os dados obtidos em SESC e plotagem do ajuste linear na região II, conforme visto nos gráficos da figura 4.43, as constantes C e m para o aço X70, de microestrutura CR, em solução etanólica circulante puderam ser calculadas. A 0,5 Hz foi observado um bom ajuste linear dos dados ($R^2=0,98$) na região de Paris-Erdogan, não identificando qualquer perturbação significativa no comportamento linear, no entanto, observa-se o deslocamento da região inicial das curvas para a direita, aumentando o ΔK_{lim} . A 0,25 Hz é possível verificar uma perturbação no comportamento linear de propagação causada pelo efeito de corrosão sob tensão [figura 4.43(b)], alterando a velocidade da trinca. Essa perturbação provoca inicialmente aceleração e logo após um patamar de desaceleração é observado, no qual um ajuste linear (I) é plotado para determinação de C e m . Essa alteração pode ser vista em uma faixa de ΔK em torno de 26 MPa.m^{1/2} a 36 MPa.m^{1/2}. Essa faixa de valores de ΔK é compatível ou próxima ao K_{ICST} obtido para aço carbono de dutos em contato com etanol combustível [89], indicando assim a existência de CST nesses níveis de ΔK . Além disso, as características de fragilização, morfologia transgranular e a presença de fratura intergranular/trincas secundárias na superfície de fratura observadas a 28 e 33 MPa.m^{1/2} (figura 4.44), similar aos “anéis” de CST dos corpos de prova entalhados testados em BTD, indicam fortemente a presença de CST nesses patamares de ΔK quando em condições de carregamento cíclico em SESC.

Seguindo com a curva da figura 4.43(b), obtida a 0,25 Hz, a trinca retoma o comportamento de aceleração por volta de 38 MPa.m^{1/2}, que é o nível de ΔK em que os ajustes lineares I e II se interceptam, ajuste linear (II) que é plotado para verificação das constantes de Paris-Erdogan nessa região de aceleração da trinca, na qual os valores de ΔK são mais elevados e que se estende até o aço atingir a região de ruptura final.

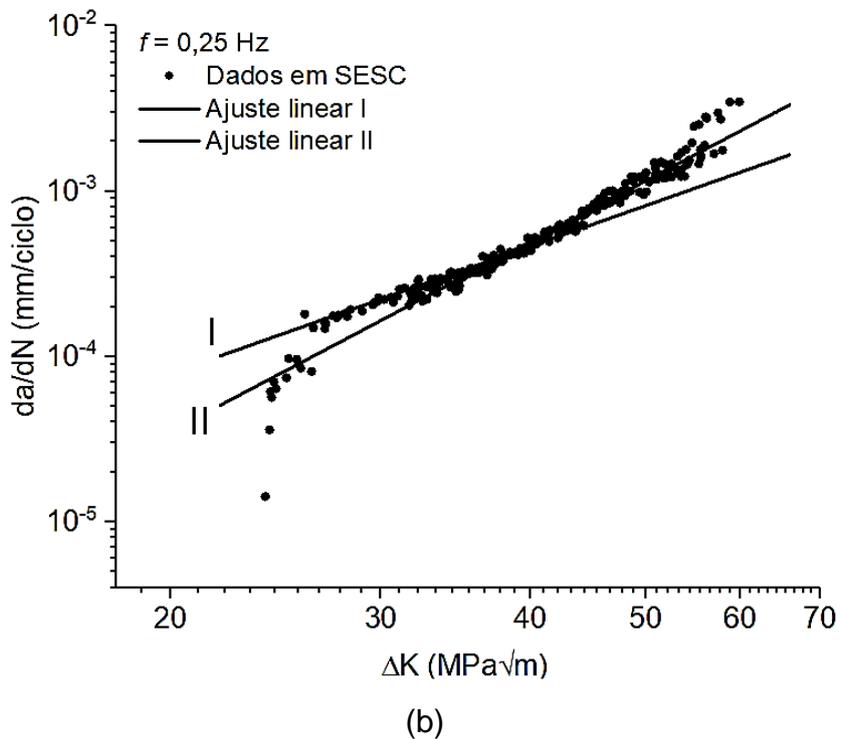
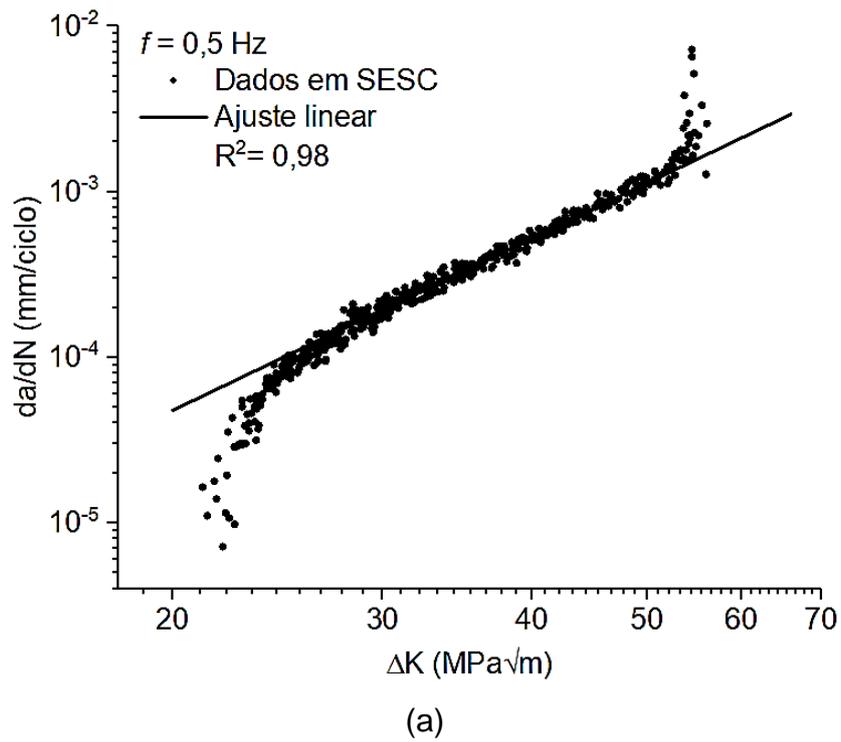


Figura 4.43 – Taxas de PTF da microestrutura CR (bandeada) em SESC a diferentes frequências, com ajuste linear plotado: (a) Ajuste linear a 0,5 Hz. (b) Ajustes lineares I e II a 0,25 Hz.

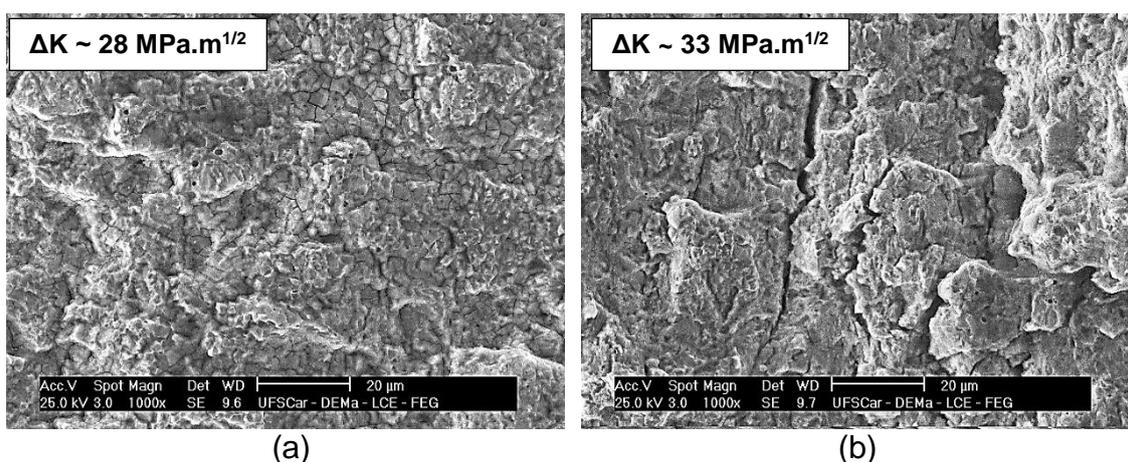


Figura 4.44 – Superfície de fratura após teste de PTF em SESC a 0,25 Hz: (a) Fratura transgranular, a 28 MPa.m^{1/2}. (b) Fratura transgranular, com presença de trincas secundárias, a 33 MPa.m^{1/2}.

Com a determinação das constantes C e m , as taxas de propagação de trinca por fadiga a diferentes frequências em SESC podem ser definidas pelas seguintes equações:

$$\text{Para 0.5 Hz:} \quad \left(\frac{da}{dN} \right)_{SESC} = 1,56 \cdot 10^{-9} (\Delta K)^{3,45} \quad (4.2)$$

Para o ajuste linear I a 0,25 Hz:

$$\left(\frac{da}{dN} \right)_{SESC} = 3,8 \cdot 10^{-8} (\Delta K)^{2,55} \quad (4.3)$$

Para o ajuste linear II a 0,25 Hz:

$$\left(\frac{da}{dN} \right)_{SESC} = 3,9 \cdot 10^{-10} (\Delta K)^{3,81} \quad (4.4)$$

A diferença entre os valores das constantes experimentais em ambiente agressivo e inerte representa mudanças sensíveis na região estável de propagação da trinca causadas por efeitos ambientais corrosivos. Isso pode ser melhor entendido com as regiões lineares plotadas no gráfico da figura 4.45.

Observe que as regiões lineares obtidas em solução etanólica circulante exibem uma inclinação mais íngreme em relação à linha de base ao ar, isto é, as taxas da/dN são maiores em certa faixa de ΔK , indicando assim aceleração da trinca. A presença de um ambiente agressivo causa um aumento na taxa de crescimento de trinca que pode ser devido ao processo de corrosão-fadiga, a qual está associada com a suscetibilidade à corrosão generalizada e é dependente do ΔK aplicado, seguindo a lei de Paris-Erdogan [61].

