

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

PPGE3M

**AVALIAÇÃO DE INTEGRIDADE DE DUTOS DO AÇO API 5L X70 EM
MEIOS ETANÓLICOS**

PEDRO MARTINS MORAES

Orientador: Professor Dr. Thomas Gabriel Rosauo Clarke

Porto Alegre, 2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

PPGE3M

**AVALIAÇÃO DE INTEGRIDADE DE DUTOS DO AÇO API 5L X70 EM
MEIOS ETANÓLICOS.**

PEDRO MARTINS MORAES
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, 2016

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela banca Examinadora do Programa des Pós-Graduação.

Prof. Dr. Thomas Gabriel Rosauro Clarke
Orientador

BANCA EXAMINADORA:
Dr. Toni Roger Schifelhain de Lima
LAMEF/DEMET/UFRGS

Dr^a. Mariane Chludzinski
LAMEF/DEMET/UFRGS

Prof. Dr. Afonso Reguly
PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Carlos P. Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Dedico esta dissertação aos meus pais João Batista Moraes e Marília Martins Moraes e ao meu irmão Francisco Martins Moraes, que sempre me incentivaram e apoiaram ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e amigos que sempre estiveram ao meu lado.

Aos colegas do GECOR, em especial a Joseane Ortiz Canterle e ao Ricardo Feyh Ribeiro.

Ao LAMEF por ter aberto as portas para mim desde a graduação, em especial aos Professores Telmo Roberto Strohaecker e Thomas Gabriel Rosauo Clarke.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
ÍNDICE.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIV
RESUMO.....	XVI
1.0 INTRODUÇÃO.....	4
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ETANOL.....	6
2.1.1 Transporte de etanol no Brasil.....	7
2.1.2 Dutos para transporte de etanol no Brasil.....	9
2.2 AÇOS API PARA TUBULAÇÕES.....	9
2.3 CORROSÃO	12
Corrosão sob tensão	12
2.4 MECÂNICA DA FRATURA	13
2.4.1 Mecânica da fratura linear elástica (MFLE).....	15
2.4.2 Curvas K-R	16
2.4.3 Monitoramento do crescimento de trinca	17
2.4.4 Crescimento de trinca	17
2.4.5 Fechamento de trinca.....	20
2.4.6 Fratura assistida pelo ambiente	23
2.4.7 Ensaio em meios alcoólicos.....	23
2.4.8 Efeito do meio etanol em metais.....	24
2.5 INTEGRIDADE ESTRUTURAL.....	27
2.5.1 Normas de <i>fitness for service</i>: BS:7910.....	30

	2.5.2	Normas de <i>fitness for service</i>: API 579	33
3.0		MATERIAIS E MÉTODOS	34
	3.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	34
	3.2	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	34
	3.2.1	Verificação Dimensional	35
pré-trinca	3.2.2	Cálculo do fator de intensidade de tensões na ponta da 35	
QP	3.2.3	Instrumentação dos CP's para medição pela técnica de 37	
	3.3	MEIOS ETANÓLICOS	38
	3.4	SISTEMA DE ENSAIOS	38
	3.5	PARÂMETROS DE ENSAIO	40
	3.6	ANÁLISE DO TEOR DE ÁGUA	40
	3.7	ANÁLISE DE FRATURA	40
	3.8	CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS FAD E SIMULAÇÕES	41
	3.9	FLUXOGRAMA E TABELA DA METODOLOGIA	42
4.0		RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
	4.1	ENSAIOS DE TENACIDADE	44
	4.1.1	CP's ensaiados ao ar	44
	4.1.2	CP's ensaiados em meio etanol de cana	45
	4.1.3	CP's ensaiados em meio etanol de milho	48
	4.1.4	Comparação dos resultados encontrados	51
	4.2	FRACTOGRAFIAS	53
	4.2.1	Fractografias na lupa	53
	4.2.2	Fractografias no MEV	61
	4.3	DIAGRAMAS FAD E SIMULAÇÕES	69
	4.3.1	Diagramas FAD	69
	4.3.2	Simulações	74

5.0	CONCLUSÕES	80
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7.0	BIBLIOGRAFIA	82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: LOGÍSTICA DA GASOLINA E DO ETANOL NO BRASIL	8
FIGURA 2.2: EVOLUÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITA E DA NUCLEAÇÃO POSTERIOR DE FERRITA A PARTIR DELA EM FUNÇÃO DA EVOLUÇÃO DE TEMPERATURA APLICADA DURANTE O PROCESSO. (KOSAZU, 1992).....	11
FIGURA 2.3: COMPARAÇÃO ENTRE A ABORDAGEM CONVENCIONAL DE RESISTÊNCIA DOS MATERIAIS (A) E A ABORDAGEM DA MECÂNICA DA FRATURA (B).....	14
FIGURA 2.4: MODOS DE CARREGAMENTO EM UMA TRINCA.....	16
FIGURA 2.5: REPRESENTAÇÃO DE UMA CURVA PARA CRESCIMENTO DE TRINCA NO MEIO COM CARREGAMENTO ESTÁTICO OU QUASE ESTÁTICO. (A) TAXA DE CRESCIMENTO DE TRINCA INDEPENDENTE DE K NA FASE II. (B) TAXA DE TRINCA SENSÍVEL AO K NA FASE II.	18
FIGURA 2.6: COMPRIMENTO DA TRINCA X NÚMERO DE CICLOS APLICADOS.	18
FIGURA 2.7: REPRESENTAÇÃO DE UMA CURVA LOG DA/DN POR LOG ΔK	20
FIGURA 2.8: MECANISMO DE FECHAMENTO INDUZIDO POR PLASTICIDADE.	21
FIGURA 2.9: MECANISMO DE FECHAMENTO INDUZIDO POR RUGOSIDADE.	21
FIGURA 2.10: MECANISMO DE FECHAMENTO INDUZIDO POR PRODUTO DE CORROSÃO.....	22
FIGURA 2.11: MECANISMO DE FECHAMENTO INDUZIDO PELO FLUIDO.	22
FIGURA 2.12: MECANISMO DE FECHAMENTO INDUZIDO PELA ZONA TRANSFORMADA.	23
FIGURA 2.13: GRÁFICO DE AVALIAÇÃO DE FALHAS	29
FIGURA 2.14: DIAGRAMA DE AVALIAÇÃO DE FALHAS, FAD.....	30
FIGURA 2.15: DIAGRAMA FAD UTILIZADO NA BS:7910, INCORPORANDO A INFLUÊNCIA DO ESCOAMENTO DESCONTÍNUO NA DUCTILIDADE DO MATERIAL.	32
FIGURA 3.1: DESENHO DO CORPO DE PROVA COMPACT TENSION C(T).	34
FIGURA 3.2: ESQUEMA DO SISTEMA DE MEDIÇÃO DE TRINCA POR QP.....	36
FIGURA 3.3: ESQUEMA DE LIGAÇÃO DOS CONDUTORES ELÉTRICOS.	37
FIGURA 3.4: ASPECTO FINAL DO CP COM FIOS RESINADOS.	38

FIGURA 3.5: ENSAIO NA MÁQUINA EMIC.....	39
FIGURA 3.6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE ENSAIO.	39
FIGURA 3.7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CURVA K-R.....	40
FIGURA 3.8: EXEMPLIFICAÇÃO DO TIPO DE TRINCA UTILIZADA NA CONFEÇÃO DOS DIAGRAMAS FAD.	41
FIGURA 3.9: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	43
FIGURA 4.1: CP'S ENSAIADOS AO AR, ONDE É POSSÍVEL ENCONTRAR OS $K_{MÁX}$	44
FIGURA 4.2: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 01_AR_1x10 ⁻⁵ , ONDE É POSSÍVEL VER O K_{IC} APARENTE E O $K_{MÁX}$ (ENCONTRADO NO GRÁFICO ANTERIOR).....	45
FIGURA 4.3: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 02_AR_1x10 ⁻⁵ , ONDE É POSSÍVEL VER O K_{IC} APARENTE E O $K_{MÁX}$ (ENCONTRADO NA FIGURA 4.2).	45
FIGURA 4.4: CURVAS K-R DOS CP'S: CP 03_CANA_1x10 ⁻⁵ , CP 04_CANA_1x10 ⁻⁵ , CP 05_CANA_4x10 ⁻⁶ E CP 06_CANA_4x10 ⁻⁶	46
FIGURA 4.5: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 03_CANA_1x10 ⁻⁵ . FIGURA 4.6: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 04_CANA_1x10 ⁻⁵	46
FIGURA 4.7: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 05_CANA_4x10 ⁻⁶ . FIGURA 4.8: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 06_CANA_4x10 ⁻⁶	47
FIGURA 4.9: CURVAS K-R DOS CP'S ENSAIADOS NO MEIO ETANOL DE MILHO.....	49
FIGURA 4.10: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 07_MILHO_1x10 ⁻⁵ . FIGURA 4.11: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 08_MILHO_1x10 ⁻⁵	49
FIGURA 4.12: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 09_MILHO_4x10 ⁻⁶	50
FIGURA 4.13: CURVA TAMANHO DE TRINCA VS. T PARA O CP 10_MILHO_4x10 ⁻⁶	51
FIGURA 4.14: COMPARAÇÃO ENTRE OS K_{IEAC} APARENTES DOS CP'S.....	52
FIGURA 4.15: COMPARAÇÃO ENTRE OS $K_{MÁX}$ ENCONTRADO PARA OS CP'S.	52
FIGURA 4.16: CP 01_AR_1x10 ⁻⁵	53
FIGURA 4.17: CP 02_AR_1x10 ⁻⁵	53
FIGURA 4.18: CP 01_AR_1x10 ⁻⁵	54
FIGURA 4.19: CP 02_AR_1x10 ⁻⁵	54
FIGURA 4.20: CP 03_CANA_1x10 ⁻⁵	55
FIGURA 4.21: CP 04_CANA_1x10 ⁻⁵	55

FIGURA 4.22: CP 05_CANA_4x10 ⁻⁶	55
FIGURA 4.23: CP 06_CANA_4x10 ⁻⁶	56
FIGURA 4.24: CP 03_CANA_1x10 ⁻⁵	56
FIGURA 4.25: CP 04_CANA_1x10 ⁻⁵	56
FIGURA 4.26: CP 05_CANA_4x10 ⁻⁶	57
FIGURA 4.27: CP 06_CANA_4x10 ⁻⁶	57
FIGURA 4.28: CP 07_MILHO_1x10 ⁻⁵	58
FIGURA 4.29: CP 08_MILHO_1x10 ⁻⁵	58
FIGURA 4.30: CP 09_MILHO_4x10 ⁻⁶	58
FIGURA 4.31: CP 10_MILHO_4x10 ⁻⁶	59
FIGURA 4.32: CP 07_MILHO_1x10 ⁻⁵	59
FIGURA 4.33: CP 08_MILHO_1x10 ⁻⁵	59
FIGURA 4.34: CP 09_MILHO_4x10 ⁻⁶	60
FIGURA 4.35: CP 10_MILHO_4x10 ⁻⁶	60
FIGURA 4.36: CP 01_AR_1x10 ⁻⁵	61
FIGURA 4.37: CP 01_AR_1x10 ⁻⁵	61
FIGURA 4.38: CP 02_AR_1x10 ⁻⁵	62
FIGURA 4.39: CP 02_AR_1x10 ⁻⁵	62
FIGURA 4.40: CP 03_CANA_1x10 ⁻⁵	63
FIGURA 4.41: CP 03_CANA_1x10 ⁻⁵	63
FIGURA 4.42: CP 04_CANA_1x10 ⁻⁵	63
FIGURA 4.43: CP 04_CANA_1x10 ⁻⁵	64
FIGURA 4.44: CP 05_CANA_4x10 ⁻⁶	64
FIGURA 4.45: CP 05_CANA_4x10 ⁻⁶	64
FIGURA 4.46: CP 06_CANA_4x10 ⁻⁶	65
FIGURA 4.47: CP 06_CANA_4x10 ⁻⁶	65
FIGURA 4.48: CP 07_MILHO_1x10 ⁻⁵	66

FIGURA 4.49: CP 07_MILHO_1x10 ⁻⁵	66
FIGURA 4.50: CP 08_MILHO_1x10 ⁻⁵	66
FIGURA 4.51: CP 08_MILHO_1x10 ⁻⁵	67
FIGURA 4.52: CP 09_MILHO_4x10 ⁻⁶	67
FIGURA 4.53: CP 09_MILHO_4x10 ⁻⁶	67
FIGURA 4.54: CP 10_MILHO_4x10 ⁻⁶	68
FIGURA 4.55: CP 10_MILHO_4x10 ⁻⁶	68
FIGURA 4.56: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IC} DO CP 01_AR_1x10 ⁻⁵	69
FIGURA 4.57: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IC} DO CP 02_AR_1x10 ⁻⁵	70
FIGURA 4.58: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 03_CANA_1x10 ⁻⁵	70
FIGURA 4.59: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 04_CANA_1x10 ⁻⁵	71
FIGURA 4.60: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 05_CANA_4x10 ⁻⁶	71
FIGURA 4.61: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 06_CANA_4x10 ⁻⁶	72
FIGURA 4.62: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 07_MILHO_1x10 ⁻⁵	72
FIGURA 4.63: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 08_MILHO_1x10 ⁻⁵	73
FIGURA 4.64: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 09_MILHO_4x10 ⁻⁶	73
FIGURA 4.65: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 10_MILHO_4x10 ⁻⁶	74
FIGURA 4.66: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IC} DO CP 01_AR_1x10 ⁻⁵ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	75
FIGURA 4.67: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IC} DO CP 02_AR_1x10 ⁻⁵ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	75
FIGURA 4.68: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 03_CANA_1x10 ⁻⁵ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	75
FIGURA 4.69: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 04_CANA_1x10 ⁻⁵ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	76
FIGURA 4.70: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 05_CANA_4x10 ⁻⁶ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	76
FIGURA 4.71: CURVA FAD PARA DADOS DE K _{IEAC} DO CP 06_CANA_4x10 ⁻⁶ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	76

FIGURA 4.72: CURVA FAD PARA DADOS DE K_{IEAC} DO CP 07_MILHO_1x10 ⁻⁵ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	77
FIGURA 4.73: CURVA FAD PARA DADOS DE K_{IEAC} DO CP 08_MILHO_1x10 ⁻⁵ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	77
FIGURA 4.74: CURVA FAD PARA DADOS DE K_{IEAC} DO CP 09_MILHO_4x10 ⁻⁶ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	77
FIGURA 4.75: CURVA FAD PARA DADOS DE K_{IEAC} DO CP 10_MILHO_4x10 ⁻⁶ EM (A) PARA 120 BAR E EM (B) PARA 180 BAR.....	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: PROPRIEDADES DOS AÇOS API (API 5L).....	11
TABELA 3.1: DIMENSIONAL DOS CP'S.....	35
TABELA 3.2: PARÂMETROS PARA CADA CP.....	42
TABELA 4.1: COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	51
TABELA 4.2: RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES ATRAVÉS DO SOFTWARE VINDIO.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	Tamanho de trinca
a_c	Tamanho de trinca crítica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEAC	Álcool etílico anidro combustível
AEHC	Álcool etílico hidratado combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ARBL	Aços micro ligados de alta resistência e baixa liga
ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BTD	Baixa Taxa de Deformação
CE	Carbono equivalente
CP	Corpo de Prova
CP's	Corpos de Prova
C(T)	Corpo de prova do tipo <i>Compact Tensile</i>
CTOD	<i>Crack Tip Opening Displacement</i>
DCPD	<i>Direct current potential drop</i>
EUA	Estados Unidos da América
FAD	<i>Failure Assessment Diagram</i>
FFS	<i>Fitness for Service</i>
FGE	<i>Fuel-grade ethanol</i>

GEE	Gases de Efeito Estufa
K	Fator de intensidade de tensões
K_{IC}	Fator de intensidade de tensões da iniciação da trinca
K_{IEAC}	Fator de intensidade de tensões da iniciação da trinca assistida pelo meio
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MFEP	Mecânica da Fratura Elasto Plástica
MFLE	Mecânica da Fratura Linear Elástica
MBTE	Metil-terci-butil éter
MO	Microscopia Ótica
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
N-SSRT	<i>Notch slow strain rate test</i>
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i>
QP	Queda de Potencial
SCC	Corrosão Sob Tensão (<i>Stress Corrosion Cracking</i>)
SFGE	<i>Simulated fuel-grade ethanol</i>
SSRT	<i>Slow strain rate test</i>
T	Temperatura
T_{nr}	Temperatura de Não-Recristalização

RESUMO

Há atualmente um grande aumento na demanda por fontes de energia renováveis e de combustíveis que sejam menos poluentes, isto faz com que o etanol ganhe uma grande notoriedade como uma boa alternativa as fontes convencionais de energia. A tendência é de um grande aumento no consumo deste produto, para os próximos anos, o que vai exigir meios de transporte e estocagem seguros e eficientes, desde os produtores até os terminais de distribuição. Economicamente o melhor modo de transportar este produto é, sem nenhuma dúvida, através de dutos de aço, no entanto, existem estudos comprovando que alguns tipos de etanol são nocivos ao material empregado nos dutos. Dentre os modos de avaliar esta influência está a avaliação da tenacidade do material frente ao meio de interesse. Este trabalho tem por objetivo avaliar a tenacidade de um aço API 5L X70 quando exposto aos meios etanol de milho e etanol de cana, variando também o tempo de exposição do material no meio. Além disto, neste trabalho foram feitos diagramas FAD com os valores de tenacidade encontrados em escala reduzida para obter-se um indicativo da integridade estrutural do duto. Para tanto, foram preparados 10 corpos de prova do tipo C(T) entalhados e pré-trincados, respeitando a norma ASTM E647-08 e distribuídos da seguinte forma: 2 corpos de prova para ensaios ao ar, 4 corpos de prova para ensaios em meio etanol de cana e 4 corpos de prova para os ensaios em etanol de milho, além disto, foi utilizado o programa Vindio para a confecção dos diagramas FAD. Os resultados mostraram que os meios etanólicos de cana obtiveram resultados muito parecidos com os ensaiados ao ar, enquanto que no meio etanólico de milho fica evidenciada a fragilidade do material. Nas imagens fractográficas dos corpos de prova ensaiados foi confirmada a diferença na forma de fratura (frágil, no caso do etanol de milho e dúctil no etanol de cana e ao ar).

Palavras-chave: Tenacidade, API 5L X70, Diagramas FAD, Etanol de cana, Etanol de milho, corpos de prova C(T).

ABSTRACT

Nowadays, there is a large increase in the demand for renewable sources of energy and fuels more environment-friendly, this fact fortifies the ethanol's image as a attractive alternative to conventional energy sources. The upward trend in the consumption of this product in the coming years will require safety and efficiently transportation and storage from producers to distribution terminals. Undoubtedly, the most economically way to transport this product is through pipelines, however, there are studies showing that some types of ethanol are damaging to the pipes material. One way to evaluate this harmful effect of ethanol is the toughness study of the material in the environment of interest. This study aims to assess the tenacity of the API 5L X70 steel when exposed to corn ethanol and sugarcane ethanol for different immersion times. Furthermore, to obtain an indication of the pipe's structural integrity, FAD's diagrams were plotted with toughness values determined in the small scale test. For this proposal, 10 C(T) specimens were notched and pre-cracked in accordance to the ASTM E647-08 and distributed as follows: 2 CPs for air test, 4 CPs for the sugarcane ethanol medium and 4 CPs for the corn ethanol. In addition, the Vindio software was used to make the FAD's diagrams. The results showed that the tests realized in the air and in the sugarcane ethanol medium were very similar, while in the corn ethanol medium is evident the fragility of the material. The surface fracture confirmed the fragile behavior for specimen tested in the corn ethanol medium and ductile behavior for the sugarcane ethanol medium.

Keywords: Toughness, API 5L X70, FAD's diagrams, Sugarcane Ethanol, Corn Ethanol, C(T) Specimen.

1.0 INTRODUÇÃO

Com o advento da implementação do Programa Nacional do Álcool ou somente Proálcool, a partir de 1975, ocorreu um aumento significativo da produção de etanol como combustível veicular no Brasil. O governo brasileiro criou este programa com o intuito do uso de biomassa para produzir energia, incentivando então o uso de um combustível alternativo a gasolina, que é um dos derivados de petróleo (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (Biodieselbr, 2011). O etanol brasileiro é proveniente da cana-de-açúcar, que é um dos principais produtos agrícolas cultivado no país, sendo plantada desde a época da colonização. Nos últimos anos, o Brasil tornou-se o maior produtor de cana-de-açúcar e um dos maiores produtores e exportadores de etanol do mundo, isso graças ao seu clima, geografia e terras disponíveis (EMBRAPA, 2011) (AMBROZIN et al., 2009). Nos Estado Unidos da América e em outros países, nos últimos anos, tem-se investido na produção de etanol por ser oriundo de uma fonte renovável e um substituto menos agressivo ao meio ambiente do que o MBTE (metil-terci-butil éter), no emprego como aditivo a gasolina para aumentar a octanagem. (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (VEDENOV e WETZSTEIN, 2008). E também, o etanol tem sido reconhecido como uma forma de solução para problemas ambientais, como emissões de CO₂ que são geradas pela combustão de biocombustíveis que, no entanto, são compensadas pela absorção de CO₂ durante o crescimento das plantas utilizadas como fonte de etanol e contribuindo assim com o Protocolo de Quioto (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (AMBROZIN ET AL., 2009) (QUINTEIRO ET AL., 2008) (PETROBRAS Biocombustíveis, 2007).

Devido ao aumento crescente do uso do etanol, para os seguintes anos, serão exigidos meios de transporte e estocagem eficientes e seguros, que levem dos diversos produtores até os terminais de distribuição. O transporte através de dutos é, sem dúvida, a forma mais eficiente e econômica de transporte em grandes quantidades por grandes distâncias do produto. Mas, existem evidências de que estes dutos e o fundo de tanques de armazenamento de etanol podem ser susceptíveis ao fenômeno de corrosão sob tensão (*Stress Corrosion Crack* – SCC), devido ao seu potencial corrosivo aliado a esforços mecânicos. Os principais fatores que afetam a SCC do aço neste meio, são a presença de oxigênio dissolvido, íons cloreto e acidez (ácido acético) no etanol combustível (ASTM D4806, 2011) (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (AMBROZIN et al., 2009).

O etanol pode ser ter diversas matérias primas como base para sua produção. Atualmente os maiores mundiais de etanol são os Estados Unidos e o Brasil, com o etanol sendo oriundo de milho e cana de açúcar, respectivamente. Além destas matérias primas formadoras existem várias outras, tais como Trigo, Beterraba, Mandioca, entre outros.

Para avaliar a viabilidade do emprego de um material suscetível ao meio em dado projeto, uma das alternativas são os ensaios de tenacidade à fratura (utiliza-se da mecânica da fratura), pois estes simulam o pior tipo de defeito possível de encontrar-se na prática.

Atualmente, no Brasil, entre os materiais utilizados em dutos de transporte de etanol está o aço API 5L X70, que tem boas soldabilidade, resistência mecânica e tenacidade (BELTRÃO, 2005).

O presente trabalho é uma continuação lógica dos trabalhos de MORAES, 2013 e CANTERLE, 2014 que comprovaram, através de ensaios de baixa taxa de deformação e de tenacidade à fratura, a susceptibilidade pelo fenômeno de SCC do aço API 5L X70 exposto à meios etanólicos. Este trabalho tem por objetivo avaliar a integridade estrutural de um duto do aço API 5L X70 frente aos meios etanol de cana e etanol de milho, porém, com estudos ainda mais aprofundados. Ou seja, além dos casos estudados nos trabalhos anteriores que abrangiam tenacidade à fratura com uma velocidade de 1×10^{-5} mm/s (velocidade que atende as taxas propostas pela norma ASTM E647), ele abordará casos ainda mais conservadores com velocidades mais lenta de ensaios (4×10^{-6} mm/s, que também atende a faixa descrita na norma ASTM E647), pois como a faixa de velocidades presentes na norma é muito ampla este estudo visa verificar se mesmo dentro da norma isto acarretará em diferenças de tenacidade á fratura, com isto poderá ser feito um comparativo quanto a maior ou menor sensibilidade do material com esta variação do tempo de exposição ao meio. Além disso, outro objetivo do trabalho é utilizar-se dos valores de fator de intensidade de tensões na iniciação da trinca (K_{IEAC}) obtidos nos ensaios para a construção de diagramas FAD (utilizados como auxiliar na avaliação de integridade estrutural) e simulações de casos que possam ser encontrados na utilização do duto em campo. Estes diagramas FAD e as simulações feitas no programa Vindio.

A avaliação da tenacidade feita neste estudo foi realizada através de curvas K-R, curvas trinca vs. tempo e análise fractográfica de todos os ensaios. Os ensaios foram executados utilizando-se CP's de mecânica da fratura do tipo C(T) (*Compact Tension*) com crescimento de trinca monitorado pela técnica de queda de potencial por corrente contínua (QP), técnica normatizada pela ASTM E647.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ETANOL

Iniciou-se em 1931 a utilização de etanol como combustível no Brasil, neste ano tornou-se obrigatório a adição de 5% (v/v) de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina. A quantidade aumentou para 10% no ano de 1966. (AMBROZIN et al., 2009) (ECEN – Economia e Energia, 2013)

No ano de 1975 o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), isto deu-se em resposta a uma crise mundial do petróleo, este programa apostava no uso de etanol hidratado como combustível (AEHC). (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (Biodieselbr, 2015)

Durante 25 anos (de 1975 a 2000) no Brasil foram produzidos cerca de 5,6 milhões de veículos a etanol hidratado, além disso, o programa Proálcool adicionou uma parte de etanol anidro à gasolina, diminuindo a importação de barris de petróleo. (Biodieselbr, 2015)

No início da década de 80, os produtores sugeriram uma adição de 22% de AEAC à gasolina, isto deu-se porque a produção do etanol estava excedendo o consumo.

No ano de 1986 o cenário internacional da produção de petróleo deu uma guinada e o preço dos barris tiveram uma queda de 54% no seu valor de mercado. Com isso tornou-se uma desvantagem do etanol frente a gasolina, isto impediu o aumento da produção interna de etanol e afetou a credibilidade do programa Proálcool o que provocou nos anos seguintes uma queda da demanda de vendas de veículos movidos por este combustível. (Biodieselbr, 2015)

Nos anos 90 acabou havendo uma queda na produção de etanol, diminuindo este percentual de 22% de AEAC adicionado à gasolina, para 13%. Em 1994 o percentual voltou a ser 22%, aumentado em 1997 para 24% e em 2003 para 25%, conforme portaria MAPA nº 554 de 27/05/2003 e atual resolução MAPA nº 37 de 27/06/2007. (TAKESHITA, 2006) (Portaria MAPA nº 554, 2003) (Resolução MAPA nº37, 2007).

Países como a China, Tailândia, Austrália, Canadá, Peru, Colômbia, Paraguai e Venezuela também adicionaram etanol à sua gasolina. Os Estados Unidos adicionou de 5,6-10% dependendo do estado, Índia 5% e países membros da União Europeia até 5%. (IEA – Instituto de Economia Agrícola, 2015)

Nos Estados Unidos, a aditivação da gasolina com etanol é limitada até 15%, também conhecida por E15, e este teor passou a vigorar recentemente, em janeiro de 2011, para veículos produzidos a partir de 2001. A adição de etanol na gasolina a 15% atua como aditivo melhorando a octanagem da gasolina e reduzindo as emissões poluentes. O etanol vem substituindo o chumbo tetraetila e outros aditivos oxigenantes que apresentam restrição ambiental, como o MTBE. (BNDES e CGEE, 2008) (ECEN – Economia e Energia, 2013) (CRAGO et al., 2010).

Com a implementação da tecnologia *flex fuel*, misturas gasolina-etanol com diferentes concentrações puderam ser utilizadas. Os carros com esta tecnologia já chegam a 90% da oferta de novos e 60% da frota total. Os carros *flex* são equipados com sensores de detecção da concentração da mistura de gasolina e etanol hidratado ajustando automaticamente o motor sem perdas no desempenho. (DELGADO et al., 2007)(ANFAVEA, 2013)

Países como Canadá, Suécia e Estados Unidos também comercializam automóveis com motores *flex*, mas a faixa de teores de etanol em que eles operam vai desde gasolina pura, sem etanol, até uma mescla com 85% de etanol anidro e 15% de gasolina. (BNDES e CGEE, 2008) (COELHO et al., 2006)

A indústria aeronáutica também está fazendo uso do etanol hidratado como combustível, o que ratifica o desempenho desse combustível em motores alternativos. A Embraer produz o Ipanema, que é um avião agrícola especificamente preparado e regulamentado para utilizar etanol hidratado, desde 2005. A Embraer fabrica também kits para adaptação de aviões agrícolas a gasolina para etanol e já está desenvolvendo sistemas *flex fuel* para motores aeronáuticos, focando aviões agrícolas e de pequeno porte com motor a pistão. Com a utilização do etanol hidratado faz-se uma redução de mais de 40% o custo por quilômetro voado e incrementa em 5% a potência útil do motor. (BNDES e CGEE, 2008)

Existe uma tendência de que a produção de etanol no Brasil seja aumentada, isto deve-se a vários motivos, como aumento da frota de veículos e uso em aviões bi-combustíveis já citados anteriormente e fatores como o aumento do preço do petróleo, Protocolo de Quioto e etc. (IEA – Instituto de economia Agrícola, 2015)

A utilização do etanol combustível apresenta uma importante desvantagem: sua corrosividade. Pois o oxigênio é muito mais solúvel em etanol (cerca de dez vezes mais solúvel) do que na água, sendo assim, a maior disponibilidade de oxigênio uma preocupação para reações de corrosão. Outro aspecto importante quanto à corrosividade do etanol é a sua natureza hidrocópica em relação a outros combustíveis, quanto maior o teor de água, mais corrosivo este se torna. (KANE, MALDONATO e KLEIN, 2004) (GUI, SRIDHAR e BEAVERS, 2009)

2.1.1 Transporte de etanol no Brasil

Na Figura 2.1 é mostrado como é feita a logística do transporte do etanol dos produtores até o consumidor final no Brasil. A produção de etanol é recebida por meio rodoviário e enviada aos terminais ou bases primárias das distribuidoras de combustível (onde é realizada a mistura etanol/gasolina) através de meios de transporte mais econômicos, tais como: fluvial, ferroviário ou dutoviário. A gasolina com etanol é então distribuída para as bases secundárias ou diretamente para os postos revendedores sendo transportado pela forma mais conveniente ou disponível. (BNDES e CGEE, 2008)

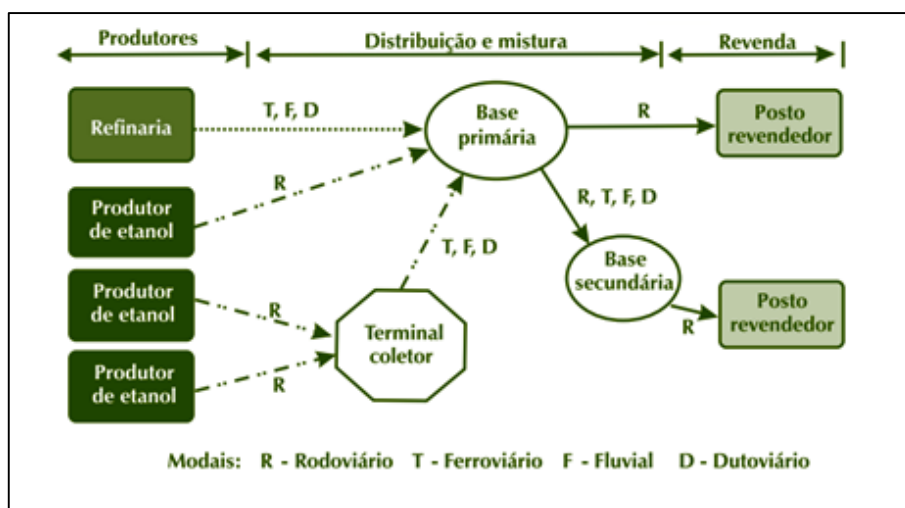


Figura 2.1: Logística da gasolina e do etanol no Brasil

Fonte: BNDES e CGEE, 2008.

A organização da fabricação/distribuição do etanol no Brasil acontece segundo a seguinte forma: as refinarias produzem a gasolina, as usinas o etanol anidro e as companhias de distribuição de combustíveis preparam a mistura etanol/gasolina.

Em tanques, com alta capacidade sob alimentação contínua, nas bases de distribuição são feitas as misturas de etanol e gasolina, onde é controlada a mistura e a qualidade. A mistura pode ser realizada também diretamente no caminhão tanque, cuja movimentação durante o transporte garante a homogeneidade do combustível. (BNDES e CGEE, 2008)

No entanto, quando exige-se o transporte de grandes volumes de etanol e da gasolina com etanol, é mais recomendável a utilização de dutos, embora exista ainda restrições por parte de alguns operadores, pois, acreditam ser inadequado o uso de dutos com etanol. Isto deve-se ao fato do etanol ser potencialmente mais corrosivo que a gasolina, atuando como solvente seletivo além de ser altamente higroscópico (absorver mais água), por isso neste caso inspira cuidados adicionais como inspeção e limpeza dos dutos. Ademais, estas barreiras tem sido superadas e os dutos cada vez mais tem sido utilizados para transportar etanol no Brasil e Estados Unidos. (BNDES e CGEE, 2008)

Alguns projetos sendo desenvolvidos no Brasil para expandir esta capacidade dutoviária para etanol, existe até mesmo a previsão de dutos para longa distância dedicados exclusivamente ao etanol para exportação. Já a companhia *Williams Energy Services*, que é uma grande companhia operadora de oleodutos nos EUA, informa têm transportado regularmente e sem problemas gasolina com etanol em suas linhas enquanto, tendo inclusive lançado projetos para fabricação dutos exclusivos para etanol nos Estados Unidos. (BNDES e CGEE, 2008)

2.1.2 Dutos para transporte de etanol no Brasil

Os dutos, nada mais são do que tubulações construídas com base em normas internacionais de segurança para transporte de petróleo e seus derivados como o etanol, gás e produtos químicos diversos, por este motivo são chamados de oleodutos ou gasodutos. No Brasil, a Transpetro é a operadora responsável por mais de quatorze mil quilômetros de oleodutos e gasodutos. (Logística na Veia, 2012) (Petróleo e Energia, 2015) (ANP N° 2/2011)

A operação de transportar etanol via dutos iniciou-se em 1980 no Brasil, em São Paulo, com a utilização do duto OSPLAN 24, que faz um percurso entre a Replan, Refinaria de Paulínia, e o terminal de Guararema. Após isto, a região metropolitana do Rio de Janeiro também tornou-se abastecida por dutos, através da operação do duto OSRIO. Ainda na década de 80, no Sul, passaram a operar com etanol os dutos OPASC (Paraná-Santa Catarina) e OLAPA (Araucária-Paranaguá). (GOMES, 2008)

Atualmente, OSRIO no Sudeste, SUAPE e ORSUB no Nordeste e pelo duto OPASC no sul, são responsáveis pelas operações de transporte e armazenamento de etanol. (GOMES, 2008)

O transporte por dutos é uma grande alternativa pois apresenta algumas vantagens sobre os demais meios, tais como: diminuição de perdas ou roubo dos produtos, ele simplifica o processo de carga e descarga, alta confiabilidade, baixo custo operacional e baixo consumo de energia. Com a previsão de que haverá um aumento da demanda de etanol e gás natural para os próximos anos, deve aumentar também a quantidade de oleodutos e gasodutos no Brasil, que é considerada pequena ainda quando comparada a de outros países como o Canadá, que tem mais de 250 mil, e a Rússia com mais de 300 mil quilômetros de dutos para diferentes tipos de produtos. (Logística na Veia, 2012) (Petróleo e Energia, 2015)

2.2 AÇOS API PARA TUBULAÇÕES

Aços *American Petroleum Institute* (API) representam a classe de aços micro ligados fabricados através de processos termomecânicos, mais conhecidos como laminação controlada a quente. Os aços micro ligados de alta resistência e baixa liga (ARBL) começaram a ser estudados na década de 1960, por pesquisadores ingleses, este contendo teores muito pequenos de nióbio, titânio e/ou vanádio, que apresentam uma característica muito peculiar durante a conformação a quente. Sabidamente, os aços convencionais quando submetidos a este processo se recristalizam de forma rápida e completa após cada passe de deformação (laminação, neste caso). No caso dos aços micro ligados isso também ocorre, mas somente até certo ponto: abaixo de certa temperatura, chamada de Temperatura de Não-Recristalização (T_{nr}), parte dos elementos micro ligantes, mais especificamente o nióbio, precipita na austenita. Este tratamento termomecânico basicamente toma partido da supressão da recristalização da austenita entre os passes de laminação a quente que ocorrem sob temperaturas relativamente baixas. Com este fenômeno metalúrgico é possível diminuir

significativamente o tamanho de grão da austenita e aumentar seu grau de encruamento, dando origem, após sua transformação, a uma microestrutura ferrítica final igualmente refinada, elevando consideravelmente a tenacidade do produto final (GORNI, A. A. 1999). A deformação é aplicada em três regiões de temperatura:

- I) Região de altas temperaturas – nesta região a austenita deformada recristaliza a cada passe, promovendo assim o refino de grão por sucessivos ciclos de deformação e recristalização;
- II) Região de temperaturas intermediárias – onde a austenita é deformada sem que ocorra recristalização entre passes, sofrendo encruamento que se acumula a cada passe promovendo maior número de sítios disponíveis para a nucleação da ferrita;
- III) Região de temperaturas entre A_{r3} e A_{r1} – aqui existe uma mistura de austenita e ferrita. A ferrita sofre encruamento, levando a um aumento da resistência do material. A austenita, por outro lado, sofre um encruamento adicional, aumentando ainda mais o número de sítios para nucleação de ferrita com grão ainda mais fino que na região II.

