

INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPORTAMENTO EM FADIGA DO AÇO API 5L X70

E. A. dos Santos¹; V. Giorgetti¹; J. B. Marcomini²; C. A. D. Rovere³; V. L. Sordi³

¹PPGCEM, Universidade Federal de São Carlos

²Departamento de Engenharia de Materiais, SMM/EESC-USP

³Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa/UFSCar

Rua João Ramalho, 516, apto 4, Jardim centenário, São Carlos-SP, CEP: [13564-090](https://www.google.com/maps/place/13564-090)

E-mail: elielsonsantos882@gmail.com

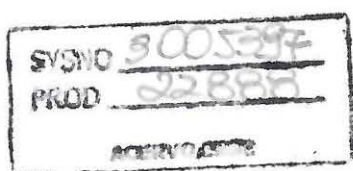
RESUMO

O meio no qual um material se encontra exposto pode influenciar seu comportamento em fadiga. Na fabricação de dutos para o transporte de etanol utiliza-se amplamente o aço API X70. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do etanol grau-combustível simulado (SFGE) na taxa de propagação de trinca por fadiga (da/dN) em função da variação do fator de intensidade de tensão (ΔK). Foram realizados testes de fadiga em meio SFGE (com e sem gasolina pura-GP) e ao ar utilizando-se corpos de prova SEN(B). Os resultados revelaram maiores taxas da/dN em meio SFGE quando comparadas com as taxas obtidas ao ar em determinados níveis de ΔK . Os Testes em SFGE com GP revelaram menores taxas do que os realizados em SFGE sem GP, o que indica que certo teor de gasolina pura na solução SFGE pode contribuir na diminuição das taxas da/dN a determinado patamar de ΔK .

Palavras-chave: etanol, corrosão, propagação de trinca por fadiga, aço X70.

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia motivou um cenário de pesquisas e desenvolvimento de diversos tipos de novos combustíveis que têm sido explorados com foco em suas várias características tais como emissão de poluentes, rendimento energético e seus efeitos em materiais utilizados no transporte e armazenamento. Outra questão de grande importância é a preservação do meio



ambiente o que leva à necessidade de alteração da matriz energética com a tendência de desenvolvimento de combustíveis oriundos de fontes renováveis⁽¹⁾.

Nesse contexto, o etanol apresenta grande destaque como alternativa de fonte renovável de energia. O potencial brasileiro de produção do etanol e a necessidade do escoamento do produto a grandes distâncias levou ao início da construção de dutos para transporte e distribuição, o que deve se intensificar no futuro. Isso torna patente a necessidade de conhecer os efeitos do etanol sobre a integridade mecânica do material com o qual se encontra em contato⁽²⁾.

O aço de grau API 5L X70 é um aço microligado de alta resistência utilizado amplamente na fabricação de dutos para transporte de etanol por meio de redes dutoviárias. Esses dutos podem conter imperfeições ou descontinuidades que estão sujeitos a ciclos regulares de flutuações de pressão provocados pelo etanol, gerando assim um cenário operacional onde a integridade do componente deve ser monitorada⁽³⁾. A combinação de uma descontinuidade, como por exemplo, uma trinca, com essas variações de pressão do meio fluido pode interferir de forma significativa na ruptura por fadiga do componente, de forma a antecipar o colapso da estrutura.

Deste modo, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da solução de etanol grau combustível simulado, em inglês, *Simulated Fuel Grade Ethanol* (SFGE), sobre as taxas de propagação de trinca por fadiga (da/dN) em função da variação do fator de intensidade de tensão (ΔK), bem como analisar a superfície de fratura por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Testes de tração foram executados para caracterização mecânica, e coletaram-se imagens da microestrutura utilizando microscopia óptica. Conforme norma ASTM E647⁽⁴⁾ e ISO 12108⁽⁵⁾ foram realizados testes de propagação de trinca por fadiga (PTF) em meio SFGE e ao ar. Foram utilizados corpos de prova tipo SEN(B) [*Single Edge Notch Bending*], geometria mais adequada para a confecção dos corpos de prova (CPs) a partir da parede de um duto.

