

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## Estudos de corrosão sob tensão do aço API 5L X70 em meio de etanol sob atmosfera de nitrogênio e ar sintético

Célia A. L. dos Santos<sup>a</sup>, Antonio C. Joaquim<sup>b</sup>, José Veríssimo S. dos Santos<sup>c</sup>, Juliana P. Flor<sup>d</sup>,  
Horácio O. Santos Jr<sup>e</sup>, Zehbour Panossian<sup>f</sup>, Marcelo Araújo<sup>g</sup>, Gutemberg de S. Pimenta<sup>h</sup>

### Abstract

The objective of this study was to verify the occurrence of stress corrosion cracking (SCC) of API 5L X70 in absolute ethanol, in ethanol fuel collected at REPLAN refinery (different samples) and in imported ethanol. Carbon steel specimens with V-notch were used under ultrapure nitrogen and superdry synthetic atmospheric air. The tests were conducted at a strain rate of  $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . The specimens tested in absolute ethanol under nitrogen or synthetic air did not show stress corrosion cracking. The specimens tested in ethanol samples collected at the REPLAN refinery showed different behavior. The *Vagão* sample provoked a strong SCC under synthetic atmospheric air, nevertheless, there was no damage under ultrapure nitrogen atmosphere. On the other hand, the *Tanque* sample provoked a slight SCC in ultrapure nitrogen atmosphere but there was no damage under synthetic atmospheric air. Imported ethanol caused the greatest damage to the specimens and again there was a more aggressiveness under a synthetic atmospheric air. Analyzes were performed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) to characterize the fracture of the specimens. The obtained results confirmed the presented conclusions.

**Keywords:** ethanol fuel, stress corrosion cracking, API 5L X7 steel.

### Resumo

O objetivo deste trabalho foi verificar a ocorrência de corrosão sob tensão (CST) do aço API 5L X70 em meio de etanol anidro P.A., etanol combustível coletado na refinaria REPLAN (diferentes lotes), e etanol importado. Foram utilizados corpos de prova com entalhe em V, atmosfera de nitrogênio ultrapuro, de ar sintético superseco e taxa de deformação de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Os corpos de prova ensaiados em meio de etanol anidro P.A., sob atmosfera de nitrogênio ou ar sintético, não apresentaram características de CST. Os corpos de prova ensaiados nos etanóis coletados na refinaria REPLAN apresentaram diferentes comportamentos. A amostra *Vagão* provocou forte CST sob atmosfera de ar sintético e não se observou qualquer dano sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro. Por outro lado, a amostra *Tanque* provocou leve CST sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro e nenhum dano foi observado sob atmosfera de ar sintético. O etanol importado provocou os maiores danos aos corpos de prova e mais uma vez verificou-se uma maior agressividade sob atmosfera de ar sintético. Análises foram realizadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de

<sup>a</sup> Dra., Bacharel em Química – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

<sup>b</sup> Especialista em microscopia – Electron Microanalysis

<sup>c</sup> Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

<sup>d</sup> Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

<sup>e</sup> Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

<sup>f</sup> Dra., Bacharel em Física – Dra., Bacharel em Física – Doutora em Ciências, Responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e Professora convidada da EPUSP – Departamento de Materiais e Metalurgia

<sup>g</sup> Engenheiro Mecânico – CENPES/PETROBRAS

<sup>h</sup> Mestre, Engenheiro Mecânico – CENPES/PETROBRAS

---

varredura (MEV) para caracterizar as fraturas dos corpos de prova. Os resultados obtidos confirmaram as conclusões apresentadas.

**Palavras-chave:** etanol combustível, corrosão sob tensão, aço API 5L X70.

## **Introdução**

---

O fenômeno de corrosão sob tensão (CST) de ligas ferrosas em meios como amônia líquida e metanol, etanol e propanol (solventes orgânicos) já foi estudado anteriormente no final da década de 1980 (1). Farina e Grassini (1) realizaram ensaios com corpos de prova aplicando baixa tensão de deformação. Houve CST em meio de metanol com adição de eletrólito suporte (metanol contendo cloreto de lítio e ácido sulfúrico e metanol contendo perclorato de lítio). Para o etanol, CST foi observada somente com a adição de cloreto de lítio e ácido sulfúrico, não se observou CST para o etanol contendo perclorato de lítio. Já para o propanol, não se observou CST independente da presença ou ausência de quaisquer eletrólitos suporte.

A literatura registra poucos estudos relacionados à CST em meios orgânicos até meados da década de 2000, quando o tema ganha notoriedade a partir dos estudos realizados pelo Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute – API*) e a Associação de Combustíveis Renováveis (*Renewable Fuels Association – RFA*), relativos à ocorrência de corrosão sob tensão em meio de etanol combustível (2).

