
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).

TESTES DE IMERSÃO E PERDA DE MASSA NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO CARBONO API X65 EM AMBIENTE COM 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 study was evaluate the products formed on the surface and the corrosion rate, by the weight loss, of a API X65 carbon steel exposed to an environment with and without H₂S, and 5 bar of CO₂ partial pressure, at temperatures of 25, 90 and 120 °C on an autoclave. The adherents products at the surfaces was characterized by SEM and XRD. The thiosulphate ions was used to replace the H₂S gas, due to its extreme toxicity and flammability. Under the conditions with CO₂ only, the higher the temperature, increase the FeCO₃ precipitation. At 25 °C, there was not adherent films to the surface and the material presented a high corrosion rate, at 90°C the FeCO₃ precipitated with a porous form on the steel, which increased the corrosion rate. However, with the increase of temperature to 120 °C, the FeCO₃ deposited finer, denser and reduced the substrate corrosive processes. The sodium thiosulphate addition was efficient at simulate the sour corrosion mechanism, since was met at XRD analysis, products characterized of H₂S corrosion. The initial products of H₂S dissolution acted slowing down the mechanism of corrosion by CO₂. At 25 °C and no corrosion product adhered to the surface; at 90 °C was clear the low FeCO₃ crystals precipitation and the good protective capacity of FeS films. However, at 120 °C the competitive formation mechanism of both films was more intense, impairing the reduction of the corrosion rate.

Keywords: sweet corrosion, sour corrosion, film formation, thiosulfate, iron carbonate, iron sulfate, mass loss tests.

Resumo

^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

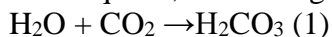
O objetivo deste estudo foi avaliar os produtos formados na superfície e a taxa de corrosão, através de perda de massa, de um aço carbono API X65 exposto a um meio com e sem H₂S, e todos a uma pressão parcial de 5 bar de CO₂, nas temperaturas de 25, 90 e 120 °C em uma autoclave. Os produtos aderentes as superfícies foram caracterizadas por MEV e DRX. O íon tiosulfato foi utilizado para substituir o H₂S gasoso, dado sua extrema toxicidade e inflamabilidade. Nas condições apenas com CO₂, quanto maior a temperatura, maior a precipitação de FeCO₃. A 25 °C não houve nenhuma película aderente à superfície e o material apresentou uma elevada taxa de corrosão, a 90 °C o FeCO₃ se precipitou de forma porosa sobre o aço, o que aumentou a taxa de corrosão. Porém, com o aumento da temperatura para 120 °C o FeCO₃ se depositou de forma mais densa e fina e reduziu os processos corrosivos do substrato. A adição do tiosulfato de sódio foi eficiente em simular o mecanismo da *sour corrosion*, já que foram encontrados nas análises de DRX, produtos característicos da corrosão pelo H₂S. Os produtos iniciais da dissolução do H₂S agiram retardando o mecanismo da corrosão pelo CO₂ a 25 °C e nenhum produto de corrosão se aderiu a superfície; a 90 °C ficou claro a baixa precipitação dos cristais de FeCO₃ e a boa capacidade protetiva dos filmes de FeS. Porém a 120 °C o mecanismo competitivo de formação de ambas as películas foi mais intenso, prejudicando a redução da taxa de corrosão.

Palavras-chave: sweet corrosion, sour corrosion, carbonato de ferro, Sulfeto de ferro, ensaio de perda de massa.

Introdução

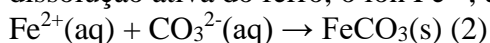
No setor de óleo e gás, a busca por novos poços e reservas de gás tem levado as empresas a operarem em diferentes condições e regiões cada vez mais agressivas quando se trata de corrosão. Dois processos corrosivos são altamente impactantes na vida útil das estruturas metálicas, a *sweet* e a *sour corrosion*, que estão relacionados com os contaminantes CO₂ e H₂S respectivamente (1). O estudo desses mecanismos é extremamente importante para garantir a confiabilidade e a eficiência dos equipamentos e estruturas expostos a esses ambientes.

A *sweet corrosion* já bem discutida na literatura, se dá devido à dissolução do gás CO₂ no meio aquoso, dando origem ao ácido carbônico (H₂CO₃) seguindo a reação:



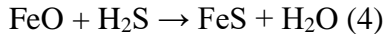
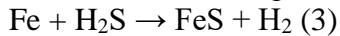
Esse ácido se dissocia rapidamente nas superfícies metálicas promovendo a redução do pH do meio e favorecendo as reações anódicas (2).

Após a dissolução no meio, espécies da dissociação do ácido carbônico, dentre elas o CO₃²⁻, podem formar películas que, em condições favoráveis, formam um filme protetor de carbonato de ferro na superfície do substrato. Isso se dá devido ao principal produto da dissolução ativa do ferro, o íon Fe²⁺, que reage com o carbonato de acordo com a reação:



O processo que envolve a corrosão pelo H₂S é mais severo que a corrosão pelo CO₂. Isso se dá devido à alta toxicidade e agressividade que o gás sulfídrico possui (2). Este fato também é um limitador ao estudo da *sour corrosion* uma vez que o manuseio desse gás se mostra perigoso. Por essa razão, a utilização do íon tiosulfato tem se mostrado uma boa alternativa para avaliação dos impactos do gás sulfídrico (3, 4). Quando o ácido é dissolvido no meio,

várias espécies também se precipitam, como por exemplo o sulfeto (S^{2-}). Em condições favoráveis de pH, temperatura e concentração de H_2S , o sulfeto reage com os íons de ferro dissolvidos na solução e podem formar filmes de sulfeto em vários níveis de estabilidade, densidade e morfologia, de acordo com as reações (5):



Esses produtos que se formam na superfície, podem atuar como barreiras protetoras e consequentemente diminuir a taxa de corrosão.

Tendo em vista o fato de que os materiais envolvidos nas indústrias petroquímicas se expõem muito a esse tipo de condição, se faz necessário o estudo e compreensão desses produtos que se formam tanto pela *sweet* quanto pela *sour corrosion* para que se possa avaliar e caracterizar os mesmos, bem como mensurar os seus efeitos benéficos ou maléficos quanto a corrosão do material.

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 CO_2 e H_2S .

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 1×10^{-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 CO_2 em todos os testes. Avaliou-se o material em 6 condições distintas:

- C1: 25 °C; 5 bar CO_2 ;
- C2: 90 °C; 5 bar CO_2 ;
- C3: 120 °C; 5 bar CO_2 ;
- C4: 25 °C; 5 bar CO_2 ; 10^{-3} mol/l de tiosulfato de sódio;
- C5: 90 °C; 5 bar CO_2 ; 10^{-3} mol/l de tiosulfato de sódio;
- C6: 120 °C; 5 bar CO_2 ; 10^{-3} mol/l de tiosulfato de sódio;

Preparação das amostras

Para os ensaios de imersão e para a caracterização das películas formadas nas superfícies, foram confeccionados corpos de prova 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, apresentando 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.

Teste de Imersão e perda de massa

Todos os testes 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 N₂. Após esse processo a solução foi transferida para a célula 1, que foi pressurizada e se iniciou o tempo de imersão dos testes.

