
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Avaliação Eletroquímica na Formação dos Produtos de Corrosão no Aço API X65 em Meios Contendo CO₂ e H₂S em Diferentes Temperaturas e Concentrações de Cloreto.

Gonçalves, M. C.^a, Santos, B. A. F.^b, Souza, R. C.^c, Júnior, E. M.^d, Simões, T. A.^e, Oliveira, J. R.^f, Vaz, G. L.^g, Caldeira, L.^h, Gomes, J. A. C. P.ⁱ, Bueno, A. H. S.^j

Abstract

The objective of this work was to analyze the behavior of the API X65 steel, evaluate the competitiveness of iron carbonate (FeCO₃), and iron sulphide (FeS) films, at temperatures of 90 °C and 120 °C, 0.1% NaCl and 3.5% NaCl, saturated with CO₂, in the presence of sodium thiosulphate (Na₂S₂O₃). The sodium thiosulfate ion was used instead of hydrogen sulfide (H₂S), due to the difficulty of working with this gas by the moment. The evaluation was performed through Electrochemical Impedance Spectroscopy and Linear Polarization Resistance. The formed films characterization was performed by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction. Testes using just CO₂, the corrosion rates were lower at 3.5% NaCl concentration. The temperature of 120 °C provided higher formation of FeCO₃ films in the environments containing only CO₂, however the formation of the carbonate films was not dense enough to reduce the corrosion processes. In the medium with sodium thiosulphate and CO₂, the temperature of 120 °C provided greater formation of iron sulphide films. It showed a higher capacity to reduce the corrosion effect due to the higher precipitation of these films on the steel surface, even with imperfections and greater brittleness in relation to the carbonate films. The higher chloride concentration made it difficult to precipitate FeCO₃ films at the two temperatures tested. Tests with CO₂ and sodium thiosulfate the concentration of 3.5% of NaCl favored the formation of iron sulphide films only at the temperature of 120 °C, by the formation of more protective films.

Keywords: Steel X65, Iron Carbonate, FeCO₃, Iron Sulphide, FeS

Resumo

a Mestre - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

b Engenheiro Mecânico - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

c Mestre - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

d Mestre - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

e Ph.D - Professor - Universidade Federal de São João del Rei

f Mestre - Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS-CENPES

g Mestre - Químico Industrial - PETROBRAS-CENPES

h Dr.- Professor - Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais - Campus Juíz de Fora

i Ph.D - Professor - Universidade Federal do Rio de Janeiro

j Ph.D - Orientador - Universidade Federal de São João del Rei

O objetivo deste trabalho, foi analisar o comportamento do aço API X65 e avaliar a competitividade de formação dos filmes de carbonato de ferro (FeCO_3) e de sulfeto de ferro (FeS), nas temperaturas de 90 °C e 120 °C, com diferentes concentrações de cloreto de sódio (0,1% NaCl e 3,5% NaCl), em meios contendo CO_2 com e sem adição de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Utilizou-se o íon tiosulfato com objetivo de substituir o sulfeto de hidrogênio (H_2S), devido as dificuldades técnicas e de segurança de se trabalhar com este gás. A avaliação foi realizada através das técnicas eletroquímicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Resistência a Polarização Linear. A caracterização dos filmes formados foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. A temperatura de 120 °C proporcionou maior formação dos filmes de FeCO_3 nos ambientes contendo apenas CO_2 , entretanto a formação dos filmes de carbonato de ferro não foi densa o suficiente para reduzir os processos de corrosão no aço. No meio com tiosulfato de sódio e CO_2 , a temperatura de 120 °C proporcionou maior formação dos filmes de sulfeto de ferro. Esses filmes apresentaram maior capacidade de diminuir o efeito da corrosão, pela maior precipitação destes sobre a superfície do aço, mesmo com imperfeições e maior fragilidade em relação aos filmes de carbonato de ferro. A maior concentração de NaCl dificultou a precipitação dos filmes de FeCO_3 nas duas temperaturas ensaiadas. Nos meios contendo CO_2 e tiosulfato de sódio a concentração de 3,5% de NaCl favoreceu a formação dos filmes de sulfeto de ferro apenas na temperatura de 120 °C, pela formação de filmes mais protetivos.

Palavras-chave: Aço X65, Carbonato de Ferro, FeCO_3 , Sulfeto de Ferro, FeS .

Introdução

Um dos grandes desafios associados à extração do petróleo está relacionado com os contaminantes presentes nos dutos de coleta e transporte, como os gases dióxido de carbono (CO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S) que causam o processo de corrosão interna nestes dutos.

O CO_2 quando dissolvido em água é hidratado e transforma-se em ácido carbônico (H_2CO_3) que é corrosivo ao aço. A sua agressividade depende do pH, quantidade de oxigênio, temperatura, pressão parcial de CO_2 , da composição da água associada, concentração de íons cloreto e também da composição da liga metálica [1]. Dependendo das condições do meio o CO_2 forma uma película protetora de carbonato de ferro (FeCO_3) na superfície dos aços, a formação deste filme se deve a reação entre os íons bicarbonatos HCO_3^- ou íons carbonato CO_3^{2-} com o produto de corrosão do metal base, o íon Fe^{2+} [2].

Em geral, em um processo de corrosão sem a formação de filme protetor na superfície, o aumento da temperatura eleva a taxa de corrosão. Porém na presença de H_2CO_3 em meio com pH suficientemente elevado, o aumento da temperatura vai atuar como acelerador na precipitação do filme.

O H_2S também é altamente nocivo ao aço. Ele é solúvel em água onde forma um ácido fraco, porém de alto potencial corrosivo e dependendo do pH do meio, sua diluição libera hidrogênio atômico que pode difundir-se pela parede metálica dos dutos e equipamentos envolvidos.

Nos meios contendo H_2S podem-se formar vários produtos de corrosão na superfície dos aços, os principais são os filmes de pirita (FeS_2), trolita (FeS em estrutura hexagonal), mackinawita ($Fe_{1+x}S$) e pirrotita ($Fe_{1-x}S$). Esses diferentes produtos se comportam de forma distintas quanto à estabilidade, características protetoras e indução de novos processos corrosivos.

O objetivo do presente estudo será avaliar a ocorrência da formação competitiva dos filmes carbonato de ferro ($FeCO_3$) e de sulfeto de ferro (FeS) no aço API X65 nos meios contendo CO_2 e H_2S em diferentes concentrações de $NaCl$, sendo o gás sulfídrico gerado indiretamente pelo íon tiosulfato.

A avaliação do comportamento eletroquímico do aço nestes meios foi realizada pela aplicação das técnicas eletroquímicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Resistência a Polarização Linear.

A caracterização dos filmes formados de carbonato de ferro ($FeCO_3$) e sulfeto de ferro (FeS) foi obtida por meio de Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raio X.

Metodologia

Para o presente trabalho foi estudado o aço X65 tipo PSL2 de aplicação na indústria do petróleo e gás. Utilizou-se equipamento de espectroscopia de emissão ótica para análise da composição química dos materiais (*Belec Compact Port HLC*). A composição química encontrada do aço carbono API X65 utilizado é apresentada na Tabela 1 e comparada com os valores da norma API 5L.

Tabela 1: Composição química (%Wt.) do aço API X65.

Composição Química (%Wt.)	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
Testado	0,09	1,45	0,013	0,002	0,27	0,01	0,08	0,07
Norma API 5L	0,18	1,70	0,025	0,015	0,45	≤0,50	≤0,50	≤0,50

Preparação das amostras

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, de imersão foram retiradas amostras de uma tubulação do aço API X65. Essas amostras foram usinadas em dois formatos (prismáticos e cilíndricos).

Os corpos de prova prismáticos foram utilizados para os ensaios de imersão e também para a caracterização dos filmes formados na superfície. Estes foram cortados com as dimensões: 70 mm de comprimento, 20 mm de largura e espessura de 2 mm, com uma área exposta de aproximadamente $30,97 \text{ cm}^2$.

Os corpos de prova cilíndricos foram utilizados para realização dos ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância e resistência à polarização, realizados em uma autoclave. Estes foram confeccionados com as seguintes medidas: diâmetro de 6 mm e um comprimento de 30 mm, totalizando uma área aproximada de $5,94 \text{ cm}^2$.