Estudos posteriores, desenvolvidos por Sridrar *et al.* (3), mostraram que contaminantes considerados na norma ASTM D 4806, como por exemplo, os íons cloretos e a presença de oxigênio levavam a ocorrência de CST em corpos de prova de aço-carbono ASTM A 36 entalhados.

Landim *et al.* (4,5) estudaram a influência de contaminantes presentes no etanol combustível, assim como, o emprego do método de ensaio de baixa tensão de deformação para o aço API 5L X70 em diversos meios de etanol. Estes estudos mostraram que o método adotado é eficiente para analisar o fenômeno de CST e, também, foi observado que a presença de contaminantes intensifica a ocorrência de CST.

Este trabalho tem como objetivo estudar a ocorrência de CST do aço API 5L X70 em meio de etanol anidro P.A. (material de referência), de etanol combustível coletado na refinaria REPLAN (diferentes lotes), e de etanol importado.

## **Metodologia**

---

Os ensaios de CST, baseados nas normas ASTM G129 (6) e NACE TM0198 (7), foram realizados a temperatura ambiente em uma máquina servomecânica que executa ensaios de tração com baixa tensão de deformação e com taxa de deformação constante de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , fabricada pela empresa Cortest Incorporated.

A célula desenvolvida para os ensaios em meio de etanol foi confeccionada em vidro borossilicato e Teflon<sup>®</sup>. O corpo de prova foi preso por meio de um anel de vedação posicionado contra a tampa com rosca, evitando assim que o meio ensaiado entre em contato com a garra da máquina servomecânica, Figura 1.

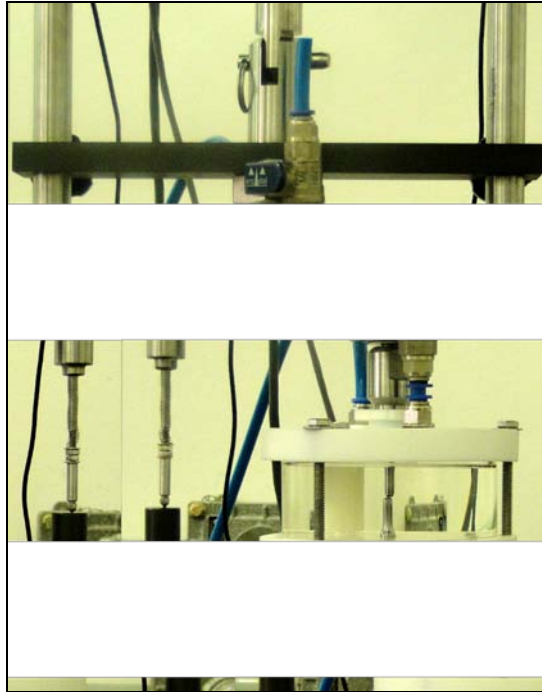


Figura 1 – Célula para ensaios de CST em meio de etanol

Foram utilizados corpos de prova com entalhe em “V”, Figura 2 (a), os quais foram observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV – FEG/FEI Quanta 400), previamente à execução dos ensaios, Figura 2 (b).

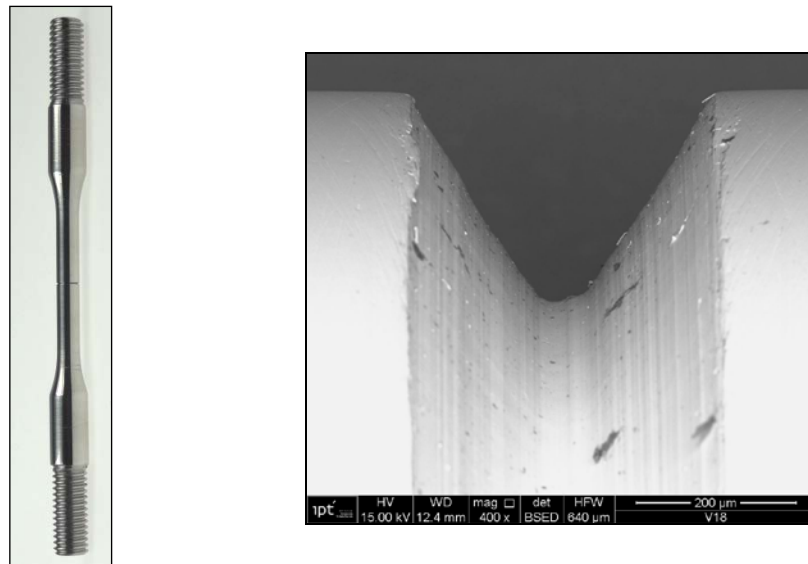


Figura 2 – (a) Corpo de prova com entalhe em “V” utilizado para ensaio de CST. (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do entalhe do corpo de prova, magnificação: 400 X

Os meios ensaiados foram:

- etanol anidro P.A., fabricante VETEC, denominado de *Etanol P.A.*;
- o etanol anidro combustível coletado no Tanque 4730 da refinaria REPLAN em dezembro de 2010, denominado de *Tanque*;
- o etanol anidro combustível coletado em um dos vagões do terminal TEFER em março de 2011, denominado de *Vagão*;
- etanol importado (produzido a partir do milho) recebido em fevereiro de 2011, *Importado*.