Após 48 horas de imersão as amostras foram retiradas da autoclave, lavadas com água destilada, limpas com acetona, secas com ar quente e pesadas, imediatamente, em uma balança de precisão. As amostras passaram, então, por um processo de decapagem com pasta abrasiva e foram pesadas novamente.

Os cálculos da taxa de corrosão foram realizados de acordo com a norma ASTM G31-72, com a seguinte equação

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (1)$$

Onde:

K = constante;

T = tempo de exposição em horas;

A = área exposta dos corpos de prova em cm²;

W = perda de massa em gramas;

D = densidade dos corpos de prova em g/cm³.

A constante K influencia na unidade de saída dos valores de taxa de corrosão. Quando se deseja a taxa em milímetros por ano (mm/y), de acordo com a norma, $K = 8,74 \times 10^4$.

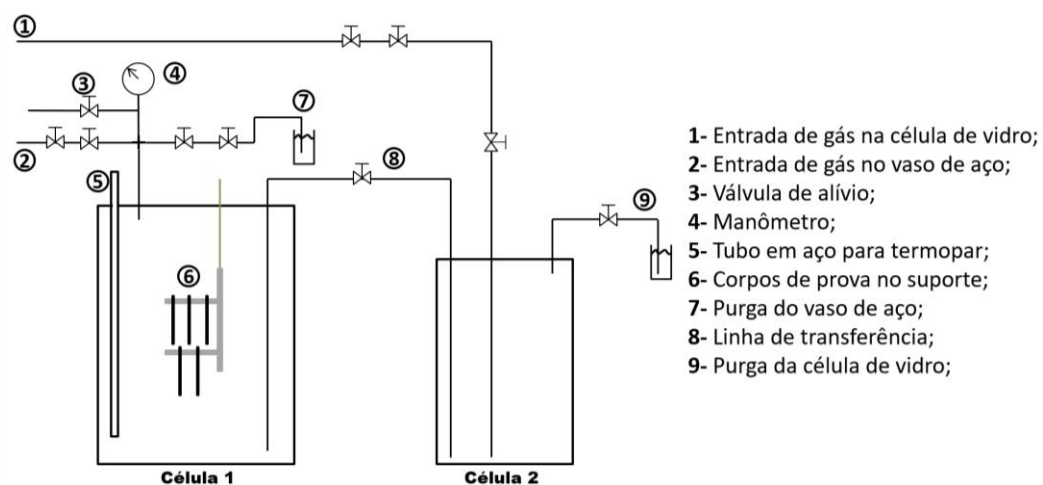


Figura 1: Esquema da Autoclave utilizada nos ensaios.

Avaliação dos produtos de corrosão

Para cada condição estudada, as amostras foram analisadas por MO, MEV e Difratoimetria 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).

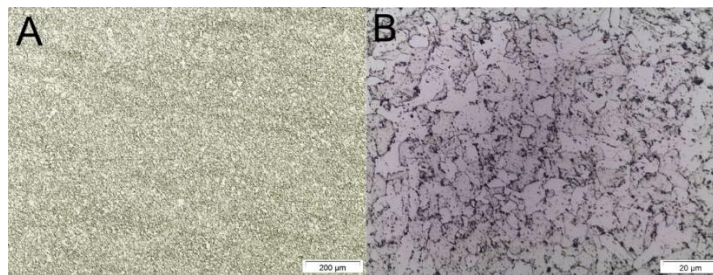


Figura 2: Microscopia óptica do aço API X65, aumentos (A)100x e (B)1000x.

Testes de perda de massa

A Figura 3 ilustra o gráfico dos valores de Δm médio, em gramas, antes e depois do processo de decapagem, para todas as condições avaliadas. E a Tabela 3 mostra os valores expressos no gráfico da Figura 3.

Observando-se as condições onde não houve a geração de H_2S (C1, C2, C3). Nota-se que a C1 apresentou a maior perda de massa ao final da imersão (0,135 g) e uma pequena variação após a decapagem (0,179 g) (Tabela 3), indicando que o processo corrosivo foi intenso e houve pouca aderência de produtos na superfície. A C2 (90 °C, sem H_2S), apresentou uma grande variação de massa antes do processo de decapagem (0,05 g) e após a retirada dos produtos de corrosão (0,27 g) (Tabela 3). Comprovando a grande formação de películas aderentes à superfície das amostras. A C3 apresentou um ganho de massa em relação a massa

inicial (Δm negativo) (0,09 g). Essa condição foi a que apresentou uma camada mais densa de produtos aderentes e uma perda de massa de 0,2 g após a decapagem (Tabela 3).

Na condição C4 a 25 °C com H₂S, observam-se os menores valores para perda de massa antes e depois da decapagem, 0,04 e 0,05 g respectivamente (Tabela 3). A C5 (90°, com H₂S) também apresentou uma pequena diferença entre os valores antes e após a decapagem, indicando pouca formação aderente ao substrato. Com o aumento da temperatura para 120 °C e H₂S, a C6 apresentou uma grande variação entre as perdas de massa antes e depois da decapagem, 0,03 g e 0,19 g respectivamente (Tabela 3), corroborando com os resultados anteriores que mostraram a grande formação de películas aderentes nessa condição.

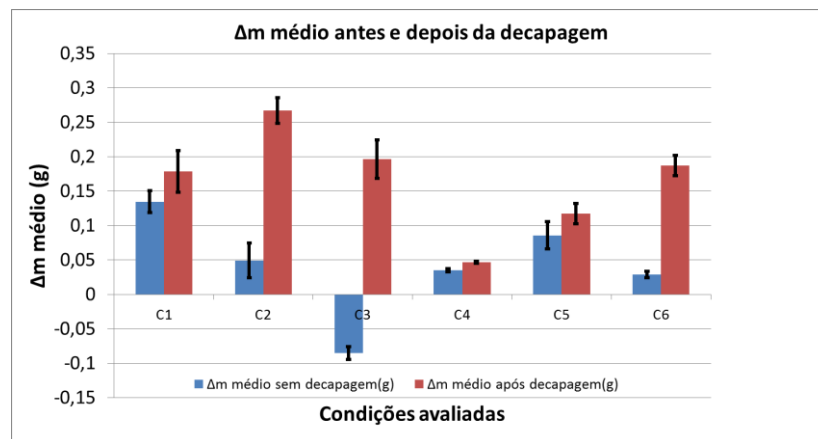


Figura 3: Δm médio, em gramas, antes e depois do processo de decapagem.

Tabela 3: Valores de Δm médio (g) antes e depois do processo de decapagem.

Condição	Δm médio sem decapagem(g)	Desvio Padrão	Δm médio após decapagem(g)	Desvio Padrão
C1	0,1345	0,01598	0,1787	0,03000
C2	0,0494	0,02486	0,2670	0,01871
C3	-0,0854	0,00948	0,1963	0,02800
C4	0,0350	0,00210	0,0470	0,00163
C5	0,0858	0,01961	0,1173	0,01484
C6	0,0290	0,00478	0,1870	0,01484

Através dos valores de Δm após o processo de remoção dos filmes foi possível calcular a taxa de corrosão para cada condição (Figura 4 e Tabela 4). Já que esses valores representam a perda de massa real média das amostras, ou seja, a quantidade de material que reagiu com o meio, formando produtos de corrosão aderentes ou não.

