

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

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

Influência do manganês na corrosão do aço inoxidável AISI 297 na presença de íons sulfeto

Patricia Gon Corradini¹, Marcos Benedito José Geraldo de Freitas², Nickson Perini³,
Gabriela Oliveira Pinon⁴, Vinícius Guilherme Celante⁵, Eustáquio Vinícius Ribeiro Castro⁶

Abstract

The effect of Mn addition on AISI 297 corrosion resistance in the presence of sulfide ions was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by linear polarization techniques. Near corrosion potential measurements, the EIE and the linear potential scan techniques showed that the AISI 297 steel was less corrosion resistant than AISI 297 Mn steel. Mn may have stabilized the oxide metallic film, may interacted with sulfide and may promoted greater absorption of ions and, consequently, may increased the polarization resistance of the system. In the anode linear polarization curve, the AISI 297 steel show anodic potential peak close at 1.35 V_{Ag/AgCl} while for AISI 297 Mn presented a peak at 1.65 V_{Ag/AgCl}. Chronoamperimetrics measurements were made and the formed film was characterized by EIE. The film does not protect the steel against corrosion, but the presence of Mn stabilizes the film and reduces the sulfide corrosive attack.

Keywords: AISI 297 stainless steel, corrosion, manganese, sulfide.

Resumo

O efeito da adição de Mn na resistência à corrosão do aço AISI 297 em meio de íons sulfeto foi estudado por técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização linear. Nas medidas de EIE perto do potencial de corrosão e nas varreduras lineares de potencial, o aço AISI 297 apresentou menor resistência à corrosão que o aço ao Mn AISI 297. A adição de Mn pode ter estabilizado o filme de óxidos metálicos, interagido com o sulfeto e promovido maior absorção dos íons, elevando a resistência de polarização do sistema. Na curva de polarização linear anódica, o aço AISI 297 apresenta pico de dissolução anódica em potenciais próximos a 1,35 V_{Ag/AgCl} enquanto para 297 Mn, este pico é observado em 1,65 V_{Ag/AgCl}. Medidas cronoamperiométricas foram feitas e caracterizou-se o filme formado por EIE. Verificou-se que o filme não protege contra a corrosão, mas a presença de Mn estabiliza esse filme e diminui o efeito corrosivo de soluções contendo íons sulfeto sobre este aço.

Palavras-chave: aço inoxidável AISI 297, corrosão, manganês, sulfeto.

¹Graduanda, Química - LABPETRO/Eletroquímica, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

²Doutor, Professor - LABPETRO/Eletroquímica, UFES

³Mestrando, Química - LABPETRO/Eletroquímica, UFES

⁴Graduanda, Química - LABPETRO/Eletroquímica, UFES

⁵Mestre, Professor – Faculdade FAESA, Espírito Santo

⁶Doutor, Professor – LABPETRO, UFES

Introdução

Na busca de novas fontes de petróleo e gás, as atividades operacionais em ambientes mais agressivos e localizações remotas têm criado desafios para o desenvolvimento e execução de projetos, no qual a integridade operacional e previsão exata de desempenho dos materiais estão se tornando fundamentais. A corrosão continua a ser um grande obstáculo operacional para a produção de combustíveis, e seu controle é considerado essencial para a relação custo-benefício de instalações e suas operações com segurança (1).

A maioria dos campos petrolíferos apresenta falhas de corrosão dos aços utilizados devido à insuficiente conhecimento e pouca capacidade de previsão da resistência dos aços-carbono a este tipo de ataque. A compreensão, previsão e controle de corrosão são os principais desafios de *design* para instalações, operação, e garantia de segurança subsequente. Assim, a avaliação da corrosão dos aços em meios de sulfetos se torna importante na indústria petrolífera. (1)

A corrosão do aço inoxidável com alto teor de Cr, como AISI 297, em soluções aquosas contendo íons sulfeto é de grande interesse para a indústria petroquímica, principalmente para aplicações em refinarias (2-4). A corrosão por sulfetos é especialmente preocupante, pois o sistema é complexo e uma grande variedade de compostos pode se formar. (1)

Para melhorar a resistência mecânica, freqüentemente é adicionado Mn na composição de aços inoxidáveis (5,6). Entretanto, o efeito da adição de Mn na resistência à corrosão destes aços neste meio ainda é duvidoso e há poucos estudos relacionados. Assim, torna-se necessária a avaliação da adição do Mn na resistência à corrosão de aços inoxidáveis em meio de íons sulfeto.

Revisão Bibliográfica

A corrosão se manifesta de várias formas, entre as quais a corrosão por sulfetos dos fluidos produzidos e corrosão por oxigênio nos sistemas de injeção de água são as formas mais prevalentes de ataque encontradas na produção de petróleo e gás (1). Alguns estudos sobre a corrosão e taxa de crescimento de filmes de corrosão em meio ácido, simulando ambientes na indústria petroquímica, relatam que para aços-carbono, a corrosão mais significativa foi mostrada no ambiente aquoso que continha 1% a 3% de cloreto e H₂S. (7)

Geralmente, para aços-carbono, o processo de corrosão leva à formação de um filme de produto de corrosão Fe_xS_y, que pode ser protetor ou não, dependendo de diversos fatores ambientais. (1-4,7,8) Da literatura, é sabido que inicialmente um filme de *mackinawite* (FeS_{1-x}), com o excesso de ferro, é formado, ver equação 1. Algumas estruturas possíveis de filmes de sulfeto são apresentados na Tabela 1. (7) Após a imersão do aço-carbono nas soluções contendo íons sulfeto se formam rapidamente sulfeto de ferro e núcleos de óxidos de ferro na superfície do metal. Decorrido o período inicial de crescimento competitivo entre o sulfeto de ferro e núcleos de óxidos de ferro, predomina a fase rica em sulfeto de ferro e uma camada de pirrotita (Fe_{1-x}S) cresce e, eventualmente, a *smaythit* (Fe_(1+x)S) como dado na equação 2: (7)



Pirrotita foi o principal produto obtido em estudos de corrosão realizados em pH neutro, saturado com H_2S e menos 1% de concentração de cloreto. Pirita (FeS_2) e troilita (FeS) também são encontrados, mas somente em pequenas quantidades (7). Outras observações experimentais sugerem que as características de condução iônica do meio têm um forte efeito sobre a natureza das camadas formadas na superfície. Quando o sistema possui composição variada, o processo de formação de filme se torna ainda mais complexo e contribui para o aumento da taxa de corrosão. A determinação da taxa de corrosão é ainda mais complicada pelo fato de que a formação dos compostos acima mencionados induz a formação de bolhas e corrosão generalizada (8).