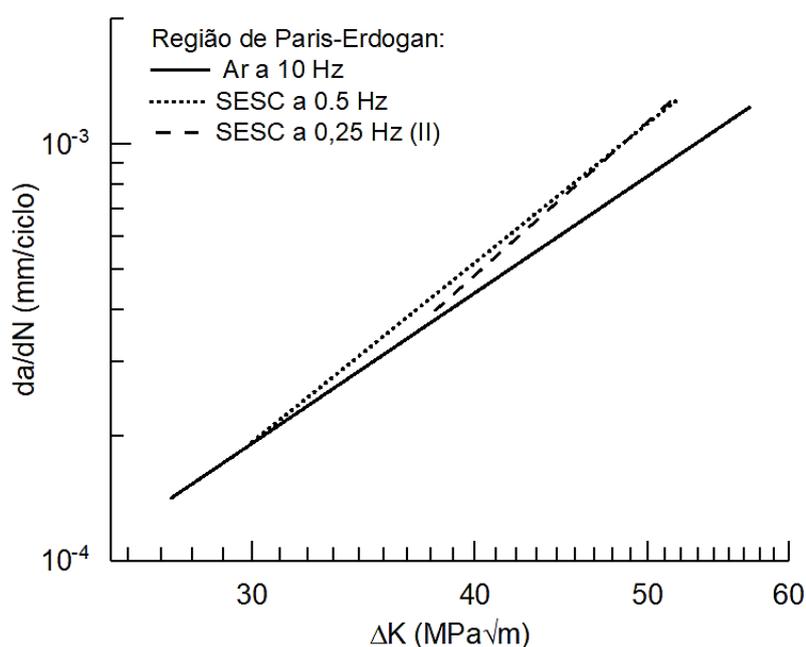
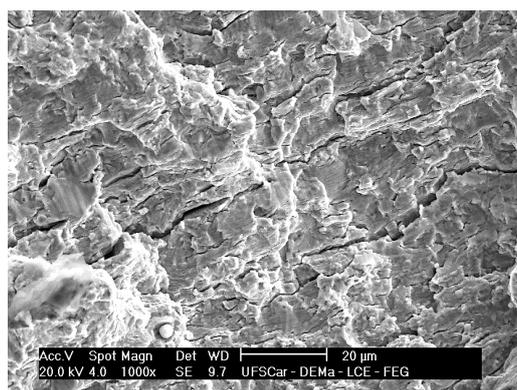


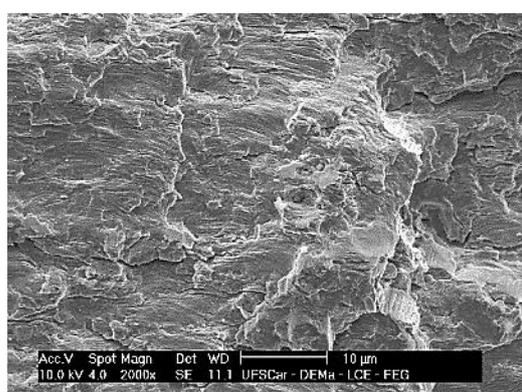
Figura 4.45 – Comparativo das regiões de Paris-Erdogan obtidas em SESC e em ar para o aço X70 com microestrutura CR.

Os resultados obtidos nesta pesquisa revelaram o efeito provocado pelo processo de corrosão-fadiga, conforme já relatado pela maior inclinação das regiões lineares obtidas em SESC. Essas regiões apresentaram extensões diferentes para os valores de ΔK em relação à região linear ao ar, às quais foram em torno de 30 a 52 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a 0,5 Hz e de 38 a 52 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a 0,25 Hz. A figura 4.46 revela imagens obtidas da superfície de fratura em ar e em SESC a um nível de ΔK na região de Paris-Erdogan em torno de 40 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Ao ar, figura 4.46(a), estrias de fadiga e trincas secundárias acompanhadas de certa deformação na superfície podem ser identificadas. Em SESC, as superfícies de

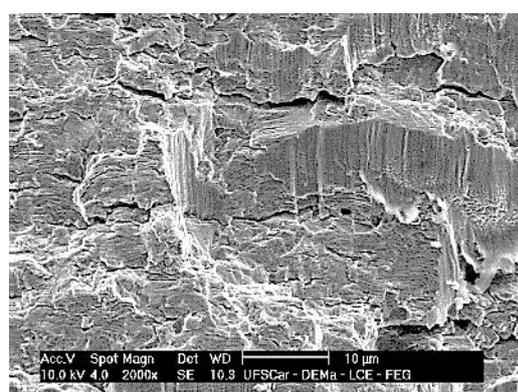
fratura se mostram mais planificadas, com pouca deformação e poucas estrias são observadas, conforme pode ser visto nas figuras 4.46(b) e 4.46(c). Verifica-se também a presença de trincas secundárias, às quais se propagam no contorno entre as bandas (estruturas orientadas) da microestrutura CR e podem indicar a ocorrência de fragilização do aço pelo hidrogênio, mecanismo esse que não se investigou ou não foi discutido em maiores detalhes nesta pesquisa. Nas fraturas em SESC a 0,5 Hz e 0,25 Hz, figuras 4.46(b) e 4.46(c), respectivamente, claramente se observa áreas de quase-clivagem, demonstrando o aspecto fragilizado das superfícies fraturadas, sugerindo assim o efeito causado pelo mecanismo de corrosão-fadiga. Também é identificada uma diminuição do ΔK crítico na porção final das curvas da/dN- ΔK , o que indica uma perda da energia de fratura do aço após exposição à SESC sob fadiga.



(a)



(a)



(c)

Figura 4.46 – Imagens da superfície de fratura obtidas na região linear a um nível de ΔK em torno de $40 \text{ MPa.m}^{1/2}$ após teste de PTF em: (a) ar. (b) SESC a 0,5 Hz. (c) SESC a 0,25 Hz (II).

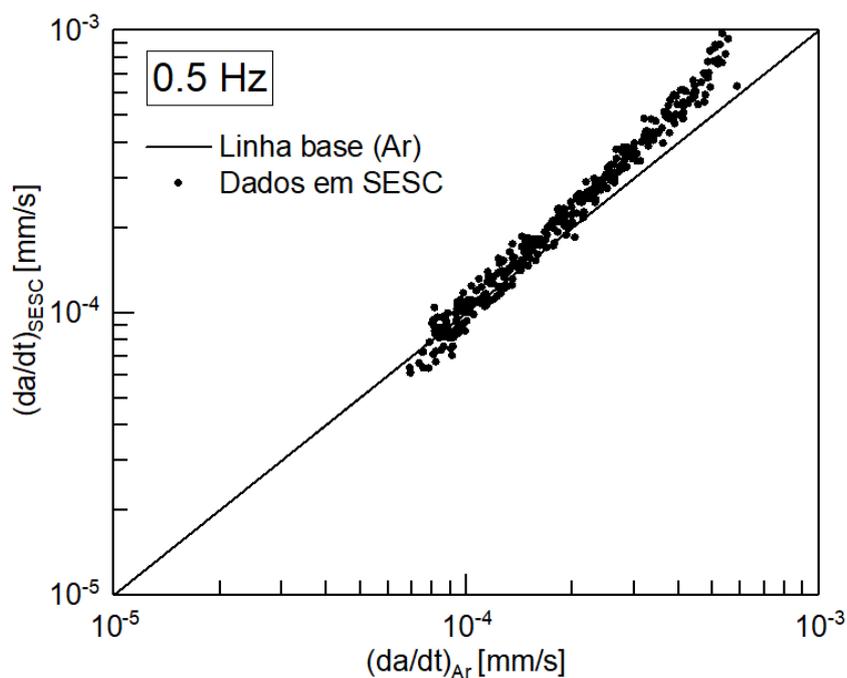
A região II corresponde à propagação de trinca macroscópica estável que é tipicamente controlada pelo ambiente [49]. Em dutos, as constantes C e m não são controladas pelas especificações do produto e essas constantes tem sido encontradas numa faixa de diversos valores em ambientes potencialmente representativos [28]. Nessa região, os efeitos do ambiente corrosivo sobre as taxas de propagação de trinca incluem efeitos de reações químicas, tais como ruptura do filme, taxa de passivação e taxa de renovação da solução na ponta da trinca [59], os quais são fenômenos dependentes do tempo e que são afetados pela frequência de carregamento. A propagação de trinca por fadiga em ambientes corrosivos é amplamente governada pela interação sinérgica de algumas variáveis, incluindo razão de tensões, frequência, atividade ambiental, forma da onda de carga, limite de escoamento e microestrutura [60].