Todos os meios citados anteriormente foram ensaiados sob duas atmosferas: N<sub>2</sub> – nitrogênio ultrapuro (que foi borbulhado por meia hora antes do início dos ensaios) e ArSint – ar sintético superseco (que foi borbulhado por uma hora antes do início dos ensaios).

As fraturas dos corpos de prova foram analisadas por meio de imagens realizadas em um estereoscópio (Zeiss) com magnificação de 4 X e, também, em um MEV-FEG com magnificações de 2500 X e 5000 X.

## Resultados

Os resultados dos ensaios de CST estão apresentados nas curvas de alongamento contra carga para cada meio de etanol ensaiado. A análise destas curvas foi complementada pelas imagens das fraturas dos corpos de prova:

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

*Etanol P.A.*

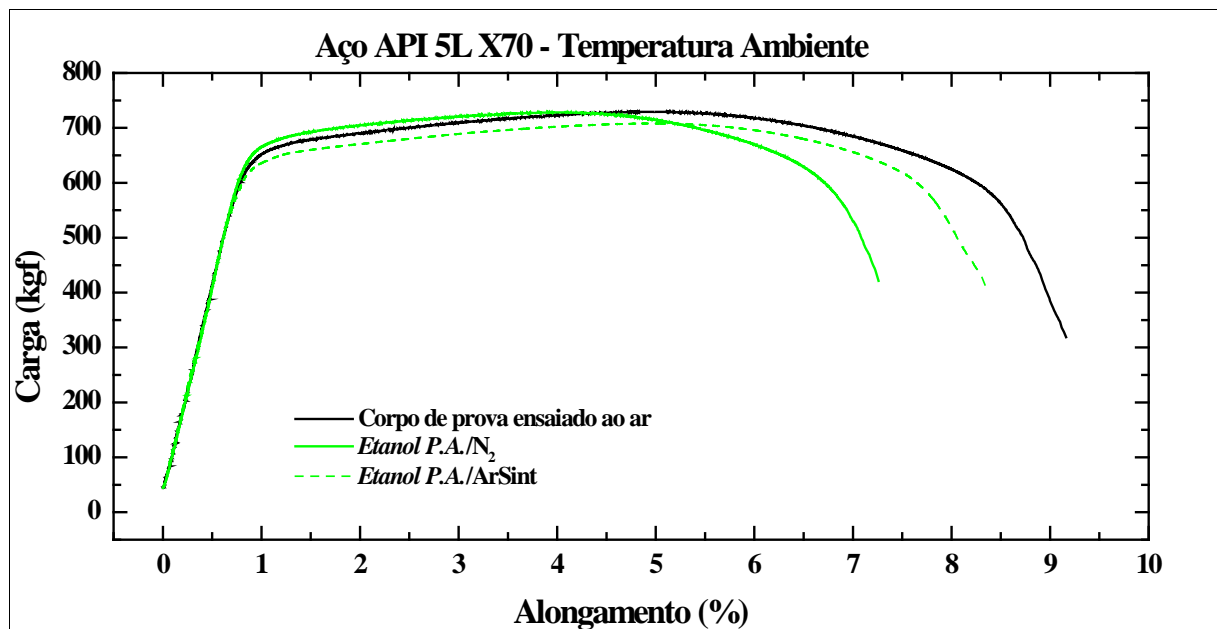
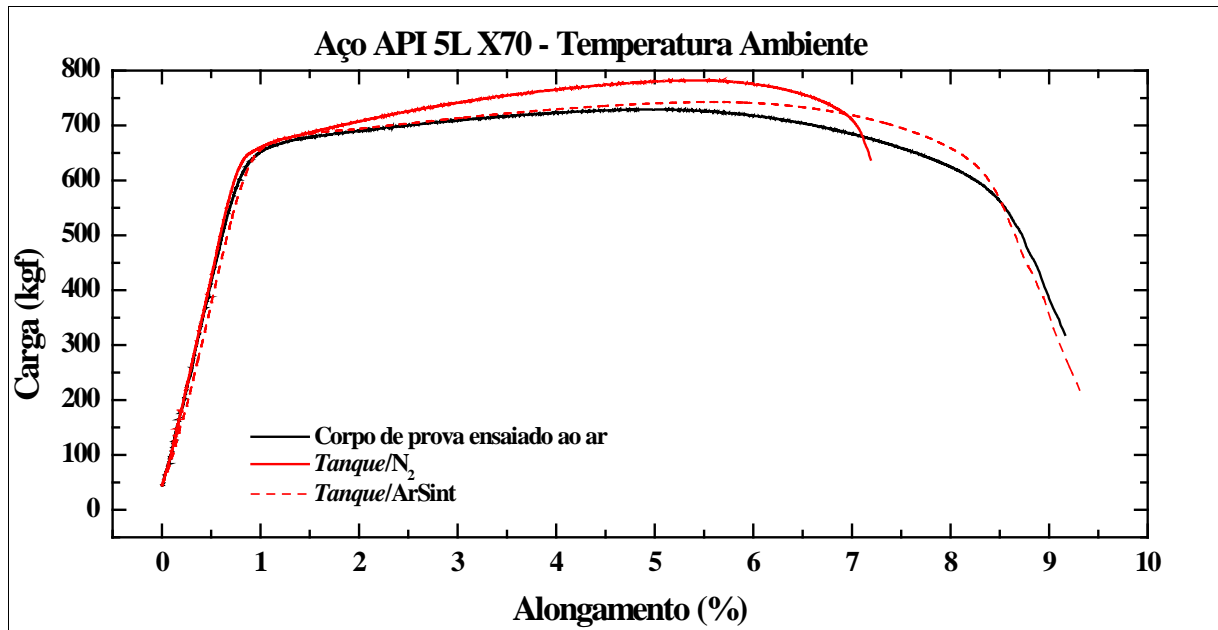
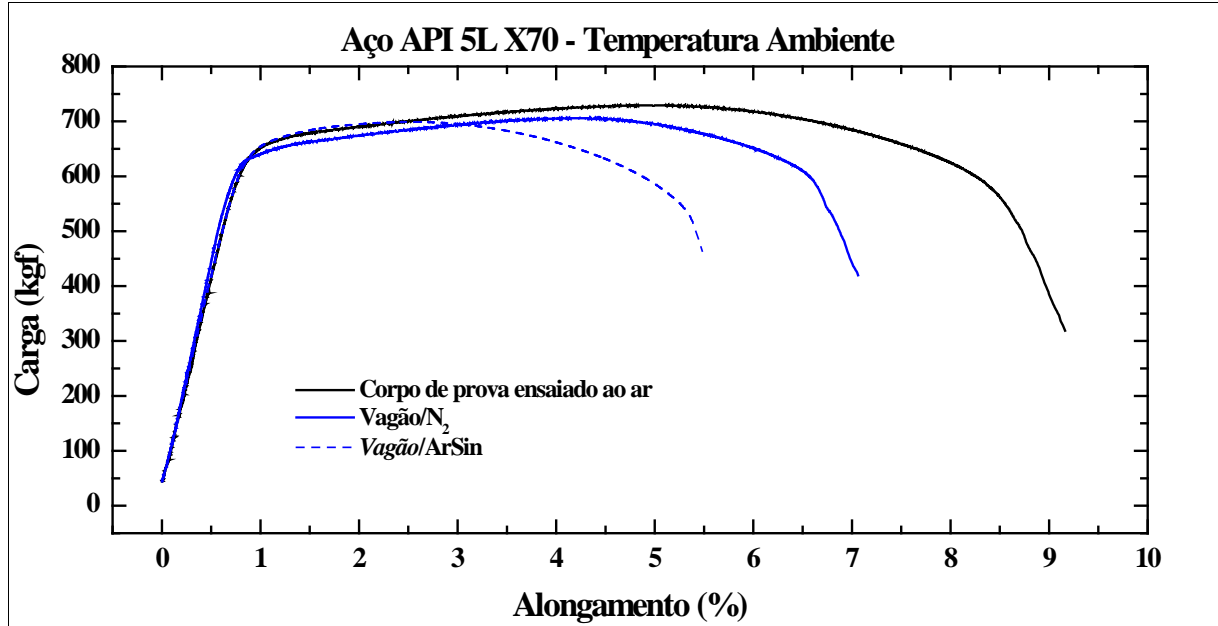


