
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 DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO API X65 EM MEIOS CONTENDO CO₂/H₂S EM ELEVADAS PRESSÕES E TEMPERATURAS.

Souza, R. C.^a, Santos, B. A. F.^b, Gonçalves, M. 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 purpose of this research was to study the behavior and the corrosion products formation on API X65 carbon steel when exposed to sweet and to sour corrosion simultaneously, knowing the competitive character of FeS and FeCO₃ generation. Due to the extreme toxicity and the difficulty of working with H₂S, the use of sodium thiosulphate become an excellent alternative for H₂S generation at the metal/solution interface. EIE e LPR were performed on an autoclave with 5 bar of CO₂ partial pressure at 25, 90 and 120°C with and without the presence of H₂S. The products generated were characterized by SEM and XRD. Under the conditions without H₂S, at 25°C no films was generated at the samples, at 90°C a porous FeCO₃ film was formed at the material, but the EIE results indicated a low protective capacity. However, at 120°C the film of FeCO₃ formed was more stable and dense, reducing the corrosion processes. The thiosulphate ions addition showed efficient for simulate the H₂S effects, since adherents sour corrosion's products were identified. The FeS films formed reduced the CO₂ corrosive effects and made difficult the precipitation of FeCO₃ on the material. The competition of films formation was more intense at 120°C, where the FeCO₃ and the FeS met stable conditions of formation.

Keywords: sweet corrosion, sour corrosion, film formation, thiosulfate, iron carbonate, iron sulfate, electrochemical impedance spectroscopy

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento e a formação dos produtos de corrosão do aço carbono API X65 quando exposto a *sweet* e a *sour corrosion* simultaneamente, conhecendo o caráter competitivo da formação do FeS e FeCO₃. Devido à extrema toxicidade e

^a Mestre - Universidade Federal de São João del Rei

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

^c Mestre - Universidade Federal de São João del Rei

^d Engenheiro Mecânico - Universidade Federal de São João del Rei

^e PhD. - Universidade Federal de São João del Rei

^f Mestre - CENPES PETROBRAS

^g Mestre - CENPES PETROBRAS

^h PhD - Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais – Campus Juíz de Fora

ⁱ PhD - Universidade Federal do Rio de Janeiro

^j PhD - Universidade Federal de São João del Rei

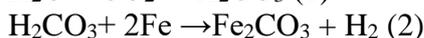
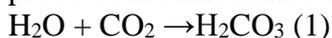
dificuldade de se trabalhar com o H₂S, a utilização do tiosulfato de sódio se mostra uma excelente alternativa para a geração de H₂S na interface metal/solução. Ensaio de EIE e RPL, foram realizados em uma autoclave com pressão parcial de 5 bar de CO₂, a 25, 90 e 120 °C com e sem a presença de H₂S. Os produtos formados foram caracterizados por meio de MEV e DRX. Nas condições sem H₂S, a 25 °C nenhum filme se formou sobre as amostras, a 90°C uma película porosa de FeCO₃ se formou sobre o material porém os resultados de EIE indicaram uma baixa capacidade protetiva. Já a 120 °C, o filme de FeCO₃ se formou mais estável e denso, reduzindo os processos corrosivos. A adição do íon tiosulfato se mostrou eficiente para simular os efeitos do H₂S, já que foram identificados produtos aderentes da *sour corrosion*. Os filmes de FeS formados reduziram os efeitos corrosivos do CO₂ e dificultaram a precipitação de FeCO₃ no material. A competição de formação das películas foi mais intensa a 120 °C, onde o FeCO₃ e o FeS encontraram condições estáveis de formação.

Palavras-chave: *sweet corrosion*, *sour corrosion*, formação de filme, tiosulfato de sódio, carbonato de ferro, Sulfeto de ferro, espectroscopia de impedância eletroquímica.

Introdução

As indústrias de óleo e gás, na constante busca por novas reservas para a exploração, têm se deparado com diferentes condições cada vez mais agressivas para as estruturas e tubulações metálicas no ponto de vista da corrosão. Entre os diversos contaminantes corrosivos presentes destacam-se o CO₂ e o H₂S. Os processos corrosivos relacionados a esses compostos, *sweet* e *sour corrosion* respectivamente, devem ser detalhadamente estudados a fim de se reduzir ao máximo os prejuízos causados no setor.

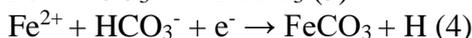
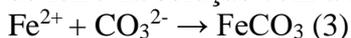
O gás CO₂ seco em contato com as superfícies metálicas não é agressivo, porém quando se dissolve no meio aquoso no interior dos poços, se dissocia e forma ácido carbônico (H₂CO₃) e produtos intermediários segundo as reações(1, 2):



Para Sun (3), em geral, as principais espécies presentes em um meio aquoso em contato com o CO₂ são H⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻ e o ácido carbônico H₂CO₃.

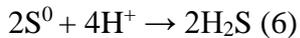
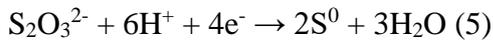
Bian e outros (4) relatam que o íon Fe²⁺ é o principal produto da dissolução ativa de ligas ferrosas em meios corrosivos, e sua concentração e solubilidade tem influência direta nas reações de formação do filme de FeCO₃, produto da *sweet corrosion*.

Atingindo-se concentrações elevadas de CO₃²⁻ e Fe²⁺ pode haver a precipitação do carbonato de ferro na solução com a formação de uma camada sobre a superfície do material.



Devido à extrema toxicidade e dificuldade de se trabalhar com o gás sulfídrico (H₂S) em laboratório, a utilização do tiosulfato de sódio se mostra uma excelente alternativa para a geração de H₂S na interface metal/solução (5, 6).

Para Kappes (6), existem várias formas para que se gere H₂S a partir do tiosulfato, acredita-se que em uma solução contendo íons cloreto e ácido acético as reações se dão da seguinte forma:



Essas reações ocorrem de forma espontânea no potencial de corrosão do aço carbono e dependem de fatores como a área metálica exposta, presença ou não de O₂, a concentração de tiosulfato de sódio presente na solução e o volume de eletrólito.

Como na maioria das vezes os dutos de coleta e transporte de óleo e gás, estão expostos tanto a *sweet* quanto a *sour corrosion* e condições de elevadas pressões e temperaturas, fatores que influenciam diretamente na formação do FeCO₃ e FeS, torna-se importante o estudo da interação desses dois mecanismos corrosivos para a compreensão da formação dos filmes nas diversas condições encontradas *in situ*.

Metodologia

O material utilizado no estudo foi o aço carbono API X65, que teve a composição química avaliada por espectroscopia de emissão ótica no equipamento *Belec Compact Port HLC* e exposto a meios agressivos contendo CO₂ e H₂S.

As soluções estudadas continham 600 ppm de íons Cl⁻, e a concentração de tiosulfato de sódio utilizada para substituir o processo de borbulhamento de gás sulfídrico foi de 1 x 10⁻³ mol/l. Foi utilizada uma autoclave com volume interno de 2 l para submeter as amostras e soluções às condições de temperatura de 25, 90 e 120 °C à uma pressão fixa de 5 bar de CO₂ em todos os testes. Avaliou-se o material em 6 condições distintas:

- C1: 25 °C; 5 bar CO₂;
- C2: 90 °C; 5 bar CO₂;
- C3: 120 °C; 5 bar CO₂;
- C4: 25 °C; 5 bar CO₂; 10⁻³ mol/l de tiosulfato de sódio;
- C5: 90 °C; 5 bar CO₂; 10⁻³ mol/l de tiosulfato de sódio;
- C6: 120 °C; 5 bar CO₂; 10⁻³ mol/l de tiosulfato de sódio;

Preparação das amostras

Para a realização dos ensaios eletroquímicos e para a caracterização das películas formadas nas superfícies, foram confeccionados corpos de prova de dois formatos distintos. Para os ensaios de EIE (espectroscopia de Impedância Eletroquímica) e RPL (Resistência à Polarização Linear), os corpos de prova foram usinados de forma cilíndrica com diâmetros iguais a 6 mm e um comprimento de 30 mm. Em uma das faces do cilindro foi usinada uma rosca de 1/8" BSW para a conexão com a haste de contato da autoclave. Os corpos de prova deste modelo apresentam uma área exposta de aproximadamente 630 mm².

Os corpos de prova utilizados para a caracterização das películas formadas foram usinados com 20 x 70 mm e com uma espessura de 2 mm. Foram feitos furos de 5 mm de diâmetro próximos as extremidades para auxiliar na fixação. Este modelo apresenta uma área exposta de aproximadamente 3160 mm².

Todos os corpos de prova foram polidos com lixa com acabamento #600, em seguida foram lavados com água destilada, secos com ar quente e armazenados em um dessecador a vácuo para evitar a formação de qualquer óxido nas superfícies.

Caracterização Metalográfica

As amostras foram analisadas por meio das técnicas de microscopia óptica (MO), no microscópio óptico de luz refletida, da marca Olympus, modelo BX51, e microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o equipamento HITACHI modelo TM 3000, com uma tensão de 15 KV com aumentos variando entre 100 e 4000x. Para a caracterização da microestrutura presentes no aço, as amostras polidas foram decapadas com solução de Nital 2% por 10s e analisadas no MO.