A literatura considera também que os filmes de sulfeto: (i) contém altas concentrações de defeitos pontuais, como vacâncias; (ii) o transporte na interface metal/solução ocorre por difusão / migração e (iii) a intensidade do campo é constante e independente de espessura do filme e, portanto, da tensão aplicada. (2)

A busca de novas ligas e substituintes resistentes em meio de íons sulfeto é muito importante. As ligas Fe-Mn-Cr-C, como o aço AISI 297, são alternativas possíveis a aços inoxidáveis austeníticos Fe-Ni-Cr. A adição de Mn para o aço inoxidável é utilizada para aumentar a solubilidade de nitrogênio e molibdênio, sendo que ambos têm uma forte influência benéfica sobre a resistência à corrosão por pite. Outras vantagens da alta concentração de Mn em aços austeníticos podem ser suas aplicações em produtos siderúrgicos resistente ao desgaste. (9,10) Entretanto, a adição de Mn pode ser prejudicial, principalmente na presença de íons cloreto. Inúmeras medidas eletroquímicas revelaram que sob certas condições, as inclusões de MnS são precursoras para corrosão por pite em aços inoxidáveis (5,6). O primeiro passo desse tipo de corrosão é (i) ruptura do filme, (ii) dissolução localizada das inclusões MnS e (iii) adsorção das espécies de enxofre livres na solução em torno do filme passivo. Em solução aquosa, tanto dissolução química e como a eletroquímica de inclusões MnS podem ocorrer (5,6). Mas, ainda é duvidosa a colaboração do Mn em contato com íons sulfeto, visto que este pode interagir com os íons presentes e estabilizar o filme de sulfeto formado na superfície do aço e contribuir para aumentar a resistência do aço à corrosão.

Para avaliação da resistência a corrosão das ligas, utiliza-se principalmente a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Esta é utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo de circuito equivalente elaborado com base na resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo. A perturbação do sistema é feita mediante uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude, em torno do potencial de circuito aberto. Este método possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado estacionário. Uma vez que a perturbação no sistema sob investigação é de pequena amplitude é possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo reacional de processos corrosivos. (11)

A obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos de medida, como circuitos equivalentes ou modelos matemáticos. A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as similaridades entre o comportamento da célula eletroquímica e um circuito elétrico de resistores, capacitores e indutores. Assim, a partir das medidas da impedância e ângulo de fase é possível avaliar processos como transporte de carga, condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros. (11)

Adicionalmente, representações de logarítmico do módulo da impedância e o ângulo de fase em função do logarítmico da frequência aplicada, chamadas de curvas de Bode, são de grande importância para a interpretação de dados provenientes da EIE. As informações obtidas a partir destes gráficos podem ser complementares às obtidas no diagrama de Nyquist. Desta forma, os efeitos da transferência de carga, da dupla camada elétrica, bem como os efeitos da solução sobre a migração de íons, podem ser obtidos mediante a avaliação de diagramas de Nyquist e curvas de Bode. (11)

Assim, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito da adição de Mn na resistência à corrosão do aço AISI 297 em meio de íons sulfeto. Para isso, utilizaram-se técnicas de varredura linear de potencial, para determinação das taxas de corrosão do aço em diferentes concentrações de sulfeto. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram utilizadas para caracterizar a interface metal/solução no equilíbrio e também para caracterizar o filme formado por medidas potenciostáticas.

Parte Experimental

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB PGSTAT 302N. Utilizou-se uma cela eletroquímica de três eletrodos, com o eletrodo de referência de Ag/AgCl, o eletrodo auxiliar de grafite e os eletrodos de trabalho dos aços AISI 297 e aço AISI 297 com adição de Mn (AISI 297 Mn), de área de 1,44 cm² e 1,39 cm² respectivamente, com a composição química indicada na Tabela 2. A superfície das peças de aço foi tratada com lixas 120, 400 e 600, álcool etílico, acetona, água e seca com ar comprimido. As medidas eletroquímicas foram realizadas em soluções contendo 0,0; 2,5 ppm; 5,0 ppm; 7,5 ppm; 10,0 ppm; 15,0 ppm; 25,0 ppm e 50,0 ppm de íon sulfeto. O eletrólito de suporte utilizado foi solução de sulfato de sódio 0,5 mol/L, com pH de 6,5.

Em cada concentração de sulfeto foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto, por 3600 segundos, para determinar o potencial de corrosão (E_{corr}); medidas de varredura linear de potencial, ± 200 mV do E_{corr} , com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹, para determinar a taxa de corrosão em cada meio. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com frequência de 10 kHz a 5 mHz e amplitude de 10 mV da condição de estabilização dos eletrodos, foram realizadas para complementar a caracterização do sistema em condições estacionárias. Os parâmetros do circuito equivalente foram obtidos pelo ajuste com o *software* FRA da AUTOLAB.

Para caracterizar o comportamento anódico apresentado pelos aços foram realizadas varredura linear de potencial, com velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹ a partir do potencial de circuito aberto até 2V_{Ag/AgCl}.