Na presença do ambiente etanólico, acredita-se que a propagação da trinca ocorra em resposta a uma operação sinérgica dos componentes mecânicos e ambientais relacionados à taxa de ruptura do filme e à dissolução anódica. Deste modo, modelos de superposição têm sido propostos para considerar as contribuições da fadiga mecânica e ambiental para o crescimento de trinca separadamente [38], [59]. Um modelo de superposição que define o crescimento total da trinca como a soma da fadiga mecânica e dos componentes de CST [28], [38], pode ser expresso pela equação 4.5 a seguir:

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{Total} = f \cdot \left(\frac{da}{dN}\right)_{Ar} + \left(\frac{da}{dt}\right)_{CST} \quad (4.5)$$

A equação 4.5 pode ser útil para estimar as alterações causadas pela solução etanólica sintética circulante, onde a aceleração ou desaceleração da trinca pode ser causada pelo fenômeno de CST na região II das curvas da/dN-ΔK. Assumindo que as taxas da/dN_{Ar} (termo mecânico) são constantes, as mesmas podem ser obtidas a partir de testes realizados em alta frequência de carregamento, e o correspondente mecânico (da/dt) pode ser estimado à

frequências mais baixas. Por outro lado, é esperado que $(da/dt)_{CST}$ seja dependente do tempo, uma vez que é afetado por fenômenos decorridos do processo de corrosão. A figura 4.47 revela as alterações de velocidade da trinca influenciadas pelo ambiente etanólico. Os dados obtidos abaixo da linha de base ao ar indicam desaceleração da trinca e os pontos acima da linha base sugerem aceleração da trinca, causada por conta dos efeitos corrosivos da solução etanólica em circulação. Essas análises são importantes pois podem ser tratadas para poder se definir as taxas de propagação da trinca por intermédio do método de superposição citado anteriormente, de modo que se possa fazer uma previsão de vida útil do componente



(a)

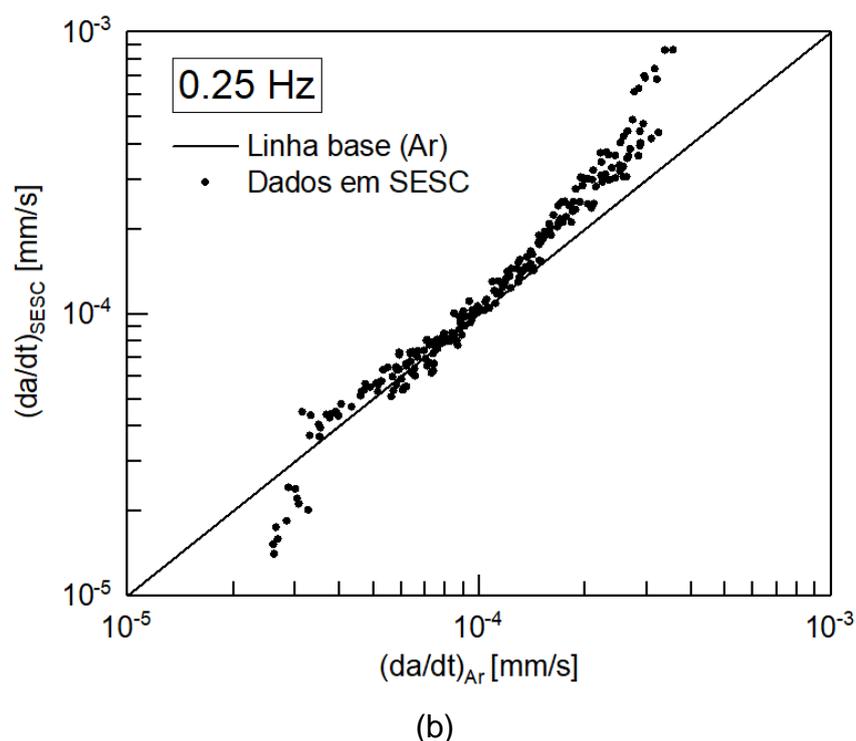


Figura 4.47 – Velocidade na ponta da trinca em SESC comparada à linha de base ao ar: (a) a 0,5 Hz. (b) a 0,25 Hz.

De acordo com API [28], uma análise acoplada considerando a taxa de trinca ambiental e a fadiga deve ser usada para dutos transportadores de líquido, onde é delineada a contribuição dos processos para a propagação de trinca, na qual define-se que a trinca é governada pela CST em baixas taxas ou magnitude de carga cíclica e à medida que a atividade cíclica aumenta, o seu crescimento caminha em direção à corrosão-fadiga ou apenas fadiga. É o que se observa nas curvas $da/dN-\Delta K$ obtidas em SESC a 0,25 Hz, onde o tempo é suficiente para expor a trinca à solução etanólica e observar o efeito de CST, o qual parece dominar o mecanismo de fratura nos estágios iniciais de propagação. A medida em que são atingidos níveis mais elevados de ΔK , a partir de $38 \text{ MP}\cdot\text{m}^{1/2}$, aproximadamente, a fadiga passa a governar o mecanismo de fratura. Conforme foi indicado pelas alterações das regiões lineares e observações das superfícies de fratura com poucas estrias de fadiga e aspecto fragilizado, algum efeito do processo de corrosão-fadiga contribuiu em acelerar a propagação da trinca até o aço atingir a falha.

4.7.2 Testes de PTF com microestrutura CRTT

4.7.2.1 Ambiente inerte (ar)

Um total de 3 (três) testes em ar para a microestrutura CRTT foram realizados com o propósito de servir de base para analisar as alterações provocadas pela solução etanólica sintética em circulação. A figura 4.48 mostra os resultados das curvas $da/dN-\Delta K$ obtidas em ambiente inerte (ar). Observa-se certa dispersão dos resultados no início das curvas, porém, na região II, os pontos obtidos apresentam boa reprodutibilidade. A reta de melhor ajuste linear na região intermediária (região II) é exibida e as linhas tracejadas delimitam essa região que foi encontrada a um intervalo de ΔK em torno de 28 a 51 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

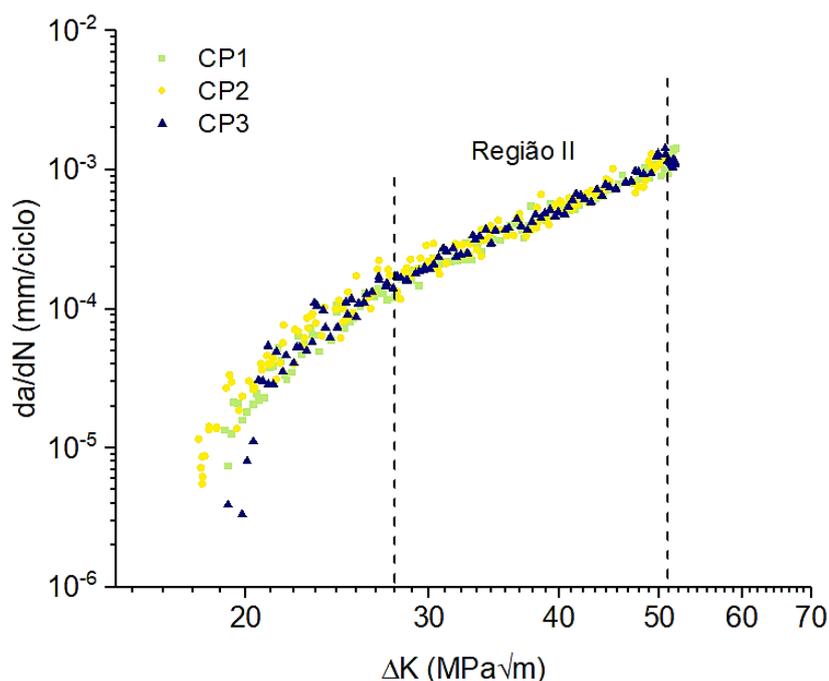


Figura 4.48 – Taxas de PTF para aço API X70, microestrutura CRTT, em ambiente inerte (ar), $f=10$ Hz. Região II (linear) delimitada pelas linhas tracejadas num intervalo de ΔK entre 28 a 51 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

A partir do ajuste linear, plotado por meio dos dados obtidos na região linear II ($R^2=0,96$), em escala $\log(da/dN)-\log(\Delta K)$, visualizado na figura 4.49, as

constantes experimentais C e m da região II linear para a microestrutura CRTT foram obtidas. Comparando com as constantes encontradas para a microestrutura CR, certa variação dos valores foi verificada, alteração que certamente é influenciada por conta das diferenças microestruturais observadas entre os dois tipos de microestrutura. Em ambiente inerte, as taxas da/dN na região II para a microestrutura CRTT podem ser definidas pela equação 4.6.

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{Ar} = 4.10^{-9}(\Delta K)^{3,21} \quad (4.6)$$

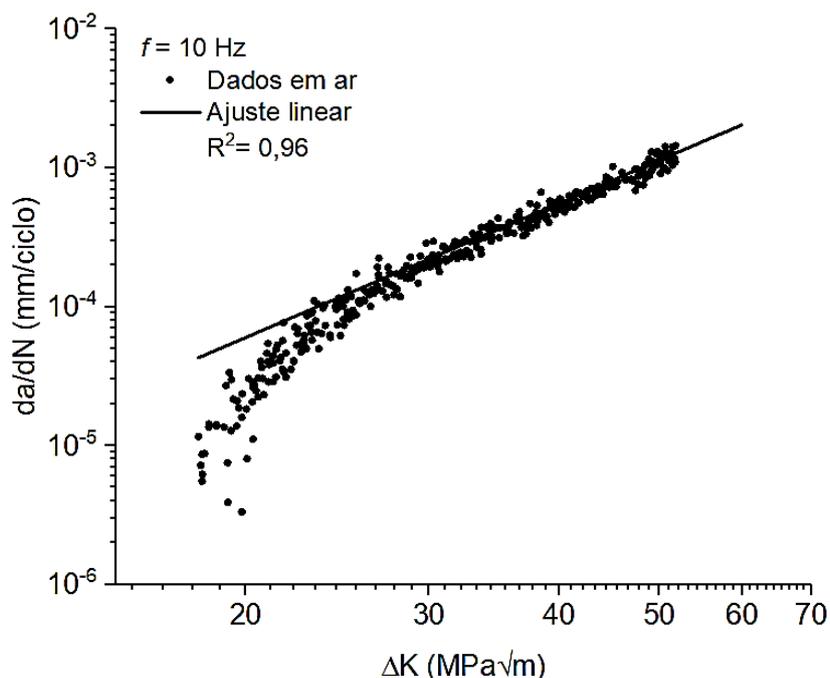


Figura 4.49 - Taxas de PTF para aço API X70 em ambiente inerte (ar), $f=10$ Hz, com o ajuste linear plotado na região II.

Comparando as regiões de Paris-Erdogan obtidas em ambiente inerte (ar) entre os dois tipos de microestrutura, conforme mostrado na figura 4.50, verifica-se mudança ou deslocamento das taxas de propagação de trinca na microestrututura CRTT para valores pouco maiores. Esperava-se que o

comportamento dessas regiões fossem similares, uma vez que a microestrutura possui pouca influência sobre as taxas de propagação de trinca por fadiga na região linear II [49], [26]. Essa similaridade é até observada em níveis mais baixos de ΔK ($\sim 28 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), porém, em valores mais altos ($\sim 50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), as taxas da/dN se diferenciam consideravelmente. De acordo com Suresh [50], as constantes C e m (equação 2.4) são influenciadas pela microestrutura do material, e conforme se observa na referida figura, as regiões lineares apresentam posições diferentes na curva da/dN - ΔK , mudanças às quais são provocadas pelos diferentes valores dessas constantes que foram obtidos em ar para ambas as microestruturas.