Ensaio Eletroquímico

Todos os testes eletroquímicos foram realizados no interior da autoclave segundo o esquema representado na Figura 1. Onde a pressão, temperatura e a ausência de oxigênio durante os ensaios eram controlados. Todos os corpos de prova foram colocados ao mesmo tempo no interior da célula 1 (Fig. 1), a solução foi armazenada na célula 2 e o sistema foi fechado para uma desaeração de 4 horas com borbulhamento de N_2 .

Foi utilizado um potenciostato modelo AUTOLAB: μ Autolab tipo III/FRA2 e o software NOVA 1.11.2 para a aquisição e tratamento dos resultados dos testes eletroquímicos. Para isso, foi elaborada uma rotina de procedimentos para a realização dos testes conforme as seguintes etapas:

1ª: Medida de Potencial vs. Tempo para estabilização do potencial de circuito aberto (OCP).

- Obtenção da curva de E vs. T para cada condição.
- Critério de estabilização: 20 minutos.

2ª: Sucessão de Loops de medidas de EIE e RPL:

- Intervalo entre os loops:
 - 1 hora nas primeiras 12 h de teste.
 - 3 horas entre 12 e 36 horas de teste.
 - 2 horas entre 36 e 48 horas.

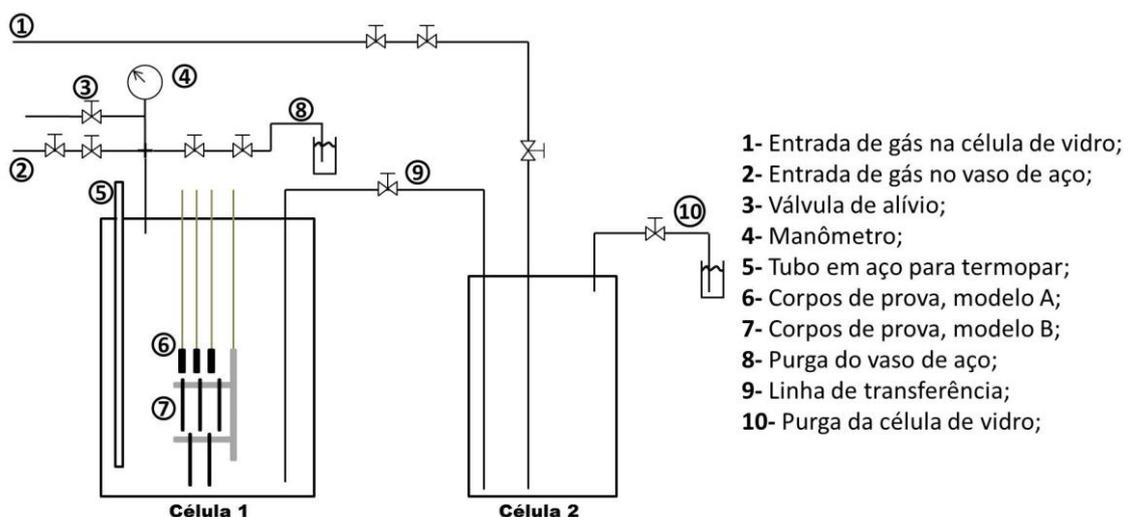


Figura 1: Esquema da Autoclave utilizada nos ensaios.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas foram realizadas, conforme a rotina descrita anteriormente, 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.

Resistência de Polarização Linear (RPL)

A técnica de Resistência à Polarização Linear (RPL) foi utilizada para monitorar o comportamento do aço em imersão nas condições estudadas. O método se destaca pela simplicidade, velocidade e pouca perturbação na superfície da amostra.

Foi utilizada a norma ASTM G59-97 para se obter a Resistência à Polarização (R_p) através da Equação 1.

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right) \Delta i = 0 \quad (1)$$

A R_p foi retirada da curva de potencial por corrente quando a inclinação da curva foi igual a 0 ($i = 0$).

Avaliação dos produtos de corrosão

Para cada condição estudada, as amostras foram analisadas por MO, MEV e Difractometria de Raios-X (DRX), no aparelho da marca Bruker, modelo D8 *Advance* com feixes incidindo nas amostras com 2θ variando de 15 a 80°. Com o intuito de se caracterizar as películas formadas após os ensaios eletroquímicos.

Resultados

Caracterização do material

A composição química do aço carbono API X65 foi comparada com os valores especificados pela norma API 5L e é apresentada nas Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do aço API X65.

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

A microscopia óptica mostra uma microestrutura composta de grãos de ferrita e perlita em uma distribuição homogênea (Figura 2-A). As colônias de perlita fina estão localizadas preferencialmente nos contornos de grão de ferrita, que apresentam uma irregularidade nos tamanhos (Figura 2-B).

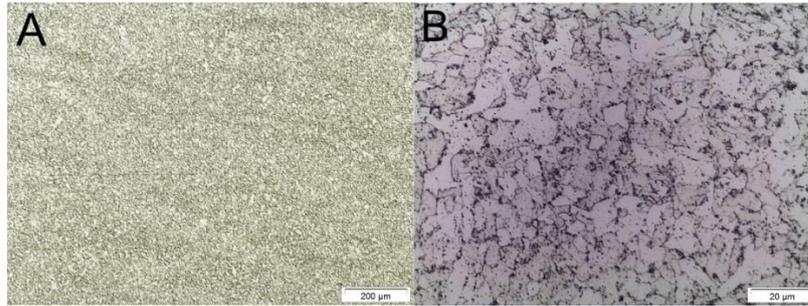


Figura 1: Microscopia ótica do aço API X65, aumentos (A)100x e (B)1000x.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 3 apresenta as curvas de Nyquist obtidas para as condições C1, C2 e C3 (somente CO₂) e C4, C5 e C6 (CO₂ mais H₂S gerado através do tiosulfato de sódio).

Nas curvas da C1 nota-se a presença de um semicírculo capacitivo em altas frequências e o aparecimento de um segundo arco, de caráter indutivo nas frequências mais baixas. Esse comportamento foi mantido para todos os intervalos de imersão observados no gráfico.

Na segunda condição (C2), com o aumento da temperatura de 25 °C para 90 °C, esse comportamento se manteve até aproximadamente 18 horas de imersão, onde possivelmente ocorre uma alteração na interface metal/solução, evidenciada pelo surgimento de um terceiro semicírculo, capacitivo, nas menores frequências.

Na terceira condição (C3), com a temperatura de 120 °C a existência dos mesmos três semicírculos se manteve. Observa-se um aumento significativo do segundo semicírculo capacitivo formado nas frequências mais baixas, que pode estar relacionado com a formação de produtos de corrosão, possivelmente indicando a formação de uma película aderente à superfície e só aparece após as 12h de imersão.

Com a adição de tiosulfato de sódio, as curvas para C4, C5 e C6 apresentaram comportamentos distintos. Os diagramas de Nyquist da C4, a 25 °C, apresentaram somente um semicírculo capacitivo que aumentou com o aumento do tempo de imersão e uma pequena formação de arcos indutivos nas primeiras horas de imersão. (Figura 3-D).

As condições C5 e C6 mostram dois semicírculos capacitivos, o primeiro formado em altas frequências e menor e um segundo arco incompleto, que aparece desde a primeira hora de imersão nas frequências intermediárias a baixas. Esse comportamento indica uma redução na capacitância da dupla camada, um aumento da transferência de carga e uma possível posterior formação de camada aderente dos produtos de corrosão.

É possível observar que com a adição do tiosulfato de sódio e consequente geração de H₂S, houve o desaparecimento do arco indutivo nos diagramas de Nyquist das condições C5 e C6 para todos os tempos de imersão apresentados (Figura 3-E, F).