Em C1, C2 e C3 sem a presença do H₂S (Tabela 4), os valores das taxas de corrosão indicam que o aumento da temperatura para 90 °C favoreceu os processos corrosivos (2,004 mm/y), mesmo com a formação de uma possível película na superfície. Já quando a temperatura do teste foi de 120 °C o valor da taxa de corrosão caiu significativamente (1,474 mm/y).

Para C4, C5 e C6, quando houve a geração de H₂S na solução, os valores de taxa de corrosão foram menores que nas condições C1 a C3 onde não houve a adição de tiosulfato. O aumento da temperatura promoveu um grande aumento da taxa de corrosão, como pode ser visto na Figura 4 e Tabela 4. Na literatura esse comportamento, onde o H₂S e seus produtos reduzem a

taxa de corrosão, também é verificado [6, 7]. A C4, foi a condição que apresentou menor taxa de corrosão entre todas as condições avaliadas.

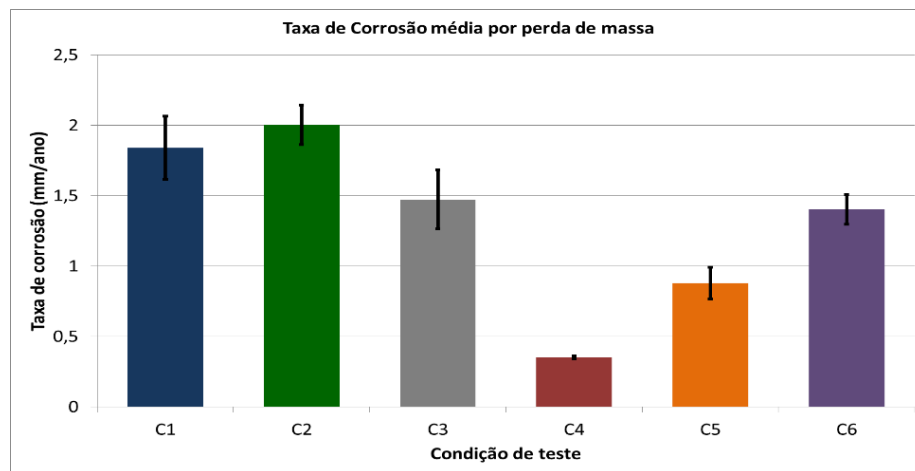


Figura 4: Taxa de corrosão média obtida por perda de massa nas 6 condições estudadas.

Tabela 4: Valores da taxa de corrosão obtidos por perda de massa.

Condição	Taxa de corrosão média (mm/ano)	Desvio Padrão
1	1,341	0,2252
2	2,004	0,1404
3	1,474	0,2102
4	0,353	0,0123
5	0,881	0,1114
6	1,404	0,1047

Análises dos produtos de corrosão

A Figura 5 apresenta uma amostra exposta em cada condição testada.

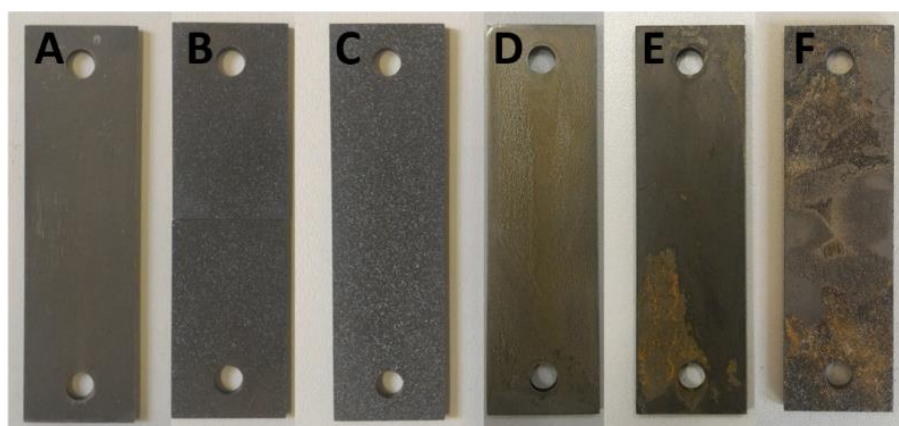


Figura 5: Amostras após o período de imersão nas 6 condições. C1 a C6, de A a F respectivamente.

Os produtos de corrosão aderidos às superfícies, possivelmente, são FeCO_3 e FeS e suas variações. A Figura 6 apresenta um conjunto de imagens de C1 a C6 com ampliações de 400x e a Figura 7 mostra as análises de EDS realizadas.

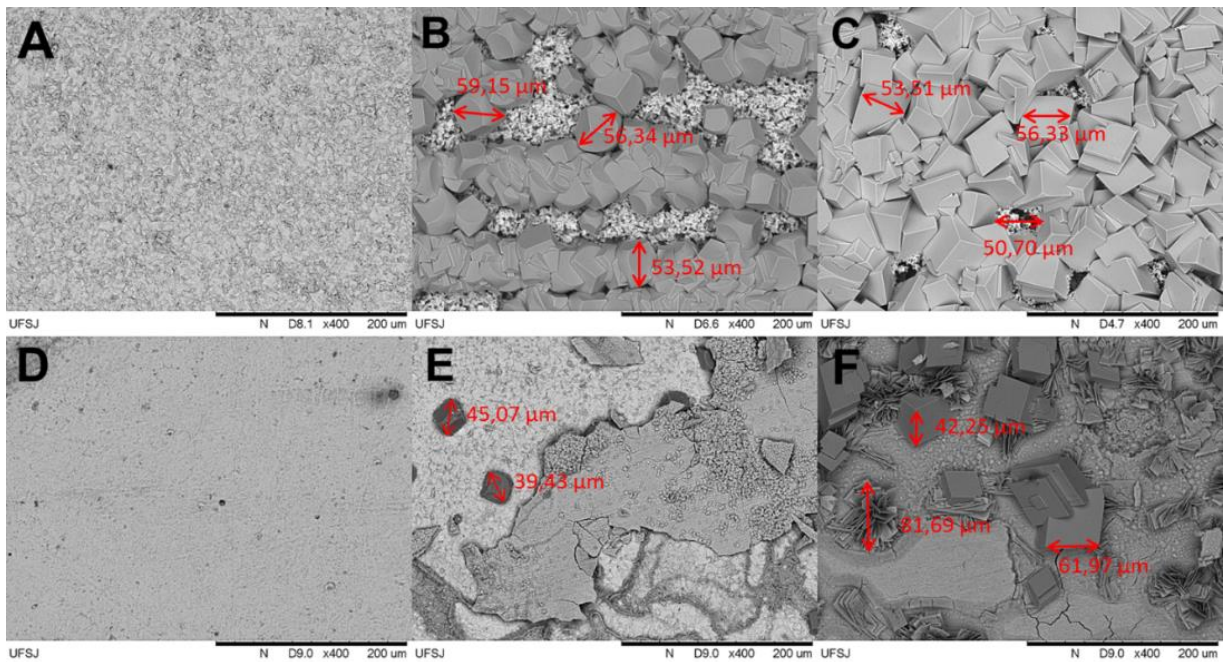


Figura 6: Microscopias Eletrônicas de Varredura das amostras expostas às 6 condições estudadas, aumento de 400x, C1 a C6, de A a F respectivamente.