Partindo para uma outra perspectiva, é válido ser abordado que a microestrutura CRTT apresentou uma tendência de absorção de energia menor em relação à CR, verificada a partir dos testes de impacto Charpy realizados a temperatura ambiente e a 0°C . Conforme já mencionado anteriormente por meio do trabalho desenvolvido por Joo et al [85], amostras Charpy fraturadas que apresentam delaminações estão relacionadas a uma maior energia absorvida durante a fratura. Uma vez que delaminações estão associadas ao bandeamento que é provocado pelo processo de laminação da chapa do duto, a microestrutura termicamente tratada pode apresentar menor resistência à propagação da trinca, pois o bandeamento é consideravelmente eliminado após a têmpera em óleo mineral sintético. Diante dessa análise, é possível que a quase ausência de bandeamento na microestrutura CRTT possa estar contribuindo no aumento das taxas da/dN em relação às taxas da microestrutura CR (bandeada), portanto, acelerando o processo de propagação da trinca por fadiga no ambiente inerte (ar).

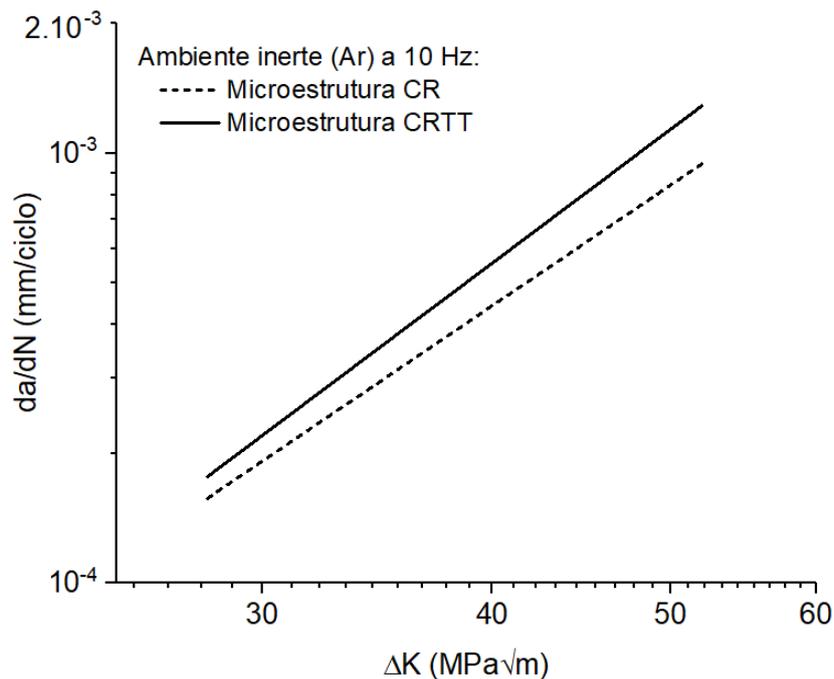


Figura 4.50 – Comparativo das regiões de Paris-Erdogan das microestruturas CRTT e CR obtidas em ambiente inerte (ar) a 10 Hz.

4.7.2.2 Ambiente agressivo (SESC)

As curvas da/dN - ΔK obtidas para a microestrutura CRTT em ambiente etanólico circulante podem ser vistas na figura 4.51, juntamente com as curvas obtidas em ar. Os dados em SESC apresentaram certa dispersão ao longo das curvas, no entanto, é possível avaliar que a interação da microestrutura CRTT com o meio etanólico em circulação parece influenciar as taxas de propagação de trinca, haja vista que as curvas em SESC se mostraram pouco mais deslocadas para baixo em relação às obtidas em ar, revelando a tendência de diminuição das taxas da/dN , redução na qual representa menores velocidades de propagação da trinca quando a microestrutura é exposta ao ambiente etanólico circulante.

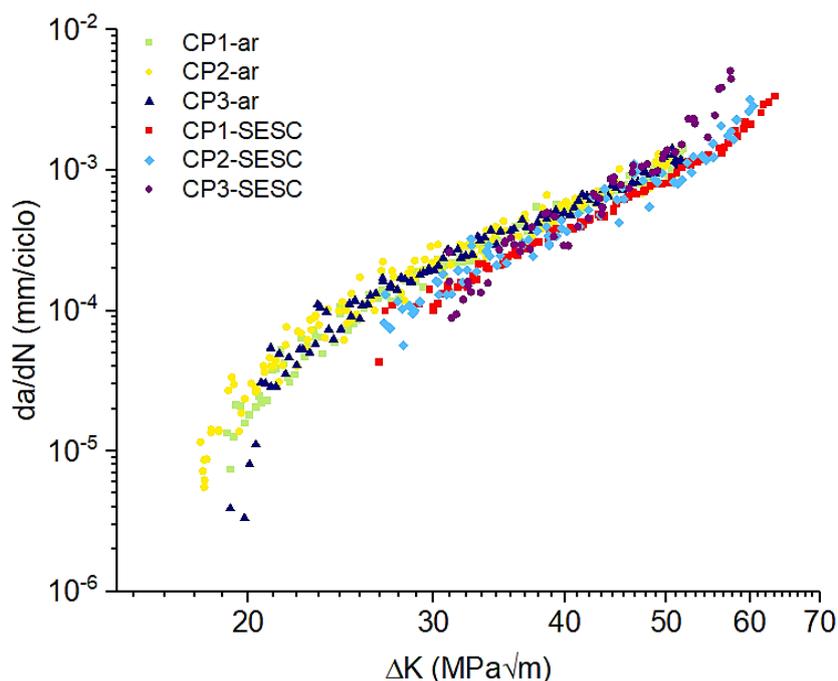
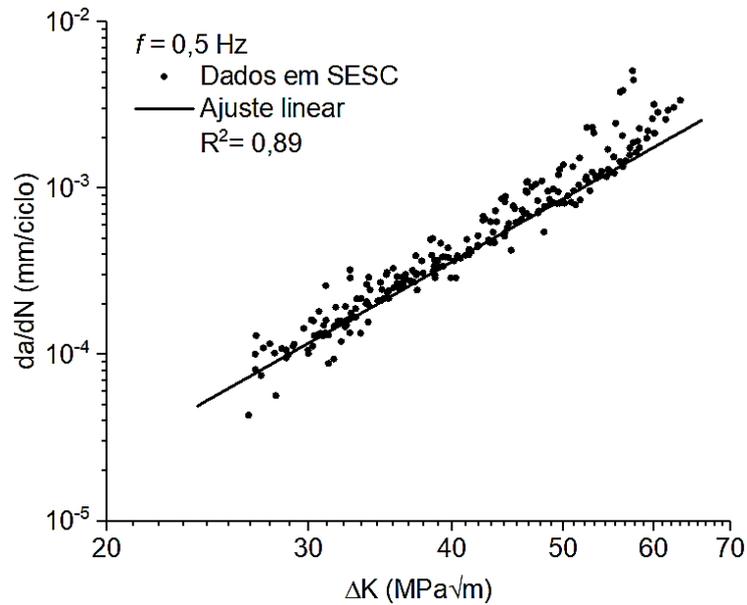


Figura 4.51 – Taxas da/dN em função de ΔK obtidas para o aço API X70, microestrutura CRTT, em ambientes SEESC e ar.

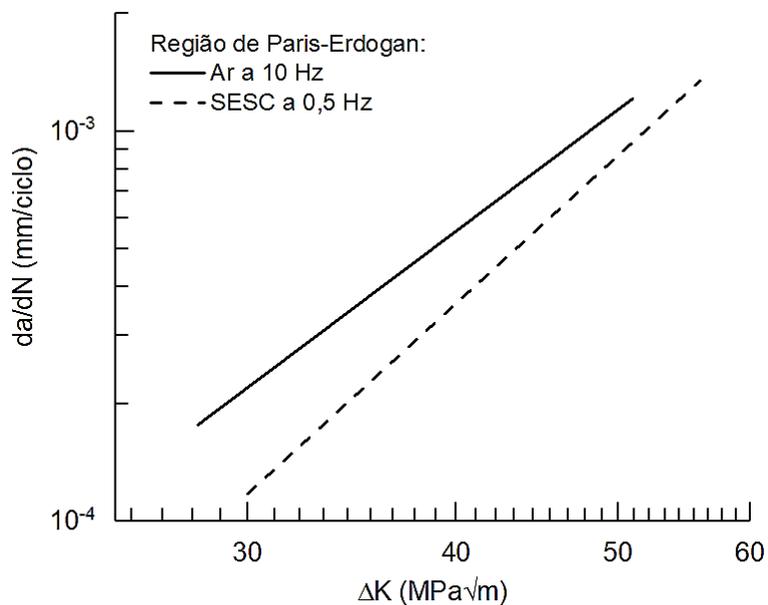
Similarmente ao observado nas curvas com microestrutura CR, mudanças na porção inicial são reveladas, na qual se mostram com uma tendência de deslocamento para a direita em relação às curvas obtidas em ar, indicando aumento do ΔK_{lim} , retardando a iniciação de propagação da trinca, conforme visto na figura 4.51. No entanto, a formação do produto de corrosão de características trincadas e fragmentadas não foi observado com claras evidências como nas superfícies de fratura da microestrutura CR, conforme pode ser observado mais adiante por meio de imagem obtida por MEV.