Figura 3 - Curva alongamento (%) contra carga (kgf) para os ensaios realizados em meio de *Etanol P.A.*

*Tanque*Figura 4 - Curva alongamento (%) contra carga (kgf) para os ensaios realizados na amostra *Tanque**Vagão*Figura 5 - Curva alongamento (%) contra carga (kgf) para os ensaios realizados na amostra *Vagão*

Importado

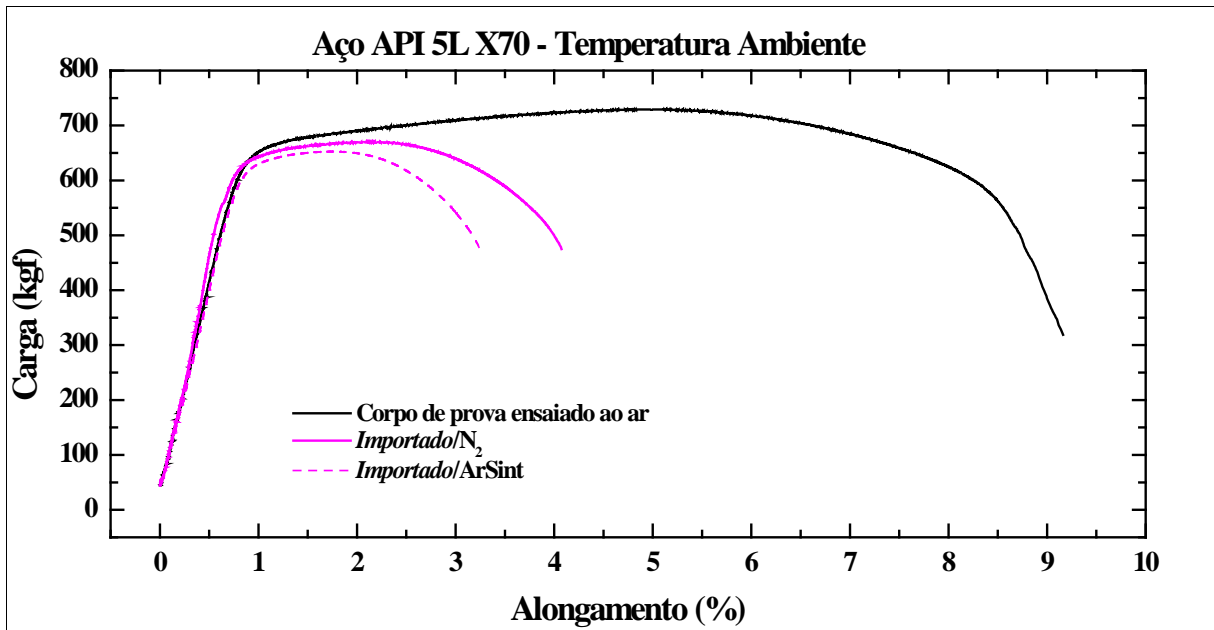


Figura 6 - Curva alongamento (%) contra carga (kgf) para os ensaios realizados na amostra *Importado*

Para o meio de *Etanol P.A.*, Figura 3, observa-se que a curva do corpo de prova ensaiado sob atmosfera de ArSint (linha verde tracejada) está mais próxima da curva do corpo de prova ensaiado ao ar (linha preta cheia). Para a atmosfera de N<sub>2</sub> (linha verde cheia), a curva encontra-se mais afastada do que a curva sob atmosfera de ArSint e, também, que a do corpo de prova ensaiado ao ar.

Na Figura 4, verifica-se que a curva preta relativa ao corpo de prova ensaiado ao ar e a curva vermelha tracejada, *Tanque/ArSint*, são muito semelhantes, apresentando mesma taxa de alongamento. Já a curva vermelha cheia, *Tanque/N<sub>2</sub>*, a taxa de alongamento é menor que as anteriores.

Na Figura 5, observa-se que o etanol *Vagão/N<sub>2</sub>* (curva azul cheia) apresentou alongamento inferior ao alcançado pelo corpo de prova ao ar (curva preta cheia) e o etanol *Vagão/ArSint* (curva azul tracejada) exibiram alongamento ainda menor.

Para o *Importado*, pode-se constatar que os ensaios realizados em meio de etanol importado, para ambas as atmosferas, apresentaram os menores valores de alongamento, sendo o menor para a atmosfera de ar sintético.

Uma análise inicial das curvas de alongamento contra carga aponta para duas evidências:

- as amostras *Vagão* e *Importado* provocaram CST, visto que as taxas de alongamento foram evidentemente menores para estes meios quando comparadas ao comportamento do corpo de prova ensaiado ao ar, principalmente, sob a atmosfera de ar sintético;
- as amostras *Etanol P.A.* e *Tanque* não provocaram CST visto que as taxas de alongamento foram semelhantes a do corpo de prova ensaiado ao ar, principalmente, sob atmosfera de ArSint. Para a atmosfera de N<sub>2</sub>, as taxas de alongamento não foram tão próximas a do

---

corpo de prova ensaiado ao ar, mas foram superiores às observadas para as amostras *Vagão* e *Importado*.

Uma análise mais detalhada será feita, a seguir, considerando-se as macrofractografias e as microfractografias apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Na Tabela 1, vê-se que as macrofractografias dos corpos de prova ensaiado ao ar, em *Etanol P.A./N<sub>2</sub>*, *Etanol P.A./ArSint* e na amostra *Tanque/ArSint*, apresentaram bordas arredondadas rente aos respectivos entalhes. As fraturas mostraram-se levemente elípticas, evidenciando a estricção do corpo de prova, e, conseqüentemente, caracterizando-se como fratura dúctil.

O corpo de prova ensaiado na amostra *Tanque/N<sub>2</sub>* não apresentou a forma elíptica, ou seja, manteve a sua secção circular, porém, a sua borda mostrou-se arredondada rente ao entalhe do corpo de prova. A macrofractografia de estereoscópio, neste caso, não revelou claramente a natureza da sua fratura, Tabela 1.