Realizaram-se também medidas cronoamperiométricas no potencial de 1,35 V_{Ag/AgCl} no aço AISI 297 e em 1,65 V_{Ag/AgCl} no aço 297 Mn por 600 segundos nas concentrações de 0,0; 5,0 ppm; 10,0 ppm; 15,0 ppm; 25,0 ppm e 50,0 ppm de íons sulfeto. Após as medidas cronoamperiométricas, medidas de EIE foram feitas, no intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude de 10 mV da condição de estabilização dos eletrodos para caracterização do filme formado. Todas as medidas foram realizadas sem agitação e à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

Caracterização do processo eletroquímico em condições próximas do potencial de corrosão

A Figura 1 representam as curvas de Tafel, realizadas para determinação das taxas de corrosão do aço AISI 297 (Figura 1A) e do aço AISI 297 Mn (Figura 1B). Observou-se que, para ambos os aços, o aumento da concentração de sulfeto promove um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos, indicando o efeito corrosivo dos íons sulfeto a ambos os aços.

As taxas de corrosão determinadas pela extrapolação da curva de Tafel estão apresentadas na Figura 2. De uma maneira geral, o aumento da concentração de íons sulfeto eleva as taxas de corrosão dos aços AISI 297 e AISI 297 Mn quando comparadas com as soluções sem íon sulfeto. O aço AISI 297 apresenta maiores taxas de corrosão do que AISI 297 Mn em todo o intervalo de concentrações estudadas. Os valores de taxa de corrosão de ambos os aços aumentam com aumento da concentração de sulfeto, até atingir a concentração de 15 ppm. Depois dessa concentração, há uma queda da taxa de corrosão do aço AISI 297, e o valor tende a se estabilizar. Para o aço AISI 297 Mn, as taxas de corrosão em 15 ppm e 25 ppm permanecem constantes.

Os diagramas de Nyquist e de Bode resultados das medidas de EIE estão representados na Figura 3. O circuito equivalente proposto para estudar o processo de corrosão dos dois aços em meio aquoso neutro foi $R_s(R_pQ)$, ilustrado pela Figura 4. Neste circuito, R_s representa a resistência da solução, Q a capacitância de camada dupla camada não-ideal, usado para considerar a rugosidade da interface (2), e R_p a resistência de polarização do sistema. Os parâmetros obtidos do ajuste estão apresentados na Tabela 3. As resistências da solução e Q mantiveram-se constantes e com valores próximos para ambos os aços.

As resistências de polarização das medidas de EIE estão apresentadas na Figura 5. O aço AISI 297 apresentou menor resistência à corrosão que o aço AISI 297 com adição de Mn em todas as concentrações de sulfeto analisadas. A adição de Mn estabiliza a camada de óxido anódico, elevando sua resistência.

A resistência de polarização do aço AISI 297 nas concentrações estudadas apresentam oscilações. As resistências tendem a um valor constante, de $30 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Figura 5). Para o aço AISI 297 Mn a resistência de polarização, entre as concentrações 0 a 7,5 ppm de sulfeto, mantém-se constante com valor aproximado de $183 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Na concentração de 10ppm ocorre uma queda acentuada da resistência. A partir da concentração de 15 ppm, a resistência mantém-se entre (80-90) $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Inicialmente, o Mn interage com o sulfeto, promovendo maior absorção dos íons na superfície do aço. Com o aumento da concentração de íons sulfeto, é possível que os íons sulfeto sejam adsorvidos nas vacâncias da superfície do filme dos óxidos metálicos presentes na liga, promovendo fragilidade. Assim, o aumento da concentração de sulfeto promove a queda da resistência de polarização do sistema. (7,8,12)

Os dados obtidos pelas curvas de Tafel foram confirmados pela EIE. A adição de Mn é benéfica ao aço. Com o aumento da concentração, ocorre maior absorção dos íons sulfeto na superfície do aço porque impede a dissolução do metal no meio, resultando na diminuição da taxa de corrosão. Mas, a progressiva adição de sulfeto acaba fragilizando a camada de óxido do metal (12), e torna a aumentar a taxa de corrosão.

Caracterização potenciodinâmicas em condições afastadas do potencial de corrosão

A Figura 6 apresenta a curva de polarização linear anódica para o aço AISI 297 (A) e AISI 297 Mn (B) em diferentes concentrações de íons sulfeto. Para o aço AISI 297, não há variação significativa no comportamento da densidade de corrente do sistema aço/solução até 0,90 V_{Ag/AgCl}. Em potenciais (E) próximos a 1,35 V_{Ag/AgCl}, observa-se um pico de densidade de corrente anódica (i_a) em todas as concentrações de íon sulfeto estudadas. Em seguida, ocorre uma queda no valor de i_a , indicando a passivação da superfície metálica, seguido de um aumento brusco da corrente, devido a oxidação da água. Comparando as curvas do aço AISI 297 (Figura 6A) para a solução contendo íons sulfeto com a curva para a solução na ausência deste íon, tem-se um deslocamento de E para valores de potenciais menos positivos, comprovando que a presença de íons sulfeto é prejudicial ao aço AISI 297. Para o aço AISI 297 com maior teor de Mn, os picos não são completamente evidenciados, apenas apresentam uma região linear após o potencial aproximado de 1,65 V_{Ag/AgCl} (Figura 6B). A presença de Mn favorece passivação do material, com possível crescimento de filme. Entretanto, em potenciais maiores que 1,8 V_{Ag/AgCl} ocorre rompimento do filme e aumento brusco a corrente, associado também a oxidação da água.

Caracterização potencioestáticas em condições afastadas do potencial de corrosão

Para caracterizar o comportamento dos aços nos potenciais observados nas curvas potenciodinâmicas anódicas (Figura 6), realizaram-se medidas potencioestáticas em 1,35 V_{Ag/AgCl} para o aço AISI 297 e 1,65 V_{Ag/AgCl} para o aço AISI 297 Mn. As cronoamperimetrias estão representadas na Figura 7. Para *ambos os aços* observa-se uma queda da densidade de corrente de corrosão, indicando crescimento de filme. Após 150 segundos ocorre estabilização da densidade de corrente. O sistema atinge o estado estacionário no qual a espessura do filme não se altera, devido a dissolução do metal através de filme formado. O aço AISI 297 (Figura 7 A) apresentou a mesma densidade de corrente estacionária nas diferentes concentrações de sulfeto. O aço AISI 297 Mn apresentou pequenas diferenças apenas nas maiores concentrações de sulfeto (10,0 ppm; 25,0 ppm e 50,0 ppm).

