

FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO API 5L X65 EM AMBIENTE
SALINO SATURADO COM CO₂ E CO₂ COM BAIXO TEOR DE H₂S

Samara Cruz da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes
Anne Neville

Rio de Janeiro
Novembro de 2019

FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO API 5L X65 EM AMBIENTE
SALINO SATURADO COM CO₂ E CO₂ COM BAIXO TEOR DE H₂S

Samara Cruz da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Prof^a. Simone Louise Delarue Cezar Brazil, D.Sc.

Prof. Alysson Helton Santos Bueno, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2019

Silva, Samara Cruz da

Fragilização pelo hidrogênio em aço API 5L X65 em ambiente salino saturado com CO₂ e CO₂ com baixo teor de H₂S / Samara Cruz da Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

X, 183 p.: il., 29,7 cm

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Tese (Doutorado) – UFRJ / COPPE / Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 139-153

1. Fragilização por Hidrogênio. 2. Aço carbono API 5L X65. 3. CO₂. 4. Fe₃C 5. FeCO₃. 6. CO₂ e H₂S 7. FeS. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico aos meus pais, a minha família e a Deus.

Agradecimentos

A **Deus**, por me dar forças e iluminar meu caminho até aqui.

Aos meus pais, **Jozenilson e Rita**, pelo amor, compreensão, apoio incondicional, incentivo e carinho dados a mim todo o tempo. Toda paciência nos momentos mais difíceis foi de extrema importância para alcançar esse objetivo. Obrigada por tudo.

Ao meu irmão, **Tiago**, pela amizade, carinho e apoio de sempre. Meus sobrinhos, **Kauã e Vitória**, que nos momentos de cansaço e desânimo sempre me alegraram.

Aos meus familiares, que sempre estiveram por perto, me apoiando e dando suporte aos meus pais, principalmente quando eu estava distante, em especial minha tia **Cláudia**.

Ao meu marido, **Leandro**, que me apoiou o tempo todo nessa reta final, com muito amor, carinho, compreensão e principalmente paciência.

A minha amiga, **Livia**, que mesmo distante sempre esteve me apoiando e incentivando.

As amigas, **Lyzia e Adriana**, que me trouxeram muita alegria além de me ajudaram muito ao longo do doutorado. Fizeram muita diferença nessa caminhada.

Aos pesquisadores, **Eduardo, Janaína e Laisa** e aos técnicos **Clara, Roberto, Alecir, Luiz Henrique, Lucas, Wellington e William**, por tanta dedicação e amizade, esse carinho e suporte tornaram a realização desse trabalho muito agradável.

Aos alunos, em especial a **Mariana Folena, Jonas e Camila**, que sempre estiveram por perto para ajudar e alegrar o dia-a-dia.

Aos amigos, **Adriano e Gesner**, que foram de grande importância no tempo em que estive em Leeds.

Ao professor **Ponciano**, pela orientação, suporte, dedicação, confiança e recomendações que muito contribuíram para meu desenvolvimento e para a conclusão desse trabalho.

Aos Professores, **Anne Neville e Richard Barker**, e ao amigo, **Frederick Pessu**, que contribuíram muito para meu aprendizado e crescimento, em especial no tempo em que estive em Leeds.

Ao **Grupo BG/Shell**, por todo suporte dado para o desenvolvimento desse trabalho.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO API 5L X65 EM AMBIENTE
SALINO SATURADO COM CO₂ E CO₂ COM BAIXO TEOR DE H₂S

Samara Cruz da Silva

Novembro/2019

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os mecanismos básicos de corrosão por CO₂ e por H₂S são de amplo conhecimento da comunidade científica. No entanto, os mecanismos de falhas por trincamento em ambiente de CO₂ ou em um ambiente onde essa espécie coexista com outras, necessitam de melhor entendimento. Com base nisso, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do CO₂ e do CO₂ com baixo teor de H₂S sobre o aço API 5L X65, a fim de melhor entender os mecanismos de falhas por trincamento que podem ocorrer. O principal foco dessa investigação foi entender como a presença de produtos de corrosão (Fe₃C) ou filmes de superfície (FeCO₃ ou FeS) influenciam na permeação de hidrogênio e no mecanismo de trincamento do aço API 5L X65 em ambiente salino saturado com CO₂ ou com a mistura de CO₂ com baixo teor de H₂S. Para isso, testes de permeação de hidrogênio e de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) foram realizados em ambiente de CO₂, nas condições de superfície original, rica em Fe₃C e com filme de FeCO₃. Foram realizados também testes em ambiente de CO₂/H₂S para avaliar a contribuição de baixos teores de H₂S no processo. Os resultados mostraram que em meio de CO₂ a maior perda de ductilidade ocorreu para a superfície rica em Fe₃C. À medida que, sob polarização catódica, a densidade de corrente de permeação aumentou continuamente nas superfícies polida e de Fe₃C, e na superfície de FeCO₃ decaiu com o tempo, porém o efeito fragilizante do hidrogênio foi maior nas superfícies polida e de FeCO₃. Contudo, em relação a todas as outras condições estudadas, as densidades de corrente de permeação e perda de ductilidade foram maiores em ambiente de CO₂/H₂S.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN API 5L X65 STEEL IN BRINE
ENVIRONMENT SATURATED WITH CO₂ AND CO₂ WITH LOW H₂S CONTENT

Samara Cruz da Silva

November/2019

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The basic mechanisms of CO₂ corrosion and H₂S corrosion are widely known to the scientific community. However, the cracking failure mechanisms in a CO₂ environment or in an environment where this species coexists with others, needs better understanding. Based on this, the aim of this work was to assess the effect of CO₂ and of CO₂ with low H₂S content under the API 5L X65 steel, in order to better understand the cracking failure mechanisms that can occur. The main focus of this inquiry was to understand how the presence of the corrosion products (Fe₃C) or surface films (FeCO₃ or FeS) influence on hydrogen permeation and in cracking mechanism of the API 5L X65 steel in saline environment saturated with CO₂ or with the mix of CO₂ with low H₂S content. Therefore, hydrogen permeation and Slow Strain Rate (SSR) tests were performed in CO₂ environment, in surface conditions of wet-ground, Fe₃C rich and with FeCO₃ film. These tests were also performed in CO₂/H₂S environments to assess the contribution low H₂S content in the process. The results showed that in CO₂ environment the highest loss of ductility occurred for the Fe₃C rich surface. Whilst, under cathodic polarization, the permeation current density increased continuously into the surface conditions wet-ground and Fe₃C rich, and into the FeCO₃ filmed surface declined along the time, but the embrittlement effect was higher into the wet-ground and FeCO₃ surfaces. Nevertheless, in reference to all other conditions studied, permeation current density and loss of ductility were higher in CO₂/H₂S environments.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. Aço para dutos	5
2.2. Corrosão em dutos	7
2.3. Mecanismos de corrosão em ambiente salino contendo CO ₂ e CO ₂ juntamente com H ₂ S	9
2.3.1. Corrosão por CO ₂	9
2.3.2. Corrosão em ambiente contendo H ₂ S.....	17
2.3.3. Corrosão em ambiente contendo CO ₂ e H ₂ S	27
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1. Material.....	37
3.2. Ambientes de ensaio.....	40
3.3. Condições de superfície.....	41
I. Superfície Polida	41
II. Formação de superfície rica em Fe ₃ C.....	41
III. Superfície com filme de FeCO ₃	42
a. Ensaio realizado em célula eletroquímica.....	42
b. Ensaio realizado em autoclave.....	42
3.4. Ensaio eletroquímico para caracterização da superfície - propriedades eletroquímicas da interface	43
3.5. Ensaio de Permeação de Hidrogênio (PH)	45
3.6. Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)	47
3.7. Análises de Superfície	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1. Ambiente Saturado com CO ₂ (Ambiente doce - <i>Sweet environment</i>).....	52

4.1.1. Pré-corrosão e formação de filme na superfície – Caracterização e propriedades eletroquímicas das diferentes superfícies (superfície polida, Fe_3C e FeCO_3).....	52
4.1.1.1. Superfície Polida.....	52
4.1.1.2. Superfície rica em Fe_3C	54
4.1.1.3. Superfície com filme de FeCO_3	56
4.1.2. Características Eletroquímicas da Polarização Catódica nas Diferentes Interfaces.....	62
4.1.3. Ensaio de Permeação de Hidrogênio realizados em amostra polida em etapas com diferentes potenciais aplicados periodicamente	65
4.1.4. Ensaio realizado no OCP.....	67
4.1.4.1. Permeação de Hidrogênio no OCP	67
4.1.4.2. Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) no OCP ..	80
I. Análises de Superfície no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ...	84
4.1.5. Ensaio sob Polarização Catódica de 500 mV abaixo do OCP.....	96
4.1.5.1. Permeação de Hidrogênio sob polarização de 500 mV abaixo do OCP.....	96
4.1.5.2. Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) sob polarização de 500 mV abaixo do OCP.....	105
I. Análises de Superfície no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .	109
4.2. Ambiente Saturado com a mistura de CO_2 com baixo teor de H_2S (<i>Sour environment</i>).....	119
4.2.1. Permeação de Hidrogênio.....	124
4.2.2. Ensaio de Tração sob baixa taxa de deformação (BTD)	128
I. Análise de superfície no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)....	130
4.3. Relação entre a permeação de hidrogênio e a fragilização pelo hidrogênio do aço nas condições mais severas de cada meio	134
5. CONCLUSÕES.....	136

6. TRABALHOS FUTUROS.....	138
7. REFERÊNCIAS	139

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento do uso dos aços de maior resistência mecânica em dutos da indústria de petróleo e gás, tal como o API 5L X65, há uma preocupação referente aos riscos dos efeitos deletérios do hidrogênio. Esses efeitos não são comumente esperados em aços carbonos em ambientes aquosos ricos CO_2 . Entretanto, a natureza ácida e as elevadas taxas de corrosão nesses aços justificam a avaliação da susceptibilidade ao trincamento nesse meio. Além disso, quando CO_2 e H_2S coexistem, falhas por trincamento e corrosão uniforme podem ocorrer simultaneamente.

Dutos de aço carbono desempenham um papel extremamente importante em todo o mundo no sistema de transporte de petróleo e gás, por longas distâncias, a partir de suas fontes até os consumidores finais [1]. Eles são largamente utilizados devido a sua elevada resistência mecânica, enquanto preservam a ductilidade e a tenacidade à fratura exigida para os materiais estruturais, sendo uma opção econômica e segura para o transporte de petróleo e gás [2], [3], [4], [5]. Entretanto, há uma forte preocupação com seu comprometimento nas propriedades mecânicas nos ambientes em que são empregados, devido à presença de Cl^- , CO_2 e H_2S [6].

A corrosão por CO_2 e/ou por H_2S é amplamente conhecida cientificamente. Entretanto, falhas por trincamento podem ocorrer em ambiente de CO_2 ou em um ambiente em que CO_2 e H_2S coexistam e as causas e os mecanismos que promovem essas falhas precisam ser melhores entendidos.

A corrosão por CO_2 (corrosão doce) e a corrosão por H_2S (corrosão ácida) em meio aquoso representam os problemas mais graves da indústria de petróleo e gás. O CO_2 produzido é parcialmente utilizado para aumentar a recuperação do petróleo ao ser injetado em poços. No entanto, a corrosão por CO_2 é um dos principais desafios para garantia de integridade no setor de óleo e gás e se manifesta como corrosão uniforme e corrosão localizada, pois quando em ambiente salino o CO_2 reage e forma ácido carbônico, causando forte impacto no processo de corrosão [7], [8], [9]. Além do seu impacto na cinética eletroquímica global, o CO_2 também pode ter uma contribuição direta para o mecanismo de carregamento de hidrogênio [1], visto que em solução aquosa contendo CO_2 dissolvido, a taxa de reação catódica é aumentada em comparação com soluções ácidas fortes com mesmo pH [10], [11], [12].

Além disso, a presença de produtos de corrosão e de filmes formados superficiais tem mostrado um efeito significativo no mecanismo de corrosão [13], [14]. A formação de algumas dessas camadas promovem a corrosão da superfície do aço através da acidificação interna ou de efeitos galvânicos, como é o caso do carbeto de ferro (Fe_3C) [15], [16], enquanto outros filmes são capazes de atenuar o processo de corrosão, como o carbonato de ferro (FeCO_3) [17], [18]. Sendo assim, a formação dessas camadas na superfície de uma tubulação pode ser prejudicial ou protetora [19]. Visto que tais processos de formação de filmes superficiais têm forte impacto na corrosão e nas taxas de reação catódica, esse processo pode ter uma influência direta no mecanismo de carregamento de hidrogênio. A corrosão sob tensão transgranular (CSTT) tem sido estudada e foi relatada a sua ocorrência em ambientes em que o CO_2 é o principal contaminante [13]. Entre os fatores determinantes da CSTT está a fragilização pelo hidrogênio (FPH).

Sabe-se também que a aplicação de um potencial catódico na região de imunidade do aço (abaixo do potencial de Fe/Fe^{2+}), e abaixo do equilíbrio termodinâmico H^+/H_2 garante a geração de hidrogênio na interface metálica. Dessa forma, mitiga o processo de corrosão do metal e isola os efeitos deletérios do hidrogênio, o qual permeia e se difunde através da superfície do metal. ASHER [20] mostrou que o aumento da geração de hidrogênio devido à polarização catódica aplicada a um aço API 5L X65 reduz drasticamente a ductilidade, levando o material a falha.

Quando H_2S é introduzido em um ambiente salino, este pode deteriorar ainda mais as propriedades mecânicas do aço e causar diversos tipos de falhas, como a fragilização por hidrogênio e a corrosão sob tensão por sulfeto (CSTS) [21]. No entanto, é conhecido que o comportamento corrosivo dos aços carbono em ambiente onde CO_2 e H_2S coexistem é diferente do comportamento corrosivo quando o mesmo é exposto a um ambiente puro de CO_2 ou de H_2S [22]. Tanto o gás CO_2 quanto o H_2S são ácidos em solução e se dissolvem em prótons (H^+) durante a reação, por um lado, o CO_2 na solução promove a corrosão do aço pela reação na interface, e produtos de corrosão são formados na superfície do mesmo. Por outro lado, o hidrogênio atômico é formado quando os prótons reagem com os elétrons e pode permear no aço e se agregar nos locais de aprisionamento de hidrogênio. Com isso, as falhas de hidrogênio podem ocorrer quando a concentração de hidrogênio no aço ultrapassa um valor limite, que para aços carbono o

valor de 2 ppm é considerado seguro [23]. Com base no citado anteriormente, é possível deduzir que o efeito deletério do hidrogênio em um duto de aço em um ambiente puro de CO₂, ou em um ambiente de CO₂/H₂S pode ser diferente em relação à redução das propriedades mecânicas.

Os mecanismos de corrosão localizada por H₂S não são totalmente esclarecidos, mas há um conhecimento básico sobre o mecanismo de corrosão uniforme. Um minucioso estudo sobre o processo de corrosão localizada na presença de CO₂/H₂S é de grande importância, na medida em que o risco de um ataque localizado em tubos de produção em fluxo multifásico é elevado e processos de corrosão localizada são difíceis de controlar uma vez iniciados. O desafio de prever a incidência de processos de corrosão localizada por CO₂/H₂S deve ser enfrentado a partir de uma rigorosa compreensão sobre a formação de filmes de carbonato de ferro e de sulfeto de ferro sobre a superfície do aço, incluindo suas propriedades mecânicas, possíveis interações galvânicas entre o filme e os locais de corrosão localizada, processos de precipitação e reações heterogêneas.

Diversos trabalhos sobre os efeitos do hidrogênio e o mecanismo de trincamento em aços API 5L utilizados como dutos na indústria de petróleo e gás são encontrados na literatura. Entretanto, há uma escassez de estudos em ambientes contendo CO₂ ou CO₂ juntamente com H₂S. Além disso, diferentes produtos de corrosão/filmes, tais como Fe₃C, FeCO₃ e FeS, podem se formar sobre a superfície do metal nesses diferentes meios. Os efeitos de superfície têm considerável importância no mecanismo de trincamento e na fragilização pelo hidrogênio do aço, mas há também uma escassez de trabalhos na literatura.

Tendo em vista o contexto mencionado previamente, esse trabalho teve por objetivo investigar a susceptibilidade ao trincamento e consequente perda ductilidade do aço API 5L X65 nos ambientes de CO₂ (ambiente doce) e de CO₂ com baixa concentração de H₂S (ambiente ácido).

Além disso, o foco principal desse estudo foi avaliar a influência das condições de superfície nas características de permeação de hidrogênio e de fragilização pelo hidrogênio do aço no ambiente saturado com CO₂, no potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP) e sob polarização catódica constante. Isso foi feito comparando amostras de superfície recém-polida com superfícies enriquecidas de Fe₃C e com filme de FeCO₃. As amostras testadas passaram por um processo de pré-corrosão em condições

controladas, ajustadas para produzir as camadas consistentes e reprodutíveis na superfície do aço. Posteriormente, medidas de polarização catódica foram conduzidas nas mesmas condições em que os ensaios de permeação de hidrogênio e de tração BTD foram realizados, ou seja, em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, à temperatura ambiente e pH 3,8. Essas medidas foram feitas a fim de entender o efeito de cada filme na reação catódica.

Em seguida, foram realizados os ensaios de permeação de hidrogênio em ambiente de CO₂, no OCP e sob polarização catódica, em cada condição de superfície para determinar a influência do filme/produto de corrosão na permeação de hidrogênio no aço. Os mesmos ensaios foram complementados então, em ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S.

Finalmente, os ensaios de tração BTD foram realizados para investigar o efeito do hidrogênio na fragilização das amostras de aço carbono, de acordo com a norma NACE TM0198 [24] e ASTM G129 [25]. Estes ensaios foram realizados primeiramente ao ar, considerado como uma linha de base, em seguida em ambiente salino saturado em CO₂, no OCP e sob polarização catódica, nas três condições de superfície citadas anteriormente. No entanto, para cada condição de superfície e potencial, foram utilizadas duas diferentes condições de carregamento de tensão, que foram baseadas no comportamento da permeação de hidrogênio de cada condição estudada. A primeira condição de carregamento foi no tempo igual a zero ($t=t_0=0$), ou seja, o processo de carregamento começava quando a difusão de hidrogênio começava no ensaio de permeação. E a segunda condição correspondia ao tempo ($t=t_{ee}$) requerido para a difusão do hidrogênio alcançar o estado estacionário, ou seja, o carregamento do ensaio de tração BTD começava depois do hidrogênio atingir a saturação na amostra. Finalmente, foram realizados os ensaios em ambiente salino saturado da mistura de gases de CO₂ com baixo teor de H₂S, no OCP.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aço para dutos

Dutos de aço carbono são amplamente utilizados na indústria de petróleo e gás e são expostos a diversas condições corrosivas de trabalho. Devido a isso, as especificações para produção de tubos para dutos de petróleo e gás são mais exigentes. As normas API são responsáveis pela produção de dutos a fim de garantir a qualidade e a segurança destes produtos.

Os dutos são produzidos a partir de aços API (*American Petroleum Institute*), esses são aços microligados com pequenas proporções de nióbio, vanádio, boro, alumínio e titânio, além disso, com baixo teor de carbono. As propriedades mecânicas necessárias para esses tubos são resistência mecânica e ductilidade, resistência à fratura (tenacidade) e soldabilidade [26]. As propriedades intrínsecas do aço o ajudam a suportar a tensões aplicadas ou residuais, mudanças de temperaturas e padrões climáticos, além de evitar o trincamento do material. Essas propriedades têm sido obtidas com o contínuo desenvolvimento desses aços e dependem do controle da composição química e dos parâmetros processamento termomecânico do aço.

Os dutos utilizados na indústria do petróleo são geralmente classificados segundo a norma API em função de sua aplicação e resistência mecânica. Na aplicação em tubulações a especificação API utilizada é API 5L (*“Specification for Line Pipe”*). Essa especificação refere-se a dutos sem costura (*“seamless”*) e com costura (*“welded”*). A propriedade que determina o grau do tubo é o limite de escoamento, podendo ser classificado como grau A25, A, B e X. De acordo com as exigências dos dutos os aços API 5L A e B são utilizados em sistemas de baixas pressões, enquanto os aços de especificação API 5L X são utilizados em ambientes de médias e elevadas pressões [26].

Os aços de grau X abrangido pela norma são X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70, X80, X100 e graus intermediários [26]. Existem vários requisitos que devem ser atendidos para esses tipos de aço, sendo os principais, composição química principalmente quanto ao teor de carbono, limite de escoamento (σ_{LE}), limite de resistência (σ_R), tecnologia de fabricação dos aços e tecnologia de fabricação dos dutos. Vale lembrar que o grau do aço, segundo a norma API 5L, reflete a tensão mínima de

escoamento do material em [ksi], sendo assim, o grau X70 tem tensão mínima de escoamento de 70 ksi.

A Tabela 1 apresenta a composição química e as propriedades de limite de escoamento e limite de resistência de alguns aços da especificação API 5L a partir do grau X52.

Tabela 1: Composição química, limite de escoamento e limite de resistência dos dutos da especificação PSL 2 a partir do Grau X52 (Adaptada de [26]).

	C	Mn	P	S	Si	V	Nb	Ti	Outros	LE	LR
Grau	%máx	%máx	%máx	%máx	%máx	%máx	%máx	%máx	%máx	Mín (MPa)	Mín (MPa)
X52	0,18	1,5	0,025	0,015	0,45	0,05	0,05	0,04	a	360	460
X60	0,18	1,7	0,025	0,015	0,45	b	b	b	c	415	520
X65	0,18	1,7	0,025	0,015	0,45	b	b	b	c	450	535
X70	0,18	1,8	0,025	0,015	0,45	b	b	b	c	485	570
X80	0,18	1,9	0,025	0,015	0,45	b	b	b	d,e	555	625

Legenda:

a – Salvo acordado de outra forma, máximo de 0,5% de cobre, 0,3% de níquel, 0,3% de cromo, 0,15% para molibdênio.

b – Salvo acordado de outra forma, a soma das concentrações de vanádio, nióbio e titânio devem ser $\leq 0,15\%$.

c – Salvo acordado de outra forma, máximo de 0,5% de cobre, 0,5% de níquel, 0,5% de cromo, 0,5% para molibdênio.

d – Salvo acordado de outra forma, máximo de 0,5% de cobre, 1,0% de níquel, 0,5% de cromo, 0,5% para molibdênio.

e – Máximo de 0,004% de boro.

Dentre os aços API 5L X, um dos mais utilizados na indústria de extração e transporte de petróleo e gás é o aço API 5L X65. Em relação às suas diversas aplicações podemos citar seu uso na fabricação de “risers” rígidos, meio por onde é efetuado o transporte de petróleo e gás do fundo do oceano até a superfície. Na escolha do aço para ser utilizado na fabricação de dutos e “risers” é necessário que esses, assim como suas juntas soldadas, apresentem características capazes de garantir sua integridade diante das funções que se propõe a exercer. Dentre elas, além das propriedades citadas anteriormente podem ser citadas: resistência aos efeitos do ambiente, resistência aos efeitos danosos do fluido transportado e alta resistência à fadiga [27].

2.2. Corrosão em dutos

Os dutos têm uma importante função na indústria de petróleo e gás e duas destas funções são extração e transporte. Eles são produzidos de diferentes formas, sempre de acordo com a função a ele designada, em outras palavras, de acordo com o processo de extração ou de transporte dos fluidos.

Os dutos de extração de petróleo e gás são produzidos a partir da expansão de aços endurecidos, para que seja possível suportar as rochas de túneis feitos para a extração de petróleo. Normalmente, o interior destes dutos é revestido, a fim de garantir sua integridade [28].

Por navios que chegam perto da superfície, após a extração, o petróleo é transportado e descarregado em tubos conhecidos como oleodutos e gasodutos, que podem se localizar em terra ou serem sistemas submarinos. Oleodutos são utilizados para o transporte de petróleo para as refinarias, enquanto os gasodutos são utilizados para transportar gás natural [28].

Os tipos de oleodutos e gasodutos dependem da área e da substância de transporte. As linhas de coleta transportam produtos por curtas distâncias e são usadas principalmente para o transporte de petróleo bruto e gás natural das áreas de produção para as refinarias. Por sua vez, as linhas alimentadoras transportam o petróleo e o gás das refinarias para as instalações de armazenamento ou conectam o óleo o gás refinado aos dutos de longa distância. Sendo assim, os dutos de linhas alimentadoras cobrem uma distância relativamente curta em relação àquelas percorridas por sistemas que distribuem esses produtos até os consumidores [29].

Em relação ao sistema de maior complexidade no transporte de petróleo e gás, estão as linhas de transmissão, que é uma rede de linhas que distribuem o petróleo e o gás natural através de fronteiras. Elas são responsáveis pela distribuição desses produtos até os usuários finais, motivo de cobrirem longas distâncias [30].

A segurança dos oleodutos e gasodutos é primordial em seu projeto de engenharia, visto que eles se encontram por toda parte, embaixo de edifícios e ruas. O aço é o principal material na construção dos oleodutos e gasodutos, devido as suas propriedades e características, como mencionado anteriormente. Entretanto, aços de baixo carbono utilizados na construção de dutos tem suas desvantagens por não possuírem adequada

resistência à oxidação ao ar, contato com o solo ou em ambiente aquoso, o que pode levá-lo a sofrer diversas formas de corrosão. No caso de tubulações enterradas, o ideal é que o aço seja recoberto por um revestimento que impeça a oxidação do metal [30].

Existem diversas variáveis, contidas nos ambientes aos quais esses tubos de aço são expostos, que podem torná-los susceptíveis a falhas, tais como resistência à corrosão, incluindo corrosão uniforme, corrosão sob tensão, corrosão por H₂S, corrosão por CO₂, fragilização por hidrogênio, dentre outros processos.

Dutos em trabalho no transporte de petróleo e gás são muito susceptíveis às falhas mencionadas anteriormente e para a evolução global dessa indústria torna-se cada vez mais necessário o estudo dos fatores determinantes desses eventos de falha. A produção e transporte de tais produtos podem resultar em riscos para os materiais com danos graves, devido a processos de corrosão em presença de CO₂ e/ou H₂S, especialmente devido a processos de corrosão localizada. É necessário desenvolver melhores tecnologias e técnicas mais econômicas de controle de corrosão para a exploração desses campos, com o objetivo de evitar perdas de produção e danos ambientais causados por vazamentos e rupturas.

Estudos sobre corrosão sob tensão também devem ser realizados, pois se trata de um fenômeno muito comum na indústria e é muitas vezes difícil de prever e detectar. Na indústria do petróleo, por exemplo, ocorrem muitas falhas sem percepção dos profissionais, sendo o fato observado somente após a fratura parcial ou total das estruturas [31].

A corrosão de tubos nos poços, por exemplo, depende do tipo de poço (ácido ou doce), taxa de fluxo, teor de CO₂ e H₂S, temperatura, natureza úmida do óleo ou da água, composição do aço e da condição de superfície do aço. Poços ácidos e doces contendo H₂S e CO₂, respectivamente, formam uma solução aquosa e promovem um ambiente favorável para a dissolução do ferro. As incrustações de sulfeto de ferro formadas nos tubos de poços ácidos são principalmente dependentes da temperatura. As películas formadas são mais aderentes e protetoras sendo formadas a temperaturas elevadas (>80 °C). Uma falha que comumente ocorre neste ambiente é a fragilização por hidrogênio, pois o sulfeto de hidrogênio forma o sulfeto de ferro e gera gás hidrogênio que fragiliza o material [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39].

A corrosão sob tensão e a fragilização pelo hidrogênio permanecem como questões relevantes, principalmente no caso de materiais metálicos usados em dutos sob as condições citas anteriormente, em especial em ambientes de condições de tensões aplicadas e/ou residuais e em presença de cloreto, CO₂ e H₂S. Esses mecanismos de falhas são classificados como trincamento assistido pelo ambiente. O sulfeto de hidrogênio é responsável por danos severos de corrosão, incluindo a corrosão sob tensão por sulfeto (CSTS), fragilização pelo hidrogênio (FPH), trincamento induzido pelo hidrogênio (TIH) e trincamento induzido pelo hidrogênio orientado pela tensão (TIHOT). Um aumento no teor de sulfeto de hidrogênio não necessariamente causará um aumento na taxa de corrosão geral, mas em vez disso poderá induzir materiais susceptíveis a falhas catastróficas por trincamento. Um efeito conjunto da tensão, aplicada ou residual, e de íons cloreto, adicionalmente, pode ser responsável pela corrosão sob tensão intergranular ou transgranular.

2.3. Mecanismos de corrosão em ambiente salino contendo CO₂ e CO₂ juntamente com H₂S

2.3.1. Corrosão por CO₂

Os problemas da corrosão por CO₂ têm aumentado muito na exploração/transporte /produção em campos *onshore* e em campos mais severos como águas profundas e campos de gás inativos (*offshore*) [40]. Inicialmente, o desenvolvimento destes campos exigiria o uso de ligas resistentes à corrosão de alto custo, devido a possibilidade da elevada corrosão por CO₂. Isto poderia tornar o custo do desenvolvimento do projeto potencialmente insustentável. Uma alternativa seria avaliar a viabilidade técnica do uso de aços carbono [41].

Algumas pesquisas sobre a corrosão por CO₂ foram realizadas, tornando possível um bom entendimento de variados aspectos deste fenômeno. Entretanto, estes estudos normalmente não foram conduzidos levando em consideração a presença do H₂S no meio.

O conhecimento da quantidade de CO₂ no ambiente é muito importante, pois o teor de CO₂ controla fortemente o pH da fase aquosa no transporte ou armazenamento de petróleo e gás. Por outro lado, os ambientes corrosivos encontrados em reservatórios de petróleo e gás, onde geralmente contêm H₂S, mesmo a níveis relativamente baixos (10-

100 ppm), podem atingir elevadas pressões parciais, devido à magnitude da pressão do reservatório [42].

Pensando com relação ao dióxido de carbono presente em poços doces, há formação de uma solução de ácido carbônico fraco (H_2CO_3) em meio aquoso. O CO_2 também é usado para reduzir a viscosidade do petróleo, facilitar o processo de extração e aumentar a eficiência de um poço. Esta é uma técnica usada na recuperação avançada do petróleo. A corrosão por CO_2 , normalmente, forma carbonato de ferro (FeCO_3) com evolução de H_2 . A corrosão é consideravelmente reduzida quando ocorre a precipitação de FeCO_3 , devido a formação de um filme denso e protetor. Este filme atua como uma barreira contra a difusão de espécies corrosivas que alcançam a superfície do metal [33], [43], [44], [45], [46], [47].

Em ambientes contendo CO_2 , aços não ligados ou aços de baixa liga podem sofrer corrosão por pite, assim como outros diversos aços usados em meios que contenham esse gás [48]. Com o aumento da temperatura e da pressão parcial de CO_2 ocorre o aumento da susceptibilidade a corrosão localizada na forma de pites. Este tipo de corrosão ocorre principalmente em condições específicas de fluxo e em temperaturas de ponto de orvalho em poços de produção de gás [49], ou seja, temperatura na qual a quantidade de vapor de água presente no gás é máxima.

Quando o filme de carbonato de ferro (FeCO_3) é formado na superfície do aço no processo de corrosão por CO_2 , é fundamental compreender a cinética de formação desse filme, bem como seu efeito no comportamento da corrosão dos aços.

Quando o CO_2 é dissolvido em água, é hidratado e forma ácido carbônico (H_2CO_3), Equação 1:



Então se dissocia em duas etapas, como mostrado nas Equações 2 e 3:



Tem-se então as reações anódica e catódica, Equações 4 e 5:



A formação do carbonato de ferro se dá pela reação de íons ferro com íons carbonato, conforme a Equação 6:



E com isso, a reação global, Equação 7:



De fato, existem muitas outras espécies sendo formadas em solução aquosa em situações de corrosão por CO₂, porque um amplo número de reações químicas adicionais pode ocorrer. Por muitas vezes, as reações químicas são muito rápidas comparadas a todos os outros processos ocorrendo simultaneamente.

Ao estudar sistemas contendo CO₂, o pH da solução é conhecido por influenciar características e a morfologia dos filmes/produtos de corrosão [16]. Quando se estuda o comportamento de um aço carbono em ambiente contendo CO₂ é preciso ter cautela ao extrair conclusões em relação à leitura de pH, pois a leitura da solução não é necessariamente representativa do pH na superfície onde ocorre a precipitação. Isto é especialmente verdade em condições estáticas, devido à produção de íons ferrosos e ao consumo de H⁺ na superfície do aço [50].

Como ocorre dissolução, o pH no sistema aumenta até ao ponto em que as concentrações de íons de Fe²⁺ e CO₃²⁻ excedem o limite de solubilidade, permitindo a precipitação que ocorre através da reação mostrada na Equação 6 [50].

Para um estudo com a perspectiva de entender a iniciação e propagação de pites em ambientes contendo CO₂, a forma que o pH *in situ* da solução e a presença de produtos de corrosão influencia o ataque localizado não é claramente compreendida. Por este motivo, PESSU, et al. [16] investigaram o papel do pH *in situ* nas características do produto de corrosão e no comportamento do aço carbono X65 em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ sob uma gama de ambientes ácidos/alcalinos.

O objetivo do trabalho de PESSU, et al. [16] era gerar três diferentes filmes na superfície do aço API 5L X65, incluindo Fe₃C, FeCO₃ e Fe₃O₄, que eram obtidos através da variação do pH do sistema, e determinar o papel que a formação do filme desempenha no comportamento da corrosão generalizada e localizada do aço.

Os experimentos foram conduzidos a 50 ° C e o pH da solução foi variado para cada teste (pH 3,8; 6,6 e 7,5) com o intuito de criar três diferentes filmes sobre a superfície do aço, visto que, teoricamente, oferecem diferentes níveis de proteção ao substrato [16].

A Figura 1 mostra as curvas de Tafel obtidas realizando varreduras anódica e catódica separadas de ± 250 mV sobre o potencial de circuito aberto do aço API 5L X65. Os gráficos correspondem as soluções de pH 3,8, 6,6 e 7,5 e indica sinais de passivação que ocorre na superfície do aço exposto à solução a pH 7,5, quando elevados potenciais anódicos são alcançados. As curvas de Tafel com menor pH não mostraram indicação de passivação sendo induzidas a elevados potenciais anódicos [16].

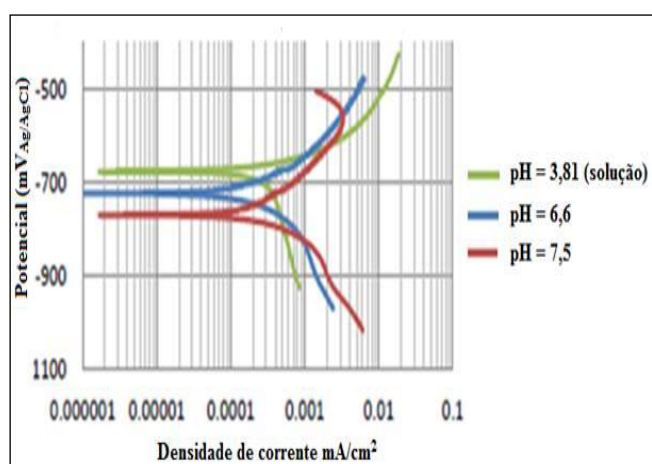


Figura 1: Curvas de Tafel para aço API 5L X65 em 3,5%NaCl, à 50°C e valores de pH 3,8, 6,6 e 7,5 [16] (Adaptada de (16)).

Em relação a Figura 2(a), observa-se que em pH 3,8 a taxa de corrosão aumenta com o tempo, antes de diminuir lentamente e estabilizar em 2,8 mm/ano. A pH 6,6, a taxa de corrosão reduz continuamente durante o ensaio, atingindo uma taxa de corrosão definitiva de 0,09 mm/ano. A pH 7,5, a taxa de corrosão inicial está acima de 3,5 mm/ano, mas reduz-se rapidamente a valores de cerca de 0,02 mm/ano. O ponto em que a menor taxa de corrosão é alcançada coincide com a passivação da superfície do aço, o que é indicado pelo aumento no potencial do aço a partir de -770 mV até acima de -300 mV [16].

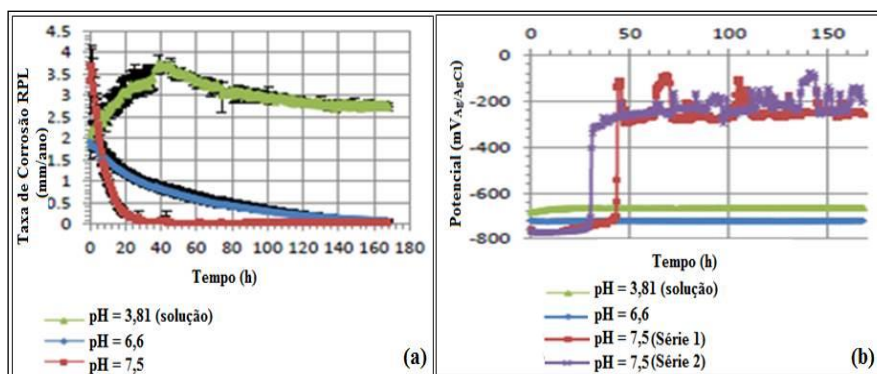


Figura 2: (a) Taxa de corrosão em RPL e (b) OCP a mais de 168 horas para o aço API 5L X65 em solução 3,5%NaCl, a 50 °C e pH 3,8, 6,6 e 7,5. Todos os gráficos representam as médias dos experimentos repetidos, exceto o OCP para pH 7,5, onde as repetições são mostradas individualmente, por motivos de clareza, devido ao processo de passivação (Adaptada de [16]).

Variando pH do meio estudado foi possível observar três diferentes combinações de filmes formado na superfície do aço. A pH 3,8, uma película porosa de Fe_3C não protetora foi produzida, com vestígios de um produto amorfo semelhante (que se considera ser $FeCO_3$), como observado na Figura 3(a) e 3(b). O filme amorfo formado não conseguiu reduzir a taxa de propagação dos pites [16].

A pH 6,6 (Figura 3(c) e 3(d)), uma película relativamente protetora de carbonato de ferro ($FeCO_3$), de estrutura mais cristalina que em pH 3,8, foi produzida em conjunto com a redução significativa da taxa de corrosão uniforme. Os resultados obtidos também indicaram que pequenas cavidades observadas no filme se tornaram pontos de ataque localizado [16].

A pH 7,5, Figura 3(e) e 3(f), de um filme $FeCO_3$ foi formado, juntamente com uma película de pseudo-passiva não identificada que se acreditava ser Fe_3O_4 , com base na literatura. Muitos poucos pites se formaram e a sua propagação desacelerou significativamente uma vez que o potencial de passivação foi estabilizado [16].

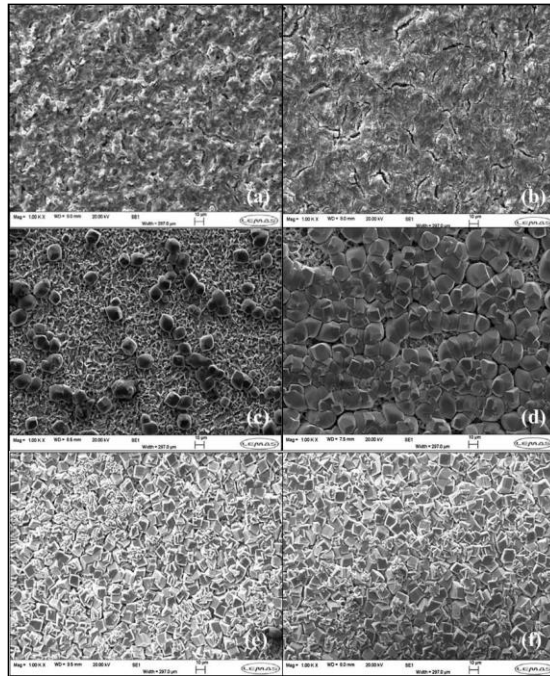


Figura 3: MEV – Filmes presentes na superfície do aço API X65 após exposição em solução 3,5% NaCl e 50 °C e pH 3,8: (a) 36h e (b) 72h, pH 6,6: (c) 36h e (d) 72h, pH 7,5: (e) 36 h e (f) 72 h (Adaptada de [16]).

O comportamento sob corrosão do aço API 5L X65 foi avaliado em água saturada com CO₂ supercrítico, CO₂ supercrítico saturado com água e condições de CO₂ sub-saturado, a uma pressão de 80 bar e a 50 °C para simular condições de transporte de CO₂ em aplicações de Armazenamento e Captura de Carbono (ACC). Foi realizado um estudo detalhado da corrosão localizada e da morfologia/química do filme, como produto de corrosão. A corrosão localizada foi uma consideração fundamental em todos os ambientes, em particular em sistema de água contendo CO₂ [51].

Os resultados deste estudo mostraram que os experimentos em água saturada com CO₂ as taxas de corrosão uniforme foram inicialmente elevadas (~10 mm/ano). Foi observada uma redução na taxa de corrosão uniforme com o tempo, assim como na corrosão por pites. Este fato coincidiu com a formação de um filme sólido fino (5 µm) e amorfo sobre a superfície do aço, e então subsequentemente um filme cristalino de FeCO₃ no topo [51].

Nos ensaios em CO₂ saturado com água (representativas condições de ACC) a 80 bar e 50 °C, com limite de solubilidade de 3400 ppm de água, as taxas de corrosão

uniforme foram registradas em 0,1 mm/ano, reduzindo a 0,025 mm/ano, após 48 h de exposição. No entanto, a taxa de corrosão localizada no sistema de CO₂ saturado com água foi de 1,4 mm/ano, o que indica que ataque localizado foi uma característica fundamental neste ambiente. Em teores de água de 1600 ppm ou menos, nenhuma corrosão uniforme ou localizada foi medida [51].

Um estudo sistemático para examinar o comportamento em termos de resistência à corrosão do aço API 5L X65 em solução salina 10% NaCl saturada com CO₂ foi realizado. O objetivo era entender o impacto de alterações em um parâmetro chave do ambiente, a temperatura, sobre os processos de resistência à corrosão desse aço [52].

Estudos de propagação de pites foram realizados em condições estáticas em diferentes temperaturas operacionais. A evolução dos produtos de corrosão do aço carbono foi resultante de mais de 168 horas de imersão e suas características foram relacionadas à iniciação e crescimento de pites na superfície do aço. Os produtos de corrosão foram estudados com o uso de difração de raios-X e MEV. O grau de corrosão foi avaliado por interferometria de superfície, a fim de estudar a geometria distinta dos pites, ou seja, tamanho e profundidade, ao passo que a taxa de corrosão uniforme foi avaliada utilizando medidas de resistência à polarização linear [52].

Esta pesquisa mostrou que a profundidade ‘absoluta’ e as taxas de penetração ‘absolutas’ dos pites foram as mais adequadas terminologias e formas de medidas para a avaliação e caracterização da corrosão localizada do aço carbono estudado. A corrosão por pite relativa e absoluta foi fortemente relacionada com a morfologia dos produtos de corrosão depositados na superfície do aço [52].

Também foi observado que a corrosão localizada variou com a temperatura, especialmente no que se refere à propensão de crescimento dos pites a partir de poros localizados. Além disso, a corrosão por pites pareceu ser o mecanismo de corrosão dominante a 30 e a 50 °C, em especial quando o carbeto de ferro (Fe₃C)/FeCO₃ amorfo dominava a camada de produto de corrosão [52].

Outra observação foi que apesar da cinética da corrosão uniforme ter se apresentado maior a 80 °C, a formação de uma apreciável quantidade de FeCO₃ nanopolicristalino no topo de uma camada de cementita (Fe₃C) e na superfície do aço no interior dos poros de Fe₃C resultou em uma redução em ambas as formas de corrosão,

uniforme e localizada. Os resultados sugeriram que, um efeito de “auto-cura” que envolvia a precipitação de níveis substanciais de nano-escala policristalina de FeCO_3 , era capaz de dificultar o crescimento de pites ativos nas condições avaliadas [52].

Com base nos estudos citados anteriormente, observa-se que há realmente uma grande necessidade de se compreender melhor a formação de filmes de FeCO_3 durante o processo de corrosão em meios contendo CO_2 .

Há uma escassez de trabalhos sobre a corrosão sob tensão (CST), corrosão sob tensão de sulfeto (CSTS) e fragilização por hidrogênio (FPH) em ambientes de corrosão por CO_2 . No entanto, além de seu impacto na cinética eletroquímica global, o CO_2 também pode ter uma contribuição direta para o mecanismo de carregamento de hidrogênio, devido ao CO_2 dissolvido em solução aquosa aumentar a taxa de reação catódica [1], [10], [11], [12].

Estudos em aços de microestrutura ferrítica-perlítica em solução NS4 com borbulhamento de CO_2 , em OCP e sob polarização catódica, e sob tensão por meio do ensaio de tração BTB, e observou perda de ductilidade, com uma considerável diminuição na redução em área comparado ao ensaio realizado ao ar. Os resultados confirmaram perda de propriedades mecânicas, devido ao hidrogênio gerado no ambiente em presença de $\text{N}_2 + 5\% \text{CO}_2$, pois quando o oxigênio é removido do meio pelo borbulhamento de $\text{N}_2 + 5\% \text{CO}_2$, o OCP do metal nesse meio muda para um valor abaixo do potencial de equilíbrio de redução de hidrogênio (H^+/H_2) e quando sob polarização catódica a reação de redução de hidrogênio é intensificada. Logo, pode-se concluir que a corrosão pode ser associada a redução de hidrogênio em ambientes de $\text{N}_2 + 5\% \text{CO}_2$ [53], [54].

Outros estudos relacionados a corrosão sob tensão em aços de dutos expostos a ambientes de pH quase neutro não são bem compreendidos, embora se acredite que o trincamento resulte de uma combinação de dissolução na ponta da trinca e fragilização pelo hidrogênio. Muitas trincas de CST em pH quase neutro em campo são vistas como trincas largas e/ou trincas por embotamento, o que poderia resultar em uma rápida dissolução da superfície da trinca. Nesse estágio, acredita-se que a trinca tenha se tornado inativa [55]. Para simular o ambiente no qual trincas foram encontradas em dutos, soluções sintéticas foram produzidas por CHEN et al. [55], e uma mistura gasosa de $5\% \text{CO}_2 + \text{N}_2$ foi purgada a fim de simular condições anaeróbicas que ocorrem em campo. Nesse estudo foram determinadas as taxas de corrosão utilizando cupons de perda de

massa e o efeito da densidade de corrente catódica na alteração química dos eletrólitos. Foi observada uma maior taxa de corrosão em solução com menor pH. Em relação ao mecanismo de trincamento, dois tipos de trinca foram observados, uma ponta de trinca mais aguda e com maior taxa de crescimento foi observada em solução de menor pH e maior taxa de corrosão. Enquanto, em meio de maior pH e menor taxa de corrosão as trincas se apresentaram mais largas. Estas diferenças observadas nas morfologias e nas taxas de crescimento da ponta da trinca foram devido a diferentes taxas de corrosão e à combinação de FPH e possível deformação por fluência nas pontas das trincas.

2.3.2. Corrosão em ambiente contendo H₂S

A produção e o transporte de petróleo e gás com elevados teores de enxofre causam o aumento da taxa de corrosão, além da iniciação e propagação de falhas em equipamentos, dutos e sistemas da indústria do petróleo. Isso ocorre devido à presença específica do H₂S gerado por bactérias redutoras de sulfato, além da presença de gás no petróleo bruto [56].

Além disso, equipamentos utilizados para a produção de petróleo em reservas *offshore* são submetidos à proteção catódica para que a corrosão do material pelo ambiente marinho seja evitada. Entretanto, a proteção catódica pode favorecer a incidência de danos causados pelo hidrogênio quando aplicada em excesso, o que se denomina superproteção catódica. Este é um dos fatores que torna tão importante o estudo do comportamento dos materiais utilizados nestes meios [57].

Ademais, estudos da corrosão sob tensão para aplicação em linhas de fluxo ou plataformas *offshore* devem levar em consideração a presença de H₂S em diversos tipos de hidrocarbonetos, pois o H₂S pode causar corrosão sob tensão por sulfetos na parte interna dos tubos, levando a falhas catastróficas por trincamento. As principais falhas causadas nos aços pelo H₂S estão relacionadas à corrosão sob tensão em meio corrosivo e com o metal submetido a tensões trativas [31].

A corrosão sob tensão por sulfetos é um tipo de trincamento induzido pelo hidrogênio, visto que pode ocorrer a fragilização pelo hidrogênio em aços susceptíveis, seguido de fratura [58].

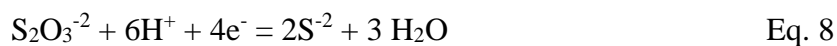
A fragilização pelo hidrogênio ocorre quando o hidrogênio atômico penetra no metal e, devido ao seu pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios [59]. Em ambientes contendo H_2S , o H^+ originado da dissociação do H_2S é absorvido na superfície e penetra na microestrutura de metais susceptíveis [60].

A fragilização pelo hidrogênio é um processo de degradação caracterizado pela nucleação e propagação de trincas nos materiais expostos a ambientes contendo H_2S e pode ser caracterizado como uma das mais perigosas formas de falha, pois o comportamento da integridade estrutural do material pode se dar de forma repentina e é de difícil percepção, podendo causar fraturas catastróficas [61].

O trincamento induzido pelo hidrogênio (TIH) também ocorre em dutos, em muitos casos, acontece devido a efeitos deletérios da proteção catódica em aços susceptíveis. Existem algumas possíveis razões para o hidrogênio penetrar em um metal e fragilizá-lo. Isso pode ocorrer por reações naturais de corrosão ou por proteção catódica sob elevado potencial negativo. Isto pode ocorrer com excessiva proteção porque sob um potencial muito baixo uma grande quantidade de hidrogênio é gerada, levando à fragilização do metal [62].

Estudando os efeitos deletérios do hidrogênio, em ambientes aquosos, na análise da resistência à propagação de trincas sob saturação de hidrogênio, diferentes estágios até a fragilização devem ser analisados, tais como, transporte de massa, reações anódicas e catódicas na superfície, reação de absorção do hidrogênio, transporte e aprisionamento de hidrogênio e pôr fim a fragilização pelo hidrogênio [63].

O H_2S é um gás tóxico e inflamável, por este motivo seu manuseio requer medidas especiais de segurança. Logo, é muito comum utilizar uma solução não tóxica de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) com substituta. Essa solução contém o ânion metaestável tiosulfato ($(S_2O_3)^{-2}$), sendo que nela ocorre uma reação espontânea e o tiosulfato se reduz para formar o gás H_2S sobre a superfície do metal [33], [34]. É conhecido que a redução do ânion tiosulfato produz enxofre elementar, que pode estar em contato físico com o aço através da sua deposição direta na superfície. Em seguida, o ânion sulfeto reage com os prótons para formar H_2S , estas reações podem ser observadas nas Equações 8 e 9 [34], [64].



A geração de H_2S não depende somente da cinética de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para H_2S , mas também de outras variáveis, como as condições hidrodinâmicas e a taxa de fluxo de N_2 . Com isso, a formação da película de sulfeto de ferro (FeS) sob a superfície do metal se forma devido ao enxofre elementar e H_2S . O sulfeto de ferro, também conhecido como Mackinawita, é formado inicialmente na superfície metálica, pois sua formação é mais rápida do que a formação de outras espécies de FeS . A Mackinawita é menos aderente, ou seja, fica mais solta sobre a superfície do aço, sendo também rica em defeitos e pode facilitar a difusão de espécies corrosivas que alcançam a superfície do metal. Contudo, muitas vezes, este filme inibe a dissolução anódica do aço, mas ele é dependente do pH. Um aumento no pH reduz a solubilidade do sulfeto e a precipitação máxima dele ocorre a pH 4. Mas a quantidade de Mackinawita geralmente aumenta com o tempo devido à sua elevada estabilidade [33], [34], [65], [66], [67].

No entanto, quando o filme de FeS é pouco aderente e facilmente desprendido da superfície do metal deixa uma pequena região exposta ao ambiente corrosivo. Essa região se torna anódica em relação a maior parte da superfície ainda coberta pelo FeS . Se isso ocorrer, o aço apresentará elevadas taxas de corrosão localizada na forma de pites que irão se desenvolver nas regiões anódicas. Ao contrário do CO_2 , o H_2S é encontrado em uma concentração muito menor na indústria do petróleo (em torno de 10 ppm).

Em geral, os aços são mais susceptíveis a corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio quando seus limites de escoamento são aumentados. Atualmente, os ambientes contendo H_2S são provavelmente de maior interesse na avaliação de processos de trincamento. Entretanto, a relação entre a corrosão e o trincamento em meios contendo H_2S permanece como um dos principais problemas no processamento e transporte de hidrocarbonetos contendo sulfetos. Estudos mostraram que concentrações extremamente baixas de H_2S podem ser suficientes para causar a falha em metais susceptíveis [68], [69], [70].

Estudos recentes em solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) mostraram taxa de geração de H_2S máxima para 0,01 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Além disso, observou-se que com o aumento da concentração de S_2O_3 , a taxa de formação de H_2S foi reduzida devido à

formação de uma película de sulfeto de ferro espessa. Considerou-se também que o filme de FeS pode agir como um catalisador para a reação catódica. Além disso, a taxa de crescimento do filme é maior em soluções de tiosulfato do que em soluções contendo H₂S [34], [64]. Entretanto, outro estudo contestou a ideia de que concentrações muito baixas de H₂S poderiam ser suficientes para provocar falha em metais susceptíveis [69].

Um outro estudo foi realizado utilizando aços API 5L em solução NS4 (KCl 0,122 g/L, NaHCO₃ 0,483 g/L, CaCl₂ 0,181 g/L, MgSO₄.7H₂O 0,131 g/L), e foi observada uma evidência de quase clivagem com a mistura de dissolução anódica e mecanismo de fragilização por hidrogênio [71].

Há uma grande necessidade de estimular esforços no intuito de aperfeiçoar e desenvolver métodos e critérios para inspeção e manutenção de equipamentos, bem como para a seleção de materiais, quando em condições operacionais que favoreçam a ocorrência de processos de fratura assistidos pelo hidrogênio. Com base nisso, foram realizados ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) e de permeação de hidrogênio em amostras de aço API C110, amplamente utilizado em operações de produção do petróleo, imersos em solução de 4,5% NaCl com aplicação de potencial catódico e em solução NACE TM 0177 [72] com saturação de H₂S. O objetivo desse trabalho foi adquirir conhecimento sobre a fragilização pelo hidrogênio do aço de modo geral e sob suas particularidades específicas [61].

A Tabela 2 e a Figura 4 apresentam os parâmetros e as curvas obtidas a partir dos ensaios de tração BTD, respectivamente. Nos ensaios realizados em 4,5% NaCl sob um potencial catódico de -1100 mV_{ECS} não foi observada uma diferença representativa em relação aos ensaios ao ar, enquanto que nos ensaios sob o potencial de -1400 mV_{ECS} pode ser notada uma diferença, porém não significativa, entre os parâmetros utilizados para a análise de fragilização pelo hidrogênio. Entretanto, os ensaios realizados na solução NACE mostraram grande perda de tenacidade e ductilidade do material [61].

As curvas de permeação realizados em 4,5% NaCl com aplicação de potencial de -1400 mV_{ECS} e na solução NACE são apresentadas na Figura 5. Foi constatado ausência de permeação de hidrogênio no ensaio realizado na solução de NaCl com aplicação de potencial catódico. Isso pode ser explicado pela baixa atividade do hidrogênio neste meio. Já na solução NACE foi observada uma elevada densidade de corrente de permeação atingindo um valor de 10 µA/cm² [61].

Tabela 2: Parâmetros obtidos nos ensaios de tração BTB (Adaptada de [61]).

Ensaio	Deformação Final (%)	Redução de área (%)	Tempo para a ruptura (horas)
Ar	17,76	72,0	18,58
NaCl 4,5% E=-1100 mV _{ECS}	16,22	52,4	17,08
NaCl 4,5% E=-1400 mV _{ECS}	12,24	38,68	13,75
NACE TM 0177	5,28	20,65	4,16

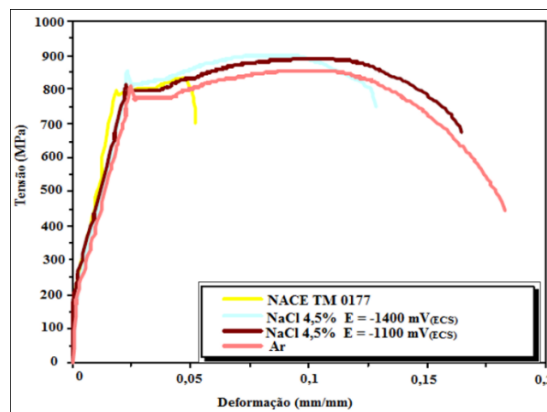


Figura 4: Curvas de Tração x Deformação do aço API C110 em todas as condições de ensaios de tração BTB (Adaptada de [61]).

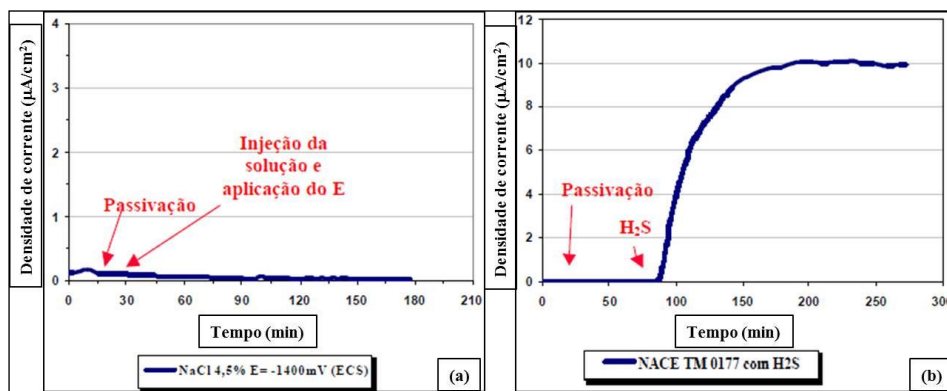


Figura 5: Curvas de permeação do aço API C110: (a) Solução de NaCl 4,5% com aplicação de potencial catódico de -1400 mV_{ECS}. (b) Solução NACE TM 0177 com borbulhamento de H₂S (Adaptada de [61]).

No estudo sobre os efeitos de H_2S , consequentemente, do hidrogênio, CONTRERAS et al. [73] avaliaram a susceptibilidade à corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio dos aços API 5L X52 e X70 na solução NACE TM0177 [72] que consiste em 50 g de NaCl, 5 g de ácido acético glacial dissolvido em água destilada, saturada com H_2S a um fluxo de borbulhamento mantido em 100-200 ml/min durante 20 minutos. Nessa pesquisa, foram realizados os ensaios de polarização anódica e catódica, permeação de hidrogênio e ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD). As amostras tinham um filete de solda longitudinal sobre os tubos e os ensaios foram realizados em solução NACE a temperatura ambiente (25 a 37 °C) e 50 °C.

Os resultados de polarização mostraram que o tubo de aço X52 apresentou um aumento na densidade de corrente catódica e anódica em todas as condições de temperatura estudadas. Entretanto, os valores de densidade de corrente foram mais baixos a 25 °C e mais elevados a 37 °C. Analisando o tubo de aço X70 foi observada uma menor densidade de corrente a 50 °C e uma densidade de corrente mais elevada a 37 °C, tal como o aço X52. Em relação ao potencial de circuito aberto, ambos os aços apresentaram valores aproximados [73].

Nos ensaios de permeação de hidrogênio, ambos os aços mostraram um aumento da densidade de corrente de permeação com o aumento da temperatura. No entanto, o aço X52 apresentou maior permeação de hidrogênio do que o aço X70, Figura 6 [73].

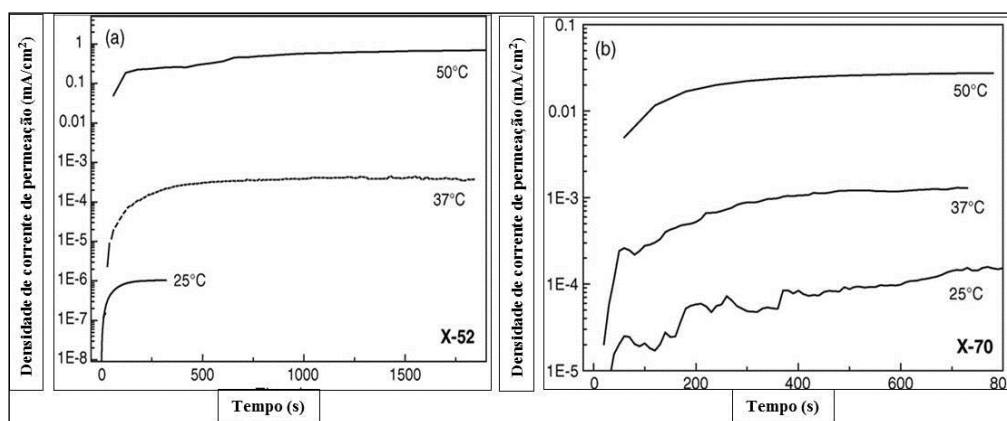


Figura 6: Curvas de permeação: densidade de corrente em função da temperatura (a) API 5L X52 e (b) API 5L X70 (Adaptada de [73]).

Nos ensaios de tração BTD realizados ao ar as amostras apresentaram um tipo de fratura dúctil, ao passo que na solução saturada com H₂S as amostras exibiram fratura frágil. Dentre os ambientes de ensaio, os ambientes saturados de H₂S tiveram uma forte influência sobre os resultados dos ensaios de tração BTD, resultando em redução de propriedades mecânicas dos materiais e gerando uma susceptibilidade ao trincamento. Isso foi observado devido à presença de trincas secundárias ao longo da seção útil das amostras. Essas fissuras indicam a difusão atômica do hidrogênio causando danos por fragilização. Além disso, observou-se que as fraturas ao ar, por vezes, ocorreram na junta soldada, enquanto em solução saturada com H₂S ocorreu apenas na zona afetada pelo calor [73]. Com base nisso, observou-se que ambos os aços se mostraram susceptíveis a corrosão sob tensão por sulfeto em solução saturada com H₂S.