A solução de SFGE utilizada neste trabalho foi elaborada conforme composição disposta na norma ASTM D4806⁽⁶⁾. O uso de gasolina pura (GP) nesse tipo de solução é opcional e seu teor é de 3,75%(vol)⁽⁷⁾. Sendo assim, decidiu-se utilizar para o estudo dois tipos de solução, uma com e outra sem GP, para avaliação do desempenho em fadiga do aço X70.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste estudo utilizou-se uma amostra de tubo API X70, soldado circunferencialmente, de 24 pol. de diâmetro externo e de 20,6 mm de espessura, tubo esse utilizado por Giorgetti (2016)⁽²⁾ e por Marcomini (2017)⁽¹⁾ em suas pesquisas. Corpos de prova foram usinados apenas do metal de base do tubo para realização dos testes de PTF e para ensaios de tração, bem como foram extraídas amostras para as análises química e metalográfica. Como meio nos testes de PTF foram utilizadas soluções de SFGE (com e sem GP) bem como se realizou teste ao ar, ambiente laboratorial.

Análise química, metalografia e microscopia eletrônica de varredura

Para a obtenção da composição química do aço API 5L X70 realizou-se espectrometria por emissão óptica em uma amostra obtida da região do metal de base. A análise química foi realizada na SGS – Labmat de Análises e Ensaios de Materiais, empresa referência em inspeção, verificação, testes e certificação de materiais. Na análise metalográfica, retirou-se uma amostra do metal de base do tubo, lixou-se manualmente numa sequência de lixas convenientes seguido de polimento com pasta de diamante com granulometrias de 3 μm , 1 μm e 0,25 μm . Após polimento, realizou-se ataque químico com nital 2% com aplicação em alguns segundos e em seguida foram obtidas imagens da microestrutura por meio de microscopia óptica. Para análise dos corpos de prova submetidos aos testes de PTF, realizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) para captura de imagens da superfície de fratura.

Ensaio de tração

Testes de tração foram realizados, conforme ASTM E8/E8M⁽⁸⁾, para caracterização mecânica do aço, por meio de uma máquina INSTRON modelo 5500R, de capacidade de 250 kN, acoplada com extensômetro óptico. A velocidade de ensaio aplicada foi de 2 mm/min, a temperatura ambiente. Corpos de prova foram usinados da região do metal de base, na direção longitudinal do tubo, conforme metodologia que pode ser vista na seção 6.9, amostras para produtos tubulares, da ASTM E8/E8M.

Testes de PTF

Foram executados testes de propagação de trinca por fadiga em meio SFGE (com e sem GP) numa máquina servohidráulica INSTRON® modelo 8802 de capacidade de 250 kN. Corpos de prova SEN(B) foram usinados do metal de base, na direção longitudinal, CPs esses que são previstos pela norma ISO 12108 para método de testes de crescimento de trinca por fadiga em materiais metálicos⁽⁵⁾. Os CPs foram pré-trincados por fadiga a fim de fornecer uma pré-trinca aguda, reta e de tamanho adequado e garantir a eliminação dos efeitos do entalhe causados pela eletroerosão⁽⁴⁾. Em seguida, as mesmas foram corrigidas com auxílio de um microdurômetro no intuito de iniciar os testes com valores corretos de ΔK . Também se realizou teste em CP SEN(B) ao ar numa máquina servohidráulica MTS® Landmark modelo 810 com 100 kN de capacidade. A figura 1 mostra o desenho dos CPs e a configuração do entalhe usinado por eletroerosão.

