
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 da Formação de Filmes de FeCO₃ na Corrosão do Aço API X65 em Meios Contendo CO₂ e Ácido Acético.

Mendes Júnior, E. P.^a, Santos, B. A. F.^b, Souza, R. C.^c, Gonçalves, M. C.^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

Organic acids are commonly found in oil and gas production fluids. The acetic acid (HAc) is the most studied because of corrosive action with the steels, fact that justified the study of the influence of this acid in the corrosive process. All assays were made in a solution with 600 ppm of chloride, performed in an autoclave with partial pressure of 5 bar of CO₂ for 48 hours of immersion. The X65 steel samples were subjected to three concentrations of acetic acid: 0, 100 and 600 ppm; at two different temperatures: 90 °C and 120 °C. The analyzes were performed using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Linear Polarization Resistance (RPL) techniques. The characterization of the formed films was done through Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). The results showed that the presence of acetic acid impedes the formation of the iron carbonate film. However, the conditions with 600 ppm of HAc are more favorable for the formation of the FeCO₃ film than conditions with 100 ppm HAc. In the presence of acetic acid, the rate of iron dissolution increases as the anodic reaction occurs, raising the concentration of Fe²⁺ dissolved in solution. Higher temperatures favored the formation of FeCO₃ film. For the conditions without the presence of acetic acid, the higher temperature favored the formation of a film with protective characteristics. However, for the conditions with the presence of acetic acid, even in the conditions with higher temperatures, the film had no protective characteristics.

Keywords: Acetic Acid, API Steel 5L X65, Iron Carbonate, Carbon Dioxide.

Resumo

^a Mestre – Engenheiro de Produto – Vallourec Soluções Tubulares

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

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

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

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

^f Mestre - Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS-CENPES

^g Mestre - Químico Industrial - PETROBRAS-CENPES

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

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

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

Ácidos orgânicos são comumente encontrados nos fluidos de produção de óleo e gás. O ácido acético (HAc) é o mais estudado devido a sua ação corrosiva junto aos aços, fato que justificou o estudo da influência desse ácido no processo corrosivo. Todos os ensaios foram feitos em uma solução com 600 ppm de cloreto, realizados em uma autoclave com pressão parcial de 5 bar de CO₂ durante 48 horas de imersão. As amostras de aço X65 foram submetidas a três concentrações de ácido acético: 0, 100 e 600 ppm; em duas temperaturas diferentes: 90 °C e 120 °C. As análises foram feitas utilizando técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Resistência à Polarização Linear (RPL). Já a caracterização dos filmes formados, foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de Raios-X (DRX). Os resultados demonstraram que a presença do ácido acético dificulta a formação do filme de carbonato de ferro. Porém, as condições com 600 ppm de HAc são mais favoráveis para a formação do filme de FeCO₃ do que as condições com 100 ppm de HAc. Na presença de ácido acético, a taxa de dissolução do ferro aumenta à medida que ocorre a reação anódica, elevando a concentração de Fe²⁺ dissolvido em solução. As temperaturas mais altas favoreceram a formação do filme de FeCO₃. Para as condições sem a presença de ácido acético, a temperatura mais alta favoreceu a formação de um filme com características protetivas. Porém, para as condições com a presença do ácido acético, mesmo nas condições com temperaturas mais altas, o filme não apresentou características protetivas.

Palavras-chave: Ácido Acético, Aço API 5L X65, Carbonato de Ferro, Dióxido de Carbono.

Introdução

Estudos realizados pela Petrobrás têm mostrado que os dutos de transporte em atividade no país apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A corrosão no transporte de óleo está sempre associada à presença de água, gases e sais dissolvidos, sólidos em suspensão, ácidos orgânicos, composição do óleo, nível de água produzida e por parâmetros operacionais tais como: velocidade de fluxo, regime de escoamento, pressão e temperatura [1].

Os gases dissolvidos (CO₂, H₂S, e O₂) na água promovem mudanças nas características da mesma como abaixamento do pH e leva a um agravamento no processo corrosivo. Entre os gases dissolvidos, o CO₂ é o mais comum, promovendo a corrosão que é um problema comum na indústria do petróleo e gás natural, onde a maior parte das instalações é de aço carbono. O estudo deste tipo de corrosão visa diminuir os custos associados aos reparos ou substituição de equipamentos danificados pela corrosão, mas principalmente controlar os custos diretos decorrentes da perda do volume de petróleo produzido. Em poços de petróleo, a presença de CO₂ nos fluidos produzidos provém da formação produtora ou do uso de técnicas especiais de recuperação terciária de óleo baseada na injeção de gás carbônico nos reservatórios [1].

O gás natural e o petróleo não emergem “puros” do reservatório, pois sempre veem acompanhado de quantidades significativas de água, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e ácidos orgânicos. O ácido orgânico mais comumente encontrado nos fluidos de produção de óleo e gás é o ácido acético. Por esse motivo ele é o mais utilizado nos testes e

nas discussões do efeito dos ácidos orgânicos na corrosão por CO_2 [2]. Essas substâncias se combinam para formar um meio corrosivo muito agressivo ao aço carbono [3].

Desta forma, vários fatores influenciam diretamente na formação dos filmes de carbonato como temperatura, pressão de CO_2 , concentração de de HAc entre outros... Assim torna importante o estudo da interação das variáveis envolvidas nos processos de corrosão para a compreensão da cinética de formação desses filmes nas diversas condições encontradas.

Metodologia

Objetivando o estudo da influência do ácido acético na formação do filme de FeCO_3 em meios com CO_2 foram estudadas as seguintes condições:

- C1: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 0 ppm HAc, 90 °C;
- C2: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 0 ppm HAc, 120 °C;
- C3: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 100 ppm HAc, 90 °C;
- C4: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 100 ppm HAc, 120 °C;
- C5: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 600 ppm HAc, 90 °C;
- C6: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 600 ppm HAc, 120 °C.

O equipamento utilizado para submeter as amostras às condições de temperatura e pressão estudadas foi uma autoclave de 2 l em Hastelloy.

Caracterização do aço utilizado

O material selecionado para o estudo foi o aço carbono API X65. Para realizar as devidas caracterizações do aço utilizado foram avaliadas medidas de microdureza através do Microdurômetro Mitutoyo MVK-G1. Uma análise espectroscópica através do equipamento Belec Compact Port HLC que pela técnica de faiscamento é capaz de avaliar a composição de cada elemento presente no material, também foi realizada.

Preparação das amostras

Dois formatos de corpos de provas foram preparados para a realização dos testes. Os corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos de impedância, resistência à polarização linear e polarização potenciodinâmica, realizados na autoclave, foram usinados de forma cilíndrica (eletrodos de trabalho, contra-eletródo e referencia). Em uma das extremidades do cilíndrico foi usinada uma rosca de 1/8" BSW para que fosse possível a conexão com a haste de contato da autoclave. Os corpos de prova foram usinados com um diâmetro igual a 0,6 cm e um comprimento de 3 cm. Este modelo apresenta uma área exposta de aproximadamente 5,94 cm^2 . Os corpos de prova utilizados para a caracterização de filmes formados foram usinados com 2 x 7 cm e uma espessura de 0,2 cm. Foram feitos furos de 0,5 cm de diâmetro para facilitar a fixação. Este modelo apresenta uma área exposta de aproximadamente 30,97 cm^2 . Todas as amostras foram lixadas até a lixa 600# antes dos experimentos.

Caracterização Metalográfica

Na microscopia óptica, foi utilizado um microscópio óptico de luz refletida, da marca Olympus, modelo BX51, utilizando o software Leica Application Suite – Versão 2.8.1. E para as micrografias eletrônicas, foi utilizado um microscópio HITACHI modelo TM 3000, com variação de aumentos entre 100 e 4000x.

Para as análises microestruturais, as amostras foram lixadas até a lixa 1200#, polidas com alumina 1 e 0,3 μm e atacadas com solução de Nital 3% por 10 segundos.