As constantes experimentais C e m da lei de Paris-Erdogan para a microestrutura CRTT foram encontradas a partir do melhor ajuste linear dos dados obtidos na região II ($R^2=0,89$) em SEESC, conforme pode ser visto na figura 4.52(a). Deste modo, foi obtida a equação 4.7 na qual as taxas da/dN na região II podem ser definidas em ambiente etanólico circulante. Na figura 4.52(b) é exibido o comparativo entre as regiões lineares obtidas em SEESC e em ar para a microestrutura CRTT, onde observa-se que as taxas da/dN são menores do que às taxas em ar, revelando desaceleração da trinca quando a microestrutura é exposta à solução etanólica circulante.

$$P/0,5 \text{ Hz:} \quad \left(\frac{da}{dN} \right)_{SESC} = 2.10^{-10} (\Delta K)^{3,91} \quad (4.7)$$



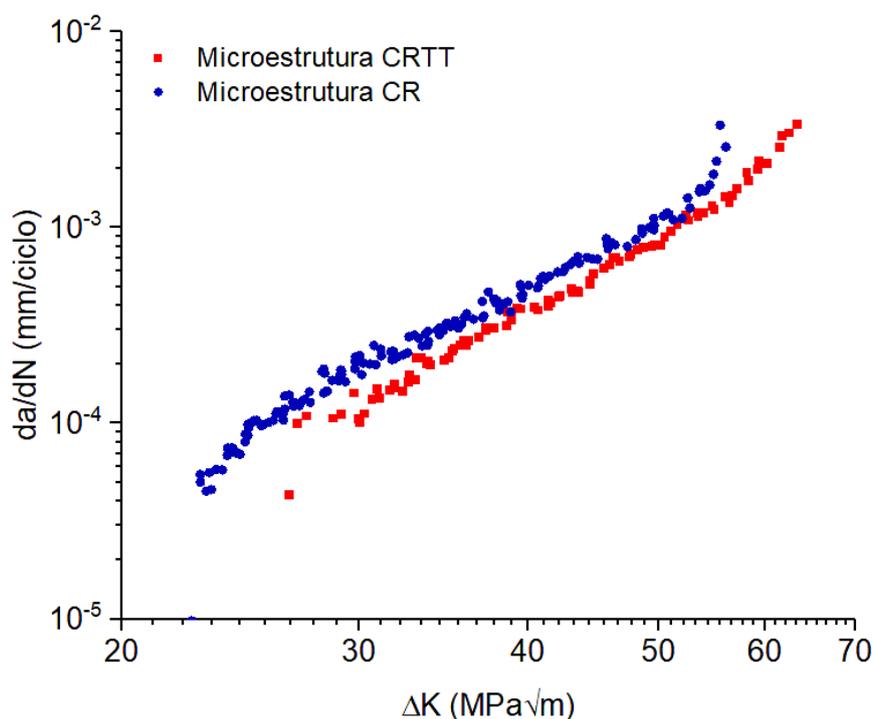
(a)



(b)

Figura 4.52 – (a) Taxas de PTF em SESC para o aço API X70 com microestrutura CRTT, com ajuste linear plotado na região linear (região II). (b) Comparativo das regiões lineares de Paris-Erdogan obtidas em ar (10 Hz) e SESC (0,5 Hz).

A figura 4.53 mostra o comparativo de curvas representativas dos testes de PTF em SESC a uma frequência de 0,5 Hz para as microestruturas como-recebida e termicamente tratada. É possível observar menores taxas da/dN para a microestrutura CRTT (curva vermelha) quando comparada com a curva da microestrutura CR (curva azul). Como já mencionado, foi verificado o efeito de desaceleração da trinca em ambiente inerte (ar) para a microestrutura CR (figura 4.50), sugerindo que a mesma apresenta maior resistência à propagação nesse tipo de ambiente do que a microestrutura CRTT. Por outro lado, quando as microestruturas são expostas em SESC, tal efeito se mostra invertido e a microestrutura CRTT passa a apresentar a tendência de menores taxas da/dN , conforme visto na figura 4.53. Observa-se também que quando expostas em ambiente etanólico circulante, na medida em que a trinca evolui e alcança elevados valores de ΔK , as taxas de ambas as microestruturas tendem a convergir e, ao final das curvas, as taxas da/dN da microestrutura CR aumentam rapidamente, indicando falha ou colapso abrupto, o que não se observa com as taxas de propagação de trinca obtidas para a microestrutura CRTT.



. Figura 4.53 – Comparativo das taxas representativas de PTF em SESC a 0,5 Hz entre as microestruturas CRTT e CR. Observa-se menores taxas de propagação para a microestrutura termicamente tratada (curva vermelha).

Similarmente às análises feitas para a microestrutura CR, o gráfico $da/dt_{ar}-da/dt_{SESC}$ para a microestrutura CRTT foi obtido, o qual estabelece o comparativo da velocidade de propagação da trinca entre os ambientes inerte (ar) e agressivo (SESC). Assumindo que as taxas da/dN ao ar representam o termo mecânico no qual a propagação da trinca é constante e não sofre mudanças significativas na região II, qualquer desvio dos dados da linha base de referência ao ar pode ser atribuído ao termo dependente do tempo (que no caso trata-se da componente de CST). Assim, a equação 4.5 pode ser utilizada para analisar os efeitos gerados pelo ambiente etanólico. Conforme se observa na figura 4.54, a linha reta é representada pela propagação de trinca ao ar e os pontos plotados são resultados da propagação de trinca por fadiga em SESC. Apesar de se observar alguma dispersão, percebe-se claramente que os dados coletados em SESC apresentam a tendência de propagação abaixo da linha de

base ao ar, causando efeito negativo sobre a propagação da trinca por praticamente toda a extensão da curva obtida, indicando desaceleração pois a velocidade de propagação da trinca no ambiente etanólico é menor, e somente na região final da curva, os dados em SESC tendem a se igualar com os dados da reta de base. Essas análises são análogas às avaliações realizadas nas curvas da figura 4.53, reforçando o comportamento de redução das taxas de propagação de trinca por fadiga da microestrutura CRTT quando a mesma é exposta à solução etanólica sintética circulante.

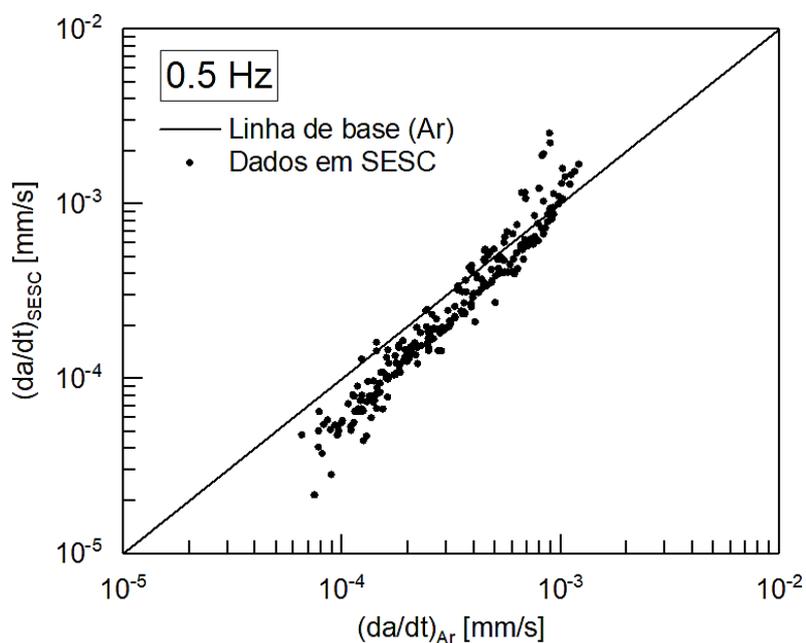


Figura 4.54 – Velocidade na ponta da trinca comparada à linha de base ao ar para a microestrutura CRTT em SESC a 0,5 Hz.

A seguir, é apresentado o aspecto topográfico das superfícies de fratura para o aço API X70 com microestrutura CRTT em ar e em SESC. A figura 4.55 revela a superfície de um CP testado em SESC sob condições de fadiga, e em destaque tem-se a superfície na região de iniciação da trinca indicada pela seta vermelha a qual não se observa a formação de produto de corrosão, conforme foi identificado na superfície de fratura da região de iniciação da trinca para a microestrutura CR. A figura 4.56 revela a superfície de fratura para a região II,

a um nível de $\Delta K \sim 40 \text{ MPa.m}^{1/2}$, em ambiente inerte, onde é possível identificar a presença de estrias de fadiga, às quais são peculiares a essa região de propagação estável da trinca e que só foram possíveis identificar em maiores detalhes com maior ampliação de imagem eletrônica. Trincas secundárias e superfície deformada são também observados na superfície de fratura da região II em ar. A figura 4.57 mostra a superfície de fratura para a região II em SESC ($\Delta K \sim 40 \text{ MPa.m}^{1/2}$), onde é possível avaliar a presença de pouquíssimas estrias de fadiga em relação a superfície fraturada em ar, mas o aspecto de deformação permanece similar, assim como a presença de trincas secundárias.

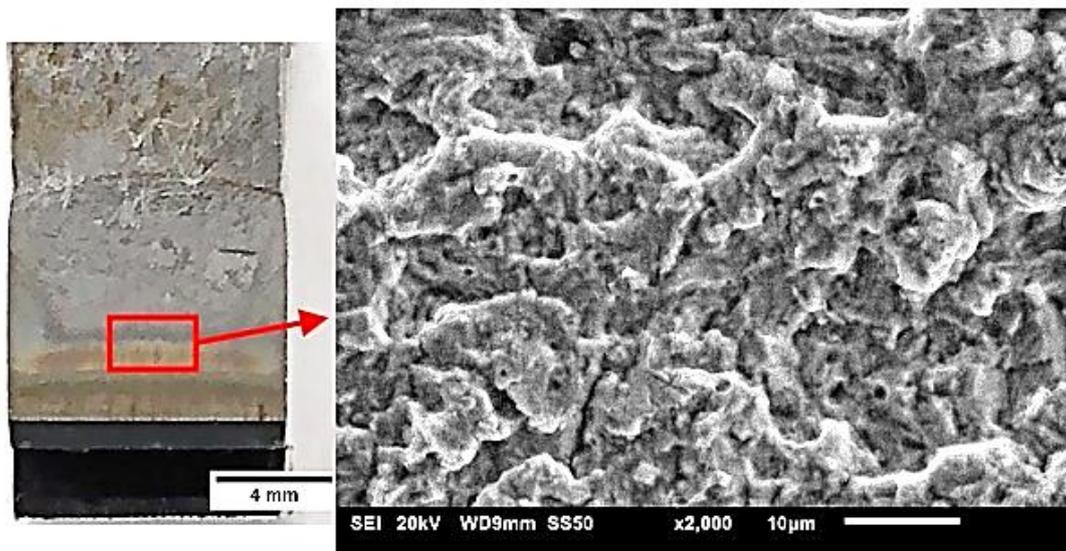


Figura 4.55 – Superfície de fratura na região de iniciação da trinca após teste de PTF em SESC, indicada pelo retângulo e seta vermelha. Não identificou-se a presença de produto de corrosão.