Para os corpos de prova ensaiados em meio de etanol *Vagão/N<sub>2</sub>*, em etanol *Vagão/ArSint*, em etanol *Importado/N<sub>2</sub>* e em *Importado/ArSint*, Tabela 1, pode-se observar que as bordas dos corpos de prova apresentaram 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.

Destaca-se que somente os corpos de prova ensaiados em etanol importado (para ambas as atmosferas estudadas) apresentaram corrosão vermelha na região do anel. A formação das regiões planas e a manutenção da secção circular dos corpos de prova indicaram que houve fratura frágil dos corpos de prova, Tabela 1.

As microfractografias de MEV-FEG, apresentadas na Tabela 2, mostraram com maior clareza as características das fraturas já discutidas anteriormente pelas imagens de estereoscópio, Tabela 1.

Para o meio de *Etanol P.A.*, sob ambas as atmosferas estudadas, pode-se observar a região de cisalhamento do entalhe as quais apresentaram o comportamento de fratura dúctil. Apesar da curva alongamento contra carga para o meio de *Etanol P.A.*, sob atmosfera de nitrogênio, ter apresentado menor alongamento para o rompimento do corpo de prova, o exame da fratura mostrou tratar-se de fratura dúctil, Tabela 2. Portanto, o *Etanol P.A.*, para ambas as atmosferas, não provocou CST.

Cabe destacar, para a amostra *Tanque/N<sub>2</sub>*, 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 ensaiado na amostra *Tanque/N<sub>2</sub>* não apresentou cisalhamento na região do entalhe e se verifica uma região com fratura frágil, caracterizada pela ausência de planos de escorregamentos e presença de diferentes planos de clivagem próximos à borda do corpo de prova. Destaca-se que este comportamento foi observado somente em parte do corpo de prova. Segundo Wolyneç (8), a fratura frágil pode ocorrer em um lado particular da fratura e não em toda a periferia do corpo de prova. Já para a mostra *Tanque/ArSint* a fratura apresentou cisalhamento, sendo assim uma

fratura dúctil. Para a amostra *Tanque*, sob atmosfera de  $N_2$  verificou-se a ocorrência de CST e para a atmosfera de ArSint não se observou CST.

**Tabela 1 - Macrofractografia das fraturas corpos de prova (estereoscópio) com magnificação de 4 X**





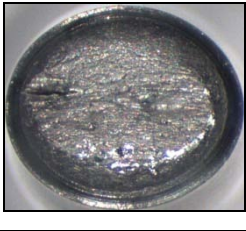
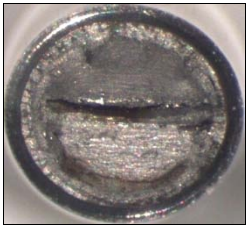

