Corros. Prot. Mater., Vol. 32, Nº 1(2013)
19-23

ENSAIOS DE CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO API 5L X70 EM MEIO DE ETANOL

Artigo submetido em Setembro de 2012 e aceite em Fevereiro de 2013

C. Santos[(1)(*)], A. C. Joaquim[(2)], J. Santos[(1)], J. Flor[(1)], H. Santos Jr.[(1)], Z. Panossian[(1)] e G. Pimenta[(3)]

[(1)] Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT
[(2)] Electron Microanalysis
[(3)] CENPES/PETROBRAS
[(*)] A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: clsantos@ipt.br

Resumo
O objetivo deste trabalho foi avaliar a corrosão sob tensão do aço API 5L X70 em meios de etanol de diferente proveniência: etanol anidro P.A., etanol da cana de açúcar (distintos lotes de uma refinaria) e etanol de milho. Nos ensaios utilizaram-se corpos de prova com entalhe em V, sob reduzida taxa de deformação ($1{,}0x10^{-5}mm.s^{-1}$), e atmosferas de nitrogênio ultrapuro e ar sintético superseco. As fraturas dos corpos de prova foram caracterizadas por microscopia eletrónica de varrimento (MEV). A análise simultânea das curvas de carga (kgf) *versus* extensão (%) e das micrografias das fraturas mostrou o seguinte quanto à CST: 1) o etanol anidro P.A. comporta-se como inerte; 2) o etanol da cana de açucar manifesta uma ligeira ação agressiva, particularmente para a atmosfera de ar sintético; 3) o etanol de milho bastante agressivo na atmosfera de ar sintético.
Palavras-Chave: Etanol, Corrosão sob Tensão, Aço API 5L X70

STRESS CORROSION TESTS OF API 5L X70 STEEL IN ETHANOL MEDIUM

Abstract
The objective of this study was to evaluate the stress corrosion of steel API 5L-X70 in ethanol media from diverse origins: PA anhydrous ethanol, ethanol from sugar-cane (different lots of a refinery), and corn ethanol. In the trials were used samples with V-notch under reduced slow-strain-rate ($1.0x10^{-5}$ $mm.s^{-1}$), and ultrapure nitrogen and super dry synthetic air atmospheres. Fractures of the specimens were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The simultaneous analysis of the curve load (kgf) *versus* extension (%) and the fracture micrographs showed the following as the SC: 1) anhydrous ethanol behaves as an inert; 2) ethanol from sugar cane exhibits a slight aggressive action, particularity for synthetic air atmosphere; 3) corn ethanol quite aggressive in synthetic air atmosphere.
Keywords: Ethanol Fuel, Stress Corrosion Cracking, API 5L X70 Steel

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de corrosão sob tensão (CST) de ligas ferrosas em meios alcoólicos, foi uma das áreas da corrosão extensamente abordada no final da década dos anos 80. Estes revelam-se de grande importância tendo em vista o transporte de etanol ou de outros combustíveis alternativos. No entanto, só a partir de meados da década de 2000 é que o tema CST ganha novamente notoriedade, com os trabalhos realizados pelo Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute – API*) e a Associação de Combustíveis Renováveis (*Renewable Fuels Association – RFA*) [1], face à importância do etanol como combustível.

Farina e Grassini [2] estudaram o efeito do cloreto de lítio, ácido sulfúrico e perclorato de lítio em meios de metanol, etanol e propanol. Sridhar *et al.* [3], mostraram a importância dos contaminantes considerados na norma ASTM D 4806 e da presença de oxigénio na ocorrência de CST em corpos de prova entalhados de aço-carbono ASTM A 36. Landim *et al.* [4,5] analisaram a influência da tensão de deformação na CST, para o aço API 5L X70, em diversos meios de etanol. Os resultados ratificaram a eficiência do método adotado para observar o fenômeno de CST e, também, a importância dos contaminantes nos meios de etanol.

Este trabalho tem como objetivo estudar a importância do tipo de etanol (anidro, de cana do açucar e de milho) na CST do aço API 5L X70.