Testes Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato modelo AUTOLAB: μ Autolab tipo III/FRA2 utilizando o software NOVA 1.11.2. As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequências de 10 mHz a 10 KHz, aplicando-se tensão com amplitude de 10 mV e obtendo-se 7 medidas por década de frequência. Para realização dos gráficos de RPL, foi aplicado uma faixa de potencial $\pm 15\text{mV}$ com velocidade de varredura de 0.00033 V/s. A rotina de testes foi conforme abaixo:

- A) Medida de Potencial vs. Tempo para houvesse a estabilização do Potencial de circuito aberto (OCP). Obtenção da curva de E vs. T para cada condição.
- B) Sucessão de Loops de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência à polarização linear foram realizados nos seguintes intervalos:
 - o Intervalos de 1 em 1 hora nas primeiras 12 h.
 - o Intervalos de 3 em 3 horas entre 12 e 36 horas de teste.
 - o Intervalos de 2 em 2 horas entre 36 e 48 horas.
- C) Realização de uma Polarização Linear ao final das 48 horas de imersão para obtenção das curvas de polarização catódica e anódica.

Avaliação dos produtos de corrosão.

Após coletados os dados eletroquímicos, as amostras foram submetidas a testes de difração de raios X para identificar a composição dos filmes formados na superfície do material. Para a difração de raios X, o equipamento utilizado foi Difrátmetro de Raios X BRUKER, modelo D8 Advance.

Resultados

Caracterização do Material

Os valores de dureza para o aço foram obtidos e mostrados na tabela abaixo.

Tabela 1 - Valores de dureza.

Medida de Dureza (HV)	Dureza média (Vickers)	Dureza máxima (Vickers)
Aço X65	189	190

API 5L (máx.)	250
---------------	-----

Os dados das composições encontradas no aço utilizados foram coletados e são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 2 - Composição química do aço API X65

Composição Química (%)	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
Aço X65 Usado	0,090	1,450	0,013	0,002	0,270	0,010	0,080	0,070
API 5L (máx.)	0,180	1,700	0,025	0,015	0,450	0,500	0,500	0,500

As análises metalográficas das amostras do aço API X65 atacadas, mostraram uma microestrutura composta de grãos de ferrita e perlita em uma distribuição homogênea como é mostrado na Figura 1.

A disposição aleatória da ferrita contribui para que esta seja uma microestrutura desejável para aços cuja aplicação demande alta tenacidade à fratura. Isso porque, as trincas sofrem desvios ao encontrarem as placas de ferrita, e estes desvios aumentam o caminho livre médio, ou seja, para que as trincas se propaguem, elas percorrerão um caminho maior [4]. Não se pode inferir nada sobre o tratamento térmico ao qual o material foi submetido anteriormente.

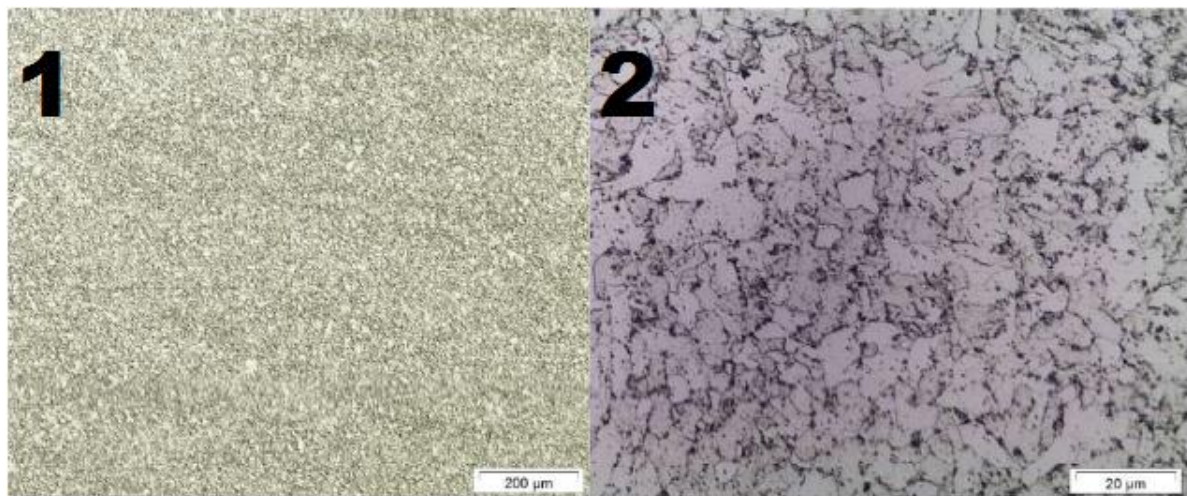


Figura 1 - Microscopia ótica do aço API X65, aumentos (1)100x e (2)1000x.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As figuras abaixo apresentam o conjunto de curvas de Nyquist obtidos em cada condição estudada e em alguns dos intervalos de tempo de imersão medidos.

É possível observar diferentes comportamentos das curvas em cada condição, porém há uma tendência de aumento das curvas entre as condições 1 a 2 onde não há a presença de ácido acético e uma diminuição do arco entre as curvas 3 a 6, onde o HAc afetou o comportamento das mesmas.

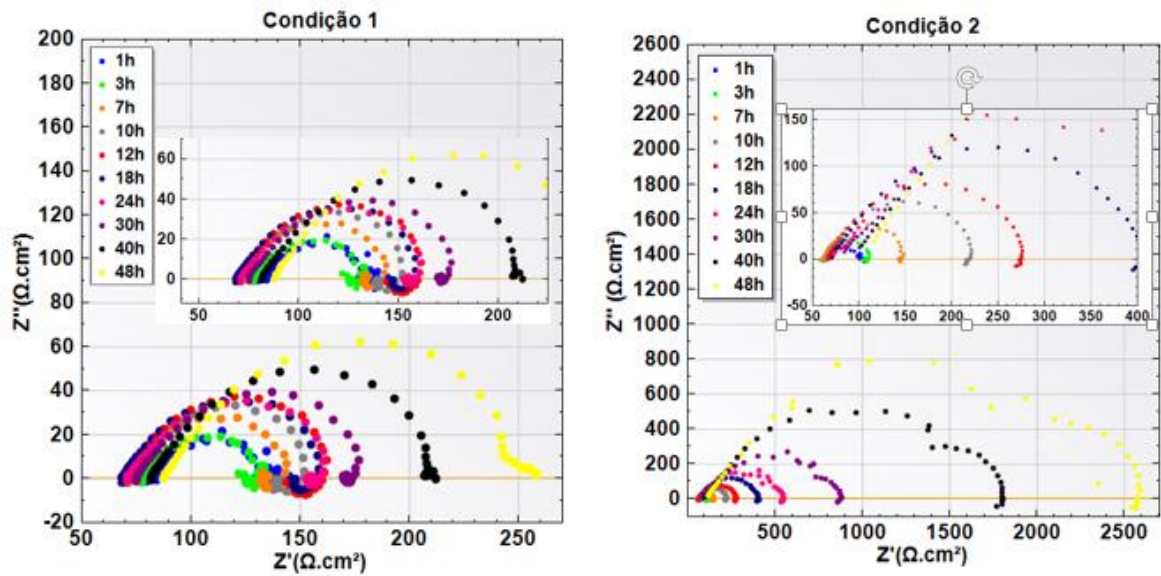


Figura 2 - Diagrama de Nyquist, C1 e C2.

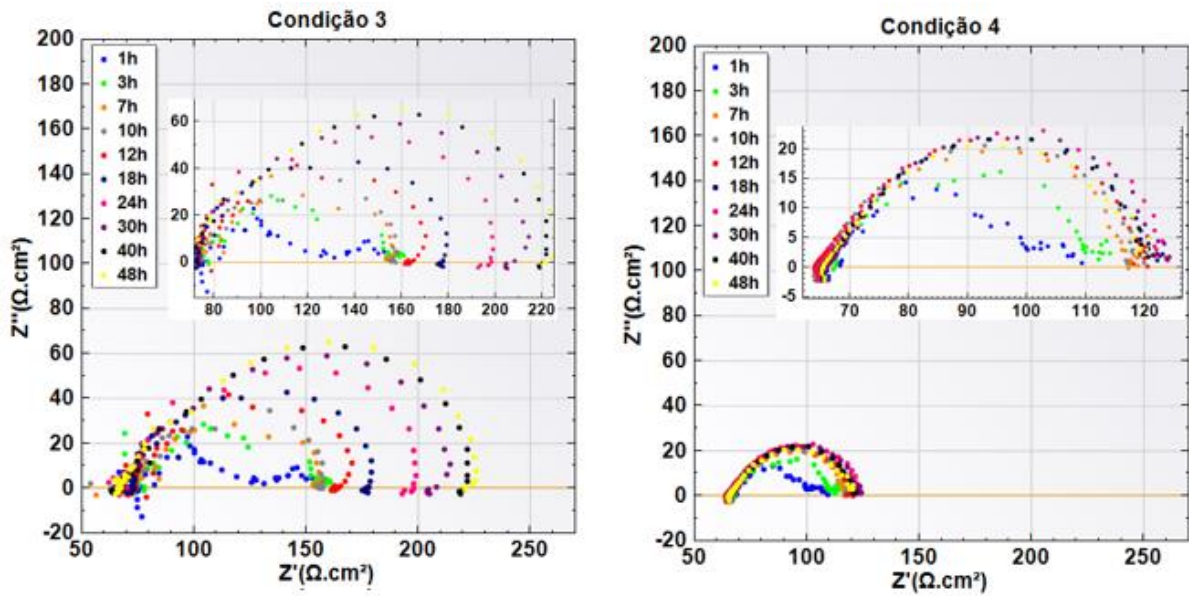


Figura 3 - Diagrama de Nyquist, C3 e C4.