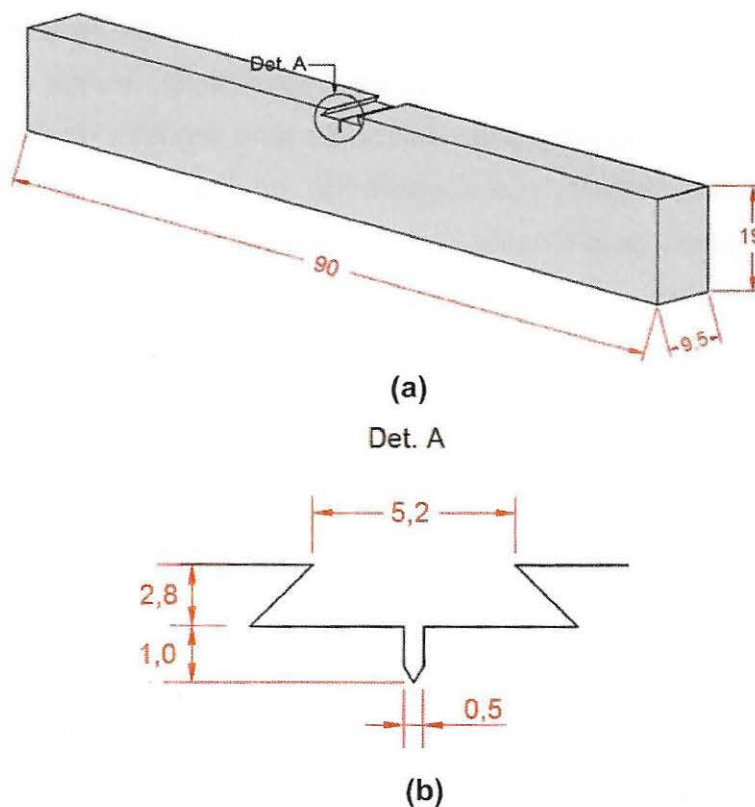


Figura 1 – (a) Desenho dos corpos de prova SEN(B) e (b) Detalhe da configuração do entalhe usinado por eletroerosão.

Foram utilizados na mistura da solução: etanol anidro 99,8% PA (balanceado), 1%(vol.) de água deionizada, 0,5%(vol.) de metanol, 0,007% (massa) de ácido

acético e 0,053 g/L de cloreto de sódio e 3,75% de gasolina pura (para a solução com GP). Recipientes de polipropileno (PP) foram utilizados para o armazenamento da solução e peças metálicas que se mantiveram em contato com o etanol foram confeccionadas em aço inoxidável para evitar corrosão e, assim, evitar ou diminuir contaminação do meio. Um circuito fechado (figura 2a) foi desenvolvido a fim de garantir o fluxo de etanol na região da trinca, na tentativa também de minimizar corrosão devido ao efeito estático da solução. Os ensaios de PTF foram conduzidos a temperaturas próximas a do ambiente, em amplitude de carga constante, com razão de carga de 0,1 e uso da técnica do *compliance* para monitoração do tamanho de trinca, de acordo com ASTM E647⁽⁴⁾. Nos ensaios em etanol simulado, os CPs SEN(B) mantiveram-se completamente imersos e utilizaram-se baixas frequências, 0,5 e 0,3 Hz, para haver tempo suficiente de exposição da trinca ao meio. Filme plástico de Cloreto de polivinila (PVC) foi utilizado para isolamento (ver figura 2b) a fim de minimizar evaporação da solução e/ou absorção de água do ambiente laboratorial. Os testes ao ar foram realizados a uma frequência de 20 Hz.