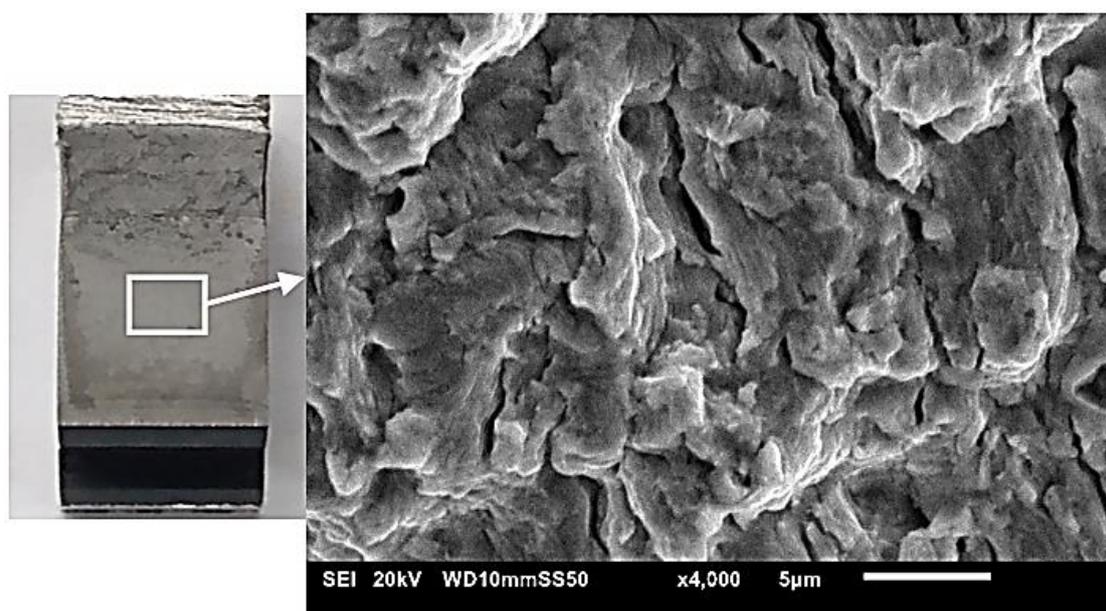


Figura 4.56 – Superfície de fratura na região II após teste de PTF em ar para a microestrutura CRTT. Estrias, deformação e trincas secundárias são observadas.

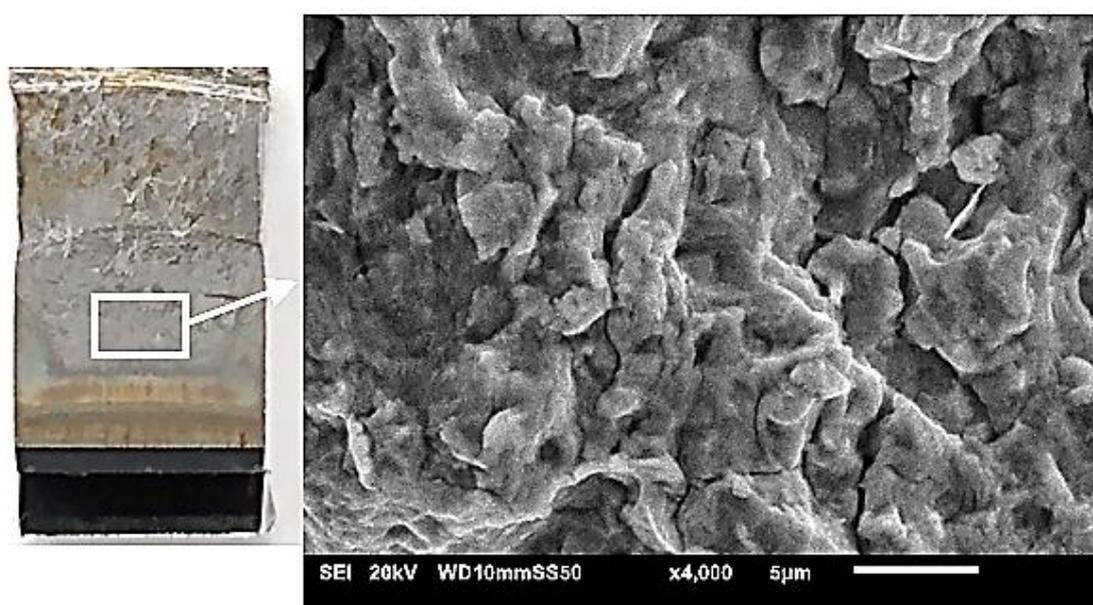


Figura 4.57 – Superfície de fratura na região II após teste de PTF em SESC para a microestrutura CRTT. Pouquíssimas estrias, deformação e trincas secundárias são observadas.

A tabela 4.6 resume as equações de Paris-Erdogan para poder se definir as taxas de propagação de trinca por fadiga, dependendo das condições de microestrutura, ambiente e frequência utilizados nos testes explorados nesta pesquisa. Nota-se que no ambiente etanólico, mudanças importantes ocorrem nos valores das constantes C e m . Para a microestrutura CR, a 0,5 Hz, observa-se que na presença da solução etanólica circulante, o valor de C diminui, porém, o valor de m aumenta. Já a 0,25 Hz, maior tempo de exposição ao ambiente etanólico, 2 (duas) regiões são avaliadas: (I) a curva apresenta uma perturbação que desenvolve um patamar de desaceleração, onde m diminui e C apresenta um sensível aumento. (II) região de retomada de aceleração da trinca em valores mais elevados de ΔK , onde C diminui e m aumenta, ambos de forma muito significativa. Para a microestrutura CRTT em contato com a solução etanólica sintética circulante, a uma frequência de 0,5 Hz, os valores das constantes experimentais também são alterados, de forma que C diminui, enquanto que m aumenta.

Tabela 4.6 – Equação de Paris-Erdogan para as microestruturas CR e CRTT em SESC e em ar a diferentes frequências.

Microestrutura	Ambiente	Frequência (Hz)	da/dN (mm/ciclo) [eq. Paris-Erdogan]
CR	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 (I)	$3,8 \times 10^{-8} (\Delta K)^{2,55}$
	SESC	0,25 (II)	$3,9 \times 10^{-10} (\Delta K)^{3,81}$
CRTT	Ar	10	$4 \times 10^{-9} (\Delta K)^{3,21}$
	SESC	0,5	$2 \times 10^{-10} (\Delta K)^{3,91}$

Diante dos testes e análises realizados durante o desenvolvimento deste estudo de doutorado, é possível inferir que a microestrutura termicamente tratada se mostra mais resistente em restringir trincas influenciadas pelo ambiente etanólico em circulação do que a microestrutura como-recebida do duto (microestrutura bandeada), de forma a assumir uma melhor performance para atuar na mitigação de efeitos deletérios causados pelo mecanismo de corrosão-fadiga, assim como também na mitigação dos efeitos de corrosão sob tensão, conforme já abordado anteriormente. No entanto, é sabido que a incorporação de uma nova etapa no processo de fabricação acarretaria em maiores custos para obtenção do produto final, encarecendo assim o componente. Deste modo, avaliações custo-benefício se fariam necessárias para se determinar a viabilidade de implementação dessa microestrutura, a qual seria obtida por um estágio adicional de tratamento térmico dentro do processo produtivo de chapas para dutos de aço API X70, os quais são utilizados com a finalidade de transportar etanol combustível.

5 CONCLUSÕES

Diante dos testes e análises realizados para o desenvolvimento desta pesquisa, são feitas as seguintes considerações a respeito do aço API X70 exposto ao ambiente etanólico circulante:

- ❖ A suscetibilidade à CST do aço API X70 em ambiente etanólico é comprovada quando o meio é colocado sob circulação, uma vez que os estudos e pesquisas a respeito do tema, dispostos na literatura, relatam a sensibilidade ao fenômeno com o etanol na condição de estagnação.
- ❖ A microestrutura CRTT é constituída basicamente por ferrita poligonal, em maior proporção, e por ferrita acicular, em menor quantidade, e apesar das dificuldades de observação de bainita e martensita, é bem provável que uma certa quantidade desses microconstituintes estejam presentes na microestrutura.
- ❖ O modo de carregamento influencia na suscetibilidade à CST em ambiente etanólico circulante: sob carga constante, a microestrutura como-recebida (bandeada) parece não ter sensibilidade ao fenômeno em níveis de tensão abaixo do limite de escoamento. Em carga constante escalonada, tanto a microestrutura CR como a CRTT mostraram ser suscetíveis à CST. Já em condição de carregamento cíclico, CST se mostrou na microestrutura CR a certos níveis de ΔK , porém a intensidade do efeito depende da frequência ou tempo de exposição ao ambiente etanólico sintético.
- ❖ Os resultados dos testes de corrosão por imersão sugerem que a microestrutura CRTT apresenta maior resistência frente às interações corrosivas com a solução etanólica sintética, o que pode também se refletir numa maior eficiência da microestrutura quanto aos mecanismos de CST e CF.