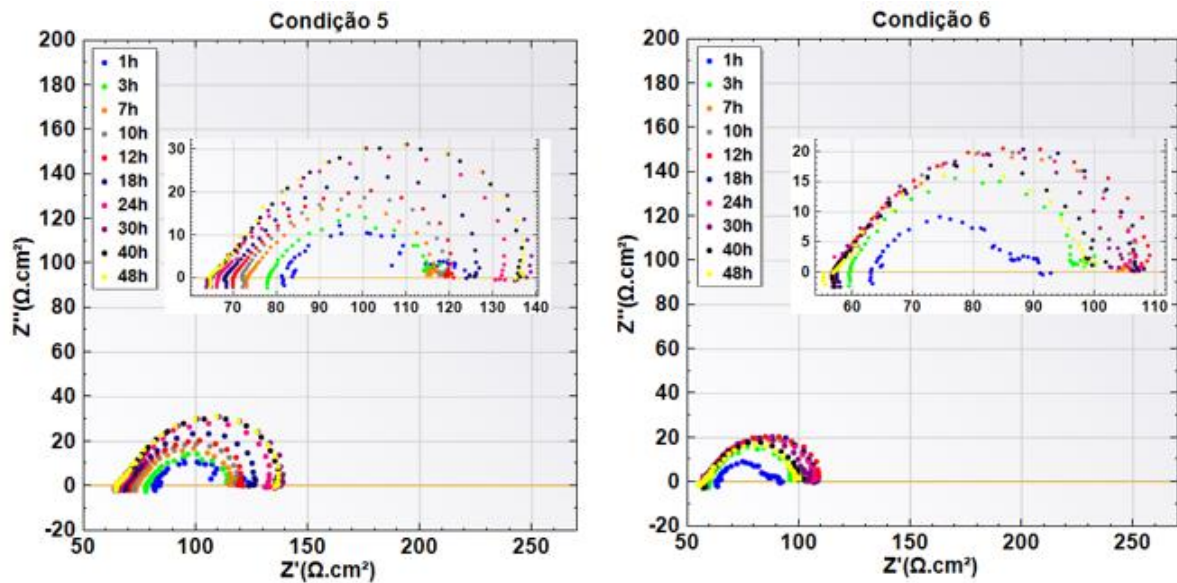


Figura 4 - Diagrama de Nyquist, C5 e C6.

Na primeira condição 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, abaixo da linha da impedância zero do eixo imaginário Z'' . Esse comportamento se mantém até aproximadamente 18 horas de imersão, onde ocorre o surgimento de um terceiro semicírculo nas menores frequências avaliadas, com comportamento capacitivo.

Na segunda condição C2, a temperatura de 120°C modificou o perfil das curvas, porém a existência dos mesmos três semicírculos se manteve. Porém, a ampliação da região dos primeiros intervalos do teste sugerem que até as 18 horas de imersão, o terceiro arco capacitivo ainda não aparece nas curvas. Houve um aumento significativo do segundo semicírculo capacitivo formado nas frequências mais baixas. Os espectros dos diagramas de Nyquist da condição C2 (sem adição de ácido acético), têm uma maior resistência a polarização ao longo do tempo, que pode estar relacionado a formação dos filmes de FeCO_3 .

Segundo Nazari, a presença de um loop capacitivo muito grande em altas frequências pode ser considerado como a capacitância da dupla camada entre a escala de corrosão e a solução. Isto é seguido por outro loop capacitivo em uma faixa de baixa frequência. Entende-se que, principalmente o filme de carbonato de ferro, pode bloquear a superfície do aço como uma escala de proteção [5].

Na terceira condição C3, com a adição de 100 ppm de ácido acético a 90°C , o comportamento das curvas é mantido com uma pequena redução no diâmetro do arco capacitivo relacionado a primeira condição C1 que possui a mesma temperatura de trabalho. Adicionalmente, nas baixas frequências, também houve uma redução na formação de arcos indutivos. A presença de HAC sugere uma influência sobre o mecanismo corrosivo.

Os arcos de alta e baixa frequência são atribuídos à resistência à transferência de carga das reações de corrosão que ocorrem na interface solução / camada, e camada / aço,

respectivamente. O encolhimento deles mostra um aumento na taxa de corrosão e, portanto, uma diminuição da proteção da camada de FeCO_3 [5].

Na quarta condição C4, com 100 ppm de ácido acético a 120°C, a redução do diâmetro do arco capacitivo é agravada com relação a condição anterior. Diferentemente do ocorrido entre as condições C1 e C2, o aumento da temperatura proporcionou uma redução no diâmetro dos arcos capacitivos, acelerando o processo corrosivo.

Na quinta condição C5, com 600 ppm de ácido acético a 90°C, o comportamento das curvas é mantido com uma pequena redução no diâmetro do arco capacitivo relacionado a terceira condição (C3). O aumento da concentração de HAc sugere uma pequena influência sobre o mecanismo corrosivo.

Na sexta condição C6, com 600 ppm de ácido acético a 120°C, a redução do diâmetro do arco capacitivo é agravada com relação a condição anterior. Nessa condição, com o aumento da temperatura, também foi evidenciado uma redução no diâmetro dos arcos capacitivos, acelerando o processo corrosivo.