A T_{nr} , separa a região I da região II e a temperatura de início de transformação austenita/ferrita (A_{r3}) separa a região II da região III. A determinação destas temperaturas é fundamental para se projetar um esquema de laminação controlada (BORATTO, ET al., 1989) (TANAKA, T., 1995). Os precipitados de elementos de micro liga possuem papéis importantes na laminação controlada, pois controlam o crescimento de grão da austenita no reaquecimento da placa e evitam o crescimento excessivo de grãos recristalizados na região de desbaste. Além disso, os precipitados finos que se formam após deformação da austenita na região de acabamento suprimem a ocorrência de recristalização da austenita sob baixas temperaturas na região de não-recristalização. Por fim, a ocorrência de precipitados finos na transformação da austenita para ferrita aumenta a resistência do material à temperatura ambiente. O refino de grão promovido pela laminação controlada pode ser entendido observando-se a figura 2.2. A partir dela é possível observar que, na laminação convencional de aços comuns, a nucleação da ferrita ocorre exclusivamente nos contornos de grãos prévios da austenita. O abaixamento da temperatura final de laminação promove microestrutura final mais refinada e, portanto, mais resistente e tenaz. Já a laminação controlada dos aços micro ligados faz com que a nucleação da ferrita também ocorra nas bandas de deformação intragranulares decorrentes do encruamento da austenita, refinando ainda mais a microestrutura final (KOSAZU, 1992).

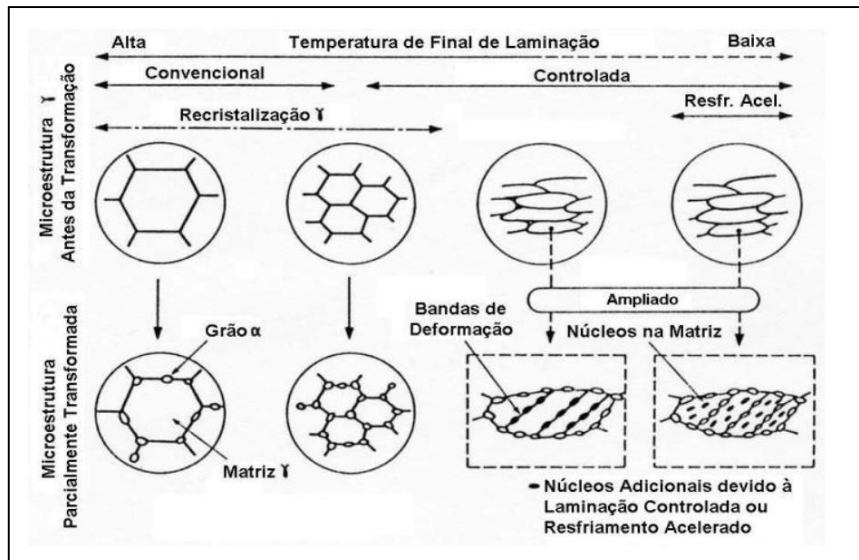


Figura 2.2: Evolução do tamanho de grão da austenita e da nucleação posterior de ferrita a partir dela em função da evolução de temperatura aplicada durante o processo. (KOSAZU, 1992).

A interação entre os diferentes mecanismos de endurecimento vão determinar quais serão as propriedades mecânicas dos aços micro ligados. Podendo ser resumidas em: a) endurecimento por solução sólida; b) endurecimento por refino de grão; c) endurecimento por precipitação fina; d) endurecimento por encruamento da ferrita. Portanto os aços micro ligados são constituídos por baixos teores de carbono e elementos de liga tais como o nióbio, titânio e vanádio, resultando nos chamados aços de alta resistência e baixa liga. Os aços micro ligados da classe API possuem característica de boa soldabilidade, resistência mecânica e tenacidade elevada, tornando-os aptos para a fabricação de dutos. (BELTRÃO, 2005). A norma API 5L classifica os aços empregados na fabricação de dutos para indústrias de gás natural e petróleo em função de sua composição química e resistência mecânica. De acordo com a norma, os algarismos identificam o aço em função do limite de escoamento mínimo aceitável, em psi (lb/in^2), na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades dos aços API (API 5L)

Grau	Limite de escoamento (psi)		Resistência a tração (psi)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
X42	42.000	72.000	60.000	110.000
X46	46.000	76.000	63.000	110.000
X52	52.000	77.000	66.000	110.000
X56	56.000	79.000	71.000	110.000
X60	60.000	82.000	75.000	110.000
X65	65.000	87.000	77.000	110.000
X70	70.000	90.000	82.000	110.000
X80	80.000	100.000	90.000	120.000

Os dutos de transporte de etanol anidro, etanol hidratado e a mistura combustível brasileira E25 (25% de etanol e 75% de gasolina tipo A) são montados com o aço API 5L X65 e/ou API 5L X70. (MOREIRA et al., 2010) (LADIM et al., 2011).

2.3 CORROSÃO

O fenômeno denominado corrosão metálica é descrito como sendo a deterioração do material metálico (ou liga metálica) por ação química ou eletroquímica de um determinado meio, podendo ser aliada ou não a esforços mecânicos. Podendo o material tornar-se inadequado para o uso, por causa da deterioração que representa alterações prejudiciais sofridas pelo material. (GENTIL, 1996).

Na natureza o processo de corrosão eletroquímica ocorre frequentemente, envolvendo a transferência de elétrons em um meio. Este processo ocorre espontaneamente devido a diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo a reação desses materiais com substâncias não-metálicas como oxigênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio. (AMBROZIN et al., 2009).

A utilização do etanol (como combustível) têm o seu potencial corrosivo como um dos maiores problemas, somado ainda a tensões trativas do material (residuais, externas...) podem gerar SCC em dutos ou em tanques de armazenamento, diminuindo consideravelmente a vida destes componentes. (AVELAR e BARBEIRA, 2005).

Corrosão sob tensão

Corrosão sob tensão é um termo derivado do inglês *stress corrosion cracking* (SCC), que por sua vez refere-se à materiais que sofrem corrosão em meios agressivos associados a tensões aplicadas no componente durante seu uso em campo. Quando há propagação de trincas no material, nessas condições, é gerada uma região anódica na ponta da trinca, facilitando a sua propagação no material eventualmente. (ANDERSON, 2005)

Este processo tem como característica marcante o fato de depender fortemente do tempo para que o fenômeno se manifeste, ressaltando que as tensões envolvidas podem ser residuais resultantes de processos de tratamentos térmicos ou de fabricação, ou tensões decorrentes de carregamentos em serviço (STROHAECKER, 1989). Em geral, o aumento destas tensões diminui o tempo requerido para iniciar a SCC. O estado químico e metalúrgico do material (composição química, condição térmica, tamanho de grão, presença de fase secundária, precipitados, etc.), as condições do meio (composição do meio, temperatura, pressão, pH, potencial eletroquímico, mistura, etc.), geometria e estado de tensão (uniaxial ou triaxial) são todos fatores de que depende a cinética da SCC.

Normalmente a maior parte da superfície permanece intocada, apenas finas trincas penetram no material. Macroscopicamente as fraturas de SCC possuem aparência frágil, microscopicamente pode ocorrer por fratura intergranular ou transgranular, dependendo da liga, estrutura e meio. Fraturas transgranulares são menos comuns que as intergranulares, mas ambas podem existir no mesmo sistema, dependendo das condições. A fratura intergranular pode sugerir algumas heterogeneidades nos contornos de grão, por exemplo, segregação de enxofre e fósforo nos contornos de grão tem sido sugerida como causa deste modo de fratura em aços de baixa liga. (ELIAZ et al., 2002) (NACE Resource Center, 2012)

Muitos mecanismos têm sido propostos para SCC, entre esses mecanismos estão a fragilização por hidrogênio, ruptura do filme, túnel de pite, mecanismo de deformação plástica localizada. Existem evidências que a solução dentro do micro volume da trinca começa a acidificar, provavelmente por reações de hidrólise similar a aquelas que ocorrem em pites. (ELIAZ et al., 2002)

Relatórios da API (American Petroleum Institute) mostram evidências de SCC em componentes de aço, como tanques e tubulações, fornecidas por vários usuários de etanol combustível. (KANE, MALDONATO e KLEIN, 2004)

2.4 MECÂNICA DA FRATURA

Estudar e entender a mecânica da fratura tem tornando-se cada vez mais necessário e indispensável pelo rápido avanço tecnológico ao qual estamos presenciando, desde a segunda grande guerra mundial. (ANDERSON, 2005)

A presença de defeitos nos materiais é algo que pode surgir de forma natural, como no caso de trincas que surgem durante o processo de fabricação ou até em serviço (isto pode ser atribuído a não homogeneidade na estrutura cristalina, composição química, inclusões e vazios), portanto, ter-se materiais sem defeitos é algo inviável tanto do ponto de vista do custo como também do ponto de vista de tecnologia para tal. O fato de a estrutura cristalina não ser homogênea é a causa de uma distribuição de tensões não uniforme, sendo o ponto de maior concentração de tensões onde o defeito inicia. (TEIXEIRA, 2004)

Na Figura 2.3 é feita uma comparação entre a abordagem dada pela mecânica da fratura com a abordagem feita na mecânica tradicional em relação aos critérios dos projetos estruturais e de seleção de materiais. Pela mecânica tradicional é considerado que o material que possui tensão de escoamento ou resistência à tração superior a tensão aplicada no componente é adequada, Figura 2.3 (a). Enquanto que no enfoque da mecânica da fratura é considerado uma variável a mais, o tamanho do defeito, e a resistência à tração do material é substituída pela tenacidade à fratura do mesmo, sendo a tenacidade à fratura a resistência do material frente à propagação de um defeito tipo trinca, Figura 2.3 (b). (ANDERSON, 2005)

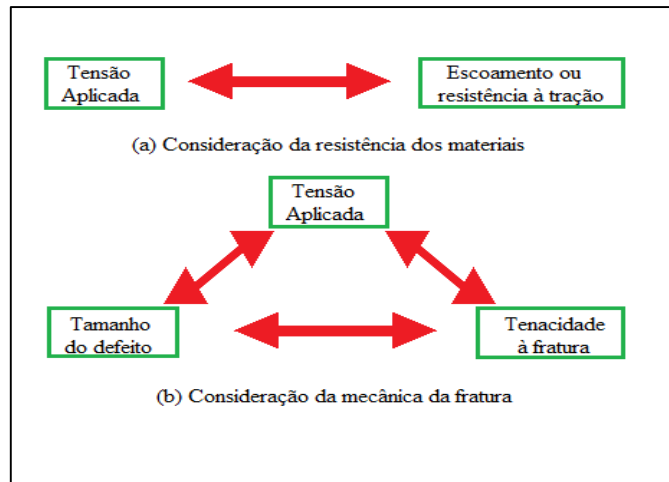


Figura 2.3: Comparação entre a abordagem convencional de resistência dos materiais (a) e a abordagem da mecânica da fratura (b).

A mecânica da fratura é uma derivação da formulação de Griffith nos anos 20, no qual ele introduziu o conceito de propagação de trinca em materiais frágeis, vidro, onde a trinca só propagará se a energia necessária para criar novas superfícies da trinca for menor que a energia necessária para a deformação elástica, ficando conhecida como teoria de Griffith. Na segunda guerra mundial foram registrados muitos casos de fratura em navios, então ao fim da guerra Irwin liderou um grupo de pesquisa em mecânica da fratura para estender a teoria de Griffith para materiais dúcteis. Utilizando a formulação de Westergaard, Irwin em 1956 mostrou que as deformações e tensões próximas à ponta da trinca poderiam ser descritos por um parâmetro relacionado à taxa de liberação de energia. O parâmetro ficou conhecido como K, fator de intensidade de tensões, e relaciona a distribuição de tensões na ponta da trinca, considerando a tensão aplicada e geometria do componente trincado, tamanho e forma da trinca e propriedades do material, Equação 2.1. (TEIXEIRA, 2004) (ANDERSON, 2005) (STROHAECKER, 2013) (FORTES, 2003)

$$\sigma_{ij} = K / (2\pi r)^{1/2} f_{ij}(\theta) \quad (2.1)$$

Sendo:

K = fator de intensidade de tensões;

r = distância da ponta da trinca;

f_{ij} = função adimensional do ângulo θ , cujo módulo varia entre 0 e 1; θ = ângulo a partir do plano da trinca;

Aliando-se a mecânica da fratura com técnicas de END (Ensaio Não Destrutivo), como a de detecção de trincas, serão fornecidos resultados importantes para a previsão da vida em fadiga de um componente, podendo-se prever o tempo de vida útil de um componente. (TEIXEIRA, 2004)

A mecânica da fratura se divide em dois campos, mecânica da fratura linear-elástica (MFLE) e mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP).

Quando a fratura do material ocorrer no regime linear elástico a MFLE será válida, ou seja, quando a deformação plástica (não linear) ocorre somente em uma pequena região que circunda a ponta da trinca. Isto pode ocorrer em materiais de maior resistência mecânica ou mesmo em materiais com resistência moderada desde que empregadas em uma espessura razoável ou quando fragilizados (determinado meio e/ou condição). Este campo é regido pelo estado plano de deformação (estado triaxial de tensões) sendo avaliada a tenacidade à fratura através do parâmetro K (fator de intensidade de tensões), que caracteriza as condições de tensões a frente de um defeito. Enquanto que em muitos outros materiais a fratura sai deste campo, materiais de maior tenacidade, nestes faz-se necessário a utilização da MFEP, que exibe um comportamento não linear, ou seja, a fratura ocorre no estado de tensão plana (biaxial de tensões). Neste campo utiliza-se para avaliação da tenacidade à fratura principalmente os parâmetros CTOD (Crack Tip Opening Displacement) e Integral J, que caracteriza a capacidade de deformação localizada a frente de um defeito. (ANDERSON, 2005) (STROHAECKER, 2013)

2.4.1 Mecânica da fratura linear elástica (MFLE)

O emprego da MFLE se dará quando existir a possibilidade de que a fratura ocorra sem que haja uma grande deformação plástica anteriormente. Para materiais dúcteis, o limite de escoamento é alcançado e na ponta da trinca ocorre uma deformação plástica localizada, mas a MFLE continua válida desde que a zona plástica em proporção às dimensões da trinca continue suficientemente pequena. (STROHAECKER, 2013) (TEIXEIRA, 2004)

Podem-se dividir os modos de carregamento possíveis na ponta da trinca em três, Figura 2.4.

- Modo I: abertura da ponta da trinca;
- Modo II: cisalhamento;
- Modo III: rasgamento.

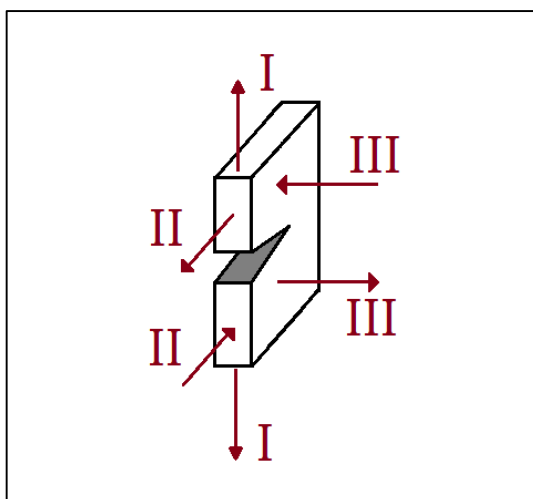


Figura 2.4: Modos de carregamento em uma trinca.

Fonte: TEIXEIRA, 2004.

Para cada modo, I, II e III, corresponde um fator de intensidade de tensões, K_I , K_{II} e K_{III} , respectivamente. O modo mais estudado é o I, pois é o modo que na prática é mais encontrado, no entanto os mesmos procedimentos utilizados no modo I são também aplicados para os modos II e III. (FORTES, 2003) (STROHAECKER, 2013) (TEIXEIRA, 2004)

O parâmetro K_{IC} é uma propriedade intrínseca do material podendo ser utilizado na análise de qualquer geometria possibilitando o cálculo do tamanho crítico de trincas no projeto de estruturas, sendo K_C o valor crítico, valor que causaria a falha, descrito como tenacidade à fratura do material. (FORTES, 2003) (STROHAECKER, 2013)

2.4.2 Curvas K-R

As curvas K-R medem a resistência à propagação da trinca em um corpo de prova pré-trincado. Segundo a norma ASTM E561, elas são utilizadas para determinar a resistência à fratura de materiais metálicos no modo I (tração), através do carregamento com taxas estáticas ou quase estáticas. O ensaio é realizado tracionando um corpo de prova pré-trincado dos tipos C(T) ou M(T), controlando a carga e crescimento da trinca. Após isso, os dados são tratados e é construído um gráfico do Fator de Intensidade de tensão aplicada (K) versus Tamanho efetivo da trinca. Quando realizado o ensaio por deslocamento prescrito, se chega a um K decrescente, onde a propagação da trinca é maior que o deslocamento da máquina, sendo então determinado no platô da curva o K_C (fator de intensidade de tensões crítico) e a_c (tamanho de trinca crítico), tensão máxima e tamanho máximo de trinca antes da propagação instável, com falha catastrófica.

Os materiais que podem ser ensaiados não são limitados pela força, espessura ou tenacidade, porém estes devem permanecer em um regime predominantemente elástico para o

cálculo de propagação de trinca. Se houver deformação plástica esta deve ser quantificada e descontada no tamanho de trinca para determinação do K_{Ic} e a_c .

2.4.3 Monitoramento do crescimento de trinca

É necessário para a construção de curvas K-R que se determine o crescimento da trinca, para tanto, a norma ASTM E561 sugere o método da Compliance, onde é necessário somente um corpo de prova para a construção da curva, e o método de análise visual, que utiliza múltiplos corpos de prova para a construção da curva.

Atualmente vem sendo bastante utilizado, principalmente para ensaios em meios corrosivos, o método por queda de potencial (QP), ou *direct current potential drop* (DCPD). Neste método é monitorado o crescimento da trinca aplicando-se uma corrente constante no CP e feito então um monitoramento da mudança de potencial elétrico, causada pelo aumento da resistência elétrica. Quando a trinca cresce, a área efetiva remanescente do CP diminui e a resistência elétrica aumenta. Na norma ASTM E647 é comentado ainda que tanto a deformação elástica quanto a plástica podem modificar a resistividade da amostra devido a movimentação de discordâncias e formação de vazios na ponta da trinca, com isso, se houver, a deformação plástica deve ser descontada do crescimento de trinca.

Um cuidado que deve-se ter no monitoramento por QP é com a temperatura de ensaio, que deve ser constante, a mudança de temperatura na ordem de 1°C já altera a resistividade do material modificando o potencial elétrico. (ASTM E647)

2.4.4 Crescimento de trinca

A taxa de crescimento de trinca é utilizada para a análise de determinação de vida útil de um componente em um determinado meio. No ensaio realizado para levantar a taxa de crescimento de trinca o CP é submetido a uma amplitude de carregamento constante, sendo expressa em termos de incremento do tamanho da trinca por ciclo, $\log da/dN$ por $\log \Delta K$, onde “a” representa o tamanho da trinca e o “N” o número de ciclos, ou ainda por $\log da/dt$ por K, onde o “t” representa o tempo, geralmente utilizado quando a frequência é relativamente baixa, ou seja, quando o carregamento é estático ou quase estático, Figura 2.5.

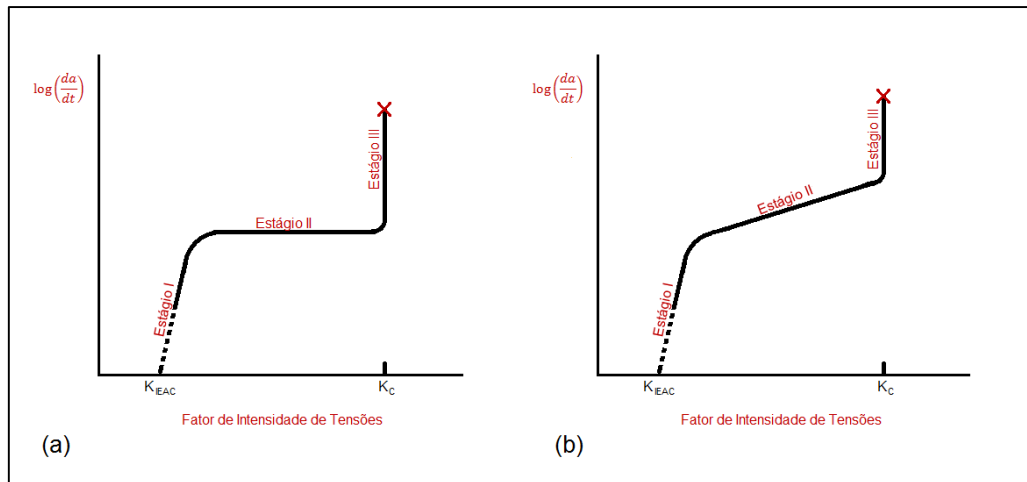


Figura 2.5: Representação de uma curva para crescimento de trinca no meio com carregamento estático ou quase estático. (a) Taxa de crescimento de trinca independente de K na fase II. (b) Taxa de trinca sensível ao K na fase II.

Fonte adaptada de: ANDERSON, 2005.

Quando a amplitude do carregamento é mantida constante, normalmente, a taxa de propagação da trinca aumenta com o número de ciclos ou tempo. Verifica-se, ainda, que quanto maior a tensão cíclica aplicada “S”, maior a taxa de crescimento da trinca, ou seja, menor a vida em fadiga, Figura 2.6. (KUHN, 2011) (STROHAECKER, 2013)

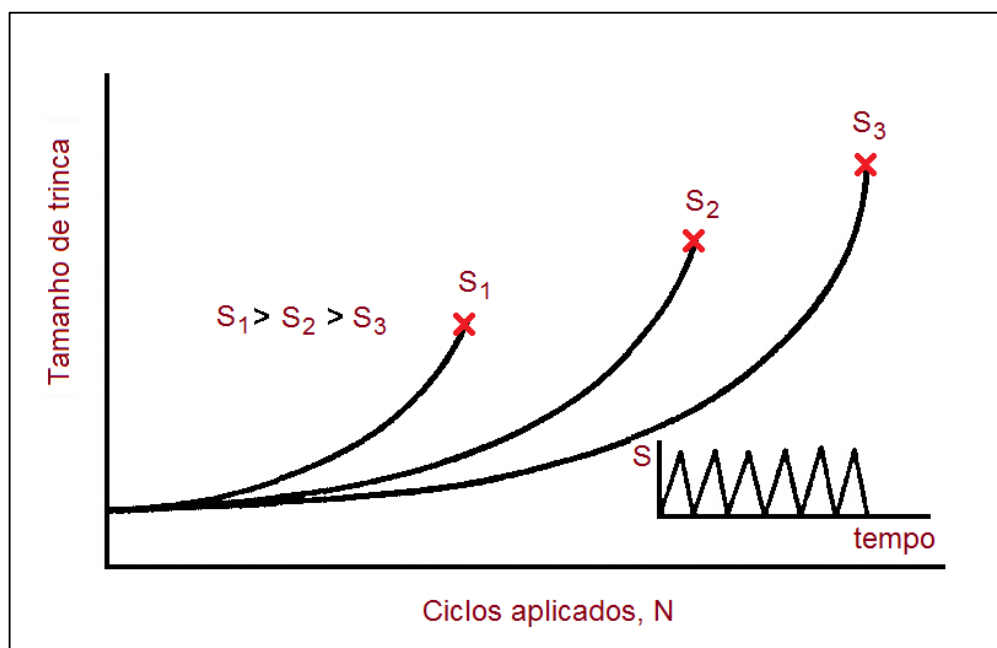


Figura 2.6: Comprimento da trinca x número de ciclos aplicados.

Fonte: KUHN, 2011.

Sendo assim, a vida em fadiga depende de três fatores:

- tamanho da trinca;
- amplitude de carregamento;
- resistência à fratura do material.

A equação de Paris e Erdogan, 1963, relaciona a taxa de propagação da trinca por fadiga com o fator de intensidade de tensões, conforme equações 2.2 e 2.3.

$$da/dN = C(\Delta K)^m \quad (2.2)$$

Para a qual,

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (2.3)$$

Sendo:

C e m são constantes de escala que são influenciadas por variáveis como microestrutura do material, temperatura, meio, forma de onda e frequência e razão de carregamento;

ΔK = Variação do fator de intensidade de tensões aplicado;

K_{\max} = valor máximo do fator de intensidade de tensões aplicado em cada ciclo;

K_{\min} = valor mínimo do fator de intensidade de tensões aplicado em cada ciclo.

E a razão de carregamento é definida conforme a equação 2.4.

$$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} = K_{\min} / K_{\max} \quad (2.4)$$

Sendo:

σ_{\min} = tensão mínima aplicada;

σ_{\max} = tensão máxima aplicada.

Pode-se utilizar o fator de intensidade de tensões (K) para estudar a propagação de trinca por fadiga inclusive para materiais de alta ductilidade ou baixa resistência mecânica. Os valores de K, a partir dos quais é possível causar o crescimento de trinca em fadiga, são relativamente baixos, assim a zona plástica na ponta da trinca é pequena o suficiente para que se possa utilizar a MFLE.

Na Figura 2.7 há uma representação de um gráfico típico para metais de da/dN por ΔK , sendo que na região I (regime A), se encontra o ΔK_{th} (ΔK threshold), que é ΔK limiar ao qual abaixo dele não há crescimento de trinca ou o crescimento de trinca se dá em uma taxa não detectável, inferiores a 10^{-7} mm/ciclo, menor que o espaçamento atômico do material. Este é fortemente influenciado por obstáculos como vazios ou inclusões, bem como pelo fechamento de trinca.

Na região II (regime B), encontra-se o crescimento estável da trinca, descrita pela equação de Paris e Erdogan. Nesta região as taxas de propagação de trinca vão de aproximadamente $10^{-7}/10^{-6}$ mm/ciclo até $10^{-3}/10^{-2}$ mm/ciclo, ou seja, desde em torno do espaçamento atômico até a ordem de um tamanho de grão.

Já na região III (regime C), engloba o crescimento instável da trinca, a taxa de propagação de trinca aumenta rapidamente levando a falha catastrófica, sendo perto do valor de K_C ou K_{IC} do material. (ANDERSON, 2005) (STROHAECKER, 2013) (TEIXEIRA, 2004) (KUHN, 2011)

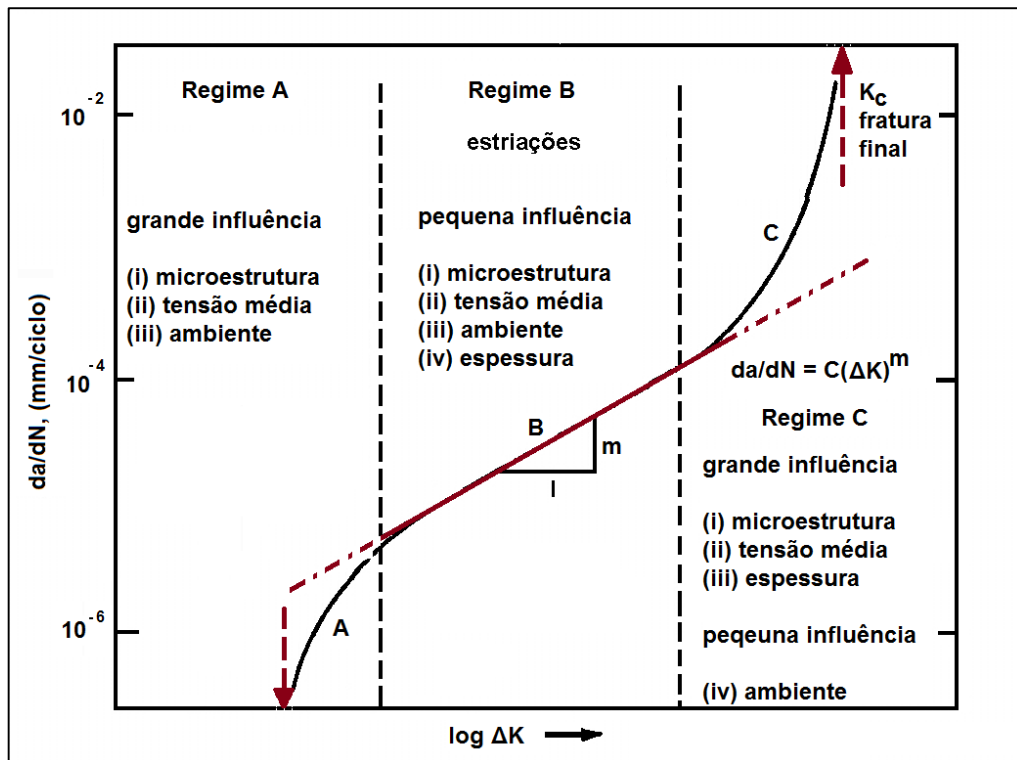


Figura 2.7: Representação de uma curva $\log da/dN$ por $\log \Delta K$.

Fonte adaptada de: STROHAECKER, 2013.

2.4.5 Fechamento de trinca

No ano de 1970, Elber propôs o fenômeno de fechamento de trinca, ele observou que apesar de estar no regime B, a trinca poderia não apresentar uma taxa de crescimento estável. Este fenômeno foi atribuído por Elber ao fechamento das faces da trinca muito antes que a carga mínima (K_{min}) fosse atingida, diminuindo assim o ΔK efetivo. (ANDERSON, 2005) (KUHN, 2011)

A partir de então muitos pesquisadores dedicaram-se ao estudo do fenômeno proposto por Elber e através de ensaios de propagação de trinca confirmaram sua ocorrência. Suresh e Ritchie identificaram cinco mecanismos de fechamento de trinca por fadiga:

- Fechamento induzido por plasticidade na ponta da trinca: aplicação de cargas trativas mais elevadas podem gerar deformação plástica na ponta da trinca o que ocasionará uma tensão residual compressiva, Figura 2.8.

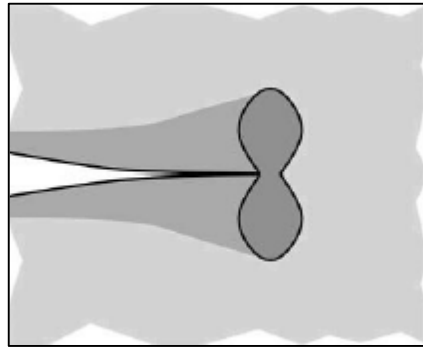


Figura 2.8: Mecanismo de fechamento induzido por plasticidade.

Fonte: ANDERSON, 2005.

- Fechamento induzido por rugosidade: ocasionado por irregularidades ou rugosidade das faces da trinca, Figura 2.9.



Figura 2.9: Mecanismo de fechamento induzido por rugosidade.

Fonte: ANDERSON, 2005.

- Fechamento induzido por produto de corrosão: causado pela presença de óxidos, produtos de corrosão ou resíduos de material que se depositam na superfície das faces da trinca. O pronunciamento deste fenômeno dá-se em meios agressivos e úmidos. Este reduz a amplitude do fator de intensidade de tensões efetivo, Figura 2.10.

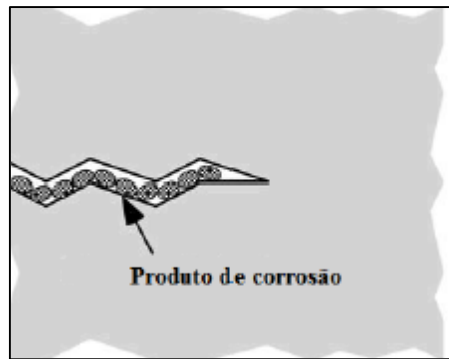


Figura 2.10: Mecanismo de fechamento induzido por produto de corrosão.

Fonte: ANDERSON, 2005.

- Fechamento induzido pela viscosidade do fluido: quando mais viscoso, o fluido, pode agir como uma cunha entre as duas faces da trinca, levando a antecipação do fechamento de trinca, processo similar ao que ocorre no fechamento induzido por produtos de corrosão, Figura 2.11.

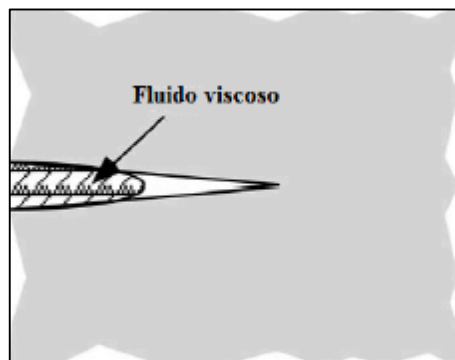


Figura 2.11: Mecanismo de fechamento induzido pelo fluido.

Fonte: ANDERSON, 2005.

- Fechamento induzido por zona de transformação: quando da transformação de fases for acompanhada por aumento de volume, tensões residuais compressivas podem surgir, causando o fenômeno de fechamento de trinca, Figura 2.12.