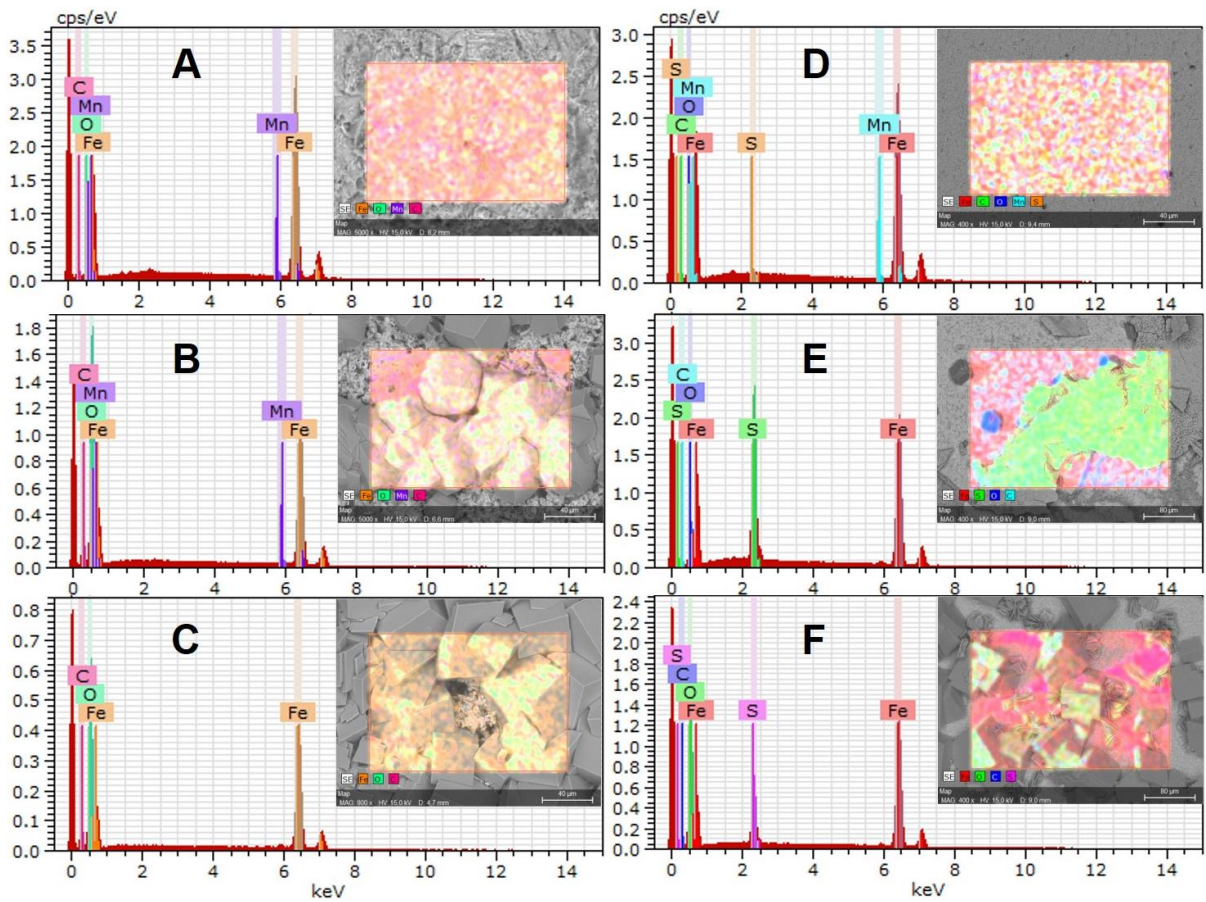


Figura 7: EDS das condições 1 a 6. C1 a C6, de A a F respectivamente.

A amostra da C1 (25 °C, sem H₂S) (Figura 6-A) não apresentou nenhuma formação densa de produtos de corrosão aderente ao material, corroborando com as informações dadas pelos ensaios de perda de massa. É possível observar uma dissolução completa e uniforme da superfície do aço, e apenas os elementos constituintes do API X65 foram encontrados no EDS (Figura 7-A).

Os resultados e gráficos da C2 (90 °C, sem H₂S), sugerem a formação de uma película protetora de FeCO₃, que gerou uma redução na taxa de corrosão e uma maior variação de massa após o processo de decaagem (Figura 3). Essa formação é comprovada pela análise de MEV, onde é possível notar a precipitação de cristais arredondados e sobrepostos, dispostos em faixas (Figura 6-B) e pela mistura dos elementos Fe, C e O sobre os cristais analisados no EDS (Figura 7-B).

A C3 (120 °C, sem H₂S), apresenta uma formação densa e aderente sobre a superfície do aço, o que também foi sugerido pelos valores de perda de massa. A película formada a 120 °C apresentou características morfológicas diferentes da anterior. Observa-se a existência de muitos poros ou falhas na camada formada a 90 °C, deixando o substrato de aço ainda exposto e em contato com o meio, como visto na Figura 8. O fato da não cobertura total do aço pela camada de carbonato justifica a alta taxa de corrosão (Tabela 4) apresentada para C2.

O filme formado na C3 apresentou uma forma cúbica e uma distribuição de tamanho mais heterogênea. Outra diferença está no grau de recobrimento dessa película, sendo possível observar áreas expostas muito menores da superfície do aço. Essa densidade maior do filme está retratada na redução da taxa de corrosão (Tabela 4) apresentadas por essa condição. Nota-se a precipitação de cristais muito menores em algumas regiões da amostra (Figura 8), esses cristais mais refinados contribuem para o recobrimento do filme sobre o substrato.

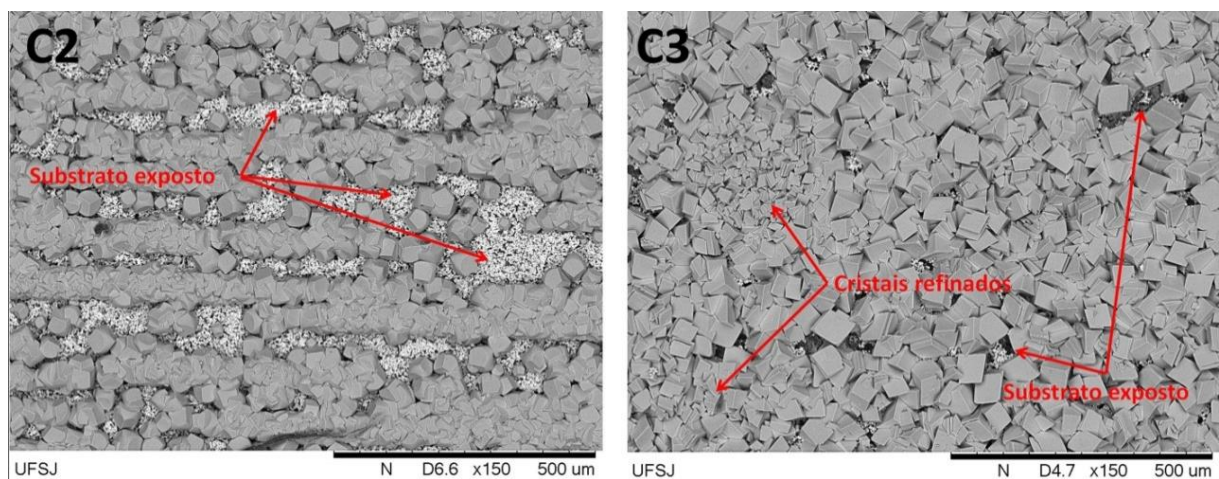


Figura 8: Substrato exposto na amostra da condição 2 e Substrato exposto e Cristais mais finos na amostra da condição 3, aumento de 150x.