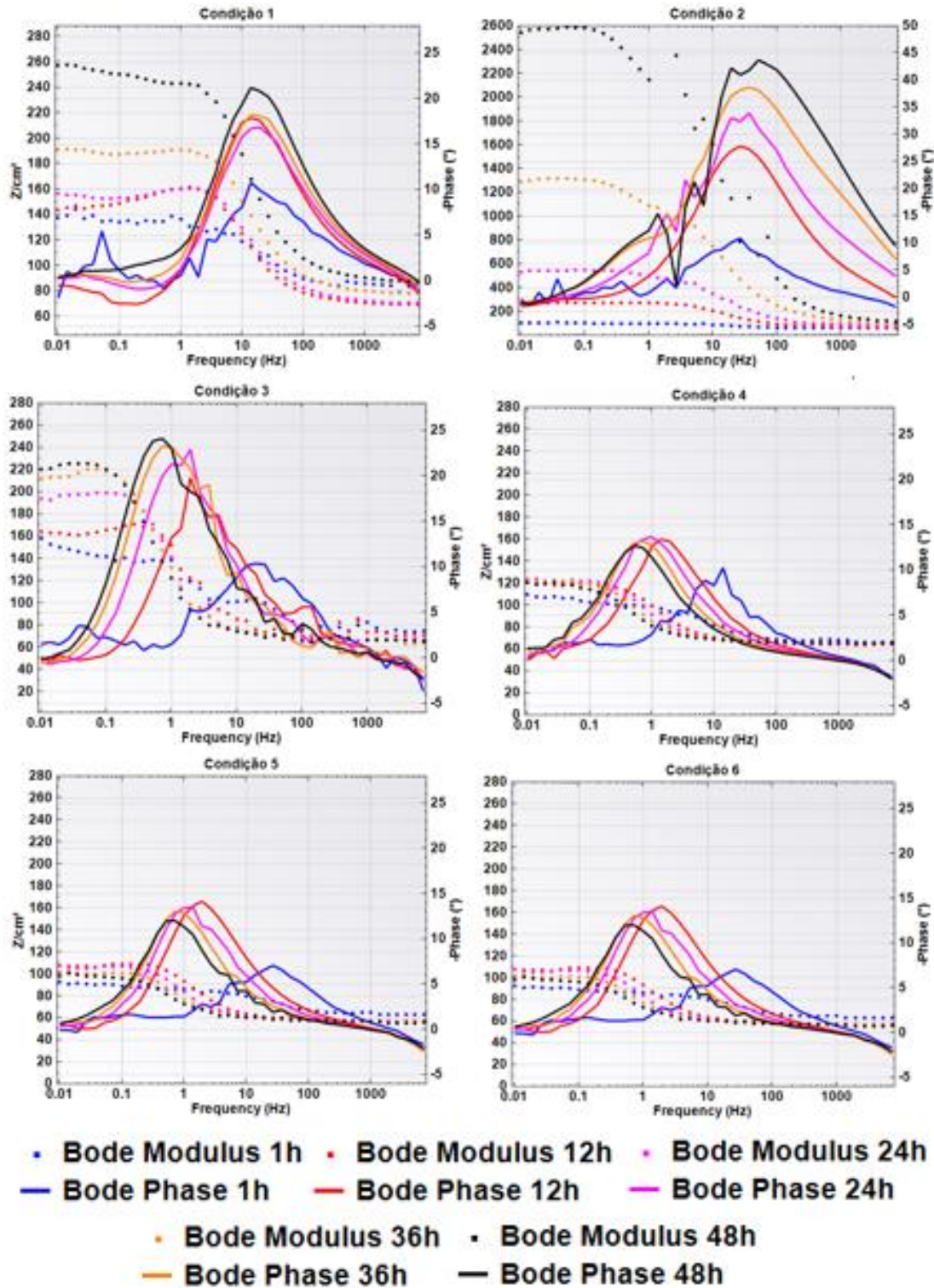


Figura 5 - Diagramas de Bode módulo e Fase, para todas as condições.

Nos digramas de bode fase para C1 nota-se a presença de um pico em frequências intermediárias. É possível observar que tanto o valor máximo do ângulo de fase quanto o módulo de Z tendem a aumentar com o tempo que se mantém o material exposto à condição.

Quando a temperatura do teste foi de 120°C C2, o vale desaparece e observa-se apenas um pico em frequências um pouco maiores aumentando com o tempo de imersão. O módulo de Z mantém a tendência de aumentar com o tempo de exposição. Essa influência da temperatura na cinética das reações será discutida na próxima seção.

Com a adição de 100 ppm de HAc a 90°C C3, foi verificado uma mesma tendência da condição C1, porém o pico formado no diagrama de bode fase iniciou em menores frequências. O valor máximo do ângulo de fase tende a aumentar levemente com o tempo que se mantém o material exposto à condição.

A condição C4 assemelhou-se com o comportamento descrito para a condição C3, no entanto a altura do pico formado no diagrama de bode fase foi menor que o encontrado na condição anterior.

Apesar da condição C5 apresentar um comportamento bem próximo ao da condição C4, a altura do pico formado no diagrama de bode fase foi ainda menor que o encontrado na condição anterior. Outro ponto divergente é que o valor máximo do ângulo de fase tende a diminuir levemente com o tempo que se mantém o material exposto à condição.

A condição C6 segue a tendência do comportamento descrito para a condição C5, com uma altura do pico formado no diagrama de bode fase ligeiramente menor que o encontrado na condição anterior.

No diagrama de módulo de Bode para as condições C1 e C2 nota-se um grande aumento da impedância nas baixas frequências à medida que se aumenta o tempo de imersão, o que poderia sugerir um aumento da resistência à corrosão do aço na ausência de HAc. Para as condições (C3, C4, C5 e C6) nota-se menores valores de impedância nas baixas frequências ao longo do tempo de imersão, o que poderia sugerir a diminuição da resistência à corrosão do aço na presença de HAc em comparação com as condições C1 e C2. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos nos gráficos de resistência a polarização linear, onde ocorre a diminuição dos arcos capacitivos. Além disso, a figura 5 mostra que nas regiões de alta frequência (100 Hz a 10 kHz), onde o módulo de Z é praticamente constante e o ângulo de fase (°) encontra-se próximo de zero, essa característica representa o comportamento resistivo da solução.

O módulo de Z variou significativamente para a condição 2 com o decorrer do tempo de imersão (figura 6). Para as demais condições, também demonstradas na figura 6, foi evidenciado a uma pequena evolução do valor de $|Z|$ na última frequência avaliada, da primeira hora para a última hora de imersão.

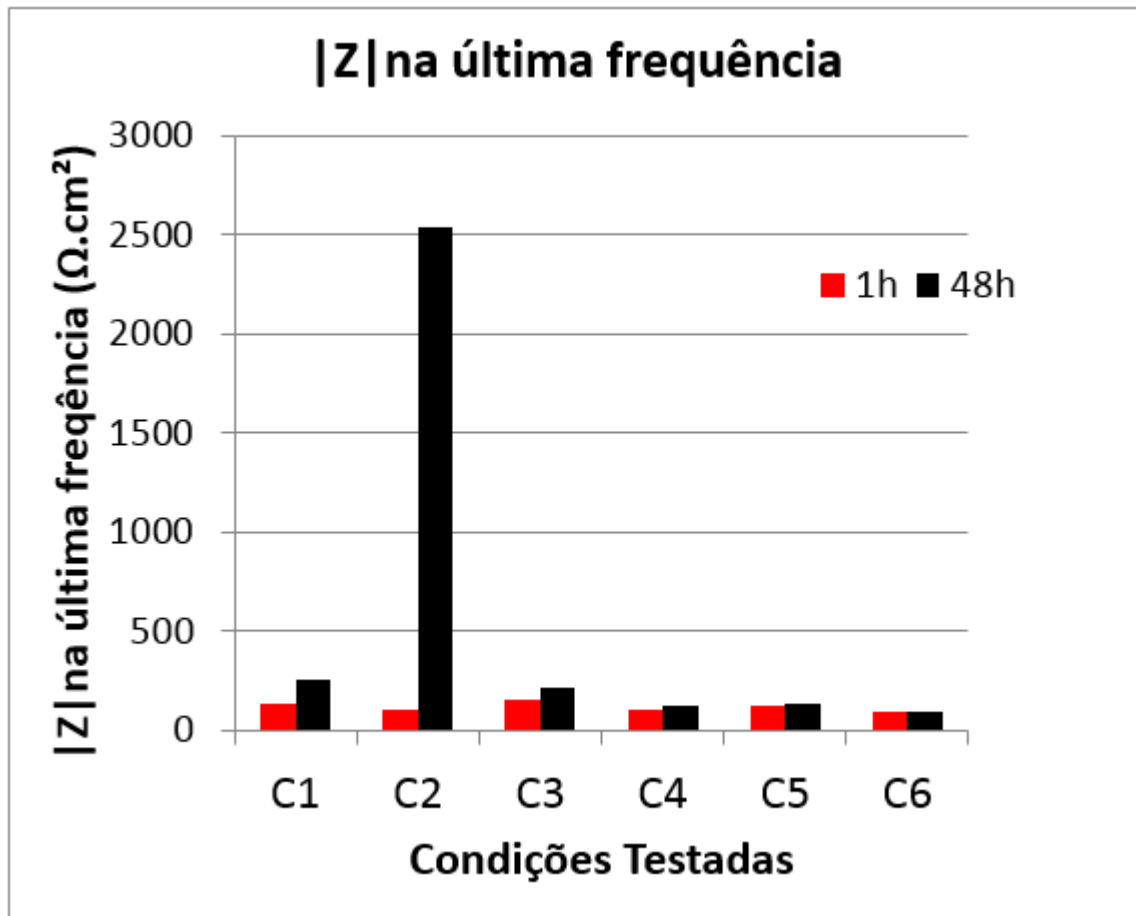


Figura 6 - $|Z|$ na última frequência avaliada.

A condição C1 apresentou uma pequena variação nos valores de $|Z|$ na última frequência avaliada no teste feito com 1h de imersão para o teste feito com 48h de imersão. Esse fato é justificado pela baixa proteção do filme de $FeCO_3$ formado.

A condição C2, apenas com CO_2 a $120^\circ C$, foi a única que apresentou uma grande variação nos valores de $|Z|$, apresentando o maior valor absoluto. Essa condição foi a única que apresentou formação de uma densa camada de filme de $FeCO_3$ como será mostrado posteriormente.

A condição C3 apresentou valores absolutos ainda menores, devido a adição do ácido acético a $90^\circ C$. Conseqüentemente o módulo da impedância também apresentou um pequeno aumento durante o período de imersão.