- ❖ A microestrutura CRTT mostrou-se qualificada (embora tenha sido observado uma redução do L.E) para restringir ou mitigar os efeitos causados pela CST quando exposta à solução etanólica circulante, haja vista o menor percentual de redução da deformação plástica em relação à microestrutura como-recebida do duto.
- ❖ O efeito do ambiente etanólico circulante revelou alteração na região inicial das curvas da/dN em SESC para a microestrutura CR, deslocando a região para maiores valores de ΔK_{lim} . A presença do produto de corrosão trincado na superfície de fratura é um indicativo do surgimento de forças extras que contribuem para o fechamento de trinca, retardando assim a iniciação da mesma.
- ❖ CST ocorre em níveis de ΔK mais baixos das curvas da/dN obtidas em SESC a 0,25 Hz, sugerindo que o fenômeno domina a propagação de trinca nessa região. Em níveis mais elevados de ΔK , o processo de fadiga passa a governar o mecanismo de fratura, sendo que a aceleração da trinca observada e o aspecto fragilizado da superfície de fratura sugerem uma contribuição de corrosão-fadiga no processo de falha.
- ❖ A propagação de trinca se mostrou menos acelerada na microestrutura CRTT em relação à microestrutura CR quando expostas em SESC sob condições de carregamento cíclico. Portanto, a microestrutura desenvolvida nesta pesquisa apresenta potencialidade para poder atuar na mitigação de trincas influenciadas pelo ambiente etanólico em regime de fadiga.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Analisar o efeito de corrosão sob tensão e corrosão-fadiga em outros tipos de microestruturas para o aço X70 em condições similares às utilizadas nesta pesquisa.
- Investigar os fatores ou elementos que permitem potencializar a suscetibilidade à CST do aço X70 com microestrutura como-recebida (bandeada) quando o ambiente etanólico é mantido em repouso. .
- Executar testes de propagação de trinca por fadiga à frequências mais baixas em relação às utilizadas neste trabalho, de modo a expor a trinca a maiores tempos ao ambiente etanólico e avaliar os efeitos sobre as taxas de propagação de trinca.
- Avaliar a influência da gasolina, adicionada como desnaturante na solução etanólica, em relação aos mecanismos de trinca influenciados pelo ambiente estudados neste trabalho.
- Simular condição de proteção catódica no aço API X70 a fim de avaliar os efeitos de CST e corrosão-fadiga em ambiente etanólico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LOGUM LOGÍSTICA S.A. Sistema Logístico de Etanol. Disponível em: <http://www.logum.com.br/php/o-sistema-logum.php>. Acesso em: 30 set. 2021.
- [2] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Specification 5L/ISO 3183: Specification for line pipe. Washington, DC: American Petroleum Institute, ed. 45, 2013.
- [3] 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.”
- [4] 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.
- [5] GIORGETTI, V. Resistência à Fadiga de Junta Circunferencial de um Tubo API 5L X70 em Contato com Etanol. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos - SP, 2016.
- [6] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC. Climate change 2013: the physical science basis. Acessível em: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>. Acesso em: 17 dez. 2014.
- [7] UNITED NATIONS - UN. Synthesis of energy - related issues highlighted in national reports of Rio. Disponível em: http://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/5527SR_advanc%20unedited_final.pdf. Acesso em: 17 dez. 2014.
- [8] DUARTE, C. G. et al. Sustainability Assessment and Energy Future: Opportunities for Brazilian Sugarcane Ethanol Planning. In: Morrison-Saunders, A.; POPE, J.; BOND, A. Handbook of Sustainability Assessment, part III, cap. 7, 2015., doi: 10.4337/9781783471379.00014.
- [9] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Produção e fornecimento de biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>. Acesso em: 21 maio 2018a.
- [10] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Acesso em: 21 maio 2018b.
- [11] RENEWABLE FUELS ASSOCIATION – RFA. Etanol 101: Environment. Disponível em: <https://ethanolrfa.org/issues/environment/>. Acesso em: 02 abril 2019.
- [12] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol>. Acesso em: 21 maio 2018c.
- [13] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Etanol. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/etanol>. Acesso em:

- 21 maio 2018d.”
- [14] HIPPERT Jr., E. Investigação experimental do comportamento dúctil de aços API-X70 e aplicação de curvas de resistência J- Δa para previsão de colapso em dutos. Tese (Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica). EPUSP, Universidade de São Paulo, SP, 2004.
 - [15] VOSIKOVSKY, O.; COOKE, R. J. An analysis of crack extension by corrosion fatigue in a crude oil pipeline. *Int. J. Press. Vessels and Piping*, p. 113–129, 1978.
 - [16] JANSSEN, M.; ZUIDEMA, J.; WANHILL, R. *Fracture mechanics*. 2. ed. New York: Spon press, 2004.
 - [17] DOWLING, N. E. *Mechanical Behavior of Materials: engineering methods for deformation, fracture and fatigue*. 3. ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2007.
 - [18] SAXENA, A. *Nonlinear fracture mechanics for engineers*. Boca Raton: CRC Press, 1998.
 - [19] ANDERSON, T. L. *Fractures Mechanics: fundamentals and applications*. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.
 - [20] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *ASM Handbook: Corrosion*, v. 13. USA: ASM International, 1997.
 - [21] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, v. 13A. USA: ASM International, 2004.
 - [22] JONES, R. H; RICKER, R. E. Mechanisms of stress corrosion cracking. In: JONES, R. H. *Stress Corrosion Cracking: Materials Performance and Evaluation*. Materials Park: ASM International, 1992. cap. 1, 448 p.
 - [23] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *ASM Handbook: Failure Analysis and Prevention*, v. 11. USA: ASM International, 2003.
 - [24] LOGAN, H. L. *The Stress Corrosion of Metals*. New York: John Wiley and Sons, 1966.
 - [25] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. *Environmentally Assisted Cracking: science and engineering*. STP1049. In: LISAGOR, W. B.; CROOKER, T. W.; LEIS, B. N. Baltimore: ASTM International, 1990.”
 - [26] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *ASM Handbook: Fatigue and Fracture*. v.19. USA: ASM International, 1998.”
 - [27] “LYNCH, S. P. Mechanistic and Fractographic Aspects of Stress Corrosion Cracking (SCC). In: RAJA, V. S.; SHOJI, T. *Stress corrosion cracking: theory and practice*. Cambridge: Woodhead Publishing, cap. 1, p. 3-89, 2011.”
 - [28] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. RP 1176: *Recommended Practice for Assessment and Management of Cracking in Pipelines*. Washington, DC: American Petroleum Institute, june, 2016.”
 - [29] YAHALOM, J.; ALADJEM, A. *Stress Corrosion Cracking*. Switzerland: Trans Tech Publication, 1980.”
 - [30] MACCAFFERTY, E. *Introduction to Corrosion Science*. New York: Springer, LLC, 2010.”
 - [31] LOU, X.; YANG, D.; SINGH, P. M. *Film Breakdown And Anodic Dissolution During Stress Corrosion Cracking Of Carbon Steel In*

- Bioethanol. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 157, p. C86-C94, 2010.,” doi: 10.1149/1.3269927.
- [32] KRUGER, J. Passivity. In: REVIE, R. W. Uhlig`s Corrosion Handbook. Hoboken: Jhon Wiley & Sons, 3. ed. cap. 12, p. 151-155, 2011.,” doi: <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch12>.
- [33] SRIDHAR, N.; PRICE, K.; BUCKINGHAM, J.; DANTE, J. Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol. *Corrosion*, National Association of Corrosion Engineers, v. 62, n° 8, p. 687-702, 2006.”
- [34] KAESCHE, H. *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*. Berlin: Springer, 2003.”
- [35] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G49: Standard Practice for Preparation and Use of Direct Tension Stress-Corrosion Test Specimens. USA: ASTM International, 2019.”
- [36] CHATTERJEE, U. K.; RAMAN, R. K. S. Stress corrosion cracking (SCC) in low and medium strength carbon steels. In: RAJA, V. S.; SHOJI, T. *Stress corrosion cracking: theory and practice*. Cambridge: Woodhead Publishing, cap. 4, p. 169-198, 2011.”
- [37] HENTHORNE, H. The Slow Strain Rate Stress Corrosion Cracking Test - A 50 Year Retrospective. *Corrosion: The Journal of Science and Engineering*. v. 72, n° 12. Houston: NACE International, p. 1488-1518, 2016.”
- [38] SOWARDS, J. W.; WEEKS, T. S.; McCOLSKEY, J. D. The influence of simulated fuel-grade ethanol on fatigue crack propagation in pipeline and storage-tank steels. *Corrosion Science*, p. 415-425, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.026>.
- [39] 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.
- [40] GODEFROID, L. B.; CÂNDIDO, L. C.; TOFFOLO, R. V. B.; BARBOSA, L. H. S. Microstructure and Mechanical Properties of Two Api Steels for Iron Ore Pipelines. *Materials Research*. p. 114-120, 2014.,” doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000068>.
- [41] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Identification, Repair, and Mitigation of Cracking of Steel Equipment in Fuel Ethanol Service. API Bulletin 939-E, ed. 2, 2013.
- [42] CAO, L.; FRANKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Effect of chloride on stress corrosion cracking susceptibility of carbon steel in simulated fuel grade ethanol. *Electrochimica Acta*, p. 255-266, 2013., doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.112>.
- [43] SAMUSAWA, I.; SHIOTANIB, K.; KAMI, C. The Influence of Cyclic Load on Environmentally Assisted Cracking of Carbon Steel in Simulated Fuel Grade Ethanol. *Corrosion Science*, p. 76-84, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.039>.
- [44] KANE, R. D. Use of NACE TM0111 Slow Strain Rate Test for Evaluation of Ethanol SCC. *Corrosion Conference & Expo*. Houston: NACE International, 2015.
- [45] GIORGETTI, V.; SANTOS, E. A.; MARCOMINI, J. B.; SORDI, V. L.