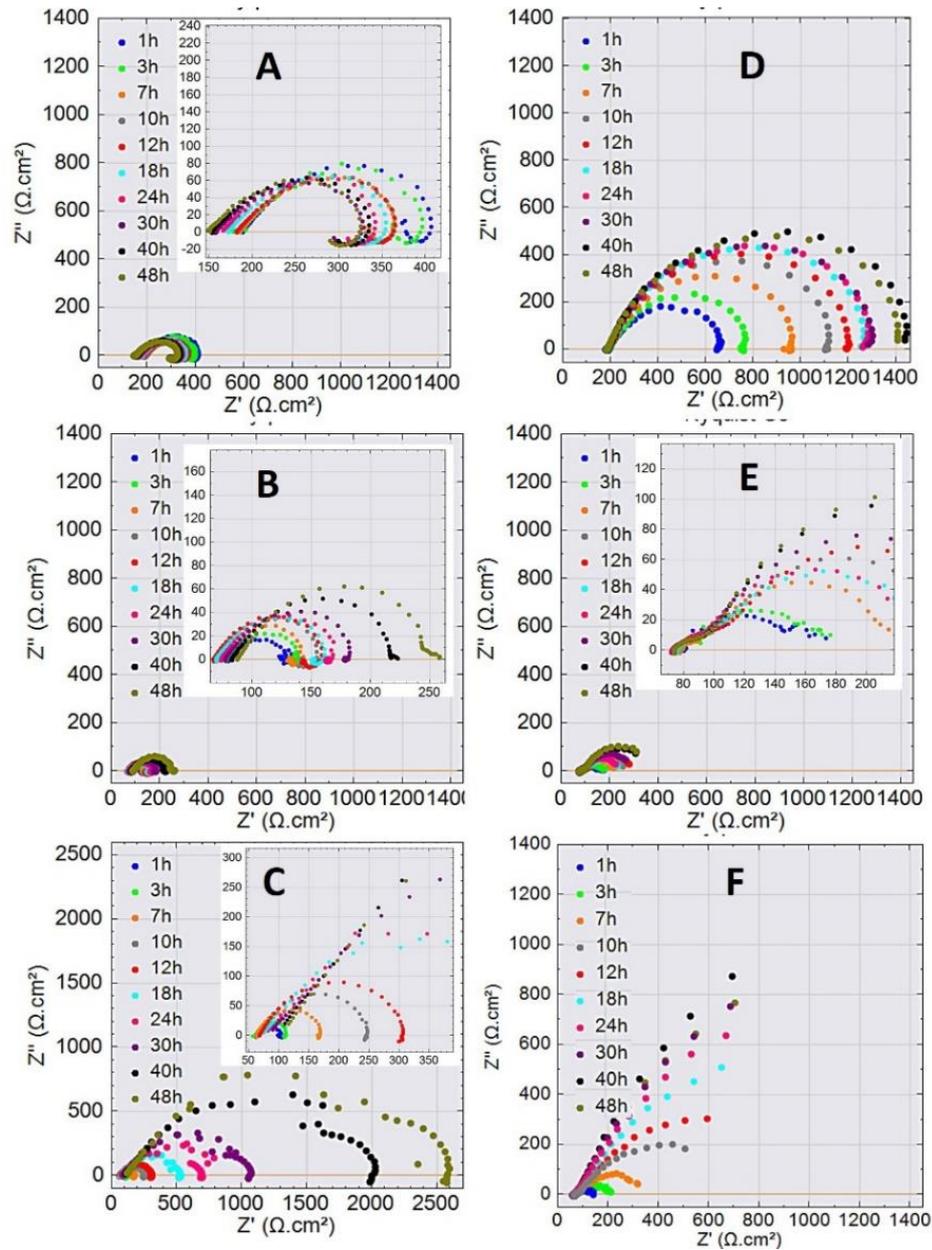


Figura 2: Nyquist para as 6 condições. C1 a C6, de A a F respectivamente.

A Figura 4 apresenta as curvas de bode módulo e fase para 1, 12, 24, 36 e 48 horas de imersão em cada condição.

Nos digramas de bode fase para C1 e C2 (Figura 4-B e C) nota-se a presença de um vale em baixas frequências e de um pico em frequências intermediárias. Porém, para C1 (25°C) é possível observar que tanto o valor máximo do ângulo de fase quanto o módulo de Z tendem a diminuir com o tempo de imersão. Com a elevação da temperatura para 90°C (C2) esses valores aumentam com o tempo.

Quando a temperatura do teste foi de 120 °C (C3) (Figura 4-D), o vale desaparece e observa-se apenas um pico em frequências um pouco maiores aumentando com o tempo de imersão indicando uma influência da temperatura na cinética das reações.

Analisando-se a primeira condição onde o H_2S foi gerado na solução (C4), um comportamento semelhante a C1 é notado, porém os valores de módulo e ângulo de fase aumentam com o tempo. Já para C5 e C6 (Figura 4-E e F), quando os testes foram realizados a 90 e 120 °C com a presença de H_2S respectivamente, nota-se dois picos: um a baixas frequências e um segundo pico presente em frequências intermediárias a altas, valores semelhantes às frequências onde os picos aparecem em C2 e C3.

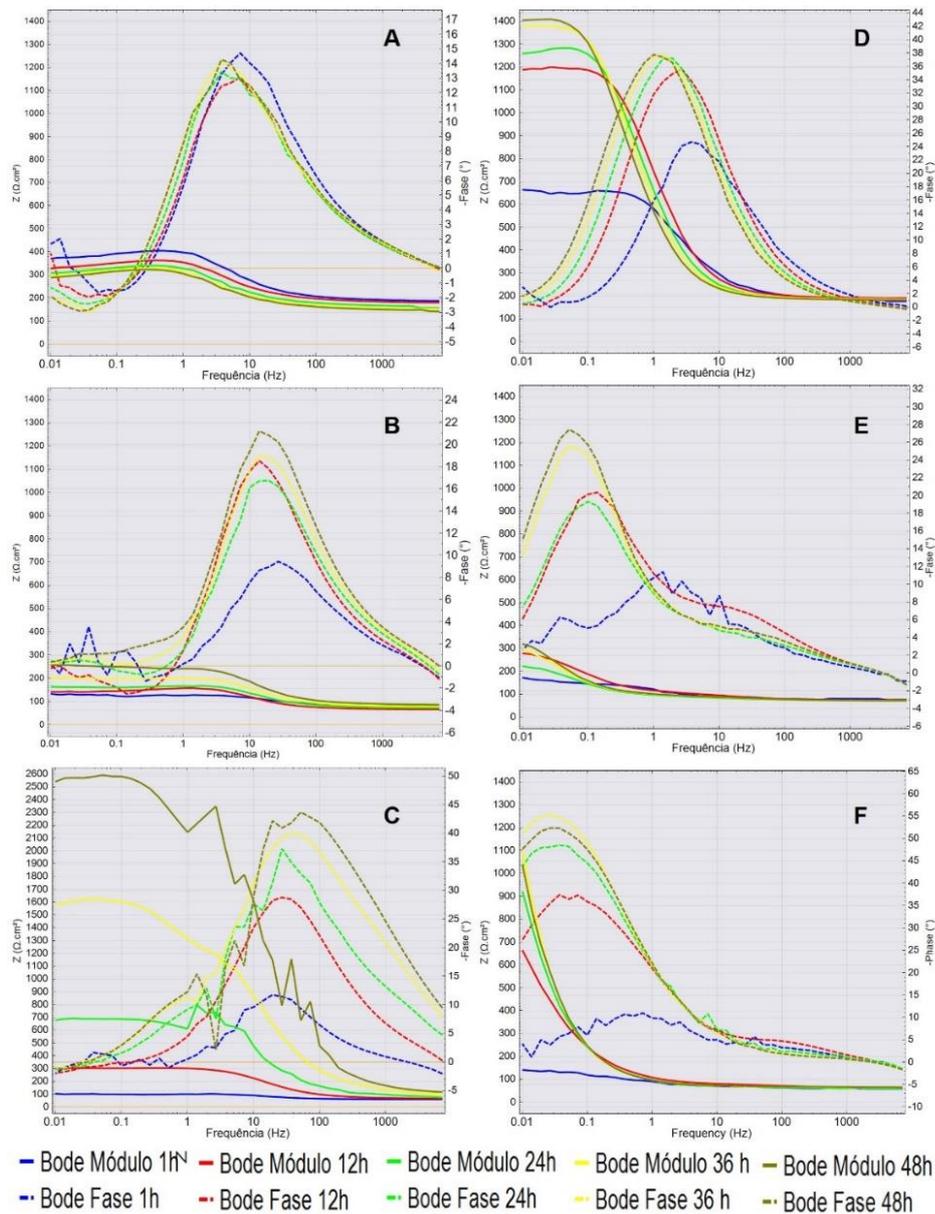


Figura 3: Diagramas de Bode módulo e Fase. C1 a C6, de A a F respectivamente.

O módulo de Z variou significativamente com as condições e com o tempo de imersão (Tabela 2). A Figura 5 mostra a evolução do valor de $|Z|$ na última frequência avaliada, da primeira hora para a última hora de imersão nas 6 condições. C1 foi a única a apresentar valores negativos para a variação $\Delta|Z|$ ao longo do tempo de imersão. C3 e C6, ambas a 120°C, foram as que apresentaram maiores variações nos valores de $|Z|$.

C4 apresentou resultados contrários ao que se esperava antes dos testes. Visto que C1, também a 25°C, apresentou dissolução ativa da superfície, o aumento dos arcos capacitivos (Figura 3-D) e o aumento no valor de $|Z|$ (Tabela 2), não eram esperados.

C2 e C5 (90°C, sem e com H₂S) apresentaram comportamentos e valores semelhantes, os produtos de corrosão formados apresentaram pouca capacidade de retardar os mecanismos corrosivos, conseqüentemente o módulo da impedância apresentou um pequeno aumento durante o período de imersão (Figura 5 e Tabela 2).

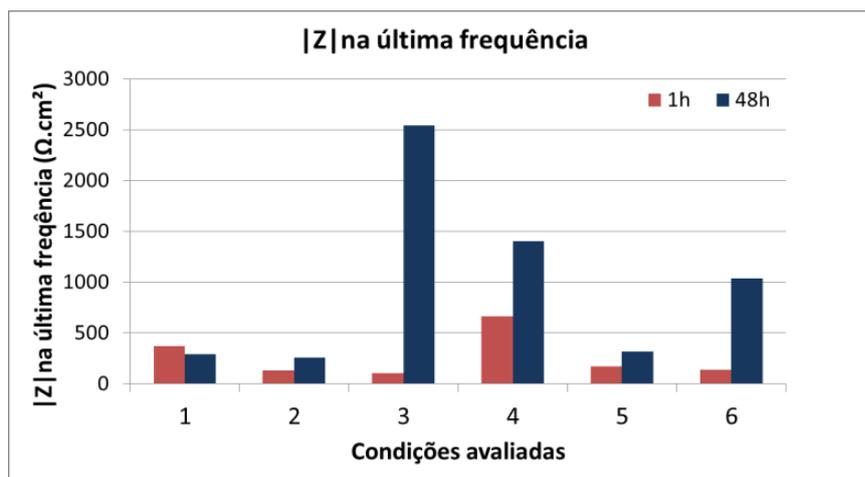


Figura 4: $|Z|$ na última frequência avaliada, da primeira hora para a última hora de imersão.