Para a condição C4, com o aumento da temperatura para $120^\circ C$ na presença de 100ppm de HAc, trouxe redução nos valores do módulo de $|Z|$. É possível notar que o aumento da temperatura nas condições com HAc, interferem no processo corrosivo.

Para a condição C5 um pequeno aumento, quase imperceptível, durante o período de imersão, nessas condições os produtos de corrosão formados não influenciaram de forma significativa no módulo da impedância.

Para a condição C6, com o aumento da temperatura para 120°C na presença de 600ppm de HAc, foi evidenciado um ligeiro incremento nos valores de $|Z|$ (efeito similar ao da condição C4).

Resistência à Polarização Linear

A Figura abaixo apresenta os resultados das curvas do método da resistência à polarização linear. Quanto maior a inclinação das curvas, maior a intensidade dos processos corrosivos que estão acontecendo no material.

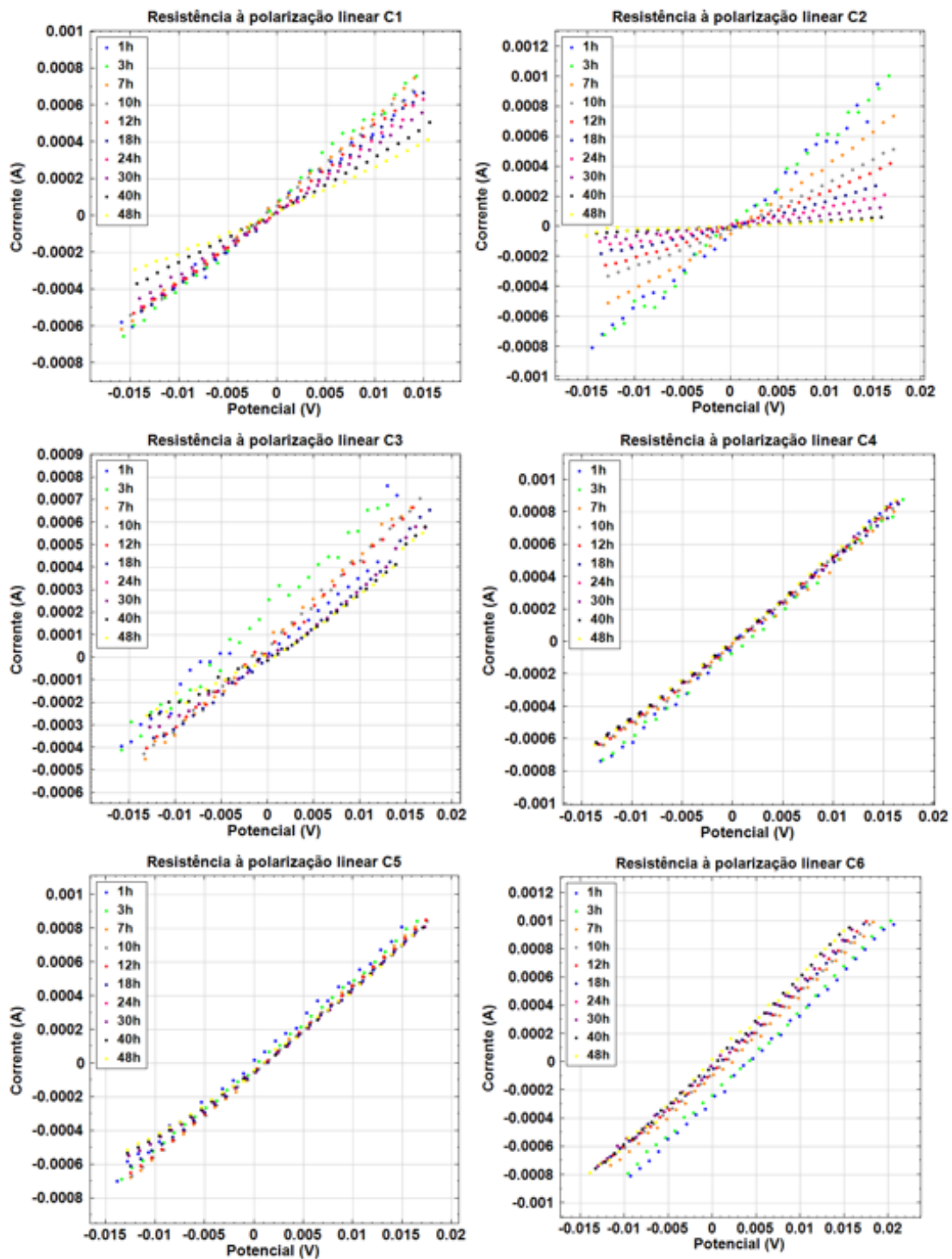


Figura 7 - Resistência a polarização linear para todas as condições.

É possível notar que para a condição C1 (figura 7), a inclinação das curvas obtidas diminuiu à medida que se aumenta o tempo de teste, onde o decréscimo da inclinação das curvas, indica um ligeiro crescimento da R_p ao longo dos intervalos medidos. Este resultado, indica um aumento da resistência à polarização em relação ao tempo de imersão.

Porém as curvas referentes à C2 (figura 7) mostra uma maior redução na inclinação das curvas desde o início do teste até as 48 horas de imersão. Em C2, a corrente atinge valores bem próximos de 0 na última medição do teste, esse fato indica que o processo corrosivo acontecia de forma muito lenta ou quase não ocorria nesse instante do teste, possivelmente devido a capacidade protetiva dos produtos de corrosão formados e aderidos à superfície.

Para as demais condições (com presença de HAc - figura 7) C3, C4, C5 e C6 é possível notar que quase não houve mudança na inclinação das curvas. Assim fica demonstrado que o produto da corrosão teve pouca ou quase nenhuma interferência no processo corrosivo.

Através de uma regressão linear, foram extraídos os dados de resistência à polarização (R_p). A Figura 8 mostra os resultados da evolução da R_p em $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ com o tempo de imersão, para as 6 condições avaliadas.

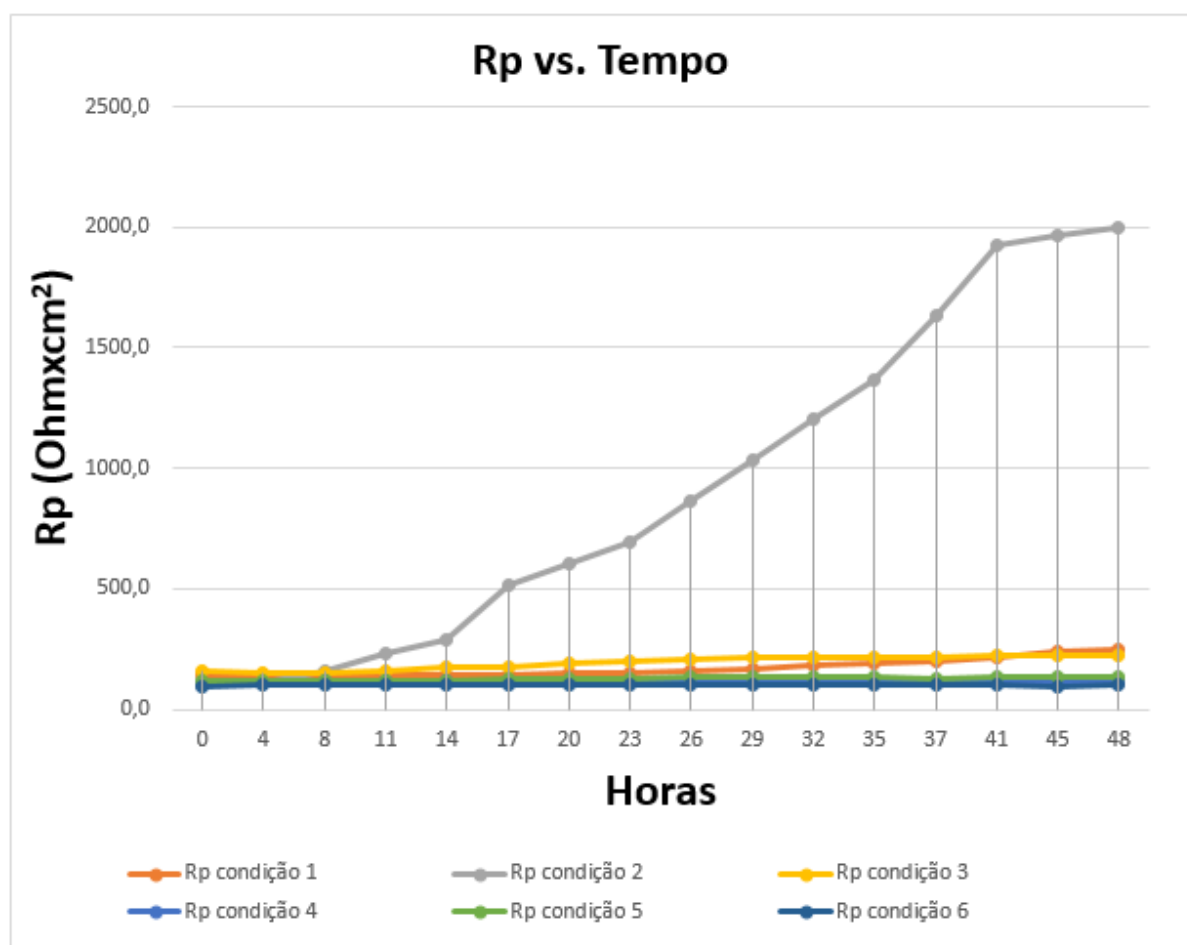


Figura 8 - Resistência à polarização (R_p)