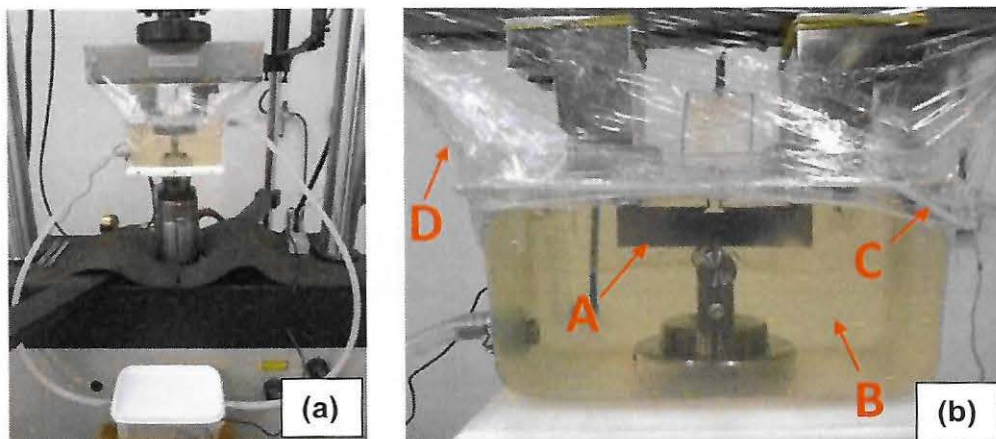


Figura 2 – (a) Dispositivo para testes de fadiga em meio SFGE e (b) Reservatório de SFGE/corpo de prova SEN(B) imerso. A: Corpo de prova SEN(B). B: Solução SFGE. C: Recipiente de PP. D: Filme plástico de PVC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise química

A tabela 1 mostra o resultado da análise química por espectrometria óptica realizada no aço API X70. Conforme pôde se verificar, trata-se do referido aço, pois a composição dos elementos de liga, à exceção do enxofre, estão na faixa dos

limites propostos pela API 5L - *Especificação for Line Pipe*⁽⁹⁾. Pretende-se futuramente realizar uma análise química com maior precisão para determinar o teor de enxofre no aço.

Tabela 1 – Composição química do aço API 5L X70.

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

Caracterização mecânica

Propriedades mecânicas para o aço API X70 foram obtidas a partir de ensaios de tração. A tabela 2 revela os valores do limite de escoamento e de resistência, em MPa, e o percentual de deformação total, obtendo-se a média do resultado das propriedades mecânicas analisadas entre 03 (três) corpos de prova ensaiados.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas do aço API X70.

	Limite de escoamento 0,2% (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	<u>Alongamento</u> total (%)
CP1-X70	513,35	620,96	22,83
CP2-X70	506,25	615,12	25,73
CP3-X70	509,57	618,93	22,20
Média	510 ± 4	618 ± 3	24 ± 2

As propriedades mecânicas obtidas estão de acordo com os valores dispostos em literatura⁽⁹⁾. Para o aço API X70, o limite mínimo de escoamento deve ser de 70 Ksi (483 MPa) e o valor médio encontrado foi de 510 Mpa, atendendo ao requisito. Já o limite de resistência encontrado foi de 618 MPa e a deformação total na ruptura se mostrou próxima a 24%.

Microestrutura

A figura 3 revela a microestrutura do aço API X70 ao longo da seção transversal da parede do tubo. Observa-se que a estrutura apresenta uma textura com certa orientação (figura 3a), decorrente do bandeamento que se forma devido ao processo de laminação controlada a quente no qual a chapa de aço do tubo foi

trabalhada. Grãos finos de ferrita poligonal (FP) e regiões ou “ilhas” de perlita (P) foram observados, compondo fundamentalmente a microestrutura. Esses microconstituintes são mostrados na figura 3b. Provavelmente, alguma fração de bainita pode também estar presente na microestrutura.