2. METODOLOGIA

Os ensaios de CST realizaram-se à temperatura ambiente, de acordo com as normas ASTM G129 [6] e NACE TM0198 [7]. A carga de tração aplicada ao corpo de prova, numa máquina servomecânica, efectuou-se por meio de um motor elétrico acoplado a uma engrenagem mecânica. À medida que o ensaio avançava dois extensômetros mediram a variação da dimensão longitudinal e transversal do corpo de prova. A taxa de deformação foi de $1{,}0x10^{-5}$ $mm.s^{-1}$.

A célula adaptada para os ensaios em meio de etanol foi confeccionada em vidro de borossilicato e Teflon®.

Os corpos de prova foram presos por meio de um anel de vedação posicionado contra a tampa com rosca, de modo a evitar o contacto do meio com a garra da máquina servomecânica, figura 1.

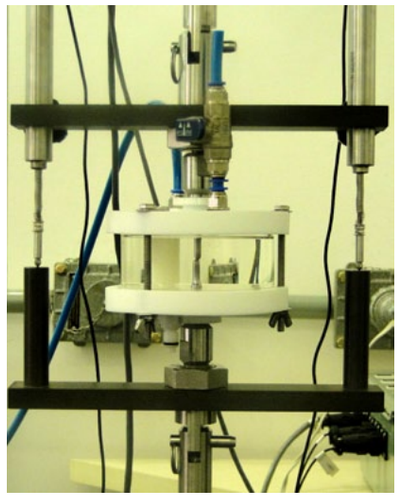


Fig. 1 – Célula para ensaios de CST em meio de etanol.

A figura 2(a) mostra os corpos de prova com entalhe em "V", maquinados a partir de troços cilíndricos de aço API 5L X70. Os entalhes foram observados por microscopia eletrónica de varrimento (MEV – FEG), para controlar a qualidade e dimensões da maquinagem, figura 2(b).

VOLTAR AO INÍCIO

Corros. Prot. Mater., Vol. 31, Nº 3/4 (2012)
19-23

a)

b)

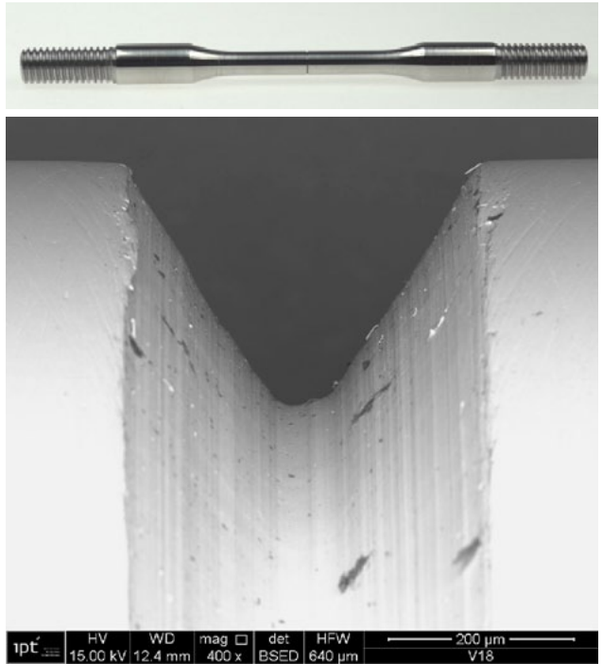


Fig. 2 – (a) Corpo de prova com entalhe em "V" utilizado no ensaio de CST. (b) Imagem de microscopia eletrónica de varrimento do entalhe do corpo de prova, ampliação: 400X.

Os meios ensaiados foram os seguintes:

- etanol anidro P.A., fabricante VETEC, a designar de *Etanol P.A.*;
- o etanol combustível anidro de cana de açúcar colhido num tanque de armazenamento, a designar de *Tanque*;
- o etanol combustível anidro de cana de açúcar colhido num dos vagões do terminal ferroviário integrado numa refinaria, a designar de *Vagão*;
- etanol combustível de milho, a designar de *Importado*.

Todos estes meios foram testados para duas atmosferas: 1) N_2 – nitrogênio ultrapuro (borbulhado previamente na solução durante 0,5 h) e 2) ArSint – ar sintético superseco (borbulhado previamente na solução durante 1 h).