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

Tabela 3 - valores calculados da resistência à polarização.

Condição	Rp Inicial (Ohm.cm ²)	Rp Final (Ohm.cm ²)	ΔRp (Ohm.cm ²)
C1	141,164	251,771	110,607
C2	102,834	1.928,484	1.825,650
C3	162,381	227,099	64,718
C4	106,356	116,278	9,922
C5	118,748	133,249	14,501
C6	95,358	98,725	3,367

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

Na condição C2 (figura 8) houve um significativo aumento da R_p desde a primeira hora de imersão. Essas condições apresentaram uma camada mais protetiva de $FeCO_3$. Esse aumento foi mais destacado na R_p após 12h horas de imersão. Esse aumento está relacionado com a formação das películas na superfície do aço que também já haviam sido identificadas nos diagramas de Nyquist, com o aparecimento de um segundo semicírculo capacitivo, também em torno das 12 horas de teste.

Para as condições feitas a 90°C C1 (sem a presença de HAc.) e C3 (com 100ppm de HAc), apresentaram um comportamento similar, caracterizado por um pequeno aumento nos valores de resistência à polarização durante as 48 horas de teste (figura 8). Esse pequeno aumento está relacionado com a baixa capacidade protetiva e/ou instabilidade dos filmes formados pelos produtos de corrosão nessas condições.

O menor valor de resistência à polarização na temperatura de 120°C para o ambiente com 100 ppm de HAc (C4) indica que o filme formado ofereceu pouca proteção, e devido a maior agressividade da solução em uma temperatura maior que a Condição C3 (90°C também com 100 ppm de HAc), onde os valores das resistências à polarização foram maiores.

Para as condições C5 e C6 (em ambientes com 600ppm de HAc), também apresentou pequenos valores de resistência a polarização. O aumento da temperatura dentro desse meio reduziu os valores de resistência a polarização, conforme pode ser visto na tabela 3.

Caracterização dos filmes formados

As análises dos corpos de prova através do MEV comprovaram a formação de filmes ricos em carbono e oxigênio. Esses produtos de corrosão aderidos às superfícies, possivelmente, são $FeCO_3$ e suas variações.

Nas condições (C1 e C2) foi possível observar os filmes formados. Porém nas demais condições (C3, C4, C5 e C6) a análise microscópica permitiu a visualização da formação de produtos não aderentes e baixa taxa de recobrimento da superfície do material.

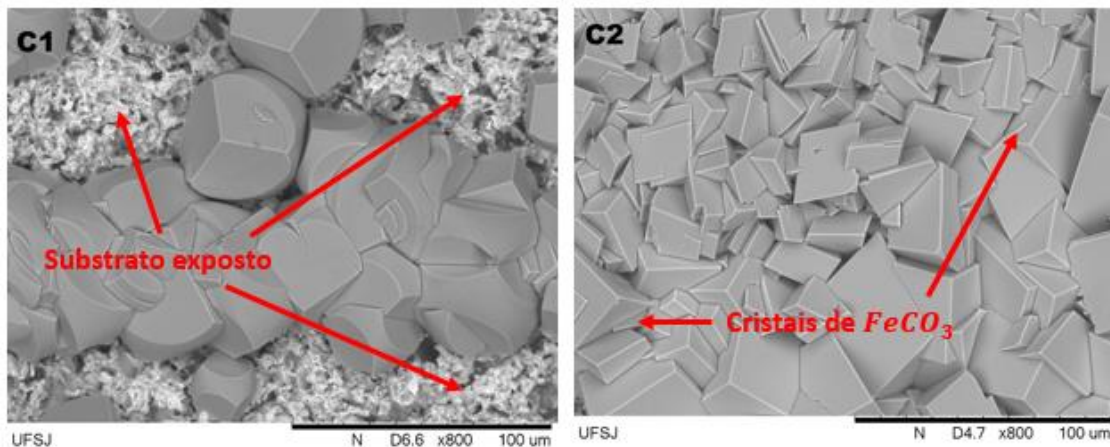


Figura 9 - MEV das amostras C1 e C2, aumento de 800x.

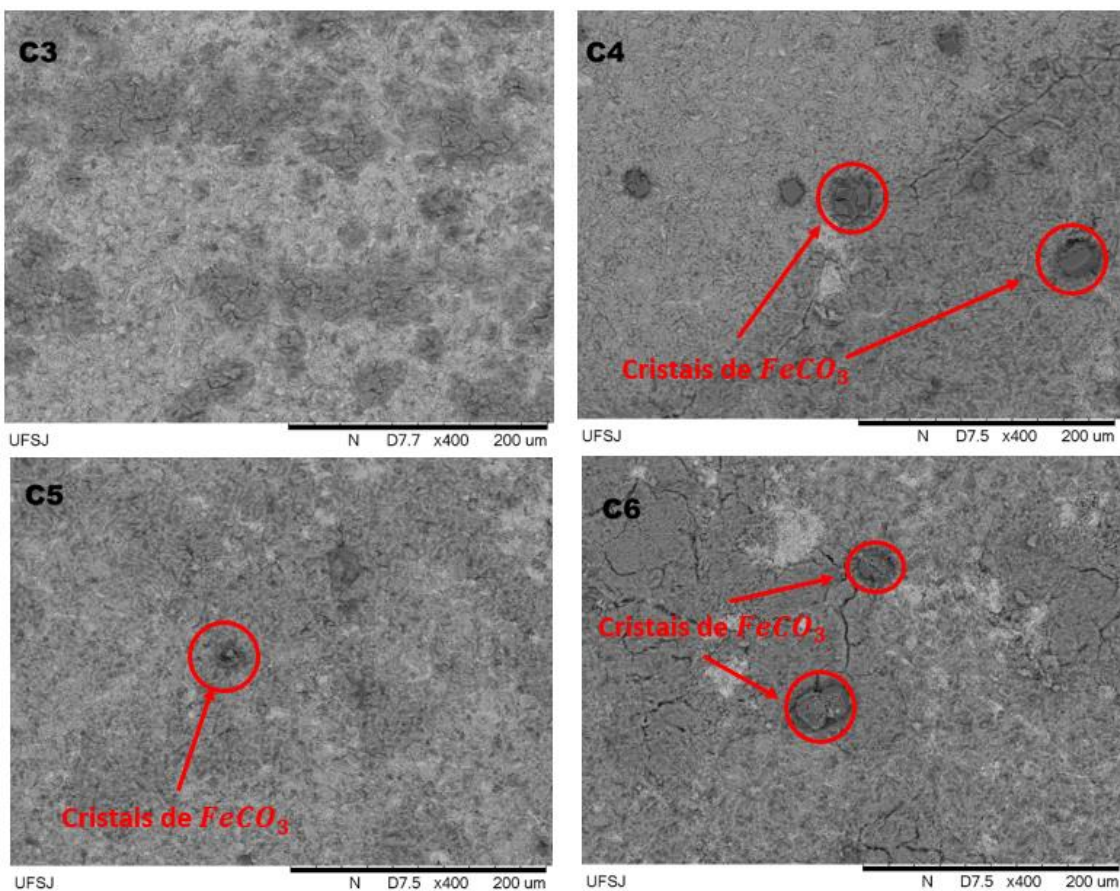


Figura 10 - MEV das amostras C3, C4, C5 e C6, aumento de 400x.