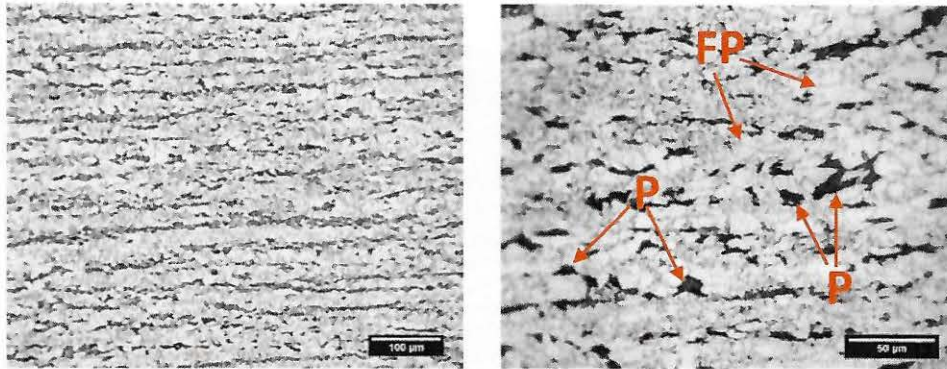


Figura 3 – Microestrutura do aço API X70. (a) Estrutura bandeada. Nital 2%. 200x. (b) Grãos de ferrita poligonal (FP) e perlita (P). Nital 2%. 500x.

A adição de pequenas quantidades de alguns elementos de liga, tais como o Nb, Ti e V, associada ao processamento termomecânico, visa obter o refino de grão da microestrutura resultante⁽¹⁰⁾. De acordo com API 5L⁽⁹⁾, a soma de Nb+Ti+V deve ser $\leq 0,15\%$, o que é observado nos resultados de análise química desses elementos na tabela 1, atendendo ao limite proposto.

Sabe-se que as taxas de propagação de trinca por fadiga são sensíveis à microestrutura e é esperado que uma estrutura refinada apresente maior resistência à fadiga do que uma microestrutura de grãos maiores. Estudos anteriores verificaram que as taxas de propagação de trinca por fadiga no aço API X70, de granulação 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⁽³⁾⁽¹¹⁾.

Ensaio de PTF

Curvas $da/dN \times \Delta K$ foram levantadas a partir dos testes de propagação de trinca por fadiga em meio SFGE e ar. Técnica por *compliance* tornou possível monitorar o tamanho de trinca durante o carregamento cíclico. O crescimento da trinca se deu na direção normal ao bandejamento da microestrutura observado na

figura 3a, direção essa que representa o sentido da parede do tubo, da superfície interna à externa. Na figura 4a, observam-se regiões de corrosão na superfície lateral do CP em torno da trinca principal após propagação e pequenas ramificações de trincas secundárias foram observadas nos testes feitos em SFGE com e sem GP, o que não se verificou nos testes realizados ao ar.

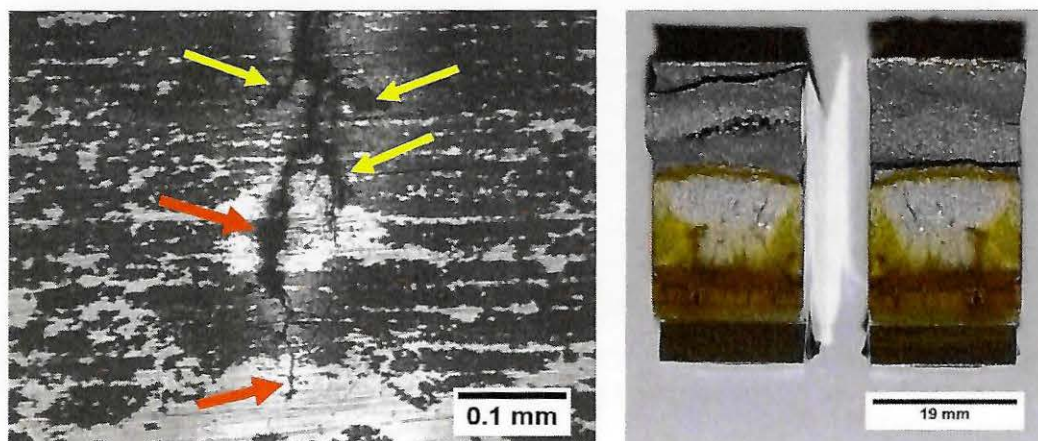


Figura 4 – Corpo de prova submetido a teste de PTF em SFGE com GP a 0,3 Hz. (a) Trinca principal, setas vermelhas. Trincas secundárias, setas amarelas. Regiões escuras, corrosão. (b) Vista macroscópica da superfície de fratura corroída do aço X70.