Sistema para avaliação eletroquímica

Para os ensaios eletroquímicos, foi utilizado uma autoclave de 2 litros feita em aço de liga de Hastelloy. O sistema da autoclave é ilustrado na figura 1 abaixo:

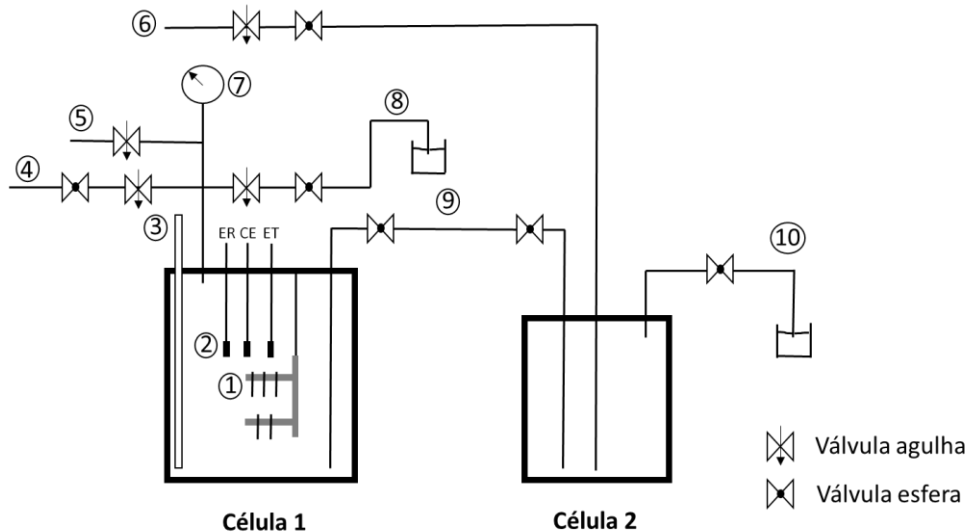


Figura 1: Sistema utilizado para realização dos ensaios.

Os números correspondentes ao sistema da autoclave (figura 1) representam respectivamente:

1. Corpos de prova de imersão e suporte para os corpos de prova de imersão (formato prismático).
2. Corpo de prova eletroquímicos (formato cilíndrico) com os respectivos eletrodos idênticos; eletrodo de referência (ER), contra eletrodo (CE), eletrodo de trabalho (ET).
3. Sensor de temperatura.
4. Entrada 1 de CO₂ da célula 1.
5. Válvula de alívio.
6. Entrada de CO₂ da célula 2.
7. Manômetro.
8. Purga da célula 1.
9. Linha de transferência da célula 2 para a célula 1.
10. Purga da célula 2.

Antes de iniciar cada ensaio, foi realizado a desaeração e saturação da solução, utilizando o gás CO₂ com pureza de 99,998%.

O tempo de desaeração/saturação foi de 4 horas, com aproximadamente duas bolhas por segundo para todos os ensaios. Nesta etapa, a célula 2 foi pré-aquecida a temperatura de 40 °C. Logo após a etapa de desaeração/saturação, a solução foi transferida para a célula 1, onde estão contidos todos os eletrodos e os corpos de prova de imersão.

Ensaio eletroquímicos

Para as análises eletroquímicas foram utilizados três eletrodos idênticos do aço APL 5L X65, aplicados como eletrodos de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho conforme a figura 1.

Todos os corpos de prova foram lixados com jogo de lixas de carbeto de silício com granulometria 220, 320, 400, 600, em seguida foram lavados com água destilada, secos com ar quente e armazenados em um dessecador com sílica a vácuo, para evitar a formação de qualquer óxido nas superfícies.

Para estes ensaios, utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab modelo μ AUTOLAB type III, o qual permitiu a realização das curvas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Resistência à Polarização Linear (RPL).

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequências de 10 mHz a 10 KHz, aplicando-se tensão com amplitude de ± 10 mV e obtendo-se 7 medidas por década de frequência. Os dados foram adquiridos através do software NOVA 1.11.2.

Para realização das medidas de RPL, foi aplicado uma faixa de potencial ± 15 mV com velocidade de varredura de 0.00033 V/s, os mesmos equipamentos para as medidas das curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram adotados para a técnica RPL.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e resistência à polarização linear foram realizados nos seguintes intervalos:

- Intervalos de 1 em 1 hora nas primeiras 12 h
- Intervalos de 3 em 3 horas entre 12 e 36 horas de teste.
- Intervalos de 2 em 2 horas entre 36 e 48 horas.

Avaliação dos produtos de corrosão

Após coletados os dados eletroquímicos, as amostras foram submetidas a caracterização final por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), afim de revelar alguma modificação na superfície do material e revelar as características dos filmes formados durante os ensaios. Posteriormente, foi realizado testes de difração de raios X para identificação dos filmes formados na superfície do material.

Para análises de microscopia eletrônica de varredura, o equipamento utilizado foi um microscópio HITACHI modelo TM 3000, com uma tensão de 15KV com aumentos variando entre 100 e 4000x. Para a difração de raios X, o equipamento utilizado foi Difrátômetro de Raios X BRUKER, modelo D8 Advance. Para identificação dos picos dos difratogramas, foi utilizado o programa de análise de difração raios X X'pert High Score Plus.

Condições dos ensaios

A tabela 2 mostra a matriz dos ensaios estabelecida que apresenta separadamente cada condição estudada.

Tabela 2: Condições Ensaio

Condição	Solução Saturada - CO₂	Temperatura (°C)
C1	0,1% NaCl	90
C2	0,1% NaCl	120
C3	0,1% NaCl; 10 ⁻³ M/l Na ₂ S ₂ O ₃	90
C4	0,1% NaCl; 10 ⁻³ M/l Na ₂ S ₂ O ₃	120
C5	3,5% NaCl	90
C6	3,5% NaCl	120
C7	3,5% NaCl; 10 ⁻³ M/l Na ₂ S ₂ O ₃	90
C8	3,5% NaCl; 10 ⁻³ M/l Na ₂ S ₂ O ₃	120

Resultados

Resultados Eletroquímicos

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, são apresentados através dos gráficos de Nyquist, Bode módulo e Bode fase. Os diagramas de Nyquist e Bode fase, foram plotados em tempos diferentes com a finalidade de acompanhar a evolução da impedância em relação ao tempo, acompanhar a evolução da formação dos filmes e mudanças do meio eletroquímico. Para melhor interpretação dos resultados, foram selecionados alguns intervalos de tempo para plotagem dos diagramas Nyquist, nos seguintes tempos de imersão; 1,3, 7, 10,12,18, 24, 30, 40 e 48 horas.

Os resultados dos diagramas de Nyquist são demonstrados nas figuras 2 e 3. Os resultados dos diagramas de Bode Modulo e Fase são apresentados nas figuras 4 e 5.

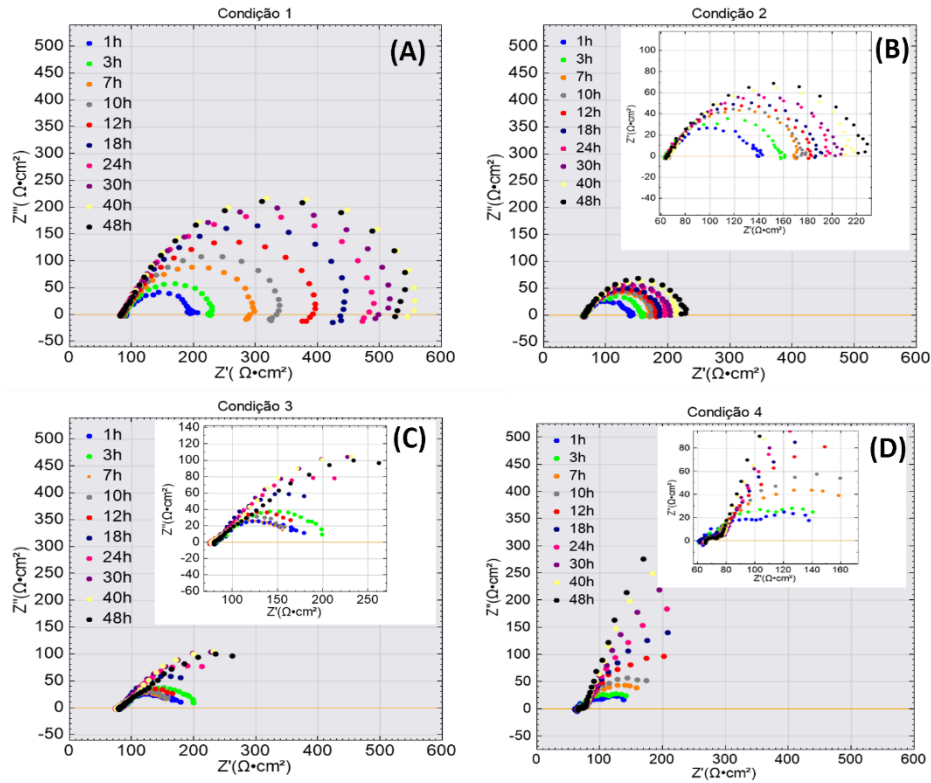


Figura 2: EIE condições com 0,1 % NaCl. (a) CO_2 saturado a 90 °C; (b) CO_2 saturado a 120 °C (c) CO_2 saturado e tiosulfato de sódio a 90 °C; (d) CO_2 saturado e tiosulfato de sódio a 120 °C.