Tabela 2: Valores de $|Z|$ na última frequência avaliada

Condição	$ Z $ para 1h de imersão ($\Omega.cm^2$)	$ Z $ para 48h de imersão ($\Omega.cm^2$)	$\Delta Z $ ($\Omega.cm^2$)
1	372,7164	289,3944	-83,3220
2	134,0385	256,8541	122,8157
3	104,3604	2541,167	2436,8068
4	664,8779	1405,168	740,2905
5	173,1343	320,6223	147,4880
6	141,5797	1039,506	897,9265

Resistência à Polarização Linear (RPL)

A Figura 6 mostra os resultados da evolução da R_p obtidas através da regressão linear das curvas de LPR, em $Ohm.cm^2$ com o tempo de imersão. A Tabela 3, apresenta os valores da diferença entre as resistências final e inicial (ΔR_p).

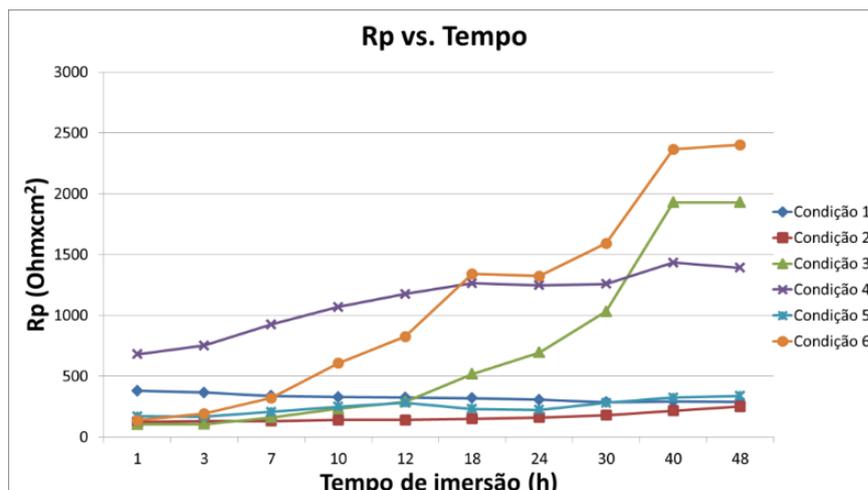


Figura 5: Curvas de R_p vs. Tempo.

Tabela 3: Valores de R_p para 1 e 48 horas de Imersão.

Condição	Tempo de Imersão (h)	R_p (Ohm.cm ²)	ΔR_p (Ohm.cm ²)
1	1	380,133	-91,511
	48	288,622	
2	1	123,991	127,780
	48	251,771	
3	1	102,834	1825,650
	48	1928,484	
4	1	680,673	709,888
	48	1390,561	
5	1	170,587	167,327
	48	337,914	
6	1	136,283	2266,232
	48	2402,515	

Com exceção da C1, que apresentou um valor negativo para ΔR_p na Tabela 3, todas as demais apresentaram um aumento de R_p com o aumento do tempo de imersão.

A condição C2 (90 °C, Sem H₂S), apresentou um ligeiro aumento na R_p , possivelmente relacionado com a formação da película aderente à superfície, previamente detectada pelas análises de EIE (Figura 3-B).

A 120°C e sem H₂S, a condição C3 apresentou um significativo aumento da R_p desde a primeira hora de imersão. Essas condições apresentaram uma camada mais densa de produtos de corrosão aderentes, observado pelo aumento dos arcos capacitivos nos diagramas de Nyquist (Figura 3-C).

A condição C4 apresentou, também, um crescimento na R_p . Esse aumento pode estar relacionado com o filme de sulfeto que se forma imediatamente após o contato do aço carbono com o H₂S (7). Esse filme apresentou uma grande instabilidade e aderência muito baixa à superfície do metal, sendo removido da superfície durante o processo de desmontagem do equipamento ao fim dos testes.

A C5 (90°C, com H₂S) teve, novamente, um comportamento similar à condição C2 (sem H₂S), caracterizado por um ligeiro aumento nos valores de R_p.

A condição C6 (120°C, com H₂S), assim como a C3, apresentaram um grande aumento da R_p (Tabela 3) e do segundo arco capacitivo nos diagramas de Nyquist (Figura 3-F), possivelmente relacionados com as películas mais densas formadas sobre o substrato, que pode ter colaborado atuando de forma a impedir ou dificultar o contato do eletrólito com o material “limpo”.

Análise dos produtos de corrosão

MEV/EDS

A Figura 07 apresenta uma amostra após imersão em cada condição testada.

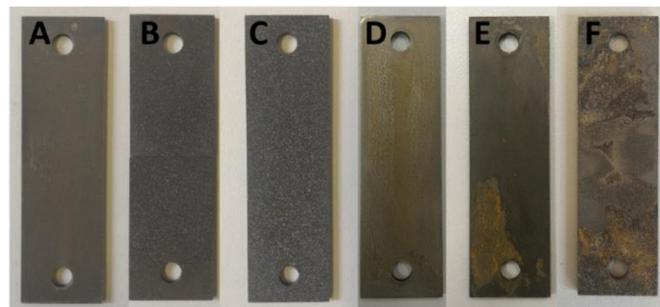


Figura 6: Amostras após o período de imersão nas 6 condições. C1 a C6, de A a F respectivamente.

Os produtos de corrosão aderidos às superfícies, possivelmente, são FeCO₃ e FeS e suas variações. A Figura 8 apresenta um conjunto de imagens de C1 a C6 com ampliações de 400x e a Figura 9 mostra os resultados de EDS obtidos para as 6 condições.

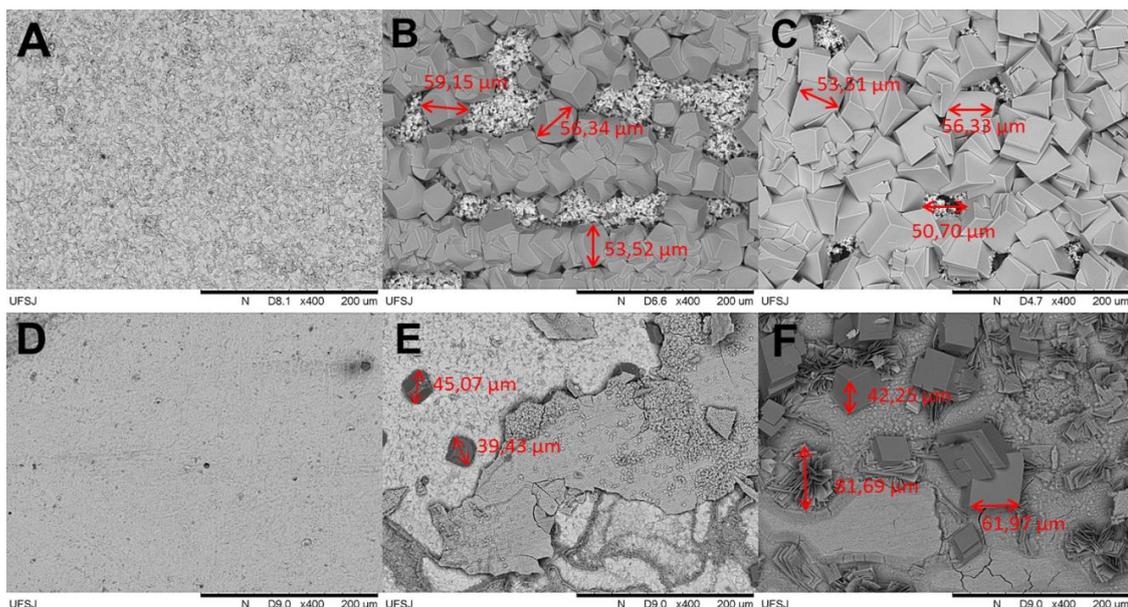


Figura 7: Microscopias Eletrônicas de Varredura das amostras expostas às 6 condições estudadas, aumento de 400x, C1 a C6, de A a F respectivamente.