As superfícies de fratura dos corpos de prova foram examinadas num estereoscópio (Zeiss) com ampliação de 4X e, também, por MEV-FEG com ampliação de 2500X, e com registos macro e micrográficos, respectivamente. Para termo de comparação foram testados corpos de prova ao ar (prova em branco).

Os resultados dos ensaios de CST apresentam-se sob a forma da carga (kgf) *versus* extensão (%). A análise das curvas obtidas foi complementada pelas imagens das fraturas dos corpos de prova:

- imagem global da fratura (estereoscópio);
- detalhe da borda da fratura (microscópio eletrônico de varrimento).

3. RESULTADOS

As Figuras 3 a 6 mostram as curvas carga/extensão para os diferentes meios utilizados, juntamente com o resultado do ensaio em branco.

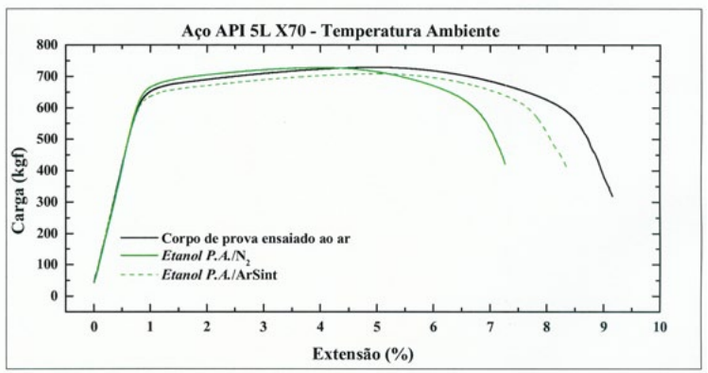


Fig. 3 - Curva carga (kgf) / extensão (%) para os ensaios realizados em meio de *Etanol P.A.*.

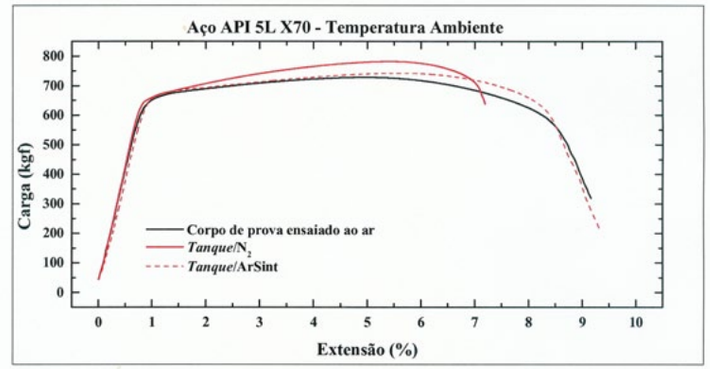


Fig. 4 - Curva carga (kgf) / extensão (%) para os ensaios realizados na amostra *Tanque*.

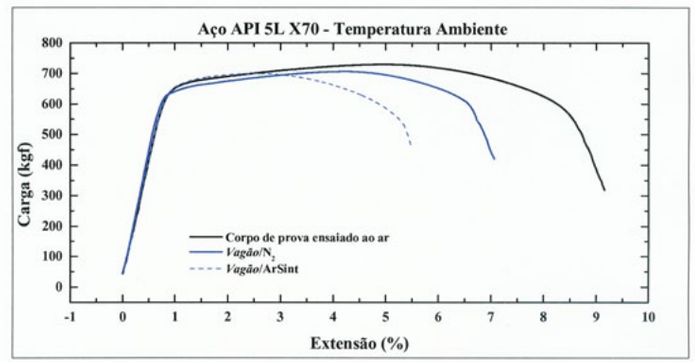


Fig. 5 - Curva carga (kgf) / extensão (%) para os ensaios realizados na amostra *Vagão*.

Corros. Prot. Mater., Vol. 32, Nº 1(2013)
19-23

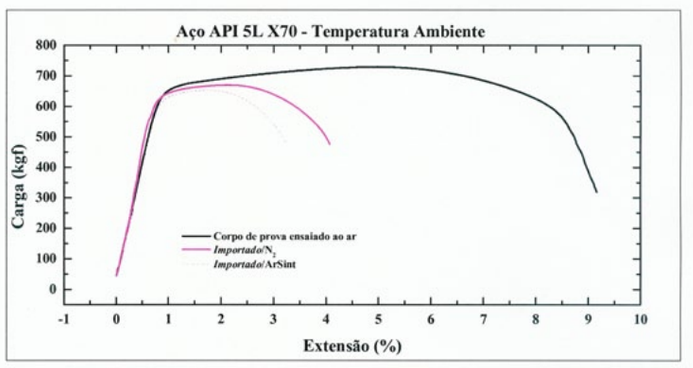


Fig. 6 - Curva carga (kgf) / extensão (%) para os ensaios realizados na amostra *Importado*.