A C4 (Figura 6-D) não demonstra a formação de produtos aderentes durante o período de imersão. Nessa condição, o filme de sulfeto 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 pela baixa taxa de corrosão apresentada pela amostra na C4, que pode ser notada pelo estado da

superfície da amostra C4 comparada com a amostra C1, ambas a 25 °C e expostas a 5 bar de CO₂ (Figura 6-A e D). O filme inicial de FeS pode ter retardado o processo da *sour corrosion* nessa condição e, assim como na C1, não foram encontrados cristais de carbonato sobre a superfície das amostras. Porém o EDS (Figura 7-C) indicou a presença de S na superfície da amostra C4.

Analisando-se o MEV da amostra da C5 (90 °C, com H₂S) (Figura 6-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 7-E).

Essa película apresenta-se quebradiça e se desprendendo facilmente do substrato, como é possível visualizar, também, na Figura 5-F. Comparando-se a Figura 5-B e E, fica claro que a formação dos cristais de carbonato foi prejudicada pela adição do H₂S, 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. 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 como mostra a Figura 9.

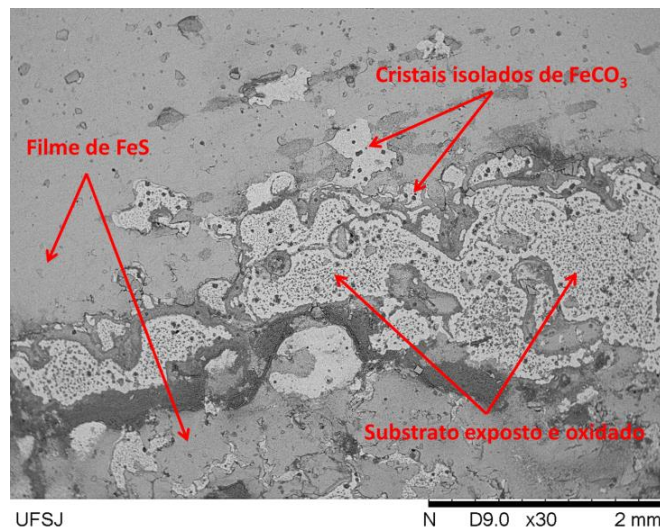


Figura 9: Película descontínua de FeS, Cristais isolados de FeCO₃ e substrato exposto na C5, aumento de 30x.

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 6-F. A película escura presente na C5 também foi observada na C6, porém apresentando densidade e estabilidade superiores nos testes a 120 °C. É possível observar na Figura 5-F que a amostra teve praticamente toda a superfície recoberta por produtos de corrosão aderentes e estáveis ao final do teste de imersão.

Além da alteração nas características da película de FeS, os cristais de carbonato sofreram grandes mudanças de morfologia e tamanho. Assim como a alteração notada da C2 para a C3, os cristais da C6 apresentam formatos cúbicos, porém nota-se a formação de produtos de corrosão na forma de aglomerados de lâminas (Figura 10), a condição 6 apresentou, também,

mais um produto da *sweet corrosion*. Os cristais de forma arredondada, similares ao carbonato de ferro formado a 90 °C (Figura 11), se precipitaram de forma isolada sobre a camada mais densa de FeS. 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.

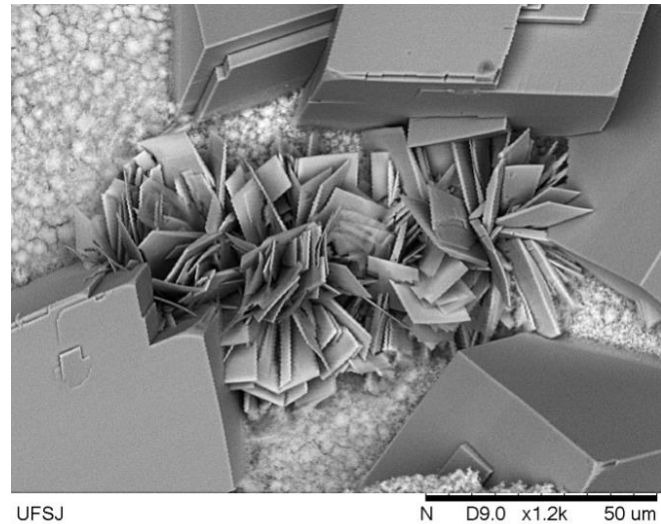


Figura 10: Formação do FeCO₃ em lâminas na C6, aumento 1200x.

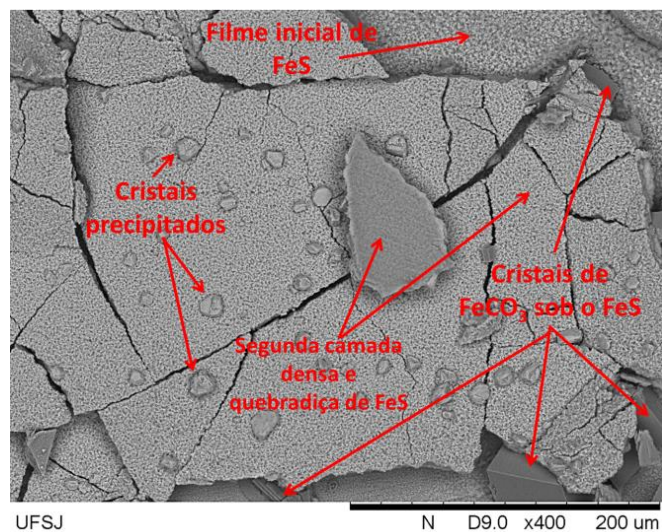


Figura 11: Produtos de corrosão na amostra da C6, aumento 400x.

A Figura 12 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.