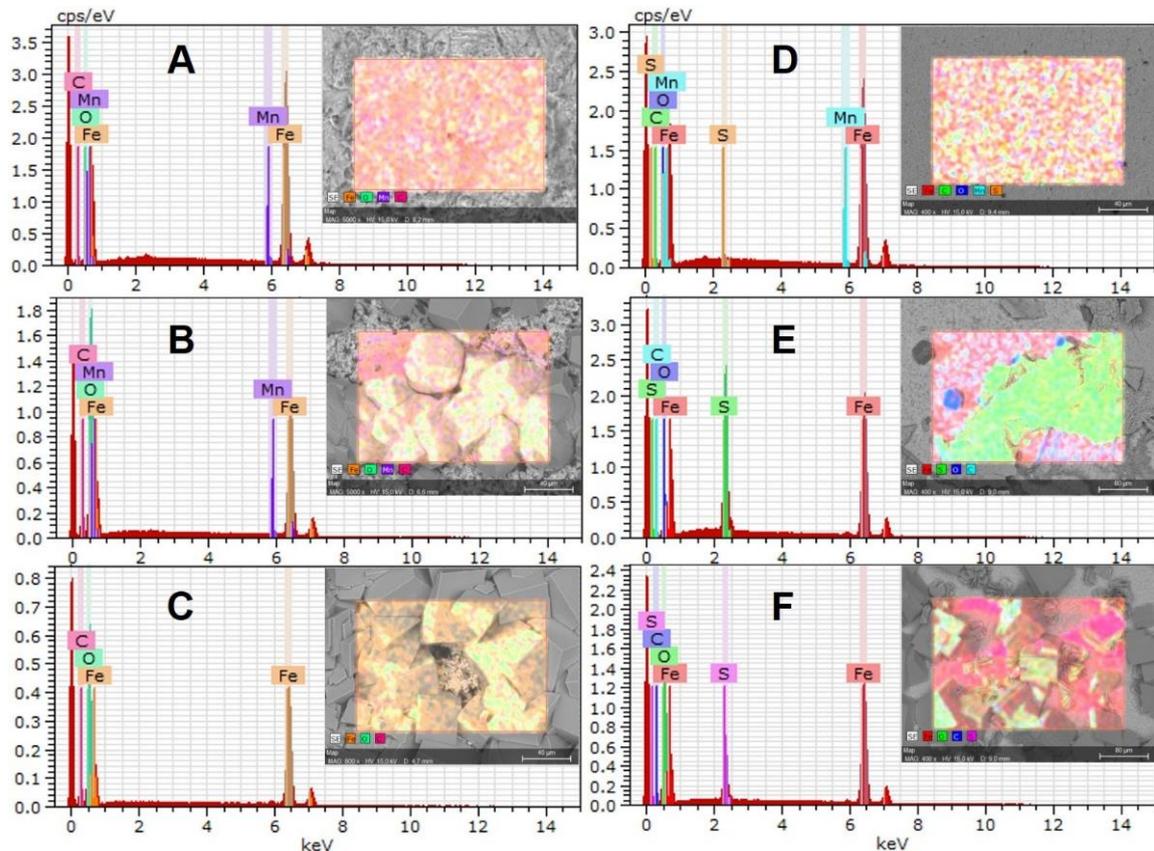


Figura 8: EDS das condições 1 a 6. C1 a C6, de A a F respectivamente.

A amostra da C1 (25°C, sem H₂S) (Figura 8-A) não apresentou nenhuma formação densa de produtos de corrosão aderente ao material e o EDS da amostra (Figura 9-A) indicou apenas elementos constituintes da liga do substrato, corroborando com as informações dadas pelos ensaios eletroquímicos (Figura 3-A). É possível observar uma dissolução completa e uniforme da superfície do aço.

Os resultados e gráficos da C2 (90°C, sem H₂S) (Figura 8-B), sugerem a formação de uma película protetora de FeCO₃, que gerou um aumento da resistência à polarização linear (Figura 6). Essa formação é comprovada pela análise de MEV, onde é possível notar a precipitação de cristais arredondados e sobrepostos, dispostos em faixas e ricos em Fe, C e O conforme o EDS da Figura 9-B.

A C3 (120°C, sem H₂S) (Figura 8-C), mostra a formação de uma camada aderente e densa, o que também foi sugerido pelos resultados eletroquímicos dessa condição. A película formada a 120°C apresentou características morfológicas diferentes da anterior. Observa-se a existência de muitos poros ou falhas na película formada a 90°C, deixando o substrato de aço ainda exposto e em contato com o meio. O filme formado apresentou uma forma cúbica e uma distribuição de tamanho mais heterogênea. Outra diferença está no grau de recobrimento desse filme, sendo possível observar menos áreas expostas. Essa densidade maior do filme está retratada no aumento do R_p (Tabela 3) apresentado por essa condição. Nota-se a

precipitação de cristais menores em algumas regiões da amostra C3, esses cristais mais refinados contribuem para o recobrimento do filme sobre o substrato.

A C4 (Figura 8-D) não demonstra a formação de produtos aderentes durante o período de imersão. Nessa condição, o filme rico em enxofre (Figura 9-D) pode ter se formado imediatamente após o contato do aço com a solução. Esse filme de sulfeto se mostrou altamente instável e não permaneceu aderente à superfície ao final do teste, porém pode ter sido o responsável pelo aumento da R_p na amostra C4. O filme inicial de FeS pode ter retardado o processo da *sour corrosion* nessa condição.

Analisando-se o MEV da amostra da C5 (90°C, com H₂S) (Figura 8-E), nota-se a presença de dois produtos distintos aderidos à superfície, porém há a predominância da formação de uma película escura, que possivelmente seja o FeS, já que o EDS indicou uma grande concentração de enxofre nesse material (Figura 9-E). Essa película apresentou-se quebradiça e se desprendendo facilmente do substrato, como é possível visualizar, também, na Figura 7-E. Os cristais encontrados na C5 apresentaram morfologia e tamanho similares aos encontrados na C2, porém se precipitaram isoladamente e em quantidades muito menores na superfície da amostra.

O processo competitivo de formação dos filmes dos produtos de corrosão se mostrou mais aparente nas análises de MEV da C6 (120°C, com H₂S), apresentada na Figura 8-F. Observa-se a formação de uma película escura com densidade e estabilidade superiores que a formação encontrada na C5, e a amostra teve praticamente toda a superfície recoberta por produtos de corrosão aderentes e estáveis ao final do teste de imersão (Figura 7-F). Os cristais da C6 apresentam formatos cúbicos, porém nota-se a formação de carbonato de uma forma distinta, na forma de aglomerados de lâminas, nessa condição. Além do aparecimento dessa nova morfologia de cristais ricos em Fe, C e O (Figura 9-F), C6 apresentou mais um produto da *sour corrosion*. Os cristais de forma arredondada, similares ao carbonato de ferro formado a 90°C, se precipitaram de forma isolada sobre a camada mais densa de FeS (Figura 8-F). No EDS realizado na C6 é possível notar uma maior concentração de enxofre no substrato de FeS, e os grãos de carbonato de ferro precipitados (Figura 9-F).

Difratometria de Raios-X (DRX)

A Figura 10 apresenta os espectros obtidos para as amostras estudadas. Todas as análises foram realizadas com base nas cartas disponíveis no site da *AMCSD*¹.

¹AMERICAN MINERALOGIST CRISTAL STRUCTURE DATABASE. Disponível em: <<http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>>. Acesso em 10 de maio de 2017.

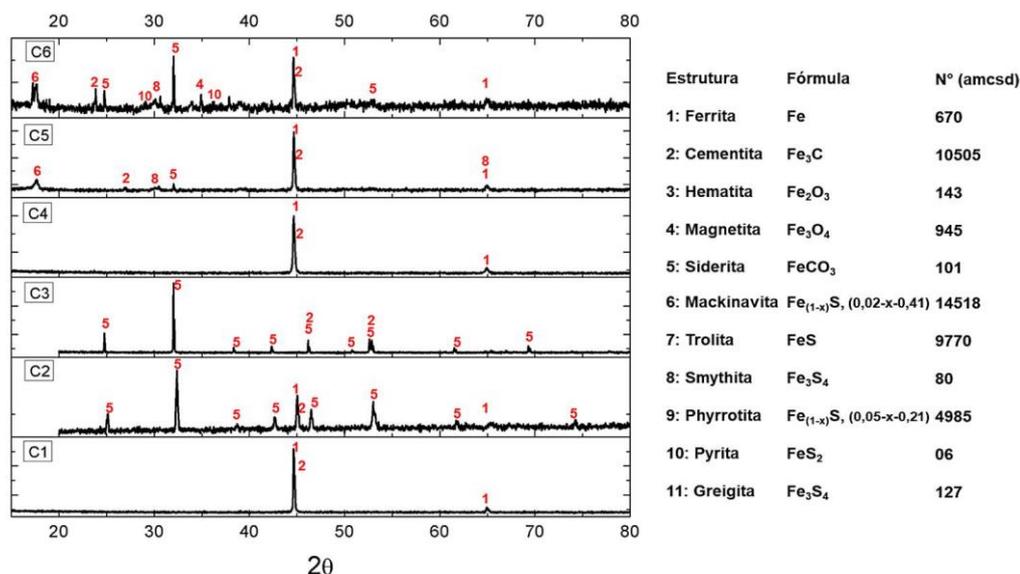


Figura 9: Espectros de difração de Raios-X das amostras expostas às 6 condições.

A amostra C1 apresentou picos representativos dos compostos ferrita e cementita, presentes na microestrutura do aço API X65 analisada na Figura 2 (microscopia ótica do material). Não foi constatado, realmente, a formação de nenhum produto aderente ou óxido na superfície da amostra, o que já havia sido observado nas análises de MEV (Figura 8-A).

Analisando-se o espectro referente à C2, fica claramente comprovada a precipitação do carbonato de ferro na superfície do corpo de prova. Nota-se, também, que ainda são detectadas as fases ferrita e cementita, esse fato comprova a existência de poros e/ou falhas no filme de FeCO₃.

A amostra C3 apresentou resultados semelhantes. Um grande número de picos referentes à Siderita, ou carbonato de ferro, FeCO₃ pode ser detectado. Porém nos testes a 120°C sem H₂S, a dissolução da ferrita ocorreu de forma mais acentuada, o que favoreceu a formação da película mais densa, observada no MEV (Figura 8-C) e os poros e falhas no filme de carbonato, deixaram exposto um substrato rico em cementita, detectada na espectroscopia dessa condição.