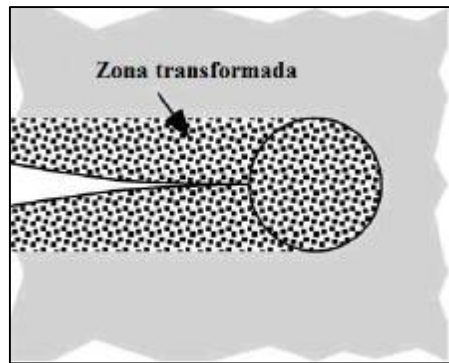


Figura 2.12: Mecanismo de fechamento induzido pela zona transformada.

Fonte: ANDERSON, 2005.

2.4.6 Fratura assistida pelo ambiente

O fenômeno de fratura assistida pelo ambiente é causada pela sinergia dos efeitos de esforços mecânicos e meio agressivo, este processo é dependente do tempo. É válido frisar que os esforços mecânicos podem surgir de tensões residuais resultantes de tratamentos térmicos ou processo de fabricação, ou ainda, das tensões de carregamento em serviço. (STROHAECKER, 2013)

O fato do material se tornar sensível quando exposto ao meio está associada às condições eletroquímicas ou a ação de elementos deletérios, como o hidrogênio.

Uma maior susceptibilidade a meios agressivos é perceptível nos aços de alta resistência mecânica, sendo possível que eles apresentem a tensão limite de escoamento quando expostos no meio inferior a 30% da normal. Levando então a conclusão que para a correta seleção do material a ser utilizado no projeto e para cálculos de vida remanescente, é imprescindível que seja feita a avaliação do material no meio em que trabalhará.

Na prática é utilizada corriqueiramente a mesma metodologia dos ensaios inertes (ao ar) para ensaios em meios agressivos, metodologia esta que deve ser baseada nas normas vigentes. Em meio agressivo, um dos parâmetros utilizado é o K_{EAC} (K abaixo do qual não ocorre crescimento de trinca no meio), onde o EAC significa *Environment Assisted Cracking* (Trincamento Assistido pelo Meio, em português).

2.4.7 Ensaios em meios alcoólicos

A associação brasileira de normas técnicas (ABNT) estabelece algumas normas para avaliação de corrosão em meios alcoólicos: NBR 8265:1983, NBR 8645:1984 e NBR 10517:1988. Em geral são descritos testes de imersão (com ou sem o uso de inibidores de corrosão) para avaliação, baseadas no procedimento da norma ASTM G31. Técnicas

eletroquímicas, como espectroscopia de impedância e polarização também podem ser utilizadas. (AMBROZIN et al., 2009) (ABNT, 2011) (ASTM G31, 2004) (WOLYNEC, 2003)

A avaliação pode ser realizada ainda através de testes de bancada com motores ou outros componentes, chamados testes de campo, ou ainda através de ensaios cíclicos. (AMBROZIN et al., 2009)

A norma NACE TM 0111, baseada na norma ASTM G129, estabelece ensaio a baixa taxa de deformação para aços carbono no meio etanol, muito utilizada por permitir uma rápida avaliação da susceptibilidade de materiais metálicos a corrosão sob tensão ou fragilização por hidrogênio.

As normas ASTM, incluindo as de mecânica da fratura, são abrangentes, não implicando em um meio específico, podendo ser utilizadas para determinação da razão meio/ar para comparação de perda da tenacidade à fratura em um determinado meio.

2.4.8 Efeito do meio etanol em metais

Quando se iniciou a utilização do etanol como combustível, foram realizados diversos estudos de compatibilidade de materiais. Ficou evidenciado nestes estudos que a composição, através da qualidade, do etanol é um fator de extrema importância sendo que, em geral, a corrosão ocasionada pelo etanol combustível está associada a algumas impurezas presentes no mesmo. Os primeiros estudos realizados investigaram a relação entre impurezas presentes no etanol e sua corrosividade em diferentes metais. Sendo estes geralmente avaliados por ensaios de imersão e evidenciaram como principais fontes associadas ao processo corrosivo à acidez, o oxigênio dissolvido e a presença de íons cloreto, sulfato e água. A presença destes agentes ocorre tanto pelos processos de fermentação e destilação do etanol, quanto por contaminantes. (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (AMBROZIN et al., 2009) (SRIDHAR et al., 2006) (HANSEN et al., 2005) (CAO, FRANKEL e SRIDHAR, 2013)

Após os resultados dos estudos realizados, vários materiais metálicos ou seu revestimento foram substituídos para acatar as novas descobertas, com isso os problemas de corrosão foram minimizados. Foi sugerido ainda a utilização de substância inibidoras para a diminuição da corrosão. (AMBROZIN et al., 2009)

Através de ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) e de propagação da trinca (com CP's tipo C(T) pré-trincados) GUI et al., 2013, avaliou o efeito de diferentes tipos de inibidores de corrosão e sequestradores de oxigênio em meio etanol simulado SFGE (conforme norma ASTM D4806), no aço API 5L X60. Os CP's de BTD foram fabricados sem entalhe e ensaiados à uma taxa de deformação de 10^{-6} s^{-1} . Já para os ensaios de propagação de trinca foram utilizados como parâmetros a razão de carregamento (R) de 0,6 à 0,8 e frequência de $1,4 \times 10^{-4} \text{ Hz}$ (um ciclo a cada 2,8 horas) e sendo monitorado o crescimento da trinca pela técnica de queda de potencial (QP). Dentre os inibidores de corrosão, o que apresentou o melhor resultado foi o hidróxido de amônia (NH_4OH) com concentração de 37,5

ppm, este elevou o pH para próximo de 9, limite máximo permitido pela norma ASTM. Já para os sequestrantes de oxigênio, os autores comentam a demora na remoção, para se atingir uma concentração abaixo de 10 ppm de oxigênio dissolvido levou-se alguns dias com nitrogênio e praticamente um mês com uso dos sequestrantes de oxigênio testados, sendo o melhor resultado atribuído ao ácido isoascórbico à 1720 ppm de concentração, que baixou a concentração de oxigênio dissolvido de 80 ppm para 40 ppm. Estes ainda concluem, através de ensaios de perda de massa em cupons (taxa de corrosão) e ensaios eletroquímicos, que o oxigênio é necessário para passivação do aço carbono, sendo que concentrações acima de 40 ppm de oxigênio dissolvido causam SCC e muito abaixo de 40 ppm geram corrosão generalizada (uniforme). Estes ainda relatam que o oxigênio consumido pelo processo de corrosão neste meio SFGE é mínimo. Estes não citam e/ou comparam a taxa de propagação da trinca nos diferentes meios.

Foi constatado por MOREIRA et al. 2010, através de ensaios de imersão em condições estagnadas, que a gasolina brasileira (composta por 25% de etanol e 75% de gasolina tipo A) não causa corrosão em corpos de prova de aço API X46, já para as mesmas condições, porém, em meio etanol anidro ele observou uma leve corrosão generalizada e em etanol hidratado ocorreu corrosão por pites (localizada). MOREIRA et al. Realizou ainda ensaios de imersão em condição não estagnada (com agitadores mecânicos) em etanol hidratado e gasolina brasileira e concluiu que não houve corrosão do aço API em nenhuma das soluções, resultado este que difere do ensaio realizado em condição estagnada no caso do etanol hidratado. MOREIRA et al. comentam que este comportamento é típico de materiais passiváveis para os quais a movimentação realimenta a superfície do metal com oxigênio, favorecendo a manutenção da camada passiva.

Não só os testes de imersão forma realizados, mas também ensaios eletroquímicos para avaliação da corrosão no meio etanol. Ensaios eletroquímicos nesta condição (meio etanólico) são bastante trabalhosos pois apresentam baixa condutividade com alta queda ôhmica. Corrosão sob tensão (SCC) foi investigada pela óptica dos ensaios eletroquímicos no meio alcoólico por diversos autores. A partir disto, foi determinado que a concentração de oxigênio, água, cloretos e ácido acético são os principais fatores que afetam a corrosão sob tensão do aço neste meio. Para os pesquisadores, estes constituintes podem participar da desestabilização do filme superficial do aço que juntamente com a tensão local ou global aplicada causam a ruptura do filme com a qual a dissolução anódica do aço ocorre. (AMBROZIN et al., 2009) (GOODMAN e SINGH, 2011) (LOU, YANG e SINGH, 2009)

JIANG 2006 verificou por SSRT (*slow strain rate test*) que a liga de Titânio no meio alcoólico também sofre SCC por dissolução anódica com formação de ácido acético (produto da oxidação do processo anódico).

TORKKELI et al. 2011 provaram a sensibilidade à SCC nos materiais SA106 e ST35 expostos ao meio FGE (*fuel-grade ethanol*) com CP's N-SSRT (*notch slow strain rate test*) e perceberam ainda que o CP neste meio nocivo fratura-se muito rapidamente após alcançar a região plástica. Ademais, citam que inclusões presentes no metal tem possibilidade de servir como catalizadoras de oxidação, pois nelas ocorre dissolução superficial e no interior das

trincas da SCC, auxiliando na nucleação ou mesmo na propagação destas. Foi apresentado por GOODMAN e SINGH, 2011 conclusões análogas em seu artigo, constatando através de imagens em MEV (microscopia óptica de varredura) dos CP's de testes SSRT interrompidos, que o aço API 5L X65 no meio FGE acrescido com contaminantes (cloretos, água e ácido acético), que no regime elástico não há iniciação de trinca aparente, as trincas têm seu início no regime plástico originadas por inclusões de Sulfetos, podendo ter Cálcio, Alumínio e Magnésio existentes na superfície da amostra.

LANDIM et al. 2011a ensaiaram à baixa taxa de deformação corpos de prova de aço API 5L X80 sem e com entalhe no meio SFGE (Simulated fuel-grade ethanol) e concluíram que os CP's entalhados apresentam uma diferença significativa no alongamento quando comparado o CP ensaiado no meio ao ensaiado no ar, queda de 46% no alongamento do CP no meio SFGE. Já os CP's sem entalhe apresentaram uma diferença pequena entre o ensaiado no meio e o ao ar, apenas 15%. Comentam, também, que as imagens fractográficas do MEV evidenciam SCC em ambos tipos de CP's, ou seja, nos CP's com entalhe o SCC fica evidenciado na queda do alongamento, já nos CP's sem entalhe é necessário o uso do MEV em todas as amostras para evidenciar o SCC.

Ainda em um outro trabalho realizado por LANDIM et al. 2011, investigou-se a relação entre a razão do limite plástico (meio/ar) com SCC e o efeito de impurezas no SFGE, em ambos casos foram utilizados CP's N-SSRT (CP's entalhados para ensaios à BTB) de aço API 5L X70. Na relação entre a razão do limite plástico e SCC, realizaram ensaios em diferentes meios etanólicos e através da análise da fratura em MEV concluíram que em razões próximas a 1, a fratura é dúctil, ou seja, não há SCC. Quando esta razão é baixa, a fratura é frágil, o que indica SCC, e em alguns casos quando a relação é entre 0,80 e 0,95 pode se visualizar no MEV uma mistura entre fratura frágil e dúctil. Já para verificar o efeito de impurezas no SFGE, foram realizados testes com oxigênio, cloretos e ácido acético. A impregnação de impurezas no oxigênio, como ácido acético e cloretos, causou SCC neste aço, já com a remoção do oxigênio do SFGE (através de nitrogênio ultrapuro) não apresentou SCC, mesmo com a presença de impurezas no meio. SRIDHAR et al. 2006 chegou a mesma conclusão em seu trabalho, mesmo reduzindo a porção mínima o oxigênio dissolvido no etanol através de purga com nitrogênio, não ocorreu SCC mesmo frente a impurezas nos níveis máximos permitidos pela norma ASTM D 4806. Escreveram, ainda, que nos ensaios de BTB com CP's entalhados, verificaram fraturas tanto intergranulares (nos ensaios com baixas concentrações de cloretos, abaixo de 1 ppm) como transgranulares (nos ensaios com altas concentrações de cloretos ou contendo metanol), sendo que a fratura intergranular é concordante com o modo de falha observado nos casos de SCC de tanques e dutos de aço expostos a etanol. LOU, YANG e SINGH, 2009, administraram seus ensaios com CP's sem entalhe (SSRT) em aço API 5L X65 também fizeram a remoção do oxigênio dissolvido do SFGE através de purga com nitrogênio e chegaram na mesma conclusão dos autores anteriores, sem evidências de SCC. E concluíram ainda que com concentração de 5% de água no SFGE, a corrosão passa a ser comandada por pites e corrosão generalizada, sem SCC.

Já em outro estudo em 2013, CAO, FRANKEL e SRIDHAR (Parte 1), realizaram ensaios eletroquímicos associados a ensaios de SSRT com aço API 5L X52 e concluíram que

em meio SFGE desaerado os CP's apresentaram SCC e também alta corrente de corrosão, podendo ser considerado como uma evidência que o mecanismo de SCC em etanol é baseado em dissolução anódica. Como normalmente os pites iniciaram em inclusões como Sulfeto de manganês (MnS) e óxido de alumínio (Al₂O₃), os autores defendem que é provável um par galvânico ao redor destas impurezas ocorrendo então a dissolução anódica da matriz ao redor destas, levando a SCC. Estes ainda comprovaram que o meio SFGE desaerado é mais corrosivo que o aerado, sendo que neste último meio ocorreu leve corrosão localizada enquanto que no meio desaerado o CP apresentou pites severos. Estes ainda concluem que a perda de ductilidade, tensão final ou máxima não servem como evidência de susceptibilidade à SSC em SFGE. A avaliação à susceptibilidade neste meio deve ser através de trincas secundárias na região do pescoço, redução de área e fragilização da superfície de fratura. Estes mesmos autores ainda, na continuação de seu estudo, CAO, FRANKEL e SRIDHAR, 2013 (Parte 2), comentam que em N-SSRT (CP's de BTD entalhados) não ocorrem trincas secundárias na região do pescoço, sendo o SCC evidenciado pela fratura transgranular. Neste mesmo artigo testaram também CP's tipo C(T) pré-trincados de aço API 5L X60 em baixa frequência ($1,4 \times 10^{-4}$ HZ) e razão em torno de 0,6 em SFGE aerado e desaerado e avaliaram este através de ensaios eletroquímicos. Concluíram que medidas próximas de potencial de corrosão e de taxa de crescimento de trinca (medida realizada pela técnica de queda de potencial) em ambos meios sugerem uma região desaerada perto na ponta da trinca no meio SFGE aerado. A fratura apresentada foi predominantemente transgranular.

DELGADO et al. 2007, com base na tecnologia flex-fuel do Brasil, onde é possível a adição de etanol hidratado na gasolina tipo C (gasolina com 25% de etanol anidro) em qualquer proporção, realizaram ensaios com adição de 20 a 80% de etanol hidratado na gasolina tipo C e observaram que com o aumento do etanol hidratado na mistura o pH diminui e a condutividade aumenta, mas ambos parâmetros ficaram em conformidade com a especificação da ANP em todas proporções.

2.5 INTEGRIDADE ESTRUTURAL

A integridade estrutural pode ser avaliada através da metodologia *Fitness for Service* (FFS) que é bastante utilizada nas indústrias petroquímica, química, nuclear, marinha, aeroespacial e de construção de tubulações como um método de determinar a severidade de defeitos e descontinuidades contidas em estruturas, avaliando assim a necessidade de trocas, reparos, monitoramento ou então estimar a vida útil remanescente de forma a garantir a segurança na operação dos componentes.

As principais normas que regem as aplicações da metodologia FFS são a API 579, ASME FFS e BS7910.

A avaliação da integridade estrutural pela metodologia FFS visa a classificação da severidade das descontinuidades, para tanto, é feita uma análise que considera a geometria da estrutura analisada, as solicitações as quais a estrutura está submetida, e qual o tipo e características do defeito nela encontrados. Isto em diferentes patamares de análise,

começando por patamares mais simples até análises refinadas que serão utilizadas em aplicações mais sofisticadas, onde o usuário pode determinar se o defeito contido na estrutura vai apresentar riscos iminentes à sua integridade. A partir dessas análises é que são tomadas as decisões de reparar, inutilizar, ou somente seguir monitorando os componentes.

Uma ferramenta bastante empregada na análise através da metodologia FFS é a utilização dos diagramas de avaliação de falhas (FAD – *Failure Assessment Diagrams*). Inicialmente os FAD foram introduzidos pela utilização do modelo proposto por Dugdale – *Strip Yield Model* (ANDERSON, 2005). Neste modelo de Dugdale é considerada uma placa infinita com uma trinca centralizada de comprimento $2a + 2p$, onde p é a região plástica na ponta da trinca. É considerado que esta região sofra uma tensão no sentido de fechá-la de mesma magnitude à tensão de escoamento do material.

Após esta correção no comprimento, há também um fator de intensidade efetivo que se dá pela equação abaixo:

$$K_{eff} = \sigma_y \sqrt{\pi a} \left[\frac{8}{\pi^2} \ln \sec \left(\frac{\pi \sigma}{2\sigma_y} \right) \right]^{1/2} \quad (2.31)$$

Então, substitui-se a tensão de escoamento σ_y pela tensão de colapso plástico da estrutura em função do tamanho da trinca, σ_{ref} , dividindo isso pelo fator de intensidade de tensões (K_I) na extremidade da fissura e relaxando a hipótese de que seja uma placa infinita com trinca centralizada os termos que estavam na raiz ficam simplificados, obtendo:

$$\frac{K_{eff}}{K_I} = \frac{\sigma_{REF}}{\sigma} \left[\frac{8}{\pi^2} \ln \sec \left(\frac{\pi \sigma}{2\sigma_{REF}} \right) \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

A razão da tenacidade é definida como:

$$K_r = \frac{K_I}{K_{eff}} \quad (2.33)$$

E a razão de carregamento é definida conforme a equação:

$$L_r = \frac{\sigma_{REF}}{\sigma_f} \quad (2.34)$$

Onde σ_{ref} é a tensão de referência e σ_f a tensão de escoamento do material.

Finalmente, utilizando os termos das equações (2.33) e (2.34) na equação (2.32) é obtido a curva de aceitabilidade de falhas conforme a equação:

$$K_r = \left[\frac{8}{\pi^2 S_r^2} \ln \sec \left(\frac{\pi}{2} L_r \right) \right]^{1/2} \quad (2.35)$$

Esta se apresenta conforme a Figura 2.13, abaixo.

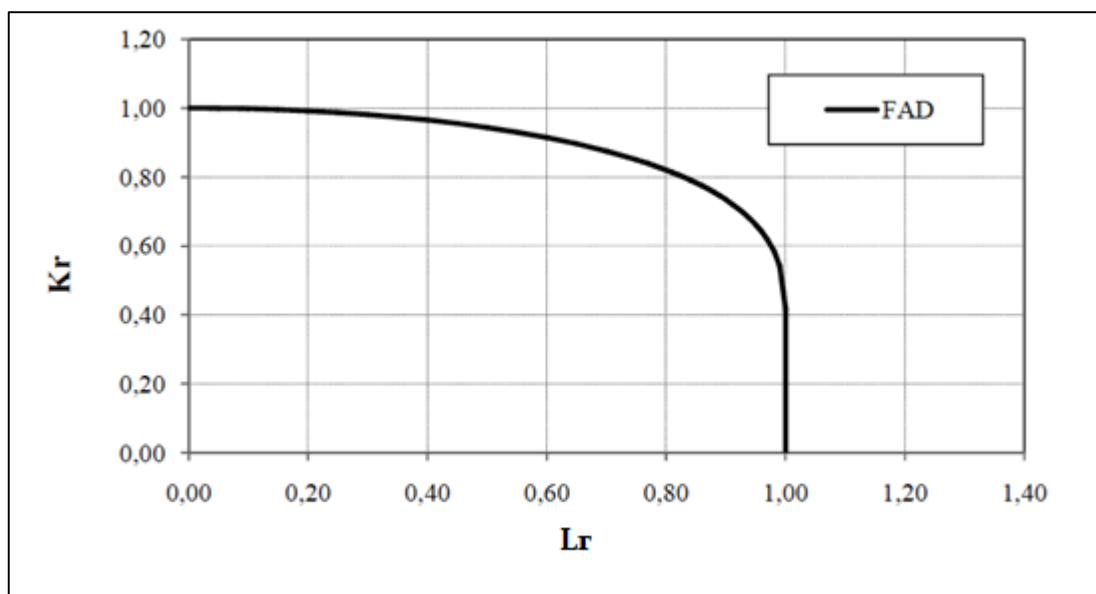


Figura 2.13: Gráfico de avaliação de falhas

Neste tipo de diagrama é verificada a possibilidade de uma descontinuidade ser aceita ou não para uma condição de contorno especificada. No eixo das abcissas do diagrama considera-se a parcela do comportamento do material (por resistência dos materiais), no caso, é conhecido como razão de carregamento. Já no eixo das ordenadas o diagrama apresenta a parcela do comportamento do material oriunda da mecânica da fratura, que é conhecido como razão de fratura.

O diagrama para os diferentes níveis de análise das normas e procedimentos vai apresentar diferentes formas, no entanto, a caracterização da análise ocorre sempre de maneira similar. A área interna a curva do diagrama é a região aceitável, ou seja, se a descontinuidade analisada estiver nesta região significa que ela não causa risco a integridade estrutural. Caso contrário, se o ponto analisado ficar na área externa à curva do diagrama, vai significar que o defeito apresenta risco para a integridade da estrutura, sendo então considerada como uma falha.

É possível ainda fazer uma caracterização das descontinuidades através do diagrama. Isto é, quando a caracterização estiver na parte superior, próxima do eixo das ordenadas significa que a falha ocorrerá de forma frágil. Ao passo que se estiver na região central (fora da zona aceitável) quer dizer que a falha será mista, uma mistura de fratura frágil com colapso

plástico. Por fim, se a caracterização situar-se na extremidade da direita, próxima ao eixo das abcissas, mostra que a falha ocorrerá por colapso plástico da estrutura. A figura 2.14 apresenta a caracterização do FAD.

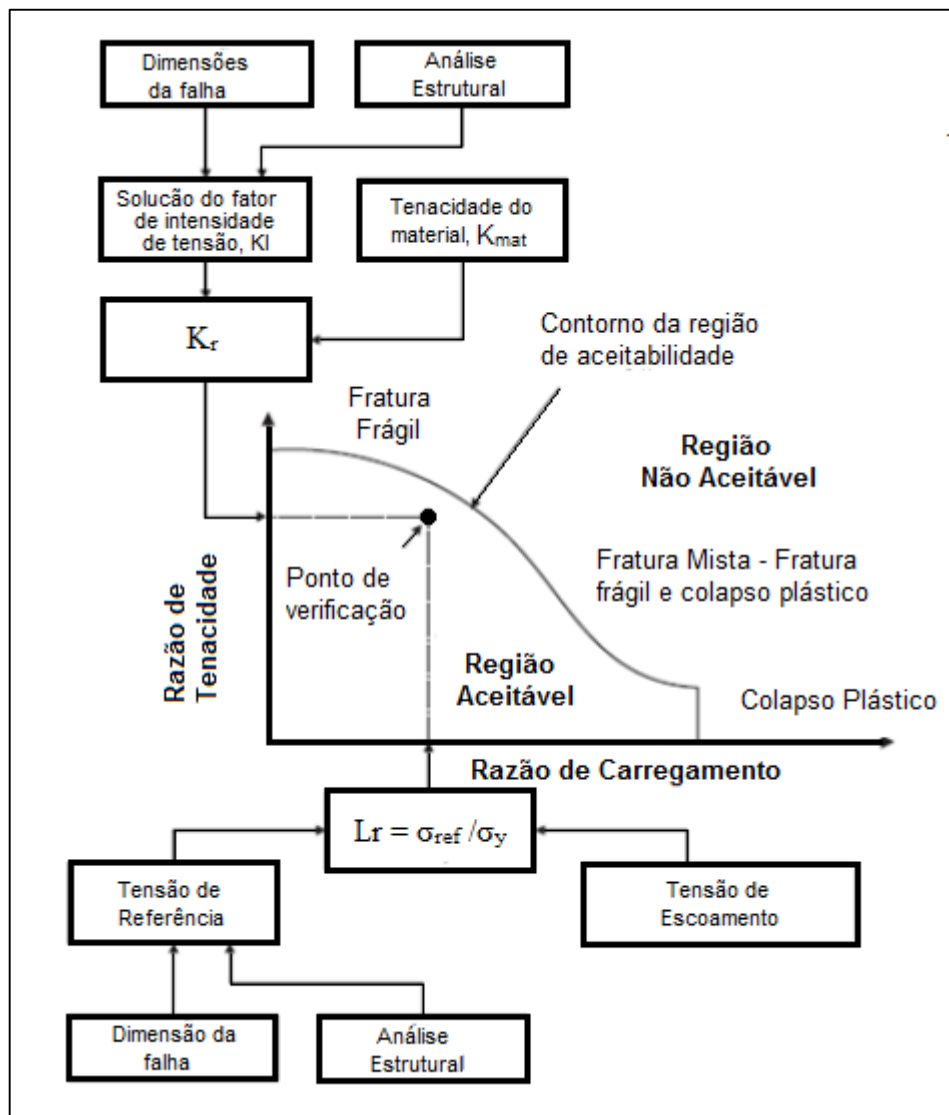


Figura 2.14: Diagrama de avaliação de falhas, FAD.

Fonte: adaptada API 579/ASME FFS-1, 2007

2.5.1 Normas de *fitness for service*: BS:7910

HARRISON e BURDEKIN, em 1968, defenderam que existia, mesmo naquela época, informações suficientes para que se produzisse um documento técnico que pudesse considerar os defeitos encontrados em soldas de acordo com a abordagem *fitness for service*. No início dos anos 70 a BSI criou um comitê com o objetivo de elaborar um procedimento técnico que fosse capaz de avaliar as imperfeições em soldas, isto deu-se para substituir os métodos

arbitrários e empíricos da maioria dos procedimentos de fabricação e projeto da época. Em 1980, foi lançado o procedimento técnico PD:6493, que avaliava os defeitos com base na ocorrência de fratura frágil e fadiga, levando em conta os valores de tenacidade (através dos parâmetros K_{IC} e CTOD). No caso de uma falha por colapso plástico da seção remanescente de uma estrutura com defeito era abordada de forma muito superficial, e nem era associada ao modo de falha por fratura frágil. Mesmo tendo estas limitações, a publicação da PD:6493 marcou época pois, depois dela, havia uma forma estruturada de se avaliar imperfeições durante a fabricação e operação de equipamentos.

A PD:6493 teve sua segunda edição lançada em 1991. Nesta versão foram realizadas algumas alterações, a mais relevante foi a introdução da metodologia FAD. O maior avanço disto, foi que a partir dessa inclusão da metodologia FAD os dois modos de falha, frágil e dúctil, vieram a ser tratados claramente de forma conjugada.

Em 2001, o procedimento PD:6493 acabou tornando-se uma norma técnica, sendo publicado como a norma BS:7910. A estruturação dela está em função dos modos de falha dos materiais, separadas em seções referentes à: fratura, fadiga, danos por fluência, falhas por corrosão, flambagem, erosão e colapso plástico.

Na seção que é dedicada a análise de fratura há uma subdivisão em três distintos níveis, que estão divididos em função da quantidade de informações envolvidas e do quão complexas são as análises. No primeiro nível de avaliação da BS:7910 (*Simplified Assessment*), que manteve-se inalterado com base nas primeiras versões da PD:6493, têm-se uma análise considerada mais conservativa. A metodologia FAD é incorporada por este nível através de um diagrama em função de K_r (razão entre o fator de intensidade de tensões aplicado e a tenacidade do material) e S_r (razão entre a tensão aplicada e a tensão de escoamento do material).

Já o segundo nível de análise (*Normal Assessment*) é aplicado quando têm-se conhecimento dos valores de tenacidade do material (K_{IC} , J_{IC} , δ_{mat}). Duas vertentes são vistas nesse nível (2A e 2B), que vão ser escolhidos com base na disposição, ou não, da curva tensão-deformação completa do material da estrutura estudada. Quando utilizado, o nível 2B permite que haja um “aumento” da área de região segura no diagrama FAD, isto se dá pelo fato de ele considerar o efeito de patamar de carga no escoamento descontínuo em aços-carbono estruturais e, com isso, assume-se uma maior ductilidade do material e com isso uma maior deformação plástica antes de ocorrer a falha (Mostrado na Figura 2.15). No caso de

materiais que têm escoamento contínuo, ou seja, que não apresentam patamar na região limite de escoamento, a curva do diagrama FAD será praticamente a mesma a que é usada para a avaliação no terceiro nível.

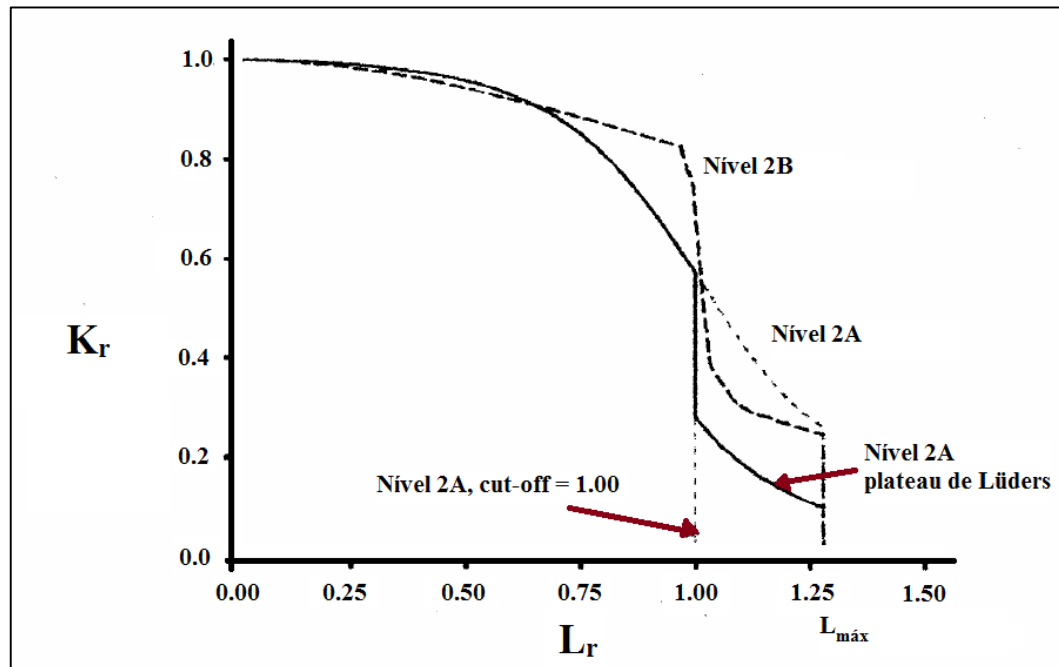


Figura 2.15: Diagrama FAD utilizado na BS:7910, incorporando a influência do escoamento descontínuo na ductilidade do material.

Fonte adaptada de: Norma BS:7910

Por fim, o terceiro nível é utilizado considerando a instabilidade devido ao rasgamento dúctil, separado em duas vertentes (3A e 3B, semelhantes ao segundo nível), em relação a ter-se ou não a curva completa de tensão-deformação do material estrutural. Neste terceiro nível, são as análises numéricas por elementos finitos que baseiam as avaliações e é a menos conservadora das análises.

Na norma BS:7910 são incorporados 21 anexos, onde estão presentes procedimentos para muitas etapas do processo de avaliação. Um dos procedimentos mais importantes na avaliação *fitness for service* é o que refere-se a de categorização de trincas, pois nele é possível transformar os dados reais de trincas (encontrados através de detecção física diretamente na estrutura) em dados geométricos idealizáveis tratáveis analiticamente. Ainda na norma, são incorporados também anexos que referem-se a considerações sobre carregamentos multiaxiais, fatores de segurança nas análises, soluções analíticas para distribuição de tensões em CP's trincados, equações e ábacos que correlacionem a tenacidade à fratura com a energia de impacto Charpy para muitos materiais.

2.5.2 Normas de *fitness for service*: API 579

Na norma API 579, que é um documento estruturado, há uma divisão em 11 sessões independentes que dedicam-se á avaliação de integridade de estruturas com defeitos, aspectos relacionados à fratura frágil, defeitos em soldagem, corrosão, efeitos causados por alta temperatura e trincas (defeitos planares). (ANDERSON e OSAGE, 2000)

Na seção 9 da norma, que trata de defeitos do tipo trinca, existem três níveis de avaliação. Nestes níveis, não há nenhuma correlação com os níveis encontrados na norma BS:7910. Resumidamente, cada um dos níveis traz um balanço entre o grau do conservadorismo considerado, quantidade de dados necessários na análise, capacidade do operador ao utilizar-se do procedimento e complexidade da análise a ser realizada. No nível 1 têm-se uma análise mais conservadora possível e é o mais simples de ser obtido. Em geral, ao utilizar-se desta norma, começa-se a avaliação pelo nível 1 e a seguir refina-se a análise até atingir os níveis 2 e 3, subseqüentemente.

O nível 1 por fornecer uma avaliação com critérios mais conservadores, favorecendo a segurança de projeto, pode ser executado com poucos dados sobre o componente. Normalmente, para suas análises são usados somente os valores que caracterizam as propriedades mecânicas do material estrutural. Já nível 2 traz uma avaliação mais minuciosa e menos conservadora, nesta nível de análise estão presentes os resultados laboratoriais obtidos com o material retirado da própria estrutura a ser utilizada. Por fim, o nível 3 fornece a avaliação menos conservadora e mais detalhada, porém, para tanto são necessários dados atualizados de inspeção e resultados laboratoriais do material da estrutura estudada, que serão utilizados em análises numéricas.

Na norma API 579, assim como a norma BS:7910 e o procedimento R6, a metodologia de avaliação se baseia no diagrama FAD. Além disto, ela também repete a BS:7910 quanto ao fato de categorizar os defeitos para reduzir a configuração real vista na estrutura a uma configuração padrão simplificada, facilitando as análises.

É importante ainda destacar que a avaliação de integridade de uma dada estrutura na presença de defeitos deve ser executada baseada em um procedimento definido, e não em uma junção de diferentes procedimentos, isto deve-se ao fato de que cada um dos procedimentos tem uma abordagem e critérios de seurança próprios.(COSHAM e HOPKINS, 2002)

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

O material, para o estudo desenvolvido, foi um segmento de duto de um aço API 5L X70 fornecido por uma empresa em um projeto desenvolvido juntamente com o laboratório. Ao recebê-lo foi executada sua caracterização para confirmar tratar-se do aço API 5L X70, este estudo constando os ensaios realizados, bem como os seus resultados, encontram-se na Tese de Doutorado de CANTERLE, 2015.

3.2 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A partir do tubo disponibilizado (10 polegadas de diâmetro e 10 mm de espessura da parede), foram usinados 10 CP's por uma máquina de corte por eletro erosão da marca Fanuc e modelo Robocutα0ID.

O desenho dos CP's, conforme recomendações da norma ASTM E647, encontra-se na Figura 3.1. A dimensão do CP foi definida com base no limite das dimensões do duto disponibilizado, considerando a espessura e curvatura do mesmo, respeitando a norma. Estes foram retirados do duto no sentido longitudinal, orientação classificada como C-L conforme norma ASTM E399.