A caracterização do filme foi realizada pelas medidas de EIE, que estão apresentadas na Figura 8. As diferenças observadas nas magnitudes de impedância, bem como as constantes de tempo, estão associadas com mudanças na morfologia do filme, sua cristalinidade e composição química. Estas mudanças determinam propriedades elétricas e físico-químicas dos filmes formados. (1,2,7,8) Para estudar o comportamento do aço AISI 297, o melhor circuito foi $R_s(R_iQ_i)(R_FQ_F)$, ilustrado pela Figura 9A. Neste circuito, R_s representa a resistência da solução, R_i e Q_i a resistência e capacitância não-ideal da interface filme/solução e R_F e Q_F a resistência e a capacitância não-ideal do filme formado. Os valores obtidos pelo ajuste estão listados na Tabela 4. Os valores de Q_F e R_F variam pouco nesse intervalo de concentração estudado (Tabela 4). Para o aço AISI 297, o filme formado possui Q_F e R_F similares, mesmo em diferentes concentrações de sulfeto. Os elementos de circuito equivalente para o aço AISI 297 Mn apresentaram dependência da concentração de íons sulfeto no sistema. Nas concentrações de 0-15 ppm, o melhor circuito correspondente foi $R_s(R_iC_i)(R_FQ_F)$ ilustrado pela Figura 9B. Neste circuito, R_s representa a resistência da solução, C_i a capacitância da interface filme/solução, e R_p a resistência de polarização do sistema e Q_F a capacitância não-ideal do filme. As concentrações 25 ppm e 50 ppm apresentaram um circuito $R_s(R_iQ_i)(R_FQ_F)$, como apresentado no aço AISI 297. Os valores de Q_i obtidos para os aços AISI 297 Mn estão na mesma grandeza que os apresentados pelos

aços AISI 297, mas suas R_I são maiores (Tabela 4). Esses dados comprovam que a interação de Mn com íons sulfeto do meio, contribuindo para estabilização da interface solução/filmes formados.

O valor correspondente à resistência da solução, R_S , foi semelhante em todos os casos estudados (Tabela 4). A constância de R_S indica que a solução não se altera durante a caracterização.

Independentemente da espessura do filme e/ou sua estequiometria, os valores correspondentes à ao filme (R_F , Figura 9) variou de 0,5 k Ω a 4 k Ω . Valores semelhantes foram encontrados em estudos de caracterização de filmes de sulfetos e em estudos de estabilidade de tais interfaces em diferentes meios. (2-4) Após cada medida cronoamperiométrica em íons sulfeto, alcançado o novo estado estacionário, foram realizadas as curvas de Tafel, obtendo as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) do aço com o filme formado. A Figura 10 fornece a comparação das novas taxas de corrosão em relação ao aço sem o filme, em função da concentração de íons sulfeto. Observa-se um aumento da i_{corr} com o aumento da concentração de íons sulfeto para os dois aços. Segundo estudos anteriores (2-7), a presença de íons sulfeto na interface metal/solução promove a formação de espécies não-estequiométricos. (1-4,7-9) Este filme, entretanto, não protege contra a corrosão, normalmente, é um filme não-aderente. O excesso de sulfeto, em soluções com valores de pH próximos do neutro, pode ocasionar o incremento nas i_{corr} , como verificado neste trabalho. Para o aço AISI 297 Mn, o incremento das taxas de corrosão não foi tão expressivo como o observado no aço AISI 297. A adição de Mn no aço promove uma certa proteção porque esse metal interage com íons sulfeto do meio, estabilizando o filme formado.

Conclusões

Os valores obtidos pela extrapolação das curvas de Tafel indicaram aumento da taxa de corrosão com aumento da concentração de sulfeto. Entretanto, na concentração de 15 ppm, a elevação de íons sulfeto satura a dupla camada elétrica, e impede a dissolução do metal no meio, que resulta na diminuição da taxa de corrosão. A progressiva adição de sulfeto acaba fragilizando a camada de filme de óxidos metálicos, e torna a aumentar a taxa de corrosão.

Nas medidas de EIE em condições próximas ao potencial de corrosão, o aço AISI 297 apresentou menor resistência de polarização que o aço AISI 297 com adição de Mn em todas as concentrações de sulfeto analisadas. A adição de Mn eleva a resistência de polarização do sistema por contribuir com maior absorção dos íons na superfície metálica.

Nas curvas de polarização linear anódica, o aço AISI 297 observa-se um pico de densidade de corrente anódica em potenciais próximos a 1,35 V_{Ag/AgCl} em todas as concentrações de íon sulfeto estudadas. Para o aço AISI 297 com maior teor de Mn, os picos não são completamente evidenciados, apenas apresentam uma região linear após o potencial aproximado de 1,65 V_{Ag/AgCl}. A presença de Mn favorece passivação do material, com possível crescimento de filme.

A presença de íons sulfeto na interface metal/solução promove a formação de filmes que não protege contra a corrosão, pois não são aderentes. As caracterizações por EIE de filmes formados por medidas cronoamperiométricas comprovam que interação de Mn com os íons sulfeto contribui para estabilização dos filmes formados.