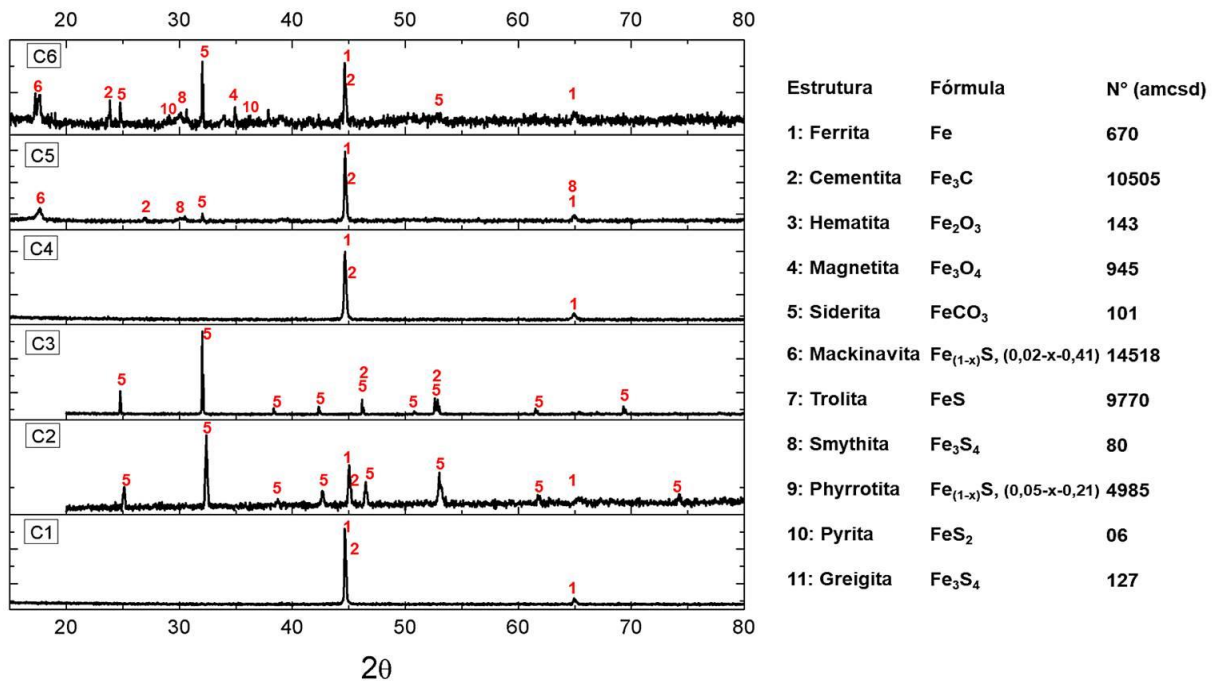


Figura 22: Espectros de difração de Raios-X das amostras expostas às 6 condições.

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 6-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 6-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 12). Já a C5 (90 °C e H₂S), Além das fases referentes ao substrato do aço, Ferrita e Cementita, a formação de cristais de Siderita, apresentada no MEV de forma isolada e em poucas quantidades (Figura 6-E), também é confirmada pela presença do pico referente a essa fase. A formação da camada escura e quebradiça percebida na Figura 6-E pode ser relacionada com os picos de mackinawita e smitita identificados.

Na análise de DRX da condição 6 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. A formação de siderita foi facilmente percebida nos MEVs (Figura 6-F) e comprovada nos espectros (Figura 12), além da formação de um novo composto rico em ferro e oxigênio, a magnetita (Fe_3O_4).

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 Figura 13 mostra os gráficos com as quantificações de cada composto presente nas amostras.

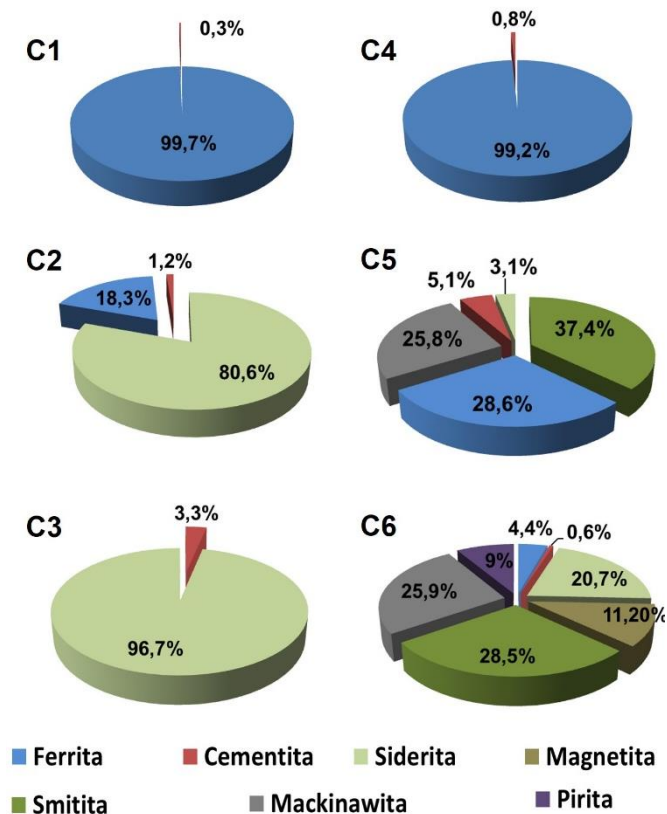


Figura 33: Quantificação das fases por análise de Rietveld.

Analisando-se as condições (C1, C2, C3), é possível notar o aumento da presença do filme de carbonato de ferro nas amostras (Figura 13) (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 6- A, B e C), estão de acordo com menor fração de Ferrita detectada nas análises de Rietveld, que cai de 99,7% na C1 para 0% na C3 (Figura 13).

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.

Discussões

Caracterização do material

O aço API X65 é largamente utilizado na fabricação de dutos para a indústria de óleo e gás, consequentemente é alvo de diversos estudos onde a formação dos produtos de corrosão analisados nesse estudo é extremamente importante (8–11). A microestrutura ferrítica/perlítica (Figura 1) encontrada também é destacada por Gao e seus colaboradores (11).

Zhao e outros (12) afirmam que a cementita apresenta um potencial de corrosão mais positivo que a ferrita. Esse efeito galvânico gerado entre a Fe_3C e a α -Fe favorece a dissolução inicial das fases ferríticas e consequentemente, a liberação de íons de Fe na solução (13, 14). Outra influência da dissolução da ferrita na solução é a geração dos produtos intermediários, como o $FeOH$, $FeCO_2OH$ e $FeHCO_3$, que se adsorvem na superfície das amostras. A alteração de cor observada na Figura 5-A e a variação de massa da amostra C1 (Figura 3) podem ser atribuídas a esses produtos.

A medida em que a ferrita se dissocia, aumenta-se a área catódica do par galvânico formado e a cinética da reação de corrosão do material também. O resultado da dissociação preferencial da ferrita pode ser comprovado pela redução de ferrita detectada pelas análises de Raios-X apresentadas (Figura 13). Esse efeito foi percebido também por Farelas e outros em seus estudos (14).

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 CO_2 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 (15–17).

Elgaddafi e Zheng (15, 18), destacaram que na ausência da precipitação e formação dos produtos de corrosão, o que geralmente ocorre na fase inicial dos processos corrosivos, a temperatura acelera a cinética de todos os processos envolvidos. Como por exemplo, as reações eletroquímicas e processos de transporte de massa. Portanto, a taxa de corrosão inicial dos processos aumenta com o aumento da temperatura.

É consenso na literatura que o aumento da temperatura beneficia a formação dos filmes aderentes às superfícies, como por exemplo, nos processos corrosivos envolvendo o H_2S e meios contendo CO_2 , Ning e outros (17), inferiram que a temperaturas mais elevadas, as condições são mais termodinamicamente favoráveis para a formação de uma camada aderente de produto de corrosão, tais como sulfetos de ferro, carbonato de ferro e hematita, que atuam possivelmente retardando a taxa de corrosão em aços carbono.