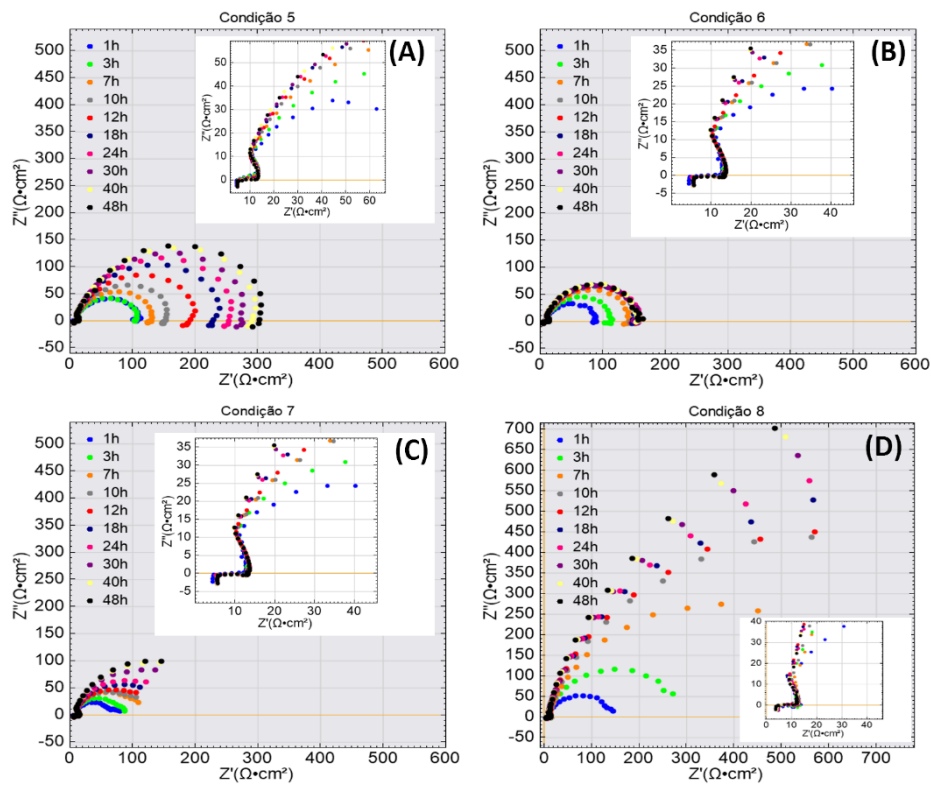


Figura 3: Diagramas Nyquist condições com 3,5 % NaCl. (a) CO_2 saturados a 90 °C; (b) CO_2 saturados a 120 °C (c) CO_2 saturados e tiosulfato de sódio a 90 °C; (d) CO_2 saturados e tiosulfato de sódio a 120 °C.

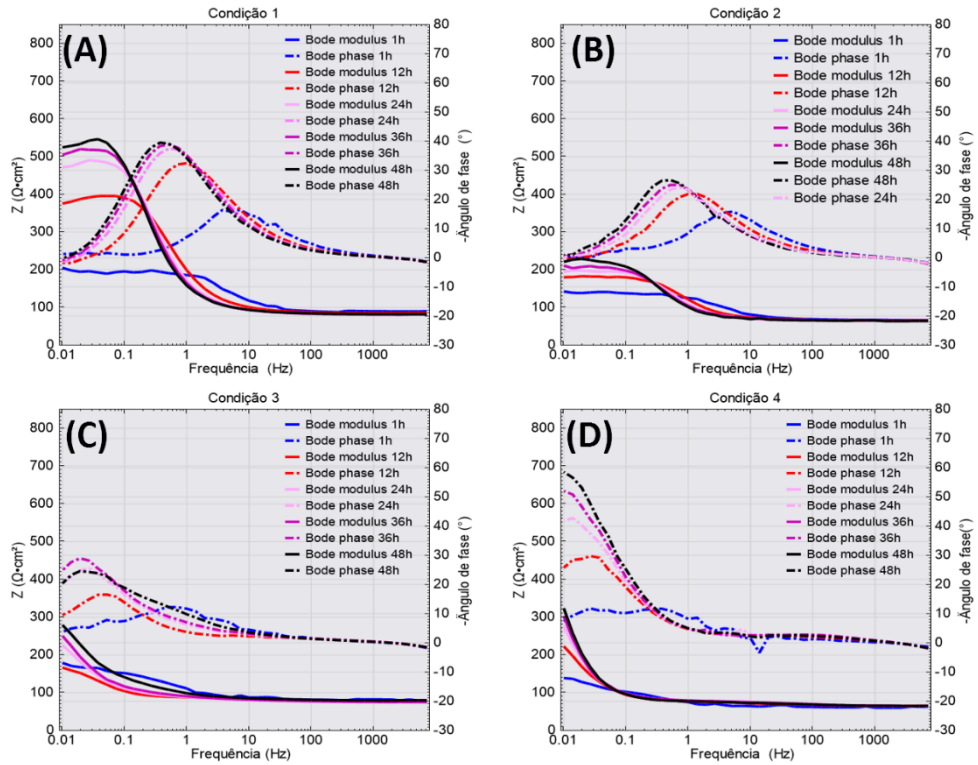


Figura 4: Resultado Bode Fase condições 0,1%NaCl: (a) CO₂ saturado a 90 °C; (b) CO₂ saturado a 120 °C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90 °C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120 °C.

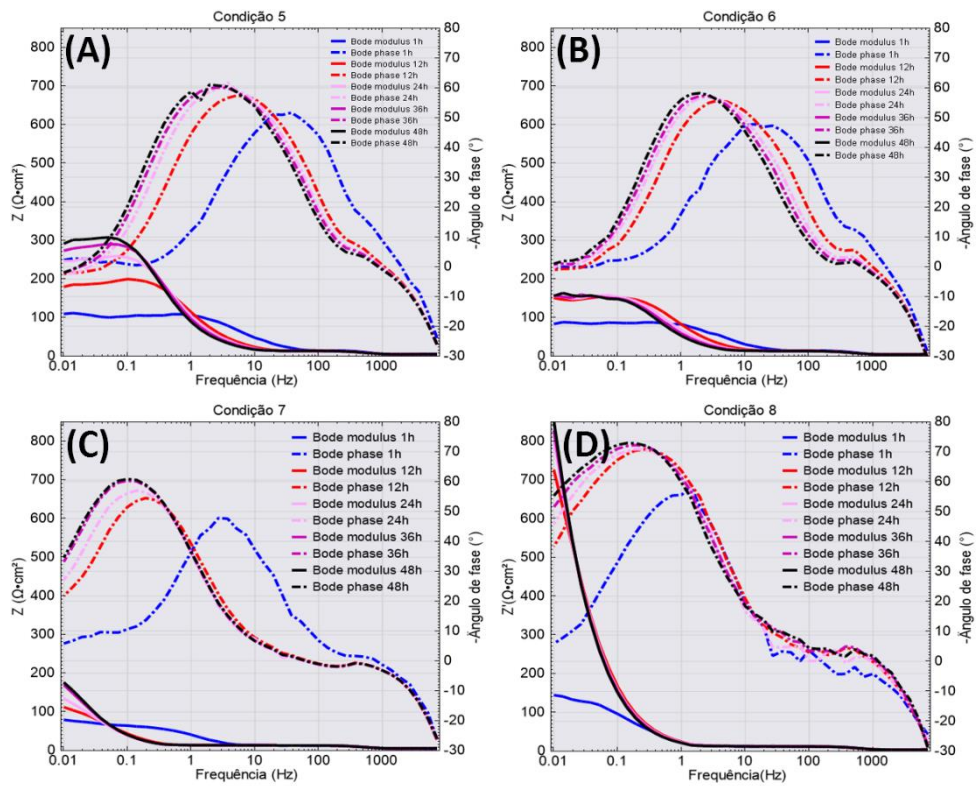


Figura 5: Resultado Bode Fase Condições com 3,5 %NaCl: (a) CO₂ saturado a 90 °C; (b) CO₂ saturado a 120 °C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90 °C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120 °C.