Referências Bibliográficas

- (1) ABELEV, E. ; SELLBERG, J; RAMANARAYANAN T. A.; BERNASEK, S. L. Effect of H₂S on Fe corrosion in CO₂-saturated brine. **J Mater Sci**, Springer, v. 44, p.6167–6181.2009.
- (2) CABRERA- SIERRA R.; SOSA, E.; PECH-CANUL M.A.; GONZÁLEZ, I. The impedance characteristics of protective corrosion films on carbon steel in an alkaline sour medium. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 51, p. 1534–1540. 2006.
- (3) SOSA, E.; CABRERA- SIERRA R.; RINCÓN, M. E.; OROPEZA, M.T.; GONZÁLEZ, I. Evolution of non-stoichiometric iron sulfide film formed by electrochemical oxidation of carbon steel in alkaline sour environment. **Electrochimica Acta**, Pergamon, v. 47, p. 1197–1208. 2002.
- (4) MA, H; CHENG, X.; LIB, G.; CHEN, S.; QUANA, Z.; ZHAO, S.; NIU, LIN. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, Pergamon, v. 42, p. 1669-1683. 2000.
- (5) PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, Elsevier, v. 50, p. 1796–1806. 2008.
- (6) KRAWIEC, H.; VIGNAL, V.; HEINTZ, O.; OLTRA, R. Influence of the dissolution of MnS inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 51, p. 3235–3243. 2006.
- (7) HEMMINGSEN, T.; LIMA, H. Electrochemical and optical studies of sulphide film formation on carbon steel. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 35-40. 1998.
- (8) SOSA, E.; CABRERA- SIERRA R.; GARCÍA, I.; OROPEZA, M.T.; GONZÁLEZ, I. The role of different surface damages in corrosion process in alkaline sour media. **Corrosion Science**, Elsevier, v. 44, p. 1515-1528. 2002.
- (9) CHEN, S. R.; DAVIES, H. A.; RAINFORTH, W. M. Austenite Phase formation in rapidly solidified Fe-Cr-Mn-C STEELS. **Acta mater**, Elsevier, v. 47, p. 4555-4569. 1999.
- (10) OLSSON, C.O.A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 48, p. 1093-1104. 2003.
- (11) DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, nº.6 . 2004.
- (12) HE, W.; KNUDSEN, O. Ø.; DIPLAS, S. Corrosion of stainless steel 316L in simulated formation water environment with CO₂-H₂S-Cl⁻. **Corrosion Science**, Elsevier, v. 51, p. 2811–2819. 2009.

Tabela 1. Arranjos cristalinos típicos de filmes de sulfeto de ferro. (7)

<i>Filme</i>	<i>Mackinawite</i>	<i>Pirrotita</i>	<i>Greigita</i>	<i>Marcasita</i>	<i>Pirita</i>	<i>Smythit</i>
Fórmula	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	$\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$
x	0,057 – 0,064	0,00-0,14	0,25	0,5	0,5	0,00-0,18
Arranjo Cristalino	Tetragonal	Tipo NiAs	Cúbico	Ortorrômbico	Cúbico	Romboédrico

Tabela 2. Composição química dos aços AISI 297 e AISI 297 com adição de Mn.

	% C	%Ni	%Mo	%Si	%Mn	%Cr
AISI 297	0,37	11,22	0,21	1,12	0,91	26,43
AISI 297 Mn	0,36	12,13	0,21	0,76	10,50	24,95

Tabela 3. Parâmetros de impedância para os aços AISI 297 e 297 Mn em diferentes concentrações de íons sulfeto.

	$[S^{2-}]$ (ppm)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Q ($s^n/\Omega.cm^2$)	n
AISI 297	0,0	3,56	42.500	0,0971	0,8304
	2,5	2,94	41.100	0,108	0,8291
	5,0	4,71	17.360	0,161	0,8024
	7,5	5,31	28.510	0,109	0,8517
	10,0	3,57	19.500	0,191	0,7844
	15,0	6,31	44.300	0,0826	0,8294
	25,0	3,96	20.610	0,129	0,822
	50,0	3,5	29.640	0,252	0,7908
AISI 297 Mn	0,0	5,1	177.642	0,0986	0,849
	2,5	5,1	184.036	0,130	0,823
	5,0	5,55	182.300	0,128	0,827
	7,5	5,56	181.951	0,128	0,827
	10,0	4,59	122.181	0,115	0,794
	15,0	14,21	91.323	0,117	0,284
	25,0	5,32	93.130	0,112	0,317
	50,0	5,18	82.983	0,137	0,937

Tabela 4. Parâmetros de impedância para os aços AISI 297 e AISI 297 Mn em diferentes concentrações de íons sulfeto após medidas amperiométricas, em 1,35 V_{Ag/AgCl} para o aço AISI 297 e 1,65 V_{Ag/AgCl} para o aço AISI 297 Mn.

	$[S^{2-}]$ (ppm)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	R_I ($\Omega \cdot cm^2$)	Q_I ($s^n/\Omega \cdot cm^2$)	n	C_I ($\mu F/cm^2$)	R_F ($\Omega \cdot cm^2$)	Q_F ($s^n/\Omega \cdot cm^2$)	n
AISI 297	0,0	9,92	60,50	0,714	0,5751		575	3,39	0,6863
	5,0	6,12	70,50	0,585	0,5846		585	3,69	0,7381
	10,0	6,63	68,90	0,580	0,5924		592	3,80	0,6413
	15,0	5,78	58,50	0,687	0,5850		585	4,11	0,6406
	25,0	4,00	89,80	0,603	0,5640		564	3,00	0,7373
	50,0	7,40	55,80	0,2760	0,6897		690	4,65	0,7024
AISI 297 Mn	0,0	4,98	160,00			2,39	921	1,05	0,6457
	5,0	5,63	120,53			2,32	955	1,05	0,6513
	10,0	4,34	120,67			2,28	1.254	0,95	0,6282
	15,0	4,45	100,45			4,35	2.934	1,56	0,5938
	25,0	4,49	62,10	0,947	0,6625		3.380	3,25	0,7924
	50,0	5,62	180,91	0,299	0,8193		3.680	8,14	0,6629