Ezuber (19) relata que a redução da resistência à polarização e o consequente aumento da taxa de corrosão relacionado com o aumento da temperatura, podem ser explicados pelo fato de

que o efeito da temperatura, sobre a dissociação do CO_2 na solução, altera a constante de equilíbrio dessas reações, refletindo no aumento das quantidades de H^+ e HCO_3^- 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, aumentando a taxa de corrosão. Song (20), relatou em seus estudos o fato de que a taxa de corrosão aumenta progressivamente com o aumento da temperatura até $90\text{ }^\circ\text{C}$. Acima dessa temperatura, os filmes formados apresentam a capacidade de reduzir as taxas de corrosão.

Observando os resultados das condições C1, C2 e C3 (apenas o CO_2), nota-se que o aumento da temperatura favoreceu a precipitação (Figura 6-A, B e C) e a capacidade protetiva do filme de carbonato formado (Figuras 4). Esse aumento da precipitação de FeCO_3 com a temperatura também está de acordo com os estudos realizados por Tanupabrungsun (21), onde para todas as condições avaliadas pelos autores, 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 FeCO_3 . Conseqüentemente, a taxa de corrosão é reduzida pelo carbonato agir como uma barreira à difusão do aço.

A explicação para a maior facilidade e capacidade protetiva do FeCO_3 com o aumento da temperatura está na baixa solubilidade do carbonato em solução, quando se tem temperaturas mais elevadas (15). Para muitos autores, acima de $60\text{ }^\circ\text{C}$, a camada precipitada já se apresenta mais densa e menos porosa. Porém nos resultados obtidos a $90\text{ }^\circ\text{C}$, a camada de carbonato ofereceu pouca proteção ao substrato de API X65 (Figura 4).

Nas condições onde além do filme de carbonato, os sulfetos também estão presentes na superfície das amostras. Os resultados também se apresentam de acordo com a literatura, Zheng e outros (18), afirmam que quando ocorre a formação de camadas de produto de corrosão por precipitação, 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 (22), que relata que pequenas concentrações de H_2S podem reduzir a taxa de corrosão à temperatura ambiente.

Vários autores (7, 16, 23) concordam que os produtos de corrosão em meios contendo H_2S são sensíveis as diferentes faixas de temperatura e tem sua formação e propriedades dependentes dessa variável. Os espectros de Raios-X apresentados na Figura 12 para as condições C4, C5 e C6 confirmam as informações discutidas na literatura. Após a adsorção dos produtos da dissolução do H_2S 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 (22). se apresentando quebradiça e facilmente se desprende do substrato (16, 17, 19). Essa afirmação valida os resultados apresentados nas análises de MEV da C5 e C6 (Figura 6).

É bem discutido na literatura (17), 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 pyrrhotita ou pirita. Como pode ser observado em uma comparação das análises de Rietveld realizadas nas condições C4, C5 e C6 (Figura 13), diferentes fases de sulfetos de ferro são encontradas com o aumento da temperatura. Ning e seus colaboradores (17), encontraram também, a presença de pirita em análises de Raio-X de amostras expostas a H_2S em

temperaturas mais elevadas. Nas análises de MEV da C6 (Figura 6-F) houve a formação de um novo cristal rico em enxofre, podendo ser Pirita (17), a pirita é uma fase mais estável termodinamicamente, e tem formação favorecida pela alta temperatura (16, 17).

Os valores obtidos para a taxa de corrosão comprovam a influência da temperatura, visto que com o aumento da temperatura de 90 °C para 120 °C, (C1 para C2 e C4 para C5) houve o aumento dos valores encontrados (Tabela 4, justificado pela formação de filme muito poroso e com baixas capacidades protetivas. Nos testes a 120 °C, mesmo com a condição inicial mais agressiva, a camada de filme formada foi mais densa e retardou os mecanismos corrosivos, apresentando uma menor taxa de corrosão. Nas temperaturas estudadas, os filmes de sulfeto formados na presença de H₂S apresentaram melhor capacidade protetiva, visto que as condições C4, C5 e C6, apresentaram valores menores de taxas de corrosão que as condições C2, C2 e C3. A competição de formação das películas foi prejudicial para o sulfeto de ferro, porém manteve os processos corrosivos menos intensos que quando se tinha apenas o carbonato na superfície. A comparação das análises de MEV da Figura 6 como gráfico da Figura 4 comprova que quando o FeCO₃ encontrou condições favoráveis para se formar, nas condições à 90 °C e 120 °C (C5 e C6), prejudicou o desempenho do sulfeto, aumentando as falhas na película de mackinawita formada aumentando a taxa de corrosão (24, 25).

Com relação as características dos produtos de corrosão, a temperatura além de favorecer a formação do carbonato, 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 6). 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 6-F e 10). Essa forma foi encontrada também por Fajardo e seus colaboradores (26), e tem relação com a redução do pH pelo aumento da temperatura.

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 (27), estudando o aço API X65 em baixas pressões e em condições supercríticas de CO₂, também encontraram comportamento similar, observando uma redução na taxa de corrosão com o aumento do tempo de imersão.

Com exceção de C1, o tempo de imersão favoreceu a formação das películas na superfície, já que o desenvolvimento do processo corrosivo aumenta a liberação dos íons responsáveis pela precipitação desses produtos na solução (28). Quanto maior o tempo de contato metal/solução e solução/CO₂, a concentração de H₂CO₃ aumenta com a dissolução do gás na solução, 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 (27, 29).

Em um intervalo de 24 a 48h de imersão, tempo utilizado nos testes, a superfície do aço carbono já está totalmente coberta pelo FeCO₃, porém essa camada se apresenta porosa e com várias falhas localizadas (30), os resultados apresentados na Figura 6 estão de acordo com essa afirmativa (9, 31).

Nas condições com a adição do H₂S (C4, C5 e C6), 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, como mostrado na Figura 6. Zhao e outros (13), 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.

A cobertura da superfície pelos produtos de corrosão dificultou a transferência de carga entre o aço e a solução 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. Zhao e seus colaboradores encontraram um comportamento semelhante para as películas formadas até as 24 de imersão em meios contendo H₂S (12).

Influência da geração de H₂S

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 nas análises de MEV e DRX (Figuras 6-E, F e Figura 13).

A presença de S elementar adsorvido na superfície foi encontrada no EDS (Figura 6-D) para C4. Porém, mesmo sem a formação de FeCO₃ ou FeS aderentes ao final do teste, essa foi a condição onde notou-se a menor taxa de corrosão, como apresentado pela Figura 4. Para Zheng (18), as espécies vindas da dissolução e reação do H₂S nos meios aquosos (HS⁻, S²⁻ e S_{ads}), podem ser adsorvidas nas superfícies metálicas e formar uma camada que retarda a dissolução do substrato metálico. Esses compostos se aderem inicialmente durante a imersão porém apresentam baixa estabilidade termodinâmica.