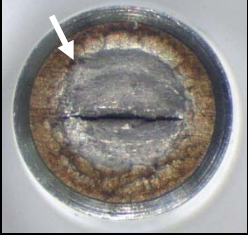
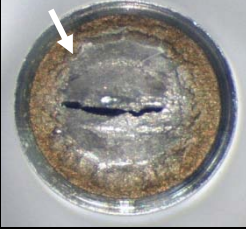
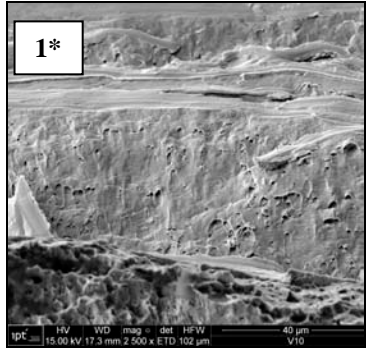
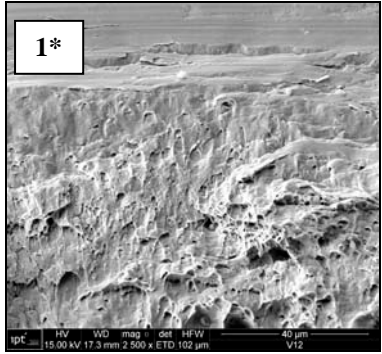
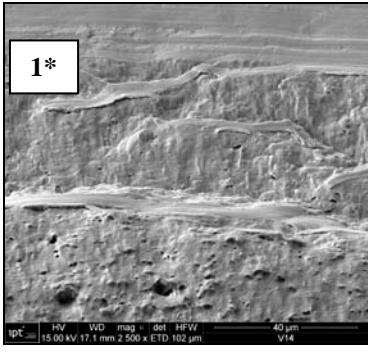
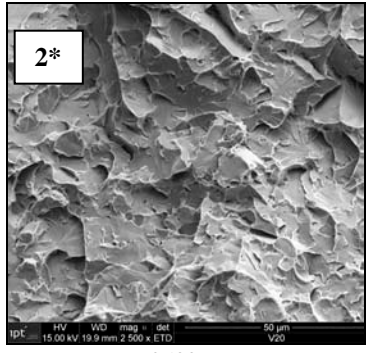
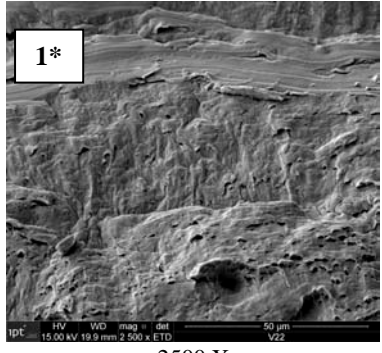
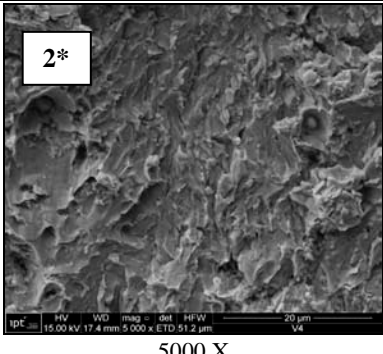
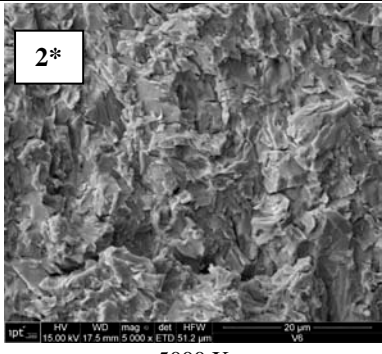
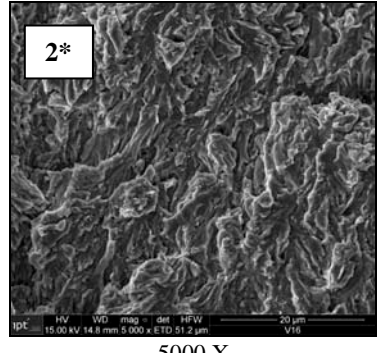
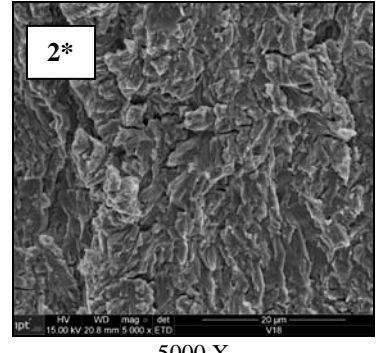
 <p>Corpo de prova ao ar – Fratura dúctil</p>		
	<i>Etanol P.A./N<sub>2</sub></i> – Fratura dúctil	<i>Etanol P.A./ArSint</i> – Fratura dúctil
		
	<i>Tanque/N<sub>2</sub></i> – Fratura frágil	<i>Tanque/ArSint</i> – Fratura dúctil
		
	<i>Vagão/N<sub>2</sub></i> – Fratura frágil	<i>Vagão/ArSint</i> – Fratura frágil
		
<i>Importado/N<sub>2</sub></i> – Fratura frágil	<i>Importado/ArSint</i> – Fratura frágil	



Tabela 2 – Microfractografia das bordas dos corpos de prova (MEV-FEG) com magnificação de 2500X

	 <p>1*</p> <p>2500 X</p>	 <p>1*</p> <p>2500 X</p>
	<i>Etanol P.A. – N<sub>2</sub> – Fratura dúctil</i>	<i>Etanol P.A. – ArSint – Fratura dúctil</i>
 <p>1*</p> <p>2500 X</p>	 <p>2*</p> <p>2500 X</p>	 <p>1*</p> <p>2500 X</p>
	<i>Tanque – N<sub>2</sub> – Fratura frágil</i>	<i>Tanque – ArSint – Fratura dúctil</i>
Corpo de prova ensaiado ao ar – Fratura dúctil	 <p>2*</p> <p>5000 X</p>	 <p>2*</p> <p>5000 X</p>
	<i>Vagão/N<sub>2</sub> – Fratura frágil</i>	<i>Vagão/ArSint – Fratura frágil</i>
	 <p>2*</p> <p>5000 X</p>	 <p>2*</p> <p>5000 X</p>
	<i>Importado/N<sub>2</sub> – Fratura frágil</i>	<i>Importado/ArSint – Fratura frágil</i>

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

Para as amostras de etanol *Vagão* e *Importado*, verifica-se que, para ambas as atmosferas estudadas, as fraturas dos corpos de prova ensaiados não apresentaram cisalhamento na região do entalhe e apresentaram fratura 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.

## Discussão

Na Tabela 3, estão apresentados os valores de alongamento nos quais os corpos de prova sofreram ruptura e a indicação de ocorrência de CST, para comparar o tipo de fratura e as condições estudadas.