Na figura 3, observa-se que a curva do corpo de prova sob atmosfera de *ArSint* (linha verde tracejada) está mais próxima da curva do corpo de prova ao ar (linha preta cheia). Para a atmosfera de nitrogênio (linha verde cheia), a curva encontra-se mais afastada do que a curva sob atmosfera de ar sintético e, também, do corpo de prova ao ar.

Na figura 4, verifica-se que a curva preta relativa ao corpo de prova ao ar e a curva vermelha tracejada, *Tanque/ArSint*, são muito semelhantes, apresentando praticamente a mesma extensão antes da ruptura. Já na curva vermelha cheia, *Tanque/N_2*, a extensão é menor que as anteriores.

Na figura 5, observa-se que o corpo de prova no etanol *Vagão/N_2* (curva azul cheia) apresentou extensão inferior à alcançada pelo corpo de prova ao ar (curva preta cheia) e o ensaiado no etanol *Vagão/ArSint* (curva azul tracejada) exibiu extensão ainda menor.

Para o *Importado* (figura 6) sob ambas as atmosferas, verificaram-se os menores valores de extensão, sendo a menor para a atmosfera de ar sintético.

Uma análise inicial das curvas carga/extensão aponta para duas tendências:

- as amostras *Vagão* e *Importado* provocaram CST em todos os meios, uma vez que os valores de extensão foram claramente menores do que a extensão observada para ensaio padrão, principalmente, sob a atmosfera de ar sintético;
- as amostras *Etanol P.A.* e *Tanque* sob atmosfera de *ArSint* não provocaram CST, pois os valores de extensão foram semelhantes ao do ensaio padrão;
- Para a atmosfera de N_2, os valores de extensão não foram tão próximos dos referentes ao ensaio padrão, mas foram superiores às observadas para as amostras *Vagão* e *Importado*.

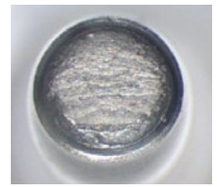
As Tabelas 1 e 2 apresentam as macrofractografias e as microfractografias dos corpos de prova ensaiados.

Na Tabela 1, vê-se que as macrofractografias dos corpos de prova ao *ar*, *Etanol P.A./N_2*, *Etanol P.A./ArSint* e *Tanque/ArSint* apresentaram bordas arredondadas rente aos respectivos entalhes. As fraturas mostraram-se levemente elípticas, evidenciando a estricção dos corpos de prova, e, consequentemente, caracterizando-se como uma fratura dúctil.

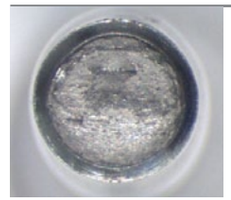
O corpo de prova ensaiado no *Tanque/N_2* não apresentou a forma elíptica, ou seja, manteve a sua secção circular, porém, a sua borda mostrou-se arredondada rente ao seu entalhe. A macrofractografia obtida em estereoscópio, neste caso, não revelou claramente a natureza da sua fratura (Tabela 1).

Para os ensaios realizados em *Vagão/N_2*, *Vagão/ArSint*, *Importado/N_2* e *Importado/ArSint*, Tabela 1, pode-se observar que as bordas dos corpos de prova são de secção circular com a formação de uma região plana, no formato de anel, rente aos entalhes dos corpos de prova. Estes anéis mostraram-se opacos, de coloração cinza claro e com trincas radiais. A formação das regiões planas e a manutenção da secção circular dos corpos de prova indicam que houve fratura frágil dos corpos de prova, Tabela 1.