Os diagramas Nyquist das figuras 2(a) e 2(b) mostram que nos ambientes com apenas CO₂, há a formação de um arco capacitivo em regiões de frequências altas e intermediárias, além da formação inicial de um pequeno arco indutivo nos pontos a baixas frequências, abaixo da linha da impedância zero do eixo imaginário Z'', identificando contínuo processo corrosivo.

Os espectros dos diagramas de Nyquist das condições com apenas CO₂ (figuras 2a e 2b), têm seus diâmetros aumentados ao longo do tempo, este aumento, é relacionado a possível formação dos filmes de FeCO₃. Porém, a formação desta camada não foi suficiente para reduzir de forma significativa o mecanismo de corrosão, apenas dificultou a transferência de carga, conforme o aumento dos arcos capacitivos em relação ao tempo de imersão.

Nos meios contendo tiosulfato de sódio e CO₂ os diagramas (figuras 2c, 2d) indicam que ainda ocorrem o mecanismo transferência de carga, porém com menor proporção que condições com 0,1% de NaCl e CO₂ saturado.

Com a adição de tiosulfato de sódio a 120 °C, o gráfico da condição 4 apresentou um comportamento bem diferente das condições com apenas CO₂ (condições 1 e 2). Os resultados mostram a presença de dois semicírculos capacitivos depois de uma hora de imersão e até aproximadamente 3 horas. Em altas frequências, ocorre um processo de transferência de carga (a dissolução do ferro), o segundo loop pode ser atribuído a relaxação de intermediários adsorvidos, ou seja, FeSH⁻ ads [3].

Com o aumento da temperatura nas condições com apenas CO₂, observar-se que os arcos capacitivos diminuíram, indicando maior corrosividade do sistema na temperatura de 120 °C conforme as figuras as 90 °C (figuras 2a, 3a) e 120 °C (figuras 2b, 3b).

Nas condições com tiosulfato de sódio, os arcos capacitivos ficaram maiores para a condição com 120 °C, indicando um processo de corrosão menos intenso nas últimas horas de ensaio, conforme os diagramas Nyquist a 90 °C (figuras 2c,3c) e 120 °C (figuras 2d, 3d). Este fato pode ser explicado devido a maior formação dos filmes de sulfeto a 120 °C nas últimas horas de ensaio.

A mesma característica dos diagramas dos ambientes com apenas CO₂ com menor concentração de NaCl permaneceram nas condições com 3,5 % NaCl, porém com menores arcos capacitivos em altas frequências. Salvo pela condição 8 que teve os maiores arcos capacitivos dentre todas as condições ensaiadas, este fato, pode ser explicado por uma maior formação do filme de sulfeto de ferro nesta condição, aumentando assim, a resistência de transferência de carga no sistema eletroquímico.

Para todas as condições os espectros dos diagramas de Nyquist, têm seus diâmetros aumentando ao longo do tempo, indicando um aumento nos valores de impedância no decorrer dos ensaios, e conseqüente um aumento na resistência à corrosão.

As figuras 4(a) e 4(b), mostram os diagramas de Bode para os ambientes com CO₂ e 0,1% de NaCl, e revelam uma curva característica do processo de corrosão do aço carbono, onde há presença de um único pico em frequências intermediárias. Esse processo pode ser associado à dissolução do Fe na solução [4]. Observa-se um deslocamento nos valores de frequência,

indicando que a dissolução do ferro vai se tornando mais lenta ao longo do tempo de imersão, de maneira similar com que ocorre nos diagramas de Nyquist.

As figuras 4(c) e 4(d), mostram os resultados do diagrama Bode fase das condições com tiosulfato de sódio. Pode-se observar um comportamento diferente das condições com apenas CO_2 e NaCl . O mesmo pico do diagrama que aparece nas condições com CO_2 , aparece nas condições com tiosulfato de sódio, porém em frequências menores. Indicando que a formação dos filmes de sulfeto de ferro diminuiu a transferência de carga entre a solução e o eletrodo.

Pode-se observar, nos diagramas de Bode fase de todas as condições com 3,5% de NaCl (figura 5), o aparecimento de dois picos, mostrando que ocorre na superfície do material um mecanismo com duas etapas. A primeira etapa em baixas frequências é relacionada a dissolução do Fe na solução, da mesma forma que ocorre nas condições com menores concentrações de NaCl . O segundo pico (figura 5) é relacionado, segundo Zhang et al (2016) [5], a maior concentração de NaCl , que promove uma mudança no comportamento resistivo do sistema.

Resistência à Polarização Linear

Os valores calculados da resistência à polarização para 1h e 48 horas de imersão são apresentados na tabela 3. Na mesma tabela, é apresentado a variação da resistência à polarização durante o tempo de imersão.

A figura 6, expõe os resultados da resistência à polarização em Ohm.cm^2 em relação ao tempo de imersão, para as 8 condições avaliadas. Com intuito de avaliar a evolução da resistência à polarização, durante o tempo de imersão.

Tabela 3: Resultados LPR

Condição	Rp 1h (Ohm.cm^2)	Rp 12h (Ohm.cm^2)	Rp 48h (Ohm.cm^2)	ΔRp (Ohm.cm^2)
C1	199,64	327,07	491,76	292,12
C2	138,97	168,97	219,33	80,35
C3	171,41	157,70	302,06	130,64
C4	146,30	198,12	789,51	643,21
C5	113,24	147,85	276,77	163,53
C6	87,52	143,75	144,52	56,99
C7	73,35	112,80	219,46	146,11
C8	85,29	1258,94	1870,47	1785,17

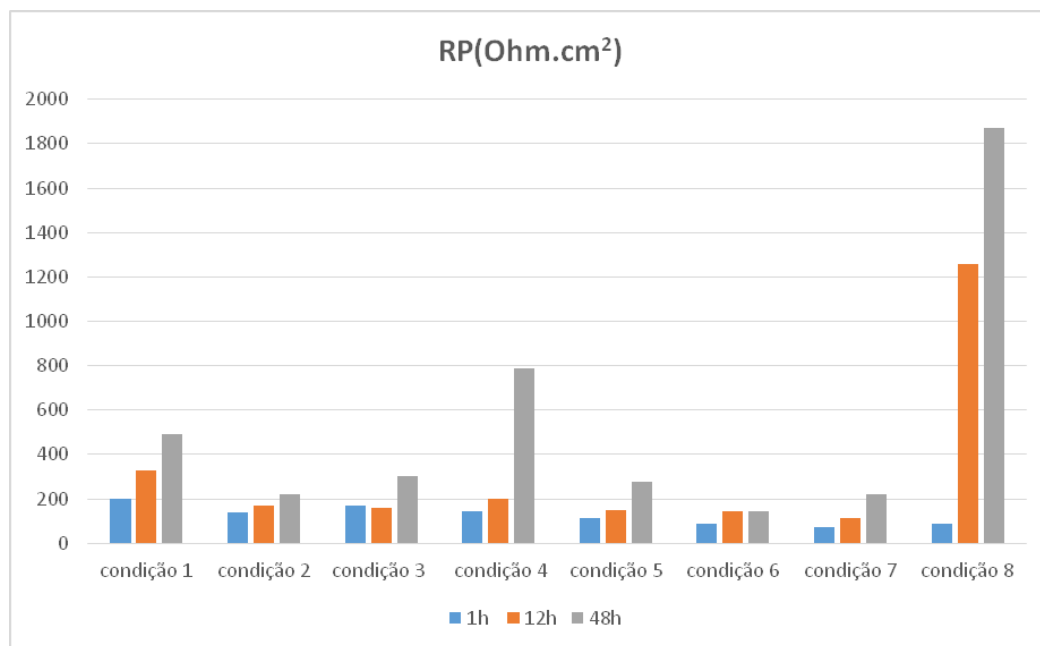


Figura 6: Resultados RPL nos tempos de imersão de 1h, 12h e 48h.

Todas as condições, tiveram um aumento da resistência polarização em relação ao tempo imersão, conforme o gráfico da variação da resistência à polarização em relação ao tempo (figura 6), o mesmo resultado pode ser visto na tabela 3, pela variação da resistência à polarização ΔR_p durante o tempo de exposição.

Com adição do tiosulfato de sódio no meio nas condições a 90 °C (C3, C7) os valores da resistência à polarização no final do teste, foram menores (tabela 3), comparando-se com valores dos ambientes com apenas CO_2 (C1, C5). Indicando que o filme de sulfeto não foi denso o suficiente para reduzir os processos de transferência de carga.