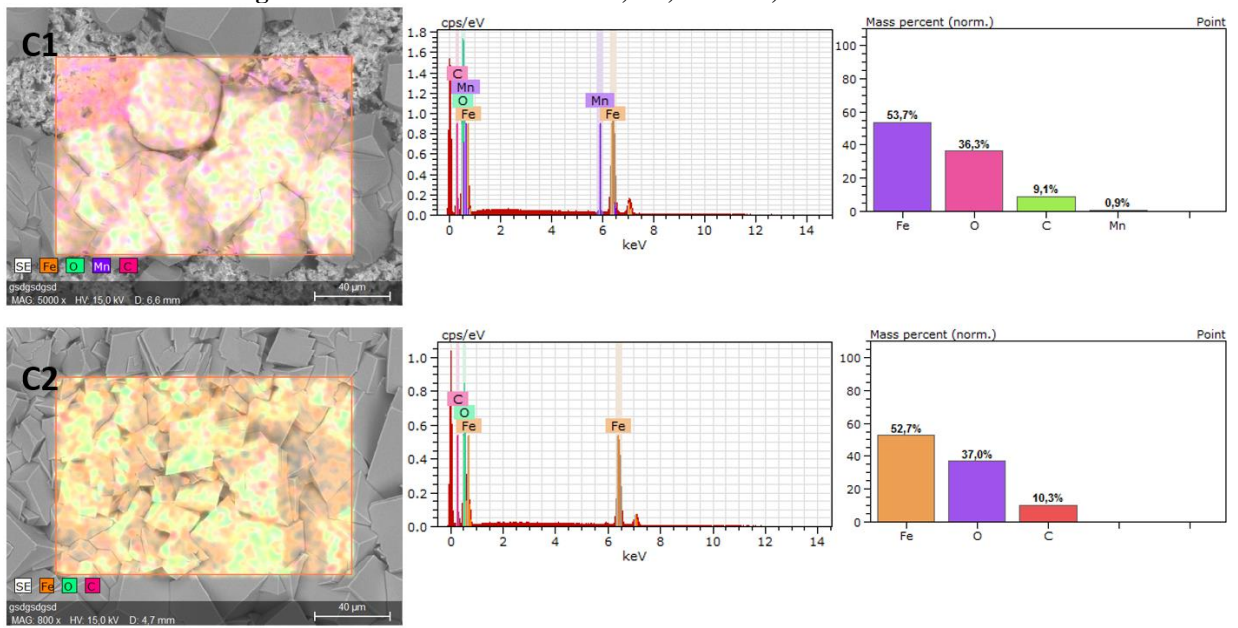


Figura 11 - EDS da condição C1 e C2

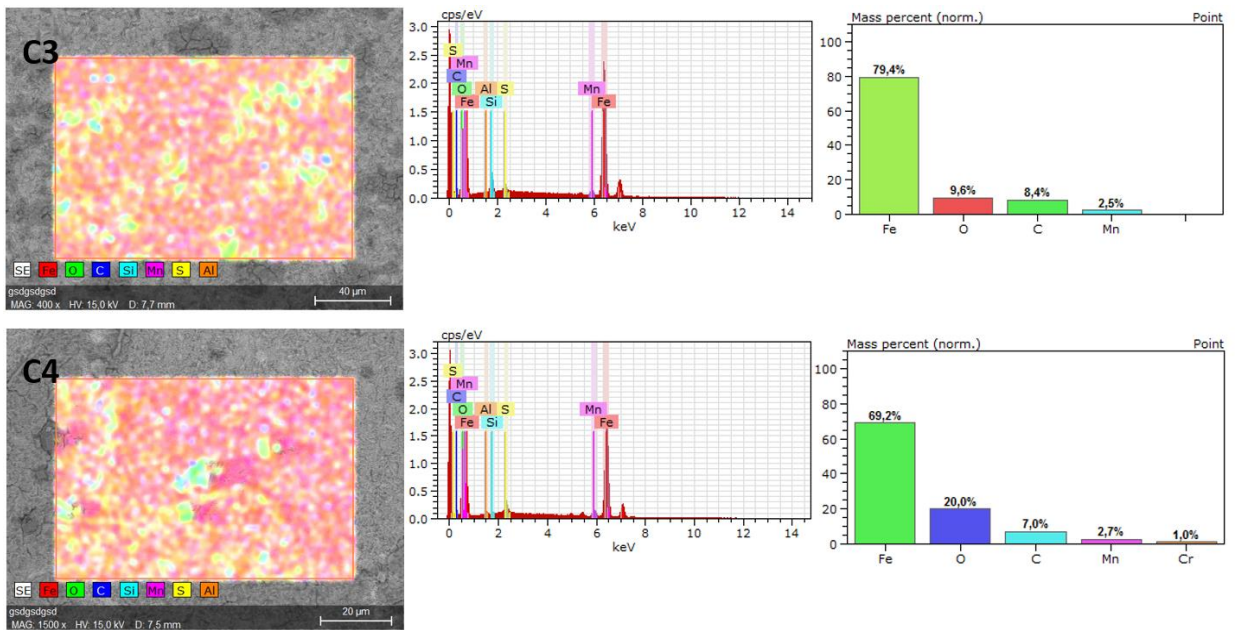


Figura 12 - EDS da condição C3 e C4

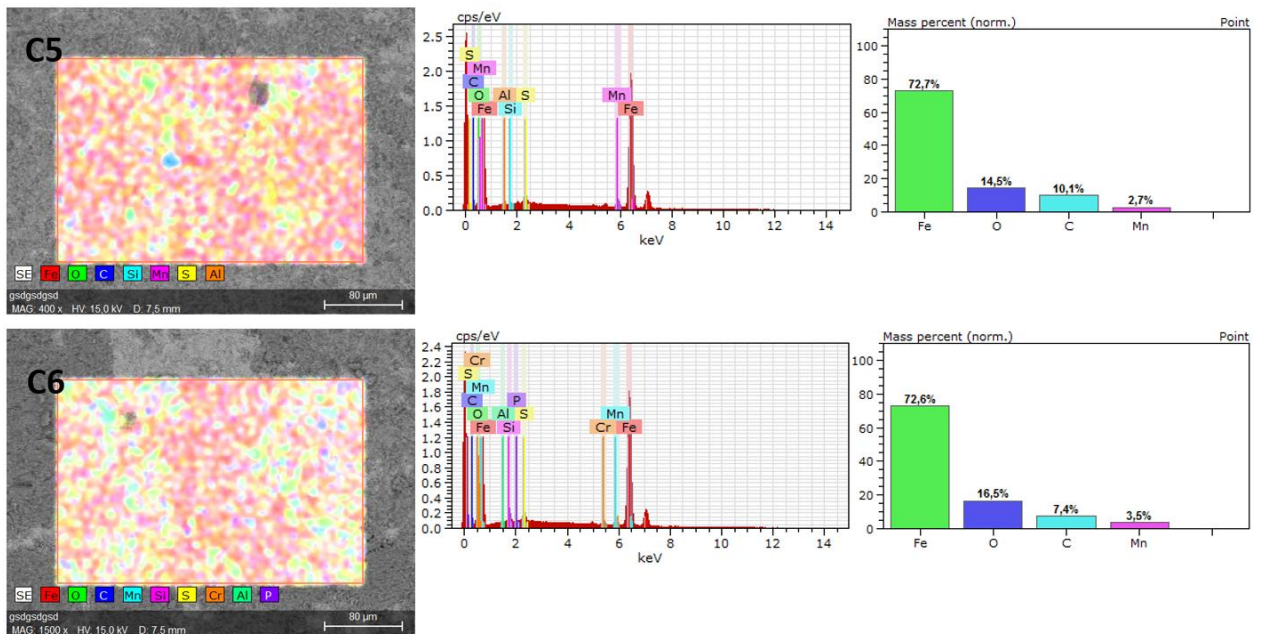


Figura 13 - EDS da condição C5 e C6

Os resultados e gráficos da C1 (90°C, sem HAc. figura 11), mostram uma formação de uma película (provavelmente de $FeCO_3$). Essa formação é comprovada pela análise de MEV, onde é possível notar a precipitação de cristais arredondados e sobrepostos, dispostos em faixas.