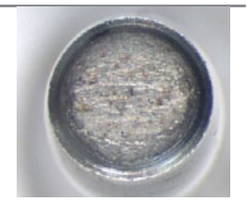
Tabela 1 – Macrofractografias dos corpos de prova (estereoscópio) com ampliação de 4X.



Corpo de prova ensaiado ao ar – Fratura dúctil.

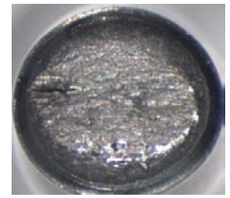


Etanol P.A./N_2 – Fratura dúctil.



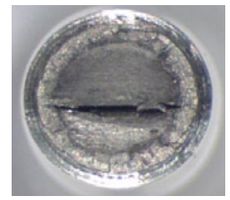
Etanol P.A./ArSint – Fratura dúctil.

Tanque/N_2 – Fratura frágil.

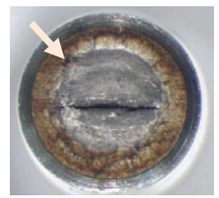


Tanque/ArSint – Fratura dúctil.

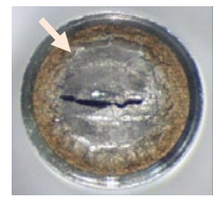
Vagão/N_2 – Fratura frágil.



Vagão/ArSint – Fratura frágil.



Importado/N2 – Fratura frágil.

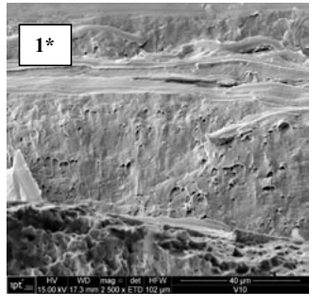


Importado/ArSint – Fratura frágil

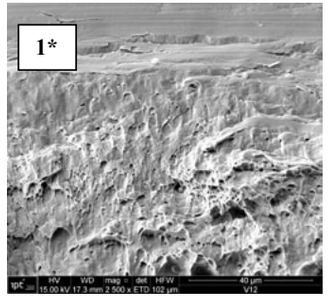
VOLTAR AO INÍCIO

Corros. Prot. Mater., Vol. 32, Nº 1(2013)
19-23

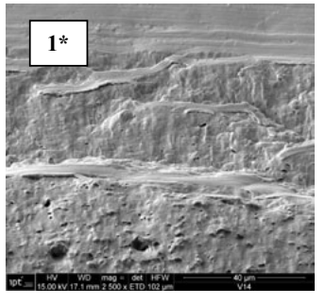
Tabela 2 – Microfractografia das bordas dos corpos de prova (MEV-FEG).



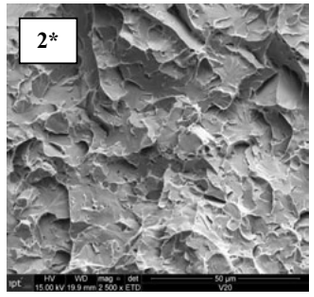
Etanol P.A. – N_2 – Fratura dúctil, 2500 X.



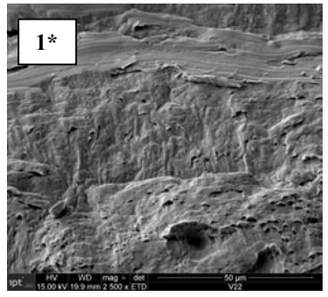
Etanol P.A. – ArSint – Fratura dúctil, 2500 X.



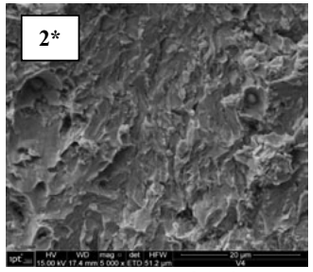
Corpo de prova ensaiado ao ar, 2500 X.



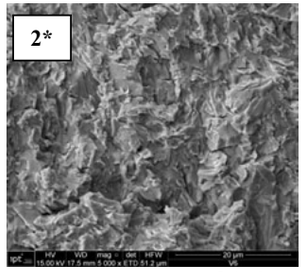
Tanque – N_2 – Fratura frágil, 2500 X.