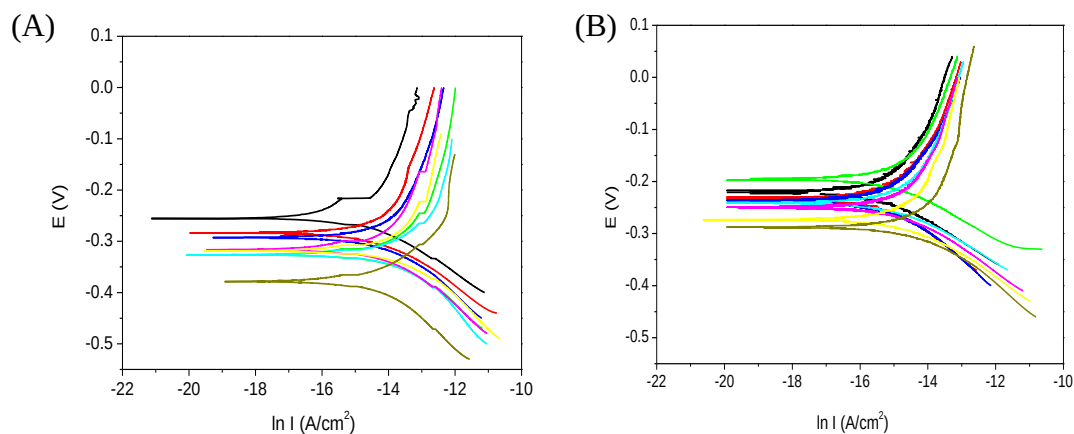


Figura 1. Curvas de Tafel dos aços AISI 297 (A) e AISI 297 com adição de Mn (B) nas concentrações de sulfeto: 0,0 ppm (preto); 2,5 ppm (vermelho); 5,0 ppm (verde); 7,5 ppm (azul escuro); 10,0 ppm (azul claro); 15,0 ppm (rosa); 25,0 ppm (amarelo) e 50,0 ppm (bege). Velocidade de varredura: 1mV.s^{-1} , sem agitação à temperatura ambiente.

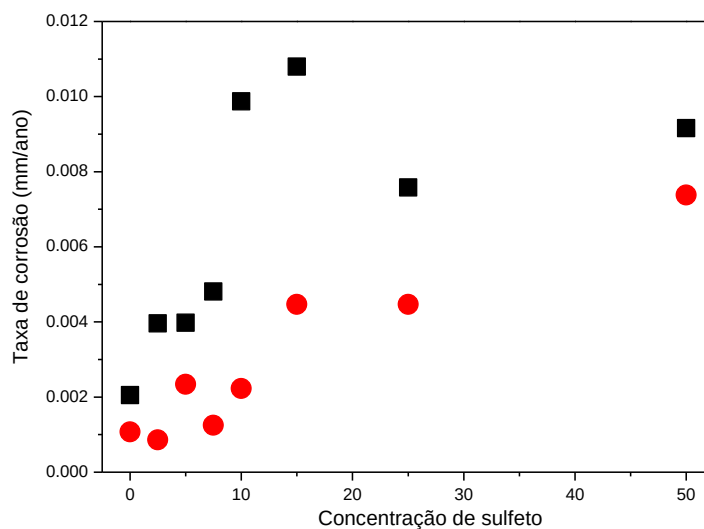


Figura 2. Taxas de corrosão obtidas pela extrapolação das curvas de Tafel em função das concentrações dos íons sulfeto para o aço AISI 297 (■) e AISI 297 Mn (●).

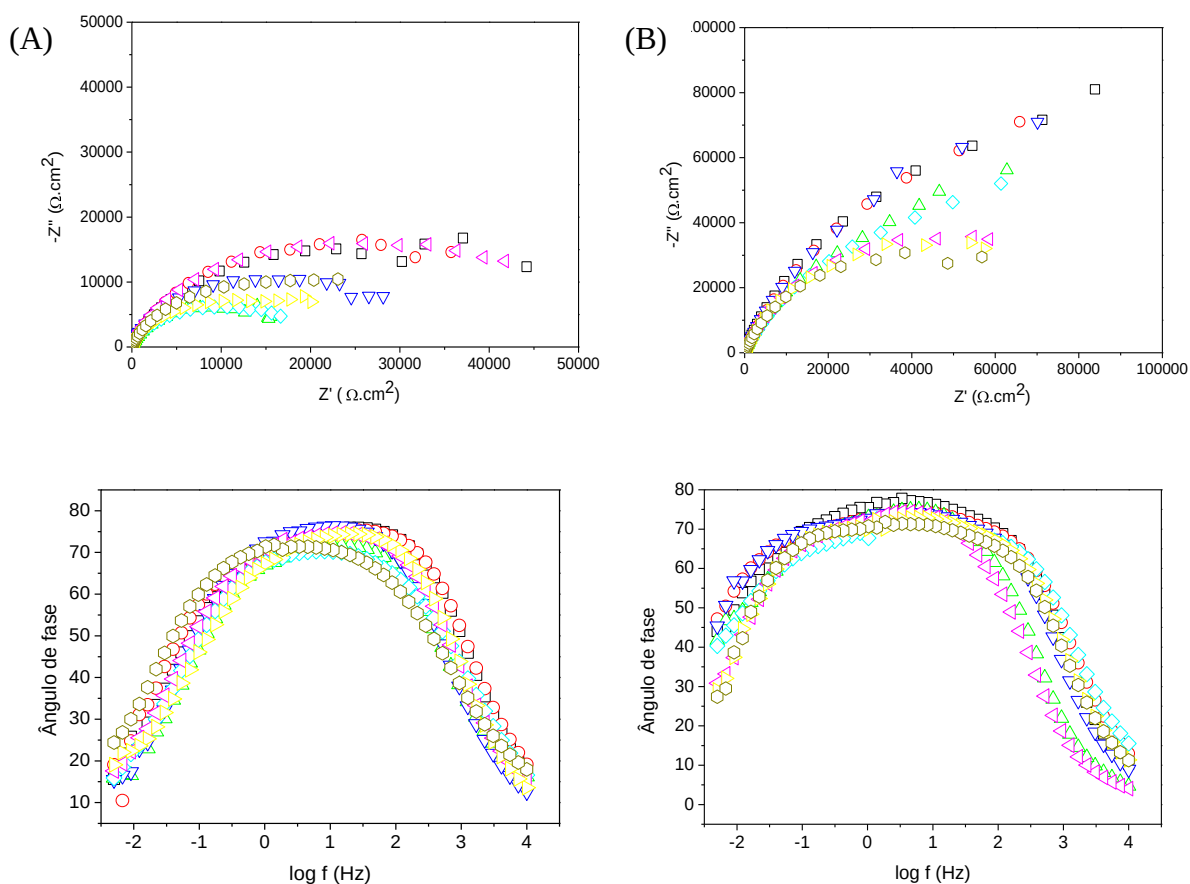


Figura 3. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços AISI 297 (A) e AIS 297 com adição de Mn (B) nas concentrações de sulfeto: 0,0 ppm (□); 2,5 ppm (▽); 5,0 ppm (△); 7,5 ppm (▽); 10,0 ppm (◊); 15,0 ppm (◈); 25,0 ppm (◑) e 50,0 ppm (○). Frequência: 10 kHz a 5 mHz.