A C4, (25°C e H₂S) não apresentou a formação de nenhum cristal aderente à superfície. A espectroscopia identificou apenas Ferrita e Cementita (Figura 10). Já a C5 (90°C com H₂S), Além das fases referentes ao substrato do aço, a formação de cristais de Siderita, apresentada no MEV de forma isolada e em poucas quantidades, também é confirmada pela presença do pico referente a essa fase. A formação da camada escura e quebradiça percebida na Figura 8-D pode ser relacionada com os picos de mackinawita e smitita identificados.

Na análise de DRX da C6 ficou claro a competição de formação dos produtos de corrosão da *sweet e sour corrosion*. O substrato metálico ainda exposto pode ter sido identificado devido à instabilidade dos filmes de sulfeto à temperatura ambiente após o final dos testes. A formação de siderita foi facilmente percebida nos MEVs (Figura 8-F) e comprovada nos espectros (Figura 10), além da formação de um novo composto rico em ferro e oxigênio, a magnetita

(Fe₃O₄). Provavelmente devido ao aumento da temperatura, além do aumento da intensidade do pico relativo à mackinawita e da smitita, a pirita também foi identificada.

A Tabela 4 mostra as quantificações, obtidas pela análise de Rietveld, de cada composto presente nas amostras.

Analisando-se as condições (C1, C2, C3), é possível notar o aumento da presença do filme de carbonato de ferro nas amostras (Tabela 4) (0% para C1, 80,6% para C2 e 96,7% para C3). Esse aumento, assim como a redução da área de substrato exposto, mostrado pelas análises de MEV (Figura 8-A, B, C), estão de acordo com menor fração de Ferrita detectada, que cai de 99,7% na C1 para 0% na C3 (Tabela 4).

As condições (C4, C5 e C6), apresentam uma grande variação das quantidades e fases presentes. É possível observar uma grande redução da área de ferrita do substrato exposta, 99,2% (C4) para 4,4% (C6). Além disso, de C5 para C6, a siderita apresentou um grande aumento (3,1% na C5 para 20,7% na C6), acompanhado da redução da presença de smitita (37,4% para 28,5%) e da precipitação da pirita (9%). A fração de mackinawita se manteve praticamente a mesma.

Tabela 4: Quantificação (%) das fases por análise de Rietveld

Fases Condição	Ferrita	Cementita	Siderita	Magnetita	Smitita	Macknawita	Pirita
C1	99,7	0,3	-	-	-	-	-
C2	18,3	1,2	80,6	-	-	-	-
C3	-	3,3	96,7	-	-	-	-
C4	99,2	0,8	-	-	-	-	-
C5	28,6	5,1	3,1	-	37,4	25,8	-
C6	4,4	0,6	20,7	11,2	28,5	25,9	9,0

Discussões

Caracterização do material

A microestrutura ferrítica/perlítica (Figura 2) do aço carbono API X65, também encontrada por Gao e seus colaboradores (8), tem uma significativa responsabilidade nos mecanismos de corrosão sofridos pelo material. É abordado na literatura que a cementita apresenta um potencial de corrosão mais positivo que a ferrita (7). Esse efeito galvânico gerado entre a Fe₃C e a α -Fe favorece a dissolução inicial das fases ferríticas e consequentemente, a liberação de íons de Fe na solução que são importantes para a precipitação dos produtos de corrosão estudados (9, 10).

A medida em que a ferrita se dissocia, aumenta-se a área catódica do par galvânico formado e a cinética das reações de corrosão também. O resultado da dissociação preferencial da ferrita pode ser comprovado pela redução de ferrita detectada pelas análises de Raios-X apresentadas (Tabela 4) quando se aumenta a temperatura de 25 para 120°C. Esse efeito foi percebido também por Farelas e outros em seus estudos (10). Outra influência da microestrutura, relatada por Zhang e Cheng (11), é que os produtos intermediários da dissolução do ferro que se adsorvem na superfície são responsáveis pelo aparecimento dos arcos indutivos formados à baixas frequência nos diagramas de Nyquist da C1, C2, C3 e C4 (Figura 3), além da alteração

de cor observada na Figura 7. Para C5 e C6, a geração de H₂S e as temperaturas de 90 e 120°C impediram a adsorção desses produtos.

Influência da temperatura

A temperatura é o fator mais impactante nas reações e nos mecanismos da sweet e sour corrosion. Ela tem um impacto substancial na solubilidade de CO₂ nas soluções aquosas, alterando a ionização do ácido carbônico. Esse efeito altera a concentração das espécies iônicas presentes na solução, o que pode promover uma modificação no pH do meio(12–14).

Ning e outros (14), inferiram que a temperaturas mais elevadas, as condições são mais termodinamicamente favoráveis para a formação de uma camada aderente de produto de corrosão protetivos, tais como sulfetos de ferro, carbonato de ferro e hematita. Essa característica é vista para todas as condições avaliadas, através dos valores de módulo de impedância em 1 e 48 horas de teste (Figura 5), com exceção da C1.

A temperatura reduziu o diâmetro do primeiro arco capacitivo formado a altas frequências (resistência a transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica), tanto para as condições sem H₂S quanto para as condições onde o contaminante foi adicionado (Figura 3). Ezuber (15) relata que a redução da resistência à polarização está relacionada com o aumento da temperatura. O efeito da temperatura, sobre a dissociação do CO₂ na solução, altera a constante de equilíbrio dessas reações, refletindo no aumento das quantidades de H⁺ e HCO₃⁻ no meio. Esse aumento proporciona uma fonte adicional de corrente, o que aumenta as taxas das reações anódicas e catódicas na superfície e favorece a transferência de carga, reduzindo a R_p. Song (16), relatou que acima de 90°C os filmes formados apresentam a capacidade de reduzir os processos corrosivos.

Nas análises dos diagramas de Bode fase (Figura 4-A, B, C) sem a adição de H₂S, (C1, C2 e C3), percebe-se a clara influência da temperatura na cinética das reações, comprovada pelo deslocamento do pico, relacionado ao mecanismo de corrosão presente, em direção às altas frequências. Nas condições onde se gerou o H₂S, (C4, C5 e C6) (Figura 4-D, E, F), o deslocamento ocorre no sentido oposto, na direção das baixas frequências, isso se justifica já que a temperatura favorece muito a formação dos filmes que retardam os processos corrosivos, diminuindo a cinética das reações (17).

Observando os resultados das condições C1, C2 e C3 (Apenas CO₂), nota-se que o aumento da temperatura favoreceu a precipitação (Figura 8-A, B, C) e a capacidade protetiva do filme de FeCO₃ (Figuras 3-A, B, C), como também, encontrado por Tanupabrunsun (18), onde todas as taxas de corrosão iniciais eram muito mais elevadas. Esse processo corrosivo libera maiores concentrações de produtos de corrosão na solução, favorecendo a cinética da reação de formação do FeCO₃.

A explicação para a maior facilidade e capacidade protetiva do FeCO₃ com o aumento da temperatura está na baixa solubilidade do carbonato em solução, quando se tem temperaturas mais elevadas (12). Para muitos autores, acima de 60°C, a camada precipitada já se apresenta mais densa e menos porosa. Porém nos resultados obtidos a 90°C, a camada de carbonato ofereceu pouca proteção ao substrato de API X65 (Figura 8).

Os resultados com H₂S também se apresentam de acordo com a literatura. Zheng e outros (19) afirmam que o aumento da temperatura auxilia a formação dos filmes de sulfeto de ferro acelerando a cinética de precipitação, e os filmes de sulfeto podem formar camadas porosas acelerando o processo corrosivo pelo mecanismo de par galvânico. Essa informação corrobora com os resultados apresentados na C4 e também, por Lee (20), que relata que pequenas concentrações de H₂S podem reduzir a taxa de corrosão à temperatura ambiente.

Os espectros de Raios-X apresentados na Figura 10-D, E, F para as condições C4, C5 e C6 confirmam as informações discutidas na literatura. Após a adsorção dos produtos da dissolução do H₂S na superfície do aço, o primeiro filme que se forma é a mackinawita, essa fase é metaestável, se forma em baixas temperaturas e é relatada como a principal componente dos filmes de sulfeto (20). A corrosão do aço carbono pelo sulfeto de hidrogênio em um meio aquoso a baixas temperaturas envolve, então, na maioria das vezes, a formação de mackinawita que se apresenta quebradiça e facilmente se desprende do substrato (13–15). Essa afirmação valida os resultados apresentados nas análises de MEV da C5 e C6 (Figura 8).

É bem discutido na literatura (14), que o aumento da temperatura facilita a transformação das fases metaestáveis como a mackinawita e a greigita, em fases mais estáveis e protetivas como a pirrotita ou pirita. Como pode ser observado em uma comparação das análises de Rietveld realizadas nas condições C4, C5 e C6 (Tabela 4), diferentes fases de sulfetos de ferro são encontradas com o aumento da temperatura. Ning e seus colaboradores (14), encontraram também, a presença de pirita em análises de Raio-X de amostras expostas a H₂S em temperaturas mais elevadas. Nas análises de MEV da C6 (Figura 8-F) houve a formação de um novo cristal rico em enxofre, podendo ser Pirita (14), uma fase mais estável termodinamicamente, e que tem formação favorecida pela alta temperatura (13, 14).