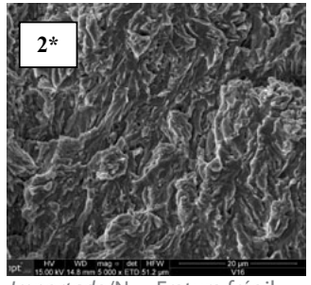
Etanol P.A. – N_2 – Fratura dúctil, 2500 X.



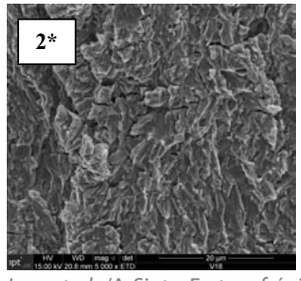
Vagão/N_2 – Fratura frágil, 5000 X.



Vagão/ArSint – Fratura frágil, 5000 X.



Importado/N_2 – Fratura frágil 5000 X.



Importado/ArSint – Fratura frágil 5000 X.

Legenda:
1* - Cisalhamento.
2* - Diversos planos de clivagem.

Destaca-se que somente os corpos de prova em etanol de milho, sob ambas as atmosferas, patentearam corrosão vermelha na região do anel, indicando a maior agressividade deste tipo de etanol.

As microfractografias de MEV-FEG, Tabela 2, mostram com maior clareza as características das fraturas já discutidas pelas imagens de estereoscópio (Tabela 1).

Para o meio de *Etanol P.A.*, em ambas as atmosferas, pode-se observar a região de cisalhamento do entalhe confirmando o comportamento de fratura dúctil. Apesar da curva carga/extensão para o meio de *Etanol P.A.*, sob atmosfera de nitrogênio, ter apresentado menor extensão, o exame da fratura evidenciou tratar-se de fratura dúctil, Tabela 2. Portanto, o *Etanol P.A.*, para ambas as atmosferas, não provocou CST.

Convém sublinhar para o corpo de prova no etanol *Tanque*/N_2, Tabela 2, que a fratura foi caracterizada como frágil, apesar de não ter havido a formação do anel, como observado para as amostras *Vagão* e *Importado*, vide Tabela 1. Na Tabela 2, observa-se que o corpo de prova em *Tanque*/N_2 não apresentou cisalhamento na região do entalhe, mas verifica-se uma região com fratura frágil, caracterizada pela ausência de planos de escorregamentos e presença de diferentes planos de clivagem próximos da borda do corpo de prova. Destaca-se que este comportamento foi observado somente em parte do corpo de prova. Segundo Wolynec [8], a fratura frágil pode ocorrer num lado particular da fratura e não em toda a periferia do corpo de prova. Já para o corpo de prova em *Tanque/ArSint*, a fratura apresentou cisalhamento, sendo assim, caracterizado como fratura dúctil. Para a amostra *Tanque* sob atmosfera de N_2, verificou-se a ocorrência de CST, o que não aconteceu para a atmosfera de *ArSint*.

Para as amostras de etanol *Vagão* e *Importado*, em ambas as atmosferas estudadas, as fraturas dos corpos de prova não mostraram cisalhamento na região do entalhe. A fratura é frágil, caracterizada pela presença de diferentes planos de clivagem próximos à borda dos corpos de prova. Para os dois meios estudados e para ambas as atmosferas, observou-se a ocorrência de CST, Tabela 2.

VOLTAR AO INÍCIO

Corros. Prot. Mater., Vol. 32, Nº 1(2013)
19-23

4. DISCUSSÃO

Para facilitar a comparação dos resultados obtidos para todas as amostras de etanol, nas condições estudadas, elaborou-se a Tabela 3 onde se expõem os valores da extensão à ruptura e a nota de ocorrência ou não de CST no aço. A análise desta tabela permite dizer o seguinte:

- o *Etanol P.A.* não provocou CST em ambas as atmosferas;
- o etanol de cana de açúcar, amostra *Tanque*, não susceptibilizou o aço API 5L X70 para CST na atmosfera de *ArSint*, mas, fê-lo na atmosfera de N_2;
- o etanol de cana de açúcar, amostra *Vagão*, e o etanol de milho, amostra *Importado*, provocaram CST nas duas atmosferas, particularmente na atmosfera de ar sintético.

Tabela 3 – Síntese dos resultados dos ensaios de CST.