Já nos meios contendo tiosulfato de sódio na temperatura de 120 °C (C4, C8) ofereceram maior resistência à polarização em relação ao tempo de imersão, conforme a figura 6. Para a condição com 3,5% de NaCl (C8), este aumento foi ainda maior. Este fato pode ser explicado devido a formação de filmes mais estáveis de sulfeto de ferro.

Os ambientes contendo apenas CO_2 na temperatura de 90 °C (C1 e C5), obtiveram maior R_p desde a primeira hora de imersão até a última hora, quando comparadas com as condições a 120 °C (C2, C6). Este fato é explicado devido a menor ação das reações eletroquímicas e dos processos de transporte de massa a menor temperatura.

Nas condições com maior concentração de NaCl, contendo apenas CO_2 (C5, C6), observa-se menores valores de ΔR_p (tabela 3), indicando que o NaCl afetou a resistência a transferência de carga do meio. Apenas para condição com tiosulfato de sódio a 120 °C a maior concentração de NaCl, proporcionou de maneira considerável maior resistência a polarização, possivelmente pela formação de um filme mais estável.

Caracterização dos filmes formados

Os resultados das imagens obtidas do MEV para todas as condições são demonstrados nas figuras 7 e 8.

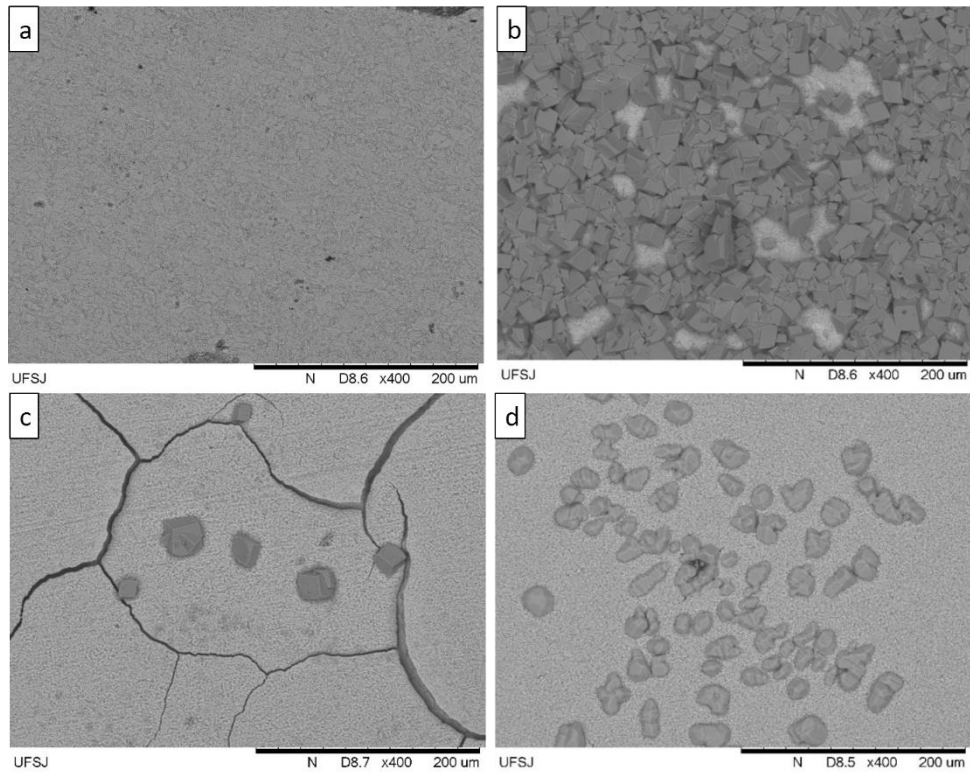


Figura 7: Resultado MEV Condições 0,1%NaCl: (a) CO₂ saturado a 90 °C; (b) CO₂ saturado a 120 °C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90 °C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120 °C.

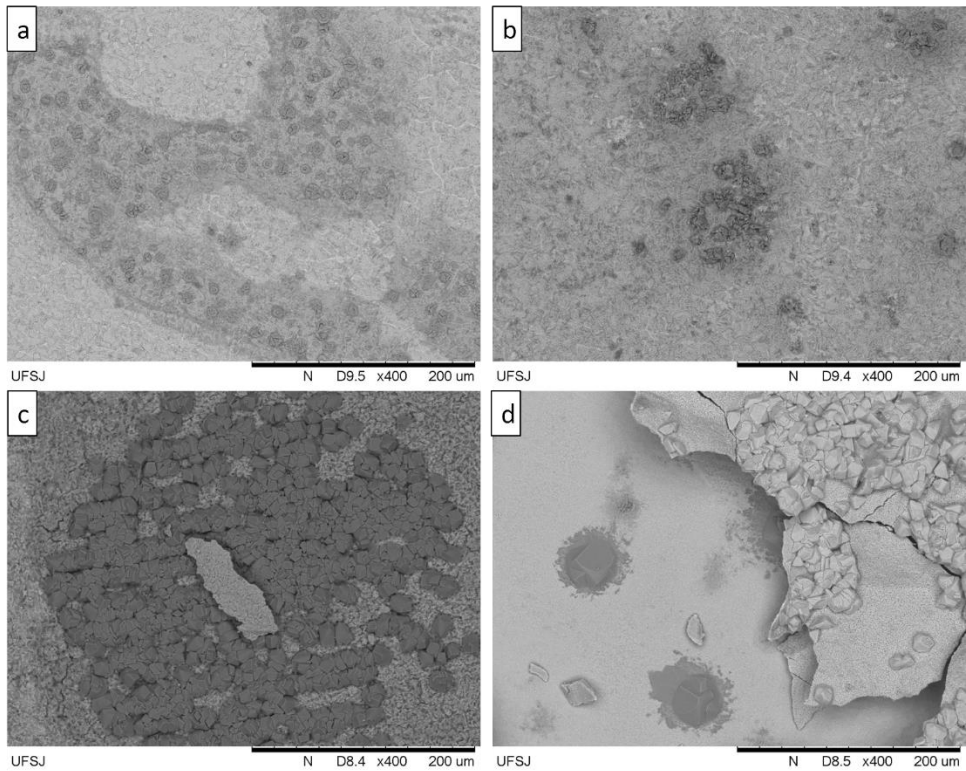


Figura 8: Resultado MEV Condições 0,1%NaCl: (a) CO₂ saturado a 90 °C; (b) CO₂ saturado a 120 °C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90 °C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120 °C.

Na condição 1 observa-se que não ocorreu a formação dos filmes de FeCO₃, com a superfície composta principalmente por óxidos que se formaram após a retirada dos corpos de prova da autoclave.

A condição com maior temperatura no ambiente com CO₂ e 0,1% NaCl (C2), ocorreu maior formação dos filmes conforme a figura 7b, com alguns aglomerados de cristais, mesmo assim, o filme não é uniforme na superfície do aço, contendo algumas áreas com exposição do substrato. O MEV desta condição (figura 7b), corrobora com os resultados dos diagramas do Nyquist (figura 2b) indicando que na temperatura de 120 °C, a formação do filme de FeCO₃ não foi densa e protetora o suficiente para o desaparecimento do arco indutivo ao longo do tempo, indicando assim, que o meio continuava agressivo ao aço.

Com adição do tiosulfato de sódio a 90 °C (C3) possivelmente ocorreu uma densa formação do filme de sulfeto na superfície do aço, com uma aparência quebradiça, e com depósitos isolados dos cristais de carbonato sobre o filme de sulfeto (figura 7c). O recobrimento deste filme na superfície do material, ocasionou um aumento no arco capacitivo no final do teste (figura 2c) devido ao recobrimento do corpo de prova pelo filme de sulfeto.

Com o aumento da temperatura para 120 °C na condição com tiosulfato de sódio (C4), pode ser visto, conforme a figura 7d, que o filme formado foi menos poroso cobrindo toda a superfície do corpo de prova, e com depósitos de cristais que se precipitaram sobre a camada mais densa. A formação desta camada mais densa na superfície, fez com que, os arcos capacitivos aumentassem muito conforme o tempo de exposição (figura 2d).

Observa-se na figura 8a (C5) não ocorreu a formação de cristais sobre a superfície, assim como na menor concentração de cloreto de sódio, as regiões mais escuras podem ser possivelmente óxidos que se formaram na retirada da autoclave.

A figura 8b demonstra o resultado do MEV da C6, pode-se observar que a morfologia dos produtos de corrosão foi bem diferente, em comparação a menor concentração de cloreto de sódio, indicando que a maior concentração de cloreto de sódio afetou a formação dos filmes de FeCO₃.