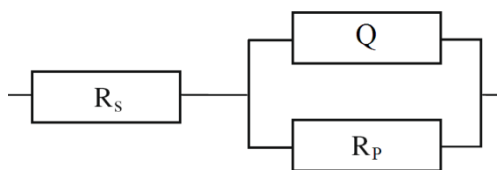


Figura 4. Representação esquemática típica do circuito equivalente obtido pela EIE, onde R_s representa a resistência da solução, R_p a resistência de polarização do sistema e Q a capacitância com contribuição de um elemento de fase constante.

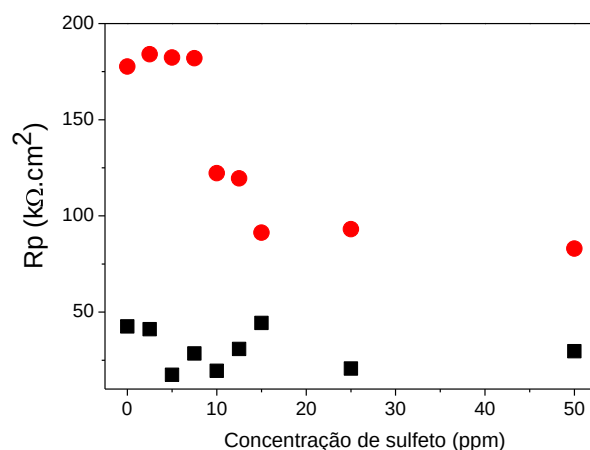


Figura 5. Resistência de polarização obtidas pela EIE em função das concentrações dos íons sulfeto para o aço AISI 297(■) e AISI 297 Mn (●).

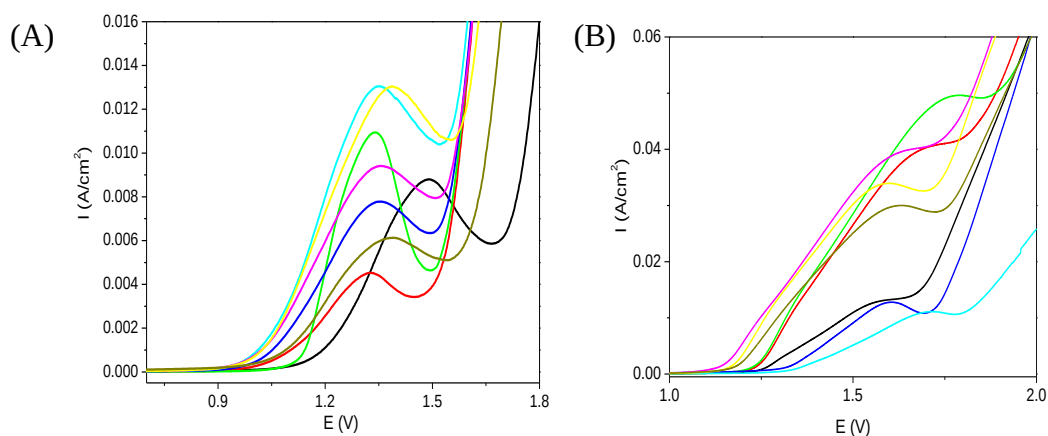


Figura 6. Varredura linear de potencial anódico dos aços AISI 297 (A) e AISI 297 com adição de Mn (B) nas concentrações de sulfeto: 0,0 ppm (preto); 2,5 ppm (vermelho); 5,0 ppm (verde); 7,5 ppm (azul escuro); 10,0 ppm (azul claro); 15,0 ppm (rosa); 25,0 ppm (amarelo) e 50,0 ppm (bege). Velocidade de varredura: 1mV.s^{-1} , sem agitação à temperatura ambiente.

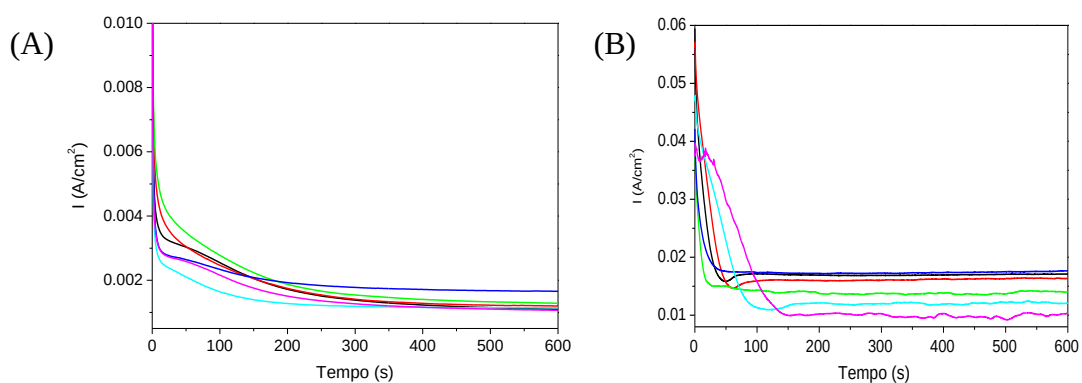


Figura 7. Cronoamperimetrias dos aços AISI 297 em 1,35 V_{Ag/AgCl} (A) e do aço AISI 297 Mn em 1,65 V_{Ag/AgCl} (B) nas concentrações de sulfeto: 0,0 ppm (preto); 5,0 ppm (vermelho); 10,0 ppm (verde); 15,0 ppm (azul escuro); 25,0 ppm (azul claro) e 50,0 ppm (rosa).