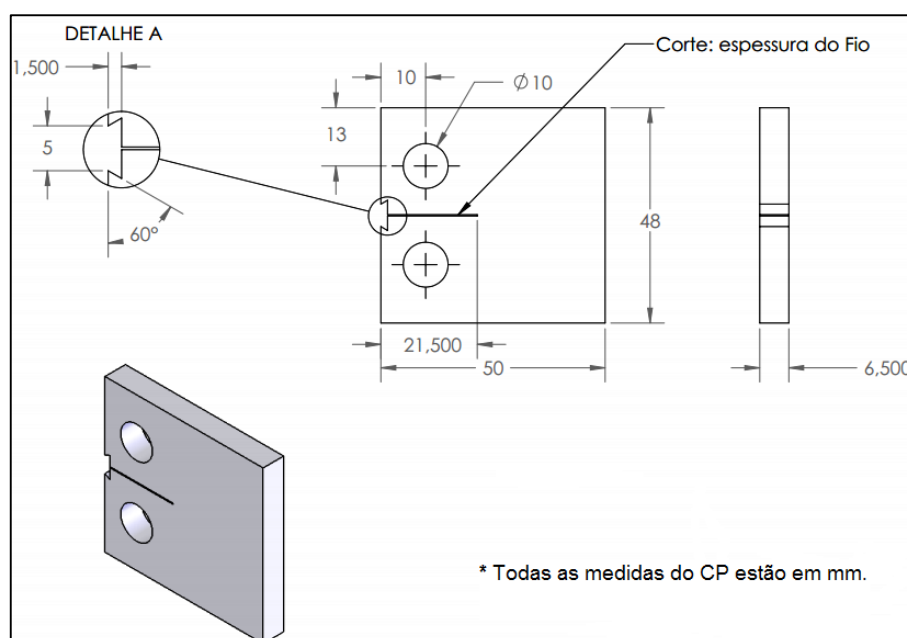


Figura 3.1: Desenho do corpo de prova Compact Tension C(T).

O pré-trincamento dos CP's foi realizado em uma máquina universal da marca MTS modelo 810, utilizou-se o método de abertura por ΔK decrescente e monitoramento da abertura da pré trinca por meio do método da *Compliance* utilizando o programa MTS

Fracture Toughness Test Ware, seguindo procedimento baseado na norma ASTM E1820, os parâmetros utilizados para isso foram:

- ΔK final de 20 MPa. \sqrt{m} ;
- Razão de fadiga R = 0,1;
- Frequência = 20 Hz;
- a/W final = 0,5.

3.2.1 Verificação Dimensional

As verificações dimensionais dos CP's foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital da marca DIGIMESS, modelo com Bicos Finos. Na tabela 3.2 encontram-se os valores obtido nesta análise, bem como os meios em que cada CP foi ensaiado.

Tabela 3.1: Dimensional dos CP's.

CP	Meio	Espessura (mm)	Tamanho da pré-trinca inicial a_0 (mm)	Comprimento útil do CP (W) (mm)
Padrão	---	6,45	20,00	40,00
01	Ao ar	6,45	19,93	39,91
02		6,47	19,87	39,97
03	Etanol Cana	6,47	20,03	40,00
04		6,48	19,89	39,96
05		6,45	20,19	40,24
06		6,45	20,14	40,05
07	Etanol Milho	6,45	20,08	40,17
08		6,45	20,16	39,91
09		6,44	19,98	39,89
10		6,44	20,07	39,96

3.2.2 Cálculo do fator de intensidade de tensões na ponta da pré-trinca

Durante a realização dos ensaios de mecânica da fratura com o CP do tipo C(T), para se mensurar o tamanho da trinca, bem como, para o monitoramento do fator de intensidade de tensões (K) na ponta da trinca foi utilizada a técnica de queda de potencial (QP) por corrente contínua (DCPD – *direct current potential drop*). Técnica esta que se baseia na norma ASTM E647, na Figura 3.2 é possível observar um esquema de montagem para a medição por QP. A análise dos resultados foi realizada através de equações da MFLE.

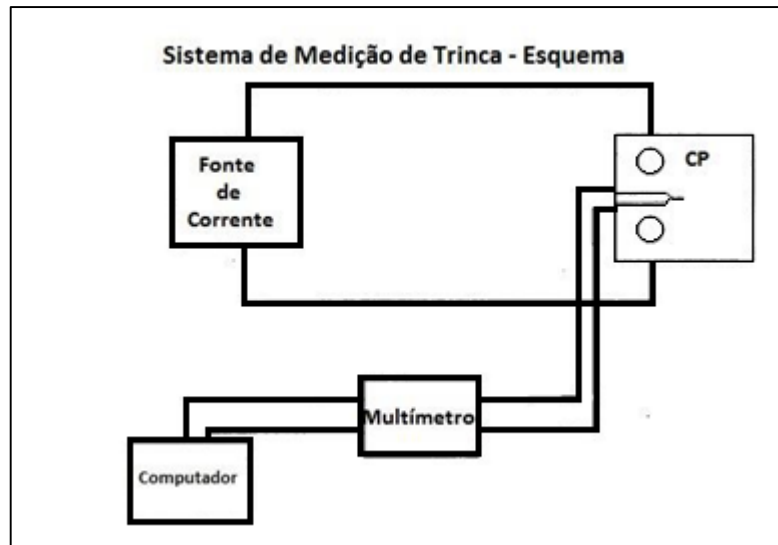


Figura 3.2: Esquema do sistema de medição de trinca por QP.

Fonte: Adaptado da norma ASTM E647.

O cálculo do K na ponta da pré-trinca do CP C(T) foi realizado utilizando-se a seguinte equação:

$$K = \Delta P(2+\alpha)/BW^{1/2} (1-\alpha)^{3/2} \times (0,886+4,64\alpha-13,32\alpha^2+14,72\alpha^3-5,6\alpha^4) \quad (3.1)$$

Onde,

$\alpha = a/W$; quando $a/W \geq 0,2$

Para o cálculo do tamanho da trinca foi utilizada a seguinte fórmula, válida para $0,24 \leq a/W \leq 0,7$:

$$V/V_r = A_0 + A_1(a/W) + A_2(a/W)^2 + A_3(a/W)^3 \quad (3.2)$$

Onde,

V = medida da voltagem de queda de potencial;

V_r = valor referente da voltagem da trinca para $a/W = 0,241$;

a = tamanho da trinca;

W = comprimento do corpo de prova;

B = espessura do corpo de prova;

$A_0 = 0,5766$;

$A_1 = 1,9169$;

$A_2 = -1,0712$

$A_3 = 1,6898$.

Ou no sentido inverso:

$$a/W = B_0 + B_1(V/V_r) + B_2(V/V_r)^2 + B_3(V/V_r)^3 \quad (3.3)$$

Onde:

$$B_0 = -0,5051;$$

$$B_1 = 0,8857;$$

$$B_2 = -0,1398;$$

$$B_3 = 0,0002398.$$

3.2.3 Instrumentação dos CP's para medição pela técnica de QP

Um esquema que mostra a ligação dos condutores elétricos de entrada e saída de corrente, assim como, os pontos de medida da tensão elétrica são vistos na Figura 3.3. Os pontos de entrada e saída de corrente coincidem com os pontos onde a linha de carga intercepta a face inferior e superior do CP. A medida de tensão elétrica é tomada na boca do entalhe do CP e de forma diagonal conforme mostrado na figura.

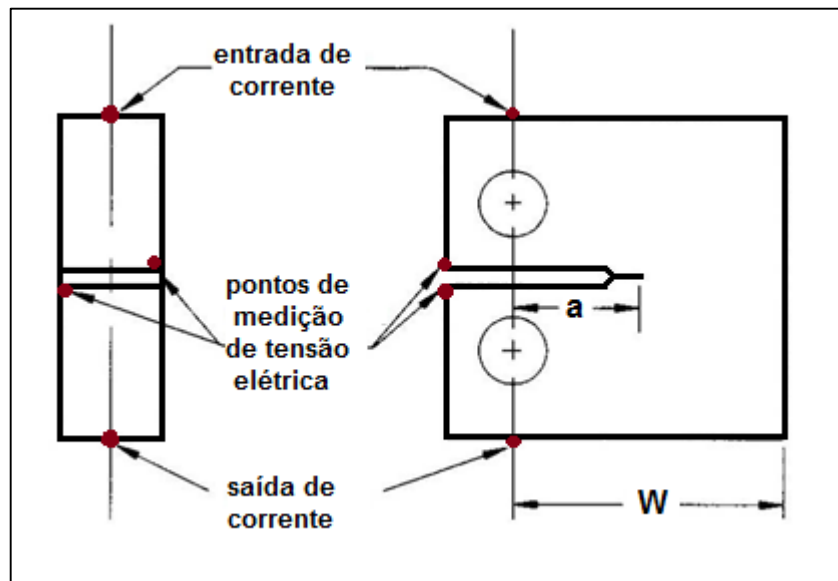


Figura 3.3: Esquema de ligação dos condutores elétricos.

Fonte: Adaptado da norma ASTM E647.

Para o acoplamento dos fios ao CP utilizou-se a técnica de soldagem pontual, através de um sistema de descarga capacitiva. Após a soldagem dos fios ao CP é então realizada uma proteção com resina epóxi Araldite Hobby, conforme é visto na Figura 3.4 abaixo.

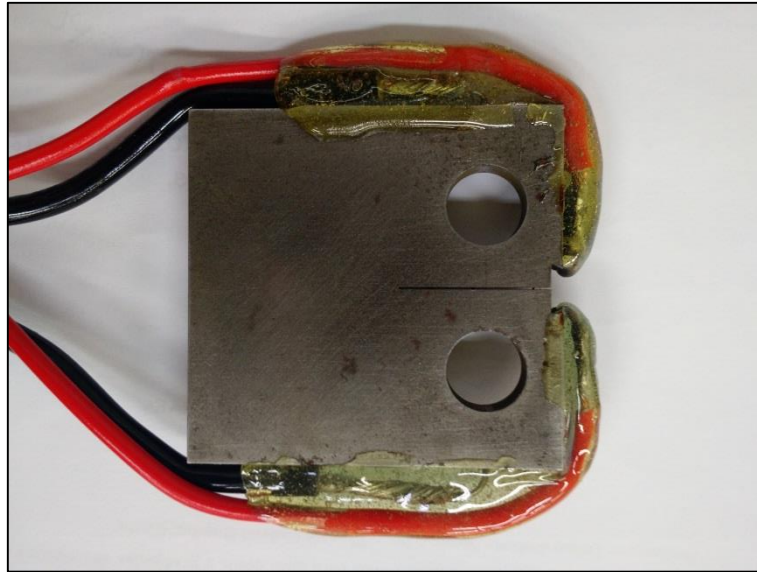


Figura 3.4: Aspecto final do CP com fios resinados.

A aplicação de corrente contínua foi feita através de uma fonte de corrente da marca Agilent modelo N5744A. Já para a medição do potencial utilizou-se um multímetro digital de 8,5 dígitos da marca Agilent modelo 3458A. O sistema que aquisita os dados é composto por um computador devidamente munido do software Labview®. O software é então o responsável pela geração de um arquivo que contém os dados com os resultados do ensaio, que posteriormente serão aplicados a uma planilha de cálculos onde serão obtidas as curvas de K vs. R e K vs. Tamanho de trinca.

3.3 MEIOS ETANÓLICOS

Os meios estudados neste trabalho (Etanol de cana de Açúcar e Etanol de milho) foram obtidos prontos, por tratar-se de um trabalho derivado de um projeto em cooperação com um cliente, os meios foram fornecidos pelo empresa parceira.

3.4 SISTEMA DE ENSAIOS

Para a realização dos ensaios foi projetado um recipiente com capacidade aproximada de 1 litro, composto por uma cuba de vidro, tampa superior, tampa inferior e garras, estes três últimos foram feitos de aço inoxidável AISI 304 e foram revestidos com Polytetrafluoroethylene (PTFE), como prevenção a uma eventual formação de par galvânico com os CP's.

Depois de feita toda a preparação do CP, é realizada a limpeza da cuba de ensaio com etanol PA, para então o CP ser fixado na cuba adaptada à máquina universal de ensaios da marca EMIC, conforme Figura 3.5. Além disto, a cuba tem acoplada a si um sistema de desumidificação, onde circula através de uma linha de gases ar sintético com baixa umidade.

Na Figura 3.6 está representado um esquema do painel com as linhas e válvulas para a realização dos ensaios. O ar sintético utilizado é composto de 99,999% de ($O_2 + N_2$), com teor de impureza de H_2O menor que 3 ppm, CO_2 menor que 2 ppm e CO menor que 1 ppm.

Após a montagem do CP na cuba, o recipiente pulmão (garrafa de vidro vazia) é desumidificado por 5 minutos (abrindo as válvulas 1, 4 e 5). A seguir, as linhas e a cuba são desumidificadas por 5 minutos (fechando a válvula 5 e abrindo as válvulas 3 e 7). Logo depois, é feita a desumidificação do etanol por 10 minutos (abrindo a válvula 5 e fechando a 3) e então a solução é transferida para a cuba (fechando a válvula 5 e abrindo a 3). Com este procedimento, é evitado que o etanol fique em contato com o ar do ambiente. Finalizada a transferência do etanol para a cuba de ensaio, mais uma etapa de desumidificação é realizada, novamente por 5 minutos (o recipiente pulmão é colocado no lugar do recipiente com etanol). Assim, quando o sistema está pronto para o ensaio, uma alíquota de etanol é recolhida (abrindo a válvula 6), é feita uma medida de massa numa balança de precisão e feita uma análise do teor de água presente no etanol no equipamento Karl Fischer. Após a retirada da alíquota do etanol, todas as válvulas são fechadas, garantindo assim que o ensaio não seja contaminado com o ambiente externo. E com isto o ensaio está pronto para ser iniciado.



Figura 3.5: Ensaio na máquina EMIC.

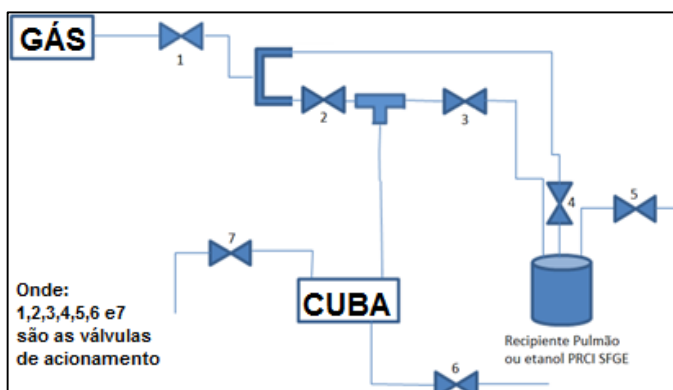


Figura 3.6: Representação esquemática do sistema de ensaio.

3.5 PARÂMETROS DE ENSAIO

Foram ensaiados 10 CP's, sendo dois ensaiados ao ar, quatro em meio etanol de cana e quatro em meio etanol de milho. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios da marca EMIC modelo DL5000 com duas velocidades de deslocamento distintas, uma de 1×10^{-5} mm/s e a outra de 4×10^{-6} mm/s, sendo que as duas velocidades obedecem a faixa da taxa estipulada pela norma ASTM E647 que orienta os ensaios à baixa taxa de deformação para análises de mecânica da fratura. Cada CP foi exposto ao meio por 24h antes de iniciar o ensaio (à exceção dos CP's ensaiados ao ar) com uma pré-carga de aproximadamente 300N. A finalização do ensaio para cada CP foi estipulada para uma carga de 2000N abaixo da carga máxima obtida, isto deve-se ao fato de o K máximo no material ocorrer após a carga máxima, evitando então a perda dos dados que resultam no K máximo do material. Este ensaio foi baseado na norma ASTM E561, que se baseia em plotar uma curva de K pelo tamanho efetivo da trinca (a_e), como mostrado na Figura 3.7.

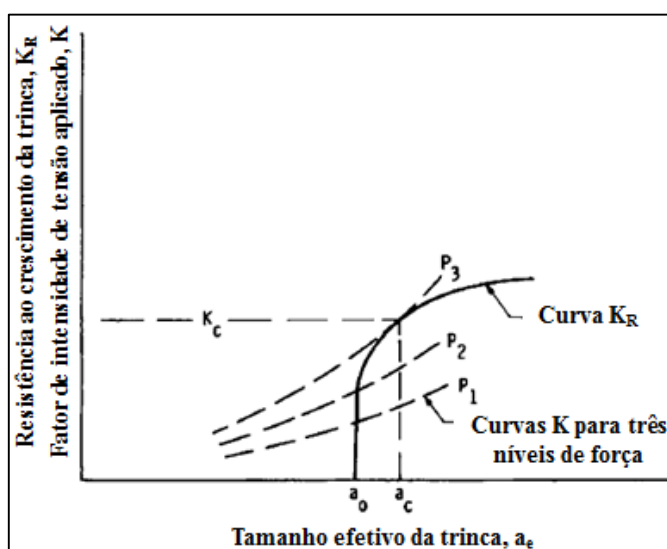


Figura 3.7: Representação esquemática da Curva K-R.

Fonte: Adaptado da norma ASTM E561.

3.6 ANÁLISE DO TEOR DE ÁGUA

O teor de água contido no etanol foi verificado no início e no final de cada ensaio, visto que a tolerância na variação do início para o fim do ensaio nestes meios é de no máximo +0,1%. Esta medida foi realizada através de um equipamento Karl Fischer Coulométrico automático KF 831 da Metrohm.

3.7 ANÁLISE DE FRATURA

Após a realização dos ensaios de curvas K-R os CP's foram pós-fadigados para o rompimento da seção remanescente e a fratura foi analisada macroscopicamente em uma lupa

de baixo aumento da marca Olympus modelo SZ-CTV, após isto, as superfícies de fratura foram limpas em acetona no Ultrassom da marca Unique modelo USC 700 por 10 minutos e então foi feita a fractografia no MEV, marca Schimadzu e modelo SS-550, para se observar os micros mecanismos da fratura.

3.8 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS FAD E SIMULAÇÕES

Depois de finalizados os ensaios e obtidos os valores de K_{IEAC} aparente e $K_{m\acute{a}x}$ foram então plotados diagramas FAD de integridade estrutural através do software Vindio, que utiliza-se do procedimento FITNET FFS (elaborado pela *European Fitness-for-Service Network*) para suas análises, que por sua vez é baseado na norma BS7910. Para tanto, foram feitas algumas considerações, primeiramente para a construção dos diagramas FAD foi considerado o caso real do próprio duto fornecido para a retirada do material dos ensaios, ou seja, a partir dos dados obtidos experimentalmente foram plotados diagramas para situações de campo. Por isto no software foi considerado os valores de propriedades do material encontradas em sua caracterização, bem como o K_{IEAC} aparente encontrado experimentalmente e aplicou-se para os seguintes dados do tubo:

- Diâmetro do tubo de 10 polegadas;
- Espessura da parede de 10 mm;
- Pressão interna nominal do duto de 60 bar;
- Trinca do tipo semi-elíptica superficial longitudinal (interior), apresentado abaixo um esquema dela na Figura 3.8.
- $a/2c = 0,1$

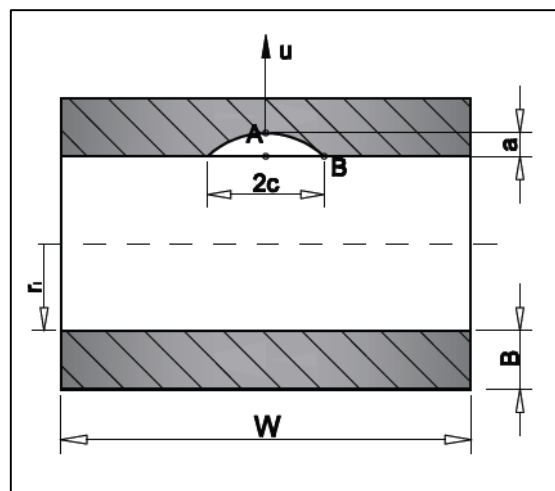


Figura 3.8: Exemplificação do tipo de trinca utilizada na confecção dos diagramas FAD.

Com todos os dados foi possível confeccionar as curvas para cada comportamento dos diferentes meios a diferentes velocidades de ensaio e foi encontrado o tamanho de trinca crítico para cada caso.

Além disto, foram feitas simulações para casos em que o duto poderia operar em condições fora das especificadas, ou seja, foram plotadas curvas e encontrados os tamanhos de defeitos críticos para pressões internas de 120 bar e 180 bar.

3.9 FLUXOGRAMA E TABELA DA METODOLOGIA

Abaixo encontram-se uma tabela com os parâmetros definidos na metodologia dos ensaios e um fluxograma esquemático de como estão distribuídos os ensaios, desde a preparação de CP's até a análise dos dados.

Tabela 3.2: Parâmetros para cada CP.

CP	Meio	Velocidade de ensaio (mm/s)
01	Ao ar	1×10^{-5}
02		
03	Etanol Cana	1×10^{-5}
04		
05		4×10^{-6}
06		
07	Etanol Milho	1×10^{-5}
08		
09		4×10^{-6}
10		

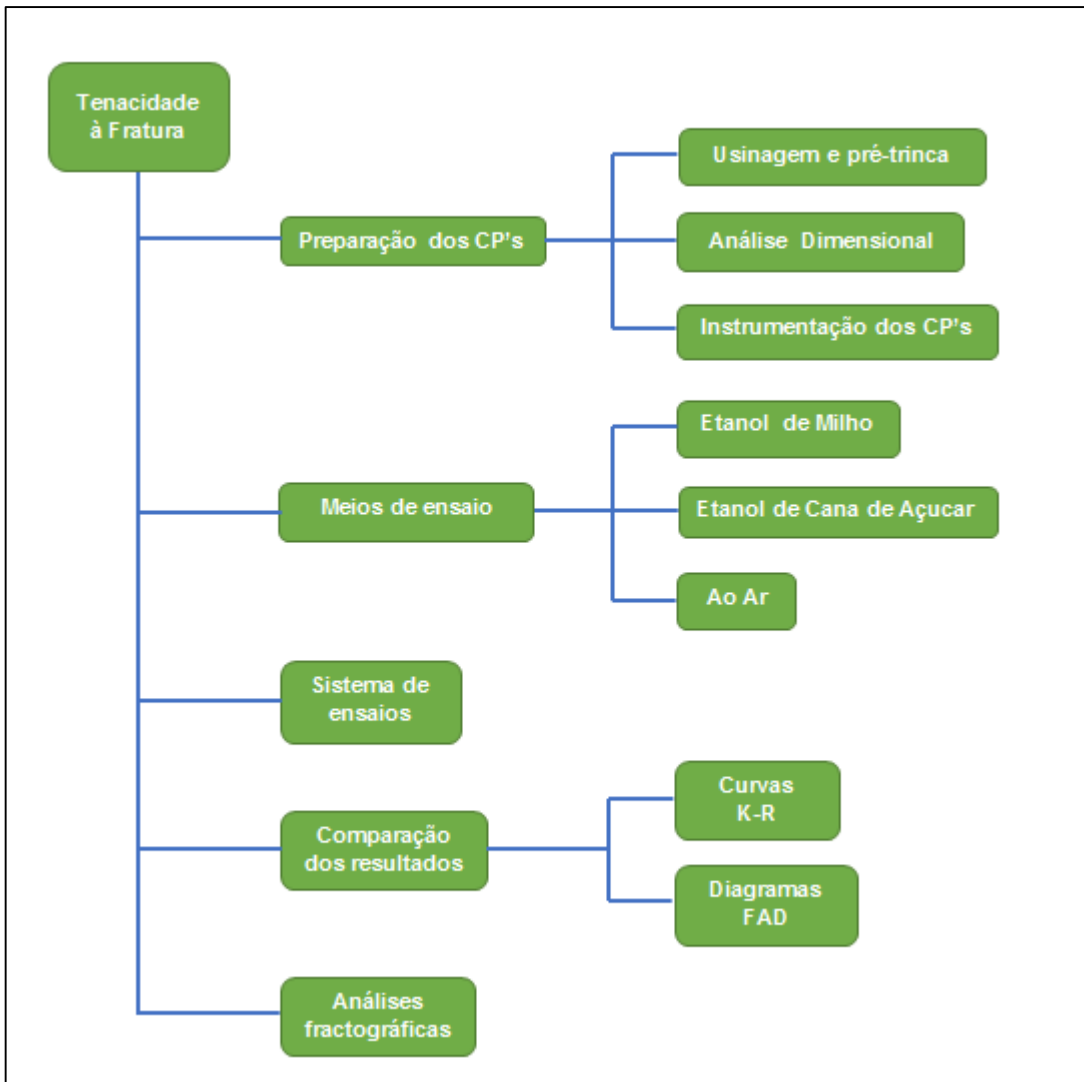


Figura 3.9: Fluxograma do procedimento experimental.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS DE TENACIDADE

A partir dos CP's ensaiados foram obtidas curvas K-R e curvas de Tamanho de trinca vs. Tempo, as quais encontram-se nas Figuras de 4.1 a 4.13, agrupadas pelo meio ensaiado.

4.1.1 CP's ensaiados ao ar

Na Figura 4.2, observam-se as curvas K-R dos CP's 01 e 02 ensaiados a velocidade de 1×10^{-5} mm/s, onde é possível observar os $K_{m\acute{a}x}$ (indicado no próprio gráfico). Já nas Figuras 4.3 e 4.4 é possível observar as curvas de Tamanho de trinca vs. Tempo para os mesmos CP's sob mesmas circunstâncias, neste caso é possível ver o K_{IC} nas curvas (determinado graficamente aonde a curva desencontra-se da tendência inicial e depois confirmado em análise visual da fratura).

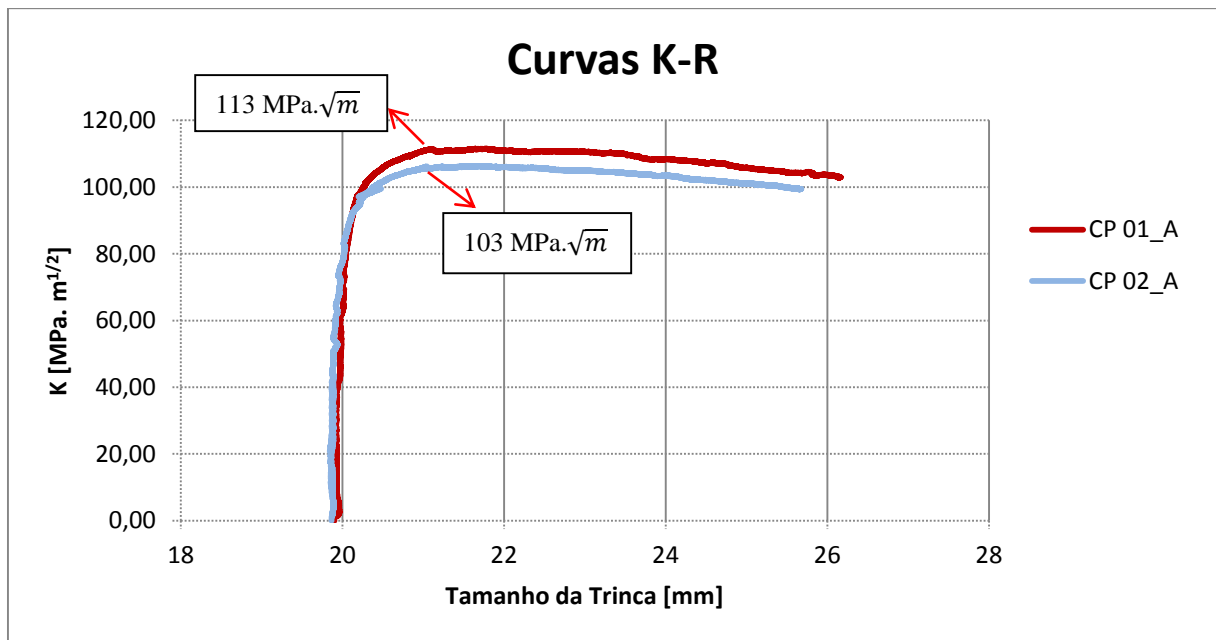


Figura 4.1: CP's ensaiados ao ar, onde é possível encontrar os $K_{m\acute{a}x}$.

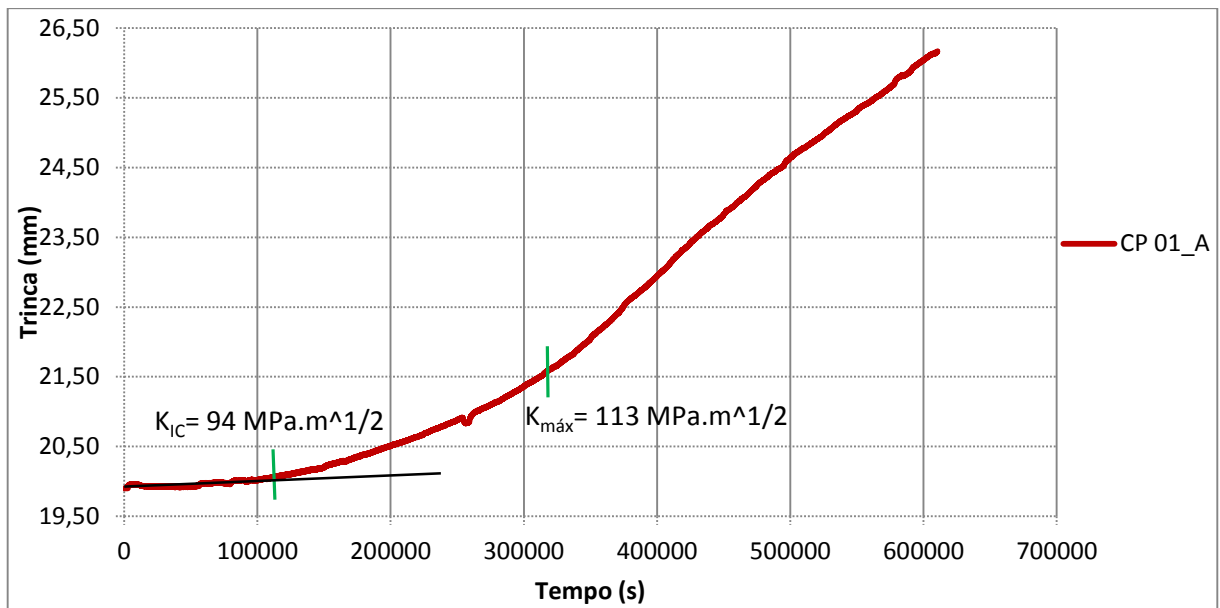


Figura 4.2: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 01_AR_1x10⁻⁵, onde é possível ver o K_{IC} aparente e o $K_{máx}$ (encontrado no gráfico anterior).

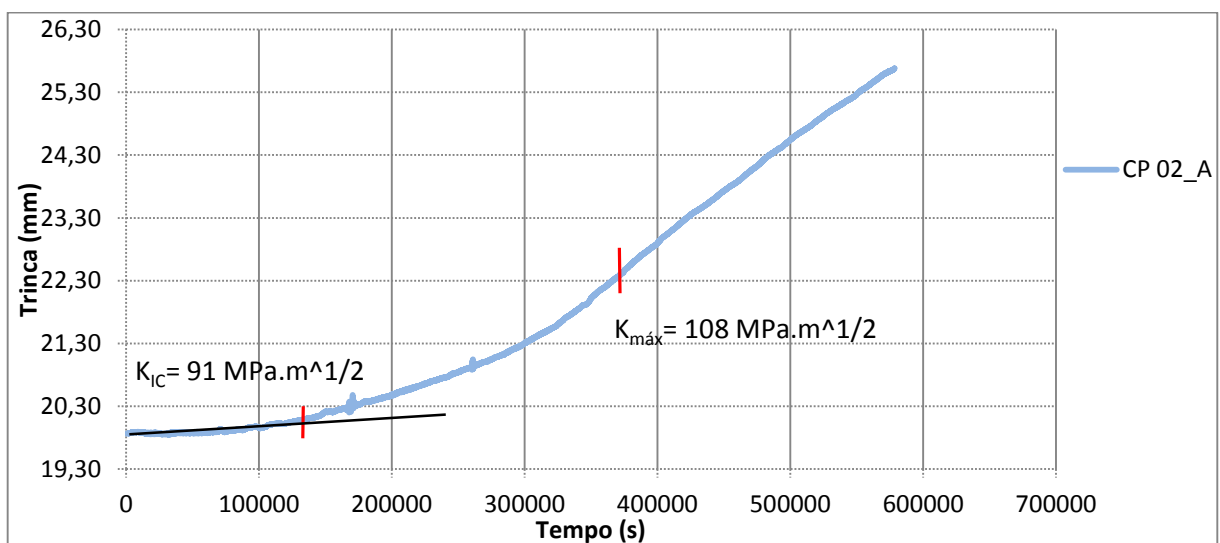


Figura 4.3: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 02_AR_1x10⁻⁵, onde é possível ver o K_{IC} aparente e o $K_{máx}$ (encontrado na Figura 4.2).

4.1.2 CP's ensaiados em meio etanol de cana

No meio etanol de cana foram feitas duplicatas por cada velocidade, onde os CP's 03 e 04 foram ensaiados a 1×10^{-5} mm/s (A) e os CP's 05 e 06 com velocidade de 4×10^{-6} mm/s (B). Na Figura 4.5 são mostradas as curvas K-R, de onde é possível determinar os $K_{máx}$ que foram de $110 \text{ MPa.}\sqrt{m}$ para o CP 03, $109 \text{ MPa.}\sqrt{m}$ para o CP 04, $108 \text{ MPa.}\sqrt{m}$ para o CP 05 e $107 \text{ MPa.}\sqrt{m}$ para o CP 06. Já nas Figuras 4.6 a 4.9 as curvas de Tamanho de trinca vs. Tempo,

com indicação nas curvas do K_{IEAC} aparente e $K_{m\acute{a}x}$ (encontrado nas curvas K-R e somente indicado nas curvas de tamanho de trinca vs. tempo). A partir dos valores encontrados nas curvas, chega-se a conclus\~ao de que os valores tanto de K_{IEAC} aparente, como de $K_{m\acute{a}x}$, s\~ao muito aproximados dos valores vistos nas curvas dos ensaios ao ar, ficando evidenciado a pouca influ\~encia do meio Etanol de cana na tenacidade do material.

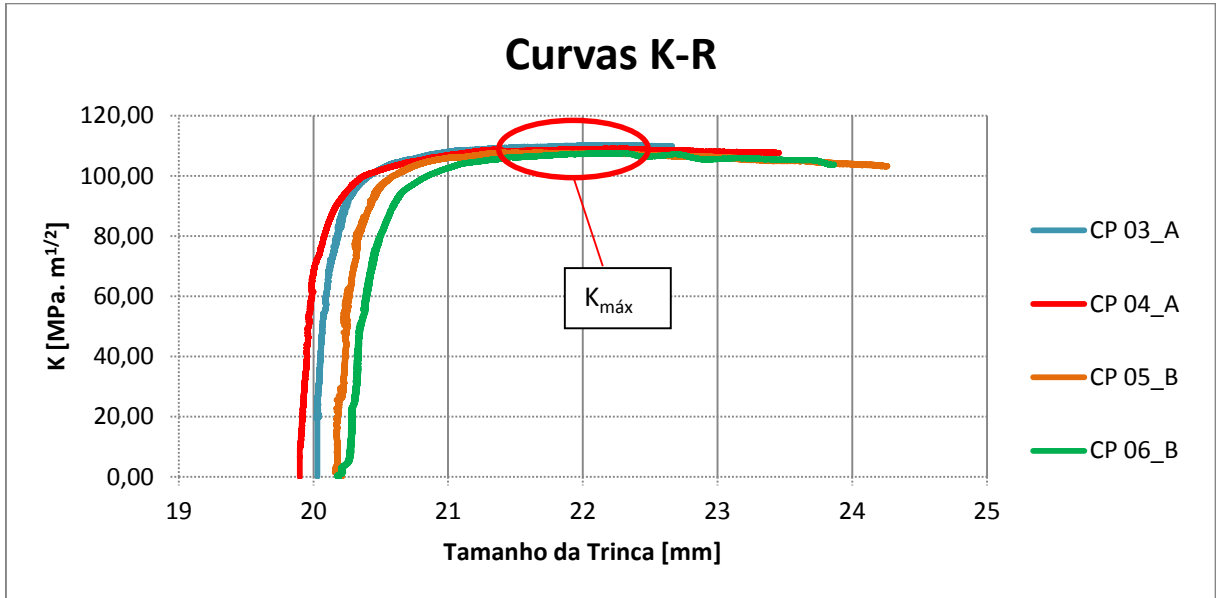


Figura 4.4: Curvas K-R dos CP's: CP 03_CANA_1x10⁻⁵, CP 04_CANA_1x10⁻⁵, CP 05_CANA_4x10⁻⁶ e CP 06_CANA_4x10⁻⁶.