Observa-se a existência de muitos poros ou falhas na camada formada na condição C1, deixando o substrato de aço ainda exposto e em contato com o meio. A formação dos filmes ocorreu com alguns aglomerados de cristais, mesmo assim, o filme não é uniforme na superfície do aço, contendo algumas áreas com exposição do substrato. A análise de EDS indica elementos de liga do substrato do aço API X65, além de apresentar a presença de oxigênio em maiores quantidades nos cristais de $FeCO_3$.

Para a condição de C2 (120°C, sem HAc. figura 11), mostra a formação de uma camada aderente e densa sobre a superfície do aço, o que também foi demonstrado pelos resultados eletroquímicos. O filme formado apresentou uma distribuição de tamanho mais heterogênea e um formato cubico. O grau de recobrimento desse filme é muito maior em comparação a condição C1.

A formação desta camada mais densa na superfície, fez com que, o módulo da impedância da última frequência aumentasse muito conforme o tempo de exposição e na redução da taxa de corrosão apresentada para essa condição. O EDS apresenta apenas elementos constituintes do filme de $FeCO_3$ (figura 11). O filme formado a 120°C apresentou características protetivas diferentes do filme formado na condição C1.

Os resultados do MEV para a condição C3 (90°C e 100 ppm de HAc. figura 12), evidencia que não ocorreu a formação dos filmes aderente ao material. Esse resultado apoia as

informações já apresentadas nos ensaios eletroquímicos. O EDS apresenta apenas os elementos presentes na composição do aço API X65, no substrato exposto.

Para C4, condição com temperatura de 120°C e 100 ppm de HAc (figura 12), ocorreu a formação de alguns cristais isolados na superfície do aço, contendo grandes áreas de exposição do substrato. A formação destes precipitados foi muito fragmentada, justificando os resultados dos diagramas do Nyquist e de perda de massa indicando que na temperatura de 120°C, a formação do filme de $FeCO_3$ não foi densa e protetora o suficiente para reduzir o efeito da corrosão. O EDS realizado mostra a presença dos elementos constituintes do aço.

Na condição C5 (90°C e 600ppm de HAc. figura 13), semelhante a condição C3, não apresentou nenhuma formação densa de produtos de corrosão. É possível observar uma dissolução completa e uniforme da superfície do aço. Porém, para a C5 ainda foi possível encontrar raros cristais completamente isolados na superfície do material (fato que não ocorreu em C3). O EDS também comprova a exposição do substrato do material apresentando elementos presentes na superfície do aço.

Para C6 (120°C e 600ppm de HAc.), semelhante a condição C4, não demonstra a formação de produtos aderentes durante o período de imersão (figura 13). Apenas a formação muito baixa de alguns cristais foram encontrados. Dentre as condições que possuem a presença de HAc (C3, C4, C5 e C6), a condição C6 foi a que apresentou uma frequência ligeiramente maior de formação do filme. Mas os cristais formados foram muito escassos, fato comprovado pelo EDS que apresentou os mesmos elementos constituintes do aço API X65.

Difração de Raios-X (DRX)

A identificação dos filmes formados foi feita através de raio X. Os difratogramas foram analisados através do programa X'pert High Score Plus, com base nas cartas disponíveis no site da AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database).

As figuras abaixo mostram os resultados dos difratogramas dos corpos de prova de imersão para as todas as condições. Todos os compostos foram identificados com número referente à carta utilizada além de sua fórmula química.

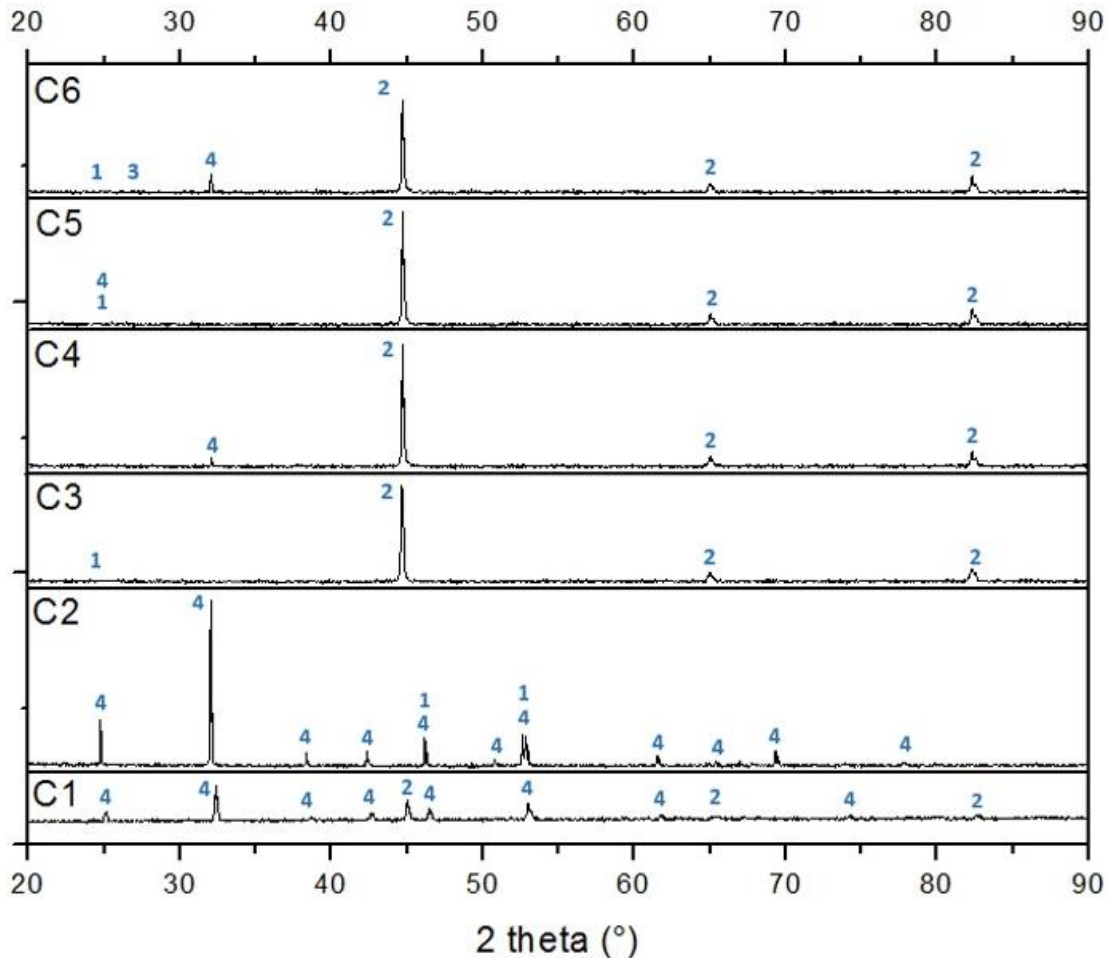


Figura 16 - Espectros de difração de Raios-X de todas as condições

Tabela 4 - Estruturas, fórmula química e número da carta referência

Nome	Nº	Formula	Nº da Carta
Cementita	1	Fe_3C	0010505
Ferrita	2	Fe	0000670
Magnetita	3	Fe_3O_4	0000945 e 0002400
Siderita	4	$FeCO_3$	0000101

Para a condição C1 e C2 (figura 16), foram encontrados picos de precipitação do carbonato de ferro, ou Siderita, na superfície amostra. Um maior número de picos referentes de carbonato de ferro, $FeCO_3$ pode ser evidenciado para a condição C2. Também foi verificado a existência de picos das fases de Ferrita e Cementita o que demonstra que o filme de carbonato de ferro não recobriu totalmente a superfície do aço.

A condição C3 apresentou picos apenas de Ferrita e Cementita e a presença de nenhum oxido foi detectado a 90°C. Para a condição C4 foram identificados picos de Ferrita e Siderita a 120°C. Ambas as condições com 100 ppm de HAc (figura 16).

A condição C5 apresentou estruturas de Ferrita, Cementita e Siderita a 90°C. A condição C6 apresentou estruturas de Ferrita, Cementita, Magnetita e Siderita a 120°C. Ambas as condições com 600ppm de HAc (figura 16).

Discussão

Influência da temperatura

A temperatura tem um papel crítico nos mecanismos de corrosão e a partir dos resultados obtidos podemos destacar dois pontos importantes. O primeiro ponto observado, é que para ambientes sem adição de ácido acético (C1 e C2), o aumento da temperatura favoreceu o processo de formação do filme, conforme os resultados eletroquímicos e MEV.