A temperatura, então, além de favorecer a formação do carbonato e dos sulfetos, alterou a morfologia dos cristais precipitados, isso pode ser observado comparando-se as análises de MEV tanto da C2 com a C3 quanto as C5 com a C6, (Figura 8). O aumento da temperatura também gerou a formação de uma morfologia diferente de precipitação do FeCO₃, em forma de placas finas na condição C6 (Figura 8-F). Essa forma foi encontrada também por Fajardo e seus colaboradores (21), e tem relação com a redução do pH em temperaturas mais altas.

Influência do tempo de imersão

De forma geral, com exceção da C1, quanto maior o tempo de imersão, maior a resistência ao processo corrosivo, e maior a quantidade de produtos aderidos à superfície. Zhang e outros (22), estudando o aço API X65 em baixas pressões de CO₂, também encontraram comportamento similar.

Encontra-se na literatura (10, 17, 23), a relação do arco capacitivo presente nas frequências mais elevadas dos diagramas de Nyquist com a capacitância da dupla camada elétrica formada entre o metal e o eletrólito, assim como indicam a resistência à transferência de carga. A presença de um arco indutivo formado em baixas frequências indicou um processo de adsorção de produtos intermediários da dissolução do ferro (FeOH, FeCO₂OH e FeHCO₃) nas condições C1, C2, C3 e C4 (Figura 3-A, B, C, D). A formação do terceiro semicírculo (capacitivo) em baixas frequências, indica a formação de uma camada aderente de produto de corrosão, nesse caso, a formação do FeCO₃ (3, 23).

Nos diagramas de Nyquist da C1 há uma redução do primeiro semicírculo capacitivo, à medida que se aumenta o tempo de imersão. De acordo com diversos autores (10, 17, 24), observa-se que o mecanismo de dissolução ativa encontra facilidade para ocorrer, com o aumento do tempo de imersão. Quanto maior o tempo de contato metal/solução e solução/CO₂, a concentração de H₂CO₃ aumenta com a dissolução do gás, com isso ocorre uma aceleração na cinética das reações catódicas gerando mais íons CO₃²⁻. Para que o equilíbrio eletroquímico seja mantido, a reação anódica de dissolução do ferro deve aumentar e liberar mais Fe²⁺. Com a supersaturação do meio por essas espécies químicas, a precipitação e formação do filme de FeCO₃ se torna possível (3, 22), o que é comprovado pelo aparecimento do segundo arco capacitivo a baixas frequências nas curvas de Nyquist. Esse arco é notado após um tempo de 12 a 18 horas de imersão para as C2 e C3 (Figura 3-B, C). Esse intervalo para o início da formação do filme é discutido e está de acordo com diversos autores (25, 26). Em um intervalo de 24 a 48h de imersão, a superfície do aço carbono já está totalmente coberta pelo FeCO₃, porém essa camada se apresenta porosa e com várias falhas localizadas(27). Os resultados apresentados na Figura 8 estão de acordo com essa afirmativa.

Nas condições C4, C5 e C6, com a adição do H₂S, os processos corrosivos sofreram alterações, porém o efeito do tempo se manteve semelhante, favorecendo a formação dos filmes de sulfeto. Uma camada fina de mackinawita se forma inicialmente. Zhao e outros (9), também afirmam que os produtos da *sweet corrosion* se formam rapidamente e se desenvolvem mais facilmente por causa da cinética das reações envolvendo o Fe e H₂S na fase inicial de imersão. Essa aceleração na cinética da reação é comprovada pelo deslocamento dos picos no diagrama de bode (Figura 4-D, E, F) em direção as altas frequências. A cobertura da superfície pelos produtos de corrosão dificultou a transferência de carga entre o aço e a solução, como mostra na Figura 3-D, E, F, para as condições C4, C5 e C6. No entanto, as imperfeições, fissuras e desprendimento do filme, possibilitaram que ainda ocorresse um processo corrosivo do substrato.

É possível identificar uma sequência de formação nas películas de corrosão aderidas na superfície da amostra da C6 (Figura 8-F). Inicialmente a primeira camada de FeS, formada imediatamente após o contato do substrato com o H₂S. Com o aumento do tempo de imersão, os cristais de FeCO₃ se precipitaram sobre a camada porosa de FeS e o substrato do aço. A medida que o H₂S foi gerado pela reação do Tiosulfato de sódio, a concentração de S²⁻ da solução aumentou e a nova camada mais densa e os cristais de FeS se precipitaram sobre os carbonatos de ferro. Zhao e seus colaboradores encontraram um comportamento semelhante para as películas formadas até as 24 horas de imersão em meios contendo H₂S (7).

Influência da geração de H₂S

Tang e seus colaboradores (28), relatam que o efeito do H₂S sobre a corrosão do aço carbono se desenvolve em dois processos simultâneos, um processo de dissolução preferencial dos grãos de ferrita e um processo de corrosão galvânica nesses grãos.

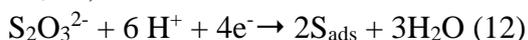
O material estudado apresentou uma microestrutura ferrítica/perlítica (Figura 2), uma dissolução anódica ocorre preferencialmente na ferrita. Conseqüentemente as reações catódicas ocorrem sobre a cementita. Com base nesse micro par galvânico, (28) concluíram que o filme de sulfeto, inicialmente se deposita sobre as regiões catódicas de cementita. Além

disso, para vários autores (15, 29, 30), os filmes de sulfeto gerados também apresentam um potencial catódico com relação ao substrato, podendo ativar e acelerar as reações anódicas nas regiões do substrato onde haja falhas na camada de produtos de corrosão.

Zheng e outros, em estudos recentes (19) identificaram uma significativa redução nas reações anódicas e nas densidades de corrente quando o H₂S foi adicionado. O mecanismo de redução de transferência de carga vem das alterações geradas na dupla camada elétrica, formada na interface metal/solução. A espessura da camada inicial de FeS é reportada na literatura como sendo da mesma ordem de grandeza da distância da dupla camada elétrica (10 a 100 nm) (19). A adsorção das espécies de sulfeto e o início da formação dos filmes pode ser caracterizada como um processo competitivo, ou agir substituindo o processo corrosivo pelo CO₂, já que prejudica a estabilidade da dupla camada elétrica.

A adição de tiosulfato de sódio na solução se mostrou eficiente na substituição do H₂S gasoso para simular a *sour corrosion*, já que foi comprovada a formação dos produtos aderentes ricos em enxofre, característicos desse mecanismo, nas análises de MEV e DRX (Figuras 8-D, E, F e Tabela 4). As reações propostas na literatura por vários autores (5, 6, 29), e apresentadas no item 2 deste estudo, possivelmente foram as responsáveis pela geração de uma concentração suficiente de H₂S.

A presença do tiosulfato de sódio em meios contendo cloreto e CO₂ é relatada como um ativador das reações. Ezuber (15), afirma que quanto maior a concentração, maior serão as densidades de corrente anódica e catódica e que esse efeito é mais pronunciado na presença do CO₂. É relatado o fornecimento de uma corrente catódica adicional por meio da reação (6, 15, 29):



Em C5 e C6, onde o diagrama de bode apresenta dois valores de máximo nos ângulos de fase (Figura 4-E, F), nota-se a existência de dois processos acontecendo simultaneamente, porém com cinéticas diferentes. Os picos relacionados à corrosão do Fe em meios contendo CO₂, nas faixas de frequência entre 10 e 100 Hz, que foi observado em C1, C2 e C3 (Figura 4-A, B, C), também está presente. Porém, é possível observar um segundo processo acontecendo nas menores frequências, relacionado com a corrosão pelo H₂S.

A presença de S elementar adsorvido na superfície foi encontrada no EDS (Figura 9-D) para C4, porém, mesmo sem a formação de FeCO₃ ou FeS aderentes ao final do teste. Para Zheng (19), as espécies vindas da dissolução e reação do H₂S nos meios aquosos (HS⁻, S²⁻ e S_{ads}) podem adsorver nas superfícies metálicas e formar uma camada que retarda a dissolução do substrato metálico, essa camada provavelmente foi a responsável pelos resultados eletroquímicos da C4 (Figura 3-D). Isso é explicado pelo fato de que os produtos intermediários da dissolução do H₂S na solução (HS⁻, S²⁻), reagem mais facilmente na superfície do aço que o (HCO₃)⁻ e o OH⁻. Essa reação dificulta a adsorção dos produtos intermediários da corrosão do Fe (24).

O HS⁻ e o S²⁻ se aderem inicialmente durante a imersão porém apresentaram baixa estabilidade ao fim dos testes. Tanto a adsorção das espécies quanto a formação dos diversos tipos de sulfetos de ferro encontrados (Tabela 4) agiram retardando e dificultando as reações da *sweet corrosion*, seja reduzindo a dissolução ativa do substrato ou dificultando a formação

da película de FeCO_3 . Nas condições C5 e C6, as microscopias eletrônicas de varredura (Figura 8-E, F) indicaram a formação de carbonato de ferro, em meio aos filmes de FeS . Porém em quantidades muito menores que em C2 e C3 (Figura 8-B, C).

Kappes e seus colaboradores (29) afirmam que na maioria das vezes, não ocorre a passivação de substratos recobertos por filmes de FeS devido aos defeitos na estrutura das películas formadas, e da tendência quebradiça e rachaduras características na camada de mackinawita formada em meios com H_2S . O que corrobora com os resultados apresentados na Figura 8-E, F). Essa exposição do substrato, foi detectada pela presença de ferrita e cementita na análise de Raio-X (Figura 10).