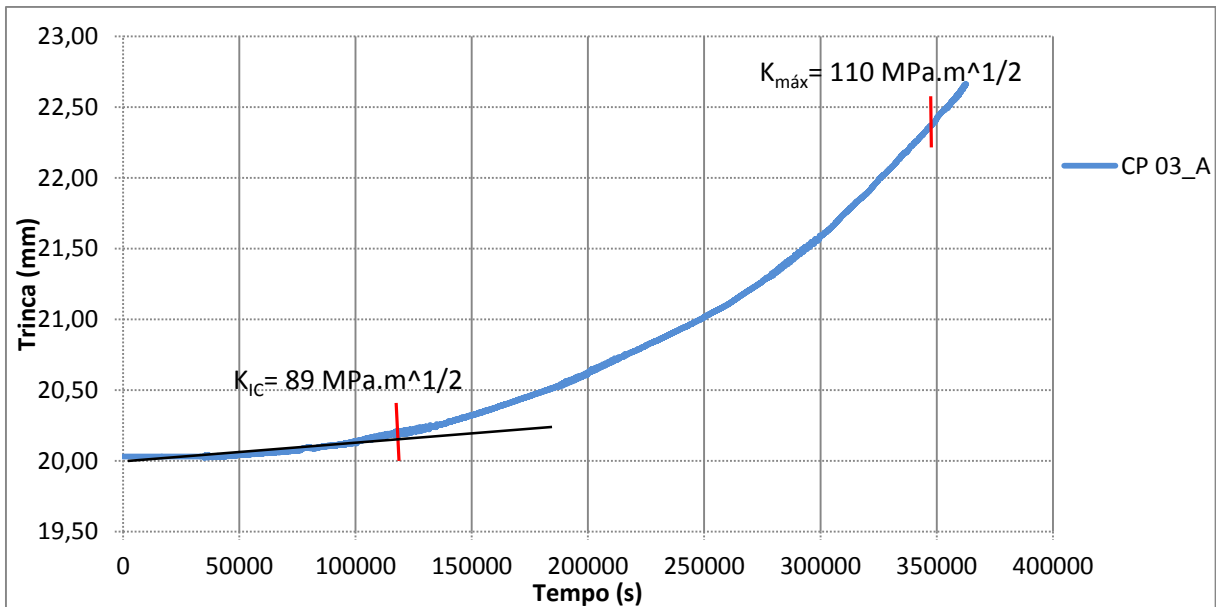


Figura 4.5: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 03_CANA_1x10⁻⁵.

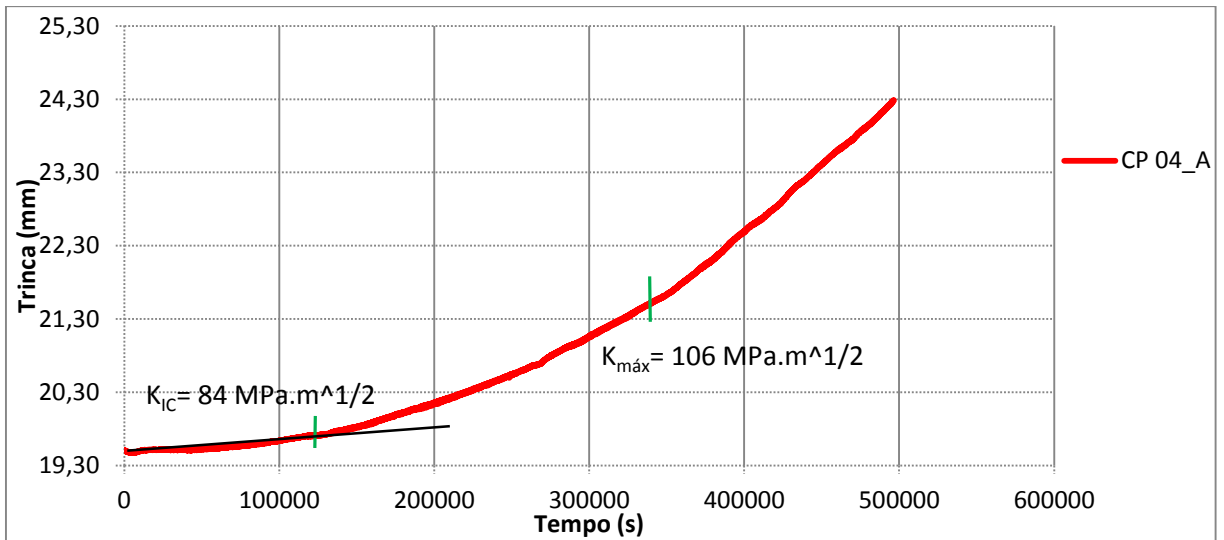


Figura 4.6: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 04_CANA_1x10⁻⁵.

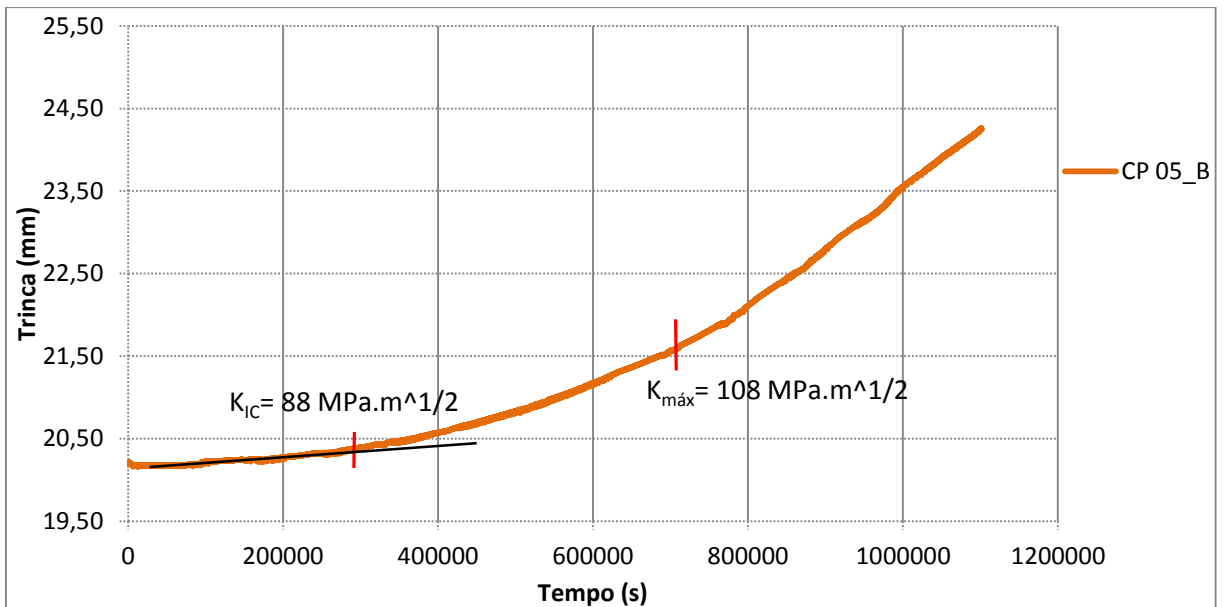


Figura 4.7: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 05_CANA_4x10⁻⁶.

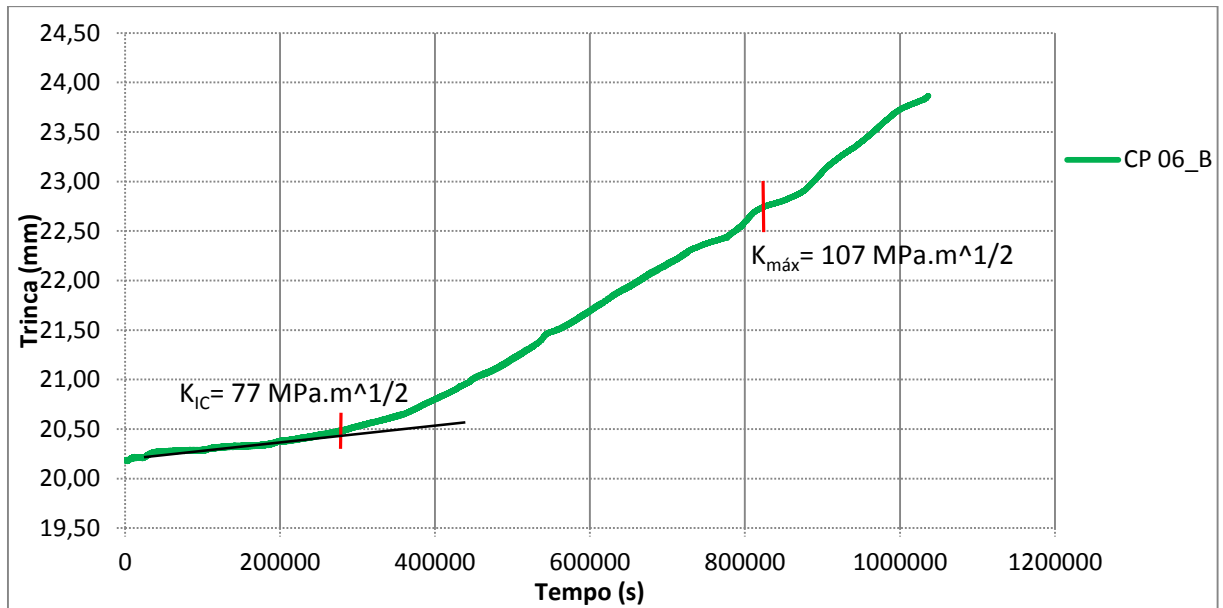


Figura 4.8: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 06_CANA_4x10⁻⁶.

4.1.3 CP's ensaiados em meio etanol de milho

No meio etanol de milho também foram feitas duplicatas para cada velocidade, onde os CP's 07 e 08 foram ensaiados a 1×10^{-5} mm/s (A) e os CP's 09 e 10 com velocidade de 4×10^{-6} mm/s (B). Na Figura 4.10 são mostradas as curvas K-R, de onde é possível determinar os $K_{máx}$ que foram de $107 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ para o CP 07, $107 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ para o CP 08, $99 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ para o CP 09 e $98 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ para o CP 10. Já nas Figuras 4.11 a 4.14 são mostradas as curvas de Tamanho de trinca vs. Tempo com indicação do K_{IEAC} aparente e $K_{máx}$ (encontrado nas curvas K-R e somente indicado nas curvas de tamanho de trinca vs. tempo). Os resultados encontrados nos ensaios no meio Etanol de milho, demonstram uma grande influência do meio sobre a tenacidade à fratura do material, pois nos ensaios a 1×10^{-5} mm/s ouve uma queda para quase 1/3 dos valores de K_{IC} ao ar, enquanto nos ensaios a 4×10^{-6} mm/s a queda em relação aos valores de iniciação de trinca foram menores que 1/3.

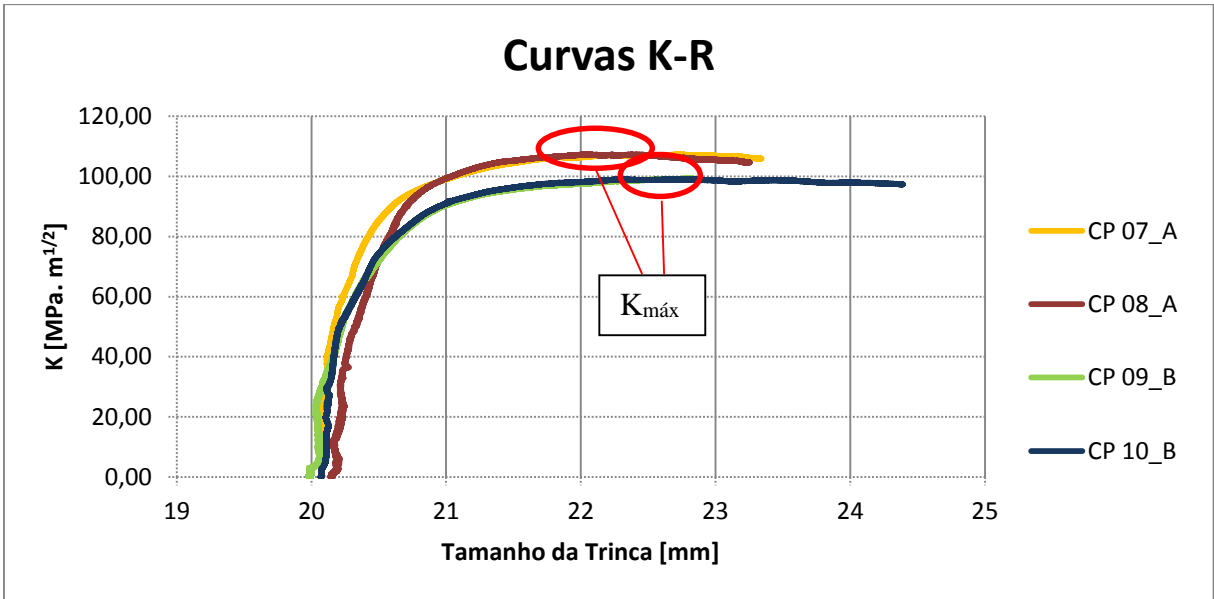


Figura 4.9: Curvas K-R dos CP's ensaiados no meio etanol de milho.

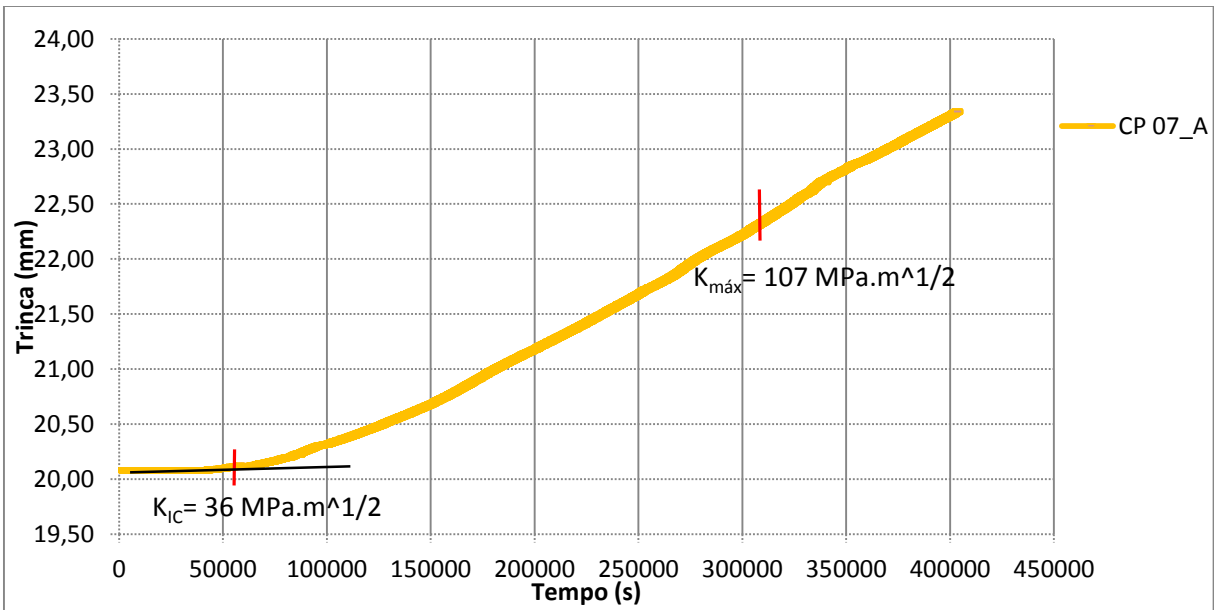


Figura 4.10: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 07_MILHO_1x10⁻⁵.

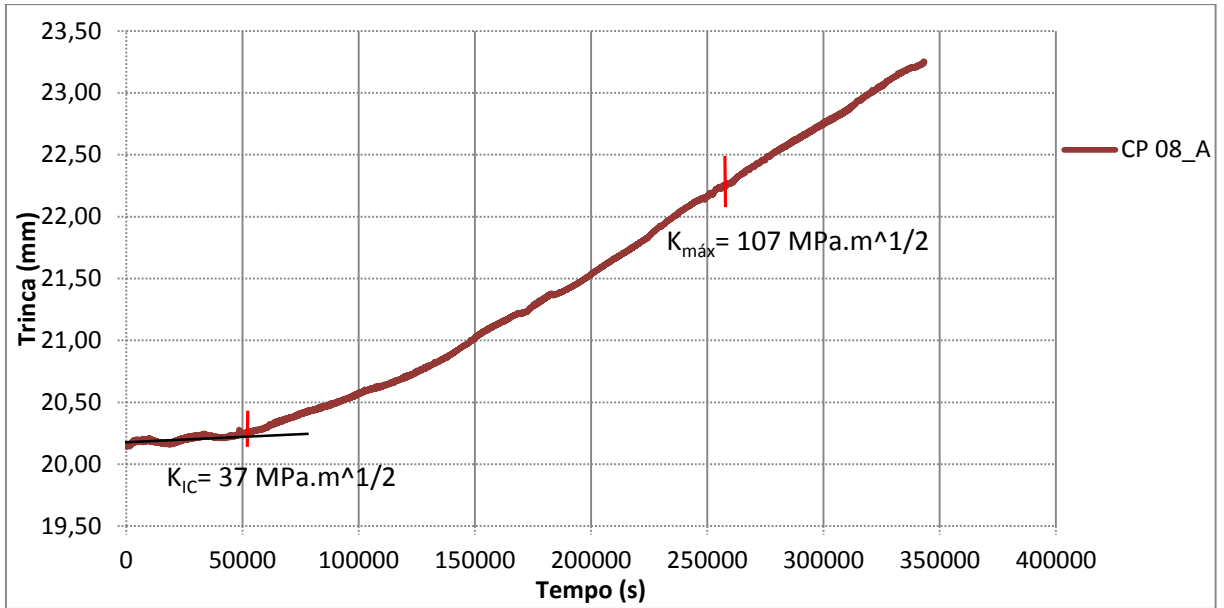


Figura 4.11: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 08_MILHO_1x10⁻⁵.

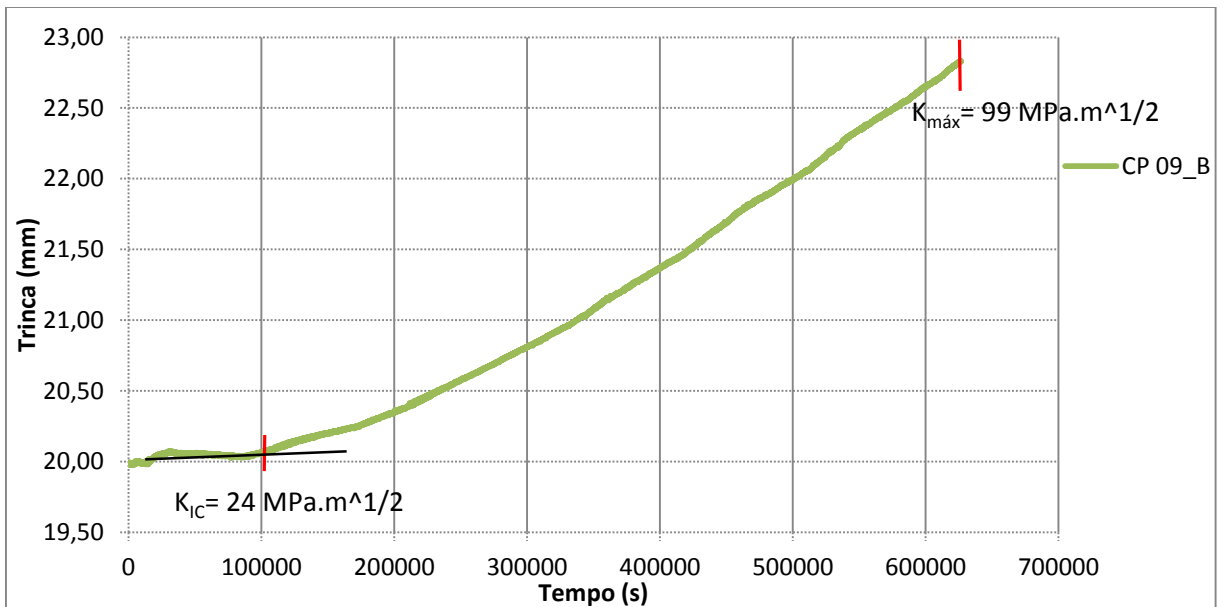


Figura 4.12: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 09_MILHO_4x10⁻⁶.

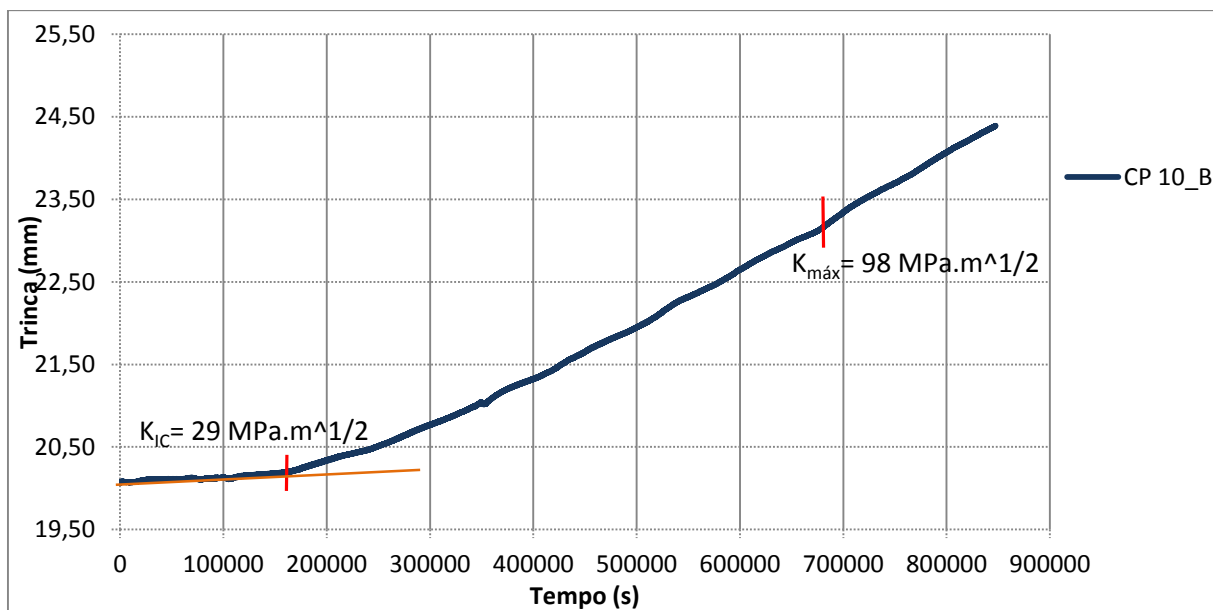


Figura 4.13: Curva Tamanho de trinca vs. T para o CP 10_MILHO_4x10⁻⁶.

4.1.4 Comparação dos resultados encontrados

Na Tabela 4.1 é mostrado um comparativo dos valores de K_{IEAC} aparente e $K_{máx}$ encontrado nos ensaios realizados, bem como os valores do teor de água presente no etanol antes e após os ensaios. Ainda na tabela, é mais facilmente visto a diferença dos valores de iniciação de trinca entre os ensaios ao ar, no Etanol de cana e no Etanol de milho. Já nos gráficos das Figuras 4.15 e 4.16 estão mostradas as comparações dos valores de K_{IEAC} aparente e $K_{máx}$, respectivamente.

Tabela 4.1: Comparativo dos resultados obtidos.

CP	Meio	Velocidade de ensaio (mm/s)	K_{IEAC} aparente (MPa. \sqrt{m})	$K_{máx}$ (MPa. \sqrt{m})	Teor de água inicial no etanol (%)	Teor de água final no etanol (%)	Varição do teor de água (%)
01	Ao ar	1x10 ⁻⁵	94	113	-	-	-
02			91	108	-	-	-
03	Etanol	1x10 ⁻⁵	89	110	0,39	0,43	0,04
04			84	106	0,68	0,74	0,06
05	Cana	4x10 ⁻⁶	88	108	0,45	0,54	0,09
06			77	107	0,63	0,70	0,07
07	Etanol	1x10 ⁻⁵	36	107	1,32	1,38	0,06
08			37	107	1,48	1,55	0,07
09	Milho	4x10 ⁻⁶	24	99	1,38	1,39	0,01
10			29	98	1,55	1,63	0,08

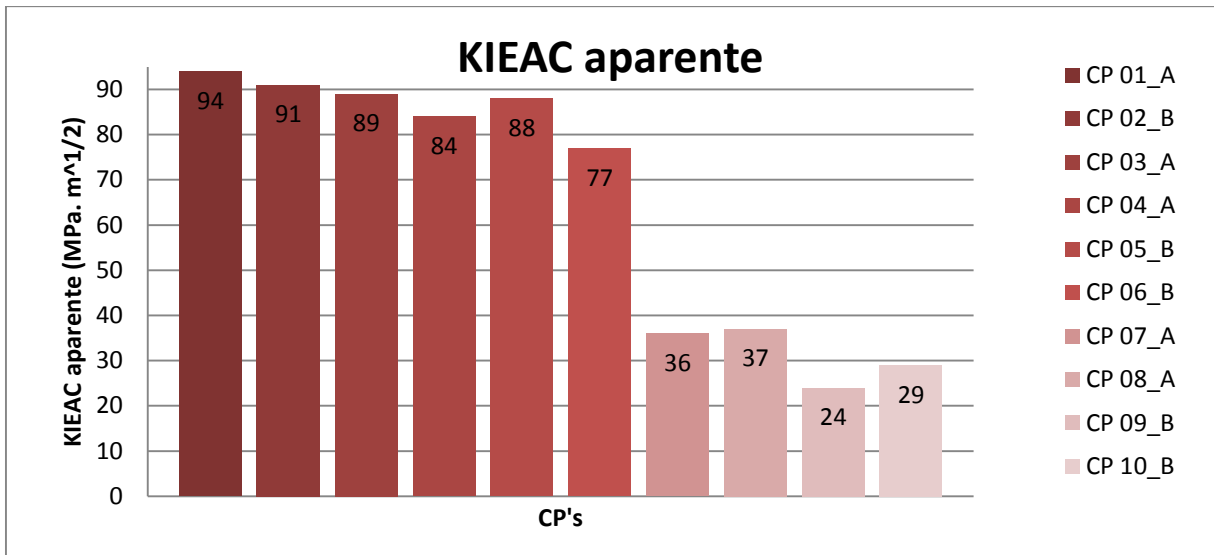


Figura 4.14: Comparação entre os K_{IEAC} aparentes dos CP's.

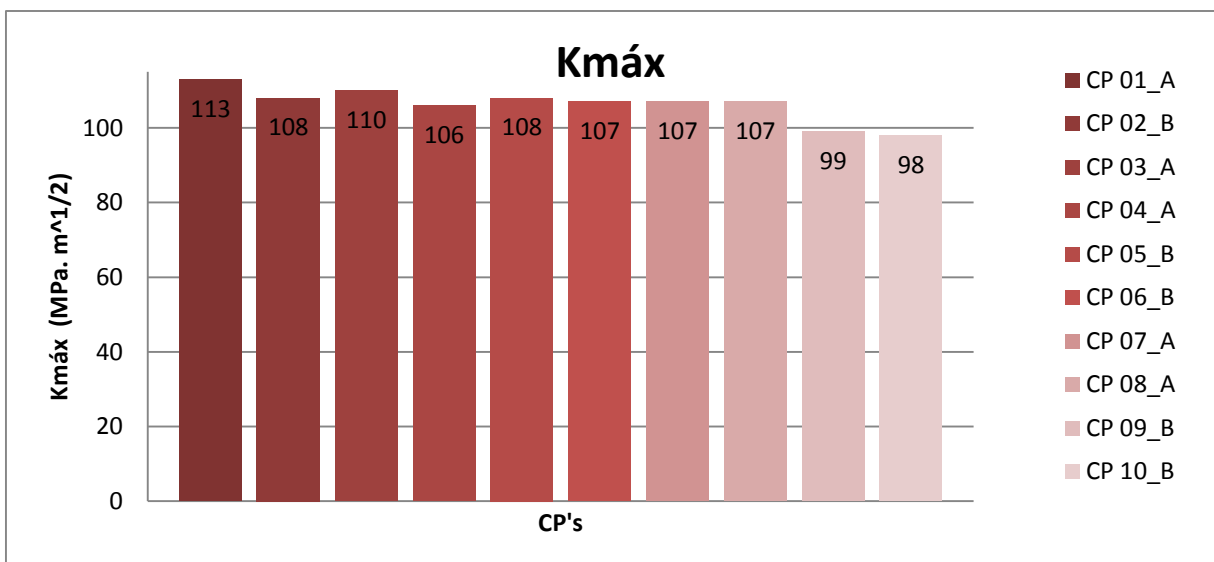


Figura 4.15: Comparação entre os $K_{máx}$ encontrado para os CP's.

Os resultados de K_{IEAC} aparente com velocidade de 1×10^{-5} mm/s foram coerentes com os valores encontrados por CANTERLE, 2014 nas mesmas condições. Já os valores de $K_{máx}$ para o meio Etanol de milho a velocidade de 1×10^{-5} mm/s quase não modificaram-se quando comparados aos resultados obtidos ao ar e no meio Etanol de cana, o que não ocorreu no trabalho de CANTERLE, 2014 (que apresentou valores de $K_{máx}$ com queda nos valores nos ensaios no meio Etanol de milho), isto pode ter ocorrido devido a diferenças de cargas no carregamento do pré trincamento, no entanto, como para o objetivo do trabalho o resultado mais importante é o K_{IEAC} aparente (como é possível observar nas Figuras 4.15 e 4.16, onde fica evidenciada a maior influência dos meios sobre o K_{IEAC} do que sobre o $K_{máx}$) isto não torna-se algo relevante.

4.2 FRACTOGRAFIAS

Após o término dos ensaios foram feitas imagens da trinca lateralmente na lupa, após isto os CP's foram pós fadigados para que tivessem o rompimento total, então as fraturas dos CP's foram analisadas na lupa e no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.2.1 Fractografias na lupa

4.2.1.1 Ensaio Ao ar

As Figuras 4.17 e 4.18 correspondem aos CP's ensaiados ao ar logo após o término do ensaio e as Figuras 4.19 e 4.20 mostram a fractografia na lupa dos mesmos CP's

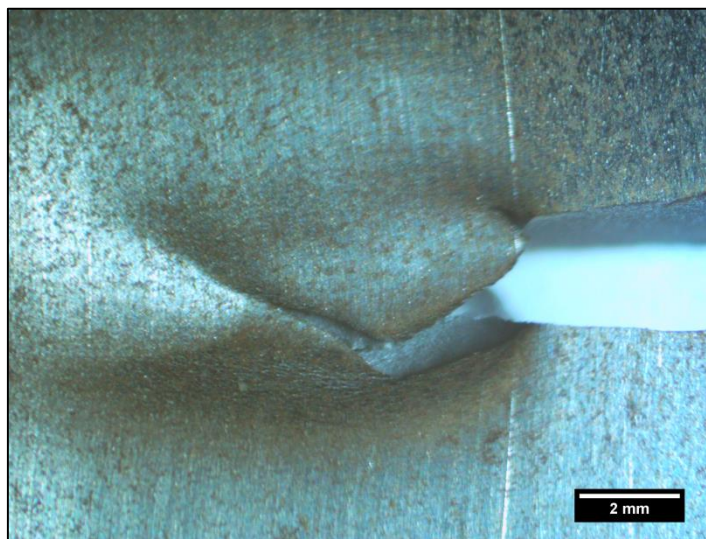


Figura 4.16: CP 01_AR_1x10⁻⁵.

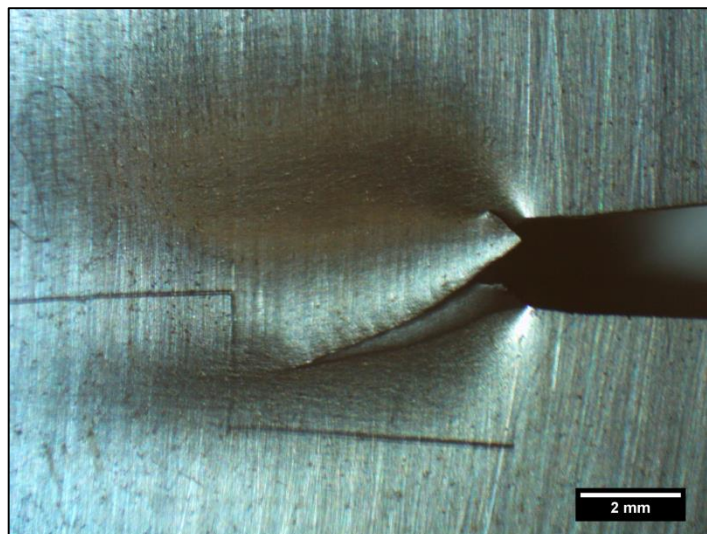


Figura 4.17: CP 02_AR_1x10⁻⁵.

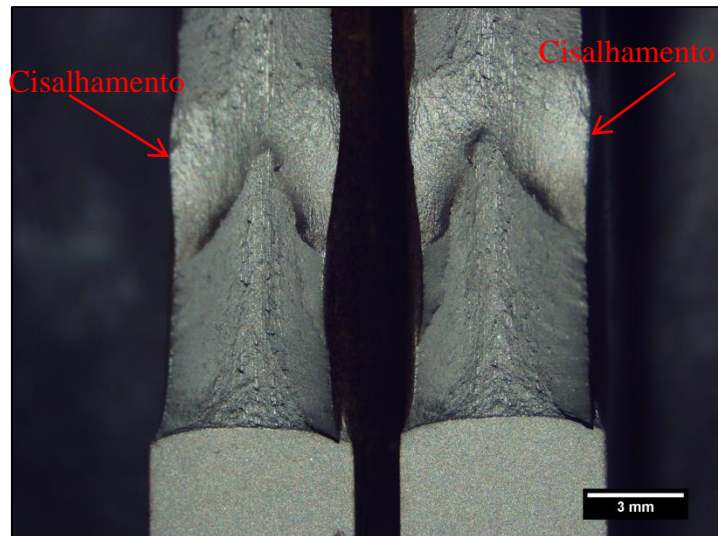


Figura 4.18: CP 01_AR_1x10⁻⁵.