Na imagem da figura 4b observa-se o aspecto da corrosão na superfície de fratura do aço X70 submetido ao teste de PTF numa frequência de 0,3 Hz em SFGE com GP. É possível observar a camada de produto corrosivo depositada na superfície de fratura. Esta camada se mostra mais intensa (escura) nos estágios iniciais do teste, logo após a pré-trinca. É relevante ser abordado a dificuldade de propagação da trinca no início dos ensaios em SFGE (com e sem GP) onde os valores de ΔK são baixos. Tentativas de testes submetidos nessas soluções revelaram que abaixo de $20 \text{ MPa.m}^{1/2}$, aproximadamente, o ensaio não evoluía, ocorrendo erros de monitoração pela técnica do *compliance*, interrompendo o funcionamento do software de da/dN , parando assim o ensaio. Já com teste ao ar, esse problema não ocorreu, podendo iniciá-lo a partir de valores baixos de ΔK , em torno de $17 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Medições da pré-trinca e trinca final por fadiga foram realizadas para aferição e com isso, as taxas da/dN e os valores de ΔK puderam ser ajustados por meio de interpolação linear⁽⁴⁾. O teste ao ar foi ajustado no próprio programa MTS de fadiga, já os testes em SFGE, as medições foram feitas a 0,25B, 0,5B e 0,75B, conforme

metodologia recomendada pela norma ASTM E399⁽¹²⁾ que trata do método de teste padrão para tenacidade à fratura em deformação plana elástica linear de materiais metálicos, K_{IC} . A diferença entre os tamanhos de trinca final do *compliance* e o real (corrigido) ficou em torno de 7%. Com os ajustes, as curvas $da/dN \times \Delta K$ foram plotadas, conforme se vê no gráfico da figura 5 a seguir.

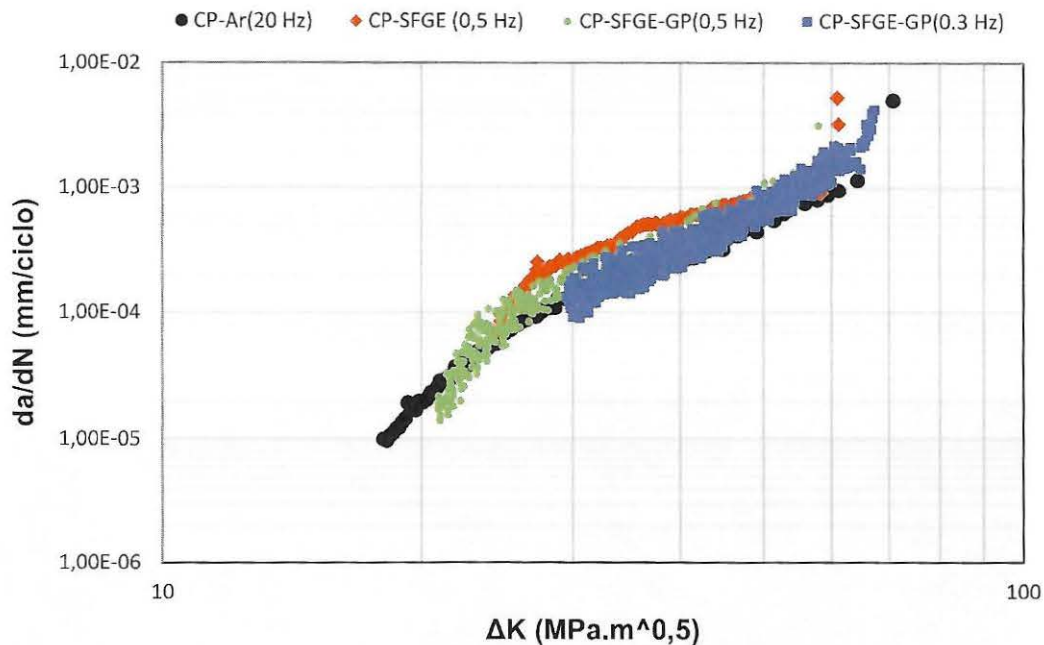


Figura 5 – Curvas da/dN versus ΔK do aço APIX70 a diferentes condições de meio e frequência.