Conforme demonstrado no MEV da condição 7 (figura 8c), ocorreu a formação simultânea de dois filmes, um em aglomerados de cristais com características bem semelhantes aos cristais de carbonato, e outro ao redor na região mais clara que possivelmente seja o sulfeto de ferro.

A condição com maior temperatura (120 °C) no meio com tiosulfato de sódio (C8) e com maior concentração de cloreto de sódio, demonstra um filme com aparência bem diferente que a condição com menor concentração de NaCl na mesma temperatura condição 4 (figuras 8d e 8c). Este filme é composto por uma camada mais clara que possivelmente cobriu toda a superfície do material, e outro em cristais depositados sobre este filme mais denso. Em algumas regiões, pode ser visto alguns cristais mais escuros com características do FeCO₃ na superfície do aço.

Mesmo com a formação de um filme com morfologia diferente e ao grande aumento dos arcos capacitivos (figura 3d), foi observado na retirada dos corpos de prova da autoclave que filme formou-se frágil, podendo ser removido facilmente da superfície, mostrando que, a maior concentração de cloreto de sódio afetou também a adesão dos filmes de sulfeto na superfície do aço.

Resultados Raio X

A figura 9 demonstra os resultados dos difratogramas das amostras submetidas as condições com 0,1% de NaCl e a figura 10 para as amostras ensaiadas com 3,5% de NaCl.

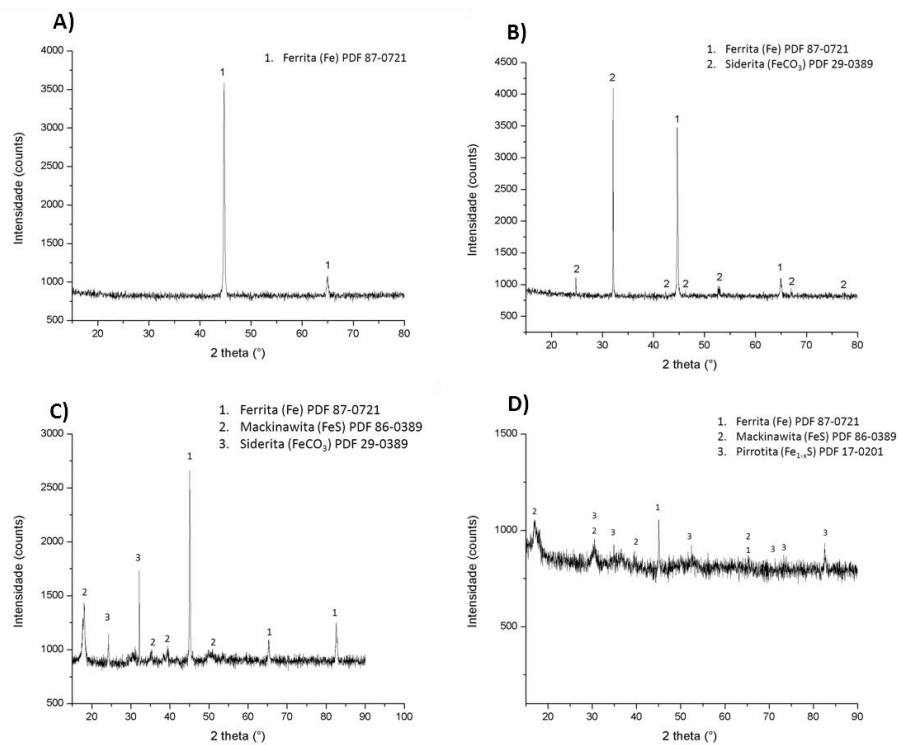


Figura 9: Resultados DRX das condições com 0,1 % NaCl. (a) CO₂ saturado a 90 °C; (b) CO₂ saturado a 120 °C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90 °C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120 °C.

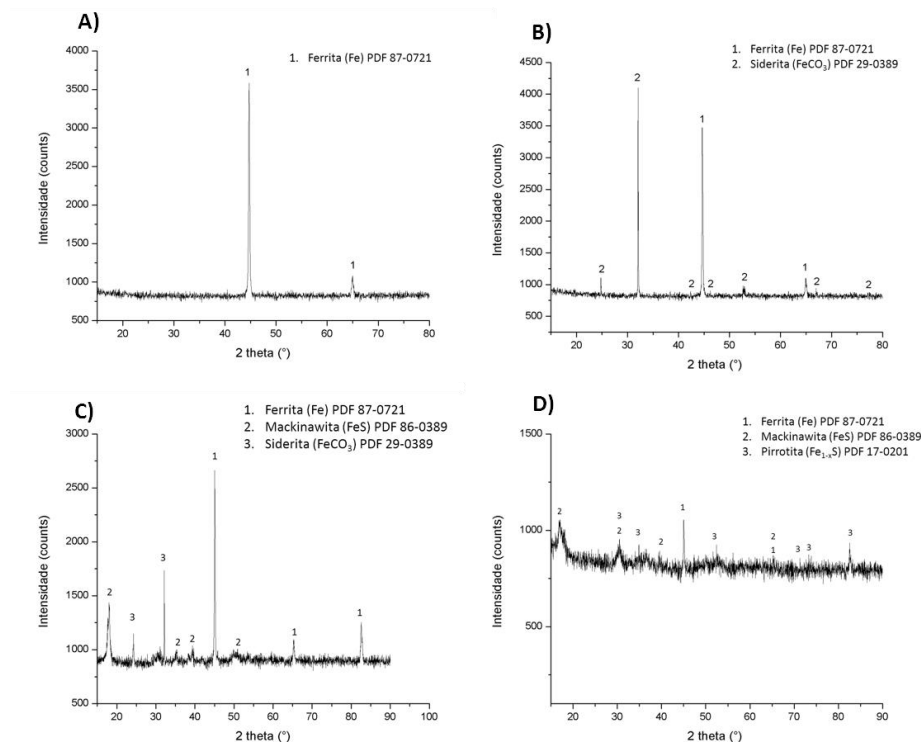


Figura 10: Resultados DRX das condições com 3,5 % NaCl. (a) CO₂ saturado a 90 °C; (b) CO₂ saturado a 120 °C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90 °C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120 °C.

O resultado da difração de raios X da condição 1 com apenas com CO₂ e concentração de NaCl de 0,1% em peso, demonstram que não ocorreu a formação do filme de FeCO₃. Para este experimento, foram encontrados apenas os picos referentes a fase α -ferro da perlita.

Com a aumento da temperatura para 120 °C no ambiente com apenas CO₂ e menor concentração de cloreto de sódio (C2), pode ser observado, conforme a figura 9b, a presença dos picos de siderita identificados pela carta PDF (29-0389) referente ao FeCO₃, confirmando assim, o resultado do MEV (figura 7b), onde é observado a formação dos cristais de carbonato de ferro FeCO₃.

A figura 9(c) mostra o resultado da difração de raios X para condição 3, que conforme o difratograma, foi identificado o filme de mackinawita, que é relatado como sendo o produto da corrosão inicial em meios contendo H₂S [6]. Confirmando também o resultado do MEV (figura 7c), onde pode-se observar um filme cobrindo toda a superfície. O filme de carbonato de ferro também é identificado pelas análises dos picos conforme a respectiva carta PDF, fato que também é visto no MEV desta condição, com alguns cristais de carbonato precipitados sobre a camada de sulfeto de ferro.

O difratograma da condição 4 revela a formação de dois tipos de filmes de sulfeto de ferro a mackinawita e pirrotita. A primeira fase também pode ser vista no MEV (figura 7d), cobrindo toda a superfície, a segunda é vista por alguns cristais precipitados sobre a camada de mackinawita.

Pode ser visto nos difratogramas da condição 5 (figura 10a) os picos apenas do ferro- α , da mesma forma que na condição com menor concentração de cloreto de sódio (C1).

Para a condição 6 foi identificado o filme de FeCO_3 , porém no MEV desta condição (figura 8b), observa-se um filme com aparência bem diferente da condição com menor concentração de cloreto de sódio, indicando que o NaCl afetou a morfologia do filme de FeCO_3 .

O resultado dos espectros de difração de raios X da condição 7 (figura 10c), evidenciam como produtos de corrosão principal o filme de mackinawita (FeS). O filme de carbonato também foi identificado, porém com menor intensidade nos picos, devido ao fato da pouca precipitação dos cristais na superfície.