- Stress corrosion cracking and fatigue crack growth of an API 5L X70 welded joint in an ethanol environment. *Int.J. Pres. Ves. Pip.* Elsevier, p. 223-229, 2019.,” doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2019.01.006>.
- [46] CANTERLE, J. O. B.; STROHAECKER, T. R.; PIMENTA, G. S.; MORAES, P. M.; KWIETNIEWSKI, C. E. F.; BAPTISTA, I. P. Evaluation of the Steel API X70 Embrittlement in Different Ethanol Environments. *Corrosion Conference & Expo.* Houston: NACE International, 2016.”
- [47] 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.,” doi: <http://dx.doi.org/10.5006/1210>.
- [48] DOS SANTOS, C. A. L.; DE ALMEIDA, N. L.; PANOSSIAN, Z.; TIROEL, L. C. O.; JORGE, V. A.; OLIVEIRA, E. C. Stress corrosion cracking in fuel-grade anhydrous ethanol from dedicated and multi-products pipelines. *Engineering Failure Analysis.* Elsevier, 2021.,” doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105426>.
- [49] STEPHENS, R. L.; FATEMI, A.; STEPHENS, R. R.; FUCHS, H. O. *Metal Fatigue in Engineering.* 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.”
- [50] SURESH, S. *Fatigue of Materials.* 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.”
- [51] SCHIJVE, J. *Fatigue of structures and materials.* 2. ed. New York: Springer, 2009, 644 p.”
- [52] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G15: Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. USA: ASTM International, 2008.”
- [53] JAVAHERDASHTI, R.; NWAHOHA, C.; TAN, H. *Corrosion and Materials in the Oil and Gas industries.* Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013.”
- [54] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1823: Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture Testing. USA: ASTM International, 2013.”
- [55] MAGNIN, T. Fatigue Crack Initiation: Effect of Environment. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* Elsevier, p. 2877-2882, 2001.,” doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00513-1>.
- [56] WANG, Y.-Z. Corrosion fatigue. In: REVIE, R. W. *Uhlig`s Corrosion Handbook.* Hoboken: Jhon Wiley & Sons, 3. ed., cap. 16, p. 195-202, 2011.,” doi: <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch16>.
- [57] AUSTEN, I. M. Quantitative understanding of corrosion fatigue crack growth behaviour: Final report. Technical steel research, Commission of the European Communities, , Brussels, EUR 8560, 1983.”
- [58] SCOTT, P. M. Chemistry Effects in Corrosion Fatigue. In: CROOKER, T.W.; LEIS, B. N. *Corrosion Fatigue: Mechanics, Metallurgy, Electrochemistry and Engineering.* Baltimore: ASTM, STP 801, p. 319–350, 1983.”
- [59] SHOJI, T.; TAKAHASHI, H.; SUZUKI, M.; KONDO, T. A new parameter for characterizing corrosion fatigue crack growth. *J. Eng. Mater. Technol.* v. 103, p. 298-304, 1981.”
- [60] KIM, S. S.; CHOE, S. J.; SHIN, K. S. Quantitative Models on Corrosion

- Fatigue Crack Growth Rates in Metals: Part I. Overview of Quantitative Crack Growth Models. *Metals and Materials*, vol. 4, nº 1, p. 1-13, 1990.”
- [61] GABETTA, G.; RINALDI, C.; POZZI, D. A Model for Environmentally Assisted Growth Rate Crack. In: LISAGOR, W. B.; CROOKER, T. W.; LEIS, B. N. *Environmentally Assisted Cracking: Science and Engineering*. Baltimore: ASTM, STP 1049, p. 266-282, 1990.
- [62] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E647: Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates. USA: ASTM International, 2015.
- [63] INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 12108: Metallic Materials – Fatigue Testing – Fatigue Crack Growth Method. 3. ed. Switzerland: International Standard Organization, 2018.
- [64] SOWARDS, J. W. et al. Effect of Ethanol Fuel and Microbiologically Influenced Corrosion on the Fatigue Crack Growth Behavior of Pipeline Steels. NIST, 2012. Disponível em: https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=908720. Acesso: 22/02/2018.
- [65] SOWARDS, J. W. et al. The effect of *Acetobacter* sp. and a sulfate-reducing bacterial consortium from ethanol fuel environments on fatigue crack propagation in pipeline and storage tank steels. *Corrosion Science*. Elsevier, p. 128-138, 2014., doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.036>.
- [66] SANTOS, E. A et al. Influência do Etanol Sobre o Comportamento em Fadiga do Aço API 5L X70. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, PR. *Anais eletrônicos...* São Paulo, SP: Metallum, p. 4907-4918, 2018.
- [67] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E399: Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials. USA: ASTM International, 2017.
- [68] COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. In: revisão SILVA, A. L. V. C. 4. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2008. 652 p.”
- [69] SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais*. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2010. 664 p.
- [70] MUSTAPHA, A.; CHARLES, E. A.; HARDIE, D. The Effect of Microstructure on Stress-Strain Behaviour and Susceptibility to Cracking of Pipeline Steels. *Journal of Metallurgy*, 2012.,” doi: 10.1155/2012/638290.
- [71] SPIVAKOV, V. I. et al. Kinetics of Austenite Transformation and Bainite Structure Formation during Strain-Heat Hardening of Low-Perlite Steel X70 (X65) (API 5L Gr X-60, API 5L Gr X-70) Plates for Gas Pipelines. *Metal. Min. Ind.*, v. 2, nº1, p. 39-42, 2010.,” doi: 669.15-194.2:51.001.57.
- [72] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E384: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. USA: ASTM International, 2011.,” doi: 10.1520/E0384-11E01.
- [73] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E23: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. USA: ASTM International, 2018.
- [74] 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.
- [75] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. NACE TM0169/G31: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. USA: NACE International/ASTM International, 2012.
- [76] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. USA: ASTM International, 2017.
- [77] DIETZEL, W.; SRINIVASAN, P. B. Testing and evaluation methods for stress corrosion cracking (SCC) in metals. In: RAJA, V. S.; SHOJI, T. Stress corrosion cracking: theory and practice. Cambridge: Woodhead Publishing, cap. 4, p. 133-166, 2011.
- [78] TORKKELI, J.; HIRSI, V.; SAUKKONEN, T.; HÄNNINEN, H. Mechanistic study of stress corrosion cracking of carbon steel in ethanol. *Materials and Corrosion*. v. 64, n. 10, p. 866-875, 2013., doi: 10.1002/maco.201206844.
- [79] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E8/E8M: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallics Materials. USA: ASTM International, 2013.
- [80] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G47: Standard Test Method for Determining Susceptibility to Stress-Corrosion Cracking of 2XXX and 7XXX Aluminum Alloy Products. USA: ASTM International, 2011.
- [81] ZHAO, M. C.; YANG, K.; SHAN, Y. Y. The effects of thermo-mechanical control process on microstructures and mechanical properties of a commercial pipeline steel. *Materials Science and Engineering*, A335, p. 14–20, 2002.
- [82] ZHAO, M. C.; YANG, K.; XIAO, F. R.; SHAN, Y. Y. Continuous cooling transformation of undeformed and deformed low carbon pipeline steels. *Materials Science and Engineering*, A355, p. 126-136, 2003.
- [83] FRANCISCO, J. C. S. Resistência à propagação dúctil de trincas em aço API 5L X70 com teor de nióbio modificado. Tese (Doutorado em Engenharia mecânica). Universidade de São Paulo - USP, São Carlos - SP, 2015.
- [84] GIORGETTI, V.; VELASCO, J. A. C.; LANDIM, R. V.; SORDI, V. L. Corrosão sob tensão em solda circunferencial de aço API 5L X70 em contato com etanol. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. São Paulo: ABM, 2019., doi: <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20191884>.
- [85] JOO M. S.; SUH, D. W.; BAE, J. H.; BHADSHIA, H. K. D. H. Toughness anisotropy in X70 and X80 linepipe steels. *Materials Science and Technology*, v. 30, p. 439-446, 2014.
- [86] RUGGIERI, C.; HIPPERT Jr., E. Delamination effects on fracture behavior of a pipeline steel: a numerical investigation of 3-D crack front fields and constraint, *Int. J. Pres. Vessel. Pip.*, 128, p. 18–35, 2015.
- [87] FEARNEHOUGH, G. D. Fracture propagation control in gas pipelines: a

- survey of relevant studies. *Int. J. Pres. Ves. Pip.*, 2, p. 257–282, 1974.
- [88] ZHENG, W.; ELBOUJDAINI, M. Elboujdaini; REVIE, R. W. Stress corrosion cracking in pipelines. In: RAJA, V. S.; SHOJI, T. *Stress corrosion cracking: theory and practice*. Cambridge: Woodhead Publishing, cap. 19, p. 749-771, 2011.
- [89] 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.
- [90] LOU, X.; YANG, D.; SINGH, P. M. Effect of Ethanol Chemistry on Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol. *Corrosion*, National Association of Corrosion Engineers, vol. 65, n° 12, p. 785-797, 2009.
- [91] BARSOM, J. M. Fatigue Crack Propagation in Steels of Various Yield Strengths. *Journal of Engineering for Industry*. ASME, p 1190-1196, 1971.
- [92] EWALDS, H. L.; VAN DOOM, F. C.; SLOOF, W. G. Influence of environment and specimen thickness on fatigue crack growth data correlation by means of elber-type equations. *Corrosion fatigue: mechanics, metallurgy, electrochemistry and engineering*. ASTM Intern.
- [93] VAN DER VELDEN, R.; EWALDS, H. L.; SCHULTZE, W. A.; PUNTER, A. Anomalous fatigue crack growth retardation in steels for offshore applications. *Corrosion fatigue: mechanics, metallurgy, electrochemistry and engineering*. ASTM International, p. 64-80, 1983.
- [94] KIM, Y., KIM, C.; KIM, W.; SONG, K.; SHIN, K. Near-threshold fatigue crack growth behavior and crack closure of natural gas pipelines steels. *Procedia Engineering* 10, p. 813-820, 2011.
- [95] VASUDEVEN, A. K.; SADANANDA, K.; LOUAT, N. A review of crack closure, fatigue crack threshold and related phenomena. *Materials Science and engineering*, A188, p. 1-22, 1994.