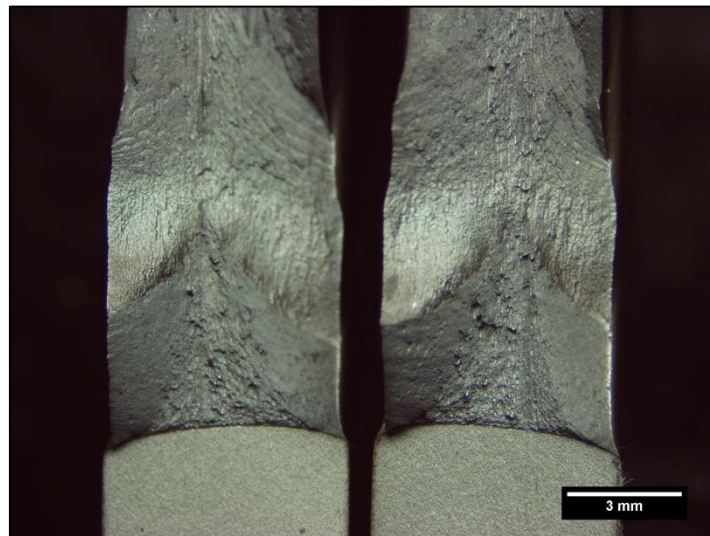


Figura 4.19: CP 02_AR_1x10⁻⁵.

A partir das imagens dos CP's, em Lupa logo após o ensaio e a fractografia, fica evidenciado que a fratura tem características dúcteis, como fica representado nas imagens laterais com uma frente de trinca somente propagando e nas fractografias através do cisalhamento (nesta geometria de CP também conhecido como *Shear Lips* – Lábios de Cisalhamento a 45°, estado triaxial de tensões) acentuado nas laterais dos CP's.

4.2.1.2 Ensaios em Etanol de cana

As Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam os CP's após o ensaio. Já as fraturas dos CP's ensaiados no meio etanol de cana são apresentadas nas figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28.

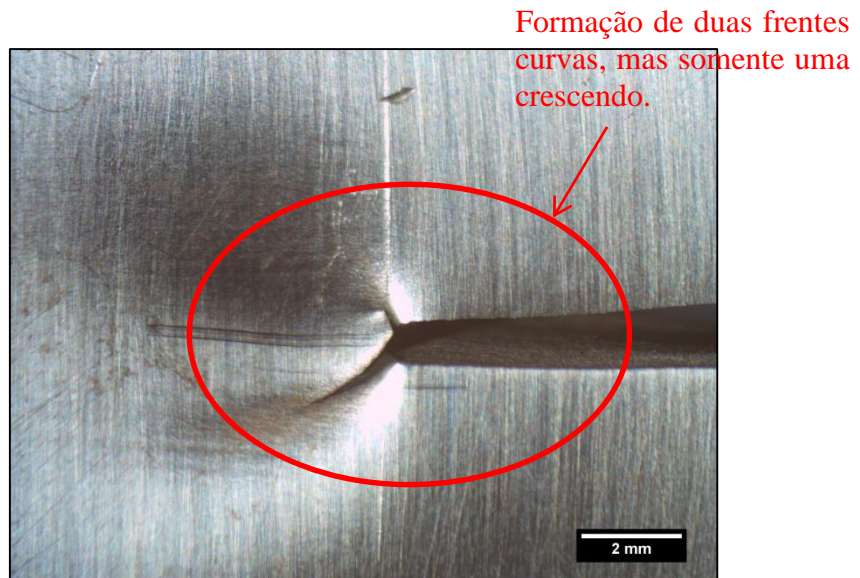


Figura 4.20: CP 03_CANA_1x10⁻⁵.

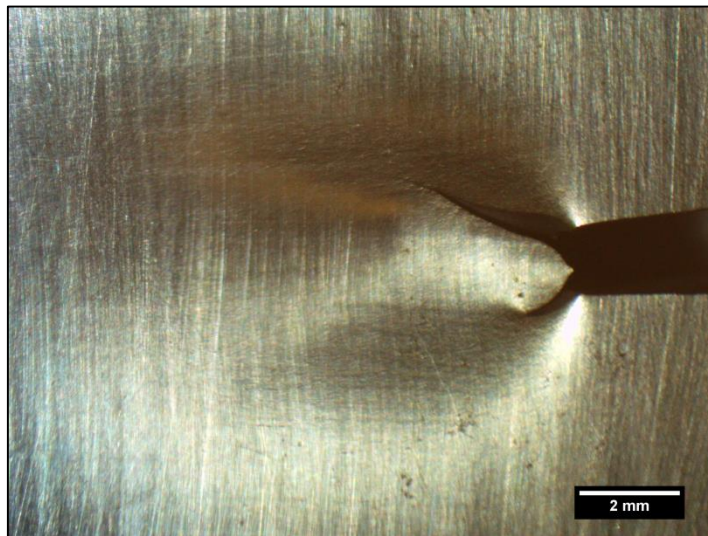


Figura 4.21: CP 04_CANA_1x10⁻⁵.

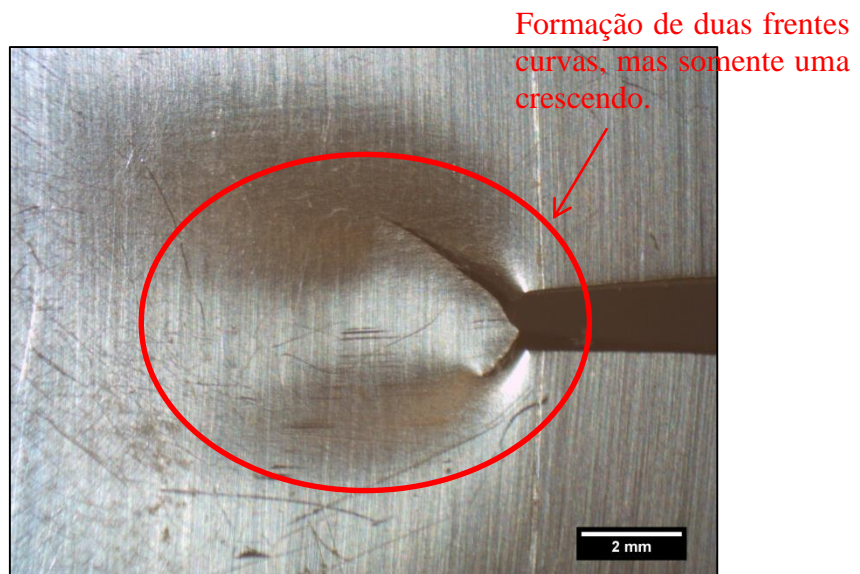


Figura 4.22: CP 05_CANA_4x10⁻⁶.

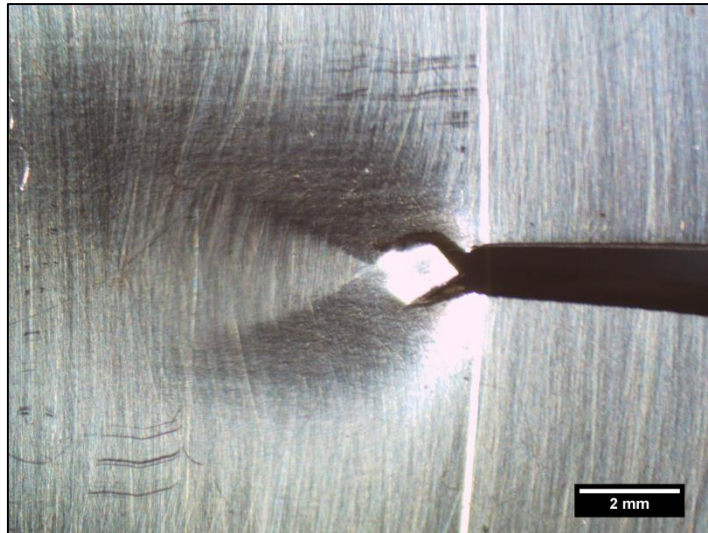


Figura 4.23: CP 06_CANA_4x10⁻⁶.

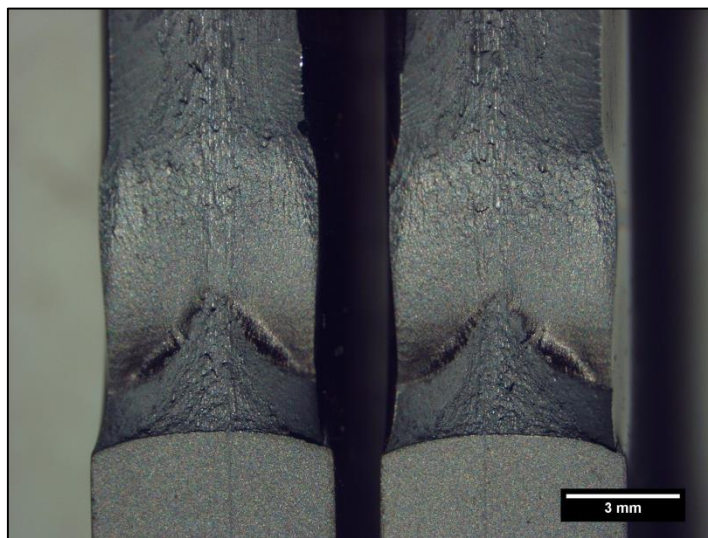


Figura 4.24: CP 03_CANA_1x10⁻⁵.

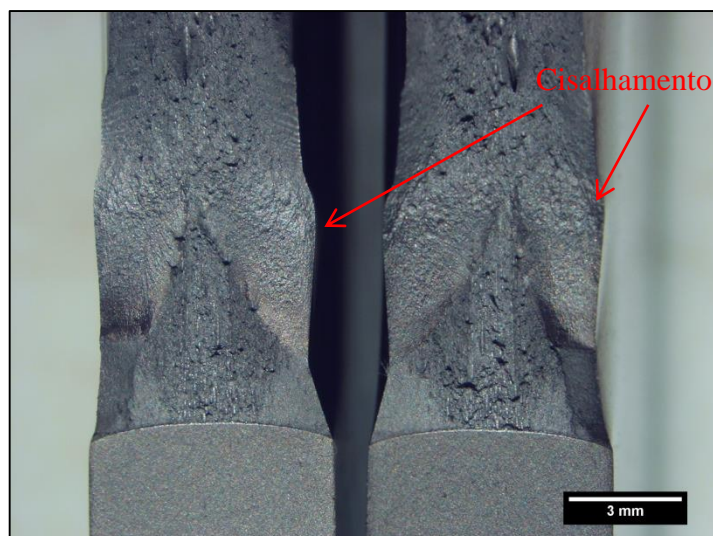


Figura 4.25: CP 04_CANA_1x10⁻⁵.

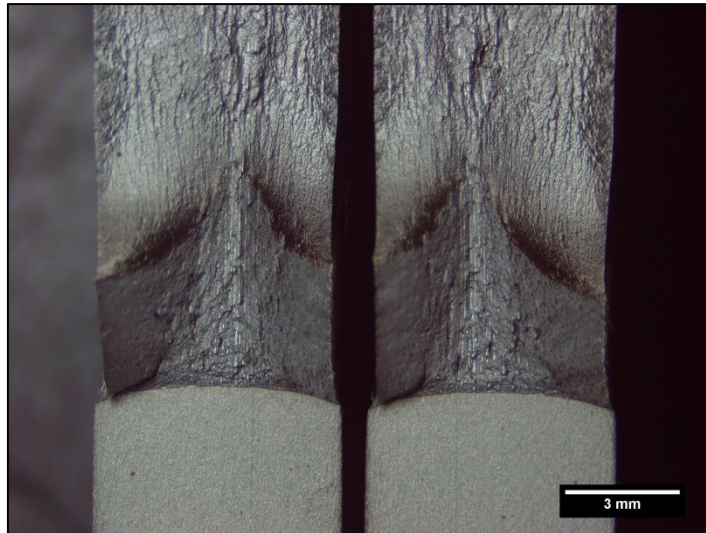


Figura 4.26: CP 05_CANA_4x10⁻⁶.

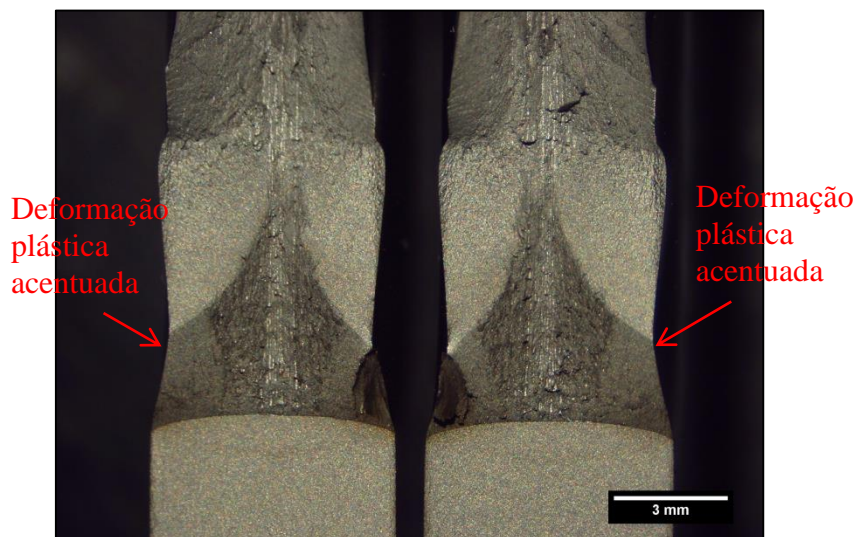


Figura 4.27: CP 06_CANA_4x10⁻⁶.

Para os CP's ensaiados no meio Etanol de cana o que se vê nas imagens são características de fratura dúctil, tal qual visto nos CP's ensaiados Ao ar. Inclusive sendo possível ver na Figura 4.28 bastante deformação nas laterias do CP, provando a ductilidade.

4.2.1.3 Ensaios em Etanol de milho

As Figuras 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32 apresentam os CP's após o ensaio. Já as fraturas dos CP's ensaiados no meio etanol de milho são apresentadas nas figuras 4.33, 4.34, 4.35 e 4.36.

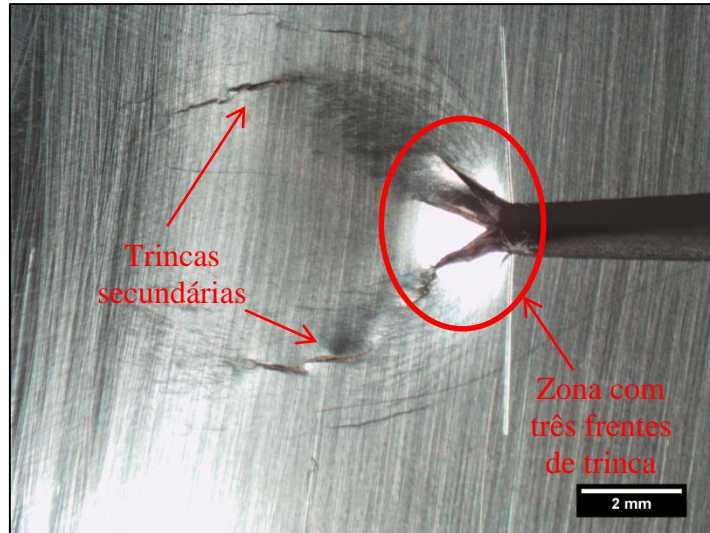


Figura 4.28: CP 07_MILHO_1x10⁻⁵.

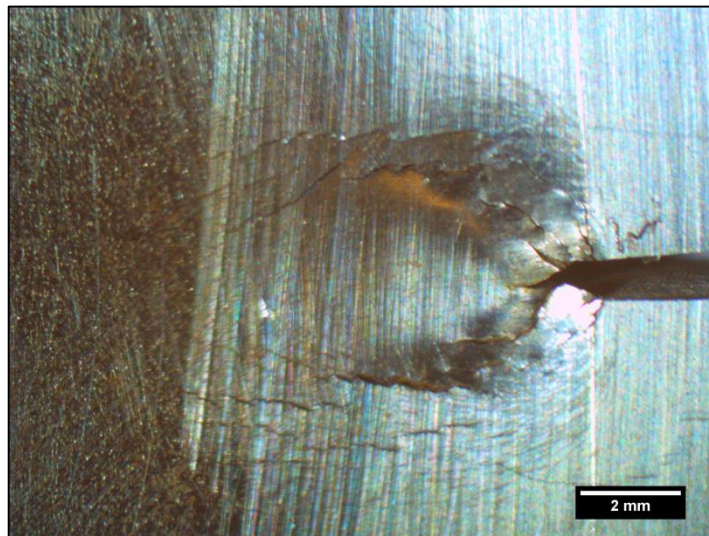


Figura 4.29: CP 08_MILHO_1x10⁻⁵.

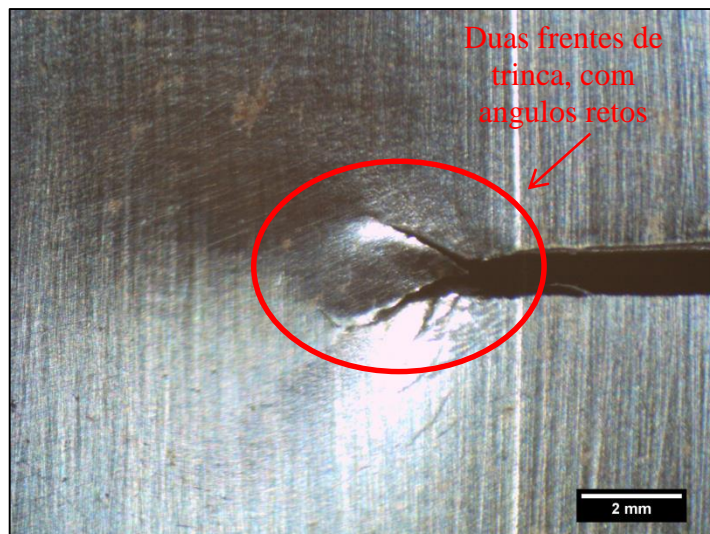


Figura 4.30: CP 09_MILHO_4x10⁻⁶.

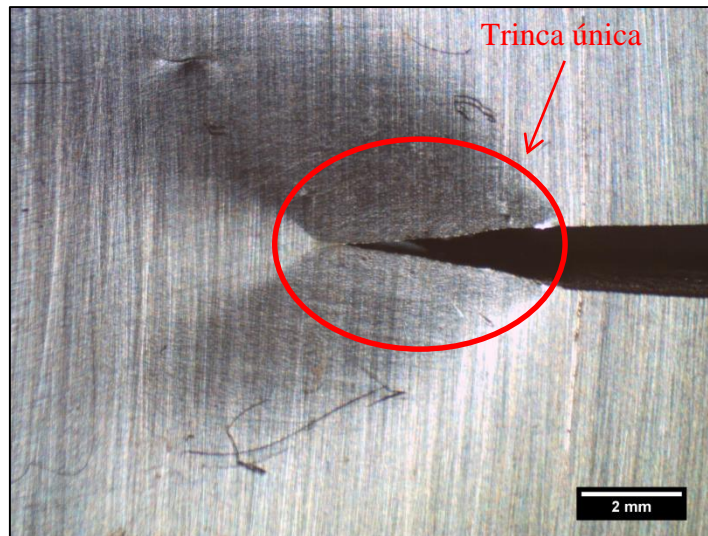


Figura 4.31: CP 10_MILHO_4x10⁻⁶.

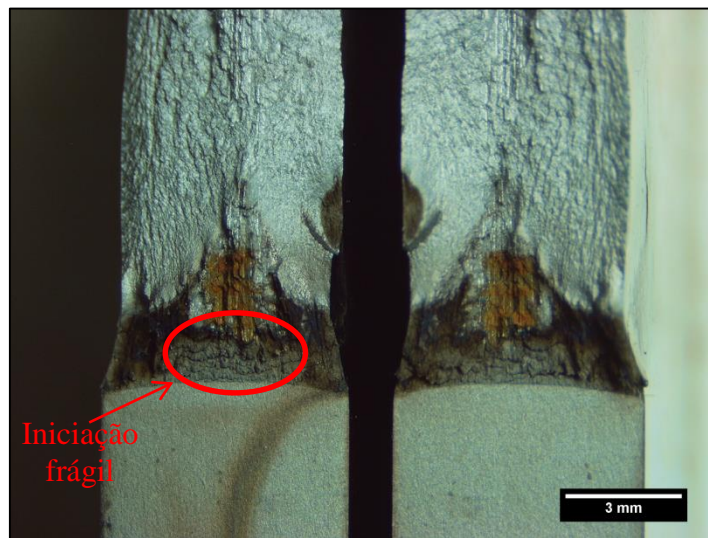


Figura 4.32: CP 07_MILHO_1x10⁻⁵.

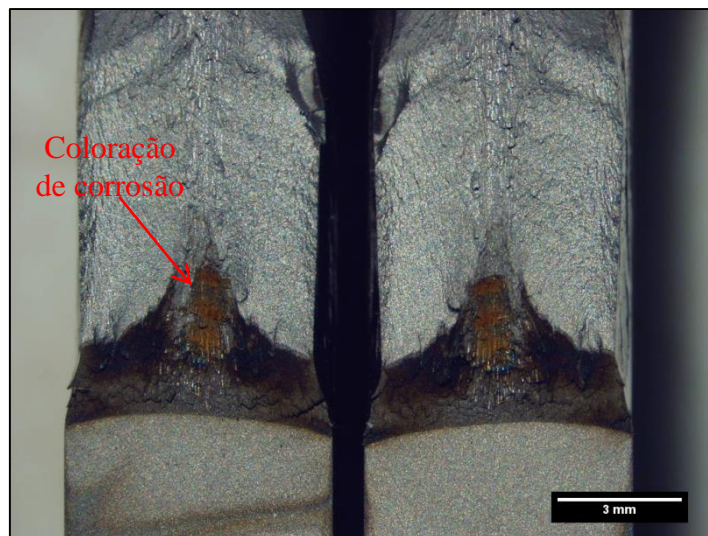


Figura 4.33: CP 08_MILHO_1x10⁻⁵.

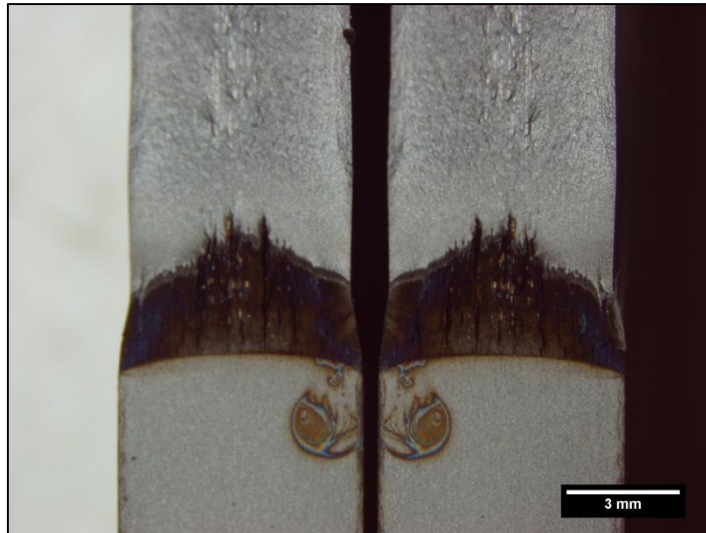


Figura 4.34: CP 09_MILHO_4x10⁻⁶.

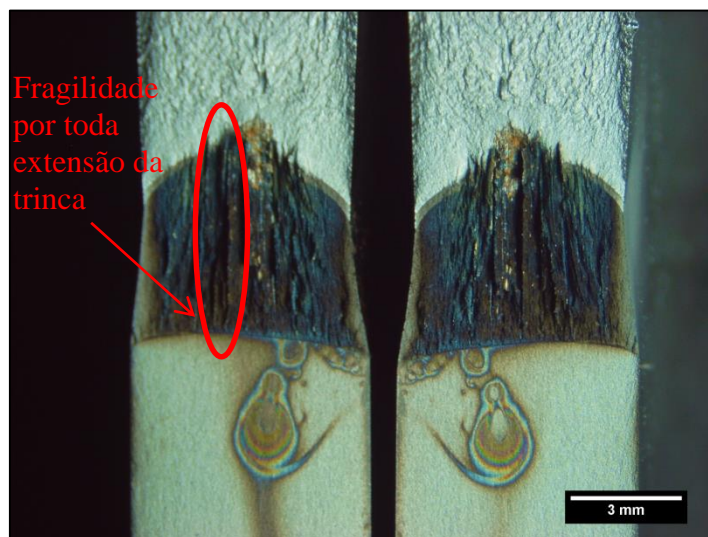


Figura 4.35: CP 10_MILHO_4x10⁻⁶.

Os resultados das fractografias na lupa e imagens da trinca dos CP's ensaiados no meio Etanol de milho deixam evidenciada a fragilidade da fratura, pois comparativamente é possível notar a diferença entre ele e os ensaiados Ao ar e no Etanol de cana. Apresenta ainda individualmente várias características de fragilidade, tais como trincas com angulos retos (necessita menor energia para propagar) crescendo igualmente, trincas secundárias, trincas únicas, evidencias de coloração de corrosão, trincas do inicio ao fim da fratura (no caso mais fragilizado, como na Figura 4.36) e fraturas mistas (iniciação com fragilidade e complemento dúctil, exibido na Figura 4.33).

4.2.2 Fractografias no MEV

4.2.2.1 Ensaios Ao ar

As Figuras 4.37 e 4.38 mostram as superfícies de fratura do CP 01 e as Figuras 4.39 e 4.40 apresentam as superfícies de fratura do CP 02, ensaiados ao ar e com diferentes aumentos. Estas revelam um micro mecanismo de fratura predominantemente por coalescimento de microcavidades (*dimples*), caracterizando uma fratura dúctil.

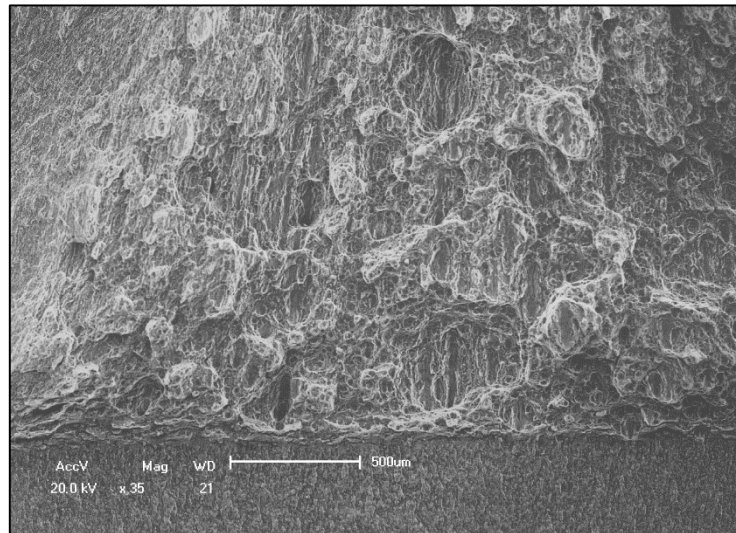


Figura 4.36: CP 01_AR_1x10⁻⁵.

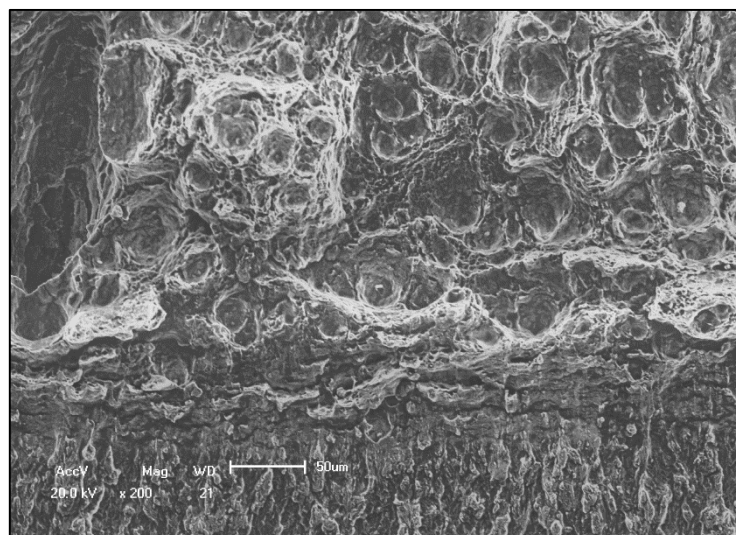


Figura 4.37: CP 01_AR_1x10⁻⁵.

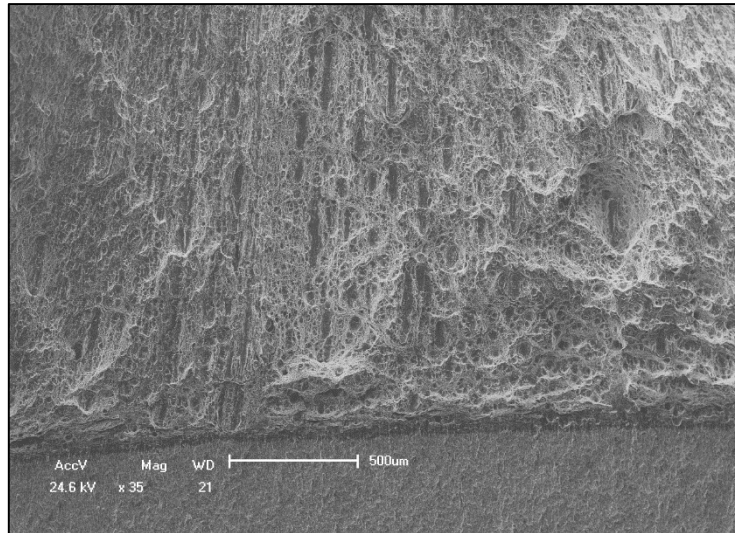


Figura 4.38: CP 02_AR_1x10⁻⁵.

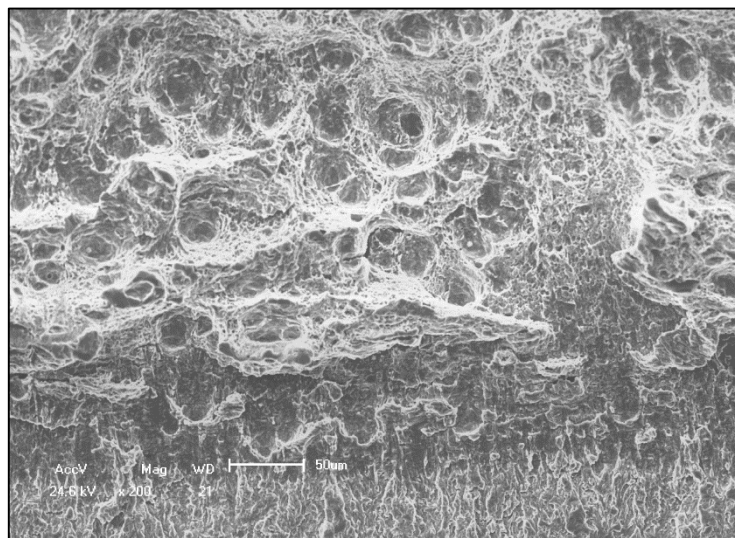


Figura 4.39: CP 02_AR_1x10⁻⁵.

4.2.2.2 *Ensaio em Etanol de cana*

Os corpos de prova fraturados no meio etanol de cana encontram-se a seguir, estes apresentaram micro mecanismo de fratura predominante de coalescimento de microcavidades, conforme mostram as Figuras 4.41 e 4.42 (CP 03), Figuras 4.43 e 4.44 (CP 04), Figuras 4.45 e 4.46 (CP 05) e Figuras 4.47 e 4.48 (CP 06).

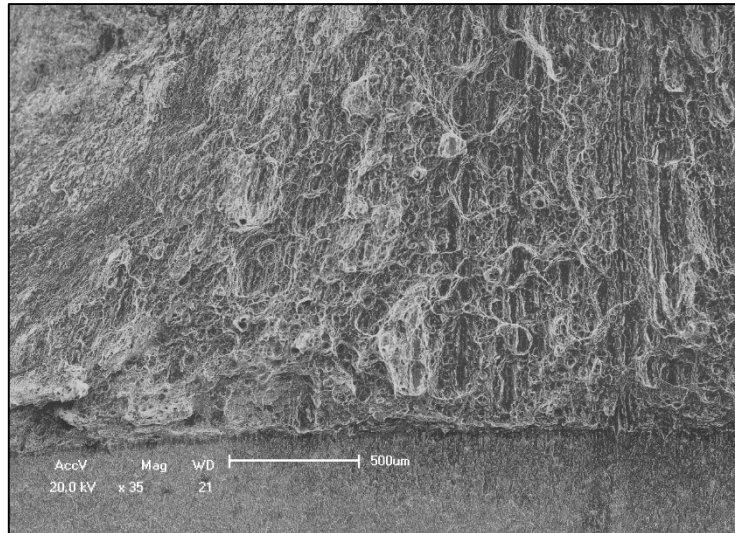


Figura 4.40: CP 03_CANA_1x10⁻⁵.

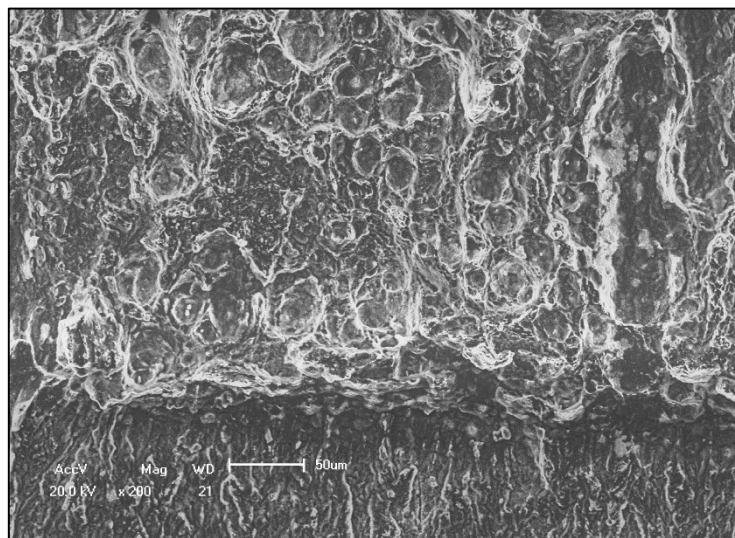


Figura 4.41: CP 03_CANA_1x10⁻⁵.

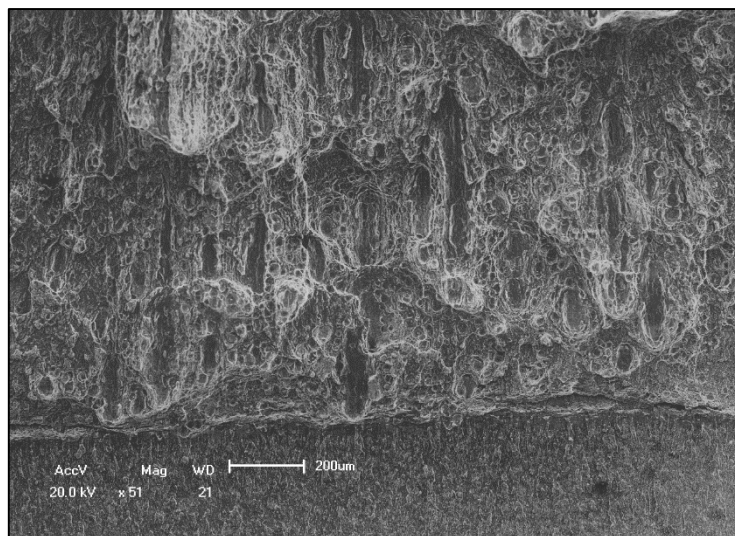


Figura 4.42: CP 04_CANA_1x10⁻⁵.