BUENO et al. [54] também realizou uma pesquisa com o intuito de entender o efeito do hidrogênio em ambientes contendo H₂S. Seu trabalho teve como principal objetivo simular o efeito de H₂S produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Esse efeito foi simulado em ensaios de tração a baixa taxa de deformação (BTD) e curvas de polarização com a utilização da solução de solo sintético modificado, ou seja, a solução NS4 (KCl 0,122 g/L, NaHCO₃ a 0,483 g/L, CaCl₂ a 0,181 g/L, MgSO₄ .7H₂O 0,131 g/L). Posteriormente, foi usada a solução NS4 com adição de tiosulfato 10⁻³M e outra com NS4 com adição de tiosulfato 10⁻²M. Além disso, foram realizados ensaios BTD e de permeação de hidrogênio no potencial de circuito aberto (OCP) e no potencial catódico de 300 mV abaixo do OCP.

As curvas de polarização mostraram densidades de corrente catódica aumentadas com a adição de tiosulfato. Além disso, verificou-se que quando elevados potenciais catódicos foram impostos a densidade de corrente catódica de todas as soluções, NS4 e NS4 com adição de tiosulfato em diferentes concentrações, tornou-se mais próxima.

Também foi observado pelo ensaio BTB, que devido à adição de tiosulfato na solução NS4, o aço X60 sofreu perda de ductilidade causada por fragilização por hidrogênio, como observado na Figura 7.

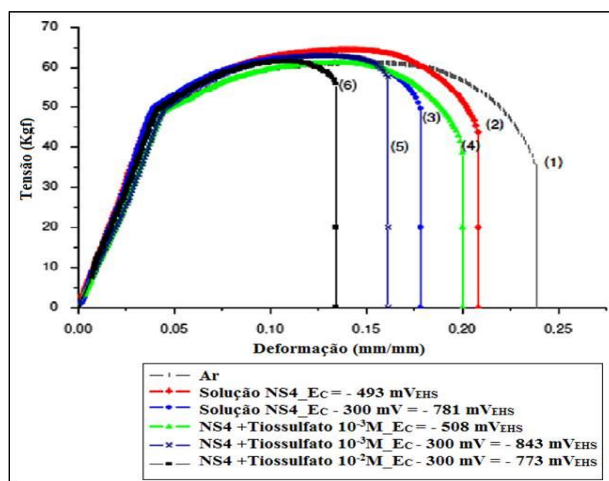


Figura 7: Curvas Tensão vs. Deformação ao ar e nas soluções NS4 e NS4 modificada (Adaptada de [54]).

Além disso, comparando a solução pura de NS4 e adicionando tiosulfato, foi observado que a permeação de hidrogênio era mais elevada na solução com tiosulfato (Figura 8). No entanto, verificou-se que a densidade de corrente de permeação de hidrogênio não aumentou quando a concentração de tiosulfato foi aumentada de 10⁻³ M para 10⁻² M. Também pode ser observado que o efeito catalítico do H₂S na redução do hidrogênio para hidrogênio atômico na interface não foi observado durante 20 horas. A permeação de hidrogênio foi maior quando o potencial de 300 mV abaixo do potencial de circuito aberto foi imposto. Esta resposta é provavelmente uma consequência da maior força motriz para a formação de H₂S em potenciais mais catódicos [54].

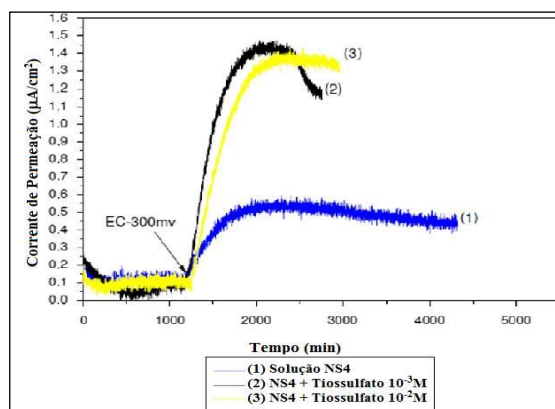


Figura 8: Curvas de permeação de hidrogênio nas soluções NS4 e NS4 modificada (Adaptada de [54]).

No trabalho de BUENO et al. [54] foi observado que a solução NS4 modificada com tiosulfato pôde ser uma alternativa interessante para simular o efeito do H₂S na solução de solo sintético. E como uma das questões iniciais e principais do trabalho, pôde-se comparar o efeito do H₂S ao efeito da bactéria redutora de sulfato em ambientes similares.

Outro trabalho que teve como objetivo estudar a resistência à corrosão sob tensão em presença de sulfeto e a susceptibilidade a fragilização por hidrogênio foi realizado por BALLESTEROS et al. [74].

Esse estudo foi conduzido em juntas circunferenciais de aço API 5L X80 a partir de ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) de acordo com a norma ASTM G129 [25], para avaliar a susceptibilidade do aço à fragilização pelo hidrogênio e à CST. O ensaio de permeação de hidrogênio foi outra técnica utilizada para avaliar a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, em diferentes soluções de tiosulfato de sódio [74]. A Tabela 3 apresenta a composição química das soluções utilizadas nos ensaios de tração BTD.

Tabela 3: Composição química das soluções utilizadas nos ensaios de tração BTD (Adaptada de [74]).

Componentes	Solução			
	1	2	3	4
Tiosulfato de Sódio (Na ₂ S ₂ O ₃)	10 ⁻³ mol/l	10 ⁻³ mol/l	10 ⁻⁴ mol/l	10 ⁻⁴ mol/l
Cloreto de Sódio (NaCl)	5%	5%	5%	5%
Ácido Acético (CH ₃ COOH)	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
pH	3,4	4,4	3,4	4,4

Como observado na Figura 9, a maioria dos ensaios de tração BTD realizados em solução mostrou uma perda de ductilidade e uma diminuição na redução em área, em comparação com os ensaios realizados ao ar. A susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio e, potencialmente, a corrosão sob tensão por sulfeto foi evidenciada por uma redução da ductilidade nos ensaios de tração BTD e um aumento dos valores de densidade de corrente de permeação de hidrogênio, para quase todas as juntas soldadas. Isso foi observado com maior intensidade para os ensaios em soluções mais ácidas de pH 3,4, enquanto que para condições menos ácidas de pH 4,4 foi observada pouca perda de

ductilidade e a densidade de corrente de permeação de hidrogênio manteve-se em valores próximos de zero, indicando pouca ou nenhuma permeação de hidrogênio através do metal, Figura 10. O comportamento exibido pelas amostras testadas em soluções mais ácidas foi atribuído à dissolução do material unido a fragilização pelo hidrogênio. Esses resultados confirmaram que a utilização de soluções de tiosulfato de sódio para gerar H_2S , permite o estudo dos fenômenos relacionados com a corrosão sob tensão e a fragilização por hidrogênio em ambientes contendo sulfeto [74].

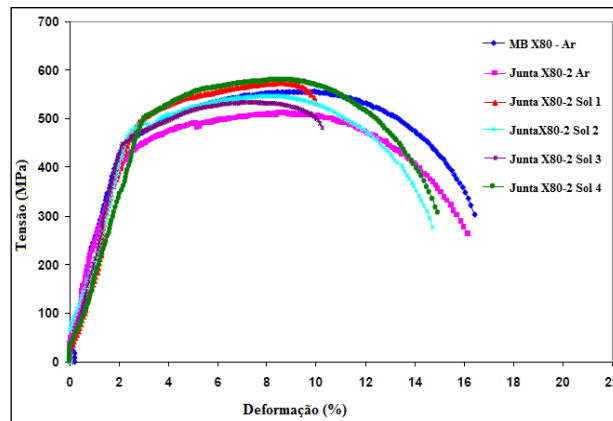


Figura 9: Curvas de Tensão x Deformação para diferentes meios para a Junta soldada X80-2 (Adaptada de [74]).

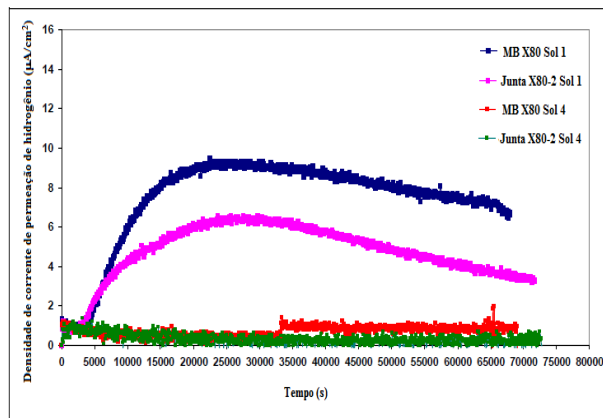


Figura 10: Curvas de permeação de hidrogênio em Junta soldada do aço API 5L X80 (Adaptada de [74]).

2.3.3. Corrosão em ambiente contendo CO₂ e H₂S

A presença de dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) em dutos de petróleo e gás pode causar graves problemas de corrosão. A corrosão interna em poços e dutos é influenciada pela temperatura, concentração de CO₂ e H₂S, composição química da água, molhabilidade do petróleo ou da água e composição/condição da superfície do aço. Uma pequena mudança em um destes parâmetros pode alterar consideravelmente a taxa de corrosão do metal no meio.

Na presença de CO₂, a taxa de corrosão pode ser substancialmente reduzida sob condições em que o carbonato de ferro (FeCO₃) precipita na superfície do aço e forma uma película de produtos de corrosão densa e protetora. Isto ocorre mais facilmente a temperaturas elevadas e/ou sob elevado pH no meio aquoso. Quando os produtos de corrosão não estão depositados na superfície do aço, as taxas de corrosão podem aumentar abruptamente, na ordem de vários milímetros por ano. Quando o H₂S está presente em adição ao CO₂, filmes de sulfeto de ferro (FeS) são formados, em vez de FeCO₃. Esta película protetora pode ser formada à temperatura mais baixa, uma vez que o FeS precipita muito mais fácil do que FeCO₃.

Alguns estudos têm sido realizados para entender a corrosão por CO₂ e por H₂S em aço de dutos, mas ainda é preciso muito conhecimento sobre a corrosão na presença de ambas as espécies.

O aço API 5L X65 tem sido amplamente utilizado em dutos na indústria de petróleo e gás, devido à sua ductilidade e resistência. No entanto, o gás natural úmido na presença de CO₂ e de H₂S pode causar Trincamento Induzido pelo Hidrogênio (TIH), bem como a corrosão eletroquímica neste aço [75], [76].

Na condição em que H₂S e CO₂ coexistem, corrosão eletroquímica, bolhas de hidrogênio e trincamento podem ser muito significativos, e a formação de produtos de corrosão/ filmes podem influenciar nesses processos. Por exemplo, a presença de CO₂ e H₂S no ambiente influencia na deposição de filmes de FeCO₃ e/ou FeS sobre o processo de permeação de hidrogênio em aços API 5L X [76].

A corrosão em ambientes ácidos é normalmente iniciada pela formação de películas de FeS. Filmes de FeS são formados em dutos associados a poços ácidos e a sua formação é principalmente dependente da temperatura, formando películas protetoras e

aderentes a temperaturas mais elevadas ($>80\text{ }^{\circ}\text{C}$). O sulfeto de hidrogênio, que forma o sulfeto de ferro com a geração de hidrogênio gasoso, é a principal causa de fragilização pelo hidrogênio, como mencionado anteriormente [77].

Em uma pesquisa, YANG et al. [76] estudaram a permeação de hidrogênio em uma membrana de aço API 5L X65, com $400\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e $4,3\text{ cm}^2$ de área exposta, em ambiente contendo uma mistura dos gases CO_2 e H_2S . A solução de ensaio utilizada foi 3% NaCl. A desaeração da solução foi realizada pelo borbulhamento do gás N_2 por 24 horas. O gás H_2S foi gerado a partir da reação química entre enxofre, ferro e ácido sulfúrico diluído. Fez-se borbulhar o CO_2 através da solução desaerada, a fim de obter uma solução saturada com CO_2 .

A permeação de hidrogênio foi influenciada pela concentração de H_2S , bem como a formação da película de FeS . Com o aumento da concentração de H_2S , a permeação de hidrogênio aumentou linearmente sem formação de filme de FeS , Figura 11(a). Sob a condição de polarização catódica, o aumento do teor de CO_2 na solução de H_2S também aumentou o fluxo de permeação de hidrogênio, como observado na Figura 11(b) [76].

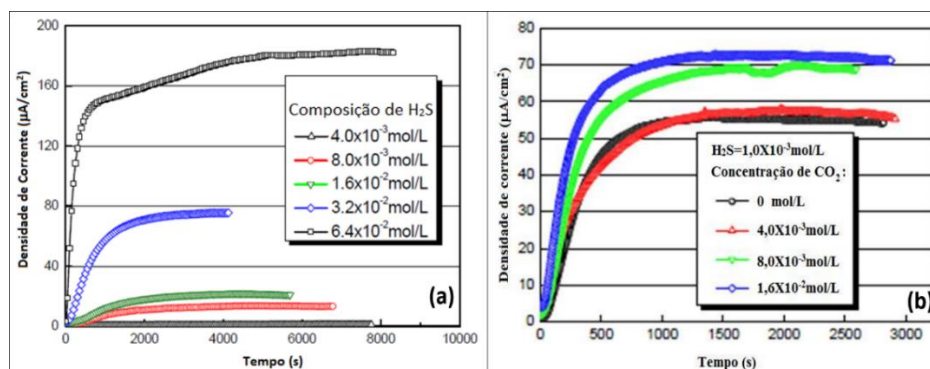


Figura 11: (a) Efeito do teor de H_2S na permeação de hidrogênio em solução 3% NaCl; (b) Efeito da concentração de CO_2 nas curvas de permeação de hidrogênio do aço API 5L X65 (3%NaCl, $[\text{H}_2\text{S}]=1 \times 10^{-3}$ mol/L, $\text{pH}=4,5$) (Adaptada de [76]).

Uma membrana de aço foi imersa em uma solução com $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L H_2S e após um período de 12 horas de pré-corrosão, o aço foi coberto por uma película de FeS . A permeação de hidrogênio foi investigada em amostras com e sem película de FeS . O valor da densidade de corrente no estado estacionário de ambas as amostras foi igual, mas na presença do filme isso ocorreu mais lentamente [76].

O filme de FeCO_3 foi obtido por imersão em solução em presença CO_2 por 12 horas, e foi então exposta a solução contendo $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L H_2S e mantido sob polarização catódica. Observou-se que o filme de FeCO_3 foi responsável pelo aumento da densidade de corrente de permeação de hidrogênio em relação a uma membrana sem filme sobre a superfície. Além disso, quando a superfície do aço foi coberta por uma película de FeCO_3 , após pré-corrosão em solução contendo CO_2 por 8 horas e por 72 horas, a permeação de hidrogênio foi reforçada pela formação de uma película solta e inibida pela formação de uma película compacta, respectivamente [76].

Estudos foram realizados no Brasil e na Noruega utilizando sistemas de autoclave semelhantes, a fim de gerar dados para previsão de corrosão em ambientes contendo $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$. Estes estudos utilizaram os métodos de perda de massa tradicional, resistência à polarização linear (LPR - R_p) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) com eletrodos rotatórios [78].

É um consenso que o H_2S juntamente com o CO_2 em um ambiente contribui para diminuir as taxas de corrosão em comparação com CO_2 por si só, embora sejam relatados alguns casos raros em que as taxas de corrosão são mais elevadas em sistemas contendo H_2S do que em sistemas contendo somente CO_2 . O efeito do H_2S reduz predominantemente a corrosão pela formação de filme protetor, e a modelagem deste fenômeno deve, portanto, concentrar-se principalmente em parâmetros que podem influenciar a formação do filme. Há um efeito do tempo sobre a taxa de corrosão em ambiente com $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ [78]. Em estudo, SUN et al. [79] observou altas taxas iniciais de corrosão que caíam significativamente depois de algum tempo, a razão para isto era a formação de filme FeS , entretanto, este efeito, muitas vezes, não é notado em ensaios em laboratório em curto prazo.

Em seu estudo, SKAR et al. [78], purgou gás N_2 em linhas de alimentação de uma autoclave para a remoção do oxigênio do sistema. O eletrólito foi preparado e desaerado em um tanque de alimentação separado e, em seguida, transferido para a autoclave contendo as amostras. Em seguida, o CO_2 e o H_2S foram adicionados à autoclave, nessa ordem, e a autoclave foi aquecida até à temperatura desejada. Alguns testes foram realizados utilizando borbulhamento contínuo com mistura de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$. A Tabela 4 mostra a variação dos parâmetros investigados.

Tabela 4: Variação dos parâmetros investigados (Adaptada de [78]).

Parâmetros	Unidade	Mínimo	Máximo
H ₂ S	Bar	0,05	2,5
CO ₂	Bar	1,25	12,5
CO ₂ /H ₂ S	-	0,5	200
pH	-	3,5	4,0
Temperatura	°C	40	90
Tempo	Horas	72	360
Tensão Cisalhante na Parede (TCP)	Pa	4	21
Cloreto em Água	ppm	600	
Água		Água Condensada	

Os filmes de sulfeto de ferro foram analisados por difração de raios X (DRX) ou por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). As análises foram feitas o mais rapidamente possível após os ensaios terem sido concluídos. O filme de FeS foi suavemente raspado localmente da amostra por meio de um bisturi e outras áreas das amostras foram investigadas por MEV [78].

Os resultados mostraram que a taxa de corrosão uniforme foi menor em presença de H₂S do que em meio doce (CO₂), como era esperado. Foram observados dois diferentes comportamentos da corrosão, o primeiro apresentou uma taxa de corrosão constante com o tempo (Figura 12(a)) e o segundo uma alta velocidade inicial seguido por uma queda da taxa de corrosão para valores muito baixos (Figura 12(b)) [78].

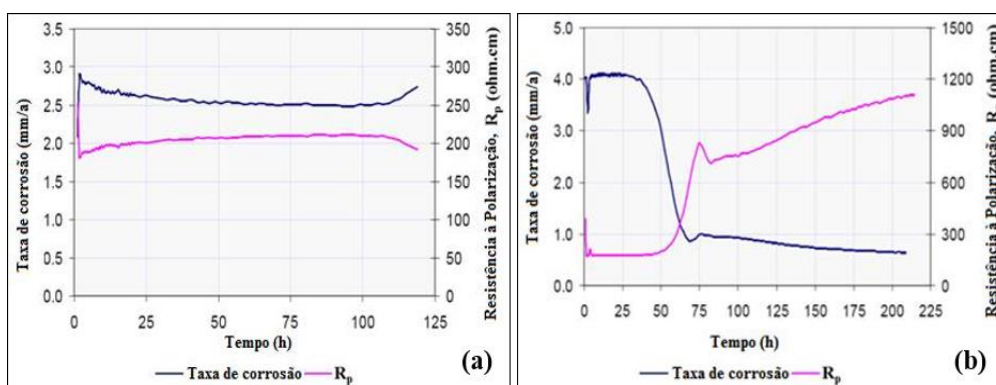


Figura 12: Taxa de corrosão e R_p versus tempo. (a) pCO₂=10 bar, pH₂S=0,05 bar, T=60 °C, TCP=4Pa. (b) pCO₂=12,5 bar, pH₂S=0,5 bar, T=60 °C, TCP=4Pa (Adaptada de [78]).

Nesta pesquisa observou-se que os comportamentos eram dependentes em parâmetros, como temperatura e razão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$. O segundo comportamento mencionado anteriormente, Figura 12(b), é dominante quando a temperatura aumenta e a razão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ diminui. Ensaio eletroquímico como LPR e EIS foram úteis para a compreensão da dependência do tempo dos processos de corrosão em ambientes contendo CO_2 e H_2S . Além disso, um sistema de autoclave fechada foi usado na maioria dos testes, e verificou-se que este pode ser utilizado quando a concentração de H_2S é significativamente elevada. Um sistema fechado dá estimativas conservadoras para os limites entre o primeiro e o segundo comportamento. Ademais, para usar autoclave com borbulhamento contínuo de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ é preferível uma baixa concentração de H_2S , em torno de 0,05 bar [78].

O comportamento sob corrosão do aço API 5L X65 também foi investigado em ambientes de alta pressão de CO_2 e baixo teor de H_2S , para simular as condições de elevado CO_2 (80-120 bar) variando alguns parâmetros-chaves, como a temperatura, a partição da água e teor de H_2S . As taxas de corrosão foram medidas usando as técnicas de resistência à polarização linear (RPL), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e perda de massa (PM). A morfologia da superfície e a composição dos produtos de corrosão foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX) [80].

Os resultados desses testes mostraram que enquanto o sistema de CO_2 puro levou a resultados incoerentes a temperatura elevada devido à mudança no meio estudado, a taxa de corrosão na presença de H_2S pode ser representativa em condições de campo, uma vez que a composição química da água, como indicado pelo pH não mudou consideravelmente ao longo do tempo. Os resultados mostraram que pequenas quantidades de H_2S em ambientes aquosos saturado com CO_2 tem reduzido as taxas de corrosão por CO_2 , embora não seja em nível desejado, como observado na Figura 13 [80].

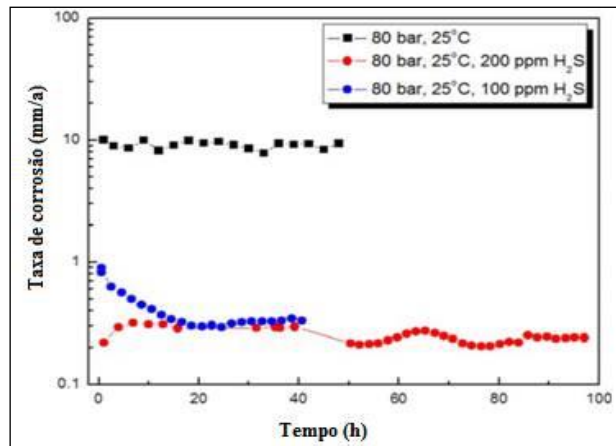


Figura 13: Taxa de corrosão ao longo do tempo para $p\text{CO}_2=80$ bar e 25°C , em CO_2 puro, com 100 ppm e 200 ppm de H_2S (Adaptada de [80]).

Em relação as camadas de produtos de corrosão formadas a 200 ppm de H_2S , a camada era mais protetora do que as outras formadas a 100 ppm de H_2S . Variando a temperatura de 25°C a 80°C , na presença de H_2S , o filme foi mais protetor a temperatura elevada, Figura 14(a). Observou-se também que a baixa temperatura (25°C), as taxas de corrosão por CO_2 e nos ambientes com $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ eram estáveis ao longo do tempo (Figura 13 e Figura 14(b)), enquanto a temperatura elevada (80°C), as taxas de corrosão diminuiu ao longo do tempo. A diminuição das taxas de corrosão foi atribuída à presença de camadas de FeCO_3 a uma temperatura elevada, devido à mudança no ambiente estudado, no qual o pH aumentou cerca de uma unidade, aumentando assim a saturação. Além disso, a formação de carbonato de ferro também foi favorecida por um produto de baixa solubilidade e uma taxa de crescimento mais elevada de camadas de FeCO_3 , devido a temperatura elevada [80].

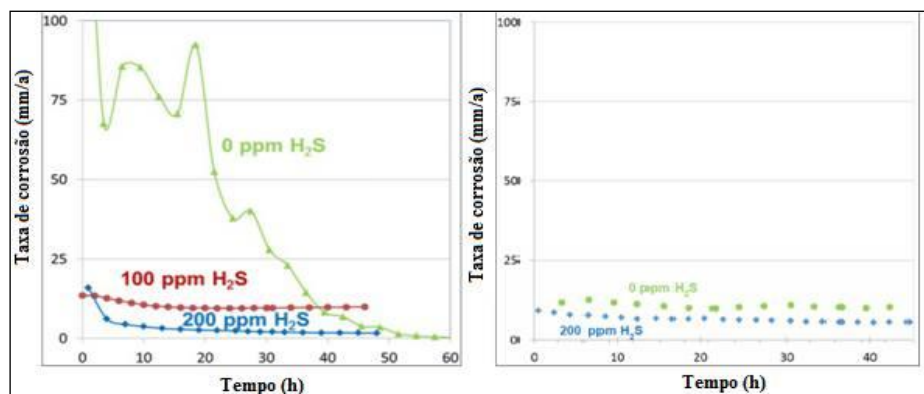


Figura 14: (a) Taxas de corrosão por RPL para $p\text{CO}_2=120$ bar e 80°C , em CO_2 puro, em concentração de 100 ppm e 200 ppm de H_2S . (b) Taxas de corrosão por RPL para $p\text{CO}_2=120$ bar e 25°C , em CO_2 puro, em meio contendo uma concentração de 200 ppm de H_2S (Adaptada de [80]).

Assim como NOR et al. [80], ZAFAR et al. [77] também estudaram a corrosão do aço API 5L X65 em ambiente contendo CO_2 e H_2S . Neste estudo um loop foi construído a fim de investigar a resistência à corrosão (R_p) dos aços SA-543 e API 5L X65 em emulsões de óleo em água contendo $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$. A solução 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foi preparada por dissolução de 17,36 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 7L de água destilada. O óleo Exxsol D80 foi utilizado juntamente com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para formar as emulsões de óleo-em-água. Os experimentos foram realizados com 30% de óleo e 70% de solução 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, com e sem CO_2 . Para os testes em presença de CO_2 , os experimentos foram realizados a uma velocidade de fluxo de 1 m/s, a 25°C e pH 5. Os materiais utilizados foram amostras cilíndricas de aço SA-543 e X65 com 10 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento.

Nesses ensaios também foram realizadas medidas de resistência de polarização linear (RPL) e, em seguida, polarizações potenciodinâmicas foram realizadas de -250 mV até 250 mV em relação ao OCP, a uma velocidade de varredura de 0,167 mV/s [77].

O aço API 5L X65 apresentou uma taxa de corrosão mais elevada do que o SA-543, o que pode ser atribuído ao maior teor de Cr, Mo e Ni de SA-543. A adição de CO_2 na solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ diminuiu a taxa de corrosão de cada aço devido à formação de uma película de carbonato de ferro mais estável e aderente. O aumento da concentração de óleo diminuiu a taxa de corrosão, devido à inércia do óleo e a formação de uma camada oleosa no filme da superfície de aço. Outro fator que diminuiu a taxa de corrosão foi o

aumento da velocidade do fluxo, devido à remoção da película solta de Mackinawita conduzindo maior formação de fases de sulfeto, que são estáveis, compactas e aderentes. O aumento de temperatura também aumentou a formação de filme de FeS reduzindo a taxa de corrosão [77].

É importante observar que alguns estudos avaliam os efeitos de H₂S em ambientes de CO₂ e outros os efeitos de CO₂ em ambientes de H₂S, no entanto, os resultados são apresentados de maneira semelhante em relação ao aumento ou diminuição da taxa de corrosão.

No transporte de petróleo e gás, o H₂S, CO₂ e outros ácidos fazem com que as falhas nos aços dos dutos relacionados ao hidrogênio se tornem cada vez mais notáveis. HAO et al. [81] investigaram os efeitos de produtos de corrosão de H₂S/CO₂ na permeação de hidrogênio de dutos de aço. Para revelar os mecanismos desse tipo de fenômeno sob alta pressão parcial de H₂S, experimentos de simulação de alta temperatura e corrosão por pressão e testes em célula de Devanathan-Stachurski foram realizados para analisar os efeitos de diferentes películas de produtos de corrosão na permeação de hidrogênio sob várias condições ambientais de H₂S.

Os resultados exibiram diferentes películas formadas no aço sob diferentes condições de H₂S. O teor de enxofre nos produtos de corrosão aumentava juntamente com a pressão parcial de H₂S, temperatura e tempo de corrosão, formando mackinawita, mackinawita e um pouco de pirrotita e pirrotita, respectivamente. Além disso, 0,3mA/cm² foi a densidade de corrente de carregamento catódico para as amostras serem cobertas com produtos de corrosão no teste de permeação de hidrogênio. A película dominada por cristais de Mackinawita (FeS_{1-x}) aumentou a densidade de corrente de permeação de hidrogênio, enquanto a película dominada por cristais de pirrotita (FeS_{1-x}) podem reduzir o fluxo de hidrogênio no estado estacionário [81].

Outro estudo foi conduzido a fim de entender a permeação de hidrogênio e a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em um aço muito utilizado como duto de transporte de petróleo e gás. A metodologia para essa pesquisa consistia em ensaios de permeação de hidrogênio e de tração sob baixa taxa de deformação em gás de carvão de alta pressão contendo hidrogênio, combinados com análise microestrutural foram realizados no metal de base do aço X80, no metal de solda e na zona grosseira termicamente afetada (ZGTA) [82].

A variação da difusividade do hidrogênio nos ensaios de permeação de hidrogênio aumentou regularmente de acordo com a sequência: metal de base, metal de solda e ZGTA. No entanto, essa variação foi oposta a outros parâmetros, como a concentração de hidrogênio na subsuperfície, a solubilidade do hidrogênio e a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio [82].

Além disso, a permeação de hidrogênio na ZGTA promoveu uma diminuição da redução em área de 75,99% em N₂ para 49,73% em gás de carvão, exibindo um RRA de 34,56, acarretando em maior fragilização por hidrogênio do que no metal de base e no metal de solda. A microestrutura, a difusividade e a concentração de hidrogênio foram os principais efeitos que influenciaram a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio [82].

O efeito da duração da corrosão no aço de revestimento de poço C110 foi investigado na solução de campo de gás contendo 1 MPa CO₂ e 1,5 MPa H₂S a 90 °C usando uma autoclave de alta temperatura. O modelo de previsão de taxa de corrosão foi estabelecido com base no efeito de duração da corrosão e o efeito da tensão na corrosão do aço foi analisado a partir das teorias de termodinâmica e eletroquímica. Esse modelo foi estabelecido sob três eixos levando em consideração as influências da tensão no aço e do efeito corrosivo. Os resultados revelaram que a vida útil da corrosão no aço de revestimento foi geralmente afetada pela pressão interna e pela espessura da parede, e a pressão interna foi conduzida a corrosão no aço. Quando o aço foi sujeito a tensão a 90 °C, o potencial da reação foi alterado, de modo a acelerar o processo de corrosão. A taxa de corrosão do aço diminuiu significativamente com o aumento do tempo de corrosão e então tendia a estabilizar [83].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente, ensaios eletroquímicos foram realizados a fim de se obter diferentes condições de superfície, seguido de um estudo do comportamento eletroquímico de cada superfície, com utilização de medidas de Resistência à Polarização Linear e de inclinações de Tafel, para determinar o efeito da composição da superfície na taxa de corrosão e nas reações catódicas associadas.

Posteriormente, ensaios de permeação de hidrogênio foram conduzidos em ambiente saturado com CO₂, em potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*) e sob polarização catódica de 500 mV abaixo do OCP, nas amostras de aço com superfície recém-polida, em superfície rica em Fe₃C ou em superfície contendo um filme precipitado de FeCO₃, assim como em ambiente saturado com a mistura de CO₂ com baixo teor de H₂S, no OCP, em superfície recém-polida. Esses ensaios foram realizados para determinar a influência do filme/produto de corrosão na permeação de hidrogênio no aço API 5L X65.

Finalmente, ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) foram executados a fim de avaliar os efeitos do hidrogênio no comportamento mecânico sob tração e no eventual mecanismo de trincamento em cada ambiente e condição de superfície estudada. Os ensaios de tração BTD em ambiente de CO₂, em cada condição de superfície, no OCP e sob polarização catódica, foram realizados em duas diferentes condições de carregamento, usando como base diferentes tempos das curvas de permeação de hidrogênio para que fosse possível entender o efeito desse processo na susceptibilidade à fragilização.

Para avaliar o mecanismo de trincamento do aço API 5L X65 estudado, a metodologia utilizada em ambiente saturado com CO₂, foi baseada em ensaios de resistência a polarização linear (RPL), ensaios de pré-corrosão e formação de filme, polarização potenciodinâmica, técnica de permeação de hidrogênio (PH), no OCP e sob polarização catódica e ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD), realizados ao ar e em ambiente corrosivo, no OCP e sob aplicação de polarização catódica constante. E em ambiente saturado da mistura de CO₂ e H₂S foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio, somente no OCP, e ensaios de tração BTD ao ar e em ambiente corrosivo, no OCP.

Inicialmente, análises de superfície foram realizadas no microscópio ótico-luz visível (MO) para a caracterização microestrutural do aço. Posteriormente, foram realizados ensaios de pré-corrosão, ou seja, formação de uma superfície rica em Fe_3C e formação de filme de FeCO_3 . Em seguida, as amostras foram levadas ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), com auxílio do EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), além do uso das técnicas de Difração de Raio-X (modelo Siemens Bruker D8) e espectroscopia Raman (Microscópio Raman Confocal Alpha 300 da WITecTM), para fazer uma investigação minuciosa da morfologia e identificar a composição do filme/produto de corrosão formado sobre a superfície do aço.

A aquisição dos dados para o espectro Raman foi realizada a temperatura e pressão ambientes, no microscópio Raman confocal alpha 300 da WITecTM para adquirir as imagens de reflexão de luz e microscopia Raman. Os espectros foram coletados por um espectrômetro equipado com uma câmara CCD conectada a um computador e um sistema de software integrado *WITec Project*. As imagens foram obtidas por uma fonte de luz branca, objetiva Nikon de 100x, filtros passa banda com largura a meia altura de cerca de 10 nm e comprimento de onda do laser de 785 nm.

Análises de superfície também foram realizadas em MEV após os ensaios de tração BTD, para observação e caracterização do mecanismo de trincamento e superfície de fratura.

3.1. Material

O aço carbono de alta resistência e baixa liga (ARBL) API 5L X65, de microestrutura ferrítica com distribuição de fase perlítica, foi o material estudado. A Figura 15(a) e a Figura 15(b) mostram as imagens de Microscópio Ótico-luz visível e de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), respectivamente. Estas imagens foram obtidas pelo polimento da superfície usando suspensão de diamante para garantir o acabamento especular, seguido de ataque metalográfico em uma solução 2% Nital por 10 a 20 segundos, que revelou os contornos de grão e contraste entre perlita e ferrita.

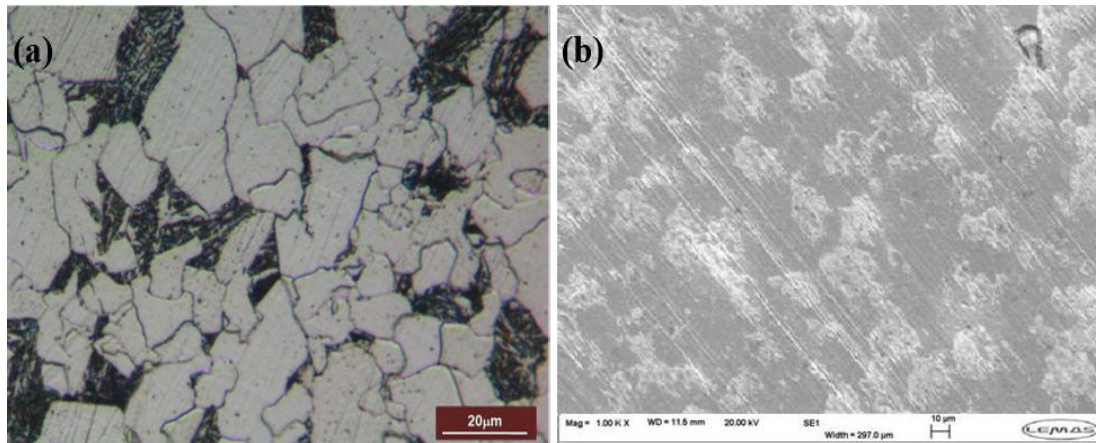


Figura 15: Aço API 5L X65 de microestrutura ferrita-perlita. (a) Microscópio óptico-luz visível. (b) MEV (Adaptada de [84]).

A composição química de cada chapa utilizada nos ensaios eletroquímicos e de permeação de hidrogênio e do corpo de prova de tração foram obtidas a partir da técnica de espectroscopia de emissão óptica, segundo a norma ASTM A 751 e são apresentadas na Tabela 5. A composição química de cada aço API 5L X65 estudado está em conformidade com a norma API 5L [26], como pode ser observado na Tabela 1. Os ensaios eletroquímicos e de permeação de hidrogênio foram realizados com amostras de chapas obtidas a partir de um tarugo cilíndrico de aço API 5L X65. Ao passo que os ensaios de tração BTD foram realizados com amostras de tração usinadas a partir de um tubo.

Tabela 5: Composições químicas (p/p) do aço carbono API 5L X65 obtidas a partir da técnica de espectroscopia de emissão atômica, em concordância com a norma API 5L para tubo PSL 2 [26].

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Fe
Amostra de permeação	0,10	0,19	1,43	0,007	0,001	0,12	0,09	0,16	0,07	0,09	Balanço
Amostra de tração (BTD)	0,04	0,3	1,56	0,013	0,001	0,06	0,24	0,02	0,21	<0,01	Balanço

Apesar da variação dos valores dos elementos de liga dos aços utilizados para cada tipo de amostra, eles estão de acordo com a norma API 5L [26] para a designação PSL2.

Além disso, é importante ressaltar que, para o aço API 5L X65, é permitido a adição dos elementos de liga cobre, níquel, cromo e molibdênio em uma concentração máxima de 0,5% [26]. Para aços estruturais de alta resistência e baixo teor em liga pode ser observado o uso de cobre maior ou igual a 0,2%, causando assim um aumento da resistência à corrosão atmosférica, assim como um aumento na resistência mecânica do material, principalmente se combinado com baixo teor de carbono [85].

No entanto, deve-se ter cautela com o teor de cobre devido a formação da película de óxido de cobre que pode penetrar no aço pelos contornos de grão. A fim de minimizar esse efeito o aumento no teor de cobre pode ser acompanhado pela introdução de níquel em quantidade de pelo menos metade da do cobre. Com isso, o níquel liga-se ao cobre, elevando seu ponto de fusão e, mantendo-o sólido durante o aquecimento para a laminação do aço. A adição de níquel também melhora as propriedades mecânicas do aço, assim como a resistência à corrosão, além de refinar o grão [85].

O cromo em teores mais baixos aumenta a resistência, o limite elástico, a tenacidade e a resiliência do aço. Em teores mais elevados aumenta a resistência ao desgaste, por formar carbonetos mais duros e é geralmente associado ao níquel e ao cobre. O molibdênio também é associado ao níquel e melhora a resiliência, a resistência à tração, a dureza e a tenacidade [85].

As amostras utilizadas nos ensaios de permeação foram chapas de aço API 5L X65 de 25 mm de diâmetro, 3 mm de espessura e área útil de ensaio de 1 cm². Enquanto as amostras dos ensaios de tração BTM tinham 3,81 mm de diâmetro (D_0) e 25,4 mm de comprimento (L_0), e foram produzidas de acordo com a norma NACE TM0198 [24]. O desenho esquemático das amostras de permeação e de tração BTM são mostrados na Figura 16.

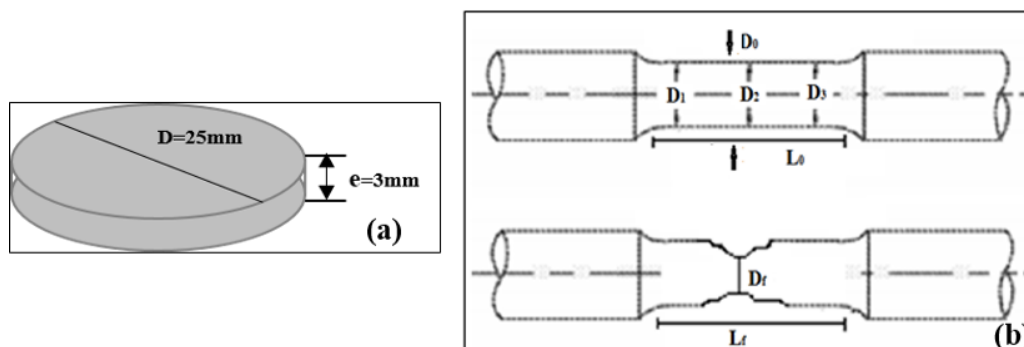


Figura 16: Desenho esquemático: (a) amostra de chapa utilizada no ensaio de permeação; (b) amostra de tração BTDT (Adaptada de [24]).

3.2. Ambientes de ensaio

Sabe-se que o ambiente de trabalho de dutos utilizados na extração e transporte de petróleo e gás contém cloreto, CO_2 e H_2S . Com base nisso, essa pesquisa foi conduzida em solução salina 3,5% NaCl, de pH 3,8 e na temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C). Inicialmente, as análises foram realizadas em meio saturado com CO_2 . Posteriormente, os ensaios foram realizados em ambiente saturado com a mistura de gás de CO_2 com baixa concentração de H_2S .

A Tabela 6 apresenta as condições de ensaio utilizadas nos ensaios de permeação de hidrogênio e de tração BTDT:

Tabela 6: Condições experimentais dos ensaios de permeação de hidrogênio (PH) e de tração BTDT.

Solução	Temperatura ambiente (°C)	Gás/Mistura de gás nos ensaios de PH e BTDT	Potencial do aço no ensaio (mV vs. OCP)	pH	$[\text{H}_2\text{S}]$ em solução (ppm)	Pressão Total (MPa)
3,5% NaCl	~23	CO_2	OCP	3,8	-	0,1
			-500			
		0,8 % H_2S (8000 ppm) + 99,2% CO_2	OCP	3,6	21	

A solução 3,5%NaCl saturada com CO_2 puro ou CO_2 com baixo teor de H_2S foi utilizada a fim de simular o ambiente corrosivo da água do mar. A solução de água do

mar sintética poderia ser utilizada, contudo, nesse estudo, especialmente no ambiente de CO₂ puro, desejava-se formar produtos de corrosão compostos de Fe₃C (carbeto de ferro) ou FeCO₃ (carbonato de ferro). Caso a solução de água do mar sintética fosse utilizada poderia ocorrer a formação de produtos de corrosão de CaCO₃ (carbonato de cálcio) ou MgCO₃ (carbonato de magnésio), os quais não eram desejáveis para esse estudo.

3.3. Condições de superfície

Os ensaios de permeação de hidrogênio e de tração sob baixa taxa de deformação, em ambiente de CO₂, foram conduzidos em diferentes condições de superfície, que foram obtidas em células separadas. Primeiramente, medidas de RPL e de Tafel foram realizadas durante o ensaio em amostras eletroquímicas, para medir a taxa de corrosão ao longo do processo. As amostras de permeação e de tração também passaram previamente pelo processo de pré-corrosão e de formação de filme. Três condições de superfície foram consideradas:

I. Superfície Polida

A superfície do aço passou por sequência de lixas até o acabamento final com folhas de carbeto de silício (SiC) com granulometria 1200 µm. Nesse caso não havia nenhum produto de corrosão ou filme sobre a superfície do aço.

II. Formação de superfície rica em Fe₃C

Para a formação de uma superfície rica em Fe₃C a amostra de aço foi previamente lixada com folhas de carbeto de silício (SiC) até a granulometria de 1200 µm e foi posteriormente inserida em solução 3,5% de NaCl saturada com CO₂ em pH 3,8, a 30 °C por 20 horas. A solução foi aquecida a 30 °C e pré-saturada pelo borbulhamento de CO₂ por 1 hora para a remoção de oxigênio, que se encontrava em torno de 30 ppb após esse período. A solução foi então transferida para uma segunda célula, na qual se encontravam os corpos-de-prova. O CO₂ foi continuamente borbulhado durante o ensaio para manter a saturação. Os experimentos foram conduzidos em condições quase estáticas com baixa taxa de agitação, de 250 rpm para promover a homogeneização da solução.

Após a formação da superfície rica em Fe_3C , a amostra foi removida da solução, limpa com etanol, seca com jato de ar quente e mantida em dessecador à vácuo a fim de manter a conservação da superfície para ensaios posteriores.

III. Superfície com filme de FeCO_3

Os experimentos de formação de filme de FeCO_3 foram conduzidos em duas diferentes condições. Primeiramente as amostras de aço foram lixadas com folhas de carbeto de silício (SiC) até a granulometria de 1200 μm e foram então inseridas no ambiente para formação de filme.

a. Ensaio realizado em célula eletroquímica

Solução 3,5% de NaCl saturada com CO_2 , em célula eletroquímica, em pH 6,6, a 70 °C por 20 horas. A solução foi aquecida a 70 °C e pré-saturada pelo borbulhamento de CO_2 , por 1 hora, para a remoção de oxigênio; bicarbonato de sódio (NaHCO_3) foi adicionado à solução de modo a obter o pH 6,6. Após a homogeneização da solução e estabilização do pH a solução foi transferida para uma segunda célula, na qual se encontrava a amostra para a formação de filme de FeCO_3 .

b. Ensaio realizado em autoclave

Solução 1,5% de NaCl saturada com CO_2 , em autoclave de aço inoxidável 316, em pH 6,6, a 70 °C e 10 bar, por 48 horas. Inicialmente, em célula separada, a solução foi aquecida a 70 °C e pré-saturada pelo borbulhamento de CO_2 , por 1 hora, para a remoção de oxigênio; Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) foi adicionado à solução de modo a alcançar um pH 6,6. Após a homogeneização da solução e estabilização do pH, a solução foi transferida para a autoclave, na qual se encontravam as amostras para a formação de filme de FeCO_3 . Após a estabilização da temperatura na autoclave, a mesma foi pressurizada a 10 bar.

Após a formação da superfície com filme de FeCO_3 , a amostra foi removida da solução, limpa com etanol, seca com jato de ar quente e mantida em dessecador à vácuo a fim de manter a conservação da superfície para ensaios posteriores.

3.4. Ensaios eletroquímicos para caracterização da superfície - propriedades eletroquímicas da interface

Inicialmente, amostras embebidas em resina foram colocadas em célula convencional eletroquímica de três eletrodos e ensaios de pré-corrosão (produção de uma superfície rica em Fe_3C) e de formação de filme precipitado de FeCO_3 foram realizados para o entendimento do comportamento catódico do aço, como mostrado na configuração da Figura 17.

Três amostras polidas, sem passarem por nenhum processo de corrosão, foram colocadas em uma célula eletroquímica, que foi preenchida com solução 3,5% NaCl saturada com CO_2 , a temperatura ambiente e pH 3,8. Uma das amostras foi monitorada pela técnica de RPL por 20 horas e foi então removida da solução. Nas outras duas amostras foram realizadas medidas de polarização catódica (-600 mV em relação ao OCP) e anódica (300 mV em relação ao OCP), respectivamente, a velocidade de varredura foi de 0,25 mV/s. Procedimento similar foi adotado para as amostras que passaram pelo processo de pré-corrosão para a formação de superfície rica em Fe_3C e de filme de FeCO_3 , em seus respectivos meios de formação.

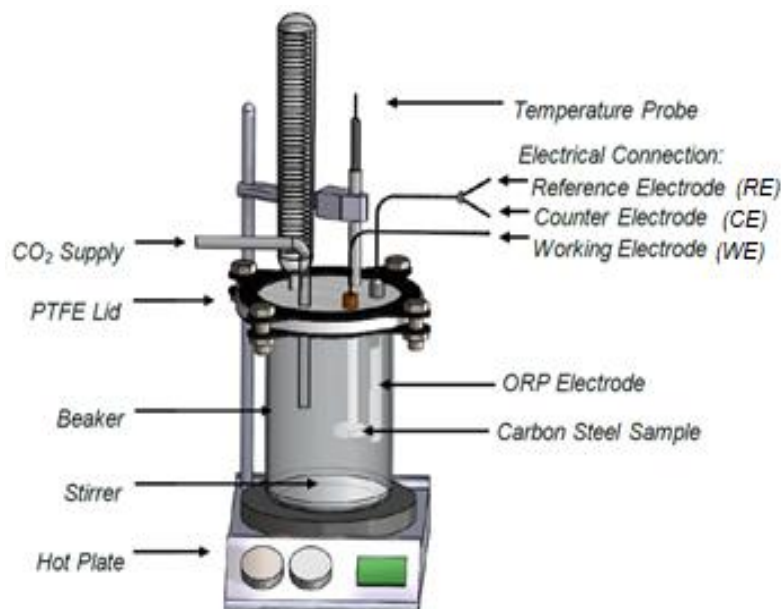


Figura 17: Desenho esquemático da célula convencional para medidas eletroquímicas durante a formação da superfície rica em Fe_3C e a formação de filme de FeCO_3 (Adaptada de [84]).

A técnica de Resistência à Polarização Linear (RPL) também foi empregada durante o processo de pré-corrosão e de formação de filme, em célula eletroquímica, a fim de monitorar a taxa de corrosão. O eletrodo de trabalho foi utilizado junto com um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina para realizar medidas eletroquímicas. O valor de RPL foi determinado pela polarização do eletrodo de trabalho dentro de uma amplitude de -20 mV vs. OCP a + 20 mV vs. OCP, com uma velocidade de varredura de 0,25 mV/s. Medidas foram realizadas a cada 15 minutos. Essa resistência foi subsequentemente convertida em taxa de corrosão através da aplicação da relação de Stern-Geary, usando valores aproximados das constantes catódica e anódica de Tafel, determinadas experimentalmente e pela Lei de Faraday. Uma vez que essas medidas dos ramos anódico e catódico de Tafel foram realizadas, os experimentos foram encerrados e nenhuma outra medida eletroquímica ou análise de superfície foi realizada no sistema, já que essa polarização extensa poderia ter alterado as características da superfície ou contaminado a solução de teste.

Posteriormente, amostras embebidas em resina, que também passaram pelo processo de pré-corrosão e formação de filme foram colocadas em uma segunda célula eletroquímica (Figura 17) para a polarização catódica realizada para determinar a influência do filme na superfície nas reações catódicas no meio a ser estudado (3,5% NaCl, pH 3,8 e temperatura ambiente). As medidas do ramo catódico de Tafel foram realizadas por polarização decrescente a partir do OCP até -600 mV vs. OCP e velocidade de varredura igual a 0,25 mV/s.

Os processos de pré-corrosão (superfície rica de Fe₃C) e formação de filme de FeCO₃ foram reproduzidos para as amostras de permeação de hidrogênio e de tração BTD. Somente uma das faces das amostras de permeação passaram pelos processos descritos anteriormente, a outra face era mantida coberta por uma tinta protetora, resistente a pressão e a temperatura.

Uma vez que o processo de formação de filme foi completado em cada condição de formação, a amostra foi removida da solução de ensaio, descoberta, limpa com etanol, seca com jato de ar quente e posicionada diretamente na célula de permeação de Devanathan-Stachurski ou na célula de ensaio de tração BTD, para ensaios conduzidos em solução salina 3,5% NaCl saturada com CO₂ em pH 3,8, a temperatura ambiente.

3.5. Ensaio de Permeação de Hidrogênio (PH)

As medidas de permeação foram realizadas usando a célula de Devanathan-Stachurski (Figura 18) a temperatura ambiente, em solução salina 3,5% NaCl saturada com CO₂ em pH 3,8 ou saturada da mistura 0,8 % H₂S com balanço de CO₂ em pH 3,6. As medidas foram conduzidas em amostras de 25 mm de diâmetro, 3 mm de espessura e com área de superfície exposta de 1 cm² em cada lado da célula.

O compartimento esquerdo mostrado na Figura 18 é o lado catódico, no qual ocorre a geração de hidrogênio e onde foi posicionada a superfície do metal com diferentes composições (superfície polida, rica em Fe₃C ou com filme de FeCO₃). Nesse estudo a geração de hidrogênio foi promovida pela taxa natural de redução catódica de íons de hidrogênio no OCP, e também pela imposição de polarização catódica constante, de 500 mV abaixo do OCP.

O compartimento direito da célula é o lado anódico, no qual ocorre a oxidação do hidrogênio atômico que difunde através da amostra de aço. Ambos os lados da célula continham um eletrodo de referência de Ag/AgCl (RE), um contra eletrodo de platina (CE) e uma amostra de aço, como eletrodo de trabalho (WE) exposta para ambos os lados da célula. A amostra de aço é localizada na parte central da célula e separa os compartimentos anódico e catódico. O gás, CO₂ ou CO₂ com baixo teor de H₂S, foi continuamente borbulhado no compartimento catódico da célula.

Além disso, o lado anódico da célula foi preenchido com solução 1M NaOH. O OCP foi monitorado por 2 horas, e então, o potencial de 100 mV acima do OCP foi aplicado durante a noite. Após esse período, a densidade de corrente anódica estava estabilizada e a solução 3,5% NaCl foi adicionada ao lado catódico.

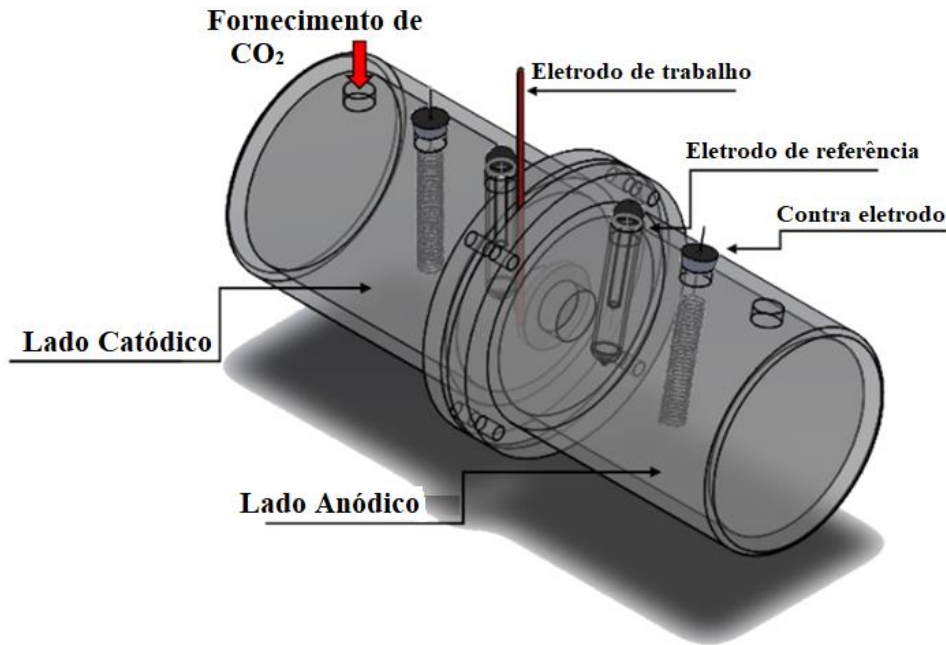


Figura 18: Desenho esquemático da célula de Devanathan-Stachurski para os ensaios de permeação de hidrogênio, em OCP ou sob imposição de polarização catódica de 500mV abaixo do OCP. Lado catódico, a esquerda, preenchido com solução 3,5%NaCl e borbulhamento contínuo de CO₂. Lado anódico, a direita, preenchido com solução 1M NaOH (Adaptada de [84]).

Inicialmente, no ensaio de permeação, um procedimento diferente do padrão foi adotado, para confirmar os potenciais apropriados a serem utilizados posteriormente no lado catódico da célula. O intuito desse ensaio foi avaliar o efeito deletério do hidrogênio na condição de superfície polida, no potencial de circuito aberto do aço e sob um potencial catódico em que a reação de redução de hidrogênio fosse fortemente intensificada. Nesse procedimento, após o preenchimento do lado catódico, o borbulhamento contínuo de CO₂ foi mantido e a mudança da densidade de corrente de permeação no lado anódico da célula foi observada para diferentes potenciais no lado catódico, que foram modificados a cada 3 horas, respeitando a sequência mostrada a seguir:

- OCP;
- 100 mV abaixo do OCP;
- 300 mV abaixo do OCP;
- 500 mV abaixo do OCP;

- 300 mV abaixo do OCP;
- 100 mV abaixo do OCP;
- OCP

Após a realização dos ensaios de permeação em diferentes potenciais, o procedimento padrão foi abordado para a obtenção das curvas de permeação de hidrogênio. Nesse procedimento, após o preenchimento da solução no lado catódico, a saturação da solução com CO₂ e a estabilização do potencial foram observados após o período de 1 h. A densidade de corrente do lado anódico foi monitorada por 20 horas, nos ensaios realizados no OCP. Enquanto, nos ensaios realizados sob polarização catódica, aguardou-se a estabilização do OCP pelo período de 1 h, sendo então o potencial de 500 mV abaixo do OCP aplicado e a densidade de corrente do lado anódico monitorada por 20 horas. O potencial catódico aplicado no ensaio de permeação convencional foi de 500 mV abaixo do OCP, porque nesse potencial houve a maior intensificação da reação de redução de hidrogênio. A matriz de ensaio implementada objetivou variar o estado da superfície da amostra no lado catódico (quer seja superfície polida, rica em Fe₃C ou com filme de FeCO₃) e verificar seu efeito sobre o processo de permeação de hidrogênio.

Ensaio de permeação complementares, mais longos, foram realizados a fim de obter um melhor entendimento da correlação entre fluxo de permeação de hidrogênio e a formação de uma superfície rica em Fe₃C. Esse ensaio foi realizado por cerca de 180 h para observar a evolução da densidade de corrente de permeação de hidrogênio, a partir das primeiras 20 h de ensaio, que deveria ser semelhante à densidade de corrente de permeação correspondente à condição de superfície polida, até o tempo necessário para a formação de uma superfície rica em Fe₃C, quando a densidade de corrente de permeação de hidrogênio deve ser mais elevada.

Finalmente, ensaios de permeação foram realizados em ambiente saturado da mistura de gás de 0,8 % H₂S com balanço de CO₂, somente em superfície polida e no OCP.

3.6. Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Os ensaios de tração BTD foram realizados sob a taxa de deformação de $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e foram conduzidos primeiramente ao ar, com objetivo de promover uma linha de

base para a avaliação da resposta mecânica do aço sem nenhuma influência do meio. Esses resultados foram comparados com aqueles obtidos em um ambiente salino saturado com CO_2 para o aço com diferentes condições de superfície, no OCP e sob polarização catódica e posteriormente em um ambiente salino saturado da mistura 0,8 % H_2S com balanço de CO_2 no OCP. As amostras de tração utilizadas estavam de acordo com a norma NACE TM0198 [24]. Os ensaios foram realizados no OCP e sob polarização catódica de 500 mV abaixo do OCP, no ambiente saturado com CO_2 , e no OCP em ambiente saturado da mistura 0,8 % H_2S com balanço de CO_2 . A Figura 19 mostra o desenho esquemático da célula utilizada no ensaio de tração BTM.

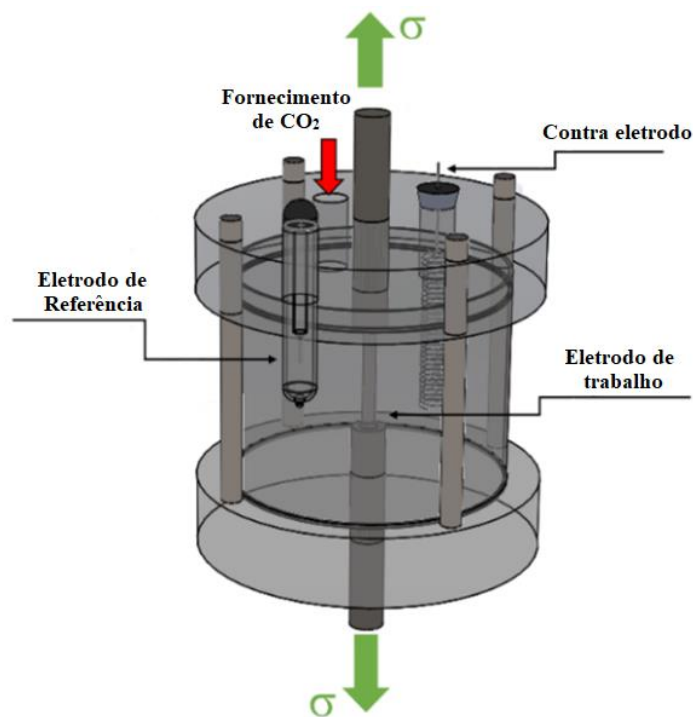


Figura 19: Desenho esquemático da célula utilizada nos ensaios de tração BTM (Adaptada de [84]).

As condições do ensaio de tração BTM foram definidas de acordo com o fluxograma e o desenho esquemático da curva de permeação de hidrogênio apresentados na Figura 20 e na Figura 21, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

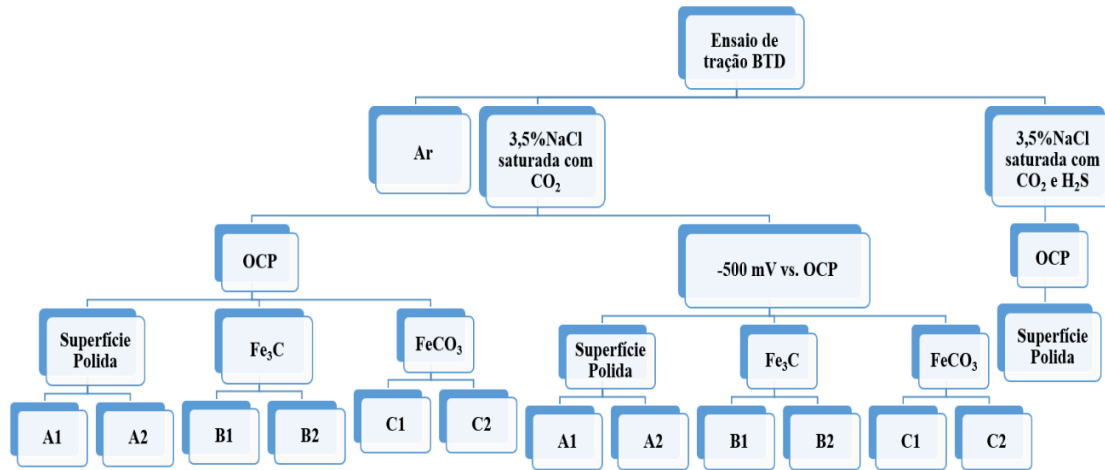


Figura 20: Fluxograma das condições experimentais adotadas para os ensaios de tração BTD (Adaptada de [84]).

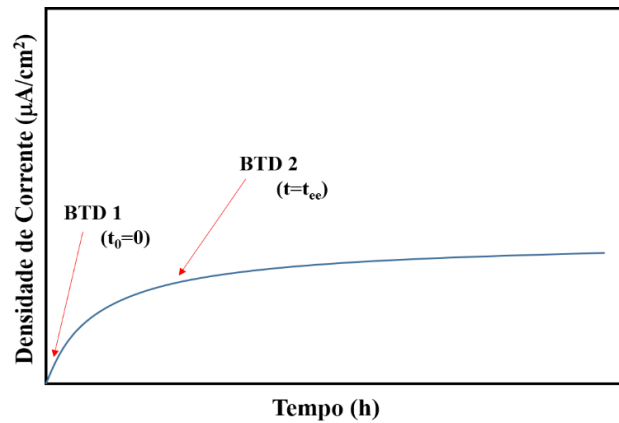


Figura 21: Desenho esquemático de uma curva de permeação de hidrogênio para explicar as condições nas quais o carregamento é aplicado no ensaio de tração BTB. BTD 1: $t_0 = 0$ h definido a partir do ensaio de permeação de hidrogênio. O processo de carregamento começa quando a difusão de hidrogênio começa. BTD 2: Tempo ($t = t_{ee}$) necessário para alcançar o estado estacionário da difusão de hidrogênio. O carregamento do ensaio de tração BTB começa após a saturação do hidrogênio na amostra (Adaptada de [84]).

As condições do ensaio de tração BTB podem ser resumidas como:

- Ao ar

- Solução 3,5% NaCl saturada com CO₂:
 - Superfície polida (OCP e 500 mV abaixo do OCP):
 - A1: Correspondente ao tempo $t_0=0$ definido no ensaio de permeação de hidrogênio. Esta condição implica que o processo de carregamento inicia quando começa a difusão de hidrogênio na permeação de hidrogênio na amostra com superfície polida;
 - A2: Correspondente ao tempo $t=t_{ee}$ necessário para o estado estacionário da difusão de hidrogênio. O carregamento no ensaio de tração BTM começa depois da saturação de hidrogênio na superfície da amostra;
 - Superfície rica em Fe₃C (OCP e 500 mV abaixo do OCP):
 - B1: Correspondente a condição similar à definida para A1, mas em uma superfície rica em Fe₃C;
 - B2: Correspondente a condição similar à definida para A2, mas em uma superfície rica em Fe₃C;
 - Superfície com filme de FeCO₃ (OCP e 500 mV abaixo do OCP):
 - C1: Correspondente a condição similar à definida para A1, mas em uma superfície com filme de FeCO₃;
 - C2: Correspondente a condição similar à definida para A1, mas em uma superfície com filme de FeCO₃;
- Solução 3,5% NaCl saturada da mistura 0,8 % H₂S com balanço de CO₂ (OCP):
 - Superfície polida

3.7. Análises de Superfície

Após os ensaios de resistência a polarização linear (RPL) na superfície polida do aço para análise da taxa de corrosão nas três diferentes condições de superfície e para a formação de uma superfície rica em Fe₃C e formação de filme de FeCO₃ sob a superfície do aço, as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com auxílio da Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS - *Energy-*

dispersive X-ray Spectroscopy) e posteriormente foram realizadas análises por Difração de Raio-X e/ou espectroscopia Raman.

Análises de superfície por MEV, EDS e/ou espectroscopia Raman também foram realizadas após os ensaios de permeação de hidrogênio em superfície enriquecida em Fe₃C e com filme de FeCO₃, e nas amostras testadas em ambiente saturado da mistura de CO₂ e H₂S, a fim de observar as mudanças ocorridas em cada superfície. As análises realizadas tinham os seguintes fins:

- Análise da morfologia e composição da superfície das amostras rica em Fe₃C e com filme de FeCO₃, após ensaio de permeação de hidrogênio no OCP e sob polarização catódica de 500 mV abaixo do OCP;
- Análise da morfologia e composição da superfície da amostra após ensaio de permeação de hidrogênio em ambiente salino saturado da mistura de gases de CO₂ e H₂S;

Além disso, as amostras dos ensaios de tração BTD testadas ao ar e em solução foram levadas para análise no MEV, para observação das superfícies laterais e de fratura. No MEV foram observadas a redução em área da superfície transversal, o mecanismo de fratura e a presença de trincas na superfície longitudinal das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção serão apresentados os resultados e discussões do estudo realizado no ambiente de CO₂ puro e em seguida em ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S. Primeiramente, a caracterização das diferentes superfícies estudadas nesse trabalho será apresentada, tais como, propriedades eletroquímicas, composição e morfologia de cada interface. Em seguida, serão observados os efeitos do meio e da composição da superfície na permeação de hidrogênio. Finalmente, os efeitos da composição da superfície na susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio serão avaliados com base nos ensaios de tração BTD e na análise da superfície obtida no MEV.

As análises previamente mencionadas seguem a sequência:

- Ambiente de CO₂ puro
 - Potencial de circuito aberto (OCP);
 - Polarização catódica constante de -500 mV vs. OCP;
- Ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S
 - Potencial de circuito aberto (OCP).

4.1. Ambiente Saturado com CO₂ (Ambiente doce - *Sweet environment*)

4.1.1. Pré-corrosão e formação de filme na superfície – Caracterização e propriedades eletroquímicas das diferentes superfícies (superfície polida, Fe₃C e FeCO₃)

4.1.1.1. Superfície Polida

A Figura 22(a) e a Figura 22(b) mostram, respectivamente, a variação do OCP e a taxa de corrosão em função do tempo para o experimento a temperatura ambiente e pH 3,8 na solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, durante 20 horas de exposição. A imagem de MEV e o EDS do aço após a exposição são apresentados na Figura 22(c) e na Figura 22(d).

Pode ser observado um aumento na taxa de corrosão, em torno de 1,0 mm/ano para 1,7 mm/ano, enquanto no OCP apresenta um leve aumento ao longo do tempo. Além disso, o aço apresentou uma morfologia similar ao produto de corrosão Fe₃C, resultado esperado, visto que esse teste foi realizado em pH e temperatura coerente com as condições de formação dessa camada.

PESSU et al. [86] investigaram a corrosão uniforme do aço carbono em ambiente saturado com CO_2 a $30\text{ }^\circ\text{C}$. O valor do OCP observado foi próximo ao obtido nesse presente estudo, a temperatura ambiente ($\sim 23\text{ }^\circ\text{C}$). Além disso, eles também observaram um aumento na taxa de corrosão para o mesmo período de 20 horas. A variação da taxa de corrosão observada nesse presente estudo e por PESSU et al. [86] pode ser conectada a formação de uma superfície rica em Fe_3C que foi favorável para ambas as condições.

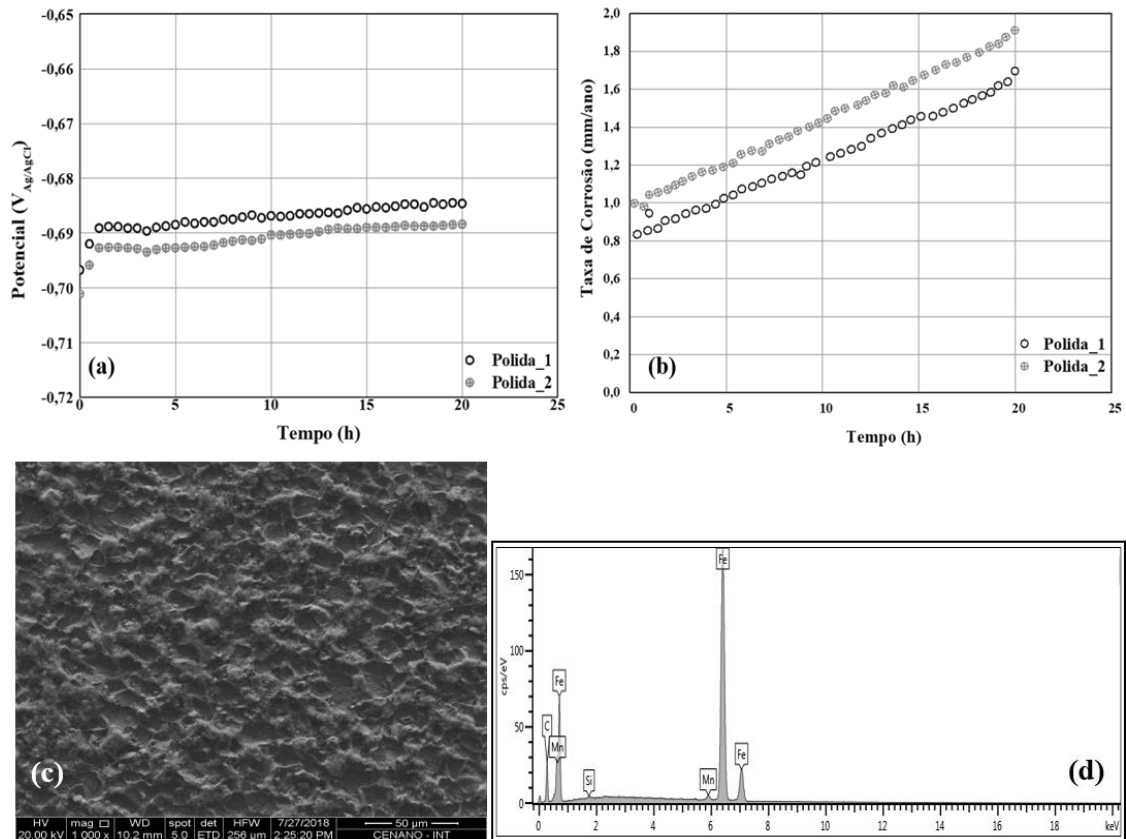


Figura 22: (a) Potencial vs. Tempo; (b) Taxa de corrosão vs. tempo para o aço API 5L X65 em uma solução salina 3,5 % NaCl saturada com CO_2 , por 20 h em temperatura ambiente ($23\text{ }^\circ\text{C}$), pH 3,8; (c) imagem de MEV da superfície do aço após 20h de exposição em solução; (d) EDS da superfície do aço API 5L X65 após 20 h de exposição em solução.

4.1.1.2. Superfície rica em Fe₃C

A Figura 23(a) mostra a taxa de corrosão como função do tempo para os experimentos do aço carbono API 5L X65 a 30 °C e pH 3,8 em solução salina de 3,5% NaCl saturada com CO₂ por 20 horas de exposição. Um claro aumento da taxa de corrosão foi observado nos experimentos, que é atribuído à revelação de uma rede de Fe₃C como resultado da dissolução preferencial da fase ferrita dentro da microestrutura do aço [87]. A taxa de corrosão uniforme aumentou de aproximadamente 1 mm/ano para 1,3 mm/ano. A capacidade do Fe₃C em aumentar a taxa de corrosão do aço está em sua natureza condutora, sendo capaz de aumentar a taxa da reação catódica, seja através do processo de acidificação interna, efeitos galvânicos ou uma combinação de ambos [15], [88]. Este efeito galvânico está associado ao deslocamento do OCP, Figura 23(b), para valores mais elevados que ocorrem com o aumento da taxa de corrosão.

A morfologia da corrosão e a composição da superfície depois do experimento podem ser investigados pela análise de MEV. As imagens de MEV mostradas na Figura 23(c) e na Figura 23(d) confirmam a dissolução preferencial da fase ferrita com a microestrutura do aço. As áreas ricas em ferrita retrocederam e regiões contendo ferrita com estrutura de perlita lamelar foram preferencialmente dissolvidas, como mostrado na Figura 23(d). A Figura 23(e) mostra o espectro de EDS com maior presença de ferro e carbono, indicando a composição de Fe₃C na superfície exposta. Os outros elementos observados no espectro, tais como, Mn e Si, são provenientes da composição química do aço.

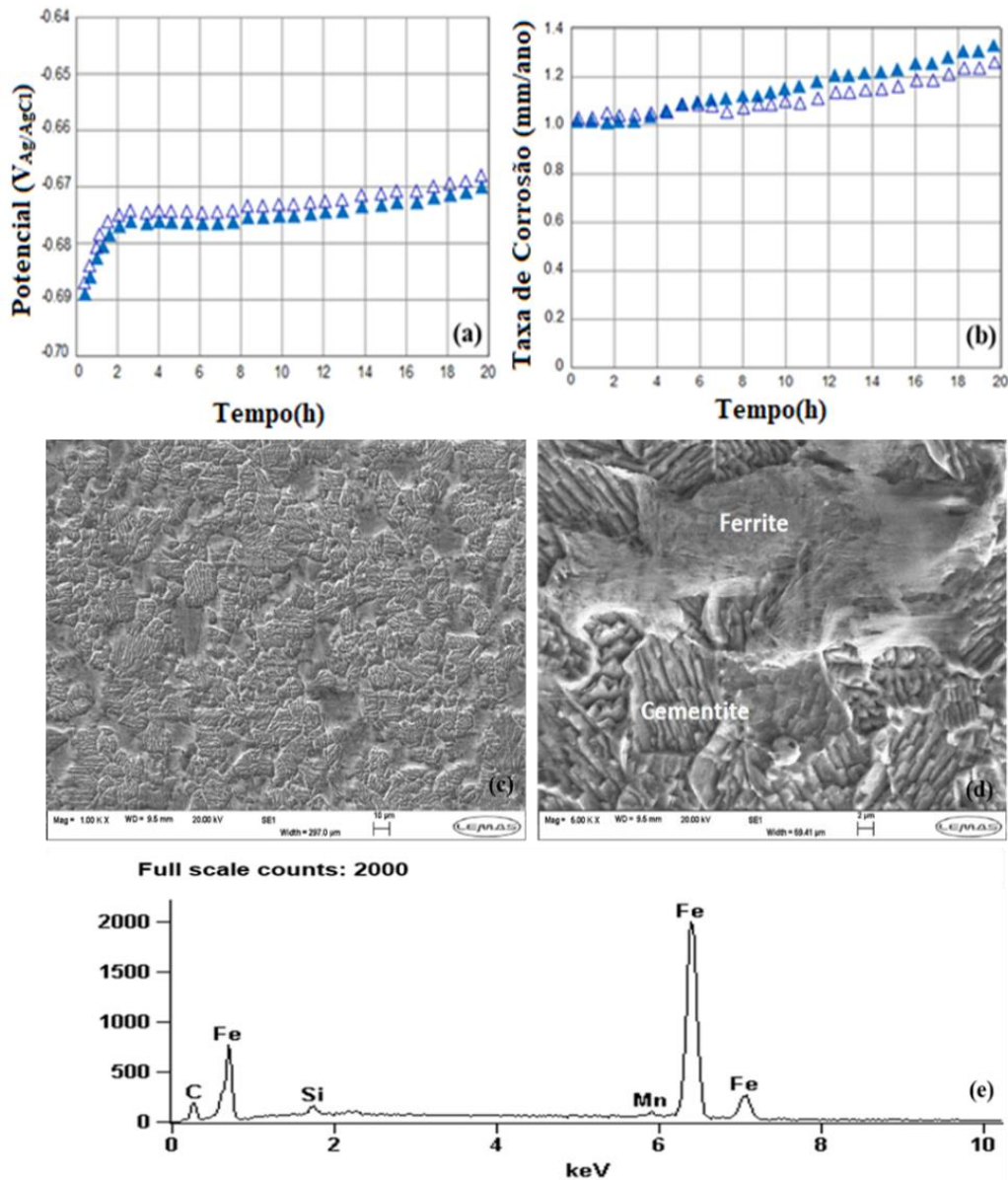


Figura 23: (a) Potencial vs. Tempo; (b) Taxa de corrosão vs. tempo para o aço API 5L X65 em uma solução salina 3,5 % NaCl saturada por 20 h a 30 °C, pH 3,8 (coeficiente de Stern-Geary de 13); (c) e (d) imagens de MEV da superfície rica em Fe₃C; e (e) EDS da superfície de aço API 5L X65 enriquecida em Fe₃C após 20 h de exposição em solução.

A análise por Difração de Raio-X (DRX) indica traços de Fe₃C, conforme indicado na Figura 24, que mostra o padrão observado para a superfície de aço exposta em pH 3,8 e 30 °C. Esse espectro está de acordo com o obtido por MOHAMMED et al.

[89], que observou superfícies enriquecidas em Fe_3C em ambiente similar sob diferentes polarizações potencioestáticas anódicas de 50 mV, 100 mV e 150 mV.

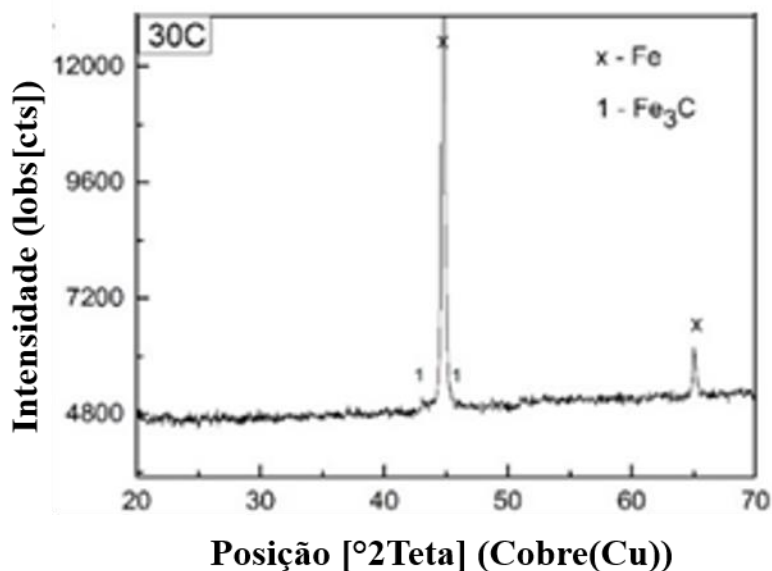


Figura 24: Padrão de DRX da superfície do aço API 5L X65 após exposição em solução 3,5% NaCl a 30 °C, pH 3,8 (Fe_3C) por 20 horas (Adaptada de [84]).

4.1.1.3. Superfície com filme de FeCO_3

Os filmes de carbonato de ferro (FeCO_3) foram produzidos por imersão em célula eletroquímica a 70 °C e pH 6,6 por 20 h em solução salina de 3,5% NaCl saturada com CO_2 , ou em imersão em autoclave com solução salina de 1,5% NaCl saturada com CO_2 , a 70 °C, pH 6,6 e a 10 bar por 48 h. A Figura 25 (a) e a Figura 25 (b) mostram, respectivamente, a taxa de corrosão e o potencial como uma função do tempo para ensaios de 20 horas de exposição. A taxa de corrosão do aço API 5L X65 diminuiu com o tempo a partir de um máximo de 1,3 mm/ano até abaixo de 0,1 mm/ano ao final do experimento. A diminuição da taxa de corrosão com o tempo está associada ao efeito de bloqueio de superfície promovido pelos cristais de FeCO_3 [90], [91], os quais são claramente observados cobrindo a maior parte da superfície do aço na imagem de MEV mostrado na Figura 25(c). O EDS, mostrado na Figura 25(d) indica a composição do filme de FeCO_3 formado na superfície do metal.

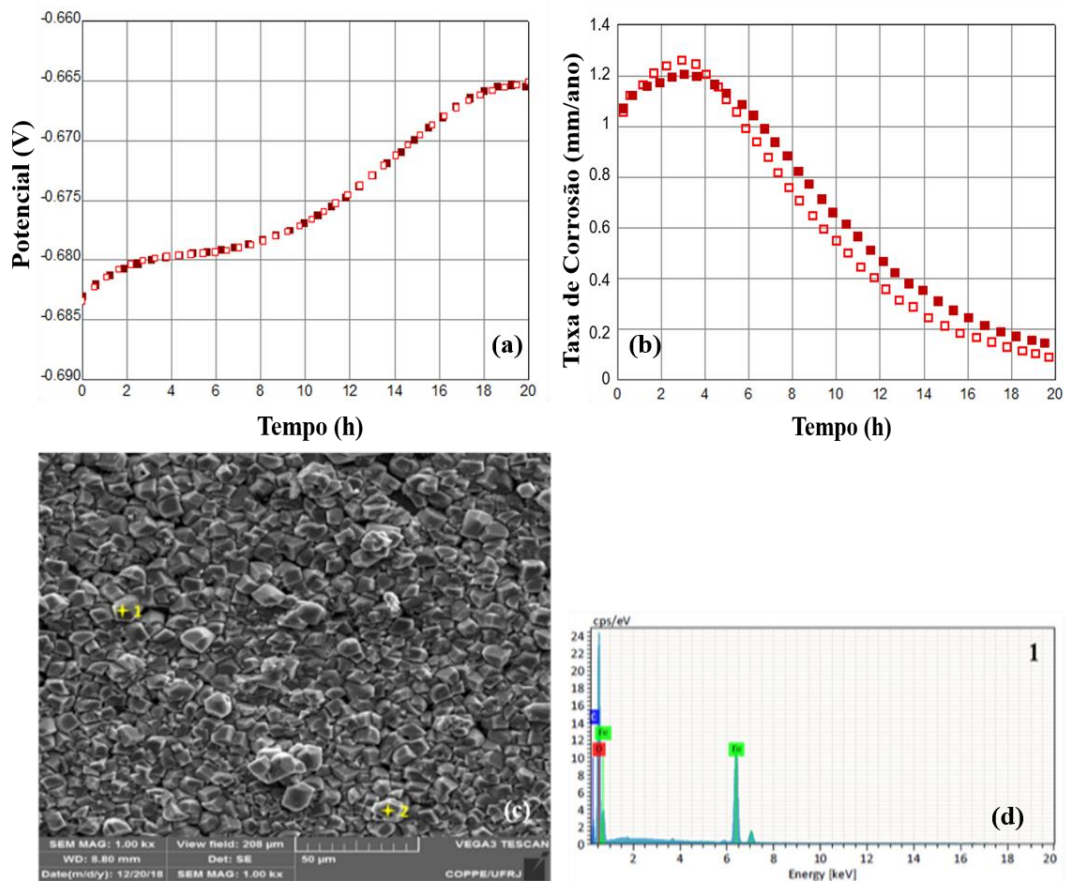


Figura 25: (a) Potencial vs. Tempo; (b) Taxa de corrosão vs. Tempo para o aço API 5L X65 em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ por mais de 20 horas a 70 °C, pH 6,6 (coeficiente de Stern-Geary de 16,1); (c) imagem MEV da superfície do aço API 5L X65 depois de 20 horas de exposição, mostrando precipitação de FeCO₃; (d) EDS do filme de FeCO₃ (Adaptada de [84]).

A Figura 26 mostra a espessura dos filmes de FeCO₃ formados em amostras de permeação em célula eletroquímica e em autoclave, e em amostras BTM em autoclave, respectivamente. A Tabela 7 apresenta a espessura média e o desvio padrão do filme produzido em cada tipo de amostra e condição de ensaio mencionada. A Tabela 7 mostra uma espessura média obtida em cada amostra com valores próximos, indicando uma similaridade, ou seja, uma equivalência entre os filmes de FeCO₃ formados.

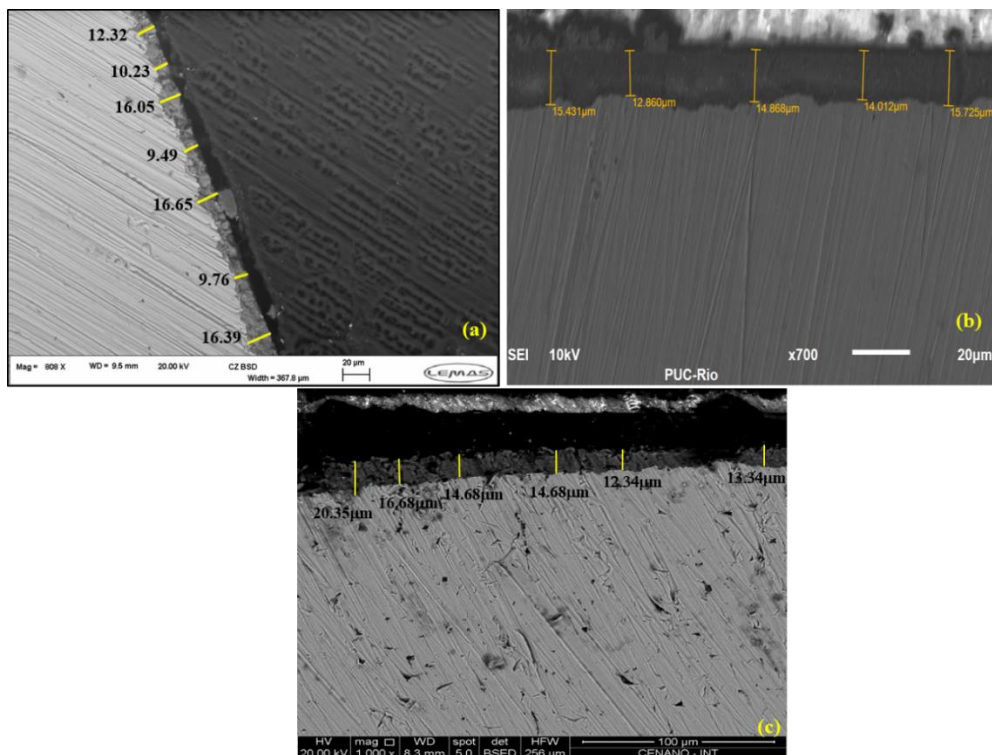


Figura 26: Imagens de MEV das espessuras do filme de FeCO_3 formados em: (a) Amostra de permeação em célula eletroquímica; (b) Amostra de permeação em autoclave; (c) Amostra usada no ensaio de tração BTB, em autoclave.

Tabela 7: Espessura média e desvio padrão do filme de FeCO_3 formado sob diferentes tipos de amostras e ambientes de ensaio.

Amostra	Espessura Média (μm)	Desvio Padrão (μm)
Permeação (Célula)	12,98	3,29
Permeação (Autoclave)	14,58	1,16
Tração BTB (Autoclave)	15,35	2,86

No MEV também foram analisados os tamanhos médios de partículas obtidos em cada condição de formação, como observado na Figura 27. A Figura 27(a), Figura 27(b) e Figura 27(c) mostram, respectivamente, a imagem de MEV, o processamento de imagem para obtenção do tamanho médio de partícula e a contagem de partículas de FeCO_3 , após a formação do filme em autoclave. A Tabela 8 apresenta o tamanho médio de partícula, o percentual em área de superfície coberta com partículas de FeCO_3 e número de partículas na imagem analisada. A fim de obter a imagem da Figura 27(b) foi

realizado um processamento, a partir do software ImageJ, de acordo com as etapas a seguir: ajuste de brilho e contraste, binarização, minimização de ruídos e realce dos contornos das partículas de FeCO_3 . Após o processamento da imagem foi realizada uma análise de partículas, obtendo assim a Figura 27(c). Imagens similares foram obtidas para amostras de permeação com formação filme em célula eletroquímica, Figura 27(d), Figura 27(e) e Figura 27(f) e para amostras de tração BTM com formação de filme em autoclave, Figura 27(g), Figura 27(h), Figura 27(i), respectivamente.

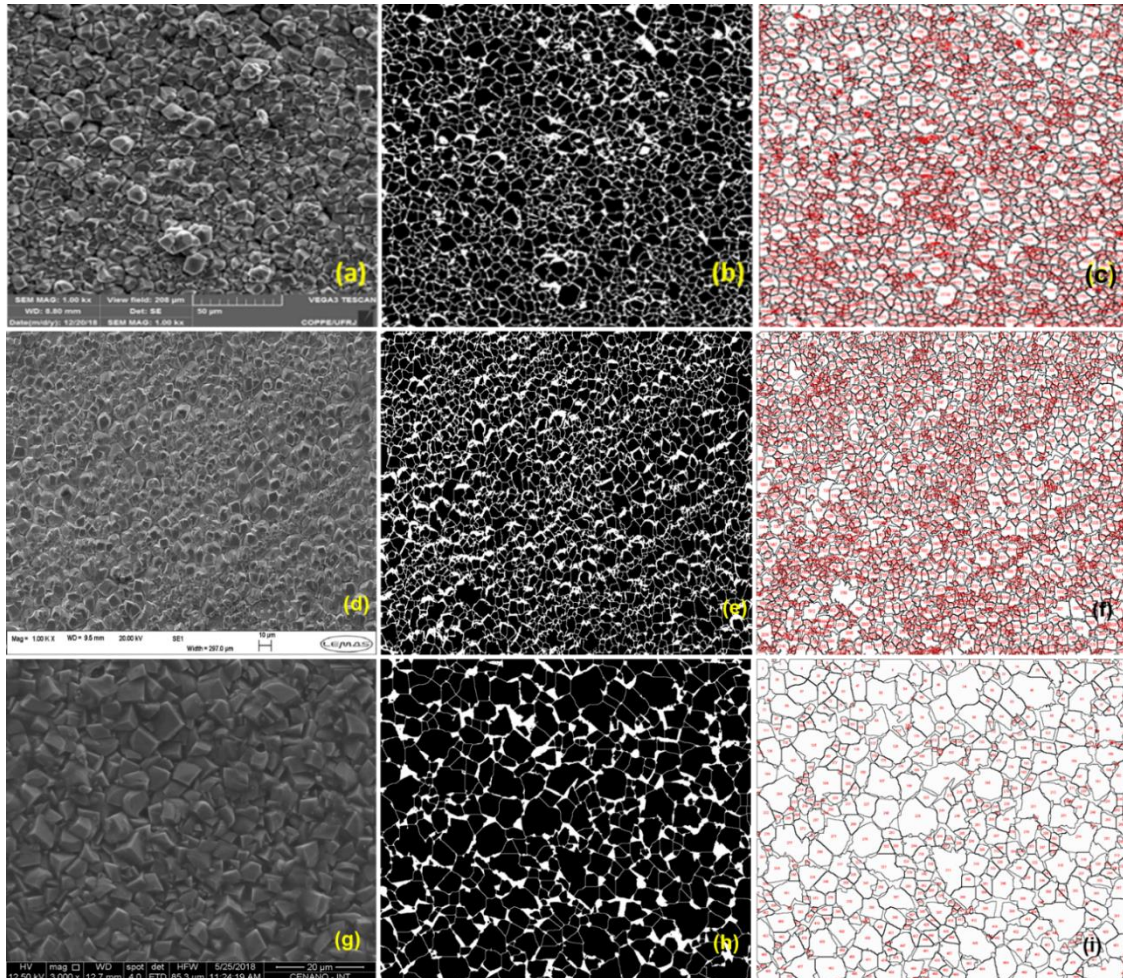


Figura 27: Filme de FeCO_3 formado em diferentes amostras e condições de célula. Amostra de permeação, em autoclave: (a) Imagem de MEV. (b) Processamento de imagem; (c) Contagem de partículas de FeCO_3 na imagem analisada; A célula eletroquímica: (d) Imagem de MEV (e) Processamento de imagem; (f) Contagem de partículas; Amostra padrão de tração BTM, em autoclave: (g) Imagem de MEV. (h) Processamento de imagem. (i) Contagem de partículas.

Tabela 8: Tamanho médio de partícula, percentual em área de superfície coberta com partículas de FeCO_3 e número de partículas na região da imagem analisada.

Amostras	Tamanho médio de partícula (μm)	%Área	Número de partículas na região da imagem
Permeação (autoclave)	19,65	74,27	2239
Permeação (célula eletroquímica)	16,41	76,33	1983
Tração BTB (autoclave)	10,23	83,77	511

A confirmação de que os cristais desenvolvidos na superfície do aço são de fato FeCO_3 foi fornecida pelo resultado de DRX mostrado na Figura 28. BARKER et al. [92] também obteve um padrão similar ao apresentado na Figura 28 após analisar a formação do filme de FeCO_3 na superfície do aço API 5L X65 em solução salina saturada com CO_2 em pH 6,8 e 80 °C com 20 h de exposição.

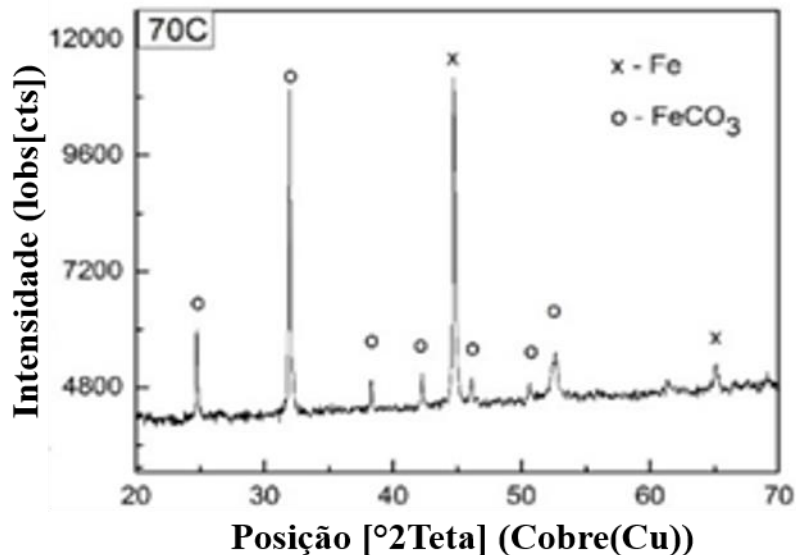


Figura 28: Padrão de DRX da superfície do aço API 5L X65 após exposição em solução 3,5% NaCl saturada com CO_2 , a 70 °C, pH 6,6 (FeCO_3) por 20 horas (Adaptada de [84]).

Além das análises anteriormente mencionadas, foram realizadas análises de espectroscopia Raman, a fim de confirmar a composição do filme formado sobre a superfície do metal após os ensaios realizados em autoclave. A Figura 29(a), Figura 29(b) e Figura 29(c) mostram a imagem de microscópio ótico-luz visível e os espectros Raman obtidos a partir da superfície do aço após ensaio de formação do filme de FeCO_3 , respectivamente. Na Tabela 9 observa-se os comprimentos de onda obtidos no espectro Raman do FeCO_3 após sua formação sob a superfície do aço

Os espectros da Figura 29(b) e os comprimentos de onda apresentados na Tabela 8 exibem três assinaturas para o FeCO_3 e estão de acordo com os dados obtidos por STEELE, et al. [93], FARJADO, et al. [94] e a base de dados *RRUFF Project* [95], esses estudos mostraram espectros similares aos apresentados na Figura 29(b).

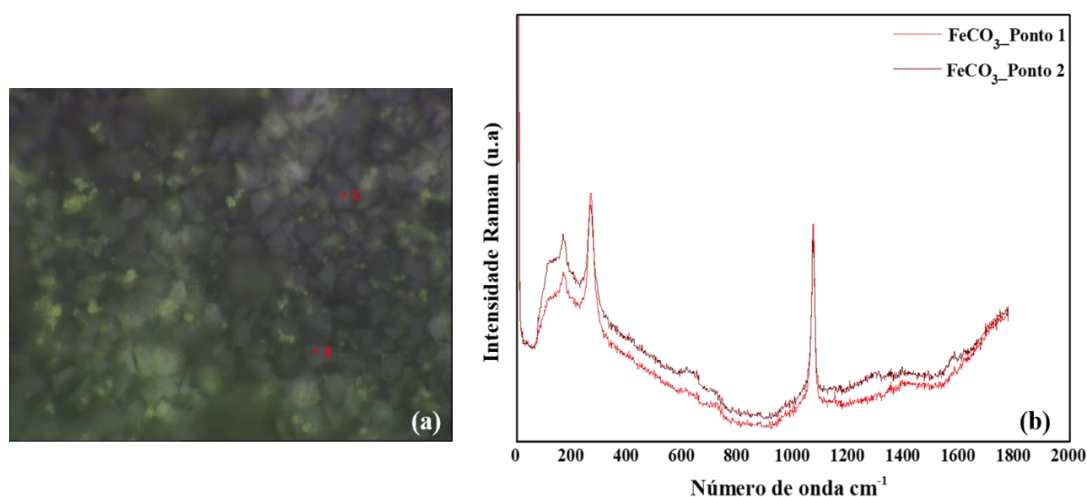


Figura 29: Raman do filme de FeCO_3 formado em autoclave, em solução 1,5%NaCl saturada com CO_2 , a 70 °C e pH 6,6. (a) Imagem do filme obtida no microscópio ótico-luz visível do Espectrômetro Raman após formado em autoclave. Magnitude 100x. (b) Espectros do ponto 1 e ponto 2.

Tabela 9: Atribuição de banda referente a superfície de FeCO_3 , picos de comprimento de onda referentes aos pontos 1 e 2 exibidos nos espectros da Figura 29(b).

Atribuição de banda	Picos do Ponto 1 (cm^{-1})	Picos do Ponto 2 (cm^{-1})
FeCO_3	165	168
	268	266
	1073	1073

4.1.2. Características Eletroquímicas da Polarização Catódica nas Diferentes Interfaces

Após os processos de pré-corrosão e de formação de filme nas amostras embutidas em resina, essas foram imediatamente transferidas para uma solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, a pH 3,8 e temperatura ambiente, para avaliar as características de polarização catódica em cada condição de superfície, que poderiam então ser correlacionadas com o comportamento da permeação de hidrogênio. Essa análise também foi realizada em amostras com superfícies recém-polidas.

Para todas as varreduras catódicas conduzidas nas amostras filmadas e em superfície polida, à temperatura ambiente, o OCP estava na faixa de -650 a -685 mV vs. Ag/AgCl e a taxa de varredura foi igual a 0,25 mV/s.

Considerando a Figura 30, na ausência de Fe₃C e de FeCO₃, a forma da curva mostra elevada intensidade de reação catódica muito próximo do OCP, em torno de -40 mV vs. OCP, devido a reação ser controlada por transferência de carga. A partir deste valor até cerca de -200 mV vs. OCP, a curva mostra uma região de densidade de corrente catódica limite, devido ao transporte de massa nessa faixa de potencial. Este efeito tem sido atribuído a limitação por transporte de massa da reação de redução de íons hidrogênio na superfície do aço. Esse comportamento foi discutido na literatura e tem sido mostrado por REMITA et al. [96] que a densidade de corrente catódica nessa faixa está associada à redução direta de H⁺ e a um efeito tampão do ácido carbônico (H₂CO₃) próximo à superfície do aço. Para potenciais catódicos mais negativos, entre -200 mV vs. OCP e 500 mV abaixo do OCP, onde a densidade de corrente aumenta continuamente, a reação catódica dominante torna-se a redução da água, visto que o material está em um potencial eletroquímico que apresenta condições termodinâmica e eletroquímica favoráveis para essa reação, de acordo com o Diagrama de Pourbaix para o ferro a 25°C [97], [98].

O OCP correspondente ao ambiente saturado com CO₂, o potencial de equilíbrio para reação de redução de hidrogênio e a força motriz para a redução H⁺/H₂ em cada condição de superfície estão listados na Tabela 10. A partir desses dados, pode-se observar que a força eletroquímica necessária para a redução de hidrogênio depende da composição da interface. Em outras palavras, os potenciais de eletrodo medidos em ambiente saturado com CO₂ estavam sempre abaixo do potencial de equilíbrio H⁺/H₂, com base no diagrama de Pourbaix [98], correspondente ao sistema Fe/H₂O, a 25 °C.

Sendo assim, é possível concluir que a redução espontânea de hidrogênio ocorreria do ponto de vista termodinâmico.

Tabela 10: Potenciais de corrosão em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ em pH 3,8 para as diferentes condições de superfície, potencial de equilíbrio para reação de redução H⁺/H₂ e força motriz para redução H⁺/H₂ (Adaptada de [84]).

	pH	OCP (V _{Ag/AgCl}) após 20 h	Pot. Eq. H ⁺ /H ₂ (V _{Ag/AgCl})	Força motriz para a redução H ⁺ /H ₂ (OCP - Pot. Eq. H ⁺ /H ₂)
Superfície Polida	3,8	-0,685	-0,432	0,253
Fe₃C		-0,665		0,233
FeCO₃		-0,650		0,218

É importante ressaltar que para potenciais catódicos impostos nos ensaios, o aço está sempre dentro do domínio de imunidade no diagrama de Pourbaix [98], correspondente ao sistema Fe/H₂O, a 25 °C. A Tabela 11 apresenta os valores de OCP no ambiente saturado com CO₂, potencial catódico imposto utilizado nesse estudo, potencial de equilíbrio para reação de redução H⁺/H₂ e a força motriz para a redução H⁺/H₂ quando o potencial catódico de -500mV vs. OCP foi imposto.

Tabela 11: OCP e potenciais catódicos impostos em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ em pH 3,8 para diferentes condições de superfície, potencial de equilíbrio para a reação de redução H⁺/H₂ e força motriz para a redução H⁺/H₂.

	pH	OCP (V _{Ag/AgCl})	Pot. Catódico imposto (V _{Ag/AgCl})	Pot. Eq. H ⁺ /H ₂ (V _{Ag/AgCl})	Força Motriz H ⁺ /H ₂ (V _{Ag/AgCl}) (Pot. Cat. - Pot. Eq. H ⁺ /H ₂)
Superfície Polida	3,8	-0,685	-1,185	-0,432	0,753
Fe₃C		-0,665	-1,165		0,733
FeCO₃		-0,650	-1,150		0,718

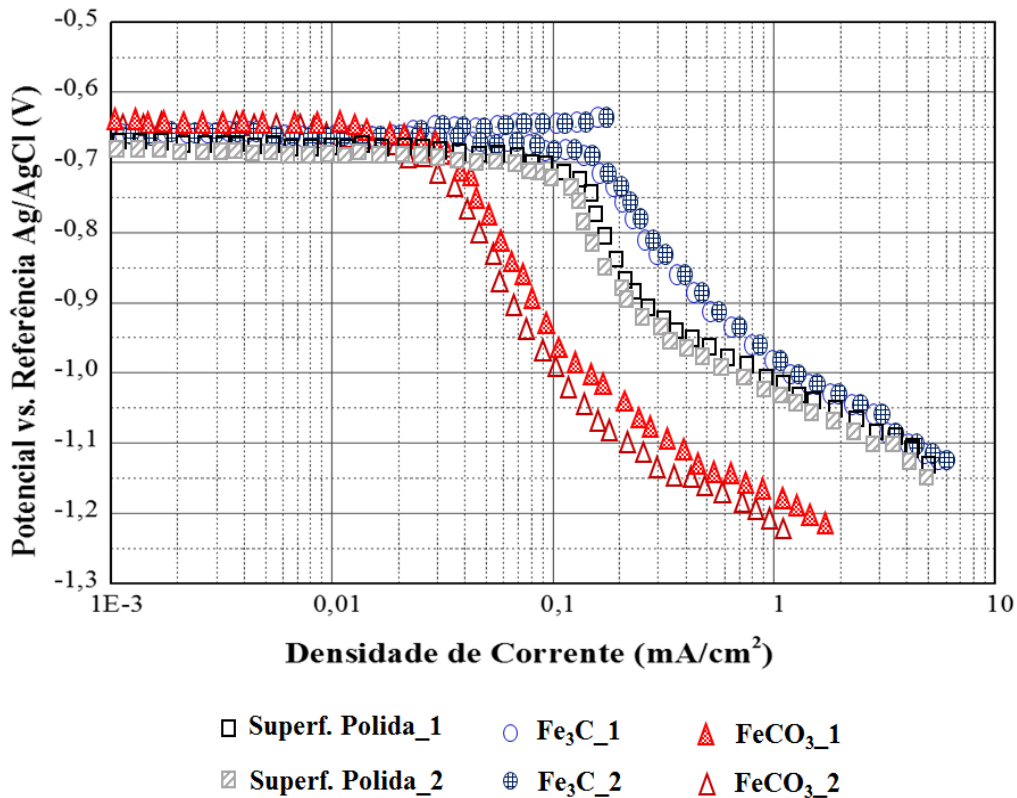


Figura 30: Varreduras de polarização catódica realizadas em amostras de aço API 5L X65 em uma solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, a temperatura ambiente e pH 3,8. As amostras utilizadas apresentavam superfícies polidas, rica em Fe₃C ou com filme de FeCO₃ (Adaptada de [84]).

A partir das curvas de polarização catódica é possível observar que quando a amostra com superfície rica em Fe₃C foi inserida no mesmo ambiente de ensaio a ser estudado, houve uma clara acentuação da reação catódica na faixa de potencial controlada por difusão. Isto é atribuído, por alguns autores, à capacidade do Fe₃C de fornecer um menor sobrepotencial para a reação de redução de hidrogênio [88], [15], [99]. A partir do mesmo gráfico, pode ser concluído que filme de FeCO₃ reduz significativamente a taxa de reação catódica. Este efeito tem sido atribuído a um efeito de bloqueio de superfície a partir dos cristais de FeCO₃. Em outras palavras, a sua capacidade de atuar como uma barreira para a difusão, dificultando o movimento das espécies eletroquimicamente ativas envolvidas no processo de transferência de carga [91], [17].

4.1.3. Ensaio de Permeação de Hidrogênio realizados em amostra polida em etapas com diferentes potenciais aplicados periodicamente

Como mencionado previamente, no capítulo 3.5, um procedimento diferente foi adotado para o experimento de permeação de hidrogênio, a fim de confirmar os potenciais a serem utilizados posteriormente nos testes convencionais e então comparar os efeitos dos diferentes potenciais e superfícies na permeação de hidrogênio no aço.

A Figura 31 representa a curva de geração de hidrogênio, mostrando a variação da densidade de corrente com o tempo no lado catódico da amostra quando o potencial aplicado era alterado. Em outras palavras, a curva mostra quanto hidrogênio é gerado no lado catódico da célula, mas não significa que todo o hidrogênio gerado será capaz de permear e difundir através da amostra.

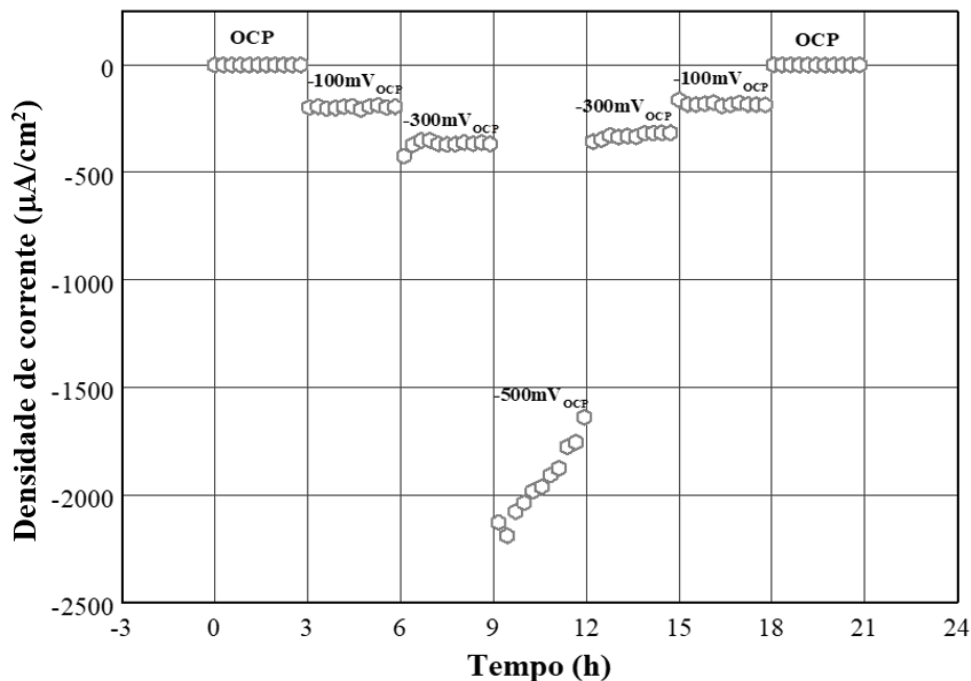


Figura 31: Curva de geração de hidrogênio de acordo com a variação dos potenciais aplicados no lado catódico da amostra.

A Figura 32 apresenta a curva de permeação de hidrogênio, que é a variação da densidade de corrente anódica em função do fluxo do hidrogênio que atravessa a amostra. Essa curva indica a variação da densidade de corrente anódica de acordo com a variação do potencial aplicado no lado catódico da célula.

A densidade de corrente de permeação apresentou valores muito baixos quando o sistema estava no OCP. Nesse caso, muito pouco do hidrogênio gerado do lado catódico foi capaz de atravessar a amostra, atingindo o lado anódico.

Quando o potencial de -100mV vs. OCP foi aplicado, a densidade de corrente de permeação aumentou lentamente, de 0,18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a 0,21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em um período de 3 horas.

Com a imposição de um potencial de 300 mV abaixo do OCP, a densidade de corrente de permeação aumentou de 0,21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 0,29 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em 3 horas, sugerindo que grande parte do hidrogênio gerado no lado catódico da célula estava permeando através da superfície metálica.

Quando o potencial de 500 mV abaixo do OCP foi aplicado, a densidade de corrente de permeação de hidrogênio aumentou rapidamente, de 0,29 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 0,51 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ no mesmo período de 3 horas, revelando que a maior parte do hidrogênio gerado no lado catódico da célula foi capaz de saturar na superfície do metal e difundir através dela.

A densidade de corrente de permeação continuou a aumentar com o tempo de ensaio, quando o potencial aplicado mudou de 500 mV abaixo do OCP para 300 mV abaixo do OCP, até um valor máximo de 0,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e então a densidade de corrente caiu continuamente até o final do teste, quando o potencial estava no valor próximo do OCP do material.

No entanto, um ponto importante é que não há uma relação direta entre a densidade de corrente catódica e anódica no ensaio de permeação de hidrogênio. De fato, o hidrogênio que atravessa a superfície do aço é aquele que satura na superfície do metal e isso é independente da quantidade de hidrogênio gerado no lado catódico da célula.

É importante ressaltar que essas são medidas semi-quantitativas, visto que a variação da densidade de corrente obtida em cada potencial aplicado não alcançou o estado estacionário, pois o período entre as mudanças de potenciais foi muito curto. Entretanto, é possível observar o possível comportamento da densidade de corrente de permeação de hidrogênio do aço, nesse meio, com a variação do potencial catódico.

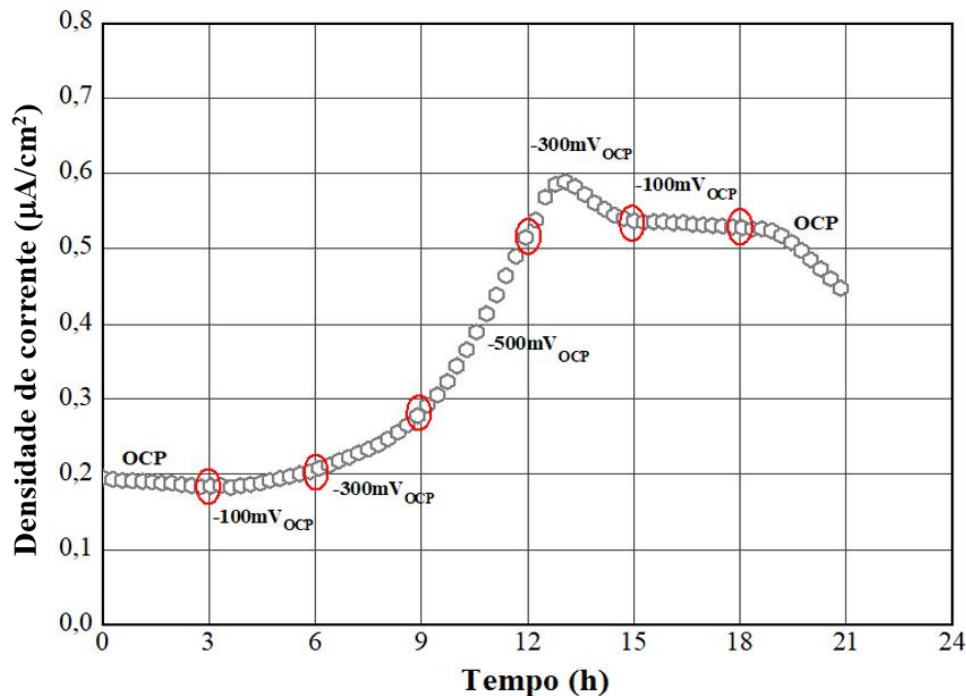


Figura 32: Curva de permeação de hidrogênio em diferentes potenciais constantes.

Esse experimento ratificou que a susceptibilidade à permeação de hidrogênio no aço API 5L X65 em ambiente salino saturado com CO₂ é maior quanto maior o potencial catódico aplicado sobre a amostra. Por essa razão, esse estudo compara o efeito do hidrogênio nas diferentes composições de superfície do aço, em ambas condições de potencial, no OCP e sob polarização catódica constante de 500 mV abaixo do OCP.

4.1.4. Ensaios realizados no OCP

4.1.4.1. Permeação de Hidrogênio no OCP

O início das curvas do ensaio de permeação de hidrogênio corresponde a uma mudança na densidade de corrente, no instante em que o lado catódico é preenchido com solução 3,5% NaCl saturada com CO₂.

O efeito de diferentes filmes na densidade de corrente de permeação de hidrogênio é ilustrado na Figura 33. A primeira observação é que a permeação de hidrogênio ocorre mesmo em sistemas de CO₂ puro. Isso porque quando o oxigênio é removido do sistema o OCP muda para um valor abaixo do potencial de equilíbrio H⁺/H₂ [98].

Conseqüentemente, pode ser assumido que em solução saturada com CO₂, a corrosão é associada a redução do hidrogênio. Isto corrobora com a observação feita por PLENNEVAUX et al. [100], que o CO₂ pode ter uma contribuição direta no mecanismo de carregamento de hidrogênio.

Entretanto, os valores de densidade de corrente são muito baixos comparados a ambientes contendo H₂S, assim como mostrado por BUENO et al. [53], no qual foi observado que os íons tiosulfato que foram adicionados a solução NS4 purgada com N₂ + 5% CO₂ aumentaram a permeação de hidrogênio do aço API 5L X60 quando comparado ao fluxo de permeação medido na solução padrão NS4. Além disso, foi observado que o aço também apresentou permeação de hidrogênio em solução padrão NS4, que foi purgado com N₂ + 5% CO₂, mas nessa condição, a permeação foi menor que na solução de NS4 mais íons tiosulfato.

Em segundo lugar, ficou evidente que a presença da camada de Fe₃C não dissolvida tem um forte impacto na permeação de hidrogênio no aço, elevando a densidade de corrente de permeação no estado estacionário de 0,2 µA/cm² na superfície recém-polida para 0,8 µA/cm² na superfície rica em Fe₃C. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da superfície rica em Fe₃C acentuar a reação catódica na região de densidade de corrente limite. Conseqüentemente, a reação de redução de hidrogênio seria facilitada em um potencial mais baixo, aumentando a permeação de hidrogênio no aço [12], [87].

Por outro lado, apesar da habilidade do FeCO₃ de suprimir as reações catódicas em sistemas de CO₂, a densidade de corrente de permeação de hidrogênio no estado estacionário é ligeiramente superior à medida para a amostra recém-polida.

Embora a atenuação da taxa de corrosão uniforme tenha sido observada na superfície de FeCO₃, os resultados indicaram que ocorreu um pequeno aumento na densidade de corrente de permeação de hidrogênio nesta superfície, ou seja, esta película não funciona como uma barreira para a absorção e difusão do hidrogênio.

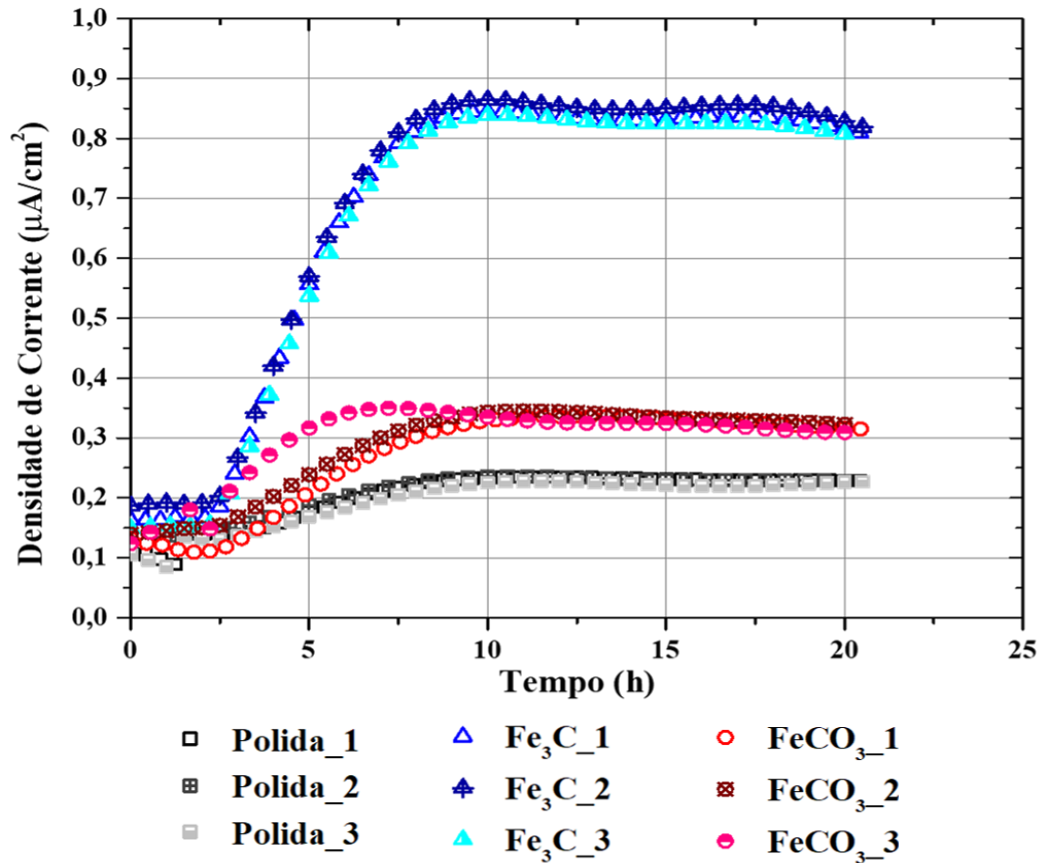


Figura 33: Curvas de permeação de hidrogênio nas amostras de API 5L X65 em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ no OCP, a temperatura ambiente e pH 3,8. As amostras utilizadas foram: superfície polida, superfície rica em Fe₃C ou com filme de FeCO₃ (Adaptada de [84]).

A Tabela 12 mostra os parâmetros obtidos a partir da triplicata das curvas de permeação de hidrogênio, tais como fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}), difusividade efetiva do hidrogênio (D_{eff}), permeabilidade (P) e concentração de hidrogênio na superfície (C_H) do lado catódico da amostra, conforme ASTM G148 [101]. A concentração de hidrogênio superficial no lado catódico e o fluxo de hidrogênio no estado estacionário são maiores para amostras de superfície rica em Fe₃C, bem como a permeabilidade. Entretanto, a difusividade efetiva do hidrogênio é superior para a superfície polida.

Tabela 12: Parâmetros obtidos a partir da triplicata dos dados das curvas de permeação de hidrogênio nos ensaios realizados no OCP, de acordo com a norma ASTM G148 [101].

Parâmetros	I_{ss}	$J_{ss} \times 10^{-12}$	$D_{eff} \times 10^{-6}$	$P \times 10^{-12}$	$C_H \times 10^{-6}$
Superfícies	(μA)	($mol/cm^2.s$)	(cm^2/s)	($mol/cm.s$)	(mol/cm^3)
<i>Polida_1</i>	0,21	2,22	1,43	0,67	0,47
<i>Polida_2</i>	0,23	2,34	1,48	0,70	0,47
<i>Polida_3</i>	0,23	2,28	2,11	0,68	0,39
<i>Fe₃C_1</i>	0,80	8,25	0,98	2,48	2,53
<i>Fe₃C_2</i>	0,79	8,22	1,01	2,47	2,44
<i>Fe₃C_3</i>	0,81	8,16	1,05	2,45	2,34
<i>FeCO₃_1</i>	0,31	3,25	1,05	0,978	0,93
<i>FeCO₃_2</i>	0,31	3,25	1,00	0,98	0,98
<i>FeCO₃_3</i>	0,33	3,24	1,14	0,97	0,85

I_{ss} é a corrente de permeação no estado estacionário.

J_{ss} é o fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário obtido a partir da equação 10.

$$J_{ss} = \frac{I_{ss}}{F.A} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde, F é a constante de Faraday (96485 C/mol) e A é a área exposta da amostra (1 cm²)

D_{eff} é a difusividade efetiva do hidrogênio obtida a partir da equação 11.

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6 t_{lag}} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde, L é a espessura da amostra e t_{lag} é o tempo decorrido para o fluxo normalizado de hidrogênio no estado estacionário alcançar 63%. O fluxo normalizado de hidrogênio atômico é a relação entre o fluxo de permeação dependente do tempo, $J(t)$, medido no lado de oxidação da amostra e o fluxo de permeação no estado estacionário. Então, t_{lag} corresponde a equação 12.

$$t_{lag} = \frac{J(t)}{J_{ss}} = 0,63 s \quad \text{Eq. 12}$$

P é a permeabilidade obtida a partir da equação 13.

$$P = J_{ss}L \quad \text{Eq. 13}$$

Finalmente, C_H é a concentração de hidrogênio na superfície no lado catódico da amostra, obtido a partir da Equação 14.

$$C_H = \frac{J_{ss}L}{D_{eff}} \quad \text{Eq. 14}$$

A difusão é um processo dependente do tempo, portanto, a quantidade de hidrogênio transportada dentro do metal também é. A quantidade de hidrogênio é expressa pelo fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}) que é inversamente proporcional à área exposta do metal, de acordo com a equação 10.

Nos ensaios de permeação de hidrogênio, o fluxo de hidrogênio no estado estacionário foi menor na superfície polida, isso pode ser explicado pela maior área exposta nessa condição de superfície. Entretanto, a superfície rica em Fe_3C apresentou o maior fluxo de hidrogênio, porém essa superfície pré-corroída apresenta grande porosidade, logo uma maior área. MORA-MENDOZA e TURGOOSE [99] e PAOLINELLI et al. [102], mostraram que camadas de produtos de corrosão formadas abaixo de 40 °C em ambiente de cloreto contendo CO_2 são porosas, confirmando o observado nesse presente estudo para a formação de uma superfície rica em Fe_3C a 30 °C. O maior fluxo de hidrogênio pode ser explicado pelo fato da cementita (Fe_3C) não demonstrar ter capacidade significativa de aprisionamento do hidrogênio [103]. Além disso, CHOO e LEE [104] observaram que o aumento dos contornos de grão de ferrita aumentava o teor de hidrogênio no material. Sendo assim, um aço de microestrutura ferrítica-perlítica com sua superfície corroída, rica em Fe_3C , possui contornos de grão de ferrita maiores, isso pode acarretar em uma maior absorção de hidrogênio no aço.

Na superfície do filme $FeCO_3$, um fluxo de hidrogênio intermediário foi alcançado, provavelmente devido à presença de alguns orifícios ao longo do filme, que são locais preferenciais para saturação e permeação de hidrogênio. YIN et al. [105] mostrou que, a 70 °C, forma-se um filme poroso e disperso de $FeCO_3$, ratificando a mesma estrutura de filme formada nesse estudo.

A difusividade efetiva do hidrogênio (D_{eff}) também é conhecida como coeficiente de difusão. Essa propriedade qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio dentro

do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais. O D_{eff} é maior quando medido a partir da superfície polida do que a partir da superfície rica em Fe_3C e com filme FeCO_3 , devido a espessura da amostra que é menor na superfície sem filme e à maior facilidade do hidrogênio em se mover através da microestrutura metálica intersticialmente.

Permeabilidade (P) é a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa um metal de espessura conhecida. A permeabilidade também foi maior na superfície rica em Fe_3C , uma vez que esse parâmetro é dependente do fluxo de hidrogênio no estado estacionário.

A concentração de hidrogênio (C_H) está relacionada com a concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal. A superfície rica em Fe_3C apresentou maior concentração de hidrogênio e maior fluxo de hidrogênio no estado estacionário.

Uma análise estatística foi feita para obter a média e observar a flutuação dos dados em relação à mesma, dos parâmetros obtidos a partir das curvas de permeação de hidrogênio. A Tabela 13 e a Figura 34 apresentam a média, o desvio padrão e a variância do fluxo de hidrogênio no estado estacionário, a difusividade efetiva do hidrogênio, a permeabilidade e a concentração de hidrogênio superficial no lado catódico da amostra a partir da triplicata dos ensaios. Como mostrado, todos os parâmetros apresentam um desvio padrão baixo, indicando que os pontos de dados tendem a estar próximos da média, confirmando a reprodutibilidade dos testes.

Tabela 13: Análise estatística dos parâmetros de fluxo de hidrogênio no estado estacionário, difusividade efetiva do hidrogênio, permeabilidade e concentração de hidrogênio na superfície no lado catódico da amostra, obtidos a partir do ensaio de permeação de hidrogênio em solução 3,5%NaCl saturada com CO_2 , no OCP (Adaptada de [84]).

	Média			Desvio Padrão			Variância		
	Superfície polida	Fe_3C	FeCO_3	Superfície polida	Fe_3C	FeCO_3	Superfície polida	Fe_3C	FeCO_3
$J_{\text{ss}} \times 10^{-12}$ (mol/cm ² .s)	2,28	8,21	3,25	$5,75 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-2}$	$4,32 \times 10^{-3}$	$3,31 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-5}$
$D_{\text{eff}} \times 10^{-6}$ (cm ² /s)	1,67	1,01	1,06	$6,23 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^{-2}$	$7,37 \times 10^{-2}$	$3,89 \times 10^{-1}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$5,44 \times 10^{-3}$
$P \times 10^{-12}$ (mol/cm.s)	0,68	2,46	0,97	$1,73 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-6}$
$C_H \times 10^{-6}$ (mol/cm ³)	0,45	2,44	0,92	$1,81 \times 10^{-1}$	$9,53 \times 10^{-2}$	$6,39 \times 10^{-2}$	$3,28 \times 10^{-2}$	$9,08 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{-3}$

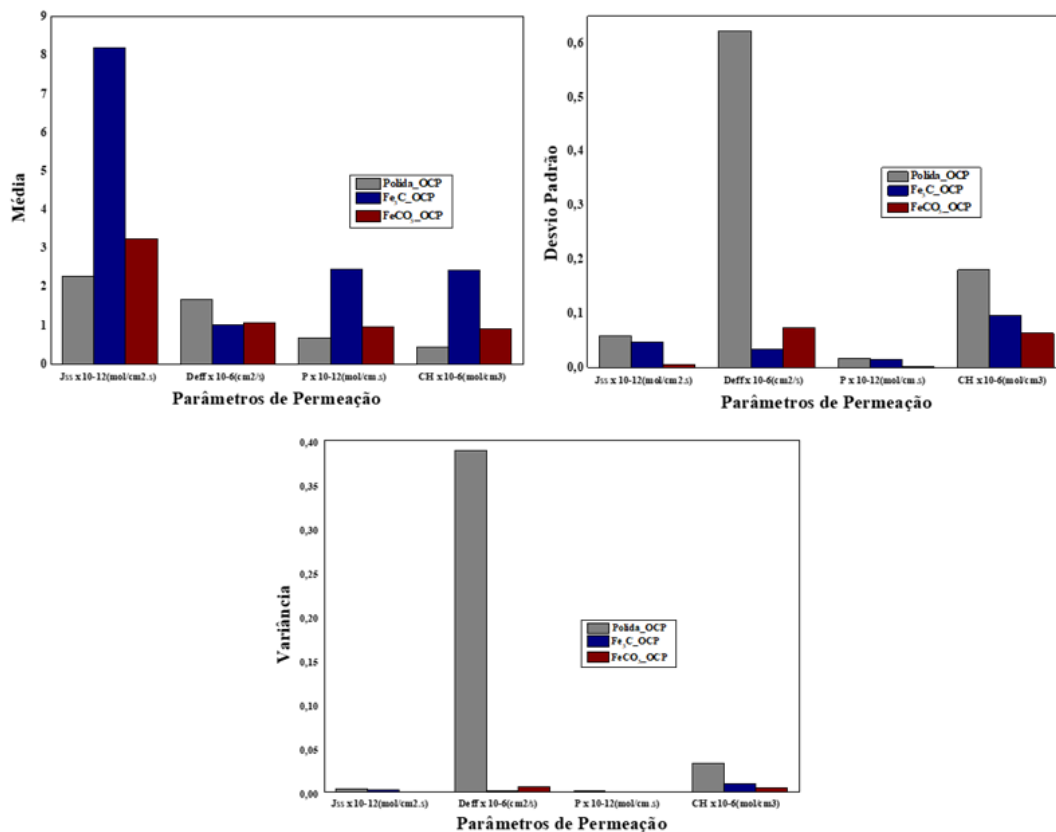


Figura 34: Gráficos da análise estatística dos parâmetros de fluxo de hidrogênio no estado estacionário, difusividade efetiva do hidrogênio, permeabilidade e concentração de hidrogênio na superfície no lado catódico da amostra, obtidos a partir do ensaio de permeação de hidrogênio em solução 3,5%NaCl saturada com CO₂, no OCP.

Em complemento as análises realizadas, imagens das superfícies de Fe₃C e com filme de FeCO₃ foram obtidas no MEV, após os ensaios de permeação.

Em referência a superfície enriquecida em Fe₃C foi possível observar que houve um contínuo processo de corrosão ao longo do ensaio de permeação realizado no OCP, Figura 35, visto que nessa condição pode ocorrer um misto de dissolução anódica e efeitos deletérios do hidrogênio, como mencionado anteriormente. A Figura 35 quando comparada a Figura 23(c) mostra uma maior profundidade da região corroída, proveniente da contínua dissolução da ferrita que retrocede no processo e realça as regiões de ferrita com lamelas de perlita, ou seja, realça a cementita (Fe₃C). A Figura 35 também

mostra o EDS da superfície após o ensaio de permeação, evidenciando os elementos Fe e C, principalmente, referentes a composição da cementita.

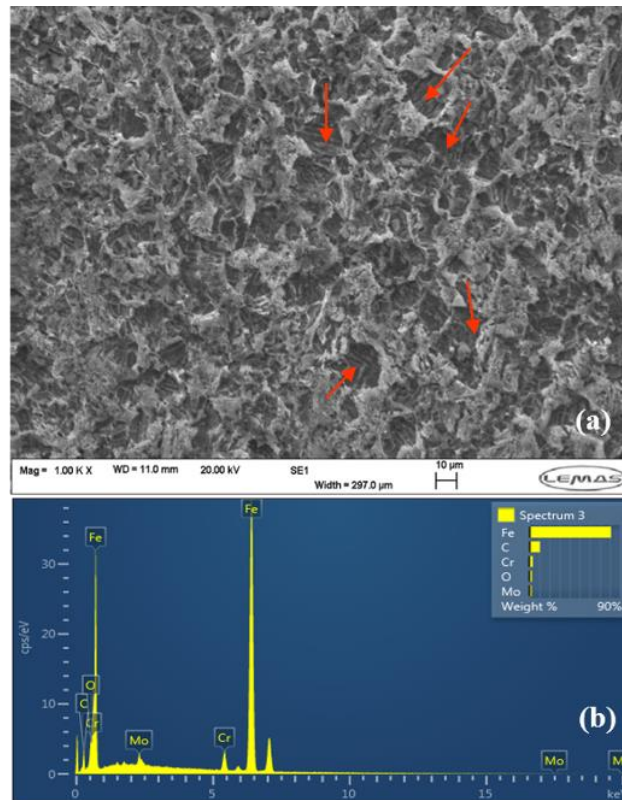


Figura 35: MEV: (a) Superfície rica em Fe_3C após ensaio de permeação de hidrogênio realizado no OCP. (b) EDS da superfície rica em Fe_3C .

Com base na observação de que o filme de FeCO_3 não atuou como uma barreira para a permeação e difusão do hidrogênio, a análise de superfície do filme de FeCO_3 após o ensaio de permeação no OCP foi realizada. A Figura 36 exibe a imagem de MEV do filme após o ensaio de permeação no OCP e ficou nítido que durante o ensaio houve a dissolução do filme de FeCO_3 , visto que é notada uma pequena quantidade de partículas remanescentes ao longo da superfície observada. Além disso, é possível observar carbeto de ferro (Fe_3C) em algumas regiões debaixo do filme dissolvido, fato não observado na superfície do filme recém-formado, Figura 27.

Na Figura 36 também é observado o processamento de imagem, a mesclagem da imagem de MEV com o processamento de imagem para melhor observação das partículas de FeCO_3 sobre a superfície do aço e a análise e contagem de partículas, assim como o

espectro Raman da superfície com filme após o ensaio. A Tabela 14 expõe o tamanho médio de partículas remanescentes após o ensaio, o percentual de área coberta pelo filme e o número de partículas remanescentes.

O processamento de imagem e contagem de partículas também foram realizados pelo *software ImageJ*, com o uso das seguintes ferramentas: *paintbrush tool*, para delimitar e pintar as partículas remanescentes; *split channels*, que separa os diferentes canais observados na imagem, ou seja, separa a imagem das partículas remanescentes da imagem do filme dissolvido; *threshold*, binarização da imagem, exibida a Figura 36(b); *merge channels*, une a imagem obtida no MEV com a imagem após o processamento e permite visualizar as partículas remanescentes processadas em sobreposição a imagem original, Figura 36(c); *analyze particles*, analisa e calcula o tamanho médio, a porcentagem de área coberta e o número de partículas, Figura 36(d).

A análise da imagem da superfície do filme de FeCO_3 após o ensaio realizado no OCP juntamente com a curva de permeação de hidrogênio nessa condição mostra que o filme não atuou como uma barreira para a permeação e difusão do hidrogênio, mas também não atuou como um agente extremamente agressivo para a susceptibilidade à permeação de hidrogênio no aço, visto que o fluxo de hidrogênio no estado estacionário sofreu somente um pequeno aumento em relação a superfície polida, como observado na Tabela 13. Isso pode ocorrer devido a ação conjunta da dissolução anódica, que continuou a ocorrer ao longo do ensaio realizado no OCP, e do efeito deletério do hidrogênio nessa condição de potencial. O efeito competitivo da dissolução anódica na corrosão mitigou o efeito do hidrogênio nessa condição de superfície.

Além disso, o espectro Raman observado na Figura 36(e) da superfície do aço após o ensaio de permeação, no OCP, mostrou presença de partículas remanescentes do filme, de acordo com os picos referentes as três assinaturas para o FeCO_3 . Ademais, podem ser observadas quatro assinaturas referentes a hematita (Fe_2O_3), que pode ser proveniente da oxidação da superfície após a remoção da amostra do ensaio e do transporte até a análise. Esses dados estão também em concordância com os dados obtidos por STEELE, et al. [93], FARJADO, et al. [94] e a base de dados *RRUFF Project* [95].

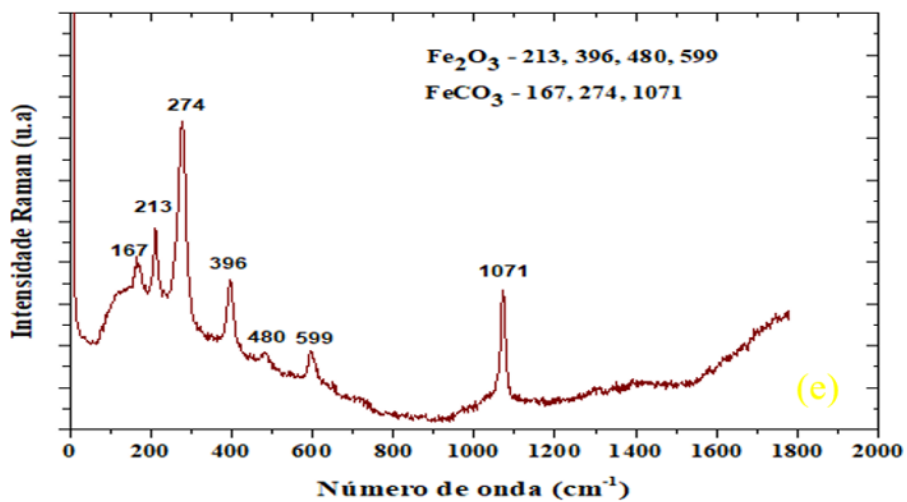
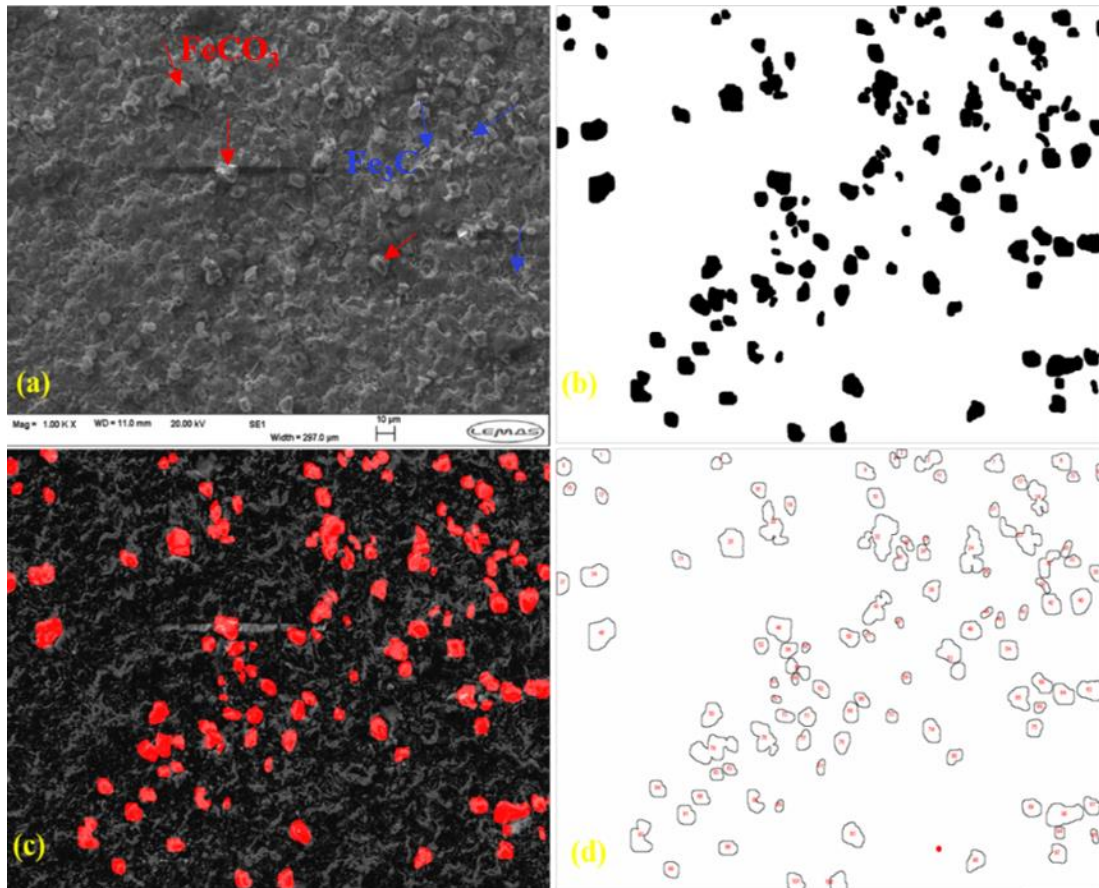


Figura 36: Superfície do filme de FeCO_3 após ensaio de permeação de hidrogênio realizado no OCP. (a) Imagem de MEV do filme de FeCO_3 após o ensaio. (b) Processamento de imagem; (c) Mesclagem da imagem de MEV com o processamento de imagem; (d) Análise e contagem de partículas.

Tabela 14: Tamanho médio de partícula, porcentagem de área coberta pelo filme e número de partículas do filme de FeCO₃ na região observada, após ensaio de permeação de hidrogênio no OCP.

	Tamanho médio de partícula (µm)	%Área	Número de partículas na região da imagem
Filme de FeCO₃ após ensaio permeação no OCP	38	10	103

Um experimento complementar de permeação de hidrogênio, de longa duração, foi realizado no aço API 5L X65 no OCP, a fim de confirmar a correlação entre a permeação de hidrogênio e a formação de uma interface rica em Fe₃C. O teste foi realizado usando a mesma célula exibida na Figura 18, por 180 horas. Esse experimento correlacionou duas diferentes condições de ensaio realizadas anteriormente. Durante a primeira fase do ensaio foi observado que a densidade de corrente de permeação na superfície polida apresentou valores baixos, em torno de 0,13 µA/cm², durante as horas iniciais. Após cerca de 40 h, na segunda fase do ensaio, a densidade de corrente de permeação aumentou até alcançar um valor mais elevado, cerca de 0,65 µA/cm², onde se manteve próximo do estado estacionário. Essa segunda fase consistia na formação de uma superfície rica em Fe₃C. A densidade de corrente de permeação no lado anódico e o OCP no lado catódico foram continuamente registrados. A Figura 37 exhibe as curvas de permeação de hidrogênio e a Figura 38 o valor de OCP para os ensaios realizados durante 180h. As curvas mostram que a densidade de corrente de permeação era muito baixa, em torno de 0,13µA/cm², durante aproximadamente as 20 horas iniciais, assim como nas curvas de permeação de hidrogênio na superfície polida, Figura 33, exibindo comportamentos semelhantes de baixa densidade de corrente. Após esse período, a densidade de corrente de permeação aumenta com o tempo, atingindo um estado estacionário em torno de 0,65 µA/cm².

Além disso, foi observado que o aumento da densidade de corrente de permeação está relacionado à evolução do OCP, como mostrado na Figura 38, que mudou devido a formação de uma superfície rica em Fe₃C no lado catódico da amostra ao longo do ensaio. Esse resultado está de acordo com os resultados de experimentos separados, que indicam

uma baixa densidade de corrente de permeação na superfície do aço polida, e um elevado valor de densidade de corrente de permeação na superfície pré-corroída de Fe₃C.

Entretanto, a difusividade efetiva do hidrogênio é menor que na superfície rica em Fe₃C, conforme apresentado na Tabela 15, que mostra um pequeno D_{eff} . Isso ocorre devido ao Fe₃C se formando com o tempo, o que pode retardar a difusividade. A Tabela 15 mostra o fluxo de hidrogênio no estado estacionário e a concentração de hidrogênio no lado catódico da amostra elevados no ensaio de longa duração, bem como no ensaio em superfície rica em Fe₃C, como mostrado na Tabela 12. Além disso, a Tabela 15 mostra a média, o desvio padrão e a variância do fluxo de hidrogênio no estado estacionário, difusividade efetiva do hidrogênio, permeabilidade e concentração de hidrogênio superficial no lado catódico da amostra. Os baixos valores de desvio padrão e variância ratificam a reprodutibilidade dos testes.

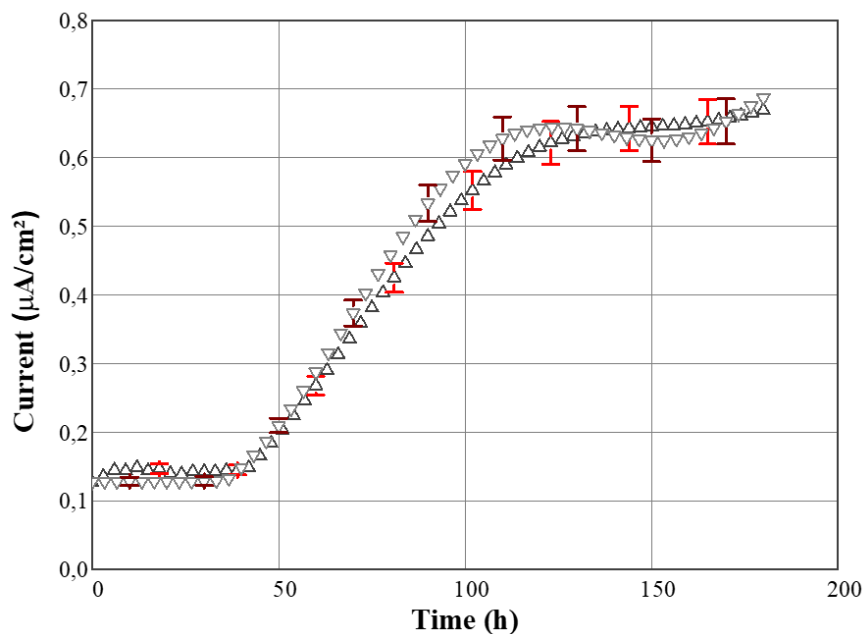


Figura 37: Curvas do ensaio de permeação de hidrogênio realizadas em amostras de aço API 5L X65 em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, no OCP, à temperatura ambiente e pH 3,8. As amostras utilizadas eram superfícies recém-polidas e foram expostas por 180 horas. Processo de corrosão e formação de uma superfície rica em Fe₃C ocorrendo durante o teste (Adaptada de [84]).

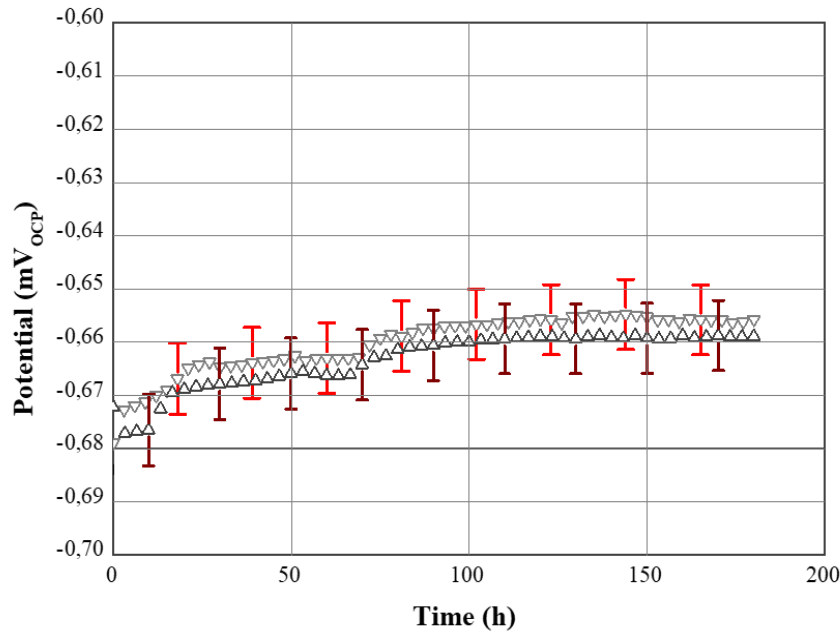


Figura 38: Curvas de potenciometria realizadas em amostras API 5L X65 em solução 3,5% NaCl, saturado com CO₂, no OCP, à temperatura ambiente e pH 3,8. As amostras foram superfície recém-polidas expostas por 180 horas. Processo de corrosão e formação de uma superfície rica em Fe₃C ocorrendo durante o teste (Adaptada de [84]).

Tabela 15: Análise estatística dos parâmetros de fluxo de hidrogênio no estado estacionário, difusividade efetiva, permeabilidade e concentração de hidrogênio na superfície no lado catódico da amostra, obtidos a partir dos ensaios de permeação de hidrogênio de 180 horas, de acordo com a norma ASTM G148 [101].

	Média	Desvio Padrão	Variância
J_{ss} x 10⁻¹² (mol/cm².s)	6,75	0,21	4,54x10 ⁻²
D_{eff} x 10⁻⁶ (cm²/s)	4,51x10 ⁻²	1,92x10 ⁻³	3,69x10 ⁻⁶
P x 10⁻¹² (mol/cm.s)	2,00	1,37x10 ⁻²	1,88x10 ⁻⁴
C_H x 10⁻⁶ (mol/cm³)	44,3	2,04	4,17

4.1.4.2. Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) no OCP

Os ensaios de tração sob baixa taxa de deformação foram realizados para avaliar mecanismo de trincamento do aço API 5L X65 na solução de 3,5% NaCl saturada com CO₂, a temperatura ambiente. As curvas de tensão versus tempo e os parâmetros obtidos a partir do ensaio ao ar e em solução são mostrados na Figura 39 e na Tabela 16, respectivamente.

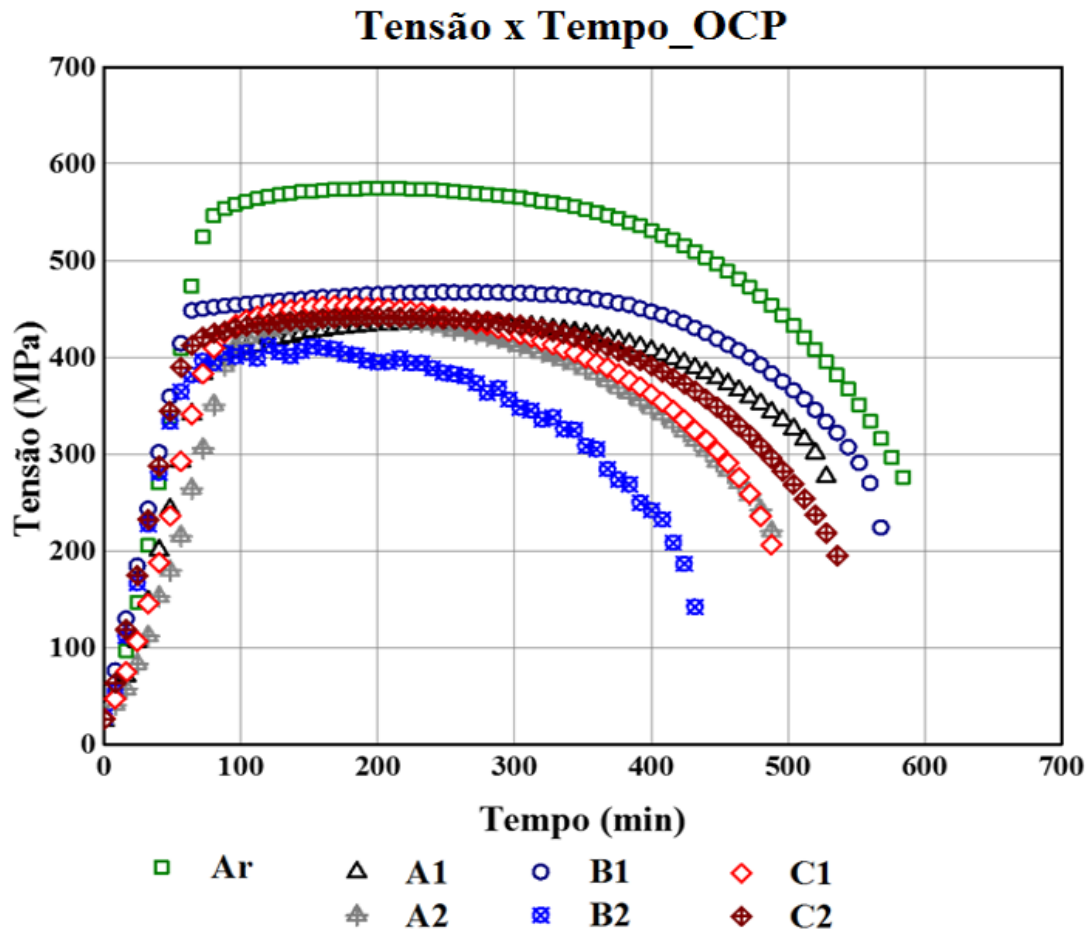


Figura 39: Curvas de tensão versus tempo obtidas a partir do ensaio de tração BTD em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, no OCP, em cada condição de superfície. Ar, A1 (polida, t₀), A2 (polida, t₁), B1 (Fe₃C, t₀), B2 (Fe₃C, t₁), C1 (FeCO₃, t₀), C2 (FeCO₃, t₁).

A Tabela 16 apresenta a análise estatística da média, desvio padrão e variância da redução em área (RA) e do tempo de ruptura (TR) a partir da triplicata dos dados de cada

condição de ensaio. É possível observar que os parâmetros obtidos para cada condição de ensaio têm um baixo desvio padrão, confirmando a reprodutibilidade dos testes.

Tabela 16: Análise estatística da redução em área (RA) e do tempo de ruptura (TR) do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTM ao ar e em solução de 3,5% NaCl saturada com CO₂, no OCP (Adaptada de [84]).

		Média		Desvio Padrão		Variância	
		TR (h)	RA% (MEV)	TR (h)	RA% (MEV)	TR (h)	RA% (MEV)
Ar		9,68	87,083	0,16	1,189	0,026	1,413
Superfície Polida	A1	8,16	79,156	1,02	0,238	1,039	0,057
	A2	7,74	76,059	0,38	1,284	0,140	1,650
Fe ₃ C	B1	9,66	69,906	0,17	0,503	0,028	0,253
	B2	7,78	65,955	0,78	1,176	0,610	1,383
FeCO ₃	C1	8,24	75,240	0,52	0,658	0,270	0,433
	C2	9,23	62,657	0,21	1,610	0,045	2,591

A Tabela 17 apresenta o valor médio do limite elástico do ensaio ao ar e de cada condição de superfície no meio corrosivo. É possível observar uma clara redução no limite elástico de todas as condições de ensaio em solução em relação ao ensaio ao ar.

Tabela 17: Limite elástico do aço API 5L X65 obtido a partir do ensaio de tração BTM ao ar e em solução de 3,5% NaCl saturada com CO₂, no OCP, de todas as condições de superfície estudadas.

Limite Elástico (MPa)		
Ar		536
Superfície Polida	A1	384
	A2	418
Fe ₃ C	B1	460
	B2	408
FeCO ₃	C1	433
	C2	423

A Tabela 18 mostra a razão de redução em área (RRA) para o aço API 5L X65 determinada a partir da relação entre cada ensaio no meio corrosivo e no ensaio realizado ao ar. De acordo com a norma ASTM G129 [106], a susceptibilidade ao trincamento por hidrogênio assistido pelo meio dos materiais no ensaio de tração BTM pode ser expresso

pelo RRA. Esse índice corresponde a razão de redução em área determinada para o material testado no meio corrosivo (RA_m) e o valor correspondente determinado no meio de controle (RA_c), ou seja, ao ar. Quando essa razão é menor que um, o material é considerado susceptível a fragilização e quando o valor é muito próximo de um, o material é resistente. A mesma razão é válida para o tempo de ruptura (RTR) [74].

Tabela 18: Razão de redução em área (RRA) e do tempo de ruptura (RTR) do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTM ao ar e em solução de 3,5% NaCl saturada com CO_2 , no OCP (Adaptada de [84]).

		$RRA=(RA_m/RA_c)$	$RTR=(TR_m/TR_c)$
Superfície Polida	A1	0,909	0,84
	A2	0,873	0,80
Fe_3C	B1	0,803	0,99
	B2	0,757	0,80
$FeCO_3$	C1	0,864	0,85
	C2	0,720	0,95

Com base nas curvas tensão versus tempo, a primeira observação é que o aço API 5L X65 possui limite de escoamento e limite de resistência à tração em torno de 505 MPa e 536 MPa, respectivamente. A média do tempo de ruptura obtido ao ar foi aproximadamente 9 horas e 40 min, como mostrado na Tabela 16.

A redução em área e o tempo de ruptura foram obtidos a partir de análises de MEV e das curvas de tensão versus tempo, respectivamente. As propriedades mecânicas do material foram afetadas em todas as condições. Entretanto, não foi observada uma redução significativa no tempo de ruptura nos testes realizados em superfície rica em Fe_3C , na condição B1; e na superfície com filme de $FeCO_3$, na condição C2, quando comparados ao ensaio ao ar, Tabela 16. Além disso, foi observada considerável redução do limite elástico em todas as condições testadas em solução comparado ao ensaio ao ar, como mostrado na Figura 39 e na Tabela 17.

A Tabela 16 também mostra a perda de ductilidade do material quando testado na superfície polida, condição A1, visto que a redução em área diminuiu de cerca de 87% ao ar para em torno de 79% em solução, exibindo um RRA de 0,909 (Tabela 18). Na condição A2, uma queda no tempo de ruptura e na redução em área foi notada, indicando um RRA de 0,873. No entanto, a perda de ductilidade observada foi menor que em um

material similar em um ambiente contendo H_2S [54], [99]. Por outro lado, um grau mais elevado de aço, API 5L X80 em um ambiente de H_2S exibiu uma redução em área de 64% ao ar e 27% em solução, correspondente a um RRA igual a 0,472 [74]. Esses dados sugerem que ambientes puros de CO_2 são capazes de provocar fragilização por hidrogênio em aço API 5L X65, mas a severidade dessa fragilização é menor do que as observadas em outros aços API em ambientes contendo H_2S .

A redução dos parâmetros definidos pela norma ASTM G129 [106] é primeiramente atribuída à influência do hidrogênio, como sugerido pelos ensaios de permeação de hidrogênio realizados. É importante observar que o OCP do aço aumentou nas superfícies ricas em Fe_3C , indicando que a força motriz para a redução de hidrogênio diminuiu, mas a densidade de corrente de permeação de hidrogênio aumentou. Baseado nessa observação, os efeitos deletérios do hidrogênio foram observados nos testes BTM realizados em materiais com superfícies ricas em Fe_3C .

A perda de ductilidade foi observada nas condições B1 e B2. Entretanto, o efeito fragilizante foi mais severo na condição B2, devido ao menor regime elástico observado nessa condição, em torno de 408 MPa, além dos menores valores dos parâmetros de RRA (0,757) e RTR (0,8). A redução do limite elástico observada nessa condição pode ser parcialmente induzida pelo processo de dissolução localizado que ocorreria na superfície. A concentração de tensões provocada acarretaria também na redução da resistência mecânica do material no ambiente corrosivo.

Efeito similar foi observado no ensaio de tração BTM em amostras de aço com filme superficial de $FeCO_3$. O regime elástico também foi menor em ambos os ensaios realizados nessas superfícies. Menor redução em área foi observada, especialmente nos testes na condição C2, em torno de 75,2%. Por outro lado, o tempo de ruptura na condição C2 (9,23 h) foi próximo do ensaio ao ar (9,68 h), enquanto na condição C1 foi muito menor (8,23 h). De acordo com os parâmetros obtidos a partir dos testes de permeação de hidrogênio nas amostras com superfície de $FeCO_3$, a contribuição da fragilização pelo hidrogênio seria menor. Considerando a perda de propriedades mecânicas do aço, como apresentado na Tabela 16, um outro efeito que seria observado é a ruptura do filme de $FeCO_3$ induzindo a um incidência de corrosão localizada mais crítica. Essa suposição é suportada pelas diferentes taxas de corrosão medidas para o aço API 5L X65 sem e com a presença do filme de $FeCO_3$, 1,3 mm/ano e 0,1 mm/ano, respectivamente.

As razões de redução em área apresentadas na Tabela 18 ratificam a fragilização induzida pelo ambiente corrosivo, mostrando perda de ductilidade no ambiente saturado com CO₂ em todas as condições estudadas. Para confirmar que a ductilidade do aço diminuiu, mas menos que em ambiente de H₂S, esse estudo pode ser comparado ao de BUENO et al. [54], que mostrou que o aço API 5L X60 apresentou perda de ductilidade devido a fragilização pelo hidrogênio em solução NS4 com adição de tiosulfato de sódio. A razão de redução em área exibida foi 0,691 em solução NS4 e 0,656 em solução NS4 contendo H₂S que foi gerado a partir da solução de tiosulfato de sódio.

I. Análises de Superfície no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A análise de MEV das superfícies de fratura e lateral do aço API 5L X65 após o ensaio de tração BTB é um requisito básico para alcançar uma melhor interpretação do comportamento do material ao ar e em solução saturada com CO₂.

As superfícies de fratura e o diâmetro final do aço após os ensaios ao ar e em solução são mostrados na Figura 40 e na Figura 41.

A amostra ensaiada ao ar apresentou características de fratura dúctil, do tipo taça e cone, com considerável deformação plástica, o que é percebido pela sua superfície elíptica após a ruptura. O diâmetro final da amostra foi obtido a partir das medidas de ambos os eixos da superfície de fratura, como observado na Figura 40(a) e na Figura 40(b). Essas medidas caracterizam a redução em área do material, também conhecida por estricção ou empescoçamento.

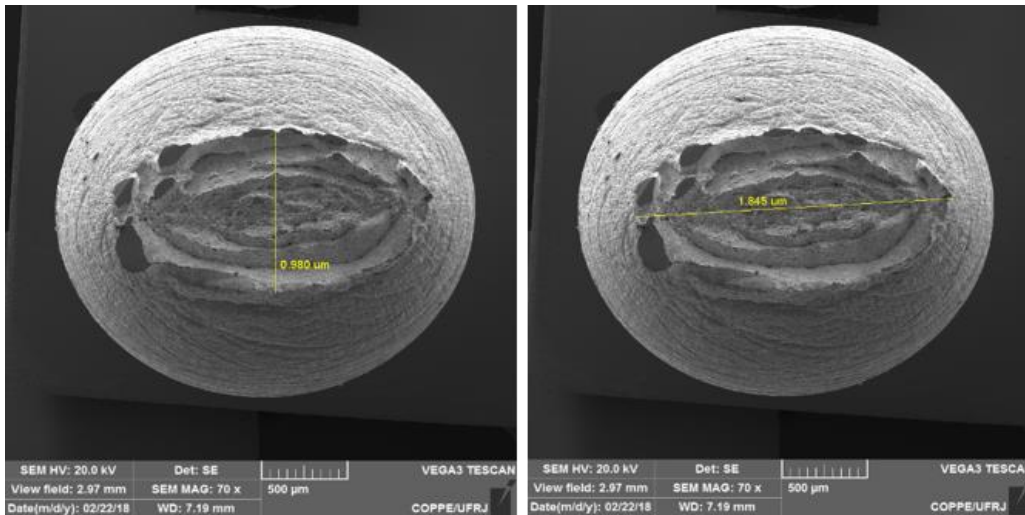
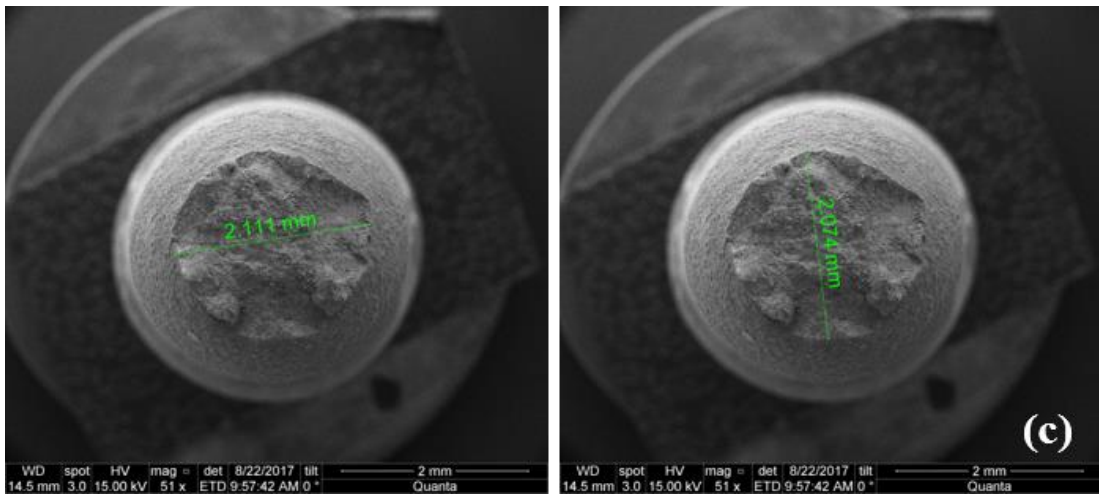
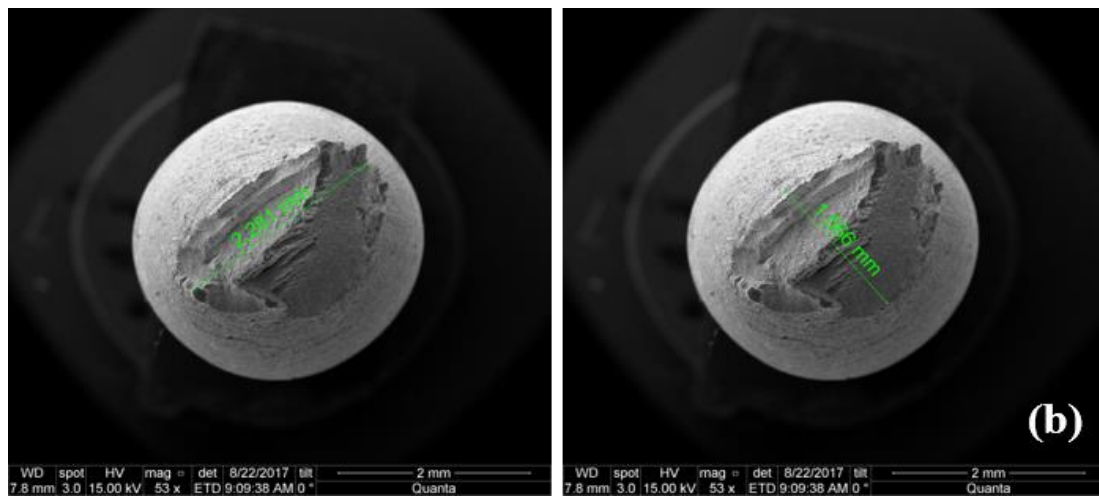
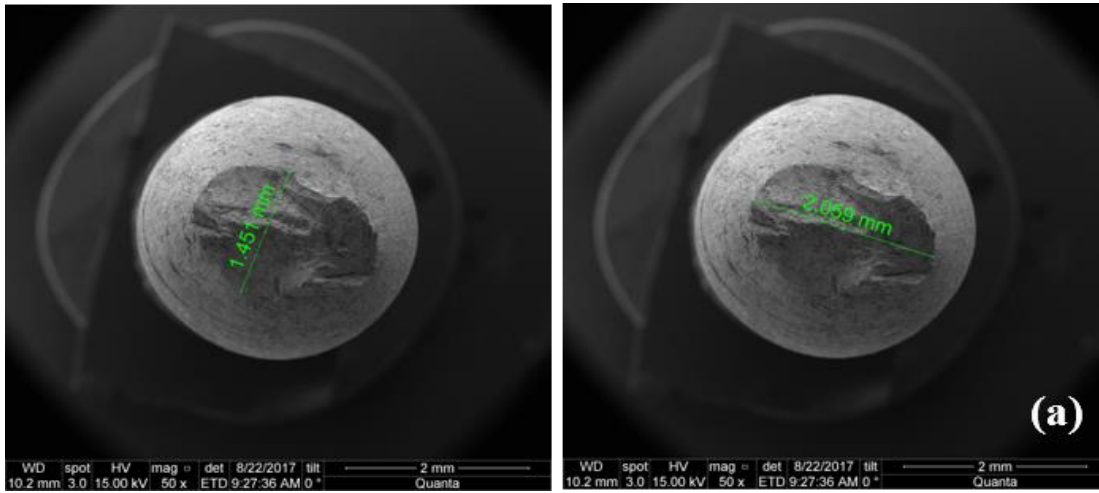


Figura 40: MEV: Superfície de fratura e medida do diâmetro do aço API 5L X65 após o ensaio de tração BTM ao ar.

Do mesmo modo que na amostra testada ao ar, as medidas dos diâmetros das amostras testadas em solução foram obtidas a partir de dois eixos perpendiculares, Figura 41. A perda de ductilidade foi evidente em todas as condições de ensaio, pela comparação dos diâmetros observados ao ar, Figura 40, e em solução, Figura 41. Foi notado que houve um maior empescoçamento ou estricção na amostra ao ar, do que nas amostras testadas em todas as condições, ou seja, A1, Figura 41(a); A2, Figura 41(b); B1, Figura 41(c); B2, Figura 41(d); C1, Figura 41(e); e C2, Figura 41(f).

Entretanto, o empescoçamento foi menor, principalmente, nas condições B2 e C2, corroborando com os dados da Tabela 16. Isso implica que a redução em área, e conseqüentemente a ductilidade, foram menores nessas duas condições. Como mencionado anteriormente, as amostras testadas ao ar apresentaram fratura dúctil, do tipo taça e cone, enquanto nas condições B2, Figura 41(d) e C2, Figura 41(f), foi observada significativa perda de ductilidade, devido à fragilização por hidrogênio. BUENO et al. [53] também estudou um aço de microestrutura ferrítica-perlítica, o qual também apresentou similar superfície de fratura dúctil, com notável redução em área após ensaio de tração BTM realizado ao ar, enquanto em solução NS4 com borbulhamento de $N_2 + 5\% CO_2$ apresentou uma menor redução em área, portanto, uma perda de propriedades mecânicas.



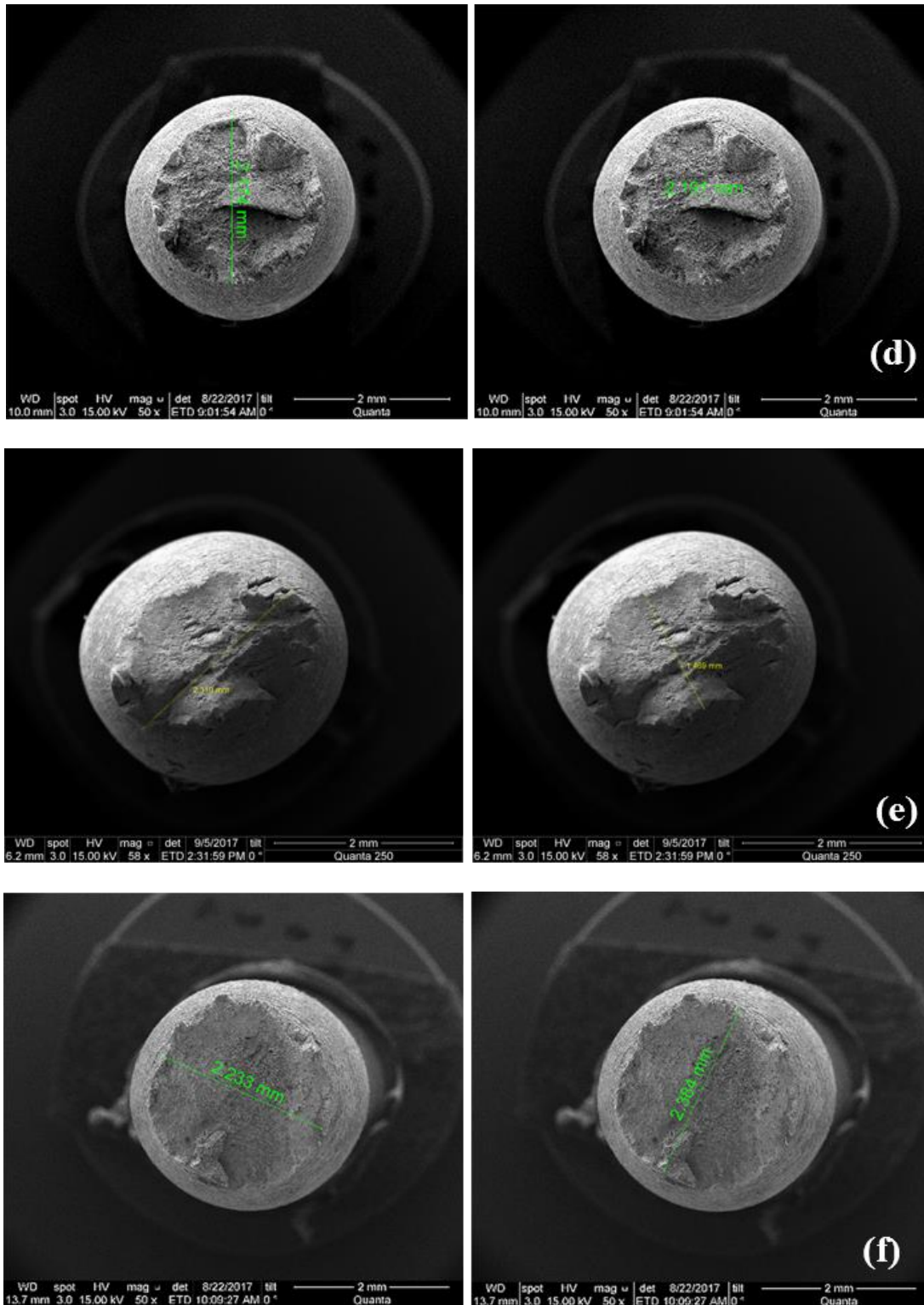


Figura 41: MEV: Superfície de fratura e medida do diâmetro do aço API 5L X65 após o ensaio de tração BTDC em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ no OCP. Superfície polida: (a) A1. (b) A2. Fe₃C: (c) B1. (d) B2. FeCO₃: (e) C1. (f) C2.

A Figura 42 exibe o aspecto da superfície lateral do aço API 5L X65 após o ensaio de tração BTM ao ar. É possível notar que os diâmetros do material na região distante da superfície de fratura e na região de estrição são bastante distintos. Isso mostra o quanto o material foi capaz de se deformar até sua ruptura, com uma estrição de 87%.

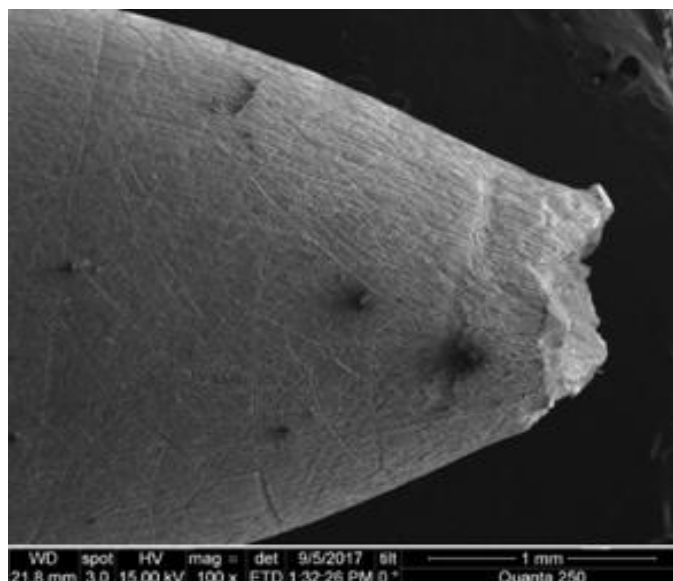
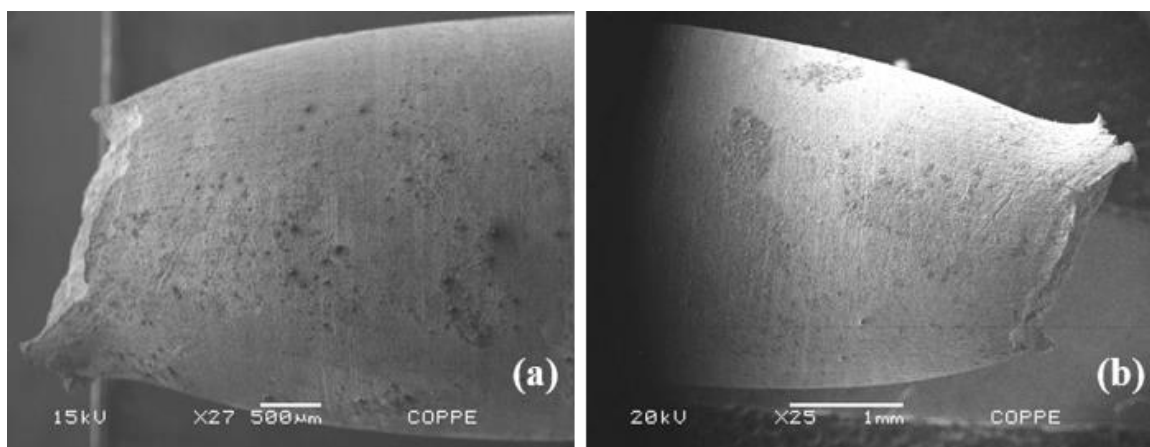


Figura 42: MEV: Superfície lateral do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTM ao ar.

A Figura 43 mostra as superfícies laterais do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTM em todas as condições mencionadas anteriormente. A Figura 43(a) e a Figura 43(b) apresentam uma reduzida estrição, ou seja, uma menor redução em área quando comparadas ao ensaio ao ar, Figura 42. A superfície lateral da amostra testada na condição B1 também apresentou uma reduzida estrição evidenciando perda de ductilidade e fragilização do aço, Figura 43(c). De forma similar, a Figura 43(d), referente a condição B2, mostrou comportamento de fragilização, corroborado por uma redução em área consideravelmente menor, mostrando severa fragilização comparada as outras condições de ensaio. A condição C1, exibida na Figura 43(e), também apresentou perda de ductilidade, confirmada pela menor redução em área comparada ao ensaio ao ar, no entanto foi menos severa que na condição B2. A perda de ductilidade na condição C2 também foi confirmada, devido a menor redução em área dentre as condições estudadas no OCP, como notado na Figura 43(f), além da presença de inúmeras microtrincas secundárias próximas a região de empescoamento.

O trincamento secundário da superfície é comumente associado à contribuição da dissolução anódica e pode ser responsável pela redução do limite elástico. Esse mecanismo pode ocorrer sob influência conjunta da dissolução anódica, concentrador de tensões e absorção de hidrogênio. A presença dessas trincas secundárias implica que o mecanismo de fratura durante o ensaio de tração BTB é governado pela interação entre os efeitos do hidrogênio e corrosão localizada. A presença de filmes de superfície, como o FeCO_3 , poderia levar a uma maior incidência de corrosão localizada mais crítica devido à ruptura do filme, induzida pela deformação dinâmica sob tração, formando locais preferenciais para a corrosão localizada.

Em muitos casos de corrosão assistida pelo meio, a dissolução anódica e os efeitos do hidrogênio estão envolvidos e interagem com a plasticidade localizada na ponta da trinca. PARKINS et al. [71], confirmou em seu estudo que, o processo de corrosão sob tensão (CST) é caracterizado pelo efeito conjunto da dissolução anódica e fragilização pelo hidrogênio. Portanto, é possível concluir que os testes realizados na condição C2, Figura 43(f), foi mais agressiva que os testes realizados na condição B2, Figura 43(d), devido a presença de trincas secundárias. Tal mecanismo de trincamento não foi observado na superfície lateral das amostras com superfície rica em Fe_3C , onde a morfologia de corrosão uniforme era esperada. Além disso, de acordo com VANCOSTENABLE et al. [107], embora o precipitado de FeCO_3 na superfície atue como um filme protetor reduzindo a taxa de corrosão, na presença de variações ambientais e/ou tensão e deformação, essa camada protetora pode ser danosa, induzindo a fratura e acarretando a CST ou a fragilização pelo hidrogênio. Ademais, o trincamento externo em dutos é consequência de interações complexas entre fatores químicos e físicos [108].



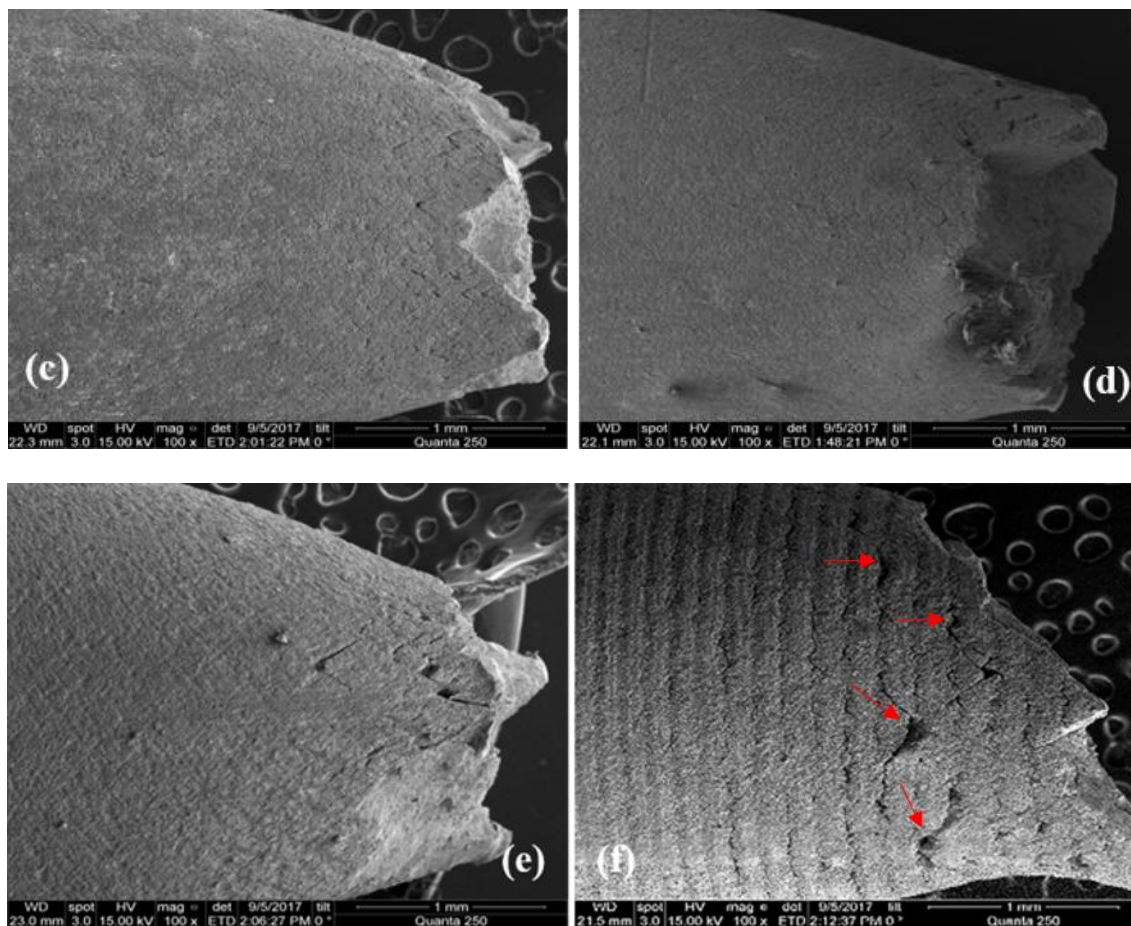


Figura 43: MEV: Superfície lateral do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTDC em solução 3,5%NaCl saturada com CO₂ no OCP. Superfície polida: (a) A1. (b) A2. Fe₃C: (c) B1. (d) B2. FeCO₃: (e) C1. (f) C2.

A amostra testada ao ar apresentou mecanismo de fratura dúctil do tipo taça-e-cone, na qual é observada a coalescência de microporos, os chamados *dimples*, no centro, Figura 44(a), e nas bordas da superfície de fratura, Figura 44(b). Essa superfície de fratura apresenta as três características de fratura dúctil, que são: considerável deformação plástica na região de fratura dúctil, a tensão cisalhante aplicada excede a resistência ao cisalhamento antes que outro modo de fratura possa ocorrer; e a aparência da fratura dúctil é fosca e fibrosa, causada pela deformação na superfície de fratura.

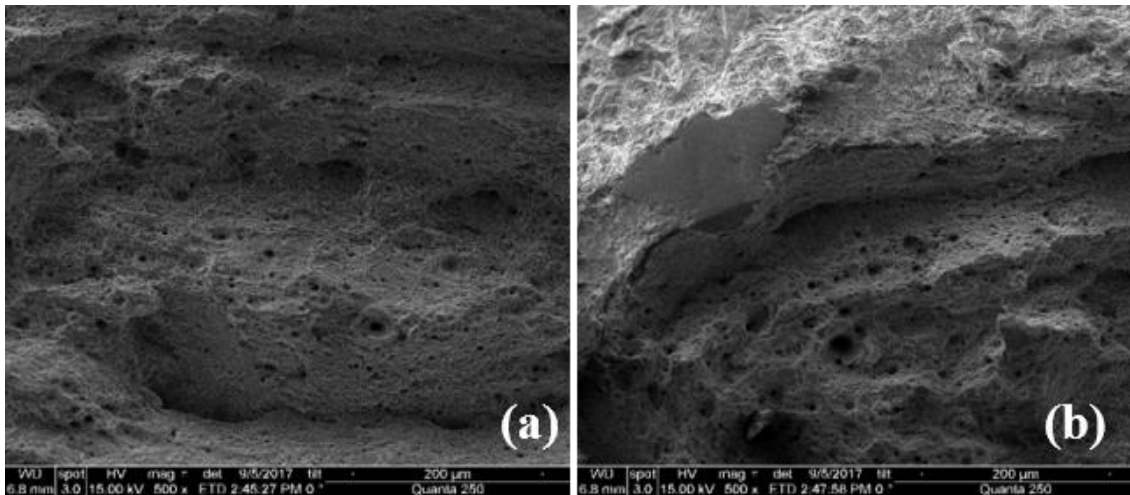


Figura 44: MEV: Superfície de fratura do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTD ao ar. (a) Centro. (b) Borda. Mag.: 500x.

A Figura 45(a) e a Figura 45(b) mostram a superfície de fratura do aço carbono após o ensaio em solução na condição A1 e correspondem ao centro e a borda, respectivamente. No centro da superfície pode ser observada a presença de dimples, característico de fratura dúctil, enquanto na borda nota-se uma microtrinca, característica de fratura frágil. Isso sugere que o material sofreu uma fratura mista, dúctil e frágil, nessa condição.

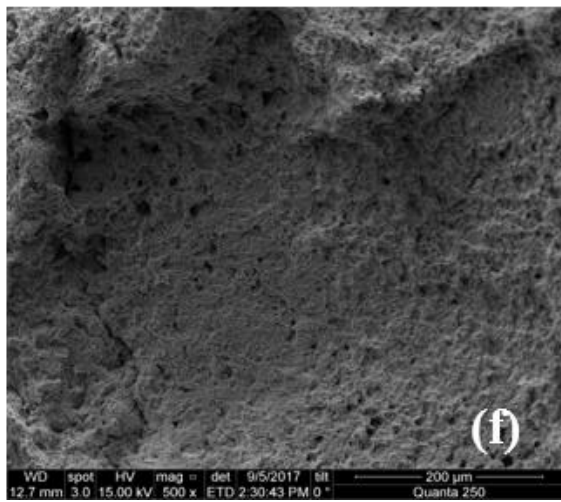
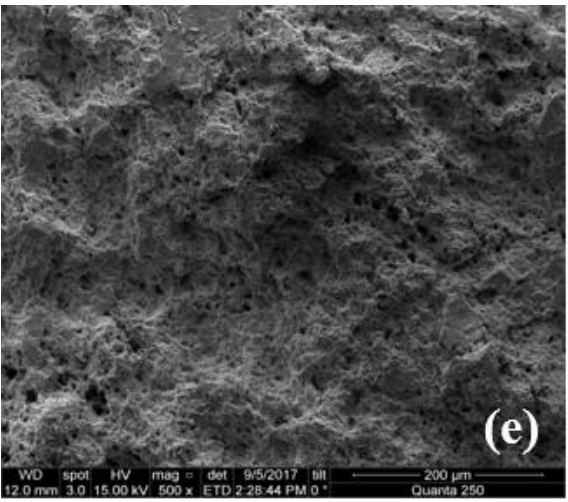
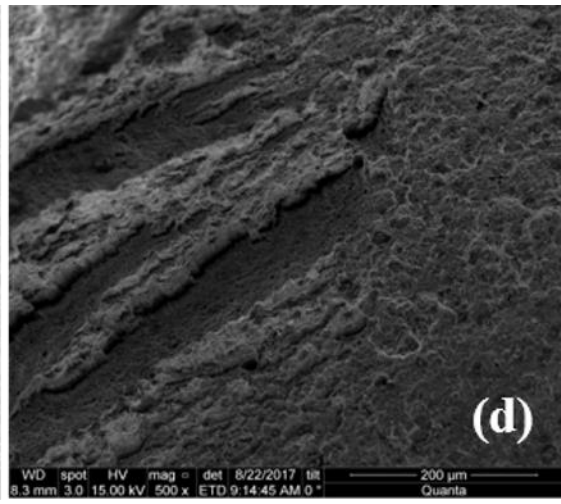
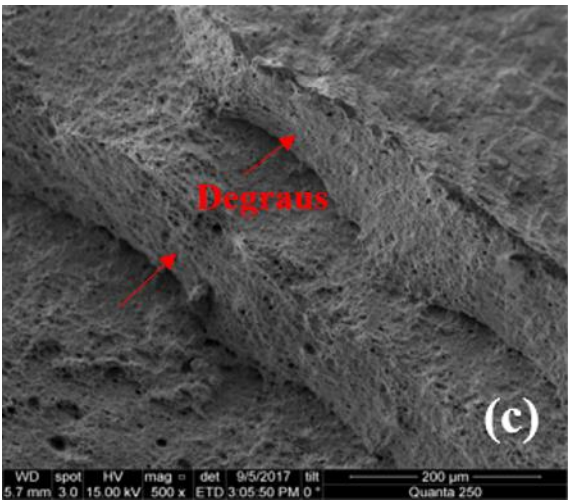
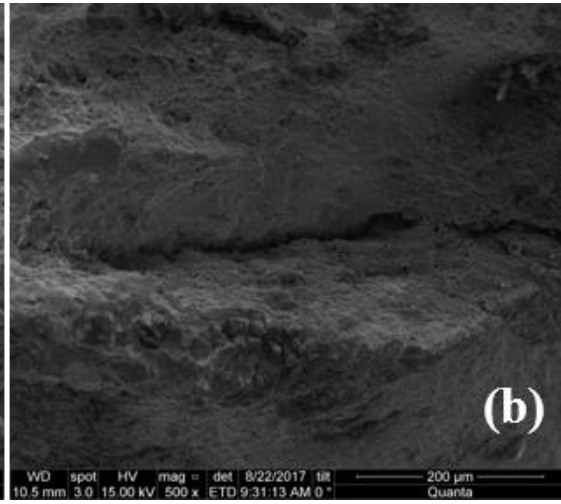
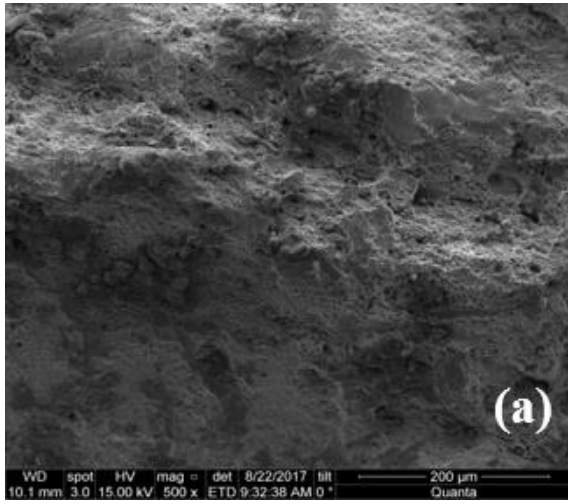
No centro da superfície de fratura da condição A2, Figura 45(c), foi observada a presença de poucos microporos, fratura dúctil, e de degraus, que são resultantes do crescimento simultâneo de trincas em dois ou mais planos cristalográficos paralelos, característicos de fratura frágil, ou clivagem. O degrau é perpendicular ao plano que contém uma trinca e paralelo a direção de propagação da mesma. No encontro de dois degraus, a fratura pode ter ocorrido por deformação plástica, nesse caso, a fratura pode ocorrer por clivagem, mas pode ser precedida de alguma deformação plástica [109], caracterizando também uma fratura mista. Na borda dessa superfície de fratura, Figura 45(d), também foi observada uma fratura de aspecto frágil, brilhante e facetado e com presença de microtrincas e degraus. A fratura do material nessa condição, A2, pode ser considerada quase-clivagem, visto que a fratura exhibe tanto características de clivagem, como aspecto brilhante, facetado, microtrincas e degraus, mas também sofreu considerável deformação plástica [110], se comparada as outras condições estudadas.

Na condição B1, a Figura 45(e) e a Figura 45(f) mostram o centro e a borda, respectivamente. No centro observa-se uma superfície fibrosa com *dimples* mais rasos e em menor quantidade que na amostra testada ao ar, Figura 44(a), no entanto apresenta características de fratura dúctil. Enquanto na borda, apresenta um número significativamente menor de *dimples*, uma aparência menos fibrosa que na amostra ao ar e uma microtrinca. Essas são evidências de uma fratura mista, de aparência dúctil e frágil, mas com considerável deformação plástica.

A Figura 45(g) e a Figura 45(h) mostram a superfície de fratura do aço após ensaio na superfície rica em Fe_3C , condição B2. A superfície de fratura apresenta uma aparência mista, dúctil e frágil, com poucos *dimples* de menor profundidade no centro da amostra e com um trinca interna na superfície transversal. Isso expõe um processo de fratura caracterizado por uma morfologia de trinca transgranular, com as bordas da superfície apresentando comportamento frágil por clivagem, evidenciando perda de ductilidade do material. KELLEN et al. [111], em estudo semelhante, sugeriram que esse tipo de trinca está geralmente associada à recombinação dos átomos de hidrogênio, previamente em solução sólida, para formar moléculas de hidrogênio nas interfaces microestruturais.

A Figura 45(i) e a Figura 45(j), apresentam o centro e a borda, da amostra após ensaio na superfície com filme de $FeCO_3$, na condição C1. No centro da superfície de fratura são observados inúmeros *dimples* de menor profundidade que no ensaio ao ar. Enquanto a borda apresenta um misto de uma superfície com morfologia característica de fratura frágil, com microtrincas e regiões de aparência facetada e brilhante, e *dimples*, bem mais rasos do que no centro, próprios de uma dúctil. Confirmando uma fratura mista, dúctil e frágil.

Na Figura 45(k) e na Figura 45(l) são observadas imagens de uma amostra após o ensaio na condição C2. A superfície de fratura apresenta poucos e rasos *dimples* no centro da amostra. Além disso, as bordas da superfície de fratura também mostraram o comportamento frágil, com aspecto brilhante e facetado, confirmando a morfologia de trincamento transgranular. Consequentemente, uma morfologia de fratura mista foi observada, mostrando fratura frágil por clivagem e dúctil pelos *dimples*, confirmando a fragilização pelo hidrogênio do aço.



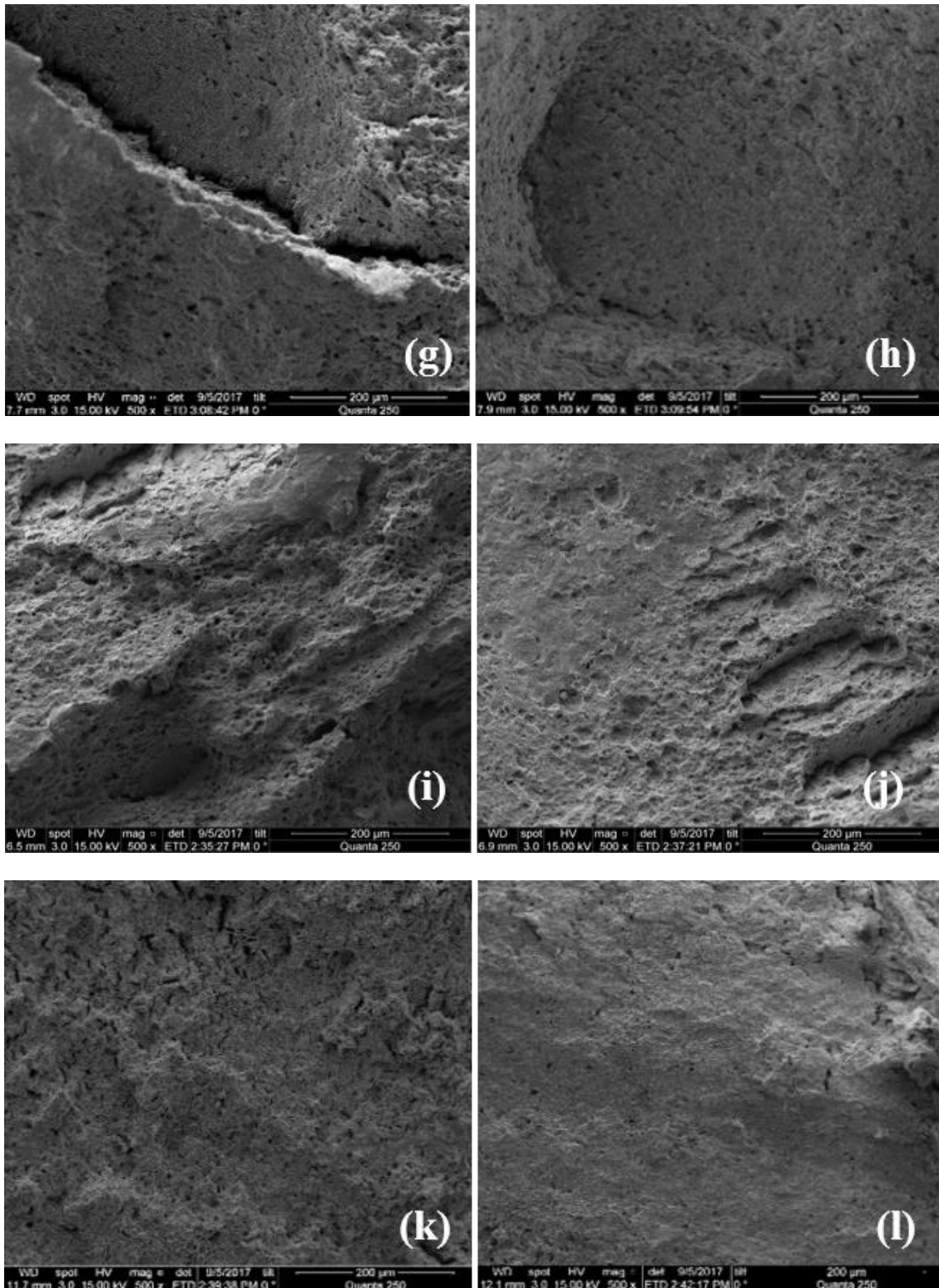


Figura 45: Superfície de fratura do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTDC em solução 3,5%NaCl saturada com CO₂ no OCP. Superfície polida - A1: (a) Centro (b) Borda; A2: (c) Centro (d) Borda; Fe₃C - B1:(e) Centro (f) Borda; B2: (g) Centro (h) Borda; FeCO₃ - C1: (i) Centro (j) Borda; C2: (k) Centro (l) Borda.

O aço API 5L X65 se mostrou susceptível à fragilização pelo hidrogênio em todas as condições de superfície estudadas no ambiente saturado com CO₂, no OCP e sob tensão aplicada. Isso ocorreu porque o aço foi exposto à um ambiente em que seu potencial eletroquímico estava situado abaixo do equilíbrio termodinâmico H⁺/H₂, ou seja, estava em uma condição favorável para a redução do hidrogênio. O hidrogênio atômico penetra na microestrutura do metal e unido a tensão aplicada causa o trincamento do mesmo, fragilizando-o.

As imagens das análises de superfície, por MEV, Figura 40 e Figura 45, corroboram os dados apresentados na Tabela 16 e na Tabela 18. Foi confirmado perda de ductilidade do aço em todas as condições de ensaio em solução, mostrando fratura de aspecto misto, dúctil e frágil. No entanto, as condições B2 e C2 apresentaram maior perda de ductilidade confirmado pela menor redução em área, pelos efeitos deletérios do hidrogênio observados nas trincas na superfície lateral da condição C2, e pela morfologia de trincamento transgranular observada nas superfícies de fratura de ambas as condições. Conseqüentemente, essas condições apresentaram um efeito mais severo da fragilização pelo hidrogênio, assistido pela dissolução anódica do metal.

4.1.5. Ensaios sob Polarização Catódica de 500 mV abaixo do OCP

4.1.5.1. Permeação de Hidrogênio sob polarização de 500 mV abaixo do OCP

O efeito das diferentes composições de superfície na densidade de corrente de permeação de hidrogênio é mostrado na Figura 46, onde as curvas das amostras de superfície polida, em 500 mV abaixo do OCP, apresentaram aumento contínuo da densidade de corrente de permeação com o tempo. Na superfície rica em Fe_3C , as curvas de permeação de hidrogênio apresentaram perfil similar aos da superfície polida, embora tenha alcançado valores maiores de densidade de corrente. Ao passo que, nos ensaios em superfícies com filme de FeCO_3 , a densidade de corrente de permeação apresentou valores mais elevados no início do ensaio e diminuiu com o tempo.

A diminuição contínua da densidade de corrente de permeação de hidrogênio pode ser associada ao aumento do tamanho de partículas de FeCO_3 . Análises de superfície do filme de FeCO_3 foram realizadas após os ensaios de permeação sob polarização catódica, a fim de observar a morfologia final do filme. As imagens após o ensaio mostraram um aumento nos tamanhos de partícula, Figura 47, que também cobriram os vazios pré-existentes ao longo do filme antes do ensaio, Figura 27(a). Ambos os fenômenos, aumento de tamanho de partícula e preenchimento de vazios podem acarretar em uma barreira mais efetiva a permeação de hidrogênio no metal. A Figura 47 apresenta, respectivamente, a imagem de MEV, o processamento de imagem e a análise e contagem de partículas de FeCO_3 após o ensaio de permeação sob polarização catódica, além do espectro Raman, que confirma a composição do filme após o ensaio. Essas imagens podem ser comparadas com as exibidas na Figura 27, que mostram a mesma análise realizada no filme após sua formação. A Tabela 19 apresenta o tamanho médio de partículas, a porcentagem de área coberta pelo filme e o número de partículas na região observada no filme de FeCO_3 após o ensaio de permeação sob polarização catódica. A Figura 27 e Figura 47 e a Tabela 8 e Tabela 19 corroboram a afirmativa de que as partículas de FeCO_3 se expandiram durante o ensaio de permeação de hidrogênio e cobriram os vazios pré-existentes no filme antes do início do ensaio.

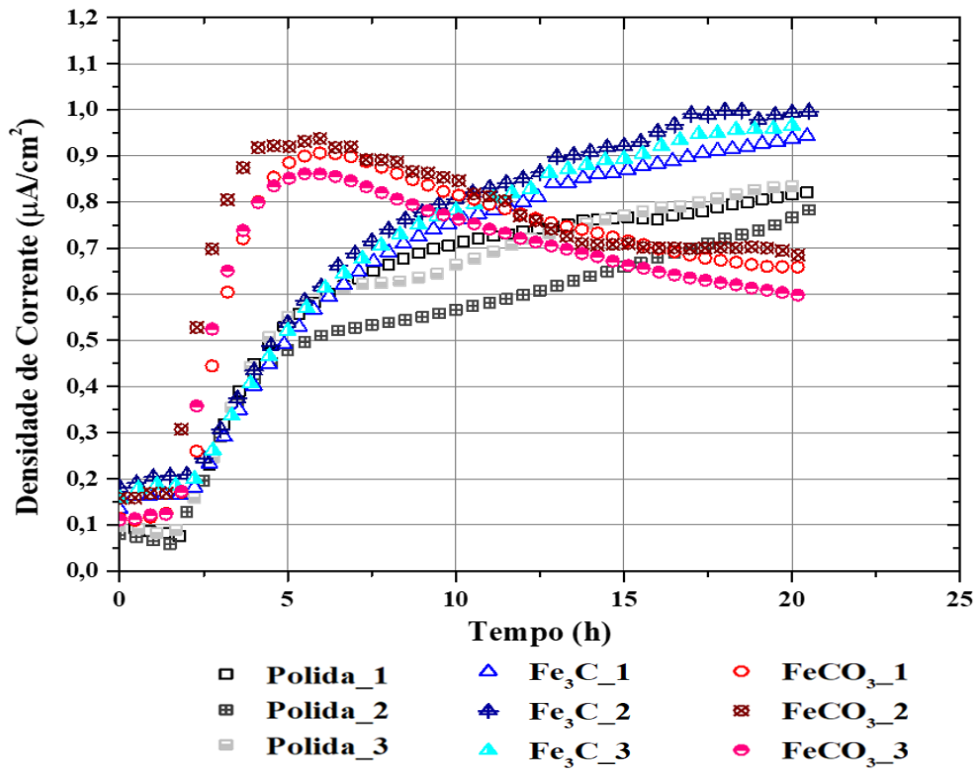


Figura 46: Curvas de permeação de hidrogênio nas amostras de aço API 5L X65 em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, a temperatura ambiente e pH 3,8, sob polarização de 500 mV abaixo do OCP. Nas condições de superfície polida, rica em Fe₃C e com filme de FeCO₃.

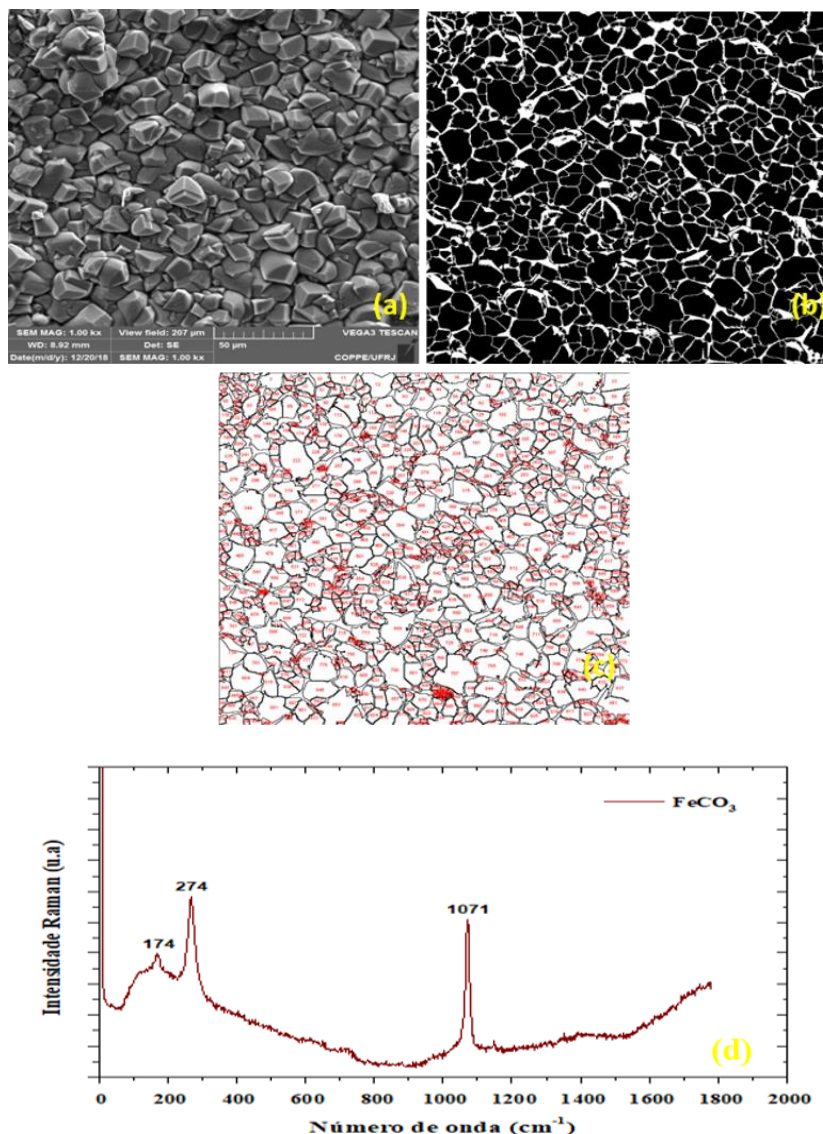


Figura 47: Filme de FeCO₃ após o ensaio de permeação de hidrogênio sob polarização de 500 mV abaixo do OCP. (a) Imagem de MEV; (b) Filme depois do processamento de imagem; (c) Análise e contagem de partícula. (d) Espectro do filme de FeCO₃.

Tabela 19: Tamanho médio de partícula, porcentagem de área coberta pelo filme e número de partículas de FeCO₃ na região observada, após o ensaio de permeação de hidrogênio sob polarização catódica.

Tamanho médio de partícula (μm)	%Área	Número de partículas na região da imagem
35	80	968

O efeito barreira do filme de FeCO_3 na permeação de hidrogênio sob polarização catódica pode ser explicado pela transformação do filme durante o ensaio. Durante o ensaio de permeação, por 1 h, após o preenchimento do lado catódico com a solução 3,5% NaCl saturada com CO_2 , a dissolução do metal e do filme ocorreu enquanto o OCP tendia a estabilizar. A dissolução do metal e do filme gerou íons Fe^{2+} , os quais permaneciam em solução durante a polarização catódica. O processo de dissolução no OCP foi seguido pela cristalização ou precipitação em cristais pré-existentes e crescimento do cristal [112], durante a polarização catódica.

A polarização catódica garante que a corrosão do substrato seja minimizada, em outras palavras, dificulta a dissolução do ferro na superfície do metal, impedindo a precipitação adicional de FeCO_3 por supersaturação. No entanto, nos sítios ativos, que são os vazios existentes ao longo do filme, ocorre a geração de hidrogênio pela redução direta de íons H^+ , redução de H_2CO_3 e de íons HCO_3^- gerados pela presença de CO_2 no meio. Esta redução induz a alcalinização local nos sítios ativos e nas regiões vizinhas, mas o pH da solução permanece ácido, devido ao borbulhamento contínuo de CO_2 .

ASHER [20] pesquisou o pH na superfície do aço API 5L X65, quando imerso em solução de NaHCO_3 saturada com CO_2 , em diferentes distâncias da amostra a partir da interface sob polarização catódica. Foi confirmado que o pH foi mais alcalino na superfície do aço, enquanto o pH na solução era menor. Entretanto, não havia um gradiente de pH de solução com a distância a partir da superfície. Portanto, onde o pH se mantém ácido favorece a dissolução do filme de FeCO_3 previamente formado, como foi observado por YANG et al. [45]. Íons Fe^{2+} surgindo a partir da dissolução de FeCO_3 difundem para estes microambientes alcalinos nos vazios do filme, gerando supersaturação e uma nova precipitação de FeCO_3 . Foi entendido que a morfologia e a distribuição do tamanho de partícula produzidos são resultados das taxas relativas de nucleação e crescimento de cristais [113]. Em outras palavras, o crescimento do cristal é a adição de mais moléculas de soluto aos sítios de nucleação ou à rede cristalina até a evolução e o aumento do cristal macroscópico com formato e tamanho definidos, [114] apud [112].

No nível molecular, unidades de crescimento se difundem para a superfície do cristal e então se ligam a superfície do mesmo. Estas unidades podem permanecer em seus pontos iniciais de contato ou retornar para a solução [113]. Deste modo, os cristais

de FeCO_3 pré-existentes se comportam como um núcleo para o crescimento das partículas, um equilíbrio dinâmico entre dissolução e crescimento do cristal ocorre nesse microambiente, justificando a diferença de tamanho de partículas observada depois do ensaio de permeação de hidrogênio sob polarização catódica. Esse fenômeno conhecido como processo de crescimento de partículas, pela dissolução de partículas menores, é também chamado de amadurecimento de Ostwald (do inglês *Ostwald ripening*), no qual a solubilidade de partículas menores é maior que a das partículas maiores, e ocorre a transferência de massa das partículas menores para as maiores. Logo, partículas relativamente grandes pré-existentes crescem às custas de uma grande quantidade de pequenas partículas instáveis [115].

MA et al. [116] estudaram diferentes condições para conduzir experimentos de precipitação de FeCO_3 utilizando Microbalança de Cristal de Quartzo Eletroquímico (*Electrochemical Quartz Crystal Microbalance - EQCM*), um cristal de quartzo revestido de ferro com corrosão ativa e um cristal de quartzo revestido de ferro polarizado catodicamente, em temperaturas variadas (50-80 °C). Nesse estudo foi investigado como a natureza da superfície do substrato pode afetar a cinética de precipitação de FeCO_3 em um ambiente aquoso rico em CO_2 . Os resultados foram comparados com o cálculo do modelo de SUN e NESIC [117], que propuseram o modelo cinético para obter a taxa de precipitação de FeCO_3 em função do índice de saturação da solubilidade ($S_{\text{FeCO}_3} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp,FeCO}_3}$) e da temperatura. Os resultados de S_{FeCO_3} foram muito próximos dos obtidos para os cristais de quartzo revestidos de ferro com corrosão ativa. Além disso, as taxas de precipitação obtidas pelo cálculo do modelo de S&N e os resultados experimentais de ambas as condições de superfície estudadas também foram próximos em todas as temperaturas, expressos por uma relação linear entre a taxa de precipitação e S_{FeCO_3} . Ademais, a superfície de cristal revestido de ferro polarizado apresentou partículas maiores em comparação ao cristal revestido de ferro com corrosão ativa a 70 °C. Esses resultados confirmam que é possível obter partículas de FeCO_3 maiores sob polarização catódica.

Além disso, uma análise complementar na superfície rica em Fe_3C foi realizada após o ensaio de permeação sob polarização catódica. A Figura 48(a) mostra uma superfície rica em Fe_3C similar à observada na Figura 23(b), isso porque a superfície pré-corroída quando introduzida no ambiente de ensaio e mantida sob polarização catódica

garantiu que a corrosão do substrato fosse minimizada, dificultando a dissolução da ferrita e mantendo a superfície de Fe_3C semelhante à sua composição inicial. Ademais, a Figura 48(b) mostra o EDS da superfície após o ensaio, e nota-se a presença Fe e C, correspondente a cementita (Fe_3C) e outros elementos de ligas provenientes da composição química do aço ou da solução, como no caso do manganês (Mn) e do sódio (Na), respectivamente.

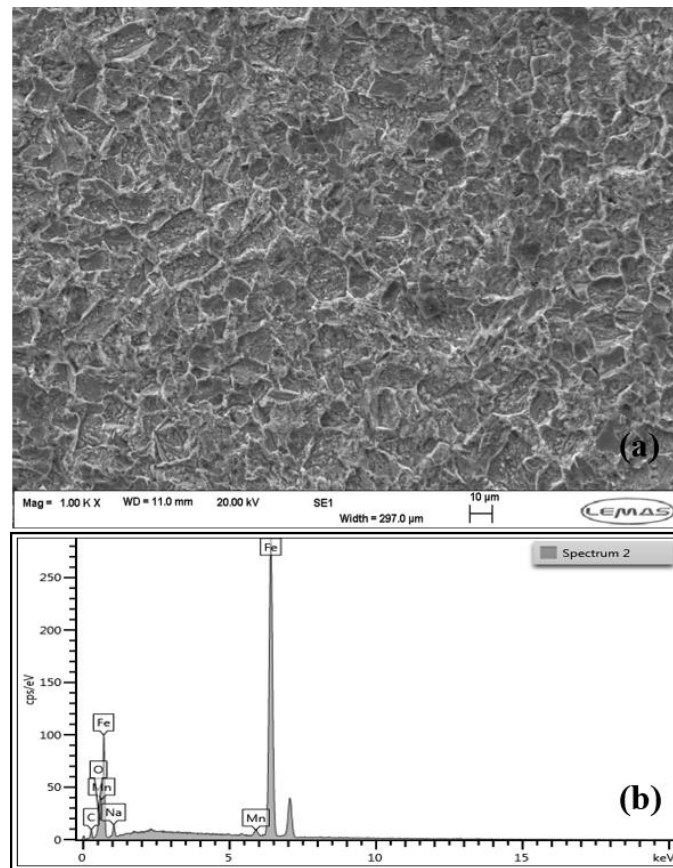


Figura 48: (a) Superfície rica em Fe_3C após o ensaio de permeação de hidrogênio sob polarização de 500 mV abaixo do OCP. (b) EDS da superfície após ensaio.

A Tabela 20 mostra os parâmetros de fluxo de hidrogênio no estado estacionário, difusividade efetiva do hidrogênio, permeabilidade e concentração de hidrogênio no lado catódico da amostra, obtidos a partir das curvas de permeação de hidrogênio sob polarização catódica e de acordo com a norma ASTM G148 [101]. A concentração de hidrogênio no lado catódico e o fluxo de hidrogênio no estado estacionário são maiores nas amostras com superfície rica em Fe_3C e menores na superfície com filme de FeCO_3 ,

assim como a permeabilidade. Entretanto, a difusividade efetiva é maior na superfície com filme de FeCO_3 .

Tabela 20: Parâmetros obtidos a partir das curvas de permeação em ambiente saturado com CO_2 sob 500 mV abaixo do OCP, de acordo com a norma ASTM G148 [101].

Parâmetros	$J_{ss} \times 10^{-12}$	$D_{eff} \times 10^{-6}$	$P \times 10^{-12}$	$C_H \times 10^{-6}$
Condições de ensaio	(mol/cm².s)	(cm²/s)	(mol/cm.s)	(mol/cm³)
SuperfíciePolida _1	8,71	1,84	2,61	1,42
SuperfíciePolida _2	8,82	2,00	2,64	1,33
SuperfíciePolida _3	7,94	2,23	2,38	1,07
Fe₃C_1	10,12	1,81	3,03	1,67
Fe₃C_2	10,39	1,90	3,12	1,64
Fe₃C_3	9,63	1,96	2,89	1,47
FeCO₃_1	6,03	3,46	1,81	0,52
FeCO₃_2	6,31	5,36	1,89	0,36
FeCO₃_3	7,26	5,17	2,18	0,42

Nos ensaios de permeação de hidrogênio sob polarização catódica, o fluxo de hidrogênio no estado estacionário foi menor na superfície com filme de FeCO_3 , no qual a densidade de corrente de permeação de hidrogênio é elevada no início do ensaio e diminui continuamente com o tempo, devido ao crescimento do tamanho de partículas e ao preenchimento dos vazios ao longo do filme. Em contrapartida a superfície rica em Fe_3C apresentou o maior J_{ss} , provavelmente devido ao aumento da porosidade da superfície pré-corroída, como confirmado por MORA-MENDOZA e TURGOOSE [99] e PAOLINELLI et al. [102]. Esses autores mostraram que os filmes de produtos de corrosão formados abaixo de 40 °C em ambiente de cloreto contendo CO_2 são porosos. Enquanto que, em superfície polida um fluxo de hidrogênio no estado estacionário intermediário foi alcançado.

O valor da difusividade efetiva calculada é maior na superfície com filme de FeCO_3 que nas superfícies rica em Fe_3C e polida. Este parâmetro é dependente da microestrutura e da superfície da amostra. Como as superfícies ricas em Fe_3C e FeCO_3 são amostras bifásicas, pode-se esperar que a velocidade de propagação do hidrogênio seja diferente em cada fase, o que explicaria a diferença desses valores nas três diferentes composições de superfície estudadas. Além disso, esse fato pode também explicar o maior desvio padrão de D_{eff} exibido para a superfície com filme de FeCO_3 , como observado na Tabela 21.

Além disso, a permeabilidade (P) e a concentração de hidrogênio (C_H) também foram maiores na superfície rica em Fe_3C .

A Tabela 21 e a Figura 49 apresentam a média, o desvio padrão e a variância dos parâmetros obtidos a partir das curvas de permeação em ambiente de CO_2 sob polarização catódica de 500 mV abaixo do OCP. Como indicado, todos os parâmetros apresentaram um baixo desvio padrão, indicando que os pontos de dados tendem a estar próximo da média, confirmando então a reprodutibilidade dos testes.

Tabela 21: Análise estatística dos parâmetros de fluxo de hidrogênio no estado estacionário, difusividade efetiva do hidrogênio, permeabilidade e concentração de hidrogênio na superfície no lado catódico da amostra, obtidos a partir do ensaio de permeação de hidrogênio em solução 3,5%NaCl saturada com CO_2 sob -500mV vs. OCP.

	Média			Desvio Padrão			Variância		
	Polida	Fe_3C	FeCO_3	Polida	Fe_3C	FeCO_3	Polida	Fe_3C	FeCO_3
$J_{\text{ss}} \times 10^{-12}$ (mol/cm ² .s)	8,49	10,04	6,54	0,48	0,38	0,64	0,23	0,15	0,42
$D_{\text{eff}} \times 10^{-6}$ (cm ² /s)	2,02	1,89	4,65	0,19	0,073	1,03	0,038	0,0054	1,07
$P \times 10^{-12}$ (mol/cm.s)	2,55	3,01	1,96	0,14	0,115	0,19	0,021	0,013	0,037
$C_H \times 10^{-6}$ (mol/cm ³)	1,27	1,60	0,43	0,18	0,11	0,085	0,033	0,011	0,0071

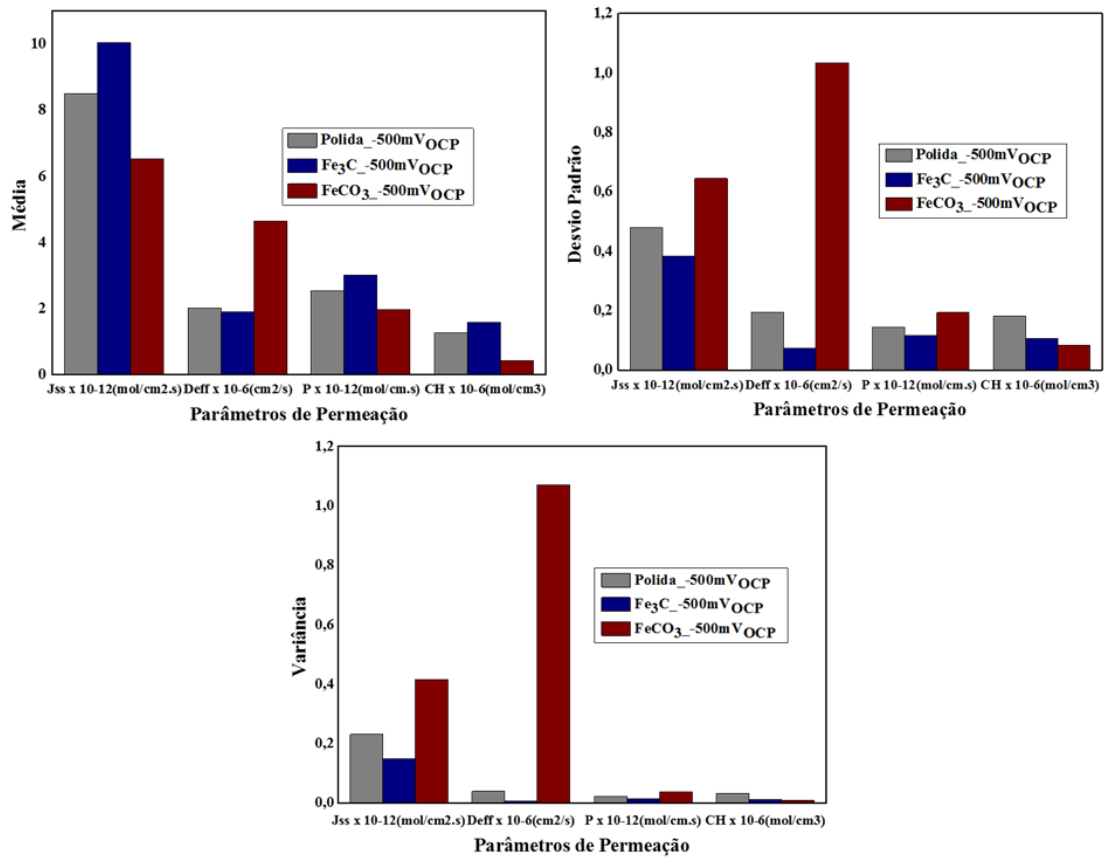


Figura 49: Gráficos da análise estatística dos parâmetros de fluxo de hidrogênio no estado estacionário, difusividade efetiva do hidrogênio, permeabilidade e concentração de hidrogênio na superfície no lado catódico da amostra, obtidos a partir do ensaio de permeação de hidrogênio em solução 3,5%NaCl saturada com CO₂ sob 500 mV abaixo do OCP.

4.1.5.2. Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) sob polarização de 500 mV abaixo do OCP

A curva de tensão versus tempo e os parâmetros obtidos a partir dos dados dos ensaios de tração BTD realizados ao ar e em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, sob polarização catódica de 500 mV abaixo do OCP são mostrados na Figura 50 e Tabela 22, respectivamente.

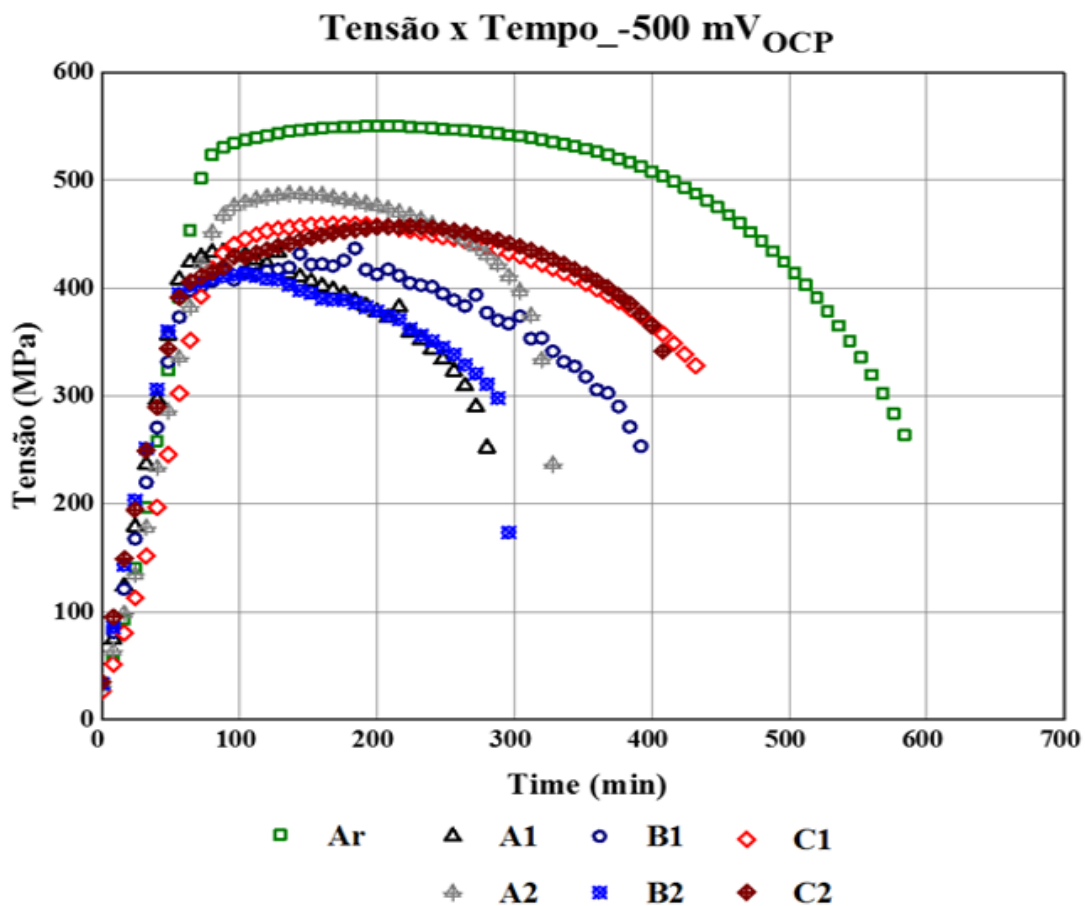


Figura 50: Curvas de tensão versus tempo obtidas a partir do ensaio de tração BTD em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ sob potencial catódico de 500 mV abaixo do OCP, em cada condição de superfície. Ar, A1 (polida, t₀), A2 (polida, t₁), B1 (Fe₃C, t₀), B2 (Fe₃C, t₁), C1 (FeCO₃, t₀), C2 (FeCO₃, t₁).

A Tabela 22 mostra a análise estatística da média, do desvio padrão e da variância da redução em área (RA) e do tempo de ruptura (TR) obtido a partir das curvas do ensaio

de tração BTd das condições estudadas. A perda de ductilidade ficou evidente por esses parâmetros e também pela redução do limite elástico observada nas curvas da Figura 50. A Tabela 22 também mostra uma menor RA nas condições A1 (superfície polida, t_0) e C1 (FeCO_3 , t_0) além de maior redução no TR na condição A1 e B2 (Fe_3C , t_1), quando comparados ao ensaio ao ar.

Tabela 22: Análise estatística da redução em área (RA) e do tempo de ruptura (TR) em solução de 3,5% NaCl saturada com CO_2 sob polarização de 500 mV abaixo do OCP.

		Média		Desvio Padrão		Variância	
		TR (h)	RA% (SEM)	TR (h)	RA% (SEM)	TR (h)	RA% (SEM)
Ar		9,68	87,083	0,16	1,809	0,026	3,271
Superfície Polida	A1	4,86	37,404	0,40	1,413	0,16	1,997
	A2	5,92	52,573	0,59	2,822	0,35	7,965
Fe_3C	B1	6,62	51,356	0,18	2,377	0,031	5,648
	B2	5,12	53,902	0,32	1,779	0,10	3,165
FeCO_3	C1	6,89	39,344	0,37	1,567	0,14	2,456
	C2	6,92	56,300	0,11	2,847	0,012	8,106

A Tabela 23 mostra a variação do limite elástico do aço API 5L X65, para as diferentes condições de superfície, após os ensaios realizados ao ar e em ambiente de CO_2 sob polarização catódica.

Tabela 23: Limite elástico do aço API 5L X65 obtido a partir do ensaio de tração BTd ao ar e em solução de 3,5% NaCl saturada com CO_2 de todas as condições de superfície estudadas, sob polarização catódica.

Limite Elástico (MPa)		
Ar		536
Superfície Polida	A1	419
	A2	448
Fe_3C	B1	398
	B2	364
FeCO_3	C1	418
	C2	436

A Tabela 24 mostra a razão de redução em área e do tempo de ruptura para o aço API 5L X65 determinado a partir da razão entre cada ensaio realizado no ambiente corrosivo e o ensaio realizado ao ar, de acordo com a norma ASTM G129 [106].

Tabela 24: Razão de redução em área (RRA) e razão de tempo de ruptura (RTR) do aço API 5L X65 em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂, sob polarização de 500 mV abaixo do OCP.

		RRA=(RA_m/RA_c)	RTR=(TR_m/TR_c)
Superfície Polida	A1	0,429	0,502
	A2	0,604	0,612
Fe₃C	B1	0,590	0,684
	B2	0,619	0,529
FeCO₃	C1	0,452	0,712
	C2	0,647	0,715

A perda de ductilidade do material foi observada na amostra polida, visto que os valores de RRA nas condições A1 e A2 foram 0,429 e 0,604 e valores de RTR de 0,502 e 0,612, respectivamente (Tabela 24). A redução da ductilidade no aço API 5L X65, na condição A1 estudada sob polarização catódica, pode ser comparada a aços carbonos similares em ambiente de H₂S. BALLESTEROS et al. [74] estudou o aço API 5L X80 em ambiente de H₂S e esse apresentou RRA de 0,472. Isso mostra que a imposição de potencial catódico no material, que significa a intensificação da redução de hidrogênio, afeta fortemente as propriedades mecânicas do material, aumentando a fragilização por hidrogênio do mesmo. As condições de ensaio A1 e A2 testadas no OCP, apresentaram valores de RRA de 0,909 e 0,873 e valores de RTR de 0,84 e 0,80, respectivamente, de acordo com a Tabela 18. Esses dados ratificam que a imposição de um potencial catódico intensifica a fragilização pelo hidrogênio do aço.

É importante observar que o OCP na superfície rica em Fe₃C é maior, indicando que a força motriz para a redução de hidrogênio foi menor, entretanto, a permeação de hidrogênio foi maior nessa condição de superfície. Baseado nessa hipótese, os efeitos deletérios do hidrogênio foram observados nos testes realizados na superfície rica em Fe₃C, condições B1 e B2. A redução do limite elástico foi observada mais severa nessas duas condições, mostrando a perda de tenacidade do material, que reduziu o limite elástico de 536 MPa no ensaio realizado ar para aproximadamente 398 MPa na condição

B1 e 364 MPa na condição B2, como observado na Tabela 23. Entretanto, o efeito do hidrogênio foi mais severo na condição B2, tanto para o limite elástico quanto para o valor do parâmetro de RTR, igual 0,529 nessa condição. Enquanto na condição B1 apresentou um RTR de 0,684. Esse fato mostra forte influência no tempo de permeação do hidrogênio na fragilização do material. Nessas condições, o processo de dissolução anódica foi atenuado devido à imposição do potencial catódico e à intensificação da redução de hidrogênio, aumentando a permeação e a fragilização por hidrogênio.

Nas condições C1 e C2 (superfície com filme de FeCO_3), também ocorreu a perda de ductilidade, visto que uma menor redução em área foi observada, especialmente na condição C1, evidenciando uma maior fragilização no material. Isso pode ser explicado pelo fato que na condição C1 o carregamento foi aplicado no instante em que a densidade de corrente de permeação era elevada, de acordo com as curvas obtidas no ensaio de permeação sob potencial de 500 mV abaixo do OCP, Figura 46. Por outro lado, a condição C2, correspondente ao tempo necessário para a difusão do hidrogênio alcançar o estado estacionário, apresentou um menor efeito deletério, que pode ser explicado pelo tempo de permeação de hidrogênio. Nessa condição, um aumento dos cristais de FeCO_3 foi observado, formando uma barreira para a permeação de hidrogênio, tornando a fragilização do material menos severa. Entretanto, a fragilização observada no material, de acordo com a redução em área, é considerada severa em ambas as condições, visto que os valores de RRA de C1 e C2 foram 0,445 e 0,637, respectivamente (Tabela 24). O efeito da ruptura do filme de FeCO_3 deve ser considerado um fator intensificador para a fragilização do material.

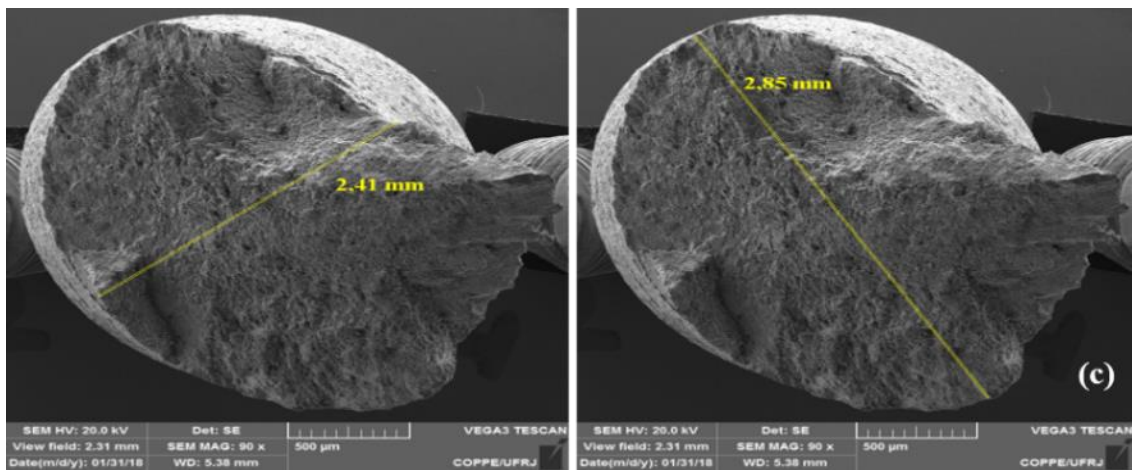
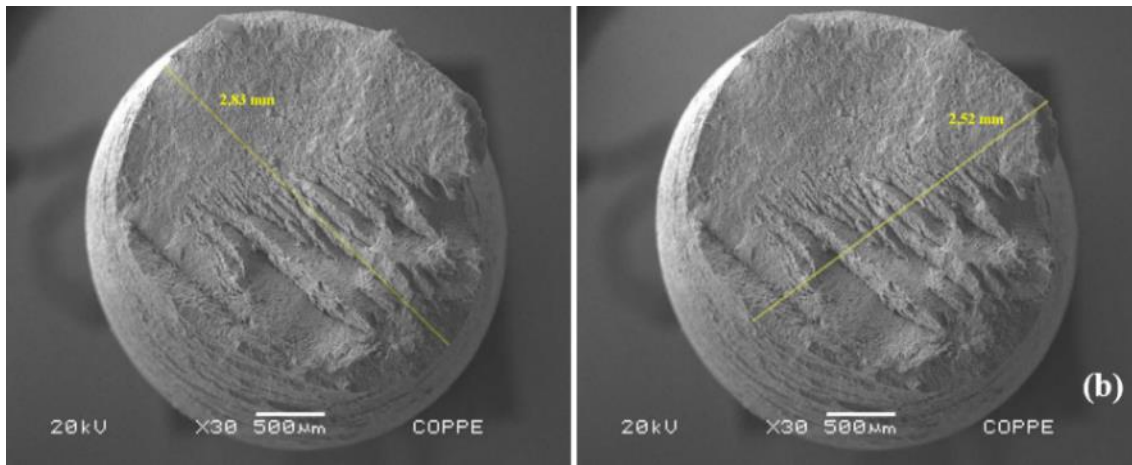
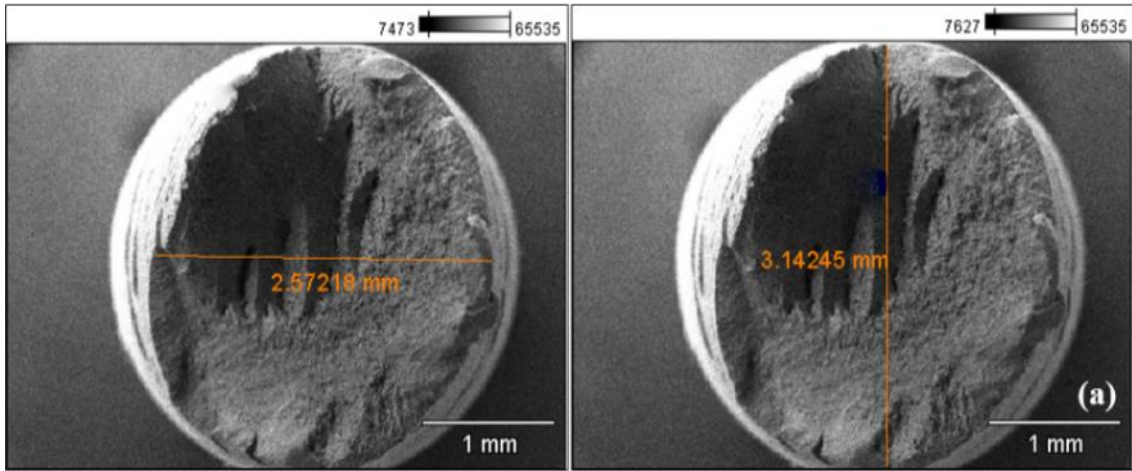
O RRA apresentado na Tabela 24 ratifica a fragilização do aço API 5L X65, sob imposição de potencial catódico em todas as condições estudadas, mostrando maior redução nas propriedades mecânicas do material no ambiente saturado com CO_2 . Esses resultados quando comparados com aqueles obtidos por BUENO et al. [54], que mostraram que o aço API 5L X60 apresentou perda de ductilidade devido a fragilização pelo hidrogênio nas soluções NS4 padrão e NS4 padrão modificada sob potencial catódico. No entanto, a perda de ductilidade no aço API 5L X65 foi menor que a descrita por BUENO et al. [54], visto que o RRA obtido sob polarização catódica foi de 0,287 na solução NS4 e 0,269 na solução NS4 com adição de tiosulfato de sódio, que gera H_2S .

I. Análises de Superfície no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

De acordo com as superfícies de fratura apresentadas na Figura 51, todas as amostras sofreram redução de ductilidade, devido aos maiores diâmetros finais observados, se comparados aos diâmetros finais da superfície de fratura do aço após o ensaio ao ar, Figura 40. A superfície de fratura do aço após ensaio ao ar apresentou forma elíptica e grande empescoçamento, mostrando fratura dúctil. As superfícies A1 e A2 (polida), B1 e B2 (Fe_3C), C1 e C2 (FeCO_3) mostradas na Figura 51, respectivamente, apresentaram menor empescoçamento que no ensaio ao ar e que em todos os ensaios realizados no OCP. As condições A1 e C1, ensaiadas sob polarização catódica, apresentaram os menores valores de redução em área, iguais a 37,4% na condição A1 e 39,3% na condição C1. Essas mesmas condições ensaiadas no OCP apresentaram redução em área de 79,2% e 75,2%, respectivamente.

Além disso, todas as amostras apresentaram morfologia de fratura com características frágeis por clivagem, tais como, microtrincas, presença de degraus e regiões com aspecto brilhante e facetado. Entretanto, pôde ser observado também algumas características de deformação plástica no material, como regiões porosas com presença de *dimples*, em algumas condições estudadas, mostrando uma fratura do tipo dúctil e frágil.

Como mencionado anteriormente, BUENO et al. [54] também estudou um aço de microestrutura ferrítica-perlítica, que apresentou superfície de fratura dúctil, com considerável redução em área no ensaio realizado ao ar. Enquanto em solução NS4 padrão com borbulhamento de $\text{N}_2 + 5\%\text{CO}_2$ teve uma diminuição na redução em área, sendo assim, perdeu propriedades mecânicas. BUENO et al. [53] conduziu outro estudo a fim de avaliar a corrosão sob tensão e a fragilização pelo hidrogênio em aço API. O comportamento do aço ao ar, nas soluções de solo e NS4 padrão, sob diferentes potenciais (OCP, 100 mV abaixo do OCP, 300 mV abaixo do OCP) foi estudado. O aço apresentou ductilidade decrescente com a imposição de potencial catódico crescente e esse efeito foi mais evidente na solução de solo do que na solução NS4 padrão. Ademais, o mecanismo de trincamento é relacionado a influência do hidrogênio. O trincamento transgranular ocorreu sob condições catódicas, onde a dissolução anódica do aço pode ser considerada como desprezível.



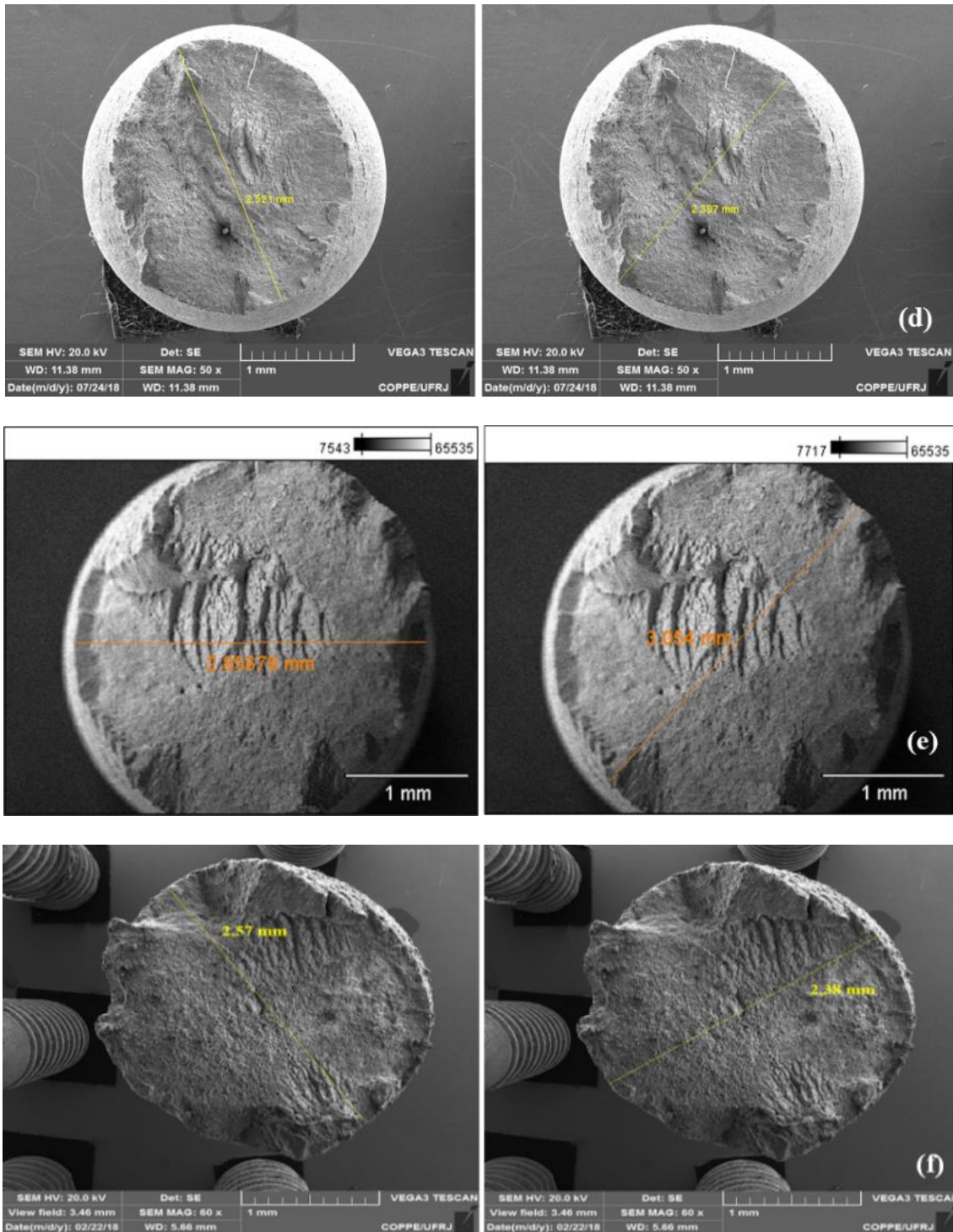


Figura 51: MEV: Superfície de fratura e medida do diâmetro do aço API 5L X65 após o ensaio de tração BTB em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ sob polarização catódica de 500 mV abaixo do OCP. Superfície polida: (a) A1; (b) A2; Fe₃C: (c) B1; (d) B2; FeCO₃ (e) C1. (f) C2.

A Figura 52 mostra a superfície lateral do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTD em solução. A Figura 52(a) e a Figura 52(b) correspondem as amostras polidas, condições A1 e A2, respectivamente. A condição A1 apresentou menor empescoçamento que na mesma condição de superfície testada no OCP. Além disso, observou-se a presença de trincas secundárias macroscópicas, perpendiculares a direção de carregamento, característica de perda de ductilidade que pode ser atribuída a fragilização pelo hidrogênio do aço, visto que a dissolução anódica foi suprimida, Figura 52(a).

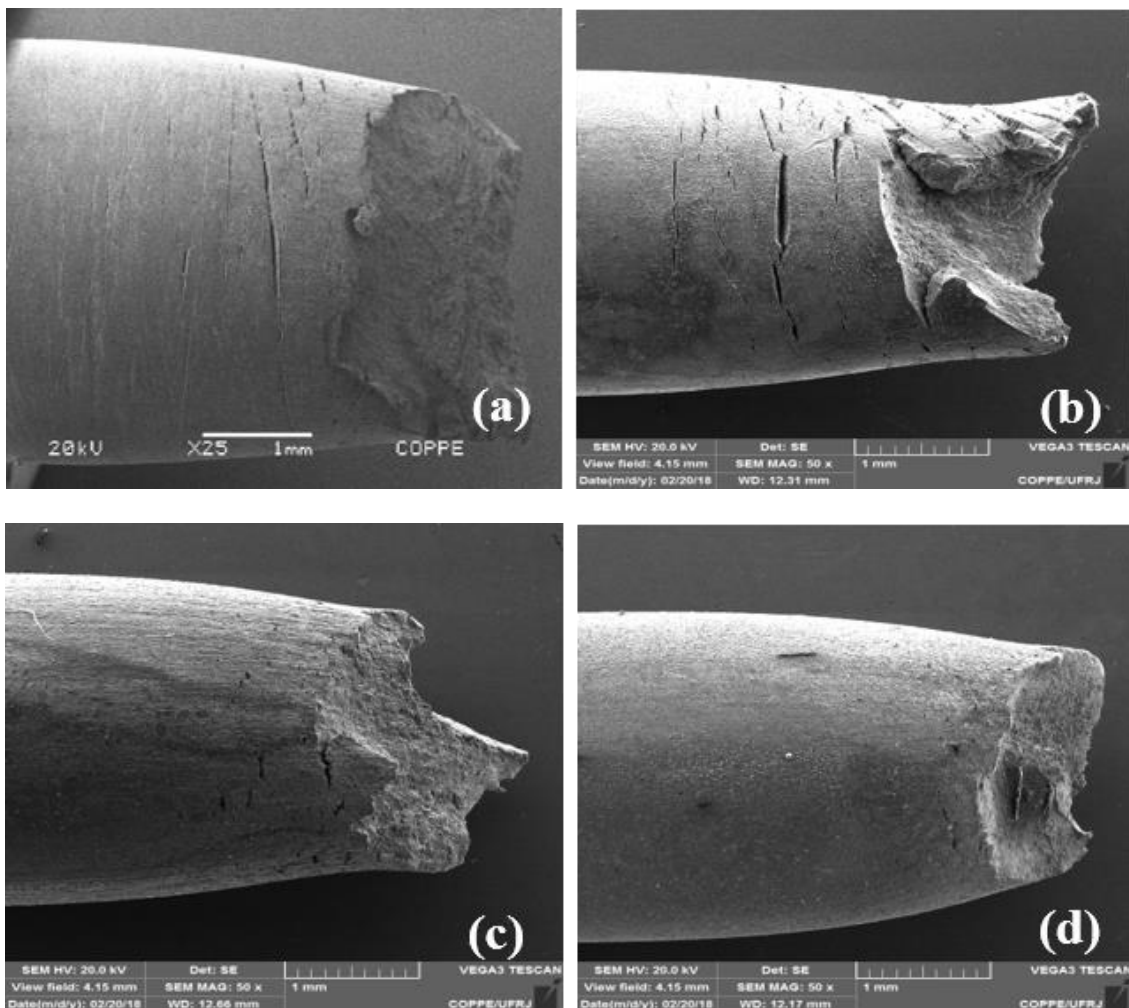
A condição A2, Figura 52(b), apresentou uma redução no empescoçamento, porém menor que na condição A1, Figura 52(a). Entretanto, quando comparada ao ensaio na condição A2, realizado no OCP, Figura 43(b), a condição A2, sob polarização catódica, apresentou maior redução no empescoçamento, além da presença de inúmeras trincas próximas a região de estrição na superfície lateral, algumas de maior extensão e mais largas, outras de menores comprimentos e mais estreitas. A grande intensidade de trincas pode ser explicada pelo tempo de permeação de hidrogênio, visto que essa condição apresentou maior tempo de exposição do metal no meio corrosivo, permitindo que a difusão de hidrogênio alcançasse o estado estacionário.

A Figura 52(c) e a Figura 52(d) apresentam as amostras com superfície rica em Fe_3C , nas condições B1 e B2, respectivamente. Ambas as condições também apresentaram perda de ductilidade, devido a menor estrição, confirmada pela redução em área observada na Tabela 22. No entanto, o efeito deletério do hidrogênio foi mais severo na condição B1, Figura 52(c), que a condição B2, Figura 52(d), e que nos ensaios realizados em superfície rica em Fe_3C no OCP, Figura 43(c) e Figura 43(d). Isso foi observado não somente devido a menor estrição, mas também pela presença de trincas secundárias na superfície lateral.

As amostras correspondentes as superfícies com filme de FeCO_3 , nas condições C1 e C2, são apresentadas na Figura 52(e) e na Figura 52(f). A perda de ductilidade na condição C1 foi maior que na condição C2 devido a menor estrição. No entanto, ambas as condições apresentaram menor estrição que as observadas nas mesmas condições, C1 e C2, Figura 43(e) e Figura 43(f) após ensaio no OCP. Sendo assim, os ensaios sob polarização catódica apresentaram efeitos mais severos de fragilização que os ensaios realizados no OCP. Também foram observadas, em ambas as condições, inúmeras trincas secundárias na superfície lateral, próximas a região de estrição. A presença dessas trincas

pode ser atribuída a fragilização pelo hidrogênio, que se manifesta normalmente nos aços carbono e baixa liga com iniciação e propagação de trinca característicos [118].

Como mencionado previamente, a presença do filme na superfície do aço pode levar a uma fragilização mais crítica devido a ruptura do filme, induzindo a deformação dinâmica, formando sítios preferenciais para a entrada do hidrogênio. Em muitos casos de Trincamento Assistido pelo Meio os efeitos do hidrogênio estão envolvidos e interagem com a plasticidade localizada na ponta da trinca. BUENO et al. [53] também observou a presença de trincas secundárias na superfície lateral do aço X46 sob diferentes potências (OCP, 100 mV abaixo do OCP, 300 mV abaixo do OCP), em ambas as soluções de solo e NS4 padrão, mostrando que esse trincamento pode ser originado pela absorção de hidrogênio e suas interações com o material.



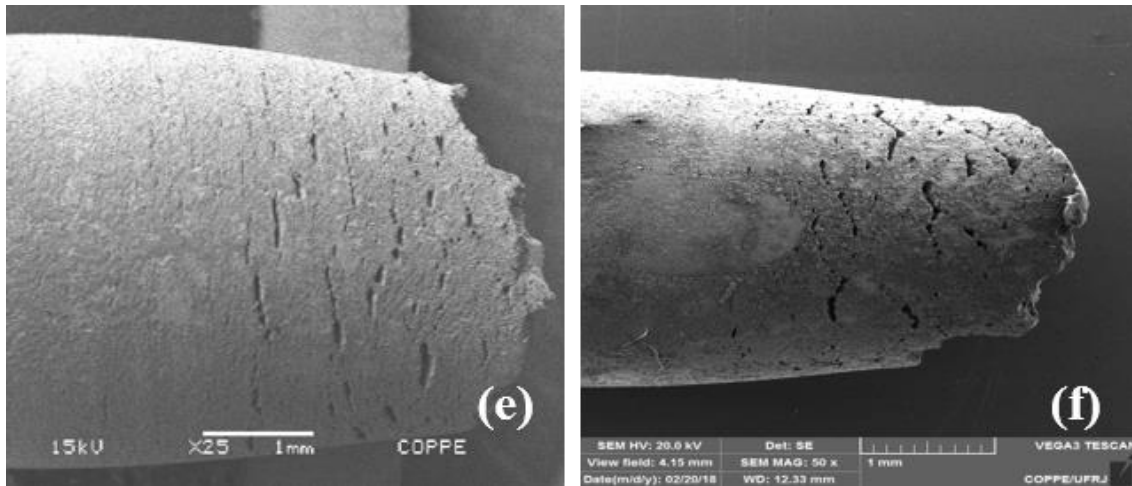


Figura 52: MEV: Superfície lateral do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTB em solução 3,5%NaCl saturada com CO₂ sob polarização catódica de 500 mV abaixo do OCP. Superfície polida: (a) A1. (b) A2. Fe₃C: (c) B1. (d) B2. FeCO₃: (e) C1. (f) C2.

A Figura 53(a) e a Figura 53(b) mostram a superfície de fratura do aço API 5L X65 após o ensaio na superfície polida, na condição A1. A superfície de fratura mostra uma aparência mista, dúctil e frágil, similar a observada nessa mesma condição após ensaio no OCP, Figura 45. Observa-se *dimples* rasos no centro da superfície de fratura e bordas facetadas, apresentando uma morfologia de trincamento transgranular, confirmando a perda de ductilidade do material.

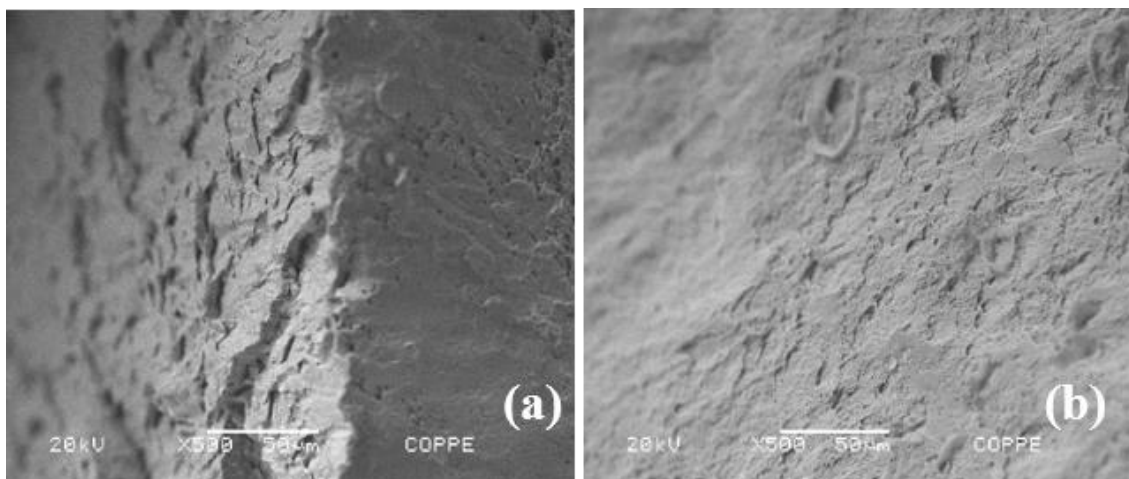
A Figura 53(c) e a Figura 53(d) apresentam a superfície de fratura da condição A2 após ensaio sob polarização catódica, com aspecto similar ao apresentado no ensaio realizado no OCP, Figura 45(c) e Figura 45(d). A presença de *dimples* e trincas no centro da amostra e os degraus observados em uma ampla região da superfície estiveram presentes no mecanismo de trincamento das amostras após ensaio na condição A2, tanto no OCP quanto sob polarização catódica.

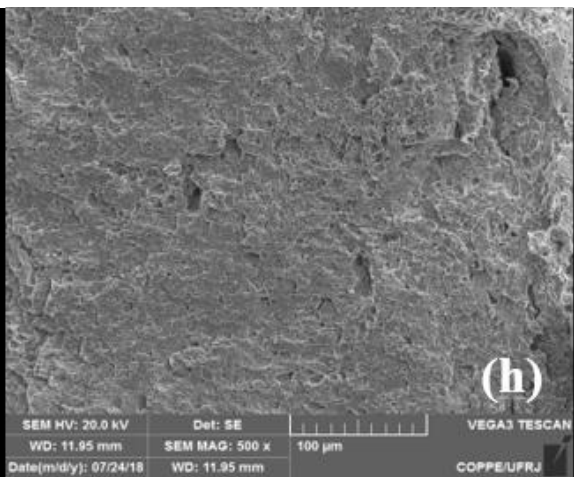
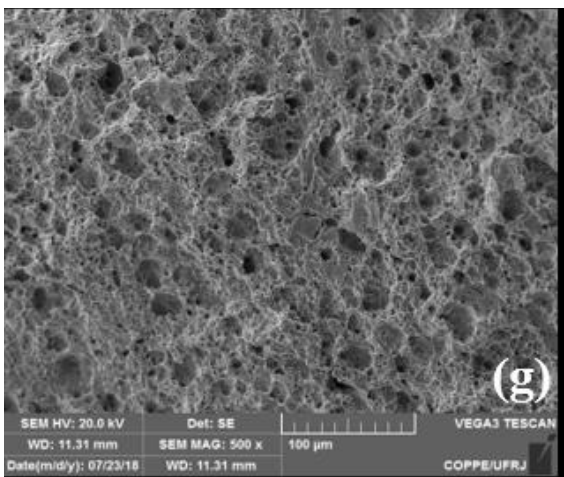
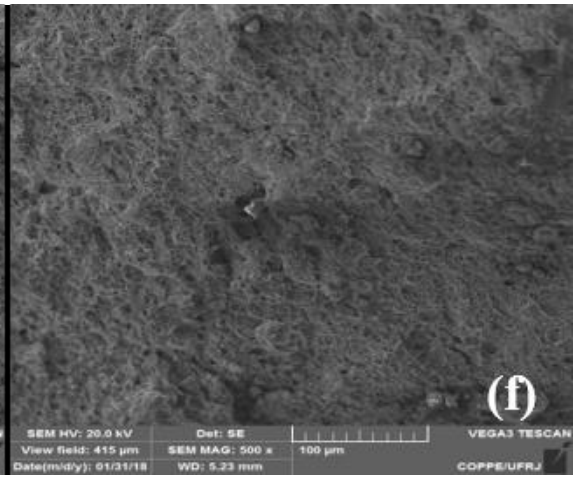
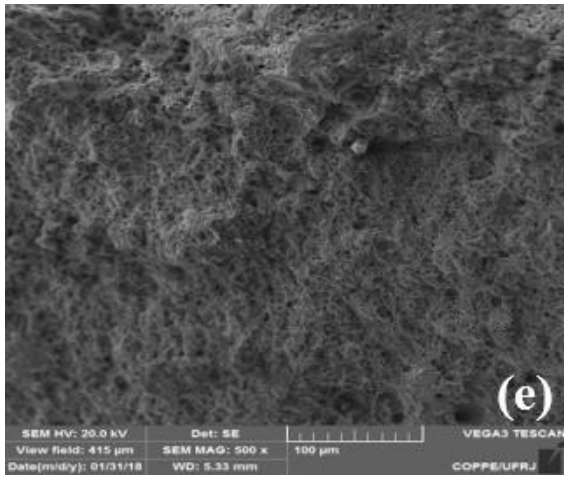
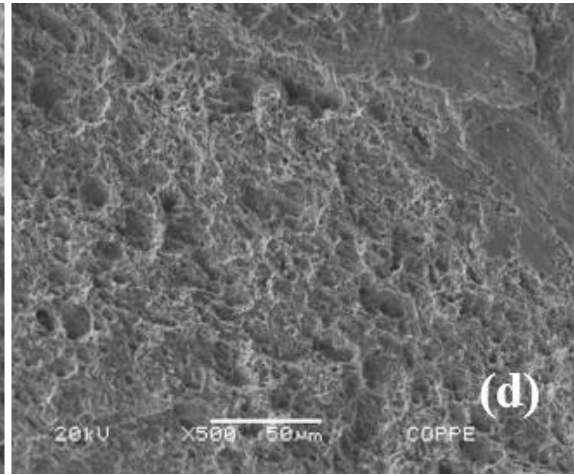
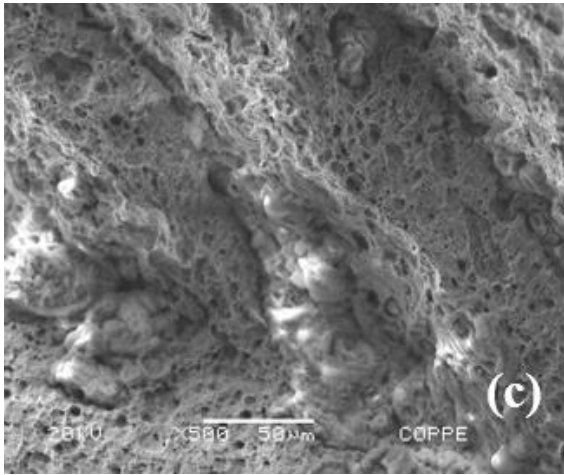
Na condição B1 sob polarização catódica, Figura 53(e) e Figura 53(f), observou-se uma grande quantidade de *dimples* no centro e um misto de superfície porosa com pequenas facetadas nas bordas, assim como observado na Figura 45(e) e na Figura 45(f), correspondente a condição B1, no OCP.

Diferente do ensaio realizado no OCP, Figura 45(g) e Figura 45(h), na superfície de fratura da condição B2 após ensaio sob polarização catódica, Figura 53(g) e Figura 53(h), foram observados inúmeros *dimples* de grande profundidade no centro da amostra. No entanto, vale lembrar que na Figura 51(d), referente a condição B2, foi possível observar a presença de microtrincas no centro da superfície, fato também observado no ensaio realizado no OCP. Na borda da superfície após ensaio no OCP foi observada a presença de poucos *dimples* rasos, na amostra após ensaio sob polarização catódica, a superfície tinha aspecto quase totalmente plano.

As amostras após ensaio em superfície com filme de FeCO_3 , na condição C1, sob polarização catódica são apresentadas na Figura 53(i) e na Figura 53(j). A superfície de fratura apresentou aspecto semelhante ao observado no ensaio realizado no OCP, Figura 45(i) e Figura 45(j), com poucos e rasos *dimples* e trincas secundárias no centro e facetas de clivagem nas bordas da superfície de fratura. As trincas da superfície após ensaio sob polarização catódica podem ser melhor observadas na Figura 51(e). De acordo com FASSINA et al. [119] a propagação instável da trinca apresenta um aspecto típico de clivagem transgranular, com trincas secundárias transversais a fratura primária, sendo observadas como efeito da fragilização pelo hidrogênio no aço.

A Figura 53(k) e a Figura 53(l) apresentam o centro e a borda da condição C2, sob polarização catódica, respectivamente. No centro observa-se a presença de *dimples* profundos e rasos, diferente do observado na Figura 45(k), para o ensaio no OCP, que apresentou aspecto fibroso e somente *dimples* rasos. Na borda a superfície era facetada, assim como na Figura 45(l), para o OCP.





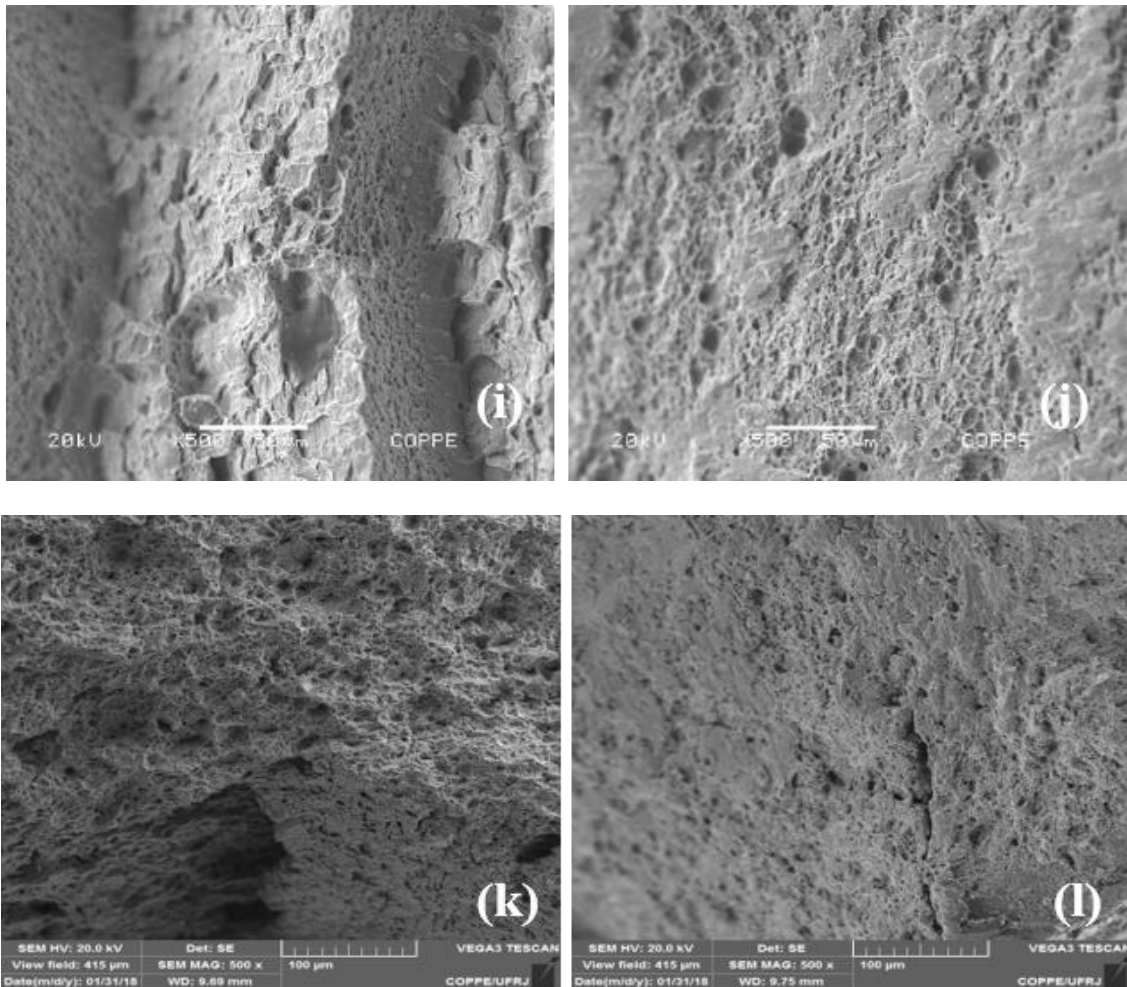


Figura 53: Superfície de fratura do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTDC em solução 3,5%NaCl saturada com CO₂ sob polarização catódica de 500 mV abaixo do OCP. Superfície polida – A1: (a) Centro (b) Borda; A2: (c) Centro (d) Borda; Fe₃C – B1:(e) Centro (f) Borda; B2 – (g) Centro (h) Borda; FeCO₃ – C1: (i) Centro (j) Borda; C2 – (k) Centro (l) Borda.

Com base em todos os experimentos de permeação de hidrogênio e de tração BTDC realizados no ambiente saturado com CO₂ é possível concluir que esse ambiente gerou hidrogênio que permeou e se difundiu através do metal fragilizando-o. Apesar do hidrogênio ser capaz de permear no aço e também induzir a perda de propriedades mecânicas quando o aço estava no OCP, o efeito da permeação de hidrogênio foi mais severo sob polarização catódica em todas as condições de superfície. Além disso, o efeito fragilizante do hidrogênio também foi mais crítico nos ensaios de tração BTDC sob

polarização catódica, visto que tanto o tempo de ruptura quanto a redução em área foram menores nessa condição.

Sendo assim, o aço apresentou permeação de hidrogênio e fragilização pelo hidrogênio no ambiente de CO_2 em todas condições estudadas. No entanto, quando no OCP a permeação de hidrogênio foi maior na superfície rica em Fe_3C e a fragilização do aço foi maior nas condições de superfície rica em Fe_3C , condição B2, e com filme de FeCO_3 , condição C2, devido a menor redução em área e morfologia de trincamento com características frágeis por clivagem mais severas.

Quando o material foi estudado sob polarização catódica, o efeito da permeação de hidrogênio também foi mais intenso na superfície rica em Fe_3C . Porém o efeito da fragilização pelo hidrogênio foi mais crítico nas superfícies polida, condição A1, e na superfície com filme de FeCO_3 , na condição C1.

4.2. Ambiente Saturado com a mistura de CO₂ com baixo teor de H₂S (*Sour environment*)

A Figura 54(a) e a Figura 54(b) mostram a variação do OCP e a taxa de corrosão em função do tempo para o experimento de RPL realizado em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com traço de H₂S (0,8%), referente a 21 ppm de H₂S em solução. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (~23 °C) e pH 3,6 por 20 horas. A imagem de MEV da amostra após o ensaio, o EDS e o espectro Raman correspondentes a essa imagem podem ser observados na Figura 54(c), Figura 54(d) e Figura 54(e), respectivamente.

Uma redução na taxa de corrosão foi observada no ambiente de CO₂ com traços de H₂S, no qual a taxa de corrosão diminuiu lentamente, de aproximadamente 0,5 mm/ano para 0,3 mm/ano no período de 20 h de ensaio. Isso pode ter ocorrido devido a formação do filme de sulfeto de ferro (FeS) na superfície do aço, que pode ser protetor quando na forma de mackinawita ou troilita [120].

O experimento realizado no ambiente saturado com CO₂ com 0,8% H₂S apresentou a formação do filme de FeS na superfície, que teve a composição confirmada com o auxílio do EDS, Figura 54(d), que apresentou os elementos enxofre (S) e ferro (Fe). Além disso, o espectro Raman, da Figura 54(e), apresentou sete assinaturas referentes a mackinawita, de acordo com a base de dados de Raman, *RRUFF Project* [121], confirmando a formação do filme de FeS sobre a superfície do aço.

Ademais, a morfologia do filme de FeS, Figura 54(c), apresenta-se na forma de mackinawita de grãos finos, devido ao baixo tempo de exposição. Uma mackinawita de morfologia semelhante foi observada por FOLENA [122] após ensaio de permeação em solução 10⁻² M Na₂S₂O₃, em um período de aproximadamente 30 h. A mackinawita é o produto de corrosão formado inicialmente devido a sua cinética de formação rápida, por isso se transforma em outros filmes de sulfeto de ferro, dependendo dos fatores ambientais [123]. Isso está de acordo com a superfície exibida por YU et al. [124] que obtiveram diferentes filmes de FeS para diferentes tempos de exposição no aço carbono imerso em solução de NaCl contendo CO₂ e H₂S. Mackinawita foi formada previamente (48 h e 96 h) e em tempos mais longos foram formadas troilita (192 h) e pirrotita (384h).

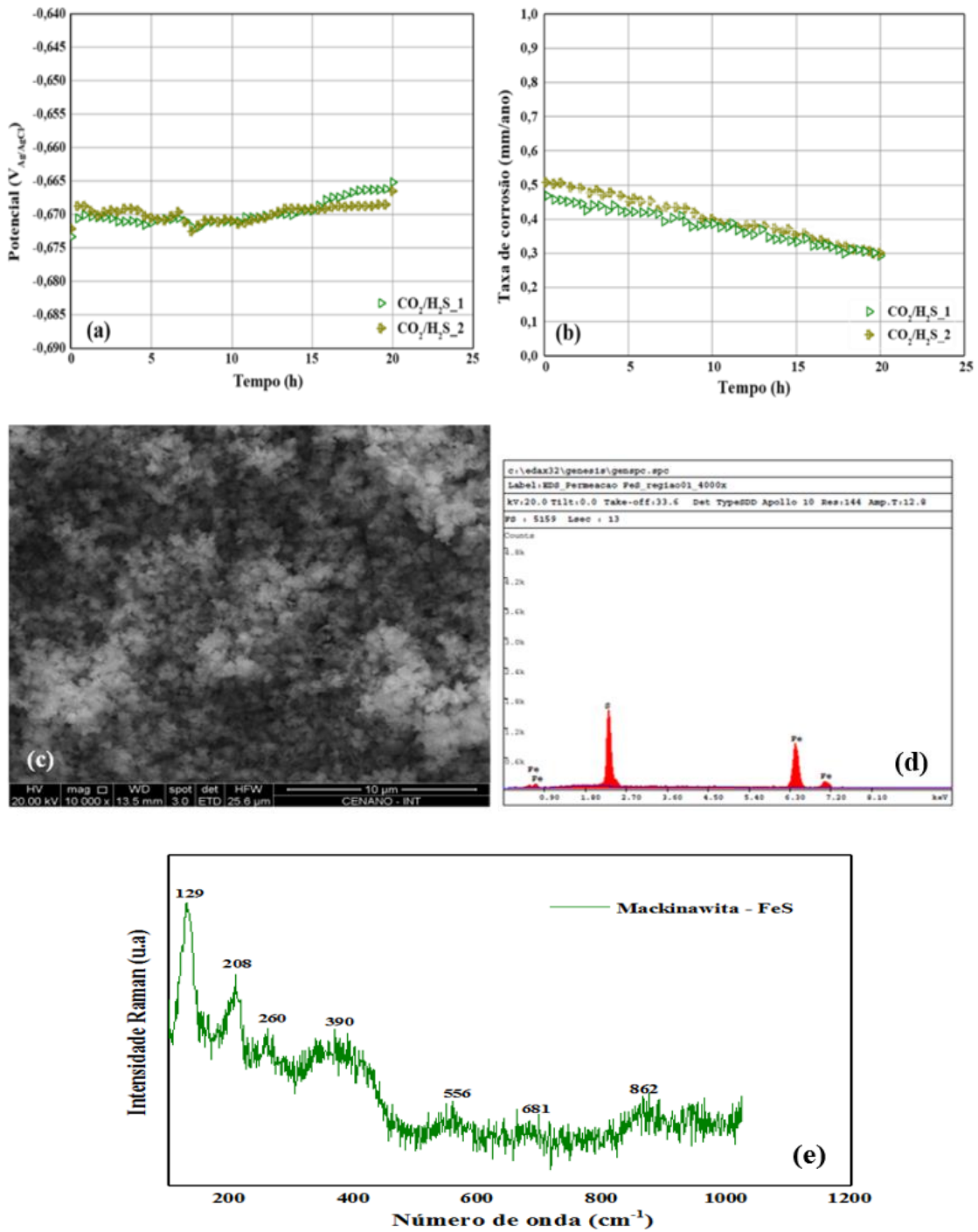


Figura 54: (a) Potencial vs. Tempo; (b) Taxa de corrosão vs. tempo para o aço API 5L X65 em uma solução salina 3,5 % NaCl saturada com CO₂ traço de H₂S, por 20 h em temperatura ambiente (23°C), pH 3,6; (c) imagem de MEV da superfície após 20 de exposição em solução; (d) EDS da superfície do aço API 5L X65 após 20 h de exposição em solução; (e) Espectro Raman da superfície após ensaio.

PESSU et al. [86] estudaram a corrosão ácida do aço carbono em diferentes concentrações de H₂S (0; 100 ppm; 1% e 10%) em ambiente de CO₂ sob pressão em duas diferentes temperaturas, 30 °C e 80 °C. Eles observaram que a 30 °C, o valor do OCP em 1% de H₂S dissolvido em CO₂ foi muito próximo do obtido nesse estudo. Enquanto a taxa de corrosão se manteve quase constante, reduzindo lentamente com tempo. A diferença entre os dados obtidos por PESSU et al. [86] e esse estudo pode ser devido a diferença entre as temperaturas (30 °C e 23 °C, respectivamente) e as concentrações de H₂S (1% e 0,8%, respectivamente).

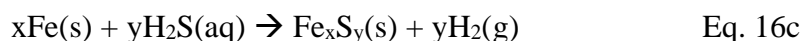
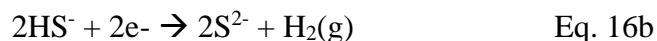
É de conhecimento que a influência do H₂S na corrosão por CO₂ varia de acordo com os teores de H₂S na solução [125], [126], [127], [128]. De acordo com MA et al. [120], em valores de pH entre 3 e 5 para tempos mais longos de imersão (acima de 2 horas), o H₂S pode ter um efeito inibidor na taxa de corrosão, devido a formação do filme protetor de FeS na superfície do metal. O filme protetor é composto por diferentes cristais de sulfeto de ferro, tais como, troilita, kansita, pirrotita, pirita e mackinawita [129], [130], dependendo do pH da solução, da concentração de H₂S e do tempo de imersão. O H₂S pode aumentar a taxa de corrosão promovendo a dissolução anódica e afetando o pH da solução, ou pode diminuir a taxa de corrosão em ambientes doces, formando uma película protetora de sulfeto de ferro [32]. Muitos autores acreditam que as espécies metaestáveis, como mackinawita, se formam primeiro na superfície do aço e depois podem se transformar em espécies mais estáveis, como a troilita e pirita [123].

Diversos estudos são contraditórios em referência ao efeito da concentração de H₂S na corrosão por CO₂. Por um lado, alguns relataram que níveis muito baixos (menor que 30 ppm em solução) de H₂S em ambiente de CO₂ aumentaram a taxa de corrosão, enquanto outros sugeriram que pequenas concentrações diminuíram as taxas de corrosão por CO₂ [126], [127]. Por outro lado, muitos estudos argumentaram que níveis muito baixos de H₂S (cerca de 10 ppm em solução) no ambiente de CO₂, em baixo pH, levam a uma relevante redução na taxa de corrosão [131]. Para níveis mais altos de H₂S (acima de 10 ppm) tendem a ter o efeito reverso. Todos esses estudos trabalharam em diferentes temperaturas, pH, e concentrações de H₂S em meio de CO₂, sendo então o exato papel do H₂S não muito claro, visto que é dependente dessas variáveis.

A taxa de corrosão obtida no presente estudo, cuja concentração de 21 ppm de H₂S na solução salina, está de acordo com a observada por VIDEM et al. [127], que

afirmou que baixas concentrações de H₂S em solução diminui a taxa de corrosão do aço em ambiente rico em CO₂.

Geralmente, há uma reação global para a corrosão em aços carbonos quando o H₂S está presente em um ambiente salino e também há a formação do filme de FeS.



Para um melhor entendimento dos efeitos do hidrogênio no aço API 5L X65 no ambiente de CO₂ com traço de H₂S, é importante avaliar o comportamento catódico do mesmo nesse ambiente corrosivo. Após a exposição do aço no meio corrosivo por 20 horas foram realizadas varreduras catódicas, Figura 55, a fim de avaliar características que poderiam ser correlacionadas com o comportamento em termos de permeação de hidrogênio. A varredura foi a mesma dos ensaios realizados em ambiente saturado com CO₂ puro (0,25 mV/s) e o OCP foi de -630 mV em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Comparando as curvas de polarização obtidas nos meios de CO₂ com traço de H₂S (meio ácido), Figura 55, e no meio de CO₂ puro (meio doce), Figura 30, uma mudança visível pode ser observada quando a amostra se encontrava em meio ácido, visto que a densidade de corrente catódica se mostrou inferior, em potenciais mais próximos ao OCP, sendo uma ordem de grandeza menor que no ambiente doce. O menor valor de densidade de corrente no início da polarização catódica pode ser atribuído a presença de uma camada adsorvida de FeS.

No entanto, a curva de polarização catódica após exposição de 20 horas em meio de CO₂ com traço de H₂S, também apresentou elevada intensidade de reação catódica muito próximo do OCP. A curva de polarização catódica do aço nesse meio se apresentou similar a curva referente a condição de superfície com filme de FeCO₃ em meio de CO₂ puro.

A forma da curva em meio de CO₂ com traço de H₂S, Figura 55, mostra elevada intensidade de reação catódica em torno de -30 mV vs. OCP, onde a reação catódica é controlada por transferência de carga. A partir deste valor até -360 mV vs. OCP, a

densidade de corrente varia com menor intensidade, mostrando uma região de densidade de corrente catódica menor, devido ao misto de transferência de carga e transporte de massa nessa faixa de potencial. Isso é atribuído a redução limitada da difusão de íons hidrogênio na superfície do aço, devido a presença da camada de FeS, que pode estar atuando como uma barreira para a difusão, dificultando o movimento das espécies eletroquimicamente ativas envolvidas no processo de transferência de carga. Para elevados potenciais negativos, entre -360 mV vs. OCP e 500 mV abaixo do OCP, o aumento da densidade de corrente catódica é resultado da contribuição da redução direta do H₂S na reação catódica, que é mais influente nessa faixa de potencial. No entanto, é evidente que a reação de redução de H⁺ é significativamente suprimida nessa faixa de potencial, visto que o aumento da intensidade da reação não é muito elevado [86].

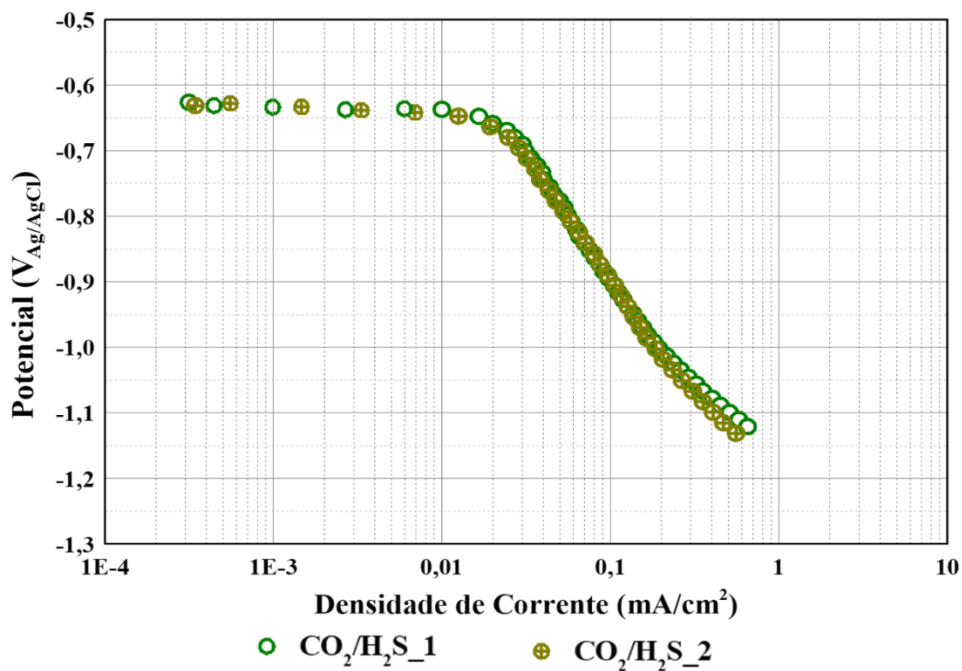


Figura 55: Varreduras de polarização catódica realizadas nas amostras de aço API 5L X65 em solução de 3,5% NaCl saturada com CO₂ com 0,8% H₂S, a temperatura ambiente e pH 3,6.

O potencial de equilíbrio para a reação de redução do hidrogênio e a força motriz para a redução de hidrogênio, que é dependente do OCP, são apresentados na Tabela 25. O potencial de equilíbrio para a reação de redução do hidrogênio do ambiente de CO₂

com baixo teor de H₂S é diferente do observado no ambiente de CO₂ puro, Tabela 10 e Tabela 11, devido aos diferentes pHs obtidos nesses ambientes de ensaio.

Tabela 25: OCP, potencial de equilíbrio para a reação de redução do hidrogênio e força motriz para a redução do hidrogênio em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com 0,8% de H₂S.

	OCP (V _{Ag/AgCl})	Pot. de Eq. H ⁺ /H ₂ (V _{Ag/AgCl})	Força motriz H ⁺ /H ₂ (V _{Ag/AgCl})
CO ₂ /H ₂ S	-0,630	-0,420	0,210

4.2.1. Permeação de Hidrogênio

A Figura 56 apresenta o efeito do H₂S em meio de CO₂ na permeação de hidrogênio de uma superfície polida do aço API 5L X65. A densidade de corrente de permeação de hidrogênio do aço nesse meio alcançou um valor em torno de 2,8 μA/cm² no estado estacionário. O ambiente contendo H₂S apresentou efeito mais severo na permeação de hidrogênio em comparação aos resultados apresentados no ambiente de CO₂ puro.

No ambiente de CO₂ puro a maior densidade de corrente de permeação no estado estacionário alcançada foi na superfície de Fe₃C, com cerca de 0,8 μA/cm² no OCP, Figura 33, e 1,0 μA/cm² sob potencial de 500 mV abaixo do OCP, Figura 46. Isso mostra que o sulfeto de ferro (FeS) formado na superfície do aço, durante as 20 horas de exposição, possui efeito protetor na taxa de corrosão, mas não apresentou o mesmo efeito na permeação de hidrogênio no presente estudo. Alguns estudos consideram que o filme de FeS pode agir como um catalisador para a reação catódica e a taxa de crescimento desse filme, que se forma primariamente na forma de forma de mackinawita, é menor em soluções com borbulhamento de H₂S do que em soluções de tiosulfato, que geram H₂S [34], [64].

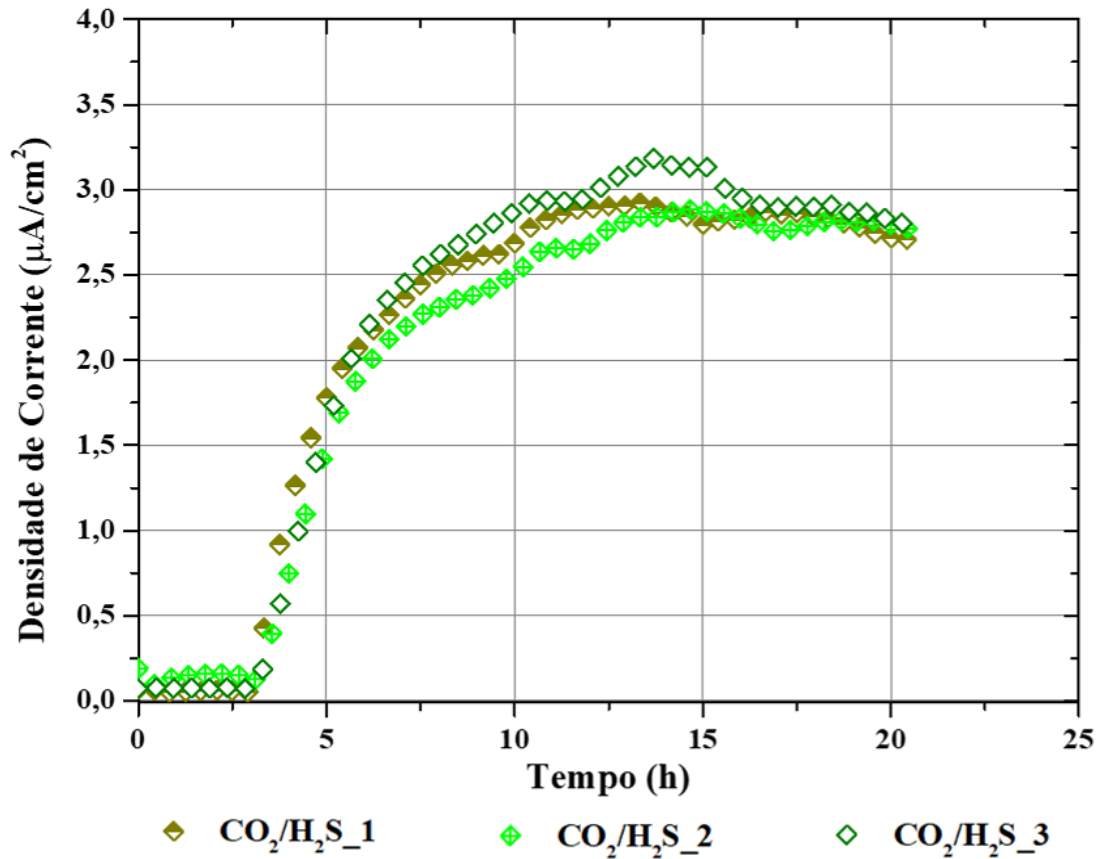


Figura 56: Curvas de permeação de hidrogênio do aço API 5L X65 em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com 0,8% de H₂S.

Segundo BAI et al. [132], aços de elevada resistência expostos a condições ácidas formam o filme de FeS naturalmente sobre sua superfície, afetando a taxa de evolução do hidrogênio e o comportamento difusional do mesmo. KAPPES et al. [34] e HUANG et al. [133] observaram que baixas concentrações de H₂S geram filmes com menor efeito barreira à absorção de hidrogênio. Esses estudos correlacionaram a quantidade de H₂S e pH como fatores críticos para a permeação de hidrogênio e mostraram que a quantidade de mackinawita formada sucessivamente é diretamente proporcional ao efeito barreira do filme de FeS.

Em estudo, FOLENA [122] comparou o efeito de diferentes concentrações de tiosulfato de sódio (10⁻² M, 10⁻³ M e 10⁻⁴ M Na₂S₂O₃), ou seja, diferentes concentrações de H₂S na permeação de hidrogênio no aço API 5L X80. O efeito da morfologia dos

filmes de FeS sobre a superfície do aço, foi considerado como barreira a absorção e permeação do hidrogênio.

Na solução 10^{-2} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foi observada uma grande quantidade de mackinawita, na forma de espículas claras, sobre a superfície do metal, diferentemente da solução 10^{-3} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, em que se observou uma estrutura de pirrotita porosa sobre uma estrutura nano particulada de mackinawita. Ao mesmo tempo, na solução 10^{-4} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foi observado um filme de FeS na forma de mackinawita, porém a baixa concentração de tiosulfato resultou em uma menor quantidade de formação de filme [122].

Foi percebido que a solução 10^{-2} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, com formação de maior quantidade de mackinawita, apresentou maior efeito barreira para a permeação de hidrogênio, alcançando valores máximo de densidade de corrente de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Em menor concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, solução 10^{-3} M, na presença de pirrotita sobre a superfície, o efeito para a permeação foi intensificador, atingindo um pico de $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para a concentração mais baixa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, solução 10^{-4} M, a densidade de corrente de permeação foi intermediária, com um pico de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [122]. Isso está de acordo com KAPPES et al. [34] e HUANG et al. [133], contudo, é importante observar que a presença do filme de FeS sobre o aço, na forma de mackinawita, oferece um efeito barreira à absorção e permeação de hidrogênio.

A Tabela 26 apresenta a análise estatística dos parâmetros obtidos a partir das curvas de permeação, tais como, fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}), difusividade efetiva (D_{eff}), permeabilidade (P) e concentração de hidrogênio (C_H) no lado catódico da amostra, de acordo com a norma ASTM G148 [101].

Tabela 26: Análise estatística dos parâmetros obtidos à partir das curvas de permeação de hidrogênio, de acordo com a norma ASTM G148 [99] (2011).

$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ (OCP)	Média	Desvio Padrão	Variância
$J_{ss} \times 10^{-12}$ (mol/cm².s)	28,99	0,67	0,45
$D_{eff} \times 10^{-6}$ (cm²/s)	1,87	0,18	0,031
$P \times 10^{-12}$ (mol/cm.s)	8,70	0,20	0,040
$C_H \times 10^{-6}$(mol/cm³)	4,68	0,44	0,20

De acordo com o desvio padrão e a variância observados na Tabela 26, todos os parâmetros apresentaram um baixo desvio padrão, indicando que os pontos de dados tendem a estar próximo da média, confirmando a reprodutibilidade dos ensaios.

Os valores dos parâmetros de permeação obtidos nesse meio, Tabela 26, foram comparados aos dados obtidos nos ensaios em ambiente de CO₂ puro, no OCP e sob potencial de 500 mV abaixo do OCP, Tabela 15 e Tabela 21, respectivamente. O fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}) no ambiente de CO₂ com traço de H₂S foi o maior observado, com o valor de aproximadamente 29×10^{-12} mol/cm².s, enquanto os outros valores de J_{ss} mais elevados foram obtidos sob potencial de 500 mV abaixo do OCP, para duas condições de superfície respectivamente, rica em Fe₃C (10×10^{-12} mol/cm².s), superfície polida ($8,5 \times 10^{-12}$ mol/cm².s); e no OCP para superfície rica em Fe₃C ($8,2 \times 10^{-12}$ mol/cm².s).

O valor referente a difusividade efetiva do hidrogênio (D_{eff}) ou coeficiente de difusão foi de $1,87 \times 10^{-6}$ cm²/s, valor próximo aos observados nas superfícies polidas nos ensaios em ambiente de CO₂ puro, de acordo com a Tabela 15 e a Tabela 21. A maior velocidade de propagação do hidrogênio através do metal foi observada na superfície com filme de FeCO₃ sob potencial de 500 mV abaixo do OCP, $4,65 \times 10^{-6}$ cm²/s.

A permeabilidade (P), quantidade máxima de hidrogênio que atravessa o aço, apresentou o maior valor de 8,7 mol/cm.s no ambiente de CO₂ com traço de H₂S, bem diferente da permeabilidade observada no ambiente de CO₂ puro, que apresentou o maior valor, 3,0 mol/cm.s, na condição de superfície rica em Fe₃C sob potencial catódico.

Além disso, a concentração de hidrogênio (C_H), concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do aço, foi de 4,7 mol/cm³, o maior valor observado dentre todas as condições estudadas. Isso pode ser explicado pela presença de H₂S no meio, que intensifica a reação de redução de hidrogênio a partir da dissociação do H₂S, além do aço quando imerso no ambiente de ensaio se encontrar na condição de equilíbrio termodinâmico para redução de hidrogênio.

É possível concluir que, a formação do filme de FeS sobre o aço, na forma de mackinawita, apresenta um efeito barreira para a permeação de hidrogênio em ambientes de H₂S. No entanto, ao comparar o efeito desse filme na permeação em ambiente de CO₂ com traço de H₂S com ambiente de CO₂ puro, é observado que a presença de H₂S em

ambiente de CO₂ aumenta densidade de corrente de permeação de hidrogênio, mesmo com mackinawita sobre a superfície do aço.

4.2.2. Ensaio de Tração sob baixa taxa de deformação (BTD)

O ensaio de tração BTD em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com baixo teor de H₂S foi realizado a fim de entender a influência do H₂S no mecanismo de trincamento do aço API 5L X65 em um ambiente rico em CO₂. As curvas tensão versus tempo e os parâmetros de redução em área e tempo de ruptura obtidos a partir dos ensaios realizados ao ar e em ambiente ácido são apresentados na Figura 57 e na Tabela 27, respectivamente.

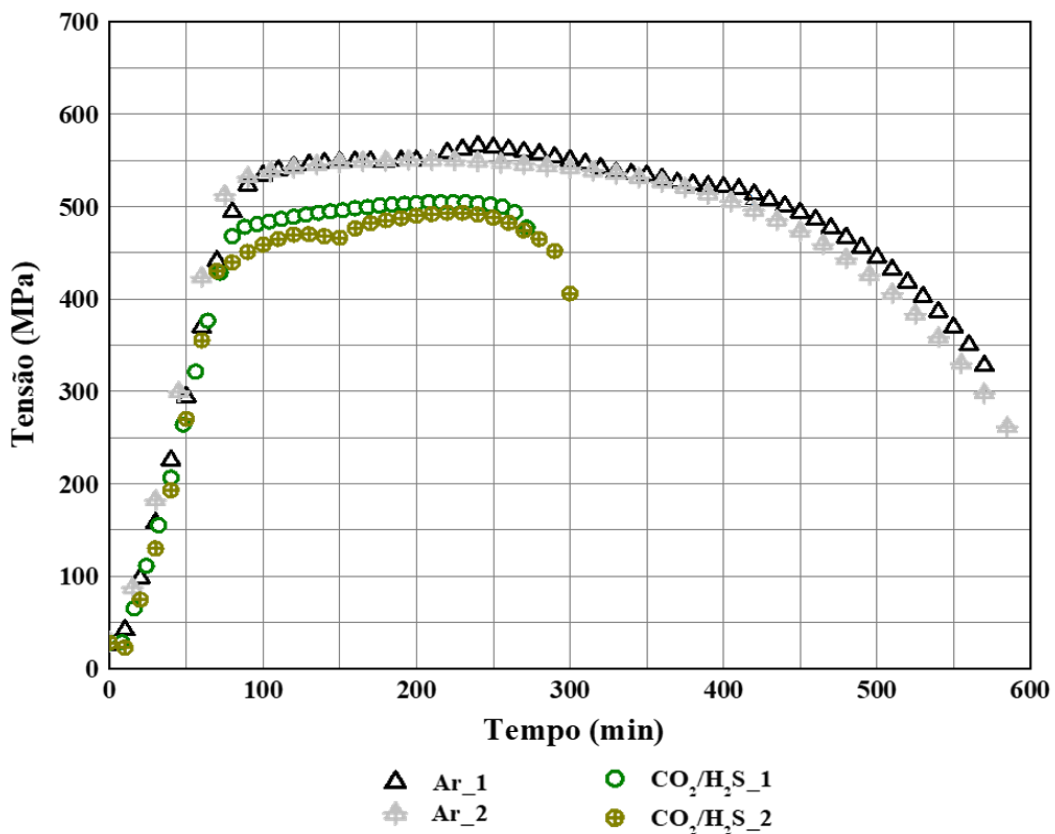


Figura 57: Curvas de tensão versus tempo obtidas a partir do ensaio de tração BTD ao ar e em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com 0,8% de H₂S no OCP.

A Tabela 27 apresenta a análise estatística de média, desvio padrão e variância da redução em área e do tempo de ruptura a partir das curvas do ensaio de tração BTD ao ar e em ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S. A perda de ductilidade foi evidenciada por

esses parâmetros e também pela redução do limite elástico, como observado na Tabela 28.

Tabela 27: Análise estatística da redução em área (RA) e do tempo de ruptura (TR) obtidos a partir do ensaio de tração BTM ao ar e em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com 0,8% de H₂S no OCP.

	Média		Desvio Padrão		Variância	
	RA%	TR(h)	RA%	TR(h)	RA%	TR(h)
Ar	87,08	9,68	1,189	0,16	1,413	0,026
CO ₂ /H ₂ S	35,46	4,17	0,648	0,344	0,420	0,118

Tabela 28: Limite elástico do aço API 5L X65 obtido a partir do ensaio de tração BTM ao ar e em solução de 3,5% NaCl saturada com CO₂ e baixa concentração de H₂S, no OCP.

Limite Elástico (MPa)	
Ar	536
Superfície Polida (CO ₂ /H ₂ S)	443

A Tabela 29 apresenta a razão de redução em área (RRA) e a razão do tempo de ruptura (RTR) para o aço API 5L X65, determinada a partir da razão entre o ensaio realizado no ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S e o ensaio realizado ao ar, de acordo com a norma ASTM G129 [106].

Tabela 29: Razão da redução em área (RRA) e razão do tempo de ruptura (RTR) do ensaio de tração BTM em aço API 5L X65 em ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S.

	RRA=(RA _m /RA _c)	RTR=(TR _m /TR _c)
CO ₂ /H ₂ S	0,407	0,43

Primeiramente, observa-se que houve uma redução do limite elástico do aço API 5L X65 no ensaio em ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S em relação ao ensaio ao ar, que atua como uma linha de base de propriedade mecânica do metal. Entretanto, a redução no limite elástico foi intermediária em relação ao ensaio realizado ao ar e aos ensaios realizados em ambiente de CO₂, no OCP e sob potencial de 500 mV abaixo do

OCP, Figura 39 e Figura 50. Isso sugere que a presença de CO_2 é o fator que mais contribuiu para redução do limite elástico do aço. A Figura 57 também mostrou uma redução no tempo de ruptura do ensaio em ambiente corrosivo, que fraturou após 4,17 horas, enquanto ao ar o aço foi tracionado durante 9,68 horas até a ruptura, Tabela 27. Além disso, a redução em área diminuiu consideravelmente, de 87% ao ar, para 35% em ambiente de CO_2 com presença de H_2S . Isso configura elevada perda de ductilidade, mostrando que o material sofreu intensa fragilização. Os parâmetros de RRA e RTR, Tabela 29, denotam o quanto o material fragilizou, e quanto mais baixos e distantes de 1,0 são os valores desses parâmetros, mais severa foi a fragilização do metal. O diâmetro final utilizado para o cálculo do RRA foi obtido através das imagens de MEV.

WANG et al. [6] estudaram o efeito da razão da pressão parcial de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ na propriedade mecânica do aço X80, em solução 5% NaCl desaerada com N_2 a temperatura ambiente como linha de base para comparar as diferentes razões de pressão parcial de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ (0,5:1; 1:1; 2:1 e 3:1). Foi observada uma grande perda de propriedade mecânica do aço quando em presença de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ e esse efeito foi intensificado com o aumento da pressão parcial de H_2S . A menor deformação plástica foi obtida na razão de pressão parcial 3:1. Isso ratifica o efeito fragilizante do H_2S em ambiente de CO_2 . O trabalho conduzido por BUENO et al. [54] em um aço API também mostrou perda de ductilidade devido a fragilização pelo hidrogênio. Esse estudo realizado em solução NS4 padrão e NS4 padrão modificada (adição de 10^{-3} M tiosulfato de sódio) com borbulhamento de $\text{N}_2 + 5\%\text{CO}_2$, foi observada fragilização em ambas as condições estudadas, devido a menor redução em área. Porém o efeito mais severo foi notado na solução com adição de tiosulfato de sódio. Os estudos de WANG et al. [6] e BUENO et al. [54] corroboram os presentes resultados obtidos, os quais mostram que o H_2S possui um intenso efeito na fragilização pelo hidrogênio no aço, em um ambiente no qual CO_2 e H_2S coexistem.

I. Análise de superfície no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

De acordo com a Tabela 26 e a Tabela 27, a ductilidade do aço sofreu grande redução, de acordo com a sua baixa redução em área e tempo de ruptura. A superfície de fratura e os diâmetros finais do aço após sua ruptura são apresentados na Figura 58, onde é observada uma superfície praticamente circular, confirmado pelos seus diâmetros finais de valores muito próximos. A amostra apresentou um empescoçamento muito reduzido comparado

ao ensaio ao ar, Figura 40, evidenciando perda de ductilidade pela menor redução em área.

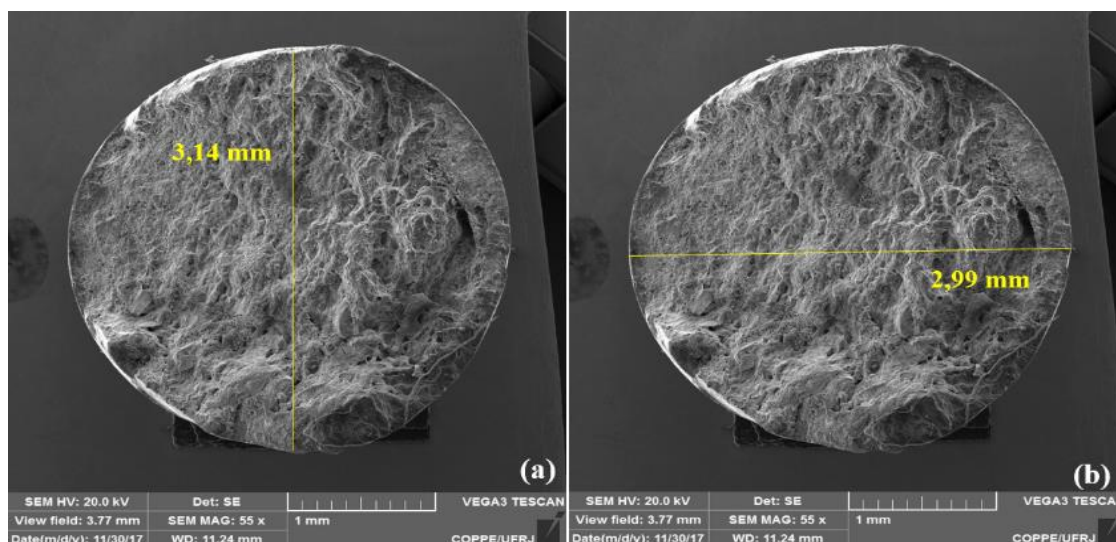


Figura 58: Superfície de fratura e medida do diâmetro do aço API 5L X65 após o ensaio de tração BTM em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com 0,8% H₂S.

A superfície lateral do aço após sua ruptura é observada na Figura 59, que corrobora os resultados anteriormente expostos de que o material sofreu grande perda de ductilidade, pois é possível observar muito pouca deformação plástica no material, devido ao pequeno empescoçamento. Além disso, nota-se a presença de uma grande trinca secundária e de trincas secundárias menores na superfície lateral do aço, evidência de perda de propriedade mecânica que pode ser atribuída à fragilização pelo hidrogênio do metal.

A redução em área do aço em ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S também apresentou valor menor que as obtidas nas condições de fragilização mais severas em ambiente de CO₂. Os valores de redução em área no ambiente de CO₂ puro, no OCP, foram cerca de 66% e 63%, nas superfícies ricas em Fe₃C, condição B2, e em FeCO₃, condição C2, respectivamente. Enquanto sob polarização catódica foram em torno de 37% e 39%, nas superfícies polida, condição A1, e com filme de FeCO₃, condição C1, respectivamente.

Ao comparar os parâmetros de RRA e RTR de ambos os ambientes de CO₂, sem e com H₂S, ficou evidente que a presença de H₂S tornou a fragilização mais severa. Em

ambiente contendo H₂S os valores de RRA e RTR foram 0,407 e 0,43, respectivamente. No ambiente de CO₂, nas condições mais severas, esses parâmetros apresentaram valores maiores, como observado na Tabela 30.

Tabela 30: Razão de redução em área (RRA) e razão de tempo de ruptura (RTR) do aço API 5L X65 em ambiente de CO₂ puro, no OCP e sob polarização catódica e em ambiente de CO₂ com traço de H₂S.

		RRA=(RA _m /RA _c)	RTR=(TR _m /TR _c)
CO ₂ (OCP)	B2	0,757	0,8
	C2	0,720	0,95
CO ₂ (500 mV abaixo do OCP)	A1	0,429	0,502
	C1	0,452	0,712
CO ₂ /H ₂ S (OCP)		0,407	0,43

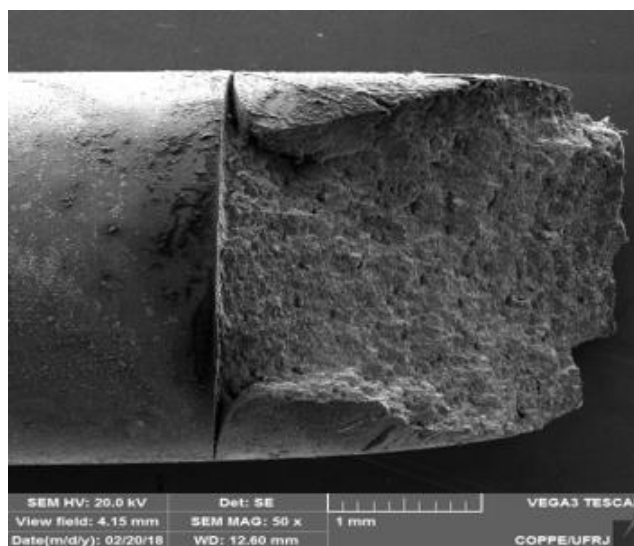


Figura 59: Superfície lateral do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTB em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com 0,8% H₂S.

A superfície de fratura do aço, nesse ambiente, apresentou aspecto típico de fratura frágil, com facetas de clivagem no centro e na borda, como observado na Figura 60(a) e na Figura 60(b), respectivamente. A ausência de dimples na superfície de fratura sugere forte fragilização do aço por efeito do hidrogênio. Essas características da superfície de fratura ratificam a afirmativa de que o aço apresentou fragilização pelo hidrogênio mais severa no ambiente de CO₂ com traço de H₂S que em ambiente de CO₂ puro.

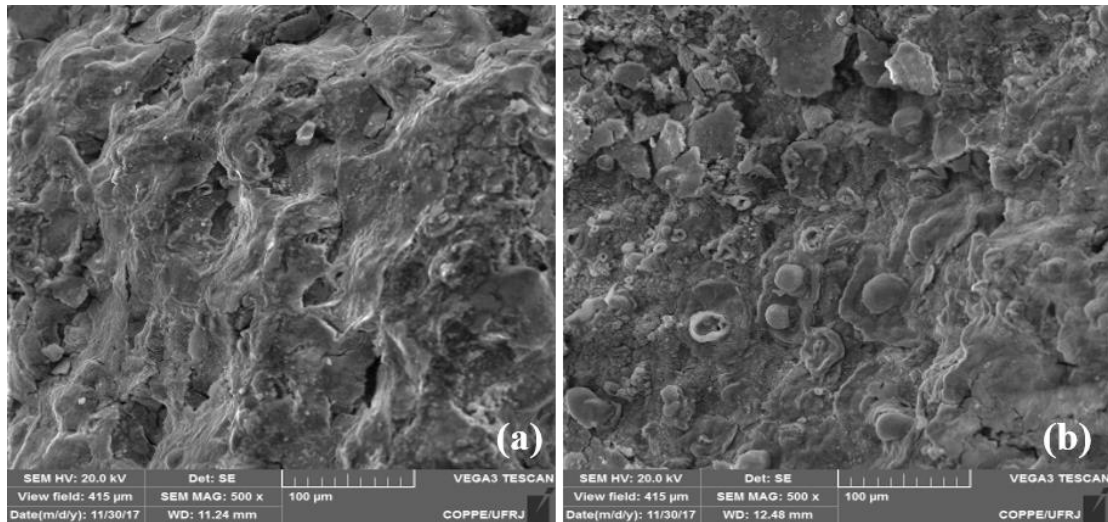


Figura 60: Superfície de fratura do aço API 5L X65 após ensaio de tração BTM em solução 3,5% NaCl saturada com CO₂ com 0,8% H₂S. (a) Centro. (b) Borda.

Com base em todos os dados apresentados nesse estudo, uma conclusão plausível é que o ambiente de CO₂ com baixa concentração de H₂S possui um forte efeito fragilizante no aço API 5L X65, apresentado o menor tempo de ruptura e redução em área em comparação com todas as condições estudadas no ambiente de CO₂. Além da característica de fratura frágil por clivagem, com mecanismo de fratura transgranular.

4.3. Relação entre a permeação de hidrogênio e a fragilização pelo hidrogênio do aço nas condições mais severas de cada meio

Como mencionado anteriormente, o fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}) é a quantidade de hidrogênio que atravessa o metal e é um importante parâmetro para entender o efeito do meio na permeação de hidrogênio. Os parâmetros de razão de redução em (RRA) e razão de tempo de ruptura (RTR) fornece o efeito do meio na susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio do aço.

Correlacionar esses parâmetros pode ajudar a melhor compreender se a permeação de hidrogênio a partir da superfície do metal pode influenciar na sua fragilização. Para isso, foram observadas as condições mais severas de fragilização para cada ambiente estudado e uma relação entre os valores de fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}) e de razão de redução em área (RRA) e de tempo de ruptura (RTR) foi apresentada na Figura 61.

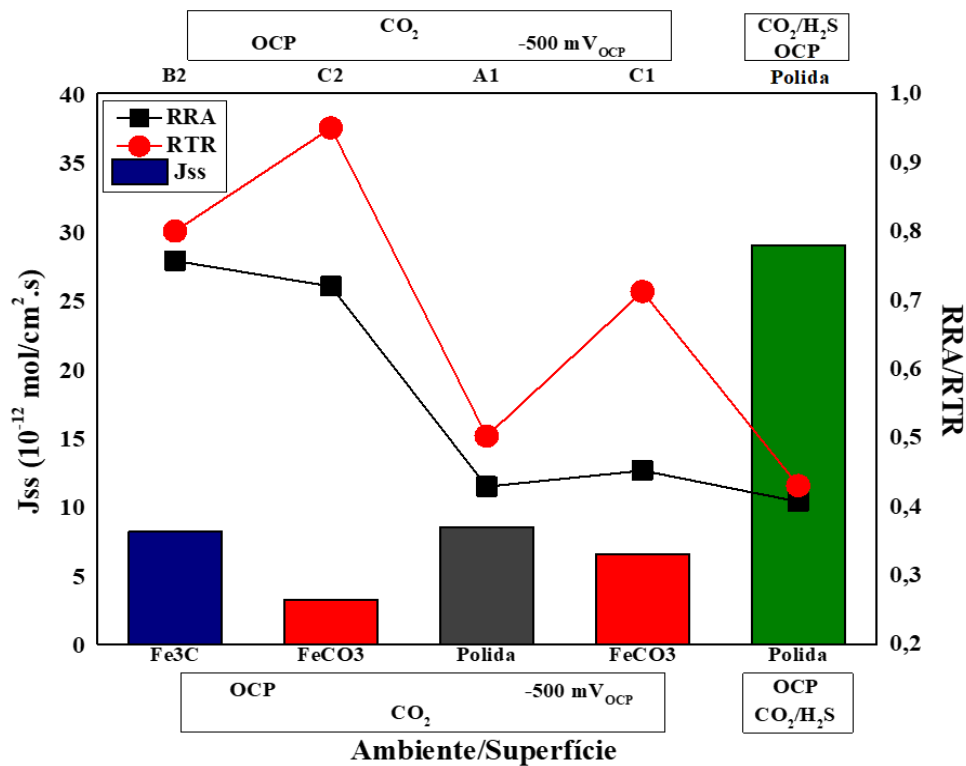


Figura 61: Relação entre o fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}) e as razões de redução em área e de tempo de ruptura para as condições mais severas de fragilização obtidas nesse trabalho.

Nos ensaios realizados no ambiente puro de CO₂, no OCP, de acordo com os parâmetros de RRA e RTR, uma maior fragilização foi observada nas amostras de superfície enriquecida em Fe₃C e com filme de FeCO₃, em condições em que a tensão era aplicada quando a difusão de hidrogênio alcançava o estado estacionário, condições B2 e C2, respectivamente. Sob polarização catódica, maior fragilização foi observada nas superfícies polida e com filme de FeCO₃, nas condições de aplicação de carga no início da difusão de hidrogênio, condições A1 e C1, respectivamente.

Entretanto, quando o aço API 5L X65 foi introduzido no ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S, o mesmo apresentou as menores razões de redução em área e de tempo de ruptura dentre todas as condições estudadas, mostrando a maior fragilização pelo hidrogênio.

Comparando o efeito fragilizante do hidrogênio no aço, entre as condições de superfície estudadas em um mesmo meio não é possível constatar uma relação direta entre J_{ss} e RRA/RTR. Para os ensaios realizados em ambiente de CO₂, no OCP, a amostra de superfície rica em Fe₃C, apresentou o maior fluxo de hidrogênio dentre as três diferentes superfícies estudadas, mas em relação ao efeito fragilizante do hidrogênio no aço sob tensão não foi proporcional, visto seu RRA e RTR. Entretanto, a superfície com filme de FeCO₃ apresentou um fluxo de hidrogênio no estado estacionário menor que para a superfície rica em Fe₃C, mas também apresentou menor RRA e um RTR muito próximo de 1,0, mostrando que não há uma relação direta entre esses parâmetros.

Entretanto, quando comparamos os três diferentes ambientes estudados, observamos que o fluxo de hidrogênio é crescente segundo a sequência, ambiente de CO₂, no OCP e sob polarização catódica, e ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S. Além disso, o efeito deletério do hidrogênio foi observado com maior severidade seguindo a mesma sequência. Sendo assim, é possível concluir que o ambiente de CO₂/H₂S ocasionou tanto uma maior permeação de hidrogênio no material, quanto mais severa fragilização em relação aos outros ambientes, como observado na Figura 61.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo resultou nas seguintes conclusões:

1. O aço API 5L X65 mostrou ser susceptível a fragilização pelo hidrogênio em ambiente de CO₂ puro e de CO₂ com baixo teor de H₂S. A perda de resistência mecânica foi induzida pelo hidrogênio gerado no meio, que foi absorvido pelo aço. Essa conclusão foi suportada pelos resultados obtidos a partir dos ensaios de permeação de hidrogênio e de tração sob baixa taxa de deformação (BTD).
2. A extensão do efeito fragilizante do ambiente de CO₂ depende do potencial eletroquímico da superfície do aço carbono e de sua composição. A permeação de hidrogênio e a fragilização pelo hidrogênio do aço foram mais severas sob polarização catódica do que no potencial de circuito aberto. A reação de redução de hidrogênio foi intensificada sob o potencial de -500 mV em relação ao potencial de circuito aberto e o efeito deletério do hidrogênio foi isolado, pois nessa condição o aço se encontra no domínio de imunidade e abaixo do potencial de equilíbrio H⁺/H₂, e conseqüentemente a dissolução do metal foi suprimida.
3. A permeação de hidrogênio em ambiente de CO₂ puro, no potencial de circuito aberto, foi maior na interface do aço rica em Fe₃C, uma vez que nessa composição de superfície a reação catódica na região limite de difusão é acentuada. Além disso, a superfície com filme de FeCO₃ não atuou como uma barreira para a permeação e difusão de hidrogênio em comparação a superfície polida do aço, apesar de sua capacidade de atenuar as reações catódicas em sistemas de CO₂. Isso ocorreu devido aos poros presentes ao longo do filme no início do ensaio, que facilitaram a saturação de hidrogênio, favorecendo a difusão de hidrogênio através da superfície do aço.
4. O efeito deletério da composição de superfície do aço na permeação de hidrogênio, em ambiente de CO₂ puro e no potencial de circuito aberto, se relaciona com a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio do aço, sendo que a perda de plasticidade foi maior nas superfícies ricas em Fe₃C e em FeCO₃. Essa conclusão foi suportada pelo menor tempo de ruptura e menor redução em área dessas condições de superfície, além do aspecto dúctil e frágil da morfologia dessas superfícies de fratura, observadas no microscópio eletrônico de varredura.

5. A introdução de baixo teor de H₂S no ambiente de CO₂ levou a um efeito de fragilização mais severo, tanto na permeação de hidrogênio quanto na fragilização pelo hidrogênio no aço. Isso pode ser explicado pela dissociação do H₂S que acentua a taxa de reação de redução do hidrogênio, que é absorvido pelo aço. Além disso, uma redução do limite elástico do aço foi observada em ambos os ambientes de ensaio em relação aos resultados obtidos ao ar. Contudo, essa redução foi menor no ambiente de CO₂ com H₂S do que no ambiente de CO₂ puro, evidenciando que o CO₂ foi o fator que mais contribuiu para redução do limite elástico desse aço.

6. A intensidade da permeação de hidrogênio observada nos diferentes ambientes estudados influencia diretamente a perda de plasticidade do aço. Visto que, o efeito fragilizante observado foi crescente segundo a sequência, ambiente de CO₂, no OCP e sob polarização catódica, e ambiente de CO₂ com baixo teor de H₂S, assim como na permeação de hidrogênio.

6. TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

1. Avaliação do mecanismo/morfologia de trincamento interno e externo do aço API 5L X65 para cada condição estudada, a partir do corte transversal à superfície de ruptura das amostras de tração BTB.
2. Estudo comparativo com aços API 5L de maior resistência mecânica em condições similares.
3. Avaliar a influência do CO₂ supercrítico na permeação de hidrogênio e na fragilização do aço.
4. Estudo da influência de variáveis de ensaio, tais como pressão, temperatura e teor de cloreto na fragilização do aço em ambiente de CO₂.
5. Estudar o mecanismo de falha do aço API 5L X65 sob carga constante, com valor de carga aplicado acima do valor observado para a redução do limite elástico.

7. REFERÊNCIAS

- [1] CROLET, J.L., MAISONNEUVE, G., 2000. “Construction of a universal scale of severity for hydrogen cracking”. In: *Proceedings of NACE Corrosion*. Paper n° 127. ISBN: 00127 2000 CP
- [2] DUGSTAD, A., 1992. “The importance of FeCO₃ supersaturation on the CO₂ corrosion of Carbon Steels”. In: *NACE International, Houston, TX, March 1992*.
- [3] DONG, C.F., XIAO, K., LIU, Z.Y., YANG, W.J., LI, X.G., 2010. “Hydrogen induced cracking of X80 pipeline steel”. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. v.17, n.5, pp. 579–586. DOI:10.1007/s12613-010-0360-2
- [4] LIANG, P., DU, C.W., LI, X.G., CHEN, X., ZHANG, L., 2009. “Effect of hydrogen on the stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in Ku’erle soil simulated solution”. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. v. 16, n. 4, pp. 407-413. DOI: 10.1016/S1674-4799(09)60072-8
- [5] HUANG, F., LI, X.G., LIU, J., QU, Y.M., JI, J. and DU, C.W., 2011. “Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steels”. *Journal of Materials Science*. v.46. pp. 715-722. DOI: 10.1007/s10853-010-4799-3
- [6] WANG, P., WANG, J., ZHENG, S., Qi, Y., XIONG, M., ZHENG, Y., 2015. “Effect of H₂S/CO₂ partial pressure ratio on the tensile properties of X80 pipeline steel”. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 40, pp. 11925-11930. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.114
- [7] COONEY, G., LITTLEFIELD, J., MARRIOT, J., SKONE, T. J., 2015. “Evaluating the Climate Benefits of CO₂-Enhanced Oil Recovery Using Life Cycle Analysis”. *Environmental Science & Technology*. v. 49, n. 12, pp. 7491-7500. DOI: 10.1021/acs.est.5b00700
- [8] SAFI, R., AGARWAL, R.K., BANERJEE, S., 2016. “Numerical simulation and optimization of CO₂ utilization for enhanced oil recovery from depleted reservoirs”. *Chemical Engineering Science*. v. 144, pp. 30-38. DOI: 10.1016/j.ces.2016.01.021

- [9] ZHANG, G.A., CHENG, Y.F., 2011. “Localized corrosion of the carbon steel in a CO₂-saturated oilfield formation water”. *Electrochimica Acta*. v. 56, n. 3, pp. 1676-1685. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.10.059
- [10] WAARD, C., MILLIANS, D.E., 1975. “Carbonic acid corrosion steel”. *Corrosion*. v. 31, n. 5, pp. 177–181. DOI: 10.5006/0010-9312-31.5.177
- [11] LINTER, B.R., BURSTEIN, G.T., 1999. “Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions”. *Corrosion Science*. v. 41, n. 1, pp. 117-139. PII: S0010-938X(98)00104-87
- [12] NESIC, S., POSTLETHWAITE, J., OLSEN, S., 1996. “An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions”. *Corrosion Science*. v. 52, n. 4, pp. 280-294. DOI: 10.5006/1.3293640
- [13] KERMANI, M.B., MORSHED, A., 2003. “Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium”. *Corrosion*. v. 59, n. 8, pp. 659-683. DOI: 10.5006/1.3277596
- [14] DUGSTAD, A., LUNDE, L. and NESIC, S., 1994. “Control of internal corrosion in multi-phase oil and gas pipelines”. In: *Prevention of Pipeline Corrosion Conference. Pipe Line Industry and Pipes & Pipelines International, Houston*,
- [15] CROLET, J.L., THEVENOT, N., NESIC, S., 1998. “Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers”. *Corrosion*. v. 54, n. 3, pp. 194-203. DOI: 10.5006/1.3284844
- [16] PESSU, F., BARKER, R., NEVILLE, A., 2015. “The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 (UNS K03014) carbon steel in CO₂-saturated brines”. *Corrosion*. Paper n°5584. v. 71, n. 12, pp. 1452-1466. DOI: 10.5006/1770
- [17] BARKER, R., HUA, Y., NEVILLE, A., 2017. “Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO₂ transport in carbon capture and storage (CCS) – a review”. *International Materials Reviews*. v. 62, n. 1, pp. 1-31. DOI: 10.1080/09506608.2016.1176306
- [18] NORDSVEEN, M., NESIC, S., NYBORG, R., STANGELAND, A., 2003. “A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of

- protective iron carbonate films-Part 1: theory and verification”. *Corrosion* v. 59, n. 5, pp. 443-456. DOI: 10.5006/1.3277576
- [19] ROGOWSKA, M., GUDME, J., RUBIN, A., PANTLEON, K. and AMBAT, R., 2016. “Effect of Fe ion concentration on corrosion of carbon steel in CO₂ environment”. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. v. 51, n. 1, pp. 25-36. DOI: 10.1179/1743278215Y.0000000029
- [20] ASHER, S. L., 2007. *Investigating the mechanism of transgranular stress corrosion cracking in near-neutral pH environments on buried fuel transmission pipelines*. Ph. D. dissertation, The Academic Faculty of School of Materials Science and Engineering. Georgia Institute of Technology. Atlanta, USA. 120, 171-175.
- [21] MOHTADI-BONAB, M.A., ESKANDARI, M., RAHMAN, K.M.M., OUELLET, R., SZPUNAR, J.A., 2016 “An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel”. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, n. 7. 4185-4197. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.031
- [22] LIU, Z., GAO, X., DU, L., LI, J., LI, P., YU, C., MISRA, R.D.K., WANG, Y., 2017. “Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂-saturated brine and vapour-saturated H₂S/CO₂”. *Electrochimica Acta*. v. 232. pp. 528-541. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.114
- [23] ROBERTSON, I.M., SOFRONIS, P., NAGAO, A., MARTIN, M.L., WANG, S., GROSS, D.W., NYGREN, K.E., 2015. “Hydrogen embrittlement understood”. *Metallurgical and Materials TransactionsA*. v. 46, n. 6. 2323-2341. DOI: 10.1007/s11661-015-2836-1
- [24] “NACE Standard TM0198”, 2016. *Slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys for stress corrosion cracking in sour oilfield service*. ISBN: 1-57590051-3
- [25] “ASTM G129–95”, 2000. *Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*. DOI: 10.1520/G0129-00
- [26] “API SPECIFICATION 5L – API Specification for Line Pipe” (2007). *American Petroleum Institute, Forty-fourth Edition*, October, 2007.

- [27] REIS, F. T. C., CASTRODEZA, E. M., BASTIAN, F. L., 2010. *Estudo da influência de pré-deformação na taxa de propagação de trinca de fadiga em junta soldada circunferencial de aço API 5L X65*. In: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ. PRH 35 (Programa de Recursos Humanos) - ANP (Agência Nacional do Petróleo).
- [28] SANTOS, L.A. de M., GOMES, R.E. de S., NOUEIRA, S.G. da S., 2012. *Tecnologia dos dutos de extração de petróleo*. In: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobrás e IF Fluminense.
- [29] KENNEDY, J.L., 1993. *Oil and gas pipeline fundamentals*. Ed. Tulsa, Okla: PennWell Books. Publishing Corporate. 27-40.
- [30] KIEFNER, J., TRENCH, C., 2001. *Oil Pipeline Characteristics and Risk Factors: Illustrations from the Decade of Construction*. In: Report for American Petroleum Institute.
- [31] SILVA, G.V., 2012. *Avaliação da susceptibilidade a corrosão sob tensão do aço inoxidável superduplex UNS S32750 soldado pelo processo TIG orbital em meios contendo Cl⁻, CO₂ e H₂S*. Dissertação de M. Sc., Departamento de Engenharia Mecânica, UFF. Rio de Janeiro, Brasil.
- [32] BROWN, B., PARAKALA, S.R., NESIC, S., 2004. “CO₂ corrosion in the presence of trace amounts of H₂S”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*.
- [33] KOTEESWARAN, M. (2010). *CO₂ and H₂S Corrosion in Pipelines*. M. Sc. Dissertation, University of Stavanger, Norway.
- [34] KAPPES, M., FRANKEL, G.S., SRIDHAR, N., CARRANZA, R.M., 2012. “Reaction paths of thiosulphate during corrosion of carbon steel in acidified brines”. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 159, n. 4, pp. C195-C204. DOI: 10.1149/2.085204je
- [35] LI, H., HUANG, J., SORMAZ, D., NESIC, S., 2008. “A free open source mechanistic model for prediction of mild steel corrosion”. In: *17th International Corrosion Congress*, Paper No. 2659, Las Vegas, USA.

- [36] NESIC, S., LI, H., HUANG, J., SORMAZ, D., 2009. "An open source mechanistic model for CO₂/H₂S corrosion of carbon steel". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Paper No. 09572, Atlanta, USA.
- [37] RIHAN, R.O., 2013. "Electrochemical corrosion behavior of X52 and X60 steels in carbon dioxide containing saltwater solution". *Materials Research*. v. 16, pp. 227-236. DOI: 10.1590/S1516-14392012005000170
- [38] ZHANG, G.A., ZENG, Y., GUO, X.P., JIANG, F., SHI, D.Y., CHEN, Z.Y., 2012. "Electrochemical corrosion behaviour of carbon steel under dynamic high pressure H₂S/CO₂ environment". *Corrosion Science*. v. 65, pp. 37-47. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.007
- [39] ZHOU, C., CHEN, X., WANG, Z., ZHENG, S., LI, X., ZHANG, L., 2014. "Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H₂S-containing solutions". *Corrosion Science*. v. 89, pp. 30-37. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.07.061
- [40] KERMANI, M. B., SMITH, L. M., 1997. *A working party report on CO₂ corrosion control in oil and gas production. Design Considerations*. In: Published for European Federation of Corrosion by The Institute Materials, London. v. 688, n. 23. ISBN: 1-86125-052-5
- [41] SEIERSTEN, M., KONGSHAUG, K.O., 2005. "Chapter 16: Materials selection for capture, compression, transport and injection of CO₂ – Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formation - Results from the CO₂ Capture Project Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion Sources". In: Publishing by Elsevier, Amsterdam. v. 2, pp. 937-953. DOI: 10.1016/B978-008044570-0/50143-4
- [42] MIGLIN, B.P., SKOGSBERG, L.A., GRIMES, W.D., 2005. "Sulphide Stress Cracking of low alloy steel Uniaxial tension and DCB test in modified NACE environment". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 05086.
- [43] ZHOU, X., JEPSON, W.P., 1994. "Corrosion in Three-Phase Oil/Water/Gas Slug Flow in Horizontal Pipes". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 94026.

- [44] CHEN, Y., CHEN, H.J., JEPSON., 1999. "Effects of multiphase flow on corrosion inhibitor". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 12.
- [45] YANG, Y., BROWN, B., NESIC, S., 2012. "Study of protective iron carbonate layer dissolution in a CO₂ corrosion environment". In: *NACE Corrosion Conference and Expo*, Salt Lake City.
- [46] HASSANI, S., 2012. *Erosion-corrosion in CO₂ saturated systems in presence of sand, inhibitor, oil and high concentration of salt*. PhD. Dissertation. University of Tulsa, Oklahoma, USA.
- [47] LIU, Q.Y., MAO, L.J., ZHOU, S.W., 2014. "Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments". *Corrosion Science*. v. 84, pp. 165-171. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.03.025
- [48] MORAES, F. D., 2000. "Characterization of CO₂ Corrosion Products Scales Related to Environmental Conditions". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 30.
- [49] NESIC, S., LUNDE, L., 1994. "Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow". *Corrosion*. v. 50, n. 9, pp. 717-727.
- [50] DUGSTAD, A., 2006. "Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion – Part 1. Mechanism". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 111.
- [51] HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., 2015. "Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel in supercritical CO₂-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO₂". *The Journal of Supercritical Fluids*. v. 97, pp. 224-237. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.12.005
- [52] PESSU, F., BARKER, R., NEVILLE, A., 2014. "Understanding Pitting Corrosion Behaviour of X-65 (UNS K03014) Carbon Steel in CO₂ Saturated Environments: The Temperature Effect". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n°4214.
- [53] BUENO, A.H.S., MOREIRA, E.D., GOMES, J.A.C.P., 2014. "Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel". *Engineering Failure Analysis*. v. 33, pp. 163-175. DOI:10.1016/j.engfailanal.2013.11.012.

- [54] BUENO, A.H.S., MOREIRA, E.D., SIQUEIRA, P., GOMES, J.A.C.P. (2014). “Effect of cathodic potential on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution”. *Materials Science & Engineering A*. v. 597, pp. 117-121, DOI: 10.1016/j.msea.2013.12.033.
- [55] CHEN, W., EADIE, R.L., SUTHERBY, R.L., 2008. “Chapter 2: Environmental effects on near-neutral pH stress corrosion cracking in pipelines”. *Book: Environment-Induced Cracking of Materials*. Imprint: Elsevier Science. pp. 211-220. DOI: 10.1016/B978-008044635-6.50059-5
- [56] CAYARD, M. S., JOIA, J. B. M., BEZERRA, P. S., ASSUNÇÃO, F.C.R., 1999. “Fracture Toughness and Mechanical Properties of C-Mn Steels Exposed to Wet H₂S Environments”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Corrosion. Paper n° 384.
- [57] TAWNS, A., 2000. “Cathodic Protection at a Simulated Depth of 2500m”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Corrosion. Paper n° 134.
- [58] UHLIG, H.H. (2000). *Uhlig’s Corrosion Handbook*. Ottawa, Ontario, Canada. Edited by R. Winston Revie. Editora John Wiley Sons, Inc. 2000.
- [59] GENTIL, V. “Corrosão”. LTC, 4° ed., 2003. Rio de Janeiro.
- [60] JAMBO, H. C. M., GOMES, J. A. C. P., 2004. “Stress Corrosion Cracking of duplex Stainless Steel in Water Treatment Units”. In: *Proceedings of the 10th Middle East Corrosion Conference*. Houston, EUA.
- [61] FERREIRA, R. J., GOMES, J. A. C. P., JOIA, C. J. B. M., 2002. “Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio do Aço API C110 Utilizado na Indústria do Petróleo”. In: *6 °COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de Materiais. 22 °CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão*. Salvador – Bahia, 2002.
- [62] DEMORI, D. M., 2011. *Avaliação do aço UNS S32760 submetido ao ensaio de tração a baixa taxa de deformação: Influência da proteção catódica*. Dissertação de M. Sc. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS, Porto Alegre.

- [63] COCCO, D., FRANZESE, E., IACOVIELLO, F., NATALI, S., 2009. “22 Cr 5 Ni duplex and 25 Cr 7 Ni super duplex stainless steel: Hydrogen influence on fatigue crack propagation resistance”. *Engineering Fracture Mechanics*. v. 75, pp. 705-714.
- [64] KAPPES^a, M., FRANKEL, G.S., SRIDHAR, N., CARRANZA, R.M., 2012. “Corrosion behaviour of carbon steel in acidified, thiosulfate containing brines”. *Corrosion*. v. 10, pp. 872-884.
- [65] MULLET, M., BOURSQUOT, S., ABDELMOULA, M., 2002. “Surface chemistry and structural properties of Mackinawite”. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 5, 829-836.
- [66] SINGER, M., KHAMIS, J., NESIC, S., 2013. “Experimental study of sour top of the line corrosion using a novel experimental setup”. *Corrosion*. v. 69, pp. 624-638.
- [67] SUN, W., NESIC, S., PAPA VINASAM, S., 2006. “Kinetics of iron sulphide and mixed iron sulphide/carbonate scale precipitation in CO₂/H₂S corrosion”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Paper No. 06644, New Orleans, 2006.
- [68] CASALES, M., SALINAS-BRAVO, V., ESPINOLA-MEDINA, M., MARTINEZ-VILLAFANE, A., GONZALEX-RODRIGUEZ, J., 2004. “Electrochemical noise generated during the stress corrosion cracking of sensitized alloy 690”. *Journal of Solid-State Electrochemistry*. v. 8, n. 5, pp. 290-295. ISSN:1432-8488
- [69] KOLAT, V.S., BAYRI, N., ATALAY, S. 2002. “Hydrogen effect on the field dependence of Young’s modulus of FeCuNbSiB alloy”. *Journal of Alloys and Compounds*. 343, 234-237. PII: S0925-8388(02)00401-2
- [70] DURAIRAJAN, A., KRISHNIYER, A., HARAN, B., WHITE, R.E., 2000. “Characterization of hydrogen permeation through a corrosion-resistant zinc-nickel-phosphorous alloy”. *Corrosion*. v. 56, n. 3, pp. 283-288. DOI: 10.5006/1.3287655
- [71] PARKINS, R.N., BLANCHARD Jr., W.K., DELANTY, B.S., 1994. “Transgranular stress corrosion cracking of high-pressure pipelines in contact with solutions of near neutral pH”. *Corrosion*. v. 50, n. 5, pp. 394-408. DOI: 10.5006/1.3294348
- [72] NACE Standard TM 0177-96 (1996). *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*. ISBN: 1-57590-036-X.

- [73] CONTRERAS, A., ALBITER, A., SALAZAR, M., PEREZ-CAMPOS, R., 2005. “Slow strain rate corrosion and fracture characteristics of X52 and X70 pipeline steels”. *Materials Science and Engineering A*. v. 407, n. 1, 45-52. DOI: 10.1016/j.msea.2005.07.028
- [74] BALLESTEROS, A. F., PONCIANO, J. A. C., BOTT, I. S., 2010. “Study of the susceptibility of API 5L X80 girth welds to sulphides stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement”. In: *Proceedings of the 8th International Pipeline Conference IPC-2010*. IPC2010 31243. Calgary, Alberta, Canada.
- [75] CASTANEDA, H., LEIS, B. N., 2007. “Influence of H₂S and CO₂ corrosion scales on hydrogen permeation in X65 steel”. In: *Corrosion. NACE Conference Series*, Paper no 07499.
- [76] YANG, J., ZHANG, L., XU, L., LU, M., 2008. “Influence of H₂S and CO₂ corrosion scales on the hydrogen permeation in X65 steel”. In: *Corrosion. NACE Conference & Expo*. Paper no 08412.
- [77] ZAFAR, M. N., RIHAN, R., AL-HADHRAMIA, L., 2015. “Evaluation on the corrosion resistance of SA-543 and X65 steels in emulsion containing H₂S and CO₂ using a novel emulsion flow loop”. *Corrosion Science*. v. 94, pp. 275-287. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.02.013
- [78] SKAR, J. I., ANDERSEN, R. T., BAPTISTA, I. P., GUEDES, F. M. F., HENRIQUES, C. C. D., MOREIRA, R. M., 2012. “CO₂/H₂S corrosion prediction – Laboratory testing and interpretation of data”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 1522.
- [79] SUN, W., SMITH, S. N., LING, S., PACHECO, J. L., FRANCO, R. J., 2010. “A parametric study of sour corrosion of the carbon steel”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 10356.
- [80] NOR, A. M., SUHOR, M. F., ABAS, A. Z., MAT, S., (2014). “Effect of CO₂/H₂S on corrosion behavior of API 5L X65 carbon steel in high pCO₂ environments”. In: *Offshore Technology Conference Asia*, in Kuala Lumpur, Malaysia.

- [81] HAO, W., ZHANG, L., YANG, J., LI, H., DING, J., LU, M., 2011. “Effect of H₂S/CO₂ corrosion scales on hydrogen permeation”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n°11293
- [82] ZHAO, W., ZHANG, T., ZHAO, Y., SUN, J., WANG, Y., 2016. “Hydrogen permeation and embrittlement susceptibility of X80 welded joint under high-pressure coal gas environment”. *Corrosion Science*. v. 111, pp. 84-97. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.04.029
- [83] ZHANG, Z., ZHANG, N., LIU, Z., ZHAO, W., 2018. “Synergistic effects of corrosion time and stress on corrosion of casing steel in H₂S/CO₂ gas wells”. *Materials and corrosion*. v. 69, pp. 386-392. DOI: 10.1002/maco.201709676
- [84] DA SILVA, S. C., DE SOUZA, E. A., PESSU, F., HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., PONCIANO GOMES, J. A. C., 2019. “Cracking mechanism in API 5L X65 steel in a CO₂-saturated environment”. *Engineering Failure Analysis*. 99, 273-291. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2019.02.031
- [85] CHIAVERINI, V., 1955. *Geologia e Metalurgia: Aços carbono e aços ligas – Constituição, propriedades, tratamentos térmicos e aplicações*. Publicação do Centro Moraes Rego, Órgão do Curso de Engenharia de Minas e Metalurgista da Escola Politécnica da USP.
- [86] PESSU, F., HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., 2016. “An investigation of the overall corrosion behaviour of X65 (UNS K03014) carbon steel in different H₂S-CO₂-containing environments”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 7643.
- [87] FARELAS, F., GALICIA, M., BROWN, B., NESIC, S., CASTANEDA, H., 2010. “Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS”. *Corrosion Science*. v. 52, n. 2, pp. 509-517. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.10.007.
- [88] NESIC, S., THEVENOT, N., CROLET, J.L., DRAZIC, D.M., 1996. “Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂ - Basics revisited”, In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Houston, TX (United States). Paper n° 3.

- [89] MOHAMMED S., HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., 2017. “Investigation pitting in X65 carbon steel using potentiostatic polarisation”. *Applied Surface Science*. v. 423, pp. 25-32. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.015
- [90] HUA, Y., BARKER, R., CHARPENTIER, T., WARD, M., NEVILLE, A., 2015. “Relating iron carbonate morphology to corrosion characteristics for water-saturated supercritical CO₂ systems”. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 98, pp. 183-193. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.12.009.
- [91] DUSTAD, A., HEMMER, H., SEIERSTEN, M., 2001. “Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation”. *Corrosion*. v. 57, n. 4, pp. 369-378, DOI: 10.5006/1.3290361
- [92] BARKER, R., AL SHAAILI, I., DE MOTTE, R. A., BURKLE, D., CHARPENTIER, T., VARGAS, S.M., NEVILLE, A., 2019. “Iron carbonate formation kinetics onto corroding and pre-filmed carbon steel surfaces in carbon dioxide corrosion environments”. *Applied Surface Science*. v. 469, pp. 135-145. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.10.238
- [93] STEELE A., FRIES, M. D., AMUNDSEN, H. E. F., MYSEN, B. O., FOGEL, M. L., SCHWEIZER, M., BOCTOR, N.Z., 2007. “Comprehensive imaging and Raman spectroscopy of carbonate globules from Martian meteorite ALH 84001 and terrestrial analogue from Svalbard”. *Meteoritics & Planetary Science*. v. 42, n. 9, pp. 1549-1566.
- [94] FARJADO, V., BROWN, B., YOUNG, D., NESIC, S., 2013. “Study of the solubility of iron carbonate in the presence of acetic acid using an EQCM”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*. Paper n° 2452.
- [95] RRUFF Project website. An integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. Search RRUFF sample data. Siderite R040034. Disponível em: <http://rruff.info/siderite/display=default/R040034>. Acesso: 08 de janeiro de 2019.
- [96] REMITA, E., TRIBOLLET, B., SUTTER, E., VIVIER, V., ROPITAL, F., KITTEL, J., 2008. “Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂: quantitative contribution of the buffering effect. *Corrosion Science*. v. 50, n. 5, pp. 1433–1440, DOI: 10.1016/j.corsci.2007.12.007.

- [97] BEVERSKOV, B., PUIGDOMENECH, I., 1996. "Revised Pourbaix Diagrams for iron at 25-300°C". *Corrosion Science*. v. 38, n. 12, pp. 2121-2135. DOI: 10.1016/S0010-938X(96)00067-4
- [98] POURBAIX, M. 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 1st ed.; Pergamon Press: Bristol, UK.
- [99] MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S., 2002. "Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions". *Corrosion Science*. v. 44. pp.1223-1246. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00141-X
- [100] PLENNEVAUX, C., KITTEL, J., FREONESE, M., NORMAND, B., ROPITAL, F., GROSJEAN, F. CASSAGNE, T., 2013. "Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H₂S environment". *Electrochemistry Communications*. v. 26, pp. 17-20. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.10.010.
- [101] ASTM G148-97, (2011). *Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*. DOI: 10.1520/G0148-97R11.
- [102] PAOLINELLI, L. D., PÉREZ, T., SIMISON, S. N., 2008. "The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion". *Corrosion Science*. v. 50, n. 9, pp. 2456-2464. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.06.031.
- [103] YIN, Z. F., FENG, Y. R., ZHAO, W. Z., BAI, Z. Q., LIN, G. F., 2009. "Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel". *Surface and Interface Analysis*. v. 41, pp. 517-523. DOI: 10.1002/sia.3057
- [104] WEI, F.G., TSUZAKI, K., 2012. *Hydrogen trapping phenomena in martensitic steels. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies – Volum 1: The problem, its characterization and effects on particular alloy classes*. 1st edition. Woodhead Publishing.
- [105] CHOO, W.Y., LEE, J.Y, 1982. "Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron". *Metallurgical Transactions A*. 13A, 135-140.
- [106] ASTM G129-95 (2000). *Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*. DOI: 10.1520/G0129-00

- [107] VANCOSTANABLE, A., DURET-THUAL, C., BOSH, C., DELAFOSSE, D. 2014. “Stress Corrosion Cracking of ferrite-pearlitic steel in aqueous environment containing dissolved CO₂”. In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Houston, TX (United States). ISBN 4321 2014 CP, 2014.
- [108] MOHTADI-BONAB, M.A., SZPUNAR, J.A., RAZAVI-TOUSI, S.S., 2013. “A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steel”. *Engineering Failure Analysis*. v. 33, pp. 163-175, DOI: 10.1016/j.engfailanal.2013.04.028
- [109] GODEFROID, L. B.; CÂNDIDO, L. C.; MORAIS, W. A. 2008. *Análise de Falhas (Curso)*. ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo.
- [110] KERLINS, V., PHILLIPS, A., 1992. *Modes of Fracture*. In: *Fractography ASM Handbook*. 2ed. EUA: ASM International. 12, 33-140.
- [111] KELLEN, R.S.L. BOTT, I.S. PONCIANO, J.A., 2015. “Laboratory Investigation of Environmentally Induced Cracking of API-X70 and X80 Pipelines Steels”. In: *24^o OMAE*, DOI: 10.1115/OMAE2005-67560.
- [112] EL-ZHRY EL-YAFI, A. K., EL-ZEIN, H., 2015. “Technical crystallization for application in pharmaceutical material engineering: Review article”. *Asian Journal of Pharmaceutical Science*. v. 10, n. 4, pp. 283-291. DOI: 10.1016/j.ajps.2015.03.003
- [113] DIRSKEN, J.A., RING, T.A., 1991. “Fundamental of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology”. *Chemical Engineering Science*. v. 46, n. 10, pp. 2389-2427. DOI: 10.1016/0009-2509(91)80035-W
- [114] BUCKTON, G., 2007. *Solid-state properties, Aulton's pharmaceuticals. The science of dosage form design*, In: Aulton M.E. 3rd ed. London: Churchill Livingstone. p. 110-120
- [115] LIU, X.J., WANG, H., SU, C. H., ZHANG, P. W., BAI, J. B., 2010. “Controlled fabrication and characterization of microspherical FeCO₃ and α -Fe₂O₃”. *Journal of Colloid Interface Science*. v. 351, n. 2, pp. 427–432. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.08.017
- [116] MA, Z., YANG, Y., BROWN, B., NESIC, S., SINGER, M., 2018. “Investigation of precipitation kinetics of FeCO₃ by EQCM”. *Corrosion Science*. v. 141, pp. 195-202. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.06.017

- [117] SUN, W., NESIC, S., 2008. “Kinetics of corrosion layer formation: Part 1 – Iron carbonate layers in carbon dioxide corrosion”. *Corrosion*. v. 64, n. 4, pp. 334-346. DOI: 10.5006/1.3278477
- [118] GHOSH, G., ROSTRON, P., GARG, R., PANDAY, A., 2018. “Hydrogen induced cracking of pipeline and pressure vessel steels: A review”. *Engineering Fracture Mechanics*. v. 199, pp. 609-618. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2018.06.018
- [119] FASSINA, P., BOLZONI, F., FUMAGALLI, G., LAZZARI, L., VERGANI, L., SCIUCCATI, A., 2012. “Influence of hydrogen and low temperature on mechanical behaviour of two pipeline steels”. *Engineering Fracture Mechanics*. v. 81, pp. 43-55. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2011.09.016
- [120] MA, H., CHENG, X. LI, G., CHEN, S., QUAN, Z., ZHAO, S., NIU, L., 2000. “The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions”. *Corrosion Science*. v. 42, n. 10, pp. 1669-1683. DOI: 10.1016/s0010-938x(00)00003-2
- [121] RRUFF Project website. An integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. Search RRUFF sample data. Mackinawite R060388. Disponível em: <http://rruff.info/mackinawite/display=default/R060388>. Acesso: 02 de agosto de 2019.
- [122] FOLENA, M. C., 2017. *Estudo da permeação de hidrogênio e fragilização pelo hidrogênio em um aço API 5L X80*. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [123] SHOESMITH, D. W., TAYLOR, P., BAILEY, M. G., OWEN, D. G., 1980. “The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C”. *Journal of Electrochemical Society*. v. 127, n. 5, pp. 1007. DOI: 10.1149/1.2129808
- [124] YU, C., WANG, H., GAO, X., 2018. “Corrosion behavior of carbon steel with pearlite-ferrite microstructure in water-saturated supercritical H₂S/CO₂ environment”. *International Journal of Electrochemical Science*. v.13, pp. 6059-6071. DOI: 10.20964/2018.06.22

- [125] KERMANI, M.B., 2000. "Materials optimisation for oil and gas sour production". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Houston, TX. Paper 156.
- [126] MISHRA, B., OLSON, D. L., AL- HASSAN, S. SALAMA, M. M., 1992. "Physical characteristics of iron carbonate scale formation in linepipe steels". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Houston, TX, Paper 13. pp.1-13
- [127] VIDEM, K., KVAREKVAAL, J. PEREZ, T., FITZSIMONS. G., 1998. "Surface effects on the electrochemistry of iron and carbon steel electrodes in aqueous CO₂ solutions". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Houston, TX, Paper 1.
- [128] BROWN, B., NESIC. S., 2005. "CO₂/H₂S corrosion under scale forming conditions". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Houston, TX, Paper 5625.
- [129] SCHMITT, G., ENGELS, D., 1988. "SEM/EDX Analysis of corrosion products for investigations on metallurgy and solution effects in CO₂ corrosion". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, St. Louis. Paper 149.
- [130] CROLET, J. L., THEVENOT, N., NESIC, N., 1996. "Role of conductive corrosion products on the protectiveness of corrosion layers". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Houston, TX, Paper 4.
- [131] LEE, K.-L. J., NESIC, S., 2005. "The effect of trace amount of H₂S on CO₂ corrosion investigated by using the EIS technique". In: *NACE International Corrosion Conference and Expo*, Houston, TX, Paper 5630.
- [132] BAI, P., ZHENG, S., ZHAO, H., DING, Y., WU, J., CHEN, C., 2014. "Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment". *Corrosion Science*. v. 87, pp. 397-406. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.06.048.
- [133] HUANG, F., CHENG, P, ZHAO, X. Y., LIU, J., HU, Q., CHENG, Y.F., 2017. "Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H₂S environments". *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 42, n.7, pp. 4561-4570. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.1300360-3199

ANEXO



Contents lists available at ScienceDirect

Engineering Failure Analysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/engfailanal

Cracking mechanism in API 5L X65 steel in a CO₂-saturated environment



Samara Cruz da Silva^{a,*}, Eduardo Alencar de Souza^a, Frederick Pessu^b, Yong Hua^b, Richard Barker^b, Anne Neville^b, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes^a

^a Department of Metallurgical and Materials Engineering (COPPE/UFRJ)-Labcorr, Federal University of Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco I, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brazil

^b Institute of Functional Surfaces, Faculty of Mechanical Engineering, University of Leeds, Leeds, United Kingdom

ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrogen embrittlement
Surface layers
Corrosion
Pipeline failures

ABSTRACT

Hydrogen charging in low alloy steels poses a significant problem in the oil and gas industry. Detrimental hydrogen effects are not commonly expected in CO₂ aqueous environments. However, the acid nature of these environments and the high corrosion rates expected justify the assessment of cracking susceptibility of carbon steel in a CO₂-saturated environment as presented in this work. The focus of this investigation is to understand how different surface films/corrosion products influence the hydrogen permeation and cracking mechanism of an API 5L X65 carbon steel in a saturated CO₂ environment. The experiments were carried out to assess hydrogen permeation at open circuit potential on steel samples which were either wet-ground, or pre-filmed with iron carbide (Fe₃C) rich or iron carbonate (FeCO₃) layers. Tafel measurements were also performed to determine the effect of the surface composition on the cathodic reactions. Slow strain rate tests (SSRT) were conducted in order to evaluate the effects of hydrogen on the cracking mechanisms of the steel in this sweet environment. Results indicated that at open circuit conditions, Fe₃C was able to increase the steady state hydrogen permeation current due to accentuation of the cathodic hydrogen-evolution reaction. Although FeCO₃ suppressed the cathodic reaction at the steel surface, the development of the protective and densely packed crystalline layer increased hydrogen uptake marginally from that of the ground steel reduced. SSRT indicated a very moderate loss of ductility in wet-ground and FeCO₃ steel surface conditions. However, a more significant reduction in area was observed in the tests carried out on Fe₃C rich samples. These results imply that a corroded API 5L X65 steel surface in a CO₂ rich environment can enhance the hydrogen embrittlement (HE) susceptibility and as such, hydrogen permeation susceptibility needs to be considered in material selection.

1. Introduction

Carbon steel pipelines play an extremely important role throughout the world as a transporting system of oil and gas over long distances from their sources to ultimate consumers. Under specific operating conditions, the risk of hydrogen embrittlement of steels can be one of the primary concerns. CO₂ is known for its strong impact on corrosion. Besides its impact on global electrochemical kinetics, CO₂ might also have a direct contribution to the hydrogen charging mechanism [1], seeing that is well-known that in

* Corresponding author.

E-mail address: maraufjr@hotmail.com (S.C.d. Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.02.031>

Received 20 August 2018; Received in revised form 29 January 2019; Accepted 14 February 2019

Available online 15 February 2019

1350-6307/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

aqueous solutions containing dissolved CO₂, the cathodic reaction rate is enhanced, in comparison with strong acid solutions at the same pH [2–4]. However, within different oil and gas environments, it is possible for different surface films to evolve on the steel surface. Some of these film layers have been shown to promote corrosion of the steel surface through galvanic effects or internal acidification, as is the case with iron carbide (Fe₃C) [5,6] while other films are capable of stifling the corrosion reaction, such as iron carbonate (FeCO₃) [7–9]. Given that such film formation processes have a strong impact on corrosion and the cathodic reaction rates, the film formation process may have a direct influence on the hydrogen charging mechanism. The presence of different films may potentially modify the net charging flux.

The purpose of this work is to investigate the influence of corrosion product layer on the hydrogen charging and permeation characteristics of API 5L X65 carbon steel in a purely CO₂-containing environment. This objective is achieved through the comparison of wet-ground steel samples compared to those with Fe₃C and FeCO₃ rich surfaces. The tested samples are filmed under controlled conditions adjusted to produce consistent and repeatable Fe₃C and FeCO₃ layers on the steel surface. Cathodic Tafel measurements are then performed in CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution, pH 3.8, room temperature to assess the effect of the film on the cathodic reaction. In the same solution, hydrogen permeation measurements are performed using 3 mm thick steel samples under the same conditions to determine the influence of the film on the hydrogen permeation rates. Slow Strain Rate Tests (SSRT) were performed in order to investigate the effect of hydrogen on tensile samples of carbon steel, according to NACE TM0198 and ASTM G129 [10,11]. These tests were carried out in air - considered as a baseline condition - and in solution using the hydrogen permeation data as a reference to adjust the loading procedure of the different tensile samples.

2. Experimental procedure

The material used in this study is an API 5L X65 carbon steel. The steel is composed by a ferritic-pearlitic microstructure, as observed from the optical microscope image shown in Fig. 1. The image was obtained by polishing the surface using 3 μm diamond suspension to attain a mirror finish, followed by etching in a 2% Nital solution for 10 to 20 s. The chemical composition of the steel is also indicated in Table 1.

The study was divided into three stages; film generation/growth, hydrogen permeation experiments and slow strain rate tests. The details of each stage are outlined in the following sections. In the film formation and hydrogen permeation experiments, samples of 25 mm diameter and 3 mm thickness were used. In SSRT, standards samples of 25.4 mm length and 3.81 mm diameter were used, according to NACE TM0198 [10].

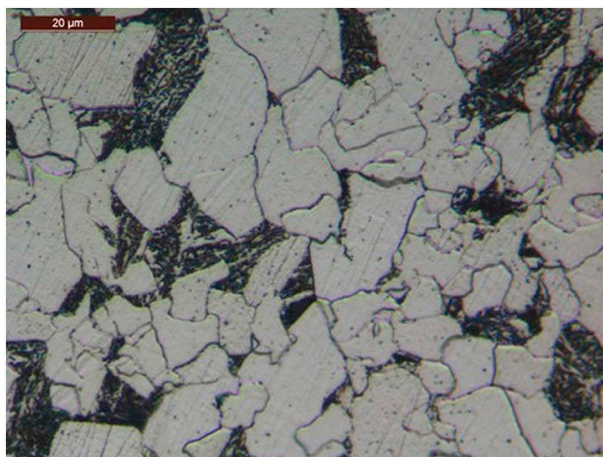


Fig. 1. Microstructure ferritic-pearlitic of API 5L X65 steel.

Table 1

Elemental composition (wt%) of API 5L X65 carbon steel.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	V	Fe
0.10	0.19	1.43	0.007	0.001	0.12	0.16	0.07	0.09	Balance

2.1. Film growth/generation experiments

All hydrogen permeation samples were polished on both sides with silicon carbide (SiC) paper grit 1200, both for the film formation tests and for the hydrogen permeation tests. SSRT samples were prepared of the same way.

The first test step was the production of steel samples with different surface compositions. Three surface conditions were accounted to subsequently perform the hydrogen permeation and SSRT. These were:

- I. The as-received circular plate sample, was polished on both sides wet-ground for permeation tests, as well as the as-received tensile standard sample for SSRT.
- II. The sample with an Fe_3C rich surface generated in a CO_2 -saturated 3.5 wt% NaCl solution at pH 3.8, at 30 °C for 20 h was placed at the hydrogen charging side of the permeation cell. At the anodic side the wet-ground sample surface was placed; and for SSRT sample, the surface was totally enriched with Fe_3C , at the same condition used for hydrogen permeation samples.
- III. The sample with an FeCO_3 film generated in a CO_2 -saturated 3.5 wt% NaCl solution at pH 6.6, at 70 °C for 20 h placed at the hydrogen charging side of the permeation cell. At the anodic side the sample surface was wet-ground was placed; and FeCO_3 film surface was formed on SSRT samples at the same condition used for hydrogen permeation samples.

To generate the Fe_3C and FeCO_3 surfaces on the permeation and tensile steel samples, specimens were immersed in a 1L CO_2 -saturated brine solution, with one side masked off for permeation experiments, at the conditions previously specified. These experiments were performed using the setup shown in Fig. 2. The solution was pre-saturated by bubbling in CO_2 for 1 h and to remove oxygen (O_2) from the system. CO_2 was also bubbled during the experiment to maintain saturation. All film formation experiments were conducted in static conditions with a low stir rate of 250 rpm to provided agitation of the test solution.

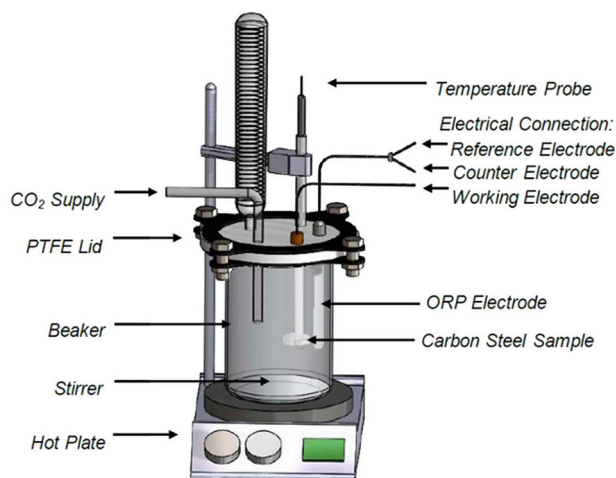


Fig. 2. Schematic of test cell for electrochemical measurements during Fe_3C and FeCO_3 film formation.

The Linear Polarisation Resistance (LPR) technique was used during the film formation process in order to monitor the correlation between film formation and the corrosion rate. The working electrode was used together with a Ag/AgCl reference electrode and platinum counter electrode to carry out the electrochemical measurements. LPR was determined by polarising the working electrode from -20 mV to $+20$ mV vs OCP at a scan rate equal to 0.25 mV/s every 15 min. The resulting polarisation resistance (R_p) was adjusted based on the solution resistance (determined from AC impedance measurements) to extract the charge transfer resistance (R_{ct}). This resistance was subsequently converted into corrosion rate through the application of the Stern-Geary relationship, using appropriate values of anodic and cathodic Tafel constants determined experimentally and Faraday's Law.

Once the film formation process was completed at either 30 °C/pH 3.8 or 70 °C/pH 6.6, the sample was either removed from the test solution, unmasked, cleaned and positioned directly into a Devanathan-Stachurski permeation cell for tests conducted at ambient conditions (CO_2 -saturated 3.5 wt% NaCl brine at pH 3.8) or into the SSRT cell under the same conditions. Samples embedded in resin were placed into a second cell (as shown in Fig. 2) for cathodic Tafel polarisation carried out to determine the surface film influence on the cathodic reactions. The cathodic Tafel measurements were performed by polarising from OCP down to -600 mV vs OCP and scan rate equal to 0.25 mV/s. The plots were then corrected for the solution resistance determined using AC impedance measurements to provide accurate relationships between the applied voltages and the measured current.

Separate anodic and cathodic polarisation scans were also performed at the end of each film formation step to determine the appropriate values of anodic and cathodic Tafel constants to support the conversion of the charge-transfer resistance into corrosion rate based on Stern-Geary coefficient in conjunction with Faraday's Law. However, once these anodic and cathodic Tafel measurements were performed, the experiments were ended and no further electrochemical measurements or surface analysis was performed on the system as such extensive polarisation may have changed the characteristics of the surface or contaminated the test solution.

Corrosion current density, i_{corr} , is related to R_p by the Stern-Geary coefficient, as indicated on Eq. (1).

$$i_{\text{corr}} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq. (1)}$$

In which: B is Stern-Geary coefficient; i_{corr} in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and B in $\text{V}/\text{d}\acute{\text{e}}\text{c}\text{a}\text{d}\text{a}$.

The determination of the linear polarisation resistance (R_p) of the electrode, through Eq. (2):

$$R_p = \Delta E / \Delta i \quad \text{Eq. (2)}$$

In which: R_p is the linear polarisation resistance in $\Omega \cdot \text{cm}^2$; ΔE is the potential variation around the corrosion potential and i is the current density read for each potential scan.

The Stern-Geary coefficient is related to the coefficients of the anodic and cathodic branches of the Tafel curve, being given by the Eq. (3):

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq. (3)}$$

In which: β_a is the Tafel coefficient for anodic polarisation and β_c is the Tafel coefficient for cathodic polarisation.

Faraday's law is then used to determine corrosion rate using the Eq. (4):

$$\Delta m = (MA/nF)Q \quad \text{Eq. (4)}$$

In which: Δm represents the mass gain (mg), A is the area (cm^2), M is the molar mass of the formed compound (g/mol), n is the number of electrons involved in the redox process, F is Faraday's constant (C/mol) and Q is the charge corresponding to each cathode peak (mC/cm^2).

2.2. Hydrogen permeation experiments

Permeation measurements were performed using a Devanathan-Stachurski cell (Fig. 3) at ambient temperature in a CO_2 -saturated 3.5 wt% NaCl brine at pH 3.8. Measurements were conducted on 25 mm diameter, 3 mm thick samples with an exposed surface area of 1 cm^2 to each side of the cell. All tests were performed at OCP.

The left compartment shown in Fig. 3 is the cathodic side, in which the generation of hydrogen occurs; in this study the generation of hydrogen was provided by the natural rate of the cathodic reduction of hydrogen ions at OCP. The right compartment of the cell is the anodic side, where the oxidation of atomic hydrogen that diffuses through the steel sample occurs. The anodic side of the cell contained an Ag/AgCl reference electrode (RE), a platinum counter electrode (CE) and the steel sample as the working electrode (WE) for both sides of the cell. The steel sample is located in the central part of the cell and separates the anodic and cathodic compartments.

For the hydrogen permeation tests, the anodic side was first filled with 1 M NaOH. The OCP was monitored for 2 h, after which a potential of 100 mV vs OCP was applied overnight. After this time, the anodic current had stabilised and the CO_2 -saturated 3.5 wt% NaCl solution was added to the cathodic side and the anodic side current was continuously measured for more 20 h. The test matrix implemented comprised of varying the surface state of the sample at the cathodic side (either wet-ground, Fe_3C rich or FeCO_3 rich).

In addition, longer permeation tests were performed to achieve a better understanding of correlation between hydrogen

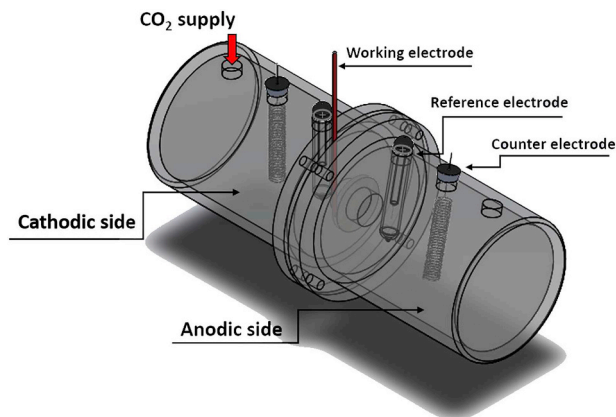


Fig. 3. Schematic drawing of Devanathan-Stachurski cell for hydrogen permeation tests. Cathodic side to the left filled with CO_2 -saturated 3.5 wt% NaCl solution. Anodic side to the right filled with 1M NaOH.

permeation flux and Fe₃C enrichment at the carbon steel surface. This test was performed over 180 h to observe the evolution of the hydrogen permeation current from the first 20 h of test that should be similar to the permeation current corresponding to the wet-ground surface condition, to the elapsed time necessary to produce the Fe₃C enriched surface, when the expected hydrogen permeation current should be higher.

2.3. Slow strain rate tests (SSRT)

Slow Strain Rate Tests were performed in order to investigate the effect of the CO₂ environment on API 5 L X65 steel. Tests in air were previously performed aiming to provide a baseline for the assessment of the mechanical response of the steel without any influence of the environment. These results were compared to those obtained in a CO₂-saturated environment for the steel with different surface conditions. Standard samples were used, according to NACE TM0198 [10]. All tests were performed at OCP. Fig. 4 shows a schematic drawing of cell used for SSRT.

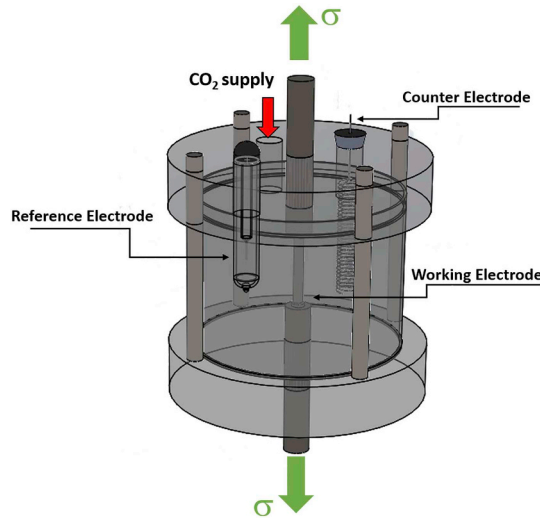


Fig. 4. Schematic drawing of cell used in the slow strain rate tests.

SSRT conditions were defined according to the flow sheet and schematic drawing of the hydrogen permeation curve presented in Fig. 5 and in Fig. 6, respectively.

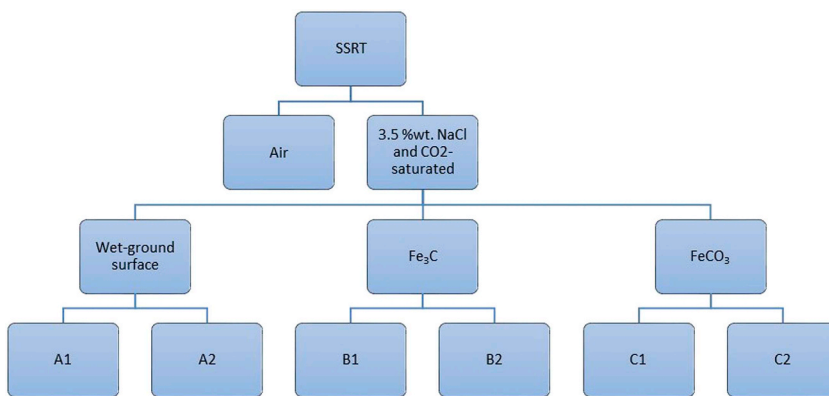


Fig. 5. Flow sheet of experimental conditions adopted for SSRT.

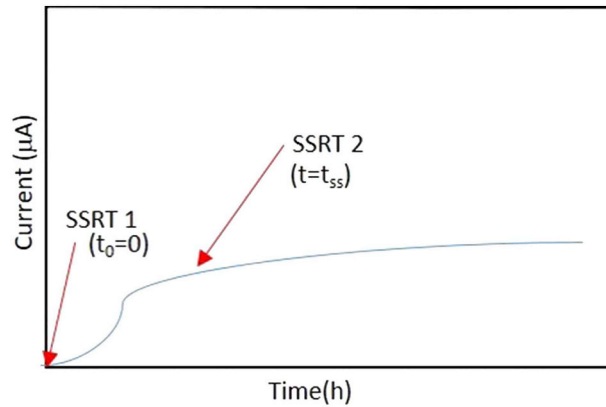


Fig. 6. Schematic drawing of a hydrogen permeation curve to explain the conditions in which the loading is applied in the SSRT. SSRT1: $t_0 = 0$ defined from the hydrogen permeation test. The charging process begins when the hydrogen diffusion begins. SSRT2: Time ($t = t_{ss}$) required to reach the steady state hydrogen diffusion. Loading of SSRT starts after hydrogen saturation of the sample.

SSRT conditions can be summarised as:

- In air
- 3.5% NaCl solution and CO₂-saturated:
 - o Wet-ground surface:
 - A1: Corresponding to $t_0 = 0$ defined on hydrogen permeation test. This condition implies that the loading process starts when hydrogen diffusion begins on the hydrogen permeation on the wet-ground surface specimen;
 - A2: Corresponding to time (t_{ss}) required to the steady state hydrogen diffusion. Loading of SSRT starts after hydrogen saturation of the specimen;
 - o Fe₃C rich surface
 - B1: Corresponding to condition similar to defined for A1, but on the Fe₃C rich surface specimen;
 - B2: Corresponding to condition similar to defined for A2, but on the Fe₃C rich surface specimen;
 - o FeCO₃ film surface
 - C1: Corresponding to condition similar to defined for A1, but on the FeCO₃ film surface specimen;
 - C2: Corresponding to condition similar to defined for A2, but on the FeCO₃ film surface specimen;

3. Results and discussion

3.1. Pre-filming experiments – film characterisation and electrochemical properties

3.1.1. Formation of the Fe₃C rich surface

Fig. 7(a) shows the corrosion rate as a function of time for two repeated experiments for API 5 L X65 carbon steel at 30 °C and pH 3.8 in a CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl brine over 20 h exposure. A clear increase in corrosion rate is observed in both experiments which is attributed to the revealing of a Fe₃C network as a result of preferential dissolution of the ferrite phase within the steel microstructure [12]. General corrosion rate rises from approximately 1 mm/year to 1.3 mm/year. The ability of Fe₃C to enhance the

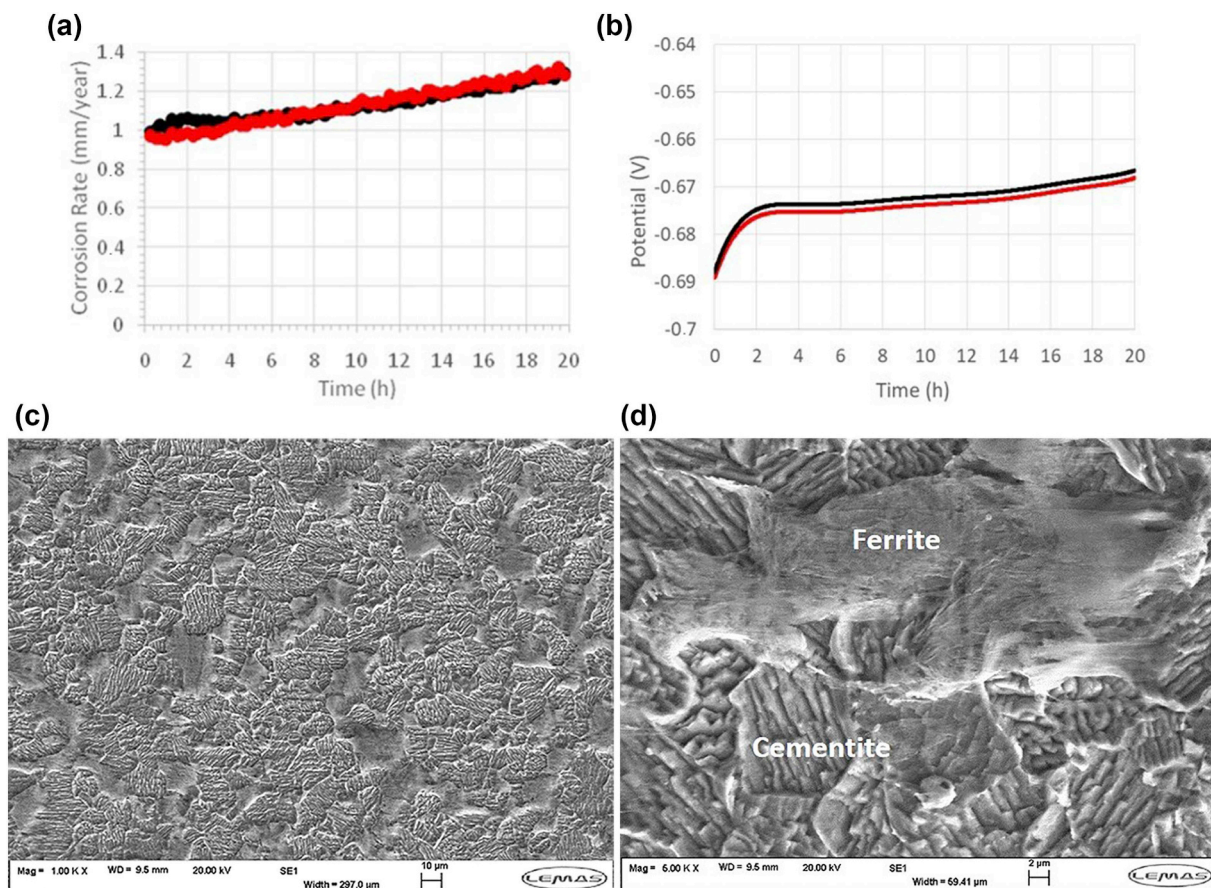


Fig. 7. (a) Corrosion rate vs time for API 5L X65 carbon steel in a 3.5 wt% NaCl CO₂-saturated brine over 20 h at 30 °C pH 3.8 (Stern-Geary coefficient of 13.0); (b) OCP vs time (c) and (d) SEM images of API 5L X65 surface after 20 h of exposure showing revealing of Fe₃C.

corrosion rate of the steel lies in its conductive nature and the fact it is able to increase the rate of the cathodic reaction, through either the process of internal acidification, galvanic effects or a combination of both [5,13]. This galvanic effect is associated to the OCP (Fig. 7(b)) shift to higher values occurring with increasing corrosion rate.

It is usual a ferritic-perlitic microstructure results in an evolution of a porous carbide layer when exposed to CO₂-saturated environment. Corrosion morphology and surface composition after the experiment can be investigated by SEM analysis. The SEM images provided in Fig. 7(c) and (d) confirm the preferential dissolution of the ferrite phase within the steel microstructure. Ferrite-rich areas have receded and the ferrite-containing regions within the pearlite lamellar structure were preferentially dissolved, as shown in Fig. 7(c).

3.1.2. Formation of FeCO₃ film

Iron carbonate films were produced by immersion at 70 °C and pH 6.6 in a CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl brine. Fig. 8(a) shows the corrosion rate as a function of time measured during this procedure for two repeated experiments, over 20 h of exposure. The corrosion rate of API 5L X65 reduces with time from a peak value of 1.3 mm/year to below 0.1 mm/year at the end of the FeCO₃ film

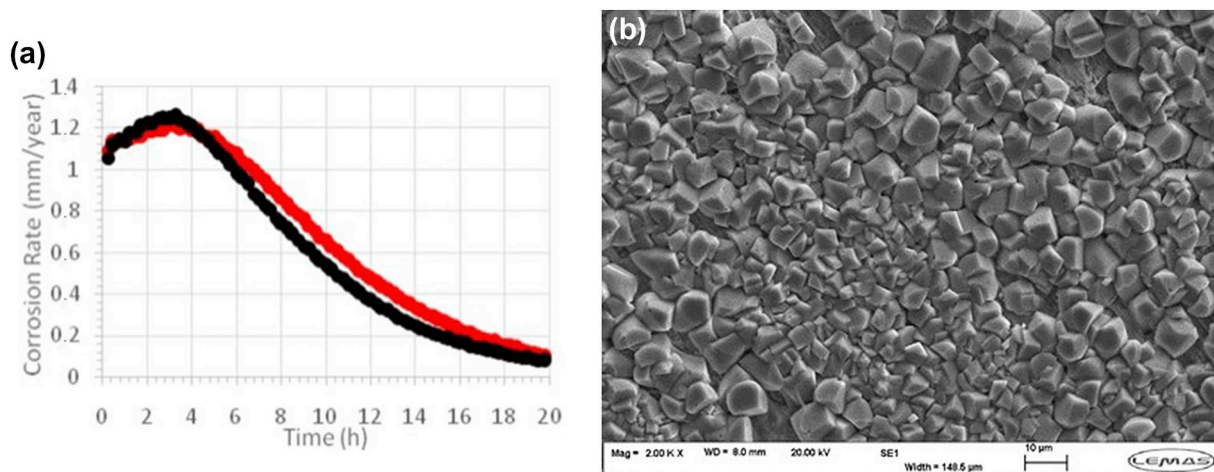


Fig. 8. (a) Corrosion rate vs time for API 5L X65 carbon steel in a 3.5 wt% NaCl CO₂-saturated brine over 20 h at 70 °C pH 6.6 (Stern-Geary coefficient of 16.1); (b) SEM image of API 5L X65 surface after 20 h of exposure showing precipitation of FeCO₃.

formation experiment. The decrease in corrosion rate with time is associated with the surface blocking effect provided by the FeCO₃ crystals [9,14] which are clearly shown to cover the majority of the steel surface in the SEM image shown in Fig. 8(b). However, it is also observed that, in spite of the film covering practically all surface there are some voids along the film. The presence of FeCO₃ is confirmed in the XRD analysis as indicated in Fig. 9, along with the pattern for the steel surface exposed to the pH 3.8/30 °C experiment where trace amounts of Fe₃C can be identified.

3.2. Cathodic polarisation characteristics of filmed interfaces

After the film formation process, each of the steel samples embedded in resin were immediately transferred into a CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution at pH 3.8 and room temperature to evaluate their cathodic polarisation characteristics which could then be correlated with the hydrogen permeation behaviour.

For all cathodic sweeps conducted with the filmed and wet-ground samples at room temperature, the OCP is in the range of –650 to –685 mV vs Ag/AgCl, with scan rate equal to 0.25 mV/s. Considering Fig. 10, in the absence of Fe₃C or FeCO₃, the shape of the curve shows a mass transport limitation very close to the OCP. This has been shown to be attributed to the diffusion limited reduction of hydrogen ions at the steel surface. This behaviour has been discussed in literature and it has been shown by Remita et al. [15] that the cathodic current in this range is associated with the direct reduction of H⁺ and a buffering effect from carbonic acid close to the steel surface. For more negative cathodic potentials, the dominant cathodic reaction becomes the reduction of water. Corresponding OCP in CO₂-saturated environment, equilibrium potential for hydrogen reduction reaction and H⁺/H₂ driving force in each condition are listed on Table 2. From these data, it can be observed that the electrochemical driving force necessary for hydrogen reduction depends on the interface composition. In other words, electrode potentials measured in CO₂-saturated environment were always below the equilibrium potential H⁺/H₂, based on Pourbaix diagram [16], corresponding to the system Fe/H₂O at 25 °C. Then, it is possible to conclude that spontaneous hydrogen reduction would occur, from a thermodynamic point of view.

From the cathodic polarisation curves is possible to observe that when the sample with Fe₃C present on the steel surface is inserted into the same test environment, there is a clear accentuation of the cathodic reaction in the diffusion-controlled potential range. This is attributed by some authors to the ability of Fe₃C to provide a lower overpotential for the hydrogen reduction reaction [5,13].

From the same result, it can be concluded that the FeCO₃ film significantly reduces the cathodic reaction rate. This effect has been attributed to a surface blocking effect from FeCO₃ crystals, in other words, to their ability to act as a diffusion barrier, hindering the movement of electrochemically active species involved in the charge-transfer process [7,14].

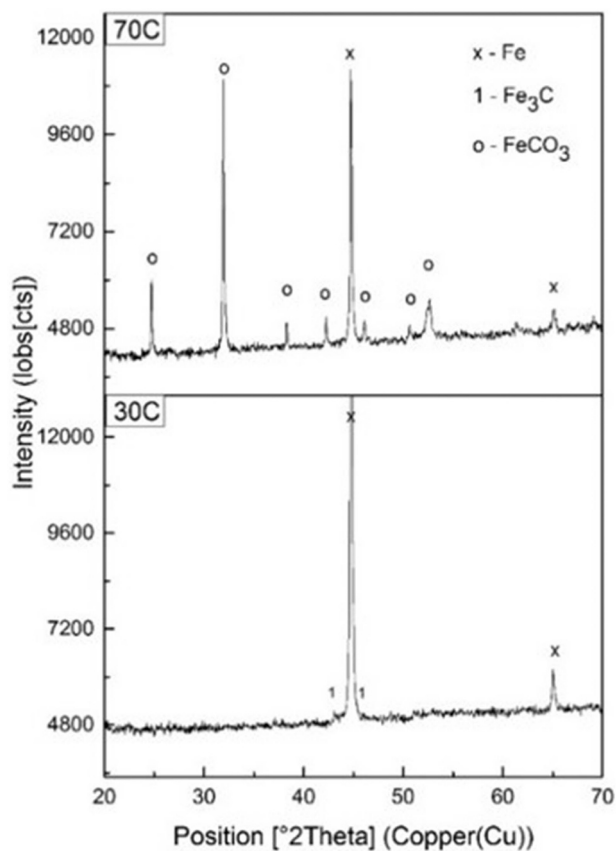


Fig. 9. XRD patterns of API 5 L X65 steel surfaces after exposure to a CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution at 70 °C/pH 6.6 and 30 °C/pH 3.8 for 20 h.

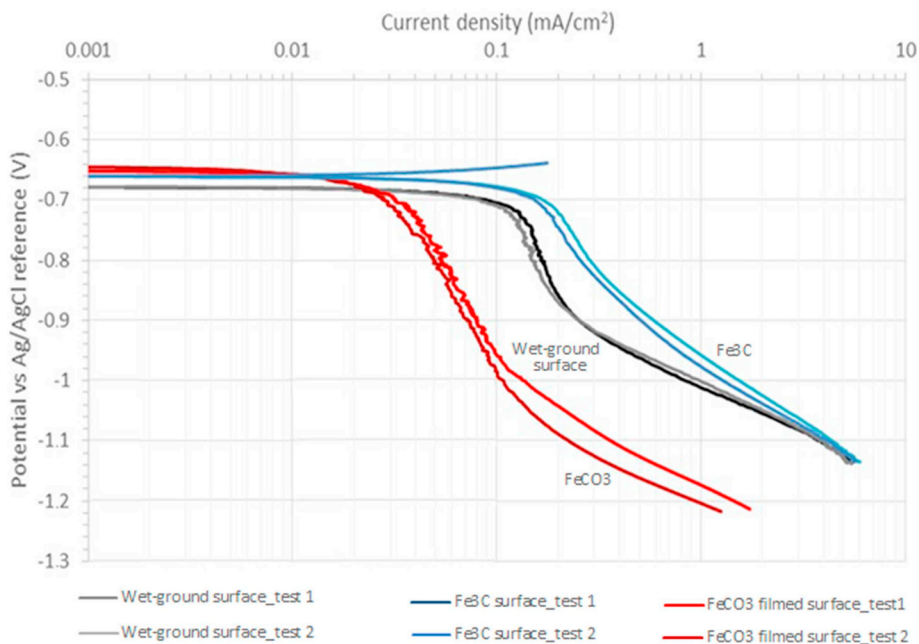


Fig. 10. Cathodic polarisation scans performed on API 5L X65 steel samples in a CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution at room temperature and pH 3.8. Samples were either wet-ground or possessed a Fe₃C rich or FeCO₃ rich layer on the steel surface.

Table 2

Corrosion potentials in CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution in pH 3.8 for the different surface conditions, equilibrium potential for H⁺/H₂ reduction reaction and H⁺/H₂ driving force.

	pH	OCP (V) after 20 h	Eq. Pot. H ⁺ /H ₂ (V)	H ⁺ /H ₂ Driving Force
Wet-ground surface	3.8	−0.685	−0.432	0.253
Fe ₃ C		−0.665		0.233
FeCO ₃		−0.650		0.218

3.3. Hydrogen permeation

The beginning of hydrogen permeation curves correspond to the current change at the moment in which the cathodic side is filled with CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution.

The effect of the different films on the hydrogen permeation current density is illustrated in Fig. 11. The first observation is that hydrogen permeation occurs even in pure CO₂ systems. Because, when oxygen is removed from the system the OCP changes to a value below the equilibrium potential H/H⁺ [17]. Consequently, it can be assumed that in CO₂-saturated solution, corrosion is associated to hydrogen reduction. This corroborates with the observations made by Plennevaux et al. [18], albeit with smaller permeation currents measured here due to the differences in sample thickness used. However, the values of current density are very low when compared to H₂S environments, as showed by Bueno et al. [19], in which it was observed that thiosulphate ions added to the NS4 standard solution purged with CO₂ increased the hydrogen permeation of the API 5L X60 steel when compared to the permeation flux measured in NS4 standard solution. In addition, it was observed that the steel also presented hydrogen permeation in NS4 standard solution, that it was purged with CO₂, but in this condition, the permeation was lower than in NS4 solution plus thiosulphate ions.

Secondly, it is clear that the presence of the undissolved Fe₃C layer has a strong impact on the hydrogen permeation in the steel, raising the steady state current from that observed for the wet-ground steel surface from 0.2 μA/cm² to 0.8 μA/cm². This behaviour could be explained by the fact that Fe₃C rich surface accentuates the cathodic reaction in the diffusion limited region. Consequently the hydrogen reduction reaction would be facilitated at a lower potential, increasing the hydrogen permeation into the steel [5,13]. Moreover, Fe₃C has a negligible effect on hydrogen trapping and can be harmful for the hydrogen embrittlement due to the increase of hydrogen permeation to the steel. The study of Hong and Lee [20] showed that, with decrease of perlite volumetric fraction on the steel surface, both hydrogen diffusivity and permeability tend to increase. This justifies the fact that the hydrogen permeation is higher in the Fe₃C rich surface.

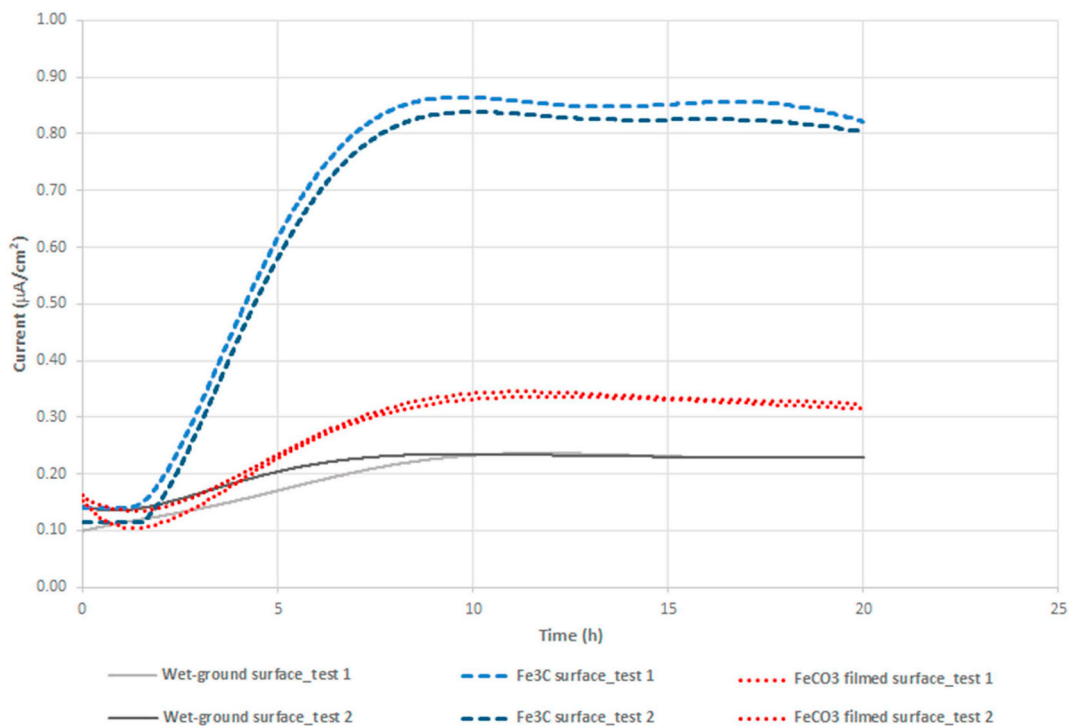


Fig. 11. Hydrogen permeation curves performed on API 5L X65 samples in CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution at room temperature and pH 3.8. Samples were either wet-ground or possessed a Fe₃C rich or FeCO₃ rich layer on the steel surface.

However, despite the ability of FeCO_3 to suppress the cathodic reactions in CO_2 system, the steady state hydrogen permeation current is slightly higher than that measured for the freshly polished steel surface. Although the uniform corrosion rate attenuation had been observed on FeCO_3 surface, the results indicate that occurred a small increase in hydrogen permeation current in this surface, in other words, this layer cannot act as a barrier for hydrogen diffusion and uptake. Beyond that, there are some voids along film surface, which are sites for hydrogen saturation and permeation into the steel. Since these voids represent a lower area than the total area of wet-ground surface, the hydrogen permeation current density tends to be higher in FeCO_3 film surface. This is confirmed by the Eq. (5).

Table 3 shows the parameters obtained from triplicate hydrogen permeation curves, such as steady state hydrogen flow (J_{ss}), effective hydrogen diffusivity (D_{eff}), permeability (P) and surface hydrogen concentration (C_{H}) on the cathodic side of sample, according to ASTM G148 [21]. The surface hydrogen concentration on the cathodic side and the steady state hydrogen flow are higher for Fe_3C rich surface samples, as well as the permeability. However, effective hydrogen diffusivity is superior for the wet-ground surface.

Table 3

Parameters obtained from a triplicate of data hydrogen permeation curves, according to ASTM G148 [21].

Parameters	I_{ss} (μA)	$J_{ss} \times 10^{-12}$ ($\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$)	$D_{\text{eff}} \times 10^{-6}$ (cm^2/s)	$P \times 10^{-12}$ ($\text{mol}/\text{cm}.\text{s}$)	$C_{\text{H}} \times 10^{-6}$ (mol/cm^3)
Test Condition					
Wet-ground_test 1	0.21	2.22	1.43	0.67	0.47
Wet-ground_test 2	0.23	2.34	1.48	0.70	0.47
$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{test 1}}$	0.80	8.25	0.98	2.47	2.53
$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{test 2}}$	0.79	8.22	1.01	2.47	2.44
$\text{FeCO}_3_{\text{test 1}}$	0.31	3.25	1.05	0.98	0.93
$\text{FeCO}_3_{\text{test 2}}$	0.31	3.25	1.00	0.98	0.98

I_{ss} is the steady state permeation current.

J_{ss} is the steady state hydrogen flow obtained from the Eq. (5).

$$J_{ss} = I_{ss}/(F \cdot A) \quad \text{Eq. (5)}$$

Where, F is Faraday constant (96,485C/mol) and A is the useful area of sample (1 cm^2).

D_{eff} is the effective hydrogen diffusivity gotten from the Eq. (6).

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{6t_{\text{lag}}} \quad \text{Eq. (6)}$$

Where, L is the thickness of sample and t_{lag} is the elapsed time to achieve 63% steady state flow.

P is the permeability obtained from the Eq. (7).

$$P = J_{ss}L \quad \text{Eq. (7)}$$

Finally, C_{H} is the surface hydrogen concentration on the cathodic side of the sample, obtained from Eq. (8).

$$C_{\text{H}} = \frac{J_{ss}L}{D_{\text{eff}}} \quad \text{Eq. (8)}$$

Diffusion is a process that depends on the time, therefore, the hydrogen amount carried inside the metal is also a function of time. This rate is expressed by the steady state hydrogen flow (J_{ss}) that is inversely proportional to the exposed area of metal. In hydrogen permeation tests, steady state hydrogen flow was lower on wet-ground surface. This can be explained by the higher exposed area on wet-ground surface condition. While on Fe_3C rich surface presented the highest hydrogen flow, it may happen because of the porosity of the pre-corroded surface, as confirmed by Mora-Mendoza and Turgoose [22] and Paolinelli et al. [23] who showed that films of corrosion products formed below 40 °C in chloride environment containing CO_2 are porous. Meanwhile, on the FeCO_3 film surface an intermediate hydrogen flow was reached, probably due to the presence of some holes on the film that are preferential sites for hydrogen saturation and permeation. The exposed areas may be higher than one on Fe_3C rich surfaces. Yin [24] shows that at 70 °C a thick, porous and scattered FeCO_3 film is formed, ratifying the same structure of film formed in this study.

Effective hydrogen diffusivity (D_{eff}) is also known as diffusion coefficient. This property qualifies the propagation speed of hydrogen inside the metal, being the most important comparison parameter among metals. D_{eff} is higher in wet-ground surface than in Fe_3C rich and in FeCO_3 film surface, due to the thickness of sample that is smaller on the surface without film and to the higher facility of hydrogen to move through metal microstructure interstitially.

Permeability (P) is the maximum amount of hydrogen that crosses a metal of a known thickness. Permeability was also higher in Fe_3C rich surface, since this parameter is dependent on the steady state hydrogen flow.

Hydrogen concentration (C_{H}) is related to the maximum concentration of absorbed hydrogen on the metal surface. Fe_3C rich surface presented higher hydrogen concentration as well as higher steady state hydrogen flow.

A statistical analysis was made in order to get the average and observe the data fluctuation in relation to the average of the

parameters obtained from hydrogen permeation curves. Table 4 presents the average, standard deviation and variance of the steady state hydrogen flow, effective hydrogen diffusivity, permeability and surface hydrogen concentration on the cathodic side of sample from triplicate of hydrogen permeation tests. As indicated, all parameters present a low standard deviation, indicating that the data points tend to be close to the average, therefore confirming the reproducibility of the tests.

Table 4

Statistical analysis of the steady state hydrogen flow, effective hydrogen diffusivity, permeability and surface hydrogen concentration on cathodic side of sample.

	Average			Standard Deviation			Variance		
	Wet-ground surface	Fe ₃ C	FeCO ₃	Wet-ground surface	Fe ₃ C	FeCO ₃	Wet-ground surface	Fe ₃ C	FeCO ₃
$J_{ss} \times 10^{-12}$ (mol/cm ² .s)	2.28	8.21	3.25	5.75×10^{-2}	4.74×10^{-2}	4.32×10^{-3}	3.31×10^{-3}	2.25×10^{-3}	1.86×10^{-5}
$D_{eff} \times 10^{-6}$ (cm ² /s)	1.67	1.01	1.06	6.23×10^{-1}	3.40×10^{-2}	7.37×10^{-2}	3.89×10^{-1}	1.15×10^{-3}	5.44×10^{-3}
$P \times 10^{-12}$ (mol/cm.s)	0.68	2.46	0.97	1.73×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.29×10^{-3}	2.98×10^{-4}	2.02×10^{-4}	1.68×10^{-6}
$C_H \times 10^{-6}$ (mol/cm ³)	0.45	2.44	0.92	1.81×10^{-1}	9.53×10^{-2}	6.39×10^{-2}	3.28×10^{-2}	9.08×10^{-3}	4.08×10^{-3}

A long term test was performed at OCP, in order to confirm the relation between surface composition and the hydrogen permeation. The test was carried out over 180 h using the same cell displayed in Fig. 3. It was observed during the first phase of the test, that the permeation current from the wet-ground surface, presented a low value, around $0.13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, during the initial hours. After around 40 h, in the second phase of the test, the permeation current increased until achieving a higher value, around $0.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, where it is kept near the steady state. This second phase consists of a Fe₃C enriched surface. Permeation current on the anodic side, and the OCP on the cathodic side were continuously registered. Fig. 12 shows hydrogen permeation curves and Fig. 13 shows the OCP for the tests performed during 180 h. It is observed that the increase of permeation current is related to the OCP evolution that changes due to Fe₃C surface enrichment on cathodic side of the sample, along the test. This result is in accordance to the results of separate experiments that indicate a low permeation current on wet-ground steel surface, and a high permeation current value on Fe₃C pre-corroded surface.

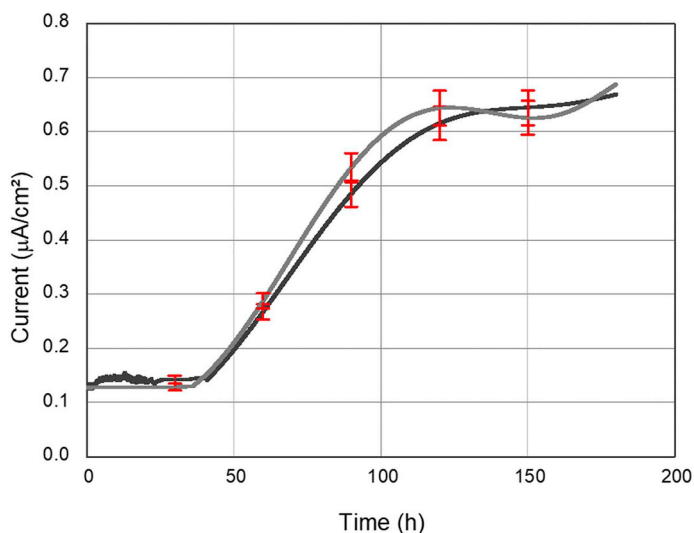


Fig. 12. Hydrogen permeation test curves performed on API 5L X65 samples in CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution at room temperature and pH 3.8. Wet-ground surface samples were exposed for 180 h and the Fe₃C enrichment on the steel surface occurred during the test.

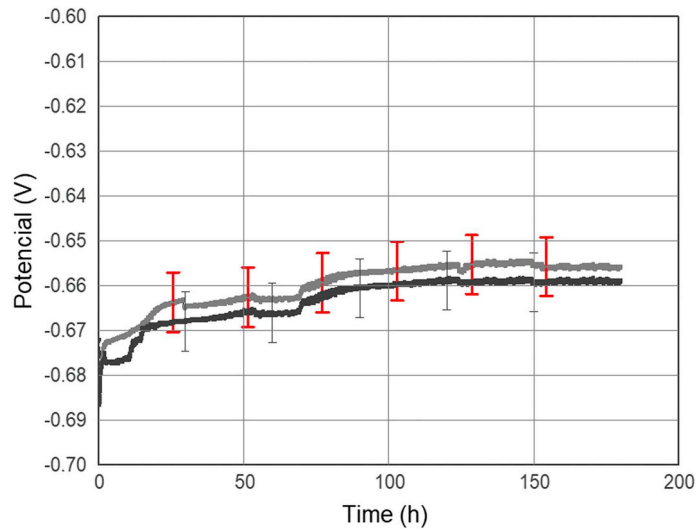


Fig. 13. Potentiometry curves performed on API 5 L X65 samples in CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution at room temperature and pH 3.8. Samples were wet-ground surface were exposed for 180 h. There was Fe₃C enrichment on the steel surface during the test.

3.4. Slow strain rate tests

SSRTs were performed to assess the influence of the CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution on the mechanical resistance of the API 5 L X65 steel at room temperature. Stress versus time curves obtained and the parameters obtained from SSRT in air and in CO₂-saturated solution are shown in Fig. 14, Table 5 and Table 6, respectively.

Table 5 presents a statistical analysis of the average, standard deviation and variance of reduction in area (RA) and time-to-failure (TTF) from triplicate of data of each test condition. It is possible to observe that the parameters obtained from each test condition have a low standard deviation, confirming the reproducibility of the tests.

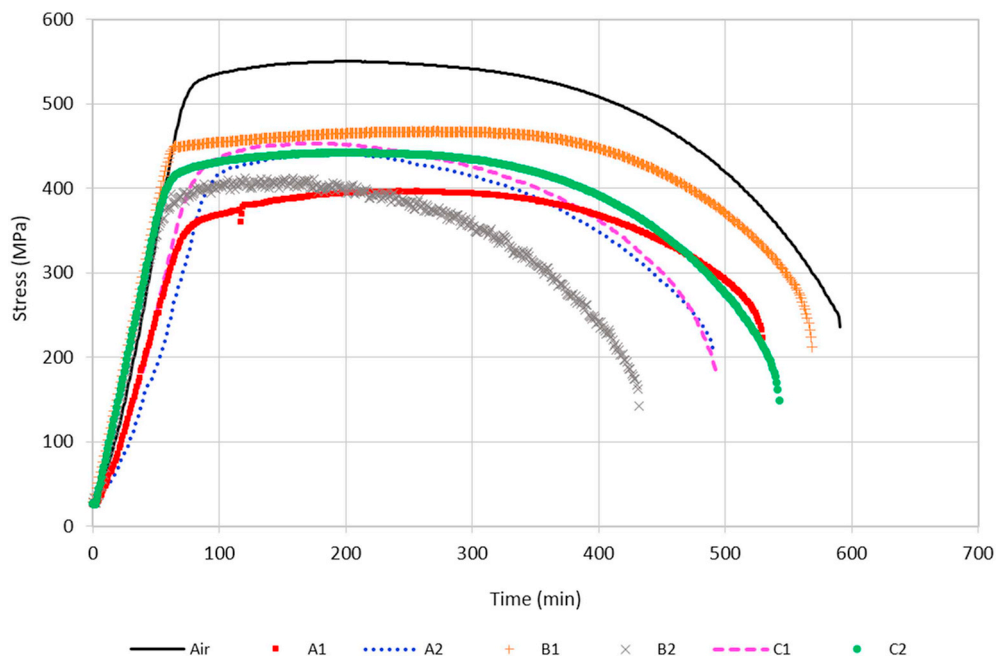


Fig. 14. Stress versus time curves of an API 5L X65 steel in CO₂-saturated 3.5 wt% NaCl solution under the strain rate $4.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Table 5
Statistical analysis of reduction in area (RA) and time-to-failure (TTF).

	Average		Standard Deviation		Variance	
	RA%	TTF (h)	RA%	TTF (h)	RA%	TTF (h)
Air	87.083	9.68	1.189	0.16	1.413	0.026
A1	79.156	8.16	0.238	1.02	0.057	1.039
A2	76.059	7.74	1.284	0.38	1.650	0.140
B1	69.906	9.66	0.503	0.17	0.253	0.028
B2	65.955	7.78	1.176	0.78	1.383	0.610
C1	75.240	8.24	0.658	0.52	0.433	0.270
C2	62.657	9.23	1.610	0.21	2.591	0.045

Table 6
Ratio of reduction in area (RRA) and ratio of time-to-failure (RTTF) of the API 5L X65 steel.

		RRA = (RA _e /RA _c)	RTTF = (TTF _e /TTF _c)
Wet-ground surface	A1	0.909	0.84
	A2	0.873	0.80
Fe ₃ C	B1	0.803	0.99
	B2	0.757	0.80
FeCO ₃	C1	0.864	0.85
	C2	0.720	0.95

Table 6 shows the ratio of reduction in area (RRA) for the API 5L X65 steel determined from the ratio between each test in corrosive environment and in the test in air. According to ASTM G129 standard [11], the susceptibility to environment assisted cracking hydrogen of the materials in SSRT can be expressed by the RRA. This index corresponds to the ratio of the reduction in area determined for the material in the test environment (RA_e) and the corresponding value determined in the control environment (RA_c), i.e., in air. When this ratio is below one, the material is considered susceptible to embrittlement and when the ratio is close to one, the material is environment resistant. The same ratio is validate for time-to-failure (RTTF) [25].

The first observation is that the API 5L X65 has yield strength and tensile strength around 505 MPa and 536 MPa, respectively. The average of the time-to-failure (TTF) obtained in test in air was approximately 9 h and 40 min, as shown in Table 5.

Reduction in area and time-to-failure were obtained from SEM analyses and from the stress versus time curves, respectively. The mechanical properties of the material were affected in all test conditions. However, it has been observed a less significant reduction in TTF in tests carried out on Fe₃C rich surface, B1 condition; and on FeCO₃ film surface, C2 condition, when compared to the on wet-ground surface, condition A1 (Table 5). Moreover, the elastic limit was less in all test conditions in solution compared to the air test, as shown in Fig. 14.

Table 5 also shows loss of ductility of the material when tested on wet-ground surface in condition A1, since the reduction in area decreased from approximately 87% in air to around 79% in solution, exhibiting RRA of 0.909 (Table 6). In the A2 condition, a drop in the TTF and in the RA were also observed, indicating RRA of 0.873. However, the loss of ductility observed was lower than a similar material in an environment containing H₂S [19,22]. On the other hand, a higher grade steel, API 5L X80 in a H₂S environment exhibited a reduction in area of 64% in air and 27% in solution, corresponding to RRA equal to 0.472 [25]. These data suggest the possibility of a more severe embrittlement of higher mechanical resistance steels in pure CO₂ environments.

The reduction of the parameters defined by ASTM G129 standard [11] is primarily attributed to the influence of hydrogen, as suggested by the hydrogen permeation tests carried out. It is important to observe that the OCP of steel increased on Fe₃C rich surfaces indicating that the driving force for hydrogen reduction decreases but the hydrogen current permeation increases. Based on this assumption, deleterious effects of hydrogen were observed in tests carried out on Fe₃C rich steel surfaces. Loss of ductility were observed in conditions B1 and B2. However, the embrittlement effect was more severe in condition B2, due to the lower elastic regime observed in this condition, besides lower values of TTF and RRA parameters. Elastic limit reduction can be partially induced by localized dissolution process. Stress concentration would drive to the decreasing of the mechanical resistance of the material in the corrosive environment.

Similar effect was observed on the SSRT carried out with FeCO₃ rich steel samples. The elastic regime was also lower in both tests performed on FeCO₃ film surfaces. Lower reduction in area was observed, especially in tests in the C2 condition. On the other hand, TTF in the C2 condition was close to the TTF obtained in air, while in C1 condition was much lower. According to the parameters obtained from hydrogen permeation tests on FeCO₃ rich samples, hydrogen embrittlement contribution would be lower. Considering the loss of mechanical properties of the steel, as presented in Table 5, another effect that should be considered is the rupture of the FeCO₃ film driving to a more critical localized corrosion incidence. This assumption is supported by the corrosion rates measured for the API 5L X65 steel without and with the presence of the FeCO₃ film, 1.3 mm/year and 0.1 mm/year, respectively.

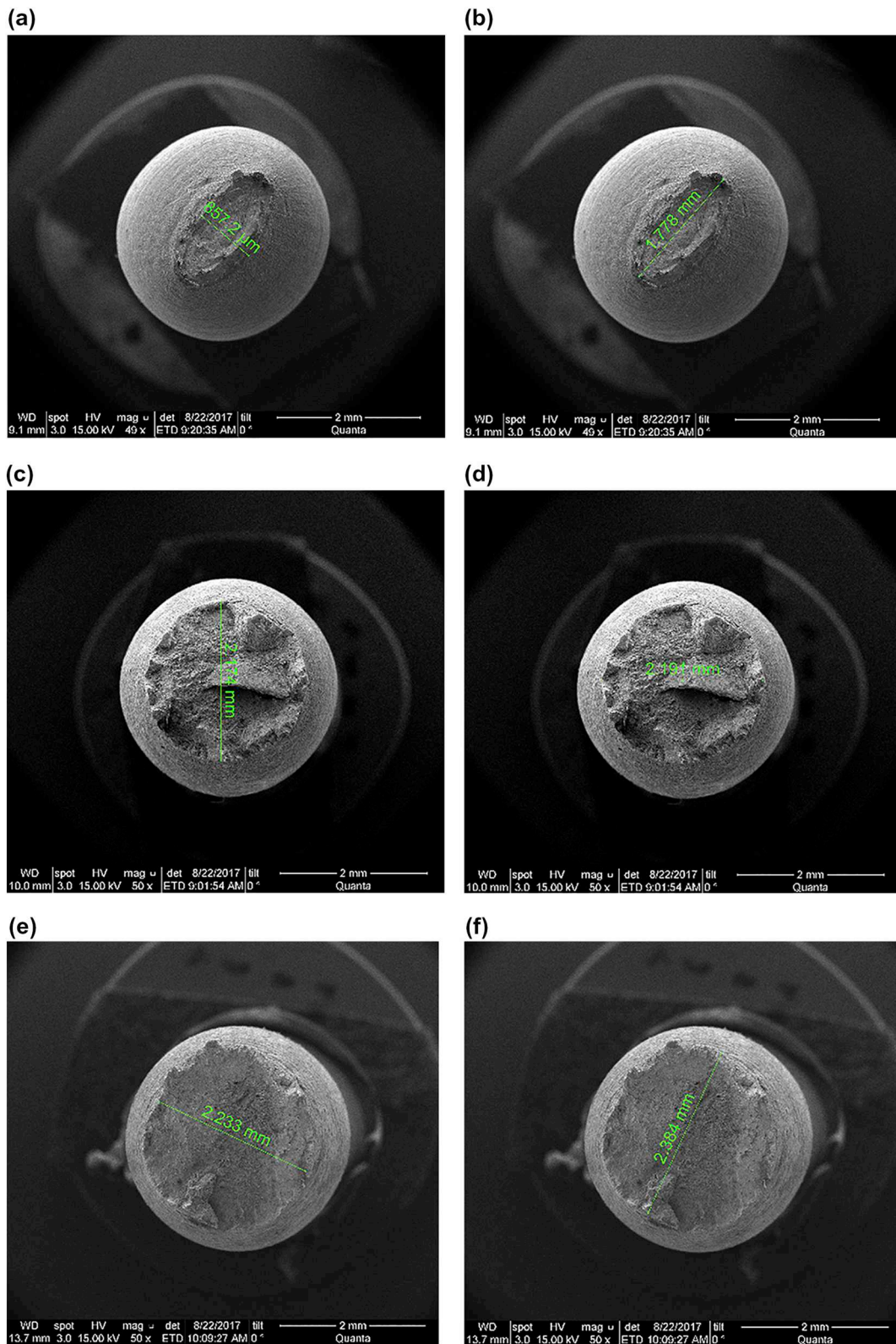


Fig. 15. SEM: Fracture surfaces and measured diameters of the API 5LX65 steel after SSRTs in air and in CO₂-saturated environment. (a) and (b) Air. (c) and (d) Fe₃C rich surface, in CO₂-saturated environment condition B2. (e) and (f) FeCO₃ filmed surface, in CO₂-saturated environment condition C2. Magnification: 50 × .

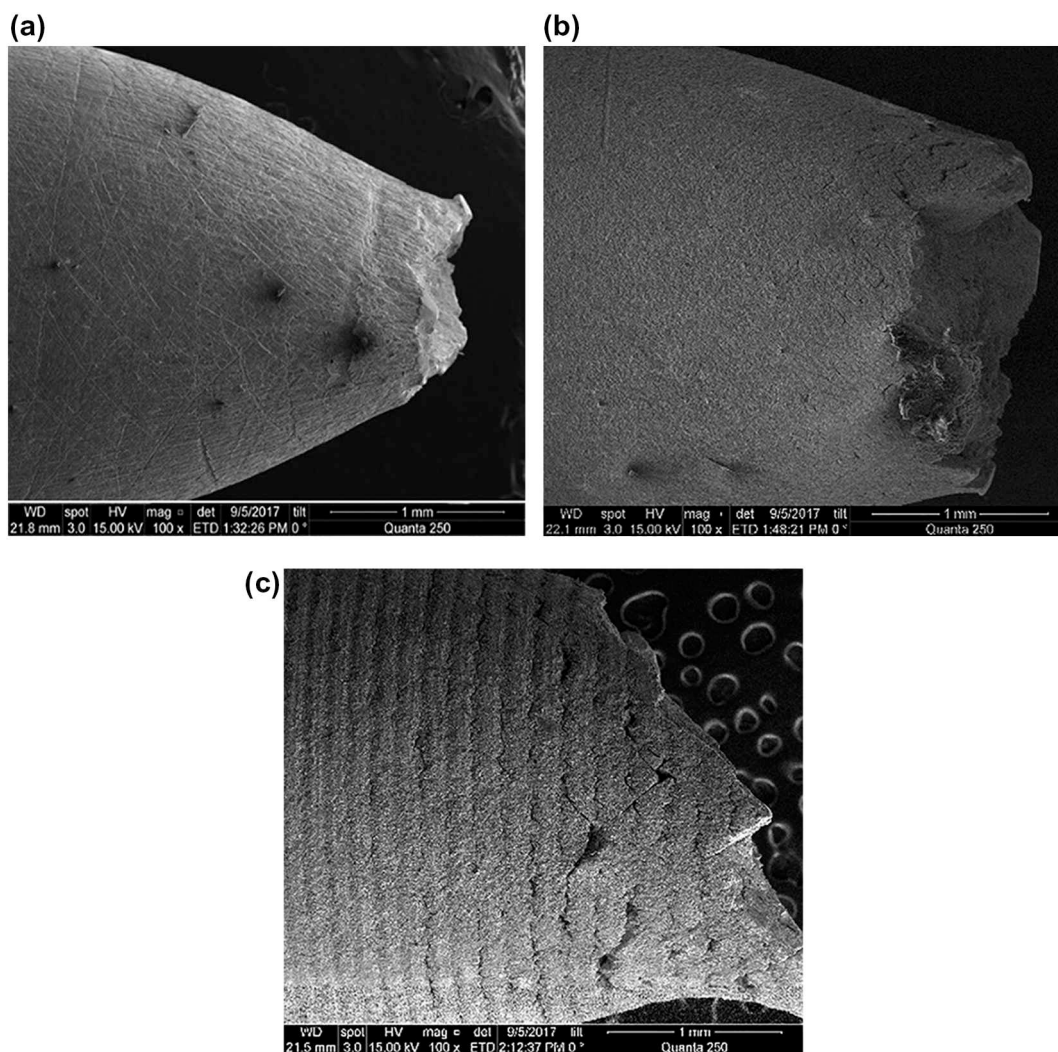


Fig. 16. SEM: Lateral surfaces of the carbon steel after SSRTs in air and in CO_2 -saturated environment. (a) Air. (b) Fe_3C rich surface, condition B2. (c) FeCO_3 filmed surface, condition C2. Magnification: $100\times$.

The ratios of reduction in area presented in Table 6 ratify the embrittlement induced by the corrosive environment, showing loss of ductility in the CO_2 -saturated environment in all the studied conditions. To confirm that the ductility of the steel decreases, but less than in H_2S environment, this study can be compared with Bueno et al. [19], that showed that API 5L X60 steel exhibited a loss of ductility due to hydrogen embrittlement in the modified standard solution NS4. The ratio of reduction in area obtained was 0.6912 in the NS4 solution and 0.656 in NS4 containing H_2S .

3.5. Scanning electron microscopy analysis (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) analysis of fracture and lateral surfaces of SSRT samples after testing is a basic requirement to achieve a better interpretation of the material behaviour in air and in CO_2 -saturated solutions.

Fracture surfaces and final diameters of the steel after testing are shown, respectively, in air, Fig. 15 (a) and (b); on Fe_3C rich surface, condition B2, Fig. 15 (c) and (d); and on FeCO_3 filmed surface, condition C2, Fig. 15 (e) and (f). The sample of Fig. 15(a) and (b), test in air, shows an elliptical shape and the diameter must be obtained by the measurement of both axes of the fracture surface. Likewise, the measurements were obtained for the other samples, as shown on Fig. 15 (c) and (d) and Figures (e) and (f) corresponding to the most severe conditions observed for the material tested in CO_2 solutions. The loss of ductility is evident from the comparison of the diameters in air and in solution. It is noted that there were higher necking down for tests in air than in solutions, particularly in B2 and C2 conditions. It implies that the reduction in area, and consequently ductility, was lower in these conditions. These data complies with the data obtained from SSRT (Table 5), showing that the steel presented ductile fracture in air, with plastic deformation considerable, cup-and-cone morphology. However, in test conditions B2 and C2 there was a significant loss of ductility

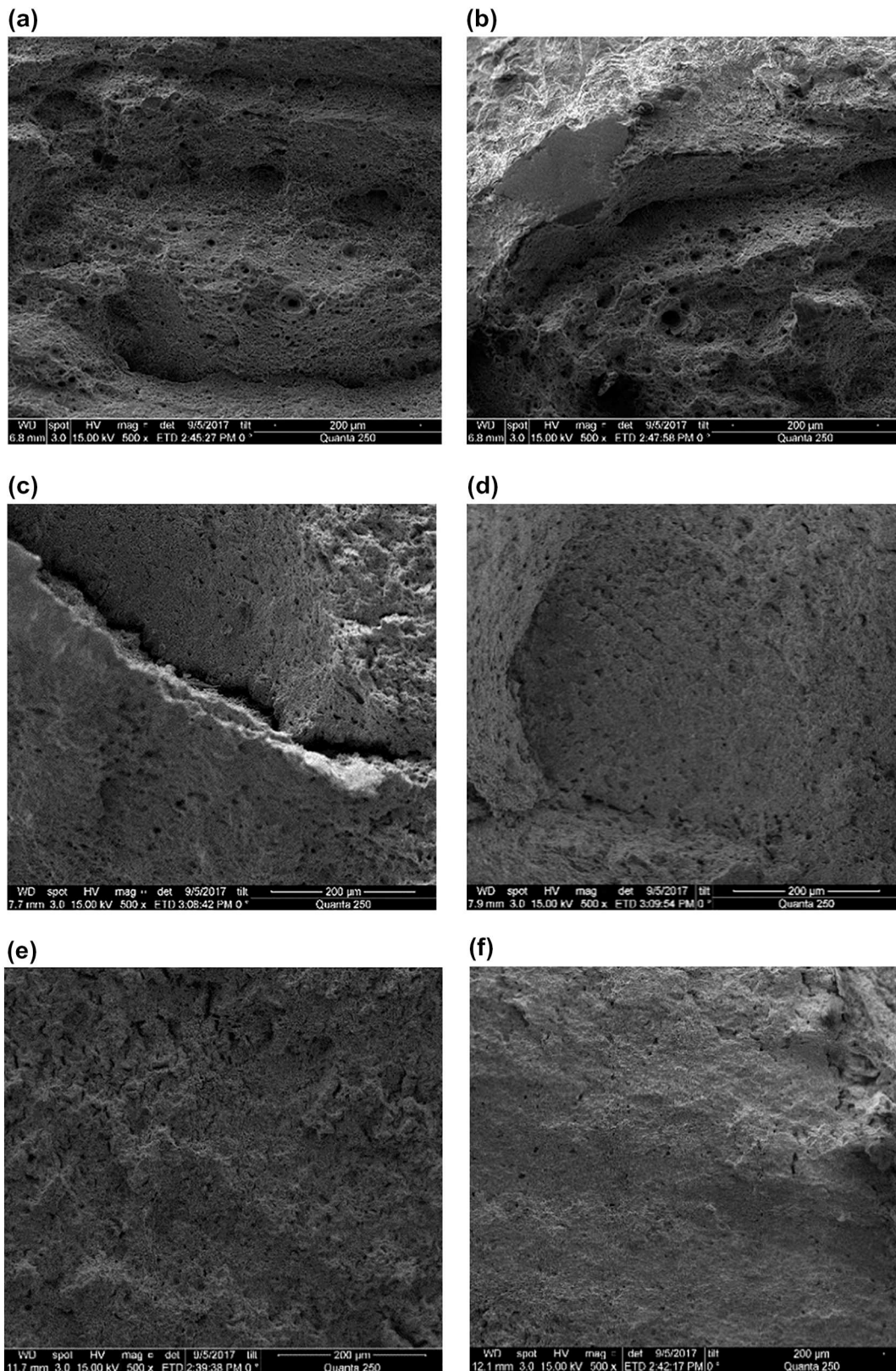


Fig. 17. SEM: Fracture surfaces of the carbon steel after test in air and in B2 and C2 conditions, respectively. Air: (a) Center; (b) Edge. Fe_3C rich surface, condition B2: (c) Center; (d) Edge. FeCO_3 filmed surface, condition C2: (e) Center; (f) Edge. Magnification: $500\times$.

due to hydrogen embrittlement. Bueno et al. [17] also studied a ferrite-perlite microstructure steel, which also presented a similar ductile fracture surface, with great reduction in area in the SSRTs carried out in air, while in NS4 solution with bubbling of CO₂ presented to decrease of reduction in area, therefore the loss of mechanical properties.

Fig. 16 shows the aspect of the lateral surface of steel after SSRT. Figs. 16 (a), (b) and (c) are related to the tests in air and in CO₂-saturated environment in conditions B2 and C2, respectively. Fig. 16(a) confirms the significant necking down, of the material tested in air. The similar lateral surfaces of the samples tested in B2 condition presents a reduced necking down, thus a lower reduction in area, evidencing loss of ductility and embrittlement of the steel, shown on Fig. 16(b). Loss of ductility in condition C2 was also confirmed, due to the similar reduced necking down, as noticed in Fig. 16(c) and the presence of secondary micro-cracks on the lateral surface close to the necking down region. Secondary surface cracking is commonly associated to anodic dissolution contribution and could be responsible to the reduction of the elastic limit. This mechanism can occur under the conjoint influence of anodic dissolution, stress concentration and hydrogen uptake. The presence of these micro-cracks implies that the fracture mechanism during SSRT is governed by the interaction between hydrogen effects and localized corrosion. The presence of surface films, such as FeCO₃, can drive to more critical localized corrosion incidence due to the rupture of the film, induced by the dynamic strain, forming preferential sites for localized corrosion. In many cases of Environment Assisted Cracking, both anodic dissolution and hydrogen effects are involved and interact with the localized crack-tip plasticity. Parkins et al. [26] confirms, in his study, that SCC process is characterized by the conjoint effect of anodic dissolution and hydrogen embrittlement. Therefore, it is possible to conclude that the tests carried out in C2 condition, Fig. 16 (c), were more aggressive than tests performed in B2 condition, Fig. 16(b), due to the presence of secondary micro-cracks. Such cracking mechanism was not observed on the lateral surface of the Fe₃C rich surface samples, where a uniform corrosion morphology was expected. Moreover, according to Vancostenoble et al. [27], although the precipitated FeCO₃ at the surface acts as a protective film reducing the corrosion rate, in presence of environmental fluctuations and/or stress and strain, this protective layer can be damaged, inducing fracture and leading to SCC or Hydrogen Embrittlement. Besides that, external cracking of pipelines is consequence of complex interactions between physical and chemical factors [28].

Steel tested in air presented ductile fracture mechanism of cup-and-cone type, in which is observed the coalescing of micro-porosity, dimples, in center and in the edges of the fracture surface, Fig. 17(a) and (b). This fracture surface presents the three characteristics of ductile fracture, which are: considerable plastic deformation in the region of ductile fracture; the applied shear stress exceeds the shear strength before any other fracture modes can occur; and the appearance of the ductile fracture is matte and fibrous, that it is caused by the deformation at the fracture surface.

Fig. 17 (c) and (d) show fracture surface of carbon steel after test on Fe₃C rich surface, in CO₂-saturated environment (B2 condition). Fracture surface exhibits a mixed appearance, ductile and brittle, with fewer dimples and shallower in the center of the sample and with an internal crack in the cross section. This exposes a fracture process characterized by a transgranular cracking morphology, with the edges of the fracture surface presented brittle behaviour by cleavage, evidencing loss of ductility of the material. Kellen et al. [29], in similar study, suggested that this type of crack is usually associated with the recombination of the hydrogen atoms, previously in solid solution, to form hydrogen molecules at microstructural interfaces.

In Fig. 17(e) and (f) are observed images of sample after test on FeCO₃ film surface, C2 condition. Fracture surface presents few and shallow dimples on the middle of sample. Moreover, the edges of fracture surface also showed the brittle behaviour, with bright and faceted appearance, confirming the transgranular cracking morphology. Hence, a mixed fracture morphology was observed, featuring both brittle fracture by cleavage and ductile fracture by dimples, confirming the hydrogen embrittlement of the steel.

Images obtained from SEM analysis showed the behaviour of the carbon steel after SSRT in air and in the two conditions that presented the higher loss of ductility, it corroborates the results showed previously, in which CO₂-saturated environment generates hydrogen that weakens the material in the studied conditions. Furthermore, Fe₃C and FeCO₃ film surfaces can induce a higher hydrogen embrittlement, mainly if in the B2 and C2 conditions, respectively, in which the material exhibited higher loss of ductility, thus higher hydrogen embrittlement, assisted by anodic dissolution in some specific surface conditions.

4. Conclusions

1. It was concluded that the API 5L X65 steel is susceptible to environment assisted cracking in pure CO₂ solution. The loss of mechanical resistance mechanism is driven by hydrogen that permeates in API 5L X65 steel. This conclusion is supported by the results obtained from Slow Strain Rate tests and Hydrogen Permeation tests. Nevertheless, the data obtained suggest a less critical detrimental effect than the one observed for the same material in H₂S environments.
2. The extent of the embrittlement effect depends on the steel surface composition. The presence of Fe₃C layer increases the hydrogen permeation in the steel, since it accentuates the cathodic reaction in the diffusion limit region, so that the hydrogen reduction reaction is facilitated in a lower potential, increasing the hydrogen permeation into the steel. Consequently is possible to conclude that a pre-corroded carbon steel interface in pure CO₂ environment increase the susceptibility to hydrogen uptake and embrittlement.
3. The steady state permeation current is not reduced in FeCO₃ filmed surface in comparison with the freshly polished steel surface, despite the ability of FeCO₃ to attenuate the cathodic reactions in the CO₂ system. Probably due to the presence of some holes in the FeCO₃ layer, that facilitates the hydrogen saturation, favouring the hydrogen diffusion through the steel surface.
4. In the long hydrogen permeation test at OCP, in which a pre-corrosion was performed together with hydrogen permeation test, it was observed that when Fe₃C was formed on the steel surface an OCP shift for higher values was observed. Moreover, the increase of hydrogen current was registered after the Fe₃C enrichment on the surface, reaching a higher steady state for the hydrogen current density. This result confirms the correlation between pre-corrosion in CO₂ and hydrogen diffusion.

5. The parameters obtained from SSRT, such as the reduction in area (RA) and time-to-failure (TTF) decreased at every CO₂ environment test conditions. The elastic limit reduction was also registered as an indication of detrimental effect of the CO₂ environment, assisted by the formation of secondary surface micro-cracks in FeCO₃ rich interface steel. Anodic dissolution and stress concentration plays an important role on this process.
6. SEM images showed the fracture of samples after test in air and in B2 and C2 conditions and support the results previously showed, that CO₂-saturated environment generates hydrogen that promotes the embrittlement in the carbon steel. Furthermore, Fe₃C and FeCO₃ film surfaces can induce a higher hydrogen embrittlement if in the B2 and C2 conditions, respectively, when the material exhibited higher loss of ductility.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the support provided by CNPq (National Council for Scientific and Technological Development / Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) and Shell (Royal Dutch Shell).

References

- [1] J.L. Crolet, G. Maisonneuve, Construction of a universal scale of severity for hydrogen cracking, *Proceedings of NACE Corrosion 2000*, Paper n 127, 2000.
- [2] C. Waard, D.E. Millians, Carbonic acid corrosion steel, *Corrosion – NACE* 31 (5) (1975) 177–181, <https://doi.org/10.5006/0010-9312-31.5.177>.
- [3] B.R. Linter, G.T. Burstein, Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions, *Corros. Sci.* 41 (1) (1999) 117–139.
- [4] S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions, *Corros. Sci.* 52 (4) (1996) 280–294, <https://doi.org/10.5006/1.3293640>.
- [5] J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nestic, Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers, *Corrosion* 54 (3) (1998) 194–203, <https://doi.org/10.5006/1.3284844>.
- [6] F. Pessu, R. Barker, A. Neville, The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO₂-saturated brines, *Corrosion* 71 (12) (2015) 1452–1466, <https://doi.org/10.5006/1770>.
- [7] R. Barker, Y. Hua, A. Neville, Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO₂ transport in carbon capture and storage (CCS) – a review, *Int. Mater. Rev.* 62 (1) (2017) 1–31, <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1176306>.
- [8] M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films—part 1: theory and verification, *Corrosion* 59 (5) (2003) 443–456, <https://doi.org/10.5006/1.3277576>.
- [9] Y. Hua, R. Barker, T. Charpentier, M. Ward, A. Neville, Relating iron carbonate morphology to corrosion characteristics for water-saturated supercritical CO₂ systems, *J. Supercrit. Fluids* 98 (2015) 183–193, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.009>.
- [10] N.A.C.E. Standard TM0198, Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service, (2016) 1-57590051-3.
- [11] ASTM G129-95, Slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking, (2000), <https://doi.org/10.1520/G0129-00>.
- [12] F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nestic, H. Castaneda, Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS, *Corros. Sci.* 52 (2) (2010) 509–517, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.007>.
- [13] S. Nestic, N. Thevenot, J.L. Crolet, D.M. Drazic, Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂ - Basics revisited, *NACE Corrosion Conference 1996*, Houston, TX (United States). Proceedings of NACE Corrosion 1996, Paper n 3, 1996.
- [14] A. Dugstad, H. Hemmer, M. Seiersten, Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation, *Corrosion* 57 (4) (2001) 369–378, <https://doi.org/10.5006/1.3290361>.
- [15] E. Remita, B. Tribollet, E. Sutter, V. Vivier, F. Ropital, J. Kittel, Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂: quantitative contribution of the buffering effect, *Corros. Sci.* 50 (5) (2008) 1433–1440, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.12.007>.
- [16] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 1st ed., Pergamon Press, Bristol, UK, 1966.
- [17] A.H.S. Bueno, E.D. Moreira, P. Siqueira, J.A.C.P. Gomes, Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel, *Eng. Fail. Anal.* 33 (2014) 163–175, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.11.012>.
- [18] C. Plennevaux, J. Kittel, M. Frégonese, B. Normand, F. Ropital, F. Grosjean, T. Cassagne, Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H₂S environment, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 17–20, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.010>.
- [19] A.H.S. Bueno, E.D. Moreira, P. Siqueira, J.A.C.P. Gomes, Effect of cathodic potential on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution, *Mater. Sci. Eng. A* 597 (2014) 117–121, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.033>.
- [20] G.W. Hong, J.Y. Lee, The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel, *J. Mater. Sci.* 18 (1) (1983) 271–277, <https://doi.org/10.1007/BF005438>.
- [21] ASTM G148-97, Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, (2011), <https://doi.org/10.1520/G0148-97R11>.
- [22] J.L. Mora-Mendoza, S. Turgoose, Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1223–1246, [https://doi.org/10.1016/S0010-9338\(01\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0010-9338(01)00141-X).
- [23] L.D. Paolinelli, T. Pérez, S.N. Simison, (2008). The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2456–2464, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.031>.
- [24] Z.F. Yin, Y.R. Feng, W.Z. Zhao, Z.Q. Bai, G.F. Lin, Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 517–523, <https://doi.org/10.1002/sia.3057>.
- [25] A.F. Ballesteros, J.A.C.P. Gomes, I.S. Bott, Study of the susceptibility of API 5L X80 girth welds to sulphide stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement, *Proceedings of the 8th International Pipeline Conference, IPC2010-31243*, 2010, <https://doi.org/10.1115/IPC2010-31243>.
- [26] R.N. Parkins, W.K. Blanchard, B.S. Delanty, Transgranular stress corrosion cracking of high-pressure pipelines in contact with solutions of near neutral pH, *Corrosion* 50 (5) (1994) 394–408, <https://doi.org/10.5006/1.3294348>.
- [27] A. Vancostanable, C. Duret-Thual, C. Bosh, D. Delafosse, Stress corrosion cracking of ferrite-pearlitic steel in aqueous environment containing dissolved CO₂, *NACE Corrosion Conference 2014*, Houston, TX (United States), NACE International, 2014.
- [28] M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, S.S. Razavi-Tousi, A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels, *Eng. Fail. Anal.* 33 (2013) 163–175, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.04.028>.
- [29] R.S.L. Kellen, I.S. Bott, J.A. Ponciano, Laboratory Investigation of Environmentally Induced Cracking of API-X70 and X80 Pipelines Steels, 24th OMAE, (June 2015), <https://doi.org/10.1115/OMAE2005-67560>.