De maneira geral, as condições onde o tiosulfato foi adicionado e houve a geração de H₂S, apresentaram taxas de corrosão menores, medidas por perda de massa. Esse fato indica que a tanto a adsorção das espécies quanto a formação dos diversos tipos de sulfetos de ferro encontrados (Figura 12) agiram retardando e dificultando as reações ocorridas nas condições sem tiosulfato (C1, C2 e C3), seja reduzindo a dissolução ativa do substrato ou dificultando a formação da película de FeCO₃. Nas condições C5 e C6, as microscopias eletrônicas de varredura (Figura 6-E, F) indicaram a formação de carbonato de ferro, em meio aos filmes de FeS. Nesses casos, as taxas de corrosão encontradas (Figura 4) foram maiores que na C4 onde provavelmente devido a temperatura, não houve a formação de FeCO₃.

O aumento da taxa de corrosão observado em C5 e C6 pode ser explicado pelo fato de que a camada de FeS já é naturalmente quebradiça e com falhas e a formação dos cristais de carbonato pode ter potencializado essas fissuras e desprendimentos do substrato. Kappes e seus colaboradores (10) afirmaram 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 H₂S. O que corrobora com os resultados apresentados nas Figuras 6-E e F. Essa exposição do substrato, detectada pela presença de ferrita e cementita na análise de Raio-X, em contato com as camadas de sulfeto, gera um ligeiro aumento na taxa de corrosão devido a um fenômeno de formação de um micro par galvânico entre o filme e o aço.

Tang e seus colaboradores (32), 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, como observado no API X65 avaliado nesse estudo, com estrutura ferrítica/perlítica (Figura 2) (10, 19, 29, 32). Conseqüentemente as reações catódicas ocorrem sobre a cementita. Com base nesse micro par galvânico, (32) concluíram que o filme de sulfeto, inicialmente se deposita sobre as regiões catódicas de cementita. Além disso, para vários autores (10, 19, 33), 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.

Mesmo com a geração das falhas e da possível formação dos pares galvânicos, a sensível redução da taxa de corrosão das amostras em contato com o H₂S pode ser explicada pelo fato de que as espécies relacionadas ao sulfeto de hidrogênio atuam diretamente nas reações de transferências de carga do mecanismo corrosivo. Zheng e outros, em estudos recentes (18), 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 formação dos filmes de sulfeto geralmente ocorre em 2 etapas, uma formação inicial e com uma cinética rápida e uma formação mais densa e espessa com maiores tempos de imersão. É possível identificar uma sequência de formação nas películas de corrosão aderidas na superfície da amostra da C6. Inicialmente a primeira camada de FeS, formada imediatamente após o contato do substrato com o H₂S, pode ter se formado e aderido à superfície. 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, 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, como é mostrado na Figura 11.

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) (18). 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. Essa formação dos filmes de sulfeto em duas camadas foi observada nas amostras da C5 e C6 como visto nas Figuras 6-E e F, esse tipo de formação dos filmes de sulfeto de ferro também foram relatados por (18) e outros autores.

Também foi observado e comprovado nos espectros de difração de Raios-X da Figura 12, a precipitação dos produtos da corrosão pelo H₂S pode gerar diferentes espécies de sulfetos. A capacidade de retardar os processos corrosivos ou acelerar as reações da interface estão diretamente ligadas as características dos tipos de sulfeto de ferro formado, como morfologia, porosidade, fixação e potencial com relação ao substrato (6, 16, 18). A literatura relaciona a formação dos diversos tipos de sulfeto com a concentração de H₂S presente no meio e com a temperatura.

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 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*.
- O tempo de imersão adotado na rotina experimental, embora pudesse ter sido maior, para que as películas tivessem mais tempo para se desenvolver, foi suficiente para a obtenção de resultados conclusivos e importantes.
- 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.
- O tempo de imersão colaborou com a formação dos produtos de corrosão. Com o aumento do tempo de imersão, a concentração das espécies químicas envolvidas na precipitação dos filmes aumenta, até que atinja o limite de solubilidade e comece a formação das películas.
- 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 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 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.
- O mecanismo competitivo de formação das películas foi mais intenso à $120\text{ }^\circ\text{C}$, onde o carbonato encontrou condições instáveis de formação, mesmo em uma morfologia diferente das demais condições, a formação do sulfeto foi prejudicada por essa precipitação de FeCO_3 , mas mesmo assim as condições onde havia CO_2 e H_2S apresentaram menores valores de taxa de corrosão.

Agradecimentos

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

Referências bibliográficas

- (1) SILVA, A. V-G. A., MOZART, P. C. FORMAÇÃO DA CAMADA DE CARBONATO DE FERRO (FeCO_3) NA CORROSÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2), 2015.
- (2) SILVA, V. G. Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão do Aço

- Inoxidável Superduplex UNS S32750 Soldado pelo Processo TIG Orbital em meios contendo Cl⁻, CO₂ e H₂S, 2012
- (3) 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.
 - (4) 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.
 - (5) BARKI, L. Avaliação da Corrosividade do Enxofre Elementar em Linhas de Produção e Transporte de Gás Natural. 83, 2011.
 - (6) ABELEV, E., SELBERG, J., RAMANARAYANAN, T. A., BERNASEK, S. L. Effect of H₂S on Fe corrosion in CO₂-saturated brine. *J Mater Sci* 44:6167–6181, 2009.
 - (7) YIN, Z. F., ZHAO, W. Z., BAI, Z. Q., FENG, Y. R., ZHOU, W. J. Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂. *Electrochim Acta* 53:3690–3700, 20118.
 - (8) NEŠIĆ, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review. *Corros Sci* 49:4308–4338, 2007.
 - (9) 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.
 - (10) KAPPES, M. A. Evaluation of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in sour corrosion fatigue studies. *Diss - Ohio State Univ* 253, 2011.
 - (11) GAO, M., PANG, X., GAO, K. The growth mechanism of CO₂ corrosion product films. *Corros Sci* 53:557–568, 2011.
 - (12) 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.
 - (13) 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.
 - (14) 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.
 - (15) 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.
 - (16) 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.
 - (17) NING, J., ZHENG, Y., BROWN, B., YOUNG, D., NESIC, S. Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. *Nace Corrosion* 1–19, 2015.
 - (18) 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.
 - (19) 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.
- (20) 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.
 - (21) TANUPABRUNGSUN, T., BROWN, B., NESIC, S. Effect of pH on CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures. *Nace Corrosion* 1–11, 2013.
 - (22) LEE, K. L. J. A MECHANISTIC MODELING OF CO₂ CORROSION OF MILD STEEL IN THE PRESENCE OF H₂S. Ohio University, 2004.
 - (23) GRIMES, W. D., MIGLIN, B. P., FRENCH, R. N., GONZALEZ, M. A, CHAMBERS B. D. The Physical Chemistry Nature of Hydrogen Sulfide Gas as it Affects Sulfide Stress Crack Propagation in Steel. *Corros* 2014 3870, 2014.
 - (24) CHOI, Y. S., NESIC, S., LING, S. Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. *Electrochim Acta* 56:1752–1760, 2011.
 - (25) LEE, K. A mechanistic modeling of CO₂ corrosion of mild steel in the presence of H₂S. Dissertation, 2004.
 - (26) 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.
 - (27) 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.
 - (28) 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.
 - (29) 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.
 - (30) 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.
 - (31) 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.
 - (32) 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.
 - (33) 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.