Observa-se que a curva em SFGE sem GP (curva vermelha) apresentou taxas da/dN significativamente maiores numa certa faixa de ΔK comparadas com as taxas da curva levantada ao ar (curva preta). Esse comportamento também foi observado por Sowards e colaboradores⁽³⁾⁽¹¹⁾. Essa faixa de ΔK se mostrou a níveis em torno de $25 \text{ MPa.m}^{1/2}$ a praticamente toda extensão da curva. As taxas da/dN obtidas em SFGE com GP a 0,5 Hz (curva verde) se mostraram ligeiramente maiores do que as obtidas ao ar e pouco menores que as taxas obtidas em SFGE sem GP, ou seja, se mostraram a níveis medianos entre as duas condições citadas numa faixa de ΔK de valores intermediários, aproximadamente. Em SFGE com GP a 0,3 Hz (curva azul), as taxas são muito próximas às ao ar, haja vista que o teste iniciou por volta de $30 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e o efeito corrosivo não se mostrou tão pronunciado. A curva ao ar apresenta um comportamento linear no patamar intermediário, o que obedece a lei de Paris-Erdogan e o mesmo não se observa nas curvas em etanol que se apresentaram deslocadas para cima a determinados níveis de ΔK . Nas regiões

finais, parece haver a tendência de todas as curvas convergirem, porém, ainda sim as taxas em SFGE com e sem GP se mostraram pouco maiores que as taxas ao ar, o que indica que a trinca se propaga de forma mais rápida/instável, ocasionando o deslocamento do ΔK crítico de ruptura (ΔK_c) para menores valores.

Superfície de fratura

Os micromecanismos presentes apontam uma maior quantidade de estrias de fadiga (setas brancas) e de deformação para o teste de PTF ao ar, conforme se vê na figura 6a. A superfície de fratura em solução SFGE sem GP pode ser vista na figura 6b e observa-se pequena quantidade de estrias, fratura intergranular (elipses vermelhas) e micromecanismo transgranular por quase clivagem (elipse branca), os quais indicam um comportamento mais frágil para o aço.

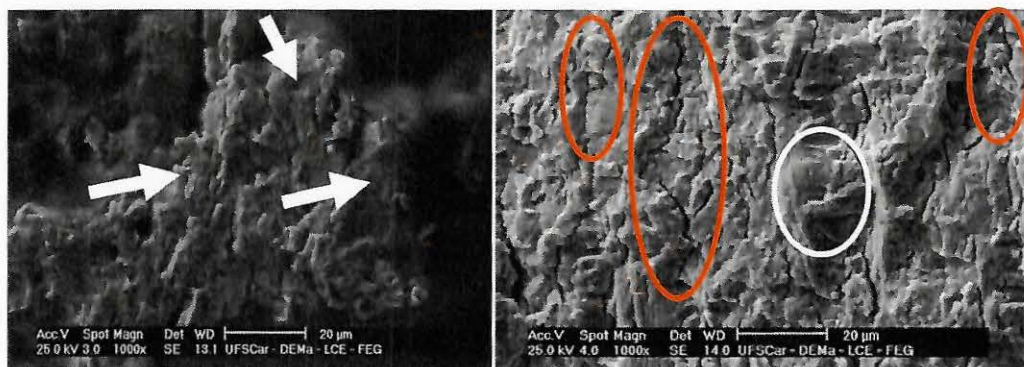


Figura 6 – Superfície de fratura do aço API X70 após testes de PTF. (a) ao ar. (b) em SFGE sem GP.