Meio	Extensão à ruptura (%)	Tipo de fratura	Ocorrência de CST
Ao ar	9,16	Dúctil	-
Etanol P.A./N_2	7,26	Dúctil	Não
Etanol P.A./ArSint	8,36	Dúctil	Não
Tanque/N_2	7,19	Frágil	Sim
Tanque/ArSint	9,31	Dúctil	Não
Vagão/N_2	7,06	Frágil	Sim
Vagão/ArSint	5,48	Frágil	Sim
Importado/N_2	4,17	Frágil	Sim
Importado/ ArSint	3,24	Frágil	Sim

Os resultados obtidos não possibilitaram estabelecer uma correlação entre a atmosfera de ensaio (nitrogênio – empobrecida em oxigênio e ar sintético – enriquecida em oxigênio) e a propensão à CST, isto porque, para a amostra *Tanque* a atmosfera de nitrogênio (empobrecida em oxigênio) foi a condição que favoreceu a CST, enquanto que para a amostra *Vagão* e para a amostra *Importado* a CST ocorreu em ambas as atmosferas, sendo mais agressiva a atmosfera de ar sintético (enriquecida em oxigênio).

5. CONCLUSÕES

As conclusões do presente trabalho estão apresentadas a seguir, porém, ressalta-se que terão de ser efectuados estudos complementares para avaliar a origem e a identificação dos contaminantes, bem como o seu controle.

1ª - Os ensaios mostraram que o *Etanol P.A.* não provocou CST para as atmosferas de N_2 ultrapuro e ar sintético superseco, evidenciando que o fenômeno CST não depende do composto orgânico etanol, mas sim dos possíveis contaminantes nele existente.

2ª - A amostra *Tanque* (etanol combustível anidro de cana de açúcar) não originou CST sob atmosfera de ar sintético, mas já o fez para a atmosfera de nitrogênio; a amostra *Vagão* (etanol combustível anidro de cana de açúcar) e o etanol *Importado* (etanol combustível anidro de milho) provocaram CST para ambas as atmosferas estudadas, sendo que a atmosfera de ar sintético foi a mais agressiva.

3ª - A atmosfera de ar sintético, para as amostras de etanol *Vagão* (cana de açúcar) e *Importado* (milho), favoreceu a ocorrência de CST, mas, não se pode generalizar, visto que não se observou CST para a amostra *Tanque* (cana de açúcar). E, intrinsecamente, a atmosfera de ar sintético não provoca CST porque não se observou este fenômeno quando se ensaiou *Etanol P.A.* sob atmosfera de ar sintético.

REFERÊNCIAS

[1] R. D. Kane, N. S. Fnace, M. P. Brongers *et al.*, *Mater. Performance*, 44, 12, 50 (2005).

[2] C. A. Farina and U. Grassini, *Electrochim. Acta*, 32, 6, 977 (1987).

[3] N. Sridhar, K. Price, J. Buckingham and J. Dante, *Corrosion*, 62, 8, 687 (2006).

[4] R. V. Landim, S. M. C. Souza, J. A. C. Velasco *et al.*, (Susceptibility to stress corrosion cracking of steel API 5L X70 used on pipelines transport of ethanol and their mixtures/influence of contaminants) *in Proceedings da 11ª Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos - COTEQ*, Associação Brasileira de Ensaios Não Destrutivos e Inspeção, Maio, Porto de Galinhas, Brasil (2011).

[5] R. V. Landim, S. M. C. Souza, J. A. C. Velasco *et al.* (The use of the slow strain rate method (SSRT) according to standards: ASTM G129/06 to evaluate the susceptibility to stress corrosion cracking of materials to differents ethanol environments), *in Proceedings da 11ª Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos - COTEQ*, Associação Brasileira de Ensaios Não Destrutivos e Inspeção, Maio, Porto de Galinhas, Brasil (2011).

[6] ASTM G 129:2006. (Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking), American Society for Testing and Materials, West Conshohoken, Pennsylvania, USA (2006).

[7] NACE TM0198:2004. (Slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys (CRAS) for stress corrosion cracking in sour oilfield service), National Association Corrosion Engineering, Houston, Texas, USA (2004).

[8] S. Wolynec (Corrosão sob tensão), Publicação IPT 2645, São Paulo, Brasil (2000).