No experimento realizado a 120 °C na condição com tiosulfato de sódio (C8), revela a formação de três filmes diferentes na superfície (mackinawita, pirita, siderita), revelando também, o substrato do aço (ferro- α). Os três filmes podem ser vistos no MEV desta condição (figura 8d). Com um filme de sulfeto cobrindo quase toda a superfície e por cima deste filme alguns cristais de pirita (FeS_2). Na parte onde o filme de sulfeto é rompido, tem-se os cristais de FeCO_3 .

Discussões

Com a finalidade de avaliar a influência de cada variável no sistema eletroquímico, as discussões foram apresentadas em tópicos, como a seguir.

Influência da adição de tiosulfato

Em todas as condições contendo tiosulfato de sódio, ocorreu a formação dos filmes característicos em meios contendo gás sulfídrico (como mackinawita, pirrotita e pirita) confirmando assim, a possibilidade de se simular ambientes com H_2S utilizando o tiosulfato de sódio.

Ezuber (2009) [7] em seu trabalho com ambientes contendo CO_2 -tiosulfato-NaCl, relata que o tiosulfato de sódio fez com que as taxas de corrosão aumentassem, quando comparados com ambientes com apenas CO_2 . A agressividade do tiosulfato foi atribuída à sua capacidade de catalisar a dissolução anódica do aço através da formação de uma camada porosa na superfície do metal [7]. Essa camada porosa também foi encontrada neste trabalho, conforme os MEV's de todas as condições com tiosulfato de sódio (figuras 7c, 7d, 8c, 8d).

Nas condições com tiosulfato de sódio, ocorreu maior formação de filmes na superfície do material, que muitas das vezes, ocasionaram um maior aumento nos arcos capacitivos depois de um certo tempo de imersão. A formação destas camadas, conseguiu reduzir o processo de transferência de carga, conforme o aumento dos arcos capacitivos (figura 2c, 2d, 3c, 3d) e da resistência à polarização destas condições (figura 6).

A competitividade entre os filmes de FeCO_3 e FeS , em algumas condições foi benéfica para formação dos filmes de FeCO_3 . Como pode ser visto nos difratogramas das condições 3 e 7 (figuras 9c e 10c), onde foi encontrada a formação do filme de carbonato na superfície, sendo que em condições similares com a mesma temperatura (condições 1 e 5) sem a presença do tiosulfato de sódio, não foi constatado a presença dos filmes de FeCO_3 , devido à baixa

precipitação nestas condições. Este fato pode ser explicado pelo aumento do pH quando inserido o tiosulfato de sódio.

Um aumento do pH nas condições favoráveis como a temperatura de 90 °C, poderá resultar em uma maior precipitação dos filmes de FeCO_3 . Com isto, pode-se explicar porque nas condições com tiosulfato de sódio a 90 °C ocorreu maior formação do FeCO_3 , quando comparados com ambientes com mesma temperatura sem tiosulfato de sódio. Porém neste trabalho, não foi possível realizar medições de pH “in situ”, devido ao fato que a autoclave utilizada não possuía o equipamento necessário para realizar estas medições.

Influência da temperatura nos ambientes com CO_2 saturado

É possível observar nos diagramas Nyquist que os arcos capacitivos das condições com 90 °C (figuras 2a e 3a) foram maiores desde a primeira hora de imersão até ao final do teste de 48h, em comparação com as condições a 120 °C (figuras 2b e 3b). Um arco capacitivo maior indica que ocorre maior resistência de transferência de carga, que por sua vez pode diminuir a agressividade do meio e também a taxa de corrosão do aço [8].

Na condição com menor concentração de NaCl e maior temperatura, o filme (FeCO_3) é formado, conforme o MEV desta condição (figuras 7b), indicando que o ambiente era termodinamicamente favorável a formação dos filmes de carbonato, porém o tempo de imersão não foi suficiente para que este filme se formasse em toda a superfície do corpo de prova.

A cinética de precipitação do filme FeCO_3 é afetada pelas concentrações de Fe^{2+} e dos íons carbonato CO_3^{2-} e a sua formação é extremamente dependente da temperatura, porém o seu crescimento é um processo lento [9].

O processo lento de formação dos filmes de carbonato é evidenciado nos resultados eletroquímicos, devido ao aumento da resistência à polarização e dos arcos capacitivos em relação ao tempo, evidenciando que o filme de carbonato estava em formação. Entretanto, este filme não teve densidade o suficiente para reduzir de forma significativa o mecanismo corrosivo.

Com isto, pode-se concluir que as temperaturas a temperatura de 120 °C foi favorável para precipitação dos filmes de carbonato, no entanto precisaria de um tempo suficientemente maior para formação das camadas de FeCO_3 mais densas na superfície do aço.

No trabalho realizado por Lin et al (2006) [10] em ambientes com altas pressões de CO_2 , com temperaturas variando de 90 °C à 200 °C, a formação dos cristais de carbonato foi maior na temperatura de 120 °C dentre todas as condições de teste, fato também evidenciado neste trabalho.

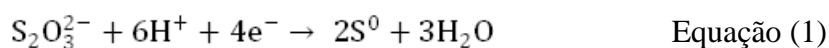
Influência da temperatura nos ambientes com CO_2 saturado e tiosulfato de sódio

Nos meios contendo CO_2 e tiosulfato de sódio, o comportamento em relação ao aumento da temperatura foi bem diferente, devido a geração indireta do H_2S , onde a maior temperatura favoreceu a formação dos filmes de sulfeto.

No meio com CO₂ e tiosulfato de sódio a 120 °C na menor concentração de NaCl (C4) os arcos capacitivos e a resistência à polarização na última hora de ensaio foram maiores, este fato pode ser explicado pelos resultados do MEV da C4 (figura 7d), que indicaram uma densa formação dos filmes de sulfeto a 120°C. Estes agiram como barreira física, impedindo o ataque direto da corrosão no aço.

Os arcos capacitivos e a resistência à polarização nas primeiras horas de ensaio para a C4 (figuras 2d, 6), foram menores para a condição 4 em relação a condição 3, indicando maior corrosividade do sistema nas primeiras horas de ensaio para condição 4. Como na condição com 120°C (C4) ocorreu uma formação mais densa do filme de sulfeto, estes arcos capacitivos aumentaram muito em relação ao tempo, tornando-se maiores, quando comparados com a condição com 90 °C (C3) conforme a figura 2c.

O H₂S pode ser gerado por diferentes formas, umas delas segundo Kappes (2012) [11], ocorre primeiramente pela redução do tiosulfato para produzir o enxofre elementar (S⁰). O enxofre elementar também é reduzido, e assim, é gerado o H₂S. Esta formação é estabelecida pela presença de H⁺ do sistema, conforme as seguintes equações 1 e 2:



Um aumento da temperatura em ambientes com CO₂ e tiosulfato, resulta em maior reação na redução do ácido carbônico (H₂CO₃⁻), proporcionando maior geração de H⁺ no sistema. Com isto, tem-se uma fonte adicional de H⁺, necessária para redução do íon de tiosulfato S₂O₃²⁻ (equação 1) [7]. Este fato pode explicar a maior precipitação dos filmes de sulfeto nas temperaturas de 120 °C, ocasionada pela maior redução do íon de tiosulfato para gerar o H₂S.

O filme de sulfeto de ferro formado na condição a 90 °C demonstrou uma aparência quebradiça. Esta aparência do filme de sulfeto também é relatada anteriormente em estudos de corrosão por H₂S [12][13] [14]. A presença de rachaduras nos filmes de sulfeto, pode ter origem em tensões internas desenvolvidas durante o crescimento do filme [15]. Para a condição com maior temperatura a aparência quebradiça do filme é reduzida, com alguns pontos isolados na superfície conforme a figura 7d.

No trabalho realizado por Shi et al (2016) [16] em ambientes contendo CO₂ e H₂S nas temperaturas de 60 a 150 °C, constatou-se que filme de mackinawita foi predominantemente formado em todas as condições, enquanto o filme de pirrotita formou-se apenas em temperaturas mais elevadas (superior a 90 °C). O filme de pirita foi encontrado com longas exposições e maiores temperaturas.

O mesmo resultado é relatado neste trabalho, onde o filme predominantemente formado tanto a 90 °C quanto a 120 °C foi mackinawita nos meios contendo tiosulfato de sódio. O aumento da temperatura também favoreceu a formação de filmes de sulfeto mais estáveis na superfície do aço, como na condição 4, onde foi encontrada a presença de pirrotita, conforme o raio X desta condição (figura 9d). Na condição 8 formou-se pirita, que no caso desta condição, proporcionou um aumento considerável nos arcos capacitivos (figura 3d) e na resistência a

polarização (tabela 3), devido a cobertura do substrato do aço por um produto de corrosão mais protetor.