CONCLUSÕES

Diante do estudo proposto, foi possível obter informações e realizar análises sobre o assunto e as seguintes constatações podem ser feitas:

A microestrutura do aço X70 analisado é constituída fundamentalmente por grãos refinados de ferrita poligonal e regiões de perlita, estrutura essa que se mostra favorável a melhorar o desempenho em fadiga do material.

A técnica pelo *compliance* permitiu monitorar os tamanhos de trinca, porém, necessitou de correções para ajustar as taxas da/dN e os valores de ΔK tanto nos testes em SFGE como ao ar. A variação de trinca final se mostrou em torno de 7%.

É notório observar que as soluções SFGE utilizadas nos testes de PTF influenciam nas taxas de propagação de trinca por fadiga. A camada de filme

corrosivo que se forma afeta o comportamento em fadiga a determinados níveis de ΔK , fazendo com que sejam alcançadas maiores taxas comparadas às taxas observadas em ar. Teste em SFGE com GP mostraram menores taxas em relação ao teste em SFGE sem GP, o que indica que a incorporação de gasolina pura à solução pode influenciar na redução das taxas da/dN. Estudo mais detalhado dos produtos de corrosão presentes será necessário para compreender as reações dependentes do tempo que controlam as taxas de ruptura do filme e de dissolução anódica na ponta da trinca.

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 sob certo patamar de ΔK no aço X70.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PPGCEM/UFSCar, ao DEMa/UFSCar e ao SMM/EESC-USP pelo apoio e facilidades laboratoriais. E.A. dos Santos agradece ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

1. MARCOMINI, J. B. **Propagação de Trinca por Fadiga do Aço API 5L X70 em Contato com Etanol.** Relatório de Pós-doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos – SP, 2017.
2. 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 de São Carlos - UFSCar, São Carlos - SP, 2016.
3. 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. Elsevier, 2013.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E647:** Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates. 2015.
5. INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 12108:** Metallic Materials – Fatigue Testing – Fatigue Crack Growth Method. 2002.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D4806:** Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. 2013.

7. KANE, R. D. **Use of NACE TM0111 Slow Strain Rate Test for Evaluation of Ethanol SCC**. NACE International. Corrosion Conference & Expo, 2015.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E8/E8M**: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallics Materials. 2013.
9. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Specification 5L/ISO 3183**: Specification for line pipe. 44ª edição. 2007.
10. METLER, R. F. **Tenacidade ao Impacto e Resistência à Fadiga de Aço API 5L X70 Modificado ao Nb**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos – EESC, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos - SP, 2016.
11. SOWARDS, J. W. et al. **Effect of Ethanol Fuel and Microbiologically Influenced Corrosion on the Fatigue Crack Growth Behavior of Pipeline Steels**. Materials Reliability Division – NIST, Boulder, Colorado, U.S.A.; Colorado School of Mines, Golden, Colorado, U.S.A. 2011.
12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E399**: Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{IC} of Metallic Materials. 2012.

INFLUENCE OF ETHANOL ON FATIGUE BEHAVIOR OF API 5L X70 STEEL

ABSTRACT

The environment which a material is exposed has influence on fatigue behavior. The API X70 steel is widely utilized in fabrication of pipelines for the ethanol transport. This work aims to evaluate the influence of simulated fuel-grade ethanol (SFGE) on the fatigue crack propagation rates (da/dN) as a function of the stress intensity factor amplitude (ΔK). Fatigue tests were performed in SFGE (with and without pure gasoline) and to the air environment using SEN(B) specimens. The results revealed higher da/dN rates in SFGE when compared to the da/dN rates obtained in the air at ΔK levels certain. The tests in SFGE with pure gasoline showed lower rates that performed in SFGE without pure gasoline which indicates that some content of pure gasoline in the SFGE solution can contribute in da/dN rates decrease at a level certain of ΔK .

Keywords: ethanol, corrosion, fatigue crack propagation, X70 steel.