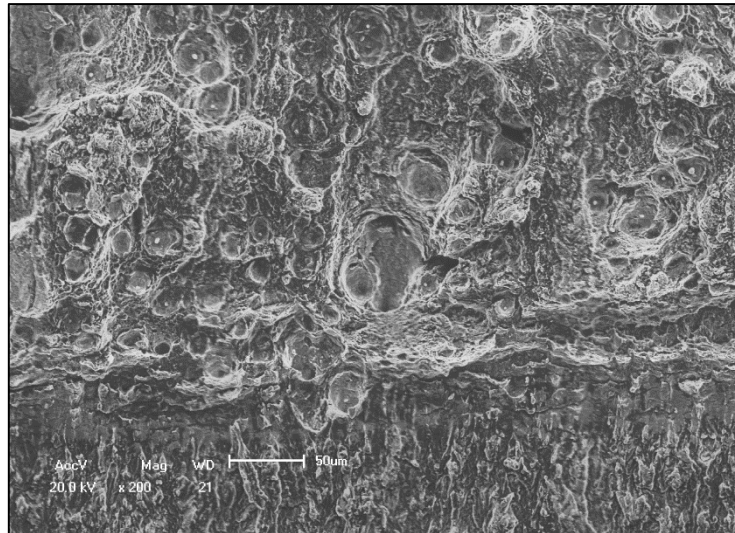


Figura 4.43: CP 04_CANA_1x10⁻⁵.

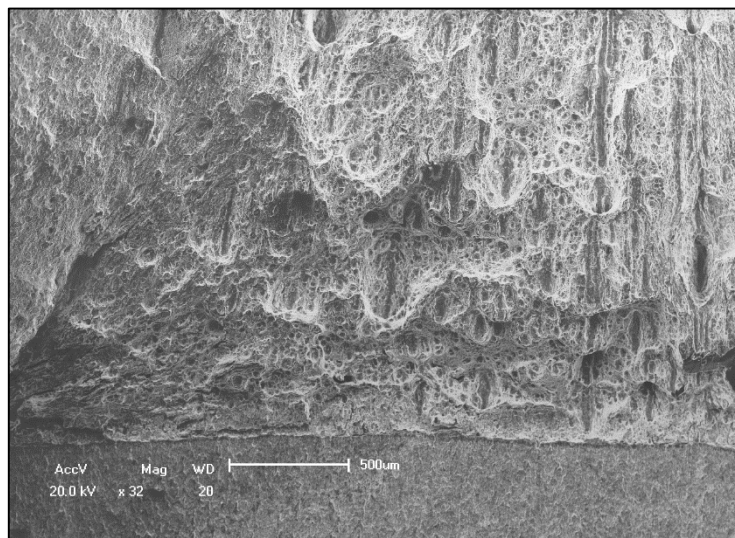


Figura 4.44: CP 05_CANA_4x10⁻⁶.

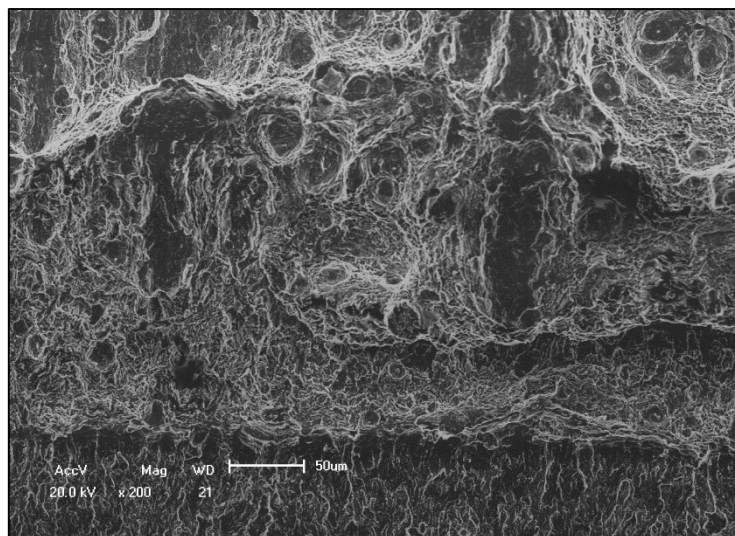


Figura 4.45: CP 05_CANA_4x10⁻⁶.

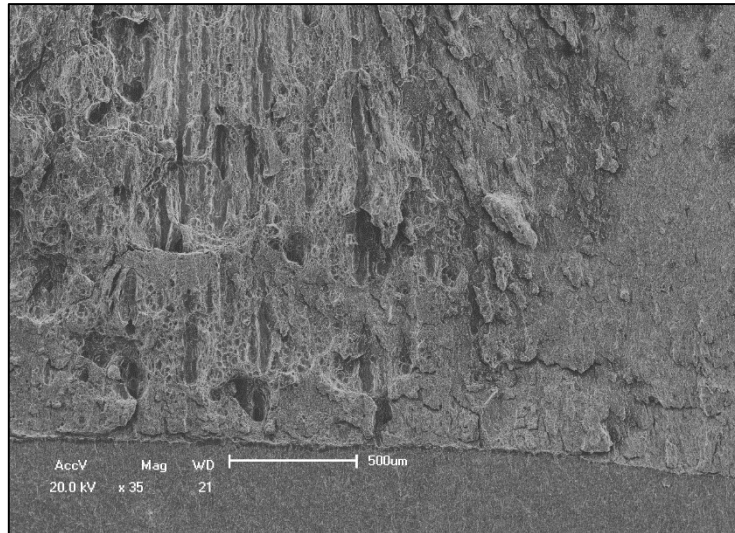


Figura 4.46: CP 06_CANA_4x10⁻⁶.

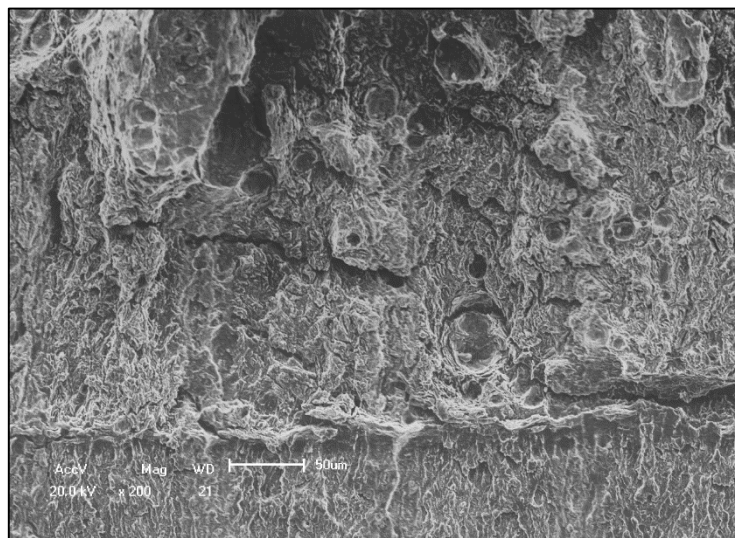


Figura 4.47: CP 06_CANA_4x10⁻⁶.

4.2.2.3 *Ensaio em Etanol de milho*

Os corpos de prova fraturados no meio etanol de milho encontram-se a seguir, estes apresentaram micro mecanismo de fratura predominante de facetas intergranulares e quasi-clivagem, conforme mostram as Figuras 4.49 e 4.50 (CP 07), Figuras 4.51 e 4.52 (CP 08), Figuras 4.53 e 4.54 (CP 09) e Figuras 4.55 e 4.56 (CP 10). Nas imagens das Figuras 4.53 e 4.55 que representam os CP's 09 e 10, respectivamente, é possível observar-se que a trinca cresceu de forma frágil em sua totalidade, o que não é visto nas imagens dos CP's 07 e 08, que tem suas trincas com iniciação frágil e complemento dúctil (formando uma fratura mista).

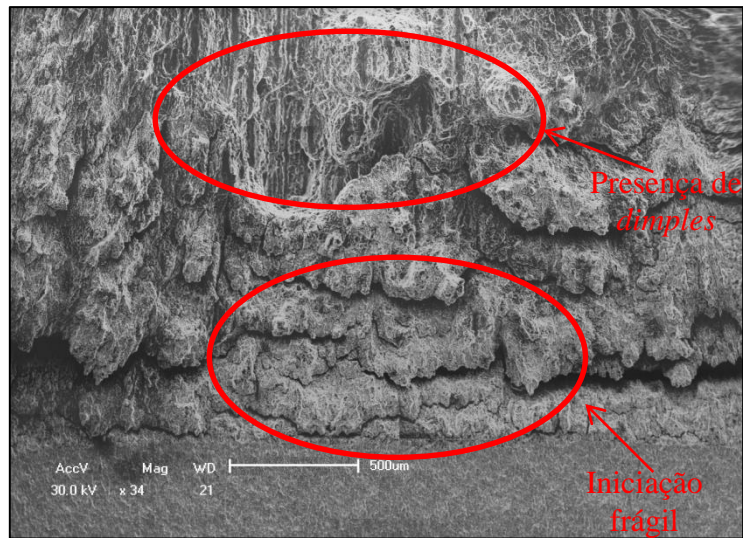


Figura 4.48: CP 07_MILHO_1x10⁻⁵.

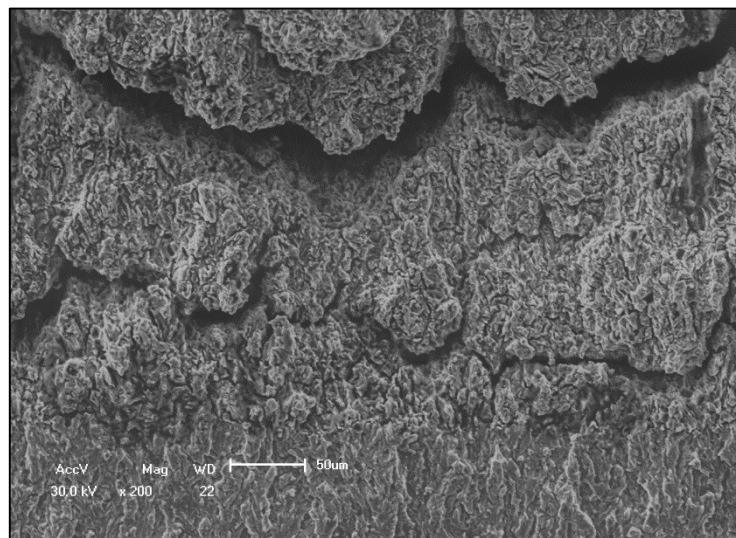


Figura 4.49: CP 07_MILHO_1x10⁻⁵.

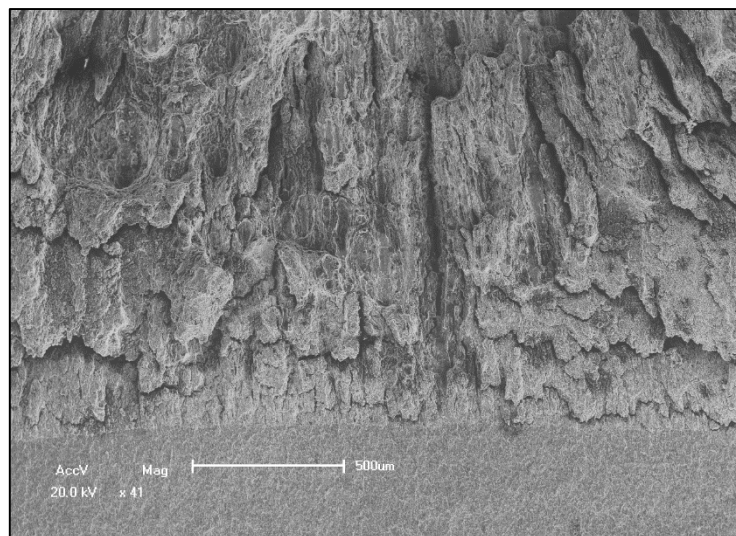


Figura 4.50: CP 08_MILHO_1x10⁻⁵.

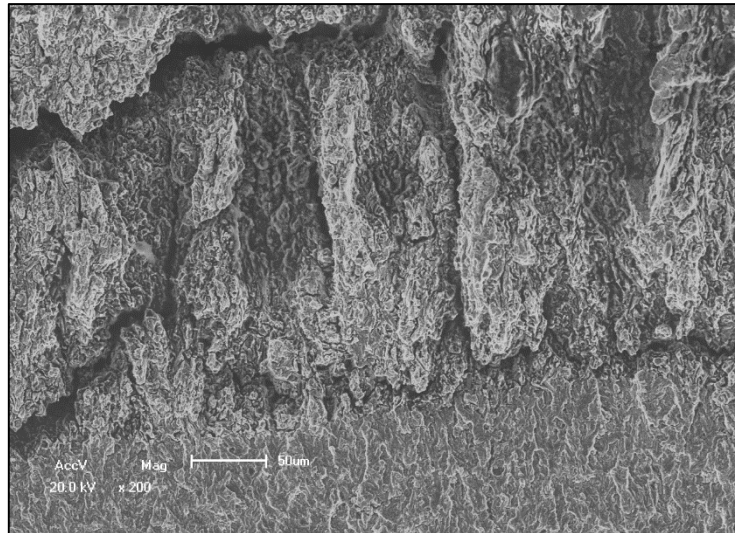


Figura 4.51: CP 08_MILHO_1x10⁻⁵.

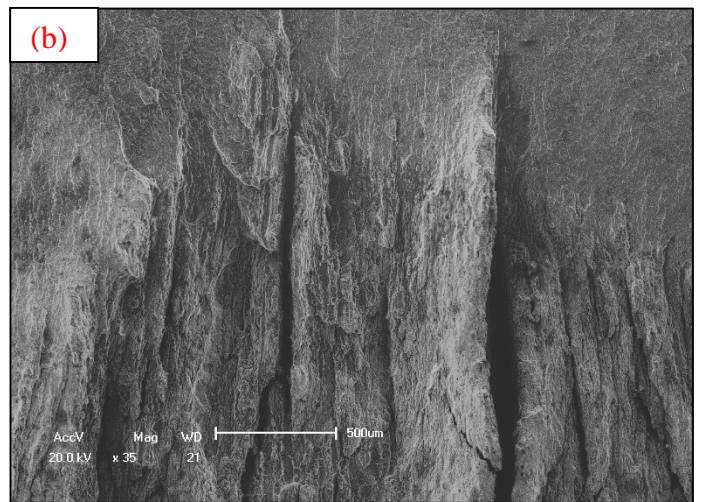
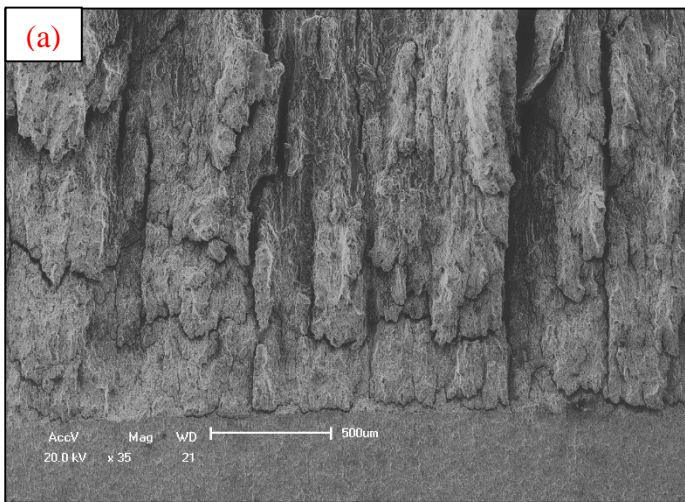


Figura 4.52: CP 09_MILHO_4x10⁻⁶.

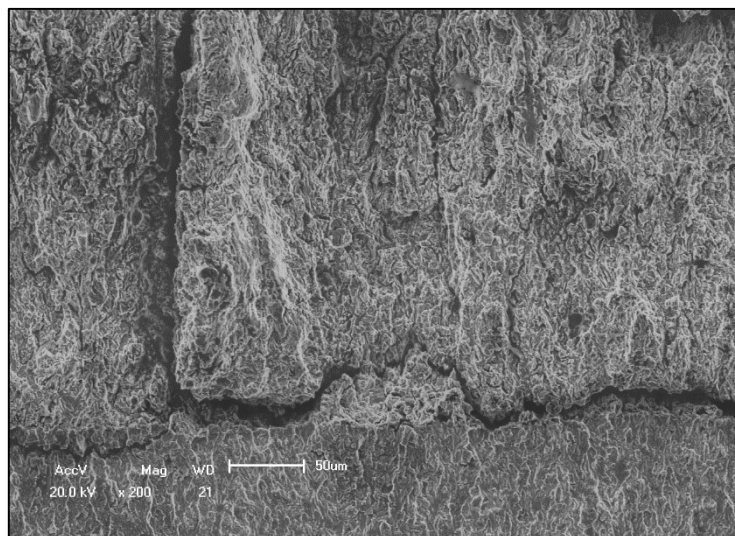


Figura 4.53: CP 09_MILHO_4x10⁻⁶.

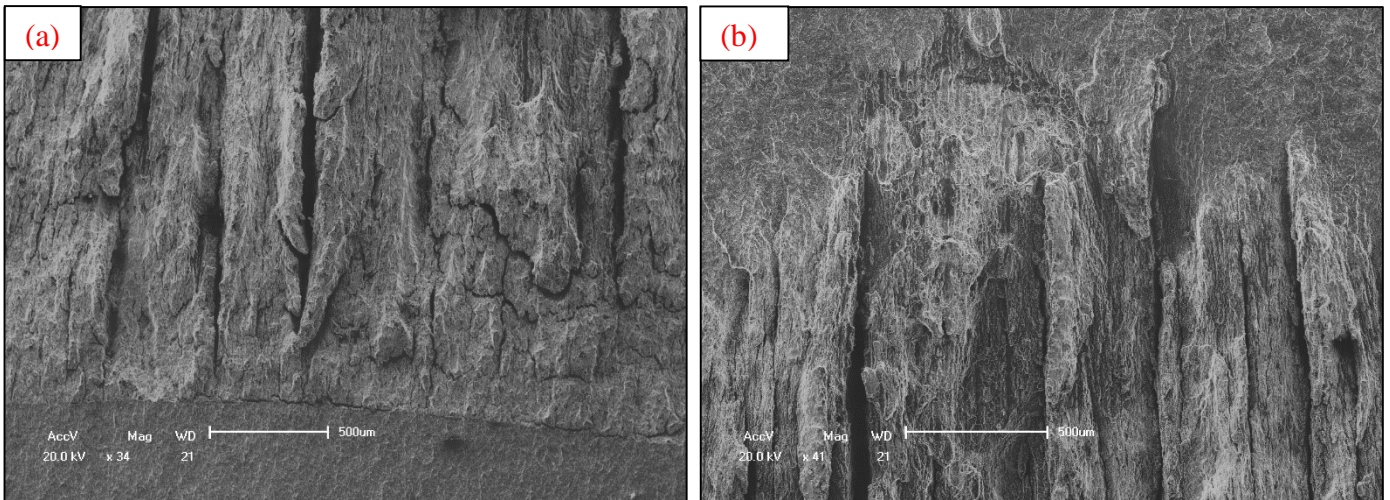


Figura 4.54: CP 10_MILHO_4x10⁻⁶.

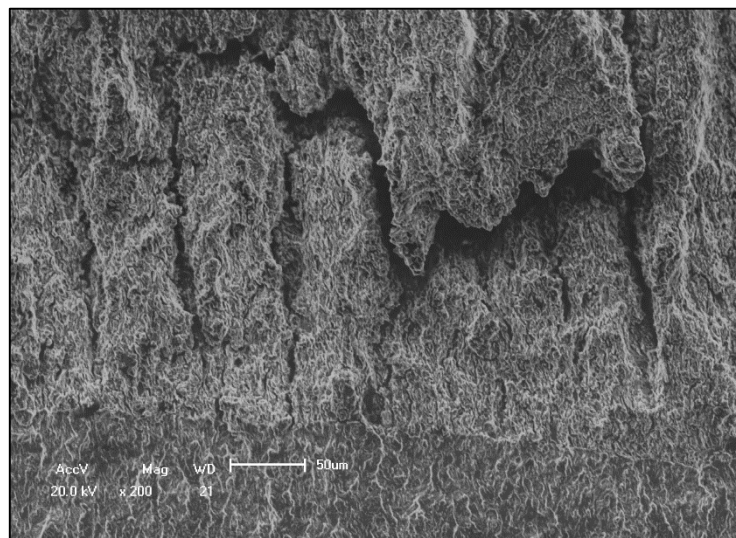


Figura 4.55: CP 10_MILHO_4x10⁻⁶.

Através das análises da fratura feitas no MEV foi possível concluir que os CP's ensaiados ao ar e no meio Etanol de cana, apresentaram fraturas através de mecanismos dúcteis (presença de coalescimento microcavidades). Enquanto os CP's que foram ensaiados no meio Etanol de milho apresentaram diferença entre si, dependendo da velocidade em que o CP foi ensaiado, onde os CP's 07 e 08 (ensaiados a velocidade de 1×10^{-5} mm/s) tiveram fratura com dois mecanismos distintos (iniciação frágil, através de facetas intergranulares e no restante dúctil, com presença de *dimples*), já os CP's 09 e 10 (ensaiados à 4×10^{-6} mm/s) apresentaram fratura em sua totalidade fragilizada (pelos mecanismos de *quasi-clivagem* e com facetas intergranulares).

4.3 DIAGRAMAS FAD E SIMULAÇÕES

Através do programa Vindio foram plotados diagramas FAD para simulação de integridade estrutural de um duto do aço API 5L X70 com dados de K_{IC}/K_{IEAC} obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura de cada CP, com valores nominais aos quais o duto foi projetado e/ou sofre em campo (dentre eles a pressão de 60 bar), de onde foram encontrados os valores de trinca crítica para cada caso. Além disto, foram simulados também diagramas FAD em condições mais severas de pressão de trabalho que o duto poderia vir a operar (120 bar e 180 bar).

4.3.1 Diagramas FAD

4.3.1.1 Ensaios Ao ar

As Figuras 4.57 e 4.58 correspondem aos diagramas FAD dos CP's 01 e 02, respectivamente, onde é possível determinar o tamanho de defeito crítico baseado no valor de K_{IC} aparente encontrado nos ensaios.

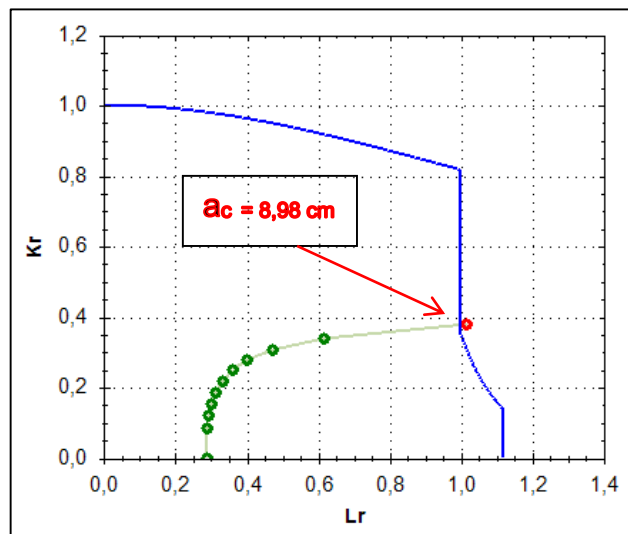


Figura 4.56: Curva FAD para dados de K_{IC} do CP 01_AR_1x10⁻⁵.

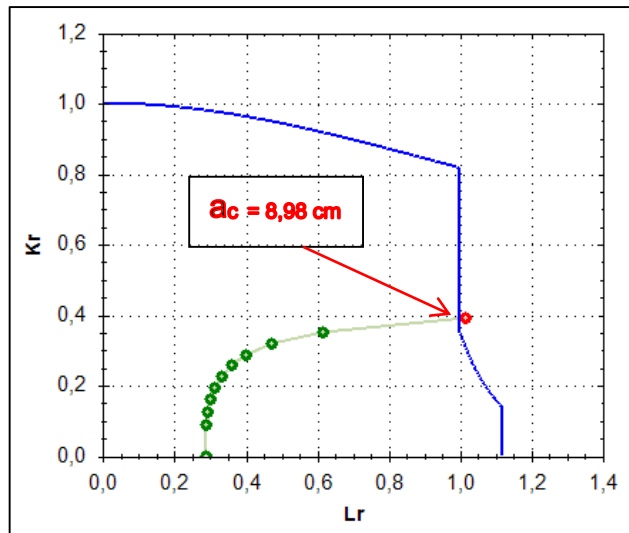


Figura 4.57: Curva FAD para dados de K_{IC} do CP 02_AR_1x10⁻⁵.

4.3.1.2 Ensaios em Etanol de cana

As Figuras 4.59 a 4.62 correspondem aos diagramas FAD dos CP's 03, 04, 05 e 06, respectivamente, onde é possível determinar o tamanho de defeito crítico baseado no valor de K_{IEAC} aparente encontrado nos ensaios.

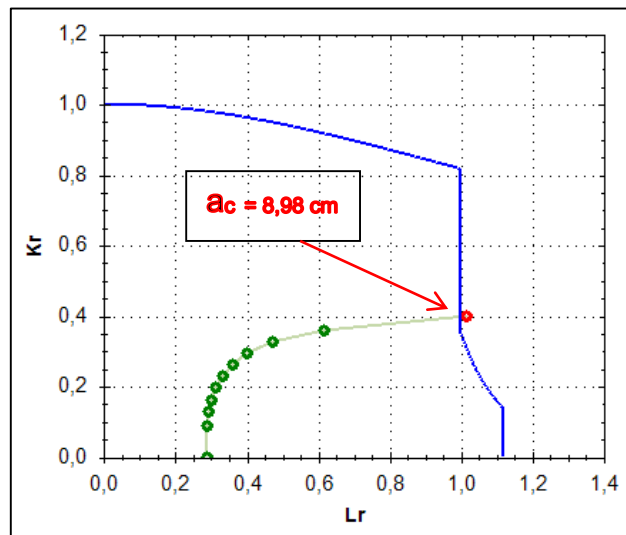


Figura 4.58: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 03_CANA_1x10⁻⁵.

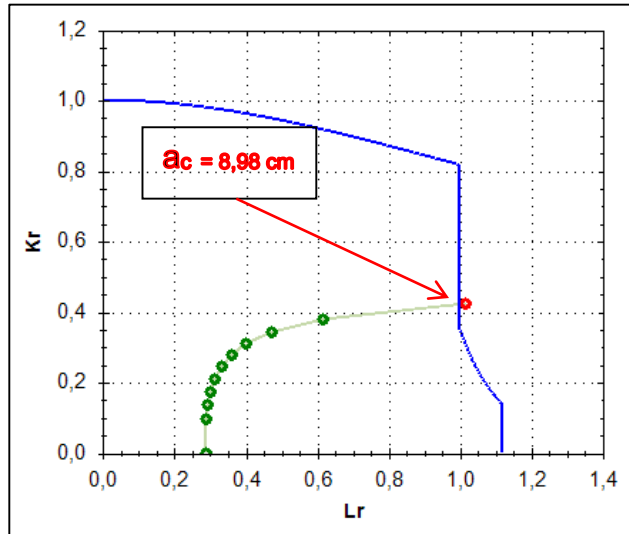


Figura 4.59: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 04_CANA_1x10⁻⁵.

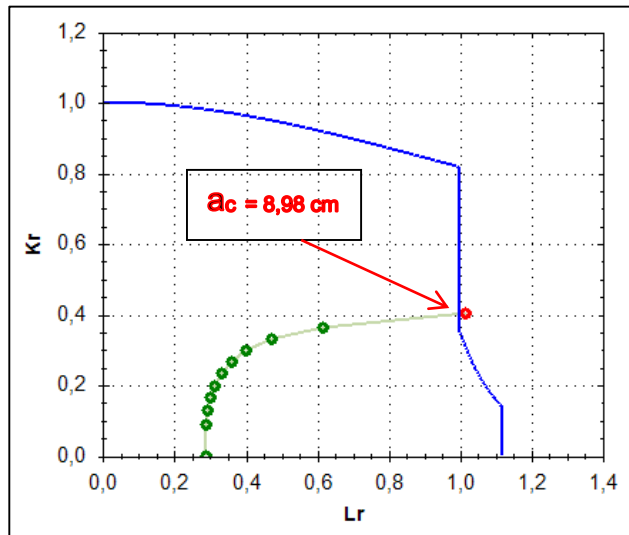


Figura 4.60: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 05_CANA_4x10⁻⁶.

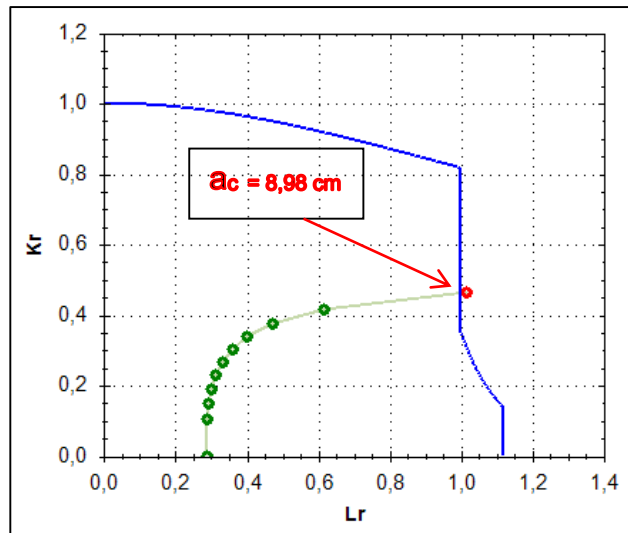


Figura 4.61: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 06_CANA_4x10⁻⁶.

4.3.1.3 Ensaios em Etanol de milho

As Figuras 4.63 a 4.66 correspondem aos diagramas FAD dos CP's 07, 08, 09 e 10, respectivamente, onde é possível determinar o tamanho de defeito crítico baseado no valor de K_{IEAC} aparente encontrado nos ensaios.

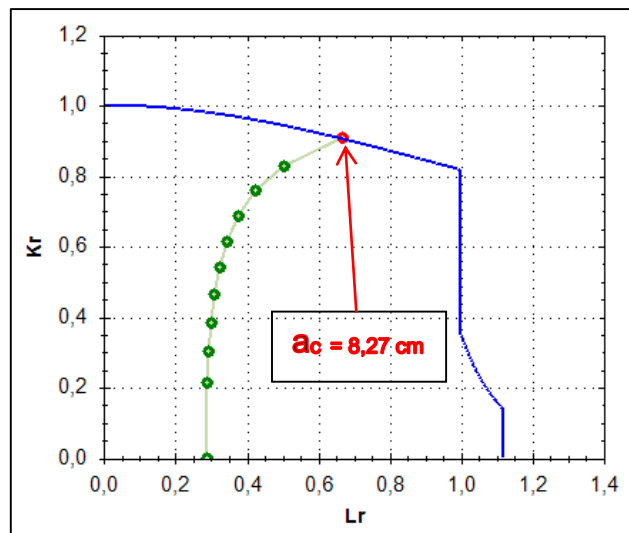


Figura 4.62: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 07_MILHO_1x10⁻⁵.

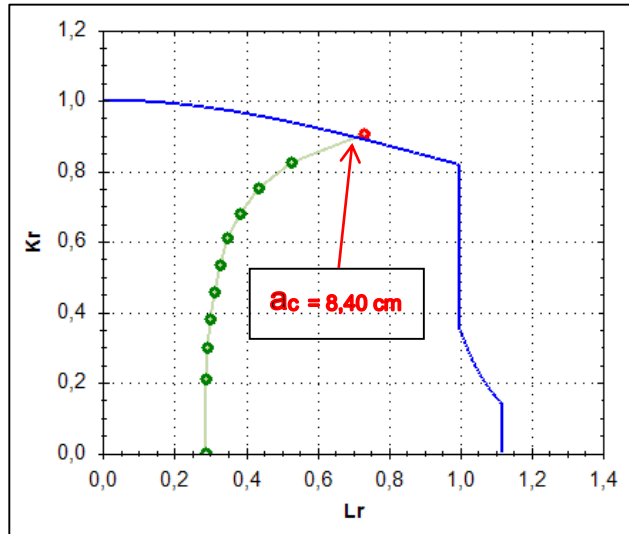


Figura 4.63: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 08_MILHO_1x10⁻⁵.

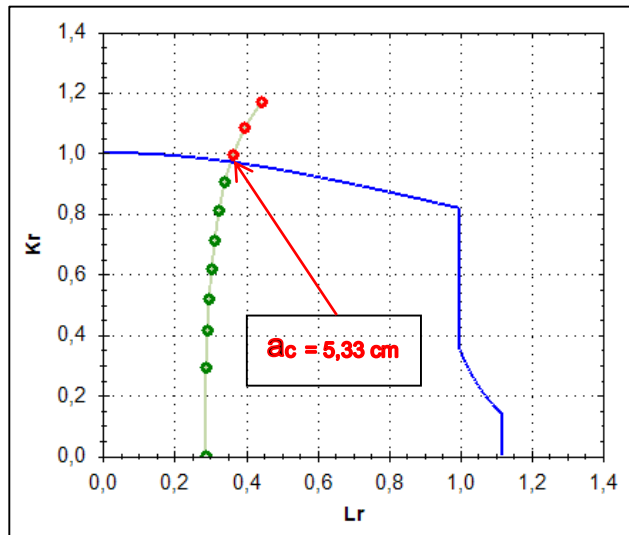


Figura 4.64: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 09_MILHO_4x10⁻⁶.

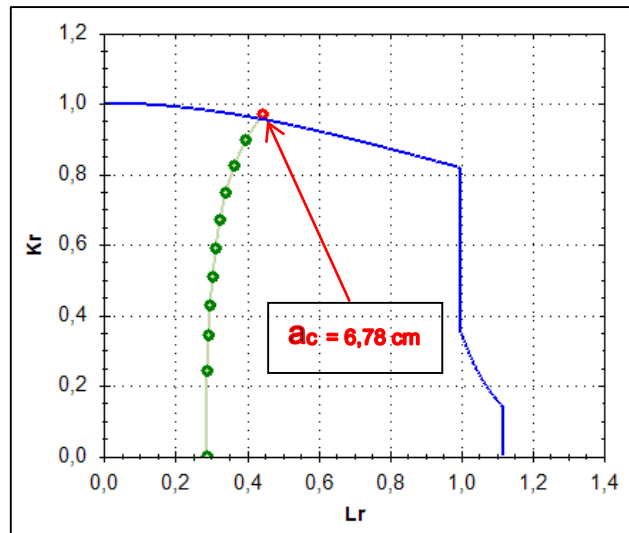


Figura 4.65: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 10_MILHO_4x10⁻⁶.

Segundo ANDERSON, 2005 nos diagramas FAD quando a fratura for próxima do eixo das abscissas a fratura será dúctil, quando for próxima ao eixo das ordenadas a fratura será frágil e se a fratura recair próxima ao joelho da curva FAD a fratura será mista. Os diagramas FAD mostraram que os meio ao ar e etanol de cana sempre (com uma pressão de 60 bar) tem sua fratura na zona de fratura dúctil. No entanto, os CP's ensaiados no meio etanol de milho à uma velocidade de 1×10^{-5} mm/s terão a fratura na zona mista (frágil + dúctil), enquanto os CP's que representam o meio etanol de milho à uma velocidade de 4×10^{-6} mm/s apresentam fratura que correspondem a zona frágil.