**Tabela 3 – Síntese dos resultados dos ensaios de CST**

Meio	Alongamento de ruptura (%)	Tipo de fratura	Ocorrência de CST
Ao ar	9,16	Dúctil	-
<i>Etanol P.A./N<sub>2</sub></i>	7,26	Dúctil	Não
<i>Etanol P.A./ArSint</i>	8,36	Dúctil	Não
<i>Tanque/N<sub>2</sub></i>	7,19	Frágil	Sim
<i>Tanque/ArSint</i>	9,31	Dúctil	Não
<i>Vagão/N<sub>2</sub></i>	7,06	Frágil	Sim
<i>Vagão/ArSint</i>	5,48	Frágil	Sim
<i>Importado/N<sub>2</sub></i>	4,17	Frágil	Sim
<i>Importado/ArSint</i>	3,24	Frágil	Sim

Os valores apresentados na Tabela 3 e os tipos de fraturas observadas mostraram que:

- o *Etanol P.A.* não provocou CST para ambas as atmosferas estudadas;
- o etanol *Tanque* não provocou CST sob atmosfera de ArSint, mas, verificou-se CST sob atmosfera de N<sub>2</sub>;
- o etanol *Vagão* e o etanol *Importado* provocaram CST para ambas as atmosferas estudadas, sendo que a atmosfera de ar sintético foi a mais agressiva.

O fato de não ter havido CST para o meio de *Etanol P.A.*, para as duas atmosferas estudadas, mostra claramente que o etanol em si não gera CST. Esta é causada pela presença de impurezas no etanol combustível.

Os resultados não permitiram estabelecer uma correlação precisa entre a atmosfera de ensaio (nitrogênio – empobrecida em oxigênio e ar sintético – enriquecida em oxigênio), com o favorecimento da CST, isto porque, para a amostra *Tanque*, a atmosfera de nitrogênio (empobrecida em oxigênio) foi a condição que proporcionou a CST, já para a amostra *Vagão* e o *Importado*, a CST ocorreu em ambas as atmosferas, destacando-se que a atmosfera de ar sintético (enriquecida em oxigênio) foi a mais agressiva.

## Conclusões

Os ensaios mostraram que o *Etanol P.A.* não provocou CST para ambas as atmosferas estudadas evidenciando que o fenômeno CST não é provocado pelo composto orgânico etanol, e sim, pelos contaminantes presentes no etanol combustível.

A amostra *Tanque* não provocou CST sob atmosfera de ar sintético, mas, verificou-se CST sob atmosfera de nitrogênio; a amostra *Vagão* e o etanol *Importado* provocaram CST para ambas as atmosferas estudadas, sendo que a atmosfera de ar sintético foi a mais agressiva.

A atmosfera de ar sintético, para as amostras de etanol *Vagão* e *Importado*, favoreceu a ocorrência de CST, mas, não se pode generalizar para as demais condições estudadas, visto que não se observou CST para a amostra *Tanque*, 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 bibliográficas

- (1) FARINA, C.A.; GRASSINI, U. Stress corrosion cracking in non-aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 977-980, 1987.
- (2) KANE, R.D.; FNACE, N. S.; BRONGERS, M.P.; BEAVERS, J.A.; AGRAWAL, A.K.; LEIGH, J.K. Stress corrosion cracking in fuel ethanol: a recently recognized phenomenon. *Materials Performance*, December, p.50-55, 2005.
- (3) SRIDHAR, N.; PRICE, K.; BUCKINGHAM, J.; DANTE, J. Stress corrosion cracking of carbon steel in ethanol. **Corrosion**, v. 62, n. 8, p. 687-702, 2006.
- (4) LANDIM, R.V.; SOUZA, S.M.C.; VELASCO, J.A.C.; PIMENTA, G.S.; PALMIERI, I.B.; ALTOÉ, P.; ARAUJO, M.; OLIVEIRA, V.; FERRAZ, O.B.; ABUD, I.C.; CENTENO, R.O. Susceptibility to stress corrosion cracking of steel API 5L X70 used on pipelines transport of ethanol and their mixtures/influence of contaminants. In: 11ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 11, 2011, Porto de Galinhas. **Anais...**Porto de Galinhas: Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção, 2011. 1 CD.
- (5) LANDIM, R.V.; SOUZA, S.M.C.; VELASCO, J.A.C.; PIMENTA, G.S.; PALMIERI, I.B.; ALTOÉ, P.; ARAUJO, M.; OLIVEIRA, V.; FERRAZ, O.B.; ABUD, I.C.; CENTENO, R.O. 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 different ethanol environments. In: 11ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 11, 2011, Porto de Galinhas. **Anais...**Porto de Galinhas: Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção, 2011. 1 CD.
- (6) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2006. G129: standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. West Conshohoken, 7p.
- (7) NACE – National Association Corrosion Engineering. 2004. TM0198: slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys (CRAS) for stress corrosion cracking in sour oilfield service. Houston, Texas. 17p.
- (8) WOLYNEC, S. **Corrosão sob tensão**. Publicação IPT 2645, 2000.