A formação dos filmes de sulfeto em duas camadas foi observada nas amostras da C5 e C6 como visto na Figura 8, esse tipo de formação dos filmes de sulfeto de ferro também foram relatados por Zheng (31) e outros autores. Comparando-se a Figura 8 (C2 e C5), fica claro que a formação dos cristais de carbonato foi prejudicada pela adição do H_2S , o filme de sulfeto de ferro pode ter retardado o processo corrosivo e desfavorecido a liberação das espécies iônicas necessárias para a precipitação do carbonato de ferro.

Conclusões

- Os testes experimentais realizados foram satisfatórios para a compreensão dos mecanismos corrosivos e processos competitivos de formação das películas de FeCO_3 e FeS .
- A utilização do tiosulfato de sódio como substituto ao borbulhamento de H_2S gasoso se mostrou satisfatória e as concentrações de sulfeto de hidrogênio geradas foram suficientes para simular os mecanismos corrosivos da *sour corrosion*.
- As características microestruturais do aço API X65 tem uma significativa influência nos processos corrosivos e na precipitação das camadas. Visto que a dissolução anódica ocorre preferencialmente nos grãos de ferrita e a deposição das películas, geralmente se inicia sobre a área catódica da cementita. Comprovando-se a formação de um micro par galvânico entre as fases.
- Os testes eletroquímicos realizados mostraram que a temperatura e o tempo de imersão influenciam significativamente no comportamento do material em contato com as soluções estudadas.
- A condição C1, só com CO_2 e a $25\text{ }^\circ\text{C}$ não apresentou a formação de nenhum produto aderente de corrosão, porém não foi a condição mais agressiva entre as condições estudadas devido à baixa temperatura de teste.
- Os diagramas de Nyquist, bode fase e módulo indicaram que a formação das películas de FeCO_3 se formam, preferencialmente, após um intervalo de aproximadamente 12 horas de imersão e as películas de FeS aparecem nos estágios iniciais dos ensaios.
- Os filmes de carbonato de ferro apresentaram uma boa capacidade protetiva, porém devido ao tempo de imersão insuficiente, ainda houveram muitas regiões do substrato expostas e o processo corrosivo continuou ocorrendo. Os produtos adsorvidos no início do processo corrosivo pelo H_2S apresentaram boa capacidade em reduzir a taxa de corrosão, porém o desenvolvimento de filmes mais espessos de FeS gera a formação de pares galvânicos com as áreas expostas do substrato.
- A variação dos valores de R_p comprovam as alterações ocorridas na superfície das amostras, onde o aumento significativo é notado nas condições de maior precipitação de filmes.

- A temperatura é o fator mais impactante nas reações e mecanismos corrosivos da *sweet e sour corrosion*. O aumento da temperatura gerou alteração na agressividade inicial da solução. Porém, também alterou a cinética de formação dos filmes de sulfeto e carbonato, favorecendo a formação das películas na superfície das amostras.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos parceiros e financiadores, UFSJ, FAPEMIG, CAPES e CNPq, pelo apoio no desenvolvimento desse trabalho.

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* 44:6167–6181, 2009.
- (2) BARKI, L. Avaliação da Corrosividade do Enxofre Elementar em Linhas de Produção e Transporte de Gás Natural. 83, 2011.
- (3) SUN, J. B., ZHANG, G. A., LIU, W., LU, M. X. The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution. *Corros Sci* 57:131–138, 2012.
- (4) BIAN, C., WANG, Z. M., HAN, X., CHEN, C., ZHANG, J. Electrochemical response of mild steel in ferrous ion enriched and CO₂ saturated solutions. *Corros Sci* 96:42–51, 2015.
- (5) TSUJIKAWA, S., MIYASAKA, A., UEDA, M., ANDO, S., SHIBATA, T., HARUNA, T., KATAHIRA, M., YAMANE, Y., AOKI, T., YAMADA, T. Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. *Corrosion* 49:409–419, 1993.
- (6) KAPPES, M., FRANKEL, G. S., SRIDHAR, N., CARRANZA, R. M. Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines. *J Electrochem Soc* 159:C195, 2012.
- (7) ZHAO, W., ZOU, Y., MATSUDA, K., ZOU, Z. Characterization of the effect of hydrogen sulfide on the corrosion of X80 pipeline steel in saline solution. *Corros Sci* 102:455–468, 2016.
- (8) GAO, M., PANG, X., GAO, K. The growth mechanism of CO₂ corrosion product films. *Corros Sci* 53:557–568, 2011.
- (9) ZHAO, W., ZOU, Y., MATSUDA, K., ZOU, Z. Corrosion behavior of reheated CGHAZ of X80 pipeline steel in H₂S-containing environments. *Mater Des* 99:44–56, 2016.
- (10) FARELAS, F., GALICIA, M., BROWN, B., NESIC, S., CASTANEDA, H. Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS. *Corros Sci* 52:509–517, 2010.
- (11) ZHANG, G. A., CHENG, Y. F. Corrosion of X65 steel in CO₂-saturated oilfield formation water in the absence and presence of acetic acid. *Corros Sci* 51:1589–1595, 2009.
- (12) ELGADDAFI, R., NAIDU, A., AHMED, R., SHAH, S., HASSANI, S., OSISANYA, S. O., SAASEN, A. Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature. *J Nat Gas Sci Eng* 27:1620–1629, 2015.
- (13) SHI, F., ZHANG, L., YANG, J., LU, M., DING, J., LI, H. Polymorphous FeS

- corrosion products of pipeline steel under highly sour conditions. *Corros Sci* 102:103–113, 2016.
- (14) NING, J., ZHENG, Y., BROWN, B., YOUNG, D., NESIC, S., TECHNOLOGY, M. Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. *Nace Corrosion* 1–19, 2015.
 - (15) EZUBER, H. M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂. *Mater Des* 30:3420–3427, 2009.
 - (16) SONG, F. M. A comprehensive model for predicting CO₂ corrosion rate in oil and gas production and transportation systems. *Electrochim Acta* 55:689–700, 2010.
 - (17) CARDOSO, A. D. S. ESTUDO DA CORROSÃO DE LIGAS Fe-Cr-Mo EM ÁGUA ARTIFICIAL DE TANQUE DE ARMAZENAMENTO DE PETRÓLEO SATURADA COM CO₂. UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2012.
 - (18) TANUPABRUNGSUN, T., BROWN, B., NESIC, S. Effect of pH on CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures. *Nace Corrosion* 1–11, 2013.
 - (19) ZHENG, Y., NING, J., BROWN, B., YOUNG S. N. D. Mechanistic study of the effect of iron sulfide layers on hydrogen sulfide corrosion of carbon steel. *Nace Corrosion* 1–20, 2015.
 - (20) LEE, K. L. J. A MECHANISTIC MODELING OF CO₂ CORROSION OF MILD STEEL IN THE PRESENCE OF H₂S. Ohio University, 2004.
 - (21) FAJARDO, V., BROWN, B., YOUNG, D. Study of the Solubility of Iron Carbonate in the Presence of Acetic Acid using an EQCM. *Nace Corrosion* 1–20, 2013.
 - (22) ZHANG, G. A., ZENG, Y., GUO, X. P., JIANG, F., SHI, D. Y., CHEN, Z. Y. Electrochemical corrosion behavior of carbon steel under dynamic high pressure H₂S/CO₂ environment. *Corros Sci* 65:37–47, 2012.
 - (23) LEE, K. A mechanistic modeling of CO₂ corrosion of mild steel in the presence of H₂S. Dissertation , 2004.
 - (24) REN, C., LIU, D., BAI, Z., LI, T. Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide. *Mater Chem Phys* 93:305–309, 2005.
 - (25) YANG, D., ROSAS, O., CASTANEDA, H. FeCO₃ layer evolution for API 5L X52 steel in carbon dioxide-saturated NaCl brine in the presence of 1-decyl-3-methylimidazolium chloride. *Corros Sci* 87:40–50, 2014.
 - (26) HAN, J., NEŠIĆ, S., YANG, Y., BROWN, B. N. Spontaneous passivation observations during scale formation on mild steel in CO₂ brines. *Electrochim Acta* 56:5396–5404, 2011.
 - (27) ZHANG, J., WANG, Z. L., WANG, Z. M., HAN, X. Chemical analysis of the initial corrosion layer on pipeline steels in simulated CO₂-enhanced oil recovery brines. *Corros Sci* 65:397–404, 2012.
 - (28) TANG, J., SHAO, Y., GUO, J., ZHANG, T., MENG, G., WANG, F. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90°C. *Corros Sci* 52:2050–2058, 2010.
 - (29) KAPPES, M. A. Evaluation of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in sour corrosion fatigue studies. Diss - Ohio State Univ 253, 2011.
 - (30) XIA, D. H., ZHU, R. K., BEHNAMIAN, Y., LUO, J. L., LIN, C. J., KLIMAS, S. Understanding the interaction of thiosulfate with Alloy 800 in aqueous chloride solutions using SECM. *J Electroanal Chem* 744:77–84, 2015.
 - (31) GENCHEV, G., COX, K., HAI, T., SARFRAZ, A., BOSCH, C., SPIEGEL, M., ERBE, A. Metallic , oxygen-containing reaction products after polarisation of iron in H

2 S saturated saline solutions. Corros Sci 98:725–736, 2015.