Os resultados destes diagramas (que representam casos reais de atuação do duto) concordam com os resultados obtidos em escala reduzida, como é possível comprovar através das fractografias feitas em lupa e MEV.

4.3.2 Simulações

Foram ainda feitas simulações utilizando-se o programa Vindio, para casos onde o duto operasse a pressão de 120 bar e 180 bar, afim de verificar a segurança do material operar nestas condições exposto aos meios estudados.

A seguir nas Figuras de 4.67 a 4.76 serão expostos os diagramas FAD resultado destas simulações com o resultado de trinca longitudinal crítica, para cada CP ensaiado.

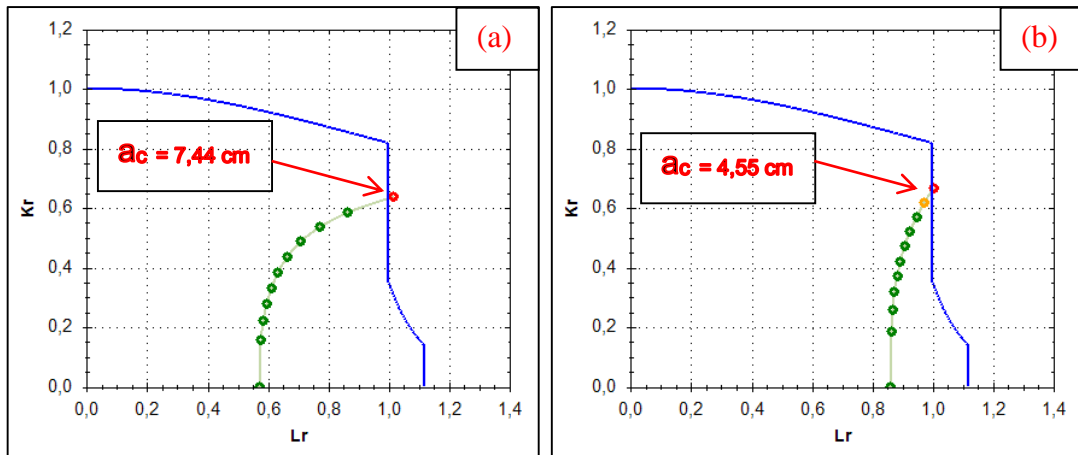


Figura 4.66: Curva FAD para dados de K_{IC} do CP 01_AR_1x10⁻⁵ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

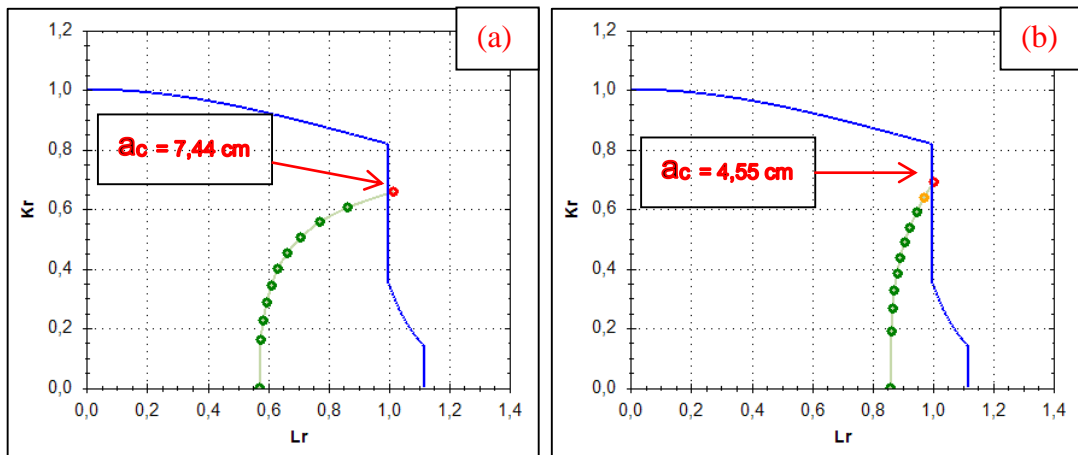


Figura 4.67: Curva FAD para dados de K_{IC} do CP 02_AR_1x10⁻⁵ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

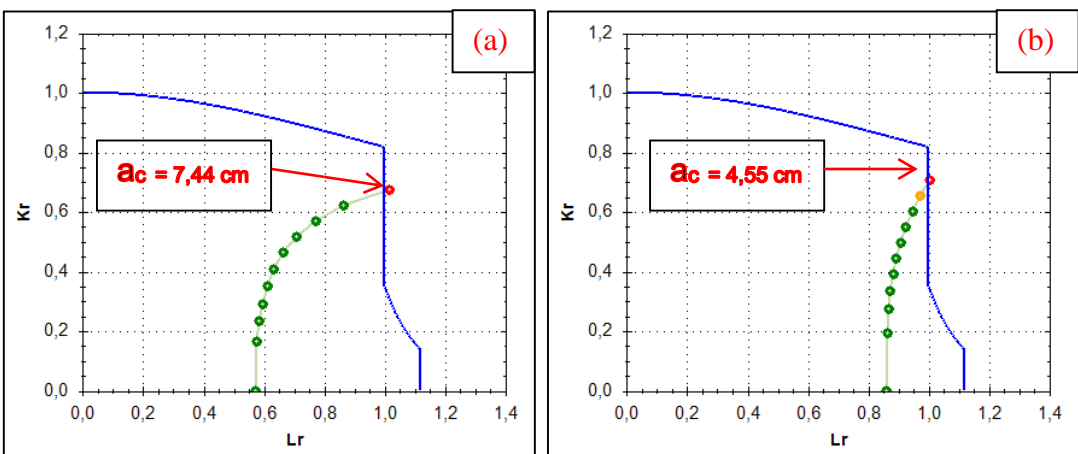


Figura 4.68: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 03_CANA_1x10⁻⁵ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

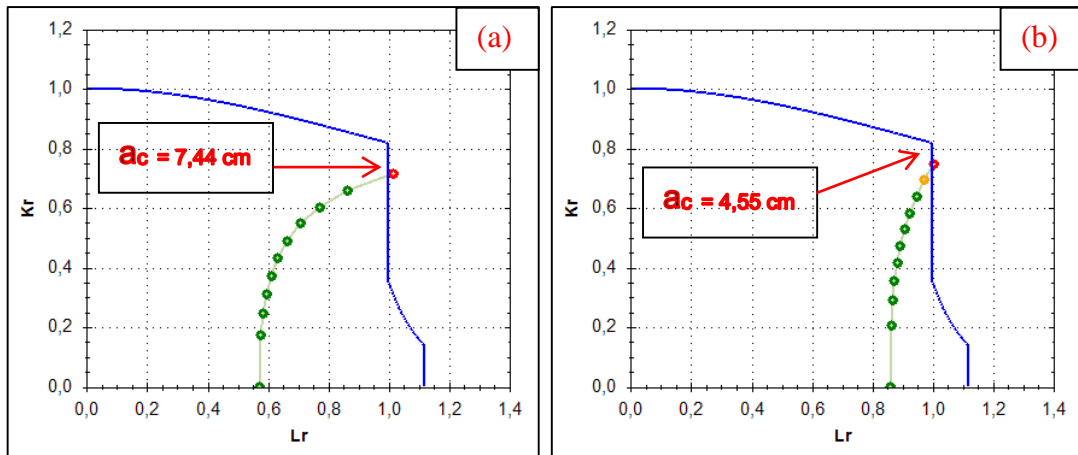


Figura 4.69: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 04_CANA_1x10⁻⁵ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

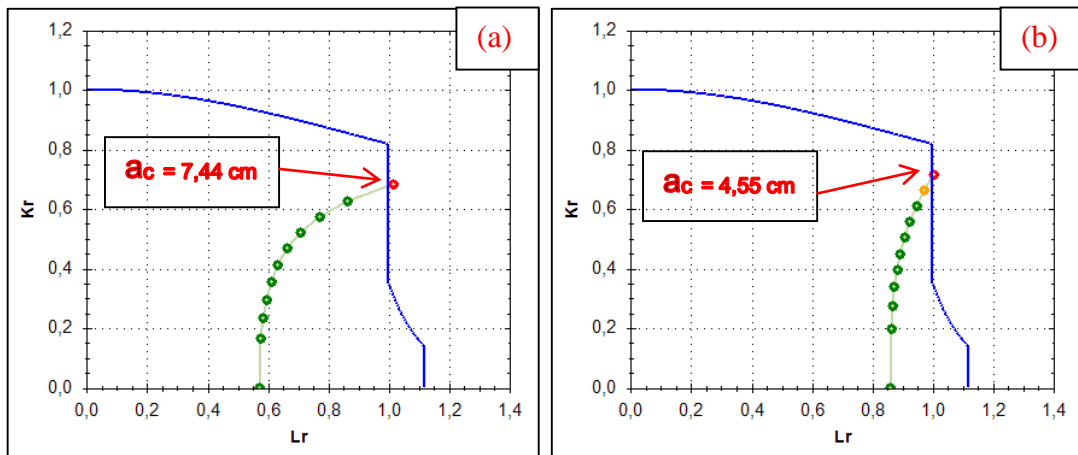


Figura 4.70: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 05_CANA_4x10⁻⁶ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

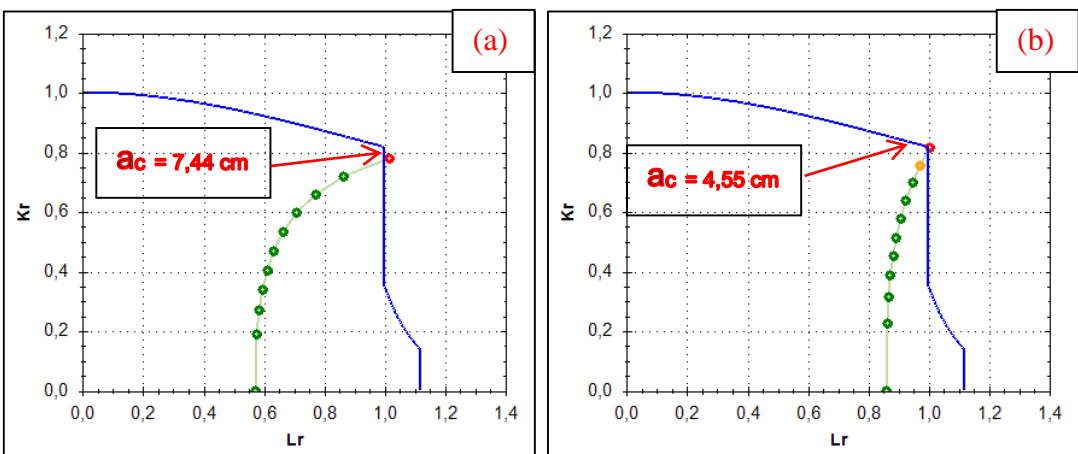


Figura 4.71: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 06_CANA_4x10⁻⁶ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

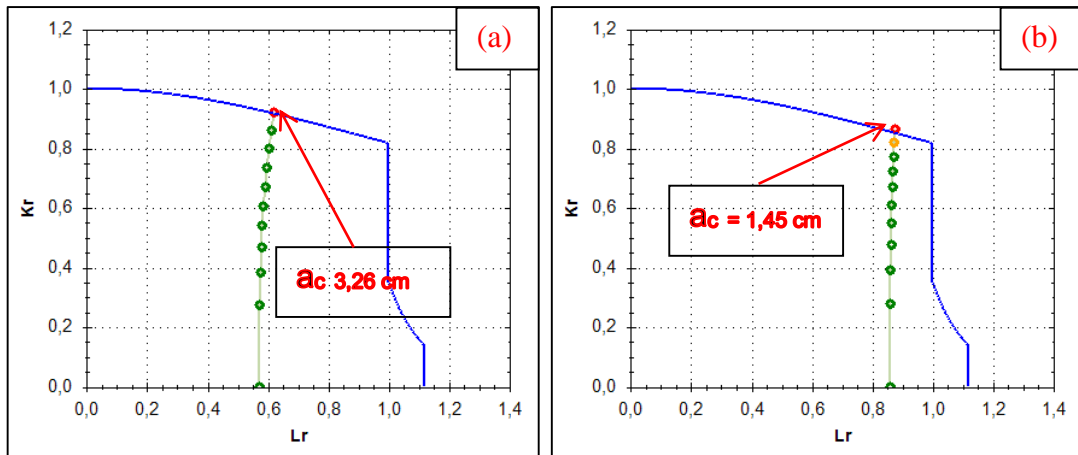


Figura 4.72: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 07_MILHO_1x10⁻⁵ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

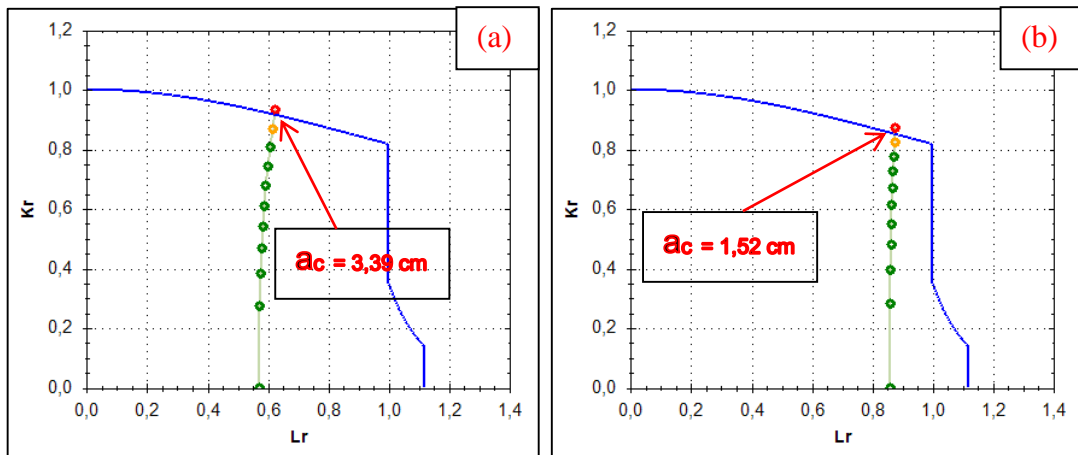


Figura 4.73: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 08_MILHO_1x10⁻⁵ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

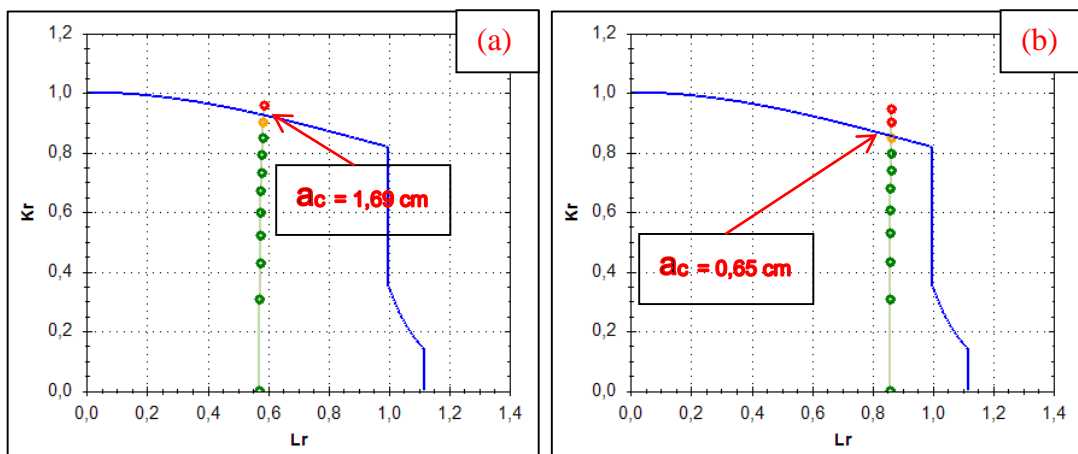


Figura 4.74: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 09_MILHO_4x10⁻⁶ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

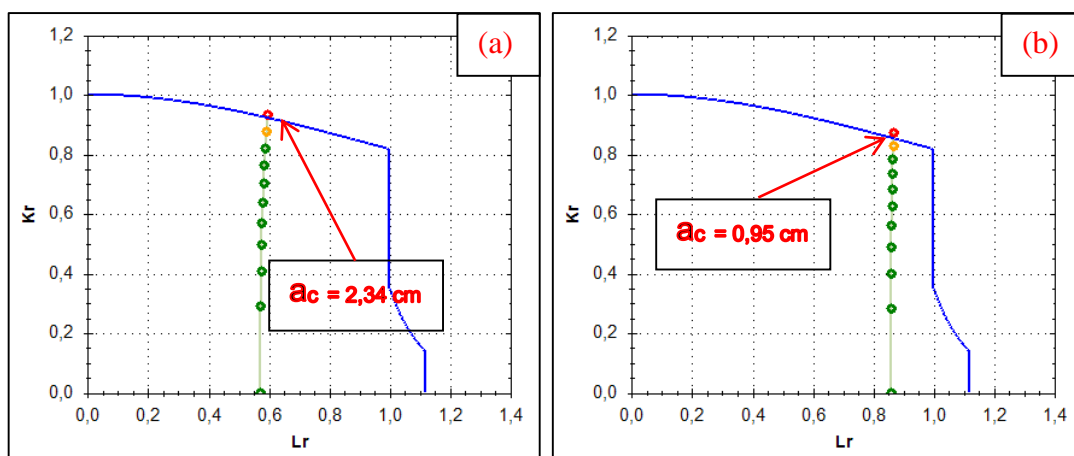


Figura 4.75: Curva FAD para dados de K_{IEAC} do CP 10_MILHO_4x10⁻⁶ em (a) para 120 bar e em (b) para 180 bar.

A seguir está apresentada a Tabela 4.2 com uma comparação dos resultados para a pressão de 60 bar e para as simulações com valores de pressão de 120 bar e 180 bar.

Tabela 4.2: resultados das simulações através do software Vindio.

CP	Meio	Velocidade de ensaio (mm/s)	K_{IEAC} aparente (MPa. \sqrt{m})	$K_{m\acute{a}x}$ (MPa. \sqrt{m})	Defeito Crítico (cm) 60 bar	Defeito Crítico (cm) 120 bar	Defeito Crítico (cm) 180 bar
01	Ao ar	1x10 ⁻⁵	94	113	8,98	7,44	4,55
02			91	108	8,98	7,44	4,55
03	Etanol	1x10 ⁻⁵	89	110	8,98	7,44	4,55
04			84	106	8,98	7,44	4,55
05	Cana	4x10 ⁻⁶	88	108	8,98	7,44	4,55
06			77	107	8,98	7,44	4,55
07	Etanol	1x10 ⁻⁵	36	107	8,27	3,26	1,45
08			37	107	8,40	3,39	1,52
09	Milho	4x10 ⁻⁶	24	99	5,33	1,69	0,65
10			29	98	6,78	2,34	0,95

Com base nos resultados de defeitos críticos obtidos nos FAD e melhor visualizados na Tabela 4.2 e com a forma de fraturas previstas pelo FAD é possível concluir que para a utilização do duto nas condições projetadas (operar com uma pressão de 60 bar), apenas no caso do mesmo exposto ao etanol de milho à uma velocidade de 4x10⁻⁶ mm/s representa um

risco considerável à integridade (isto se evidencia quando temos como parâmetro base o resultado dos resultados obtidos com dados dos CP's ensaiados ao ar), mesmo no caso do duto exposto ao etanol de milho à velocidade de 1×10^{-5} mm/s apresentou uma pequena queda no tamanho crítico do defeito.

Já para as simulações feitas para uma operação com a pressão de 120 bar fica evidenciado que ao ar e em meio etanol de cana são viáveis, visto que a trinca crítica cai de 8,98 cm (à 60 bar, ao ar) para 7,44 cm, porém, o modo de fratura modifica-se de dúctil para misto. Enquanto, para os ensaio em meio etanol de milho as operações já seriam prejudicadas, pois o tamanho do defeito crítico cai a menos da metade do valor de defeito crítico dos ensaios ao ar (condição considerada parâmetro) e modo de fratura, para ambas velocidades, fica misto.

Nas simulações à pressão de 180 bar mostra que até as operações ao ar e em meio etanol de cana são prejudicadas, passando o defeito crítico de 8,98 cm (à 60 bar, ao ar) para 4,55 cm, com modo de fratura misto. Para as simulações nessa pressão e em meio etanol de milho a queda no tamanho da trinca crítica é muito acentuada (caindo a menos que 1 cm à velocidade de 4×10^{-6} mm/s), desqualificando sua utilização.

Alguns resultados vistos nas simulações chamam a atenção, como o fato de os valores de defeitos críticos convergirem a um mesmo valor máximo (formando um valor “teto”), que pode ser decorrente do fato de não haver casos (valores de K_{IC}/K_{IEAC}) que possam melhorar os resultados. Outro detalhe que estas simulações revelam é o fato de as operações em meio etanol de milho à 4×10^{-6} mm/s terem “melhorado” seu modo de fratura (passando de frágil para misto), apesar da maior severidade nas simulações, acredita-se que isto deve-se ao fato de a trinca iniciar de modo frágil e, a partir disto, a seção remanescente ser pequena o suficiente para não resistir mais a pressão exercida levando a um subsequente colapso plástico, ou seja, a partir de dado momento o meio passa a não mais influenciar no crescimento da trinca e sim o carregamento.

5.0 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos através dos ensaios nos CP's do aço API 5L X70 nos diferentes meios etanólicos (Cana e Milho) foi possível chegar a algumas conclusões, tais como:

- Nos ensaios realizados ao ar e em meio etanol de cana, independente da velocidade empregada, não houve variações significativas nos valores de K_{IC} / K_{IEAC} aparente e nem no de $K_{máx}$. Já para os ensaios realizados no meio etanol de milho a velocidade imposta influenciou diretamente os valores encontrados, o K_{IEAC} com velocidade de 1×10^{-5} mm/s caiu a cerca de 40% do valor de K_{IC} Ao ar e na velocidade de 4×10^{-6} mm/s, os valores caíram a cerca de 30% do valor encontrado nos ensaios Ao ar.

- Com o auxílio das análises fractográficas foi verificado ainda que os ensaios feitos ao ar e no meio etanol de cana apresentaram basicamente fratura dúctil por coalescimento de microcavidades, independente da velocidade imposta ao CP's. Por outro lado, os ensaios realizados frente ao meio etanol de milho apresentaram diferença na forma de fratura quando variada a velocidade empregada, onde, aqueles que tiveram imposta a velocidade de 1×10^{-5} mm/s apresentaram modo de fratura mista (inicialmente frágil, através de mecanismos de facetas intergranulares e *quasi-clivagem*, após isso a trinca cresceu sob regime dúctil com presença de *dimples*), enquanto os que foram realizados a 4×10^{-6} mm/s apresentaram fratura frágil em sua totalidade, com presença de facetas intergranulares e *quasi-clivagem*. Isto demonstra que este aço quando exposto ao meio etanol de milho tem desempenho prejudicado, mas ainda mais crítico quando adota-se regimes de ensaio conservadores (velocidades mais lentas).

- A partir dos tamanhos de trincas longitudinais críticas, obtidas nos diagramas FAD contruídos, é concluído que para os dados em que o duto opera/foi projetado apenas o caso dele ser exposto ao meio etanol de milho e com taxa de propagação mais lenta possível terá sua utilização afetada. Além disto, pela análise do modo de fratura do duto obtida pelo FAD é concordante com os modos de fratura observados em escala reduzida através das fractografias.

- O resultados das simulações feitas, para o caso de o duto operar com maiores pressões, revelaram que com a pressão de 120 apenas os ensaios em meio etanol de milho são críticos. Já para a pressão de 180 bar todos os casos são críticos.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nesta mesma linha de pesquisa sugiro os seguintes ensaios para um maior estudo e melhor entendimento dos fenômenos ocorridos:

- Realizar ensaios nos meios etanol de cana P.A. e etanol de milho P.A., para investigar se os meios sem impurezas apresentarão as mesmas diferenças que os meios com contaminantes;

- Realizar ensaios em etanol de diferentes matérias primas, como etanol de beterraba, trigo, arroz e etc.;

- Realizar ensaios em juntas soldadas do aço API 5L X70;

- Realizar ensaios com outros materiais empregados em dutos de transporte de etanol;

- Ensaios eletroquímicos nos diferentes meios etanólicos para uma melhor compreensão dos mecanismos de corrosão envolvidos;

- Realizar ensaios de análises químicas analíticas com os diferentes meios etanólicos.

7.0 BIBLIOGRAFIA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas <http://www.abntcatalogo.com.br> Acesso em janeiro de 2016.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Specification 5L**: Specification for Line Pipe, 2004.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 579-1/AMSME FFS-1**: Fitness for Service, 2013.

AMBROZIN, A.R.P.; KURI, S.E.; MONTEIRO, M.R. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Química Nova. Vol. 32, No. 7, p. 1910-1916, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM A370**: Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products, 2010.

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, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E415**: Standard Test Method for Atomic Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E561**: Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E647**: Standard Practice for R-Curve Determination, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E399**: Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain fracture Toughness K_{IC} of Metallic Materials, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1820**: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, 2008

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G31-72**: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G129**: Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking, 2006.

ANDERSON, T.L. **Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications**. Third Edition. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.

ANDERSON, T.L.; OSAGE, D.A. **API579: A comprehensive fitness-for-service guide**. International Journal of Pressure Vessels and Piping, v.77, p. 953-963, 2000.

ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores <http://www.anfavea.com.br/> Acesso em dezembro de 2015.

ANP N°2/2011. Regulamento Técnico de dutos terrestres para movimentação de petróleo, derivados e gás natural (RTDT) de 2 de fevereiro de 2011.

AVELAR, H.M.; BARBEIRA, P.J.S. **Determinação potenciométrica de agentes corrosivos em álcool combustível**. Revista Analytica, No. 16, p. 38-43, 2005;

BELTRÃO, M.A.N. **Propagação de trincas de fadiga em juntas em juntas soldadas longitudinais de aço para dutos da classe API 5L X-70**. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Fevereiro de 2005.

Biodieselbr <http://www.biodieselbr.com> Acesso em novembro de 2015.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social e **CGEE** - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. BNDES, Rio de Janeiro, 2008.

BORATTO, F. J. M.; BARBOSA, R. A. N. M.; SANTOS, D. B. **Fundamentos da laminação controlada**, Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1989.

BRITISH STANDART, **BS 7910**: The UK Guide on Methods for Assessing the Acceptability of Flaws in Metallic Structures, 2006.

CANTERLE, J.O.B. **Avaliação da tenacidade à fratura do aço API 5L X70 em diferentes meios de etanol**. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dezembro de 2014.

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. Vol. 104, p. 255-266, 2013.

CAO, L., FRANKEL, G.S. & SRIDHAR, N. **Effect of oxygen on ethanol stress corrosion cracking susceptibility: Part 1 – Electrochemical response and cracking- susceptible potential region.** Corrosion, Vol. 69, No. 8, pp.768-780, 2013.

CAO, L., FRANKEL, G.S. & SRIDHAR, N. **Effect of oxygen on ethanol stress corrosion cracking susceptibility: Part 2 – Dissolution-based cracking mechanism.** Corrosion, Vol. 69, No. 9, pp.851-862, 2013

COELHO, S.T.; GOLDEMBERG, J.; LUCON, O.; GUARDABASSI, P. **Brazilian sugarcane ethanol: lessons learned.** Energy for Sustainable Development, Vol. X, No. 2, p. 26 – 39, 2006.

COSHAM, A.; HOPKINS, P. **The pipeline defect assessment manual.** In 4° International Pipeline Conference IPC2002. Calgary, 2002.

CRAGO, C.L.; KHANNA, M.; BARTON, J.; GIULIANI, E.; AMARAL, W. **Competitiveness of Brazilian sugarcane ethanol compared to US corn ethanol.** Energy Policy, Vol. 38, p. 7404 – 7415, 2010.

DELGADO, R.C.O.B.; ARAUJO, A.S.; JUNIOR, V.J.F. **Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology.** Fuel Processing Technology, No. 88, p. 365-368, 2007.

ECEN – Economia e Energia <http://www.ecen.com/eee19/composi.htm> Acesso em março de 2013.

ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D. **Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels.** Engineering Failure Analysis, No. 9, p. 167-184, 2002.

EMBRAPA <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/> Acesso em outubro de 2015.

FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V.S; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química nova, Vol. 28, No. 1, p. 19-23, 2005.

FETRANSPOR. **Biodiesel B20 – O Rio de Janeiro anda na frente.** Rio de Janeiro, 104 p., 2011.

FORTES, C. **Mecânica da Fratura**, 2003.
http://www3.esab.com.br/literatura/apostilas/Apostila_Mecanica_da_Fratura_rev0.pdf Acesso em Setembro de 2015.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 edição. LTC, Rio de Janeiro, 1996.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. **The Sustainability of ethanol production from sugarcane**. Energy Policy, Vol. 36, p. 2086 – 2097, 2008.

GOMES, M. G. F. M. **Experiência Petrobras no transporte de etanol carburante**. Revista Opiniões, Abr-Jun de 2008. <http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=124> Acesso em outubro de 2015.

GOODMAN, L.; SINGH, P.M. **Investigation of passivation characteristics of X65 pipeline steel in Ethanol Fuel Environments**. NACE International, paper No 11395, 2011.

GORNI, A. A. **Cálculo da temperature de não recristalização para aços micro ligados em função da interação entre precipitação e recristalização da austenita**. REM – Revista Escola de Minas, v. 52, n. 1, p. 21-25, jan.-mar. 1999.

GUI, F.; SRIDHAR, N.; BEAVERS, J. **Techniques for Monitoring Conditions Leading to SCC of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol**. NACE international, paper No. 09531, 2009.

HANSEN, A.C; ZHANG, Q.; LYNE, P.W.L. **Ethanol-diesel fuel blends – a review**. Bioresource Technology. No. 96, p.277-285, 2005.

HARRISON, J.D.; BURDEKIN, F.M.; YOUNG, J.G. **A proposed acceptance standart for weld defects based upon suitability for service**. In 2^a Conference on the Significance of Defects in Welds,paper 1, p. 65-79. Cambridge, 1968.

IEA –**Instituto de Economia Agrícola** <http://www.iea.sp.gov.br> Acesso em novembro de 2015.

JIANG, Y.; WU, Y.; WANG, K. **Acetic acid – direct corrosive mediator in SCC of titanium/ethanol system**. Materials and Corrosion, Vol. 57, No. 5, p. 418-421, 2006

KANE, R.D.; MALDONADO, J.G.; KLEIN, L.J. **Stress Corrosion Cracking in Fuel Ethanol: A newly recognized phenomenon**. Corrosion, paper 04543, 2004.

KOZASU, I. **Processing – Thermomechanical Controlled Processing. In: Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment: Constitution and Properties of Steels**, vol. 7, VHC. Weinheim, 1992, 186-217.

KUHN, C.G. **Comparação entre os métodos convencional e de pré trincamento compressivo para obtenção de curvas de propagação de trinca no aço API 5L X60**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

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 G 129/06 to evaluate the susceptibility to stress corrosion cracking of materials to different ethanol environments**. Rio Pipeline Conference & Exposition, 6p., 2011a.

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**. Rio Pipeline Conference & Exposition, 8p., 2011.

Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm Acesso em novembro de 2015.

Logística na Veia <http://www.logisticanaVeia.com.br/tag/modal-duto/> Acesso em janeiro de 2012.

LOU, X.; YANG, D.; SINGH, P.M. **Effect of ethanol chemistry on stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol**. Corrosion, Vol. 65, No. 12, pp. 785-797, 2009.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - **Portaria MAPA nº 554 de 27 de maio de 2003** <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=338> Acesso em outubro de 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Resolução MAPA nº 37 de 27 de junho de 2007** <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=17880> Acesso em outubro de 2015.

MORAES, P.M. **Verificação da susceptibilidade a corrosão do aço API X70 em diferentes meios etanólicos.** Trabalho de Diplomação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Agosto de 2013.

MOREIRA, A.R.; PANOSSIAN, Z.; BRAGAGNOLO, G.M.; SANTOS, C.A.L.; GANDUR, M.C.; SOUZA, E.M. **Corrosividade do etanol anidro, do etanol hidratado e da mistura combustível E25 (25% etanol/75% gasolina).** Anais do INTERCORR, 2010.

NACE Resource Center <http://events.nace.org/library/corrosion/Forms/scc.asp> Acesso em agosto de 2015.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE TM 0111: Standard Test Method Slow Strain Rate Test Method for Evaluation of Ethanol Stress Corrosion Cracking in Carbon Steels,** 2011.

PEREIRA, E.A.; TAVARES, M.F.M.; STEVANATO, A.; CARDOSO, A.A. **Avaliação de contaminantes inorgânicos e orgânicos em álcool combustível utilizando eletroforese capilar.** Química nova, Vol. 29, No.1, p. 66-71, 2006.

PETROBRAS. **Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado,** 2007.

Petróleo e Energia <http://www.petroleoenergia.com.br> Acesso em setembro de 2015.

QUINTERO, J.A.; MONTOYA, M.I.; SÁNCHEZ, O.J.; GIRALDO, O.H.; CARDONA, C.A. **Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a Colombian case.** Energy 33, p. 385-399, 2008.

RFA – Renewable Fuels Association <http://www.ethanolrfa.org/> Acesso em setembro de 2015.

SANTOS, A.P.B.; PINTO, A.C. **Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo.** Química nova na escola. Vol. 31, No. 1, p. 58-62, 2009.

SRIDHAR, N.; PRICE, K.; BUCKINGHAM, J.; DANTE, J. **Stress corrosion cracking of carbon steel in ethanol.** Corrosion, Vol. 62, No. 8, p. 687-702, 2006

STROHAECKER, T.R. **Comportamento à Fratura de Aços Estruturais de Alta Resistência Mecânica Frente a ambientes Agressivos,** Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 1989.

STROHAECKER, T.R. **Mecânica da Fratura.** <http://pt.scribd.com/doc/92487741/Mecanica-da-Fratura> Acesso em setembro de 2015.

SURESH, S. And RITCHIE, R.O. **“Propagation of Short Fatigue Cracks.”** In: INTERNATIONAL METALLURGICAL REVIEWS, Vol.29, p. 445-476, 1984.

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físicos-químicos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2006.

TANAKA, T. **Science and technology of hot rolling process of steel.** In: INTERNATIONAL CONFERENCE MICROALLOYING, 96, 1995.

TEIXEIRA, R.S. **Metodologia de análise de fadiga em componentes estruturais de aço baseada na mecânica da fratura.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

TORKKELI, J.; HIRSI, V.; SAUKKONEN, T.; HÄNNINEN, H. **Evaluation of Post-**

Weld Heat Treatment as a Method to Prevent Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol by Notched Constant Tensile Load Testing. The European Corrosion Congress: EUROCORR, 10p., 2011

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar - Etanol Brasileiro: Evolução da Legislação e Marco Regulatório <http://www.unica.com.br> Acesso em outubro de 2015.

USDA – U.S. Department of Agriculture – The economic feasibility of ethanol production from sugar in the United States: <http://www.usda.gov/oce/reports/energy/EthanolSugarFeasibilityReport3.pdf> Acesso em setembro de 2015.

VEDENOV, D.; WETZSTEIN, M. **Toward an optimal U.S. ethanol fuel subsidy.** Energy Economics 30, p. 2073-2090, 2008.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** EdUSP, São Paulo, 2003.