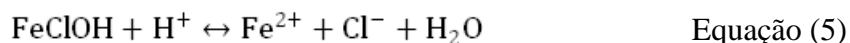
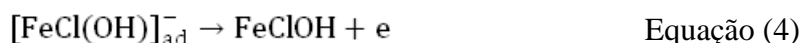
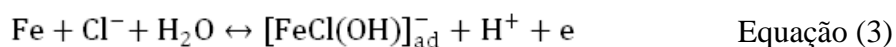
Efeito do cloreto de sódio nas soluções com apenas CO₂

A maior concentração de cloreto de sódio nos ambientes com CO₂, ocasionou uma redução na precipitação dos produtos de corrosão na superfície do aço, conforme o resultado do MEV (figuras 8a e 8b).

No MEV da condição 6 no ambiente com apenas CO₂ e 3,5 % de NaCl a 120 °C (figura 8b) observa-se um filme com aparência bem diferente, essa alteração da morfologia dos produtos de corrosão por CO₂ também foi relatada por Liu et al (2014) [17], onde os filmes formados nos meios contendo CO₂ nas maiores concentrações de NaCl, tiveram uma aparência quebradiça e frágil.

Zhang et al (2016) [5] relatam que quando os íons de cloreto são adicionados na solução, podem penetrar na superfície do aço diminuindo a adesão dos produtos de corrosão. Estudos demonstram, que um aumento nos teores de Cl pode reduzir a solubilidade do CO₂ [17]. Esses dois aspectos contribuíram para menor formação dos filmes de carbonato de ferro nas condições com maiores concentrações de NaCl.

A ação do cloreto em maiores concentrações é dada pelas seguintes reações segundo Zhang et al (2016) [5]:



Os íons cloreto podem afetar a dissolução anódica do Fe pelo processo de adsorção entre os íons de Cl⁻ e os íons OH⁻ que alteram a força iônica do eletrólito [18]. Essa alteração da força iônica, acarretou na diminuição da resistência a transferência de carga, conforme pode ser visto nos diagramas de Nyquist nas maiores concentrações de NaCl (figuras 3a, 3b, 3c).

Efeito do cloreto de sódio nas soluções com tiosulfato de sódio

O comportamento em soluções com tiosulfato de sódio na maior concentração de NaCl foi bem diferente das condições com apenas CO₂. A maior temperatura de 120 °C favoreceu a formação de produtos mais estáveis, como a pirita, formada conforme o DRX desta condição (figura 10d). Com este produto formado, os arcos capacitivos aumentaram muito durante o ensaio, indicando um aumento na resistência à transferência de carga (figura 3d).

O NaCl também afetou adesão dos produtos de corrosão nestas condições. Na etapa de remoção dos corpos de prova da autoclave, partes destes filmes foram removidos, como pode-se observar na figura do MEV para a condição 8 (figura 8d).

O desprendimento dos filmes de sulfeto foi maior para a condição com menor temperatura. Evidenciando, que os filmes formados nas maiores concentrações de NaCl foram densos, porém não muito aderentes na superfície. Como os corpos de provas estavam em condições estáticas na autoclave, os filmes formados atuavam como uma barreira física para as reações de corrosão, porém em condições dinâmicas estes filmes seriam facilmente removidos. A pouca adesão dos filmes pode ser explicada devido a adsorção competitiva entre os íons Cl^- (equações 3, 4, 5) e os íons HS^- gerados a partir da redução do sulfeto de hidrogênio.

Conclusões

- A utilização do tiosulfato de sódio para simular ambientes contendo sulfeto de hidrogênio se mostrou eficiente, e proporcionou a formação dos filmes característicos em meios contendo gás sulfídrico (como mackinawita, pirrotita e pirita).
- A maior concentração de NaCl afetou a precipitação dos filmes de FeCO_3 nas duas temperaturas ensaiadas nos meios contendo apenas CO_2 .
- Nos ambientes com tiosulfato de sódio e CO_2 saturado na temperatura de 120 °C, a maior concentração de NaCl favoreceu a formação de produtos mais estáveis, como a pirita. Entretanto afetou a estabilidade destes filmes, principalmente a 90 °C.
- Nos ambientes contendo apenas CO_2 saturado o aumento da temperatura favoreceu a formação dos filmes de carbonato, porém a formação deste filme na temperatura de 120 °C não cobriu totalmente a superfície do corpo de prova, deixando algumas partes do aço exposto.
- O aumento da temperatura nos ambientes com tiosulfato de sódio e CO_2 , favoreceu a formação de filmes de sulfeto, e estes se tornaram mais densos e protetivos com a formação dos filmes pirrotita e pirita.
- O tempo de imersão foi suficiente para formação dos filmes de carbonato sobre a superfície do aço API X65, principalmente nas menores concentrações de NaCl. Porém os filmes formados não foram densos o suficiente para reduzir de forma significativa os processos corrosivos. Os resultados demonstraram que os filmes ainda estavam em formação, portanto aumentar o tempo de imersão poderia favorecer o crescimento de camadas mais protetivas.
- Os filmes de sulfeto de ferro formaram-se rapidamente na superfície do aço, com camadas mais densas, a formação destas camadas reduziu de forma significativa os processos de transferência de carga, pelo efeito de cobertura do substrato do aço. Entretanto devido as imperfeições e fragilidades desses filmes formados, não foi possível reduzir de forma significativa o processo de corrosão no aço.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos FAPEMIG, CAPES, CNPq e UFSJ pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências bibliográficas

- [1] Z. Liu *et al.*, “Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂-saturated brine and vapour-saturated H₂S/CO₂ environments,” *Electrochim. Acta*, vol. 232, pp. 528–541, 2017.
- [2] S. L. Bernasek, “Effect of H₂S on Fe corrosion in CO₂-saturated brine,” pp. 6167–6181, 2009.
- [3] R. C. Woollam, W. Sun, and S. Nešić, “The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO₃) solubility limit,” vol. 51, pp. 1273–1276, 2009.
- [4] A. Da and S. Cardoso, “Estudo da corrosão de ligas Fe-Cr-Mo em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO₂,” Federal University of Ceara, 2012.
- [5] N. Zhang *et al.*, “Effect of Cl-accumulation on corrosion behavior of steels in H₂S/CO₂methyl-diethanolamine (MDEA) gas sweetening aqueous solution,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 30, pp. 444–454, 2016.
- [6] J. Ning, Y. Zheng, D. Young, B. Brown, and S. Nešić, “A Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel,” *Nace Corros.*, no. 2462, p. No. 2462, 2013.
- [7] H. M. Ezuber, “Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂,” *Mater. Des.*, vol. 30, no. 9, pp. 3420–3427, 2009.
- [8] I. M. Gadala and A. Alfantazi, “Electrochemical behavior of API-X100 pipeline steel in NS4, near-neutral, and mildly alkaline pH simulated soil solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 82, pp. 45–57, 2014.
- [9] M. B. Kermani and A. Morshed, “Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production — A Compendium,” vol. 59, no. 8, pp. 659–683, 2003.
- [10] G. Lin, M. Zheng, Z. Bai, and X. Zhao, “Effect of Temperature and Pressure on the Morphology of Carbon Dioxide Corrosion Scales,” vol. 62, no. 6, pp. 501–507, 2006.
- [11] M. Kappes, G. S. Frankel, N. Sridhar, and R. M. Carranza, “Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines,” vol. 159, no. 4, 2012.
- [12] M. A. Kappes, “Evaluation of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in sour corrosion fatigue studies,” *Diss. - Ohio State Univ.*, p. 253, 2011.
- [13] K. Barton, T. Misawa, E. Bera, and K. Bohnenkamp, “Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution:,” vol. 470, pp. 463–470, 1980.
- [14] S. Tsujikawa *et al.*, “Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels,” vol. 49, no. 5, pp. 3–4, 1993.
- [15] E. B. Hansson, M. S. Odziemkowski, and R. W. Gillham, “Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies,” vol. 48, pp. 3767–3783, 2006.
- [16] F. Shi, L. Zhang, J. Yang, M. Lu, J. Ding, and H. Li, “Polymorphous FeS Corrosion Products of Pipeline Steel under Highly Sour Conditions,” *Elsevier Ltd*, 2015.
- [17] Q. Y. Liu, L. J. Mao, and S. W. Zhou, “Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments,” *Corros. Sci.*, vol. 84, pp. 165–171, 2014.
- [18] Y. Wang, G. Cheng, W. Wu, Q. Qiao, Y. Li, and X. Li, “Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 349, pp. 746–756, 2015.