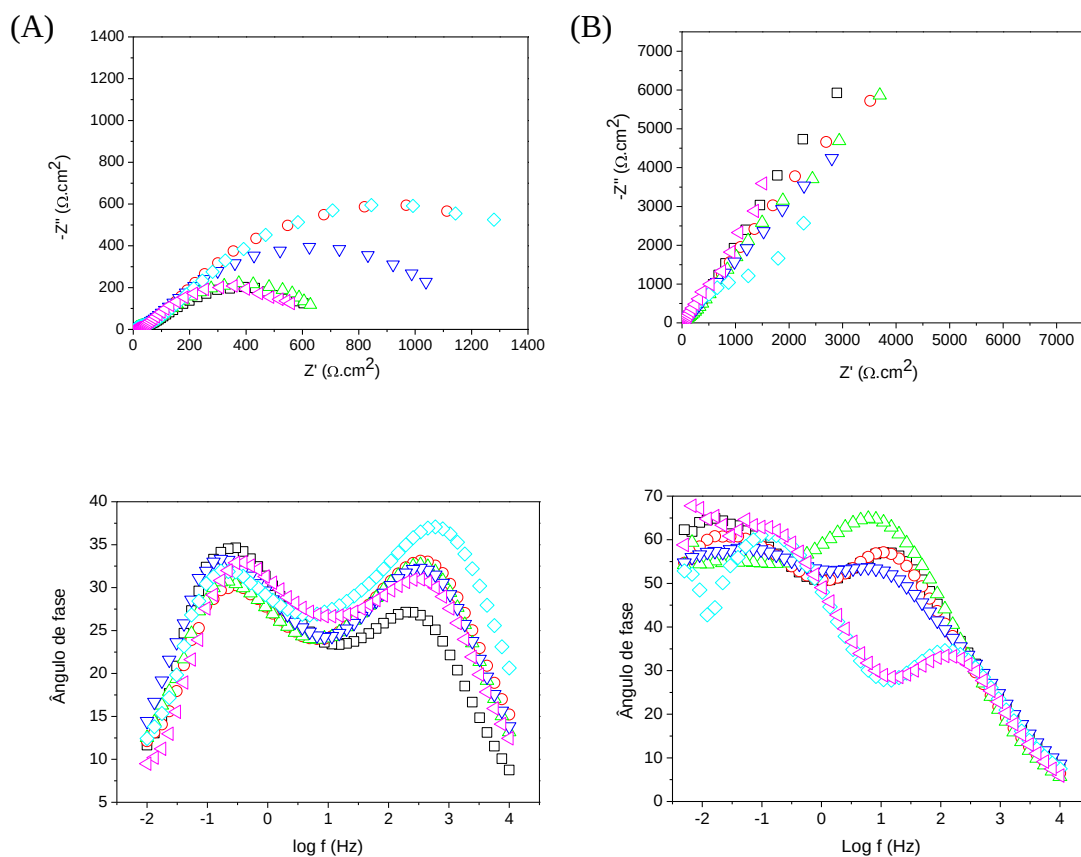


Figura 8. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços AISI 297 (A) e AISI 297 com adição de Mn (B) nas concentrações de sulfeto após amperimetria: 0,0 ppm (□); 5 ppm (○); 10,0 ppm (△); 15,0 ppm (▽); 25,0 ppm (◇) e 50,0 ppm (◀). Frequência: 10 kHz a 10 mHz.

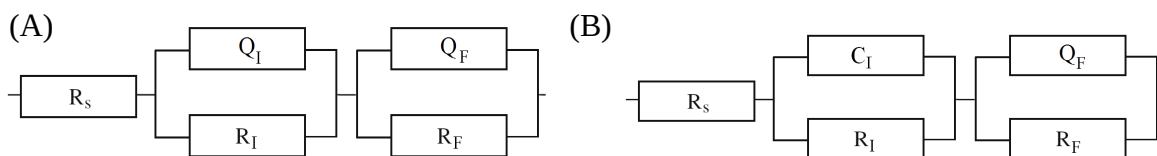


Figura 9. Representação esquemática típica do circuito equivalente obtido pela EIE para o aço AISI 297 (A) e para AISI 297 Mn (B), onde R_s representa a resistência da solução, R_p a resistência de polarização do sistema, C_I a capacitância ideal e Q a capacitância com contribuição de um elemento de fase constante.

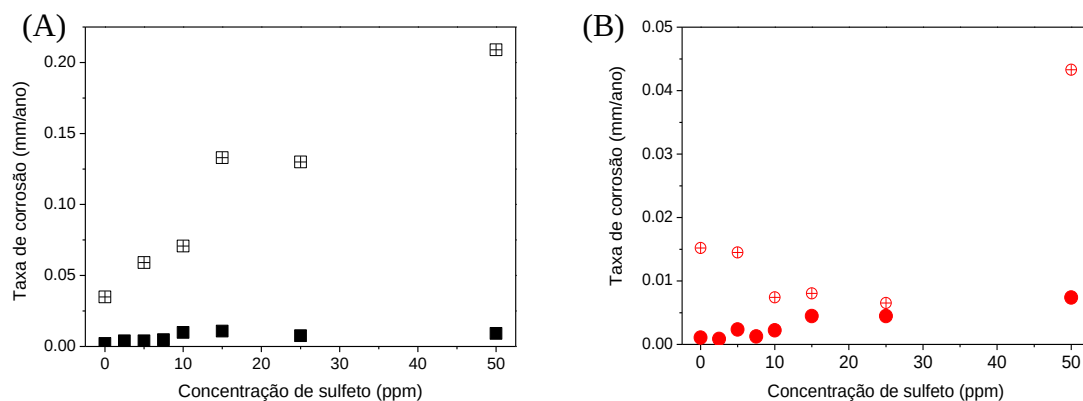


Figura 10. Taxa de corrosão em diferentes concentrações de sulfeto dos aços AISI 297 (A) antes (■) e depois (□) e para o aço AISI 297 Mn (B) antes (●) e depois (⊕) do crescimento de filme. Velocidade de varredura: 1mV.s^{-1} , sem agitação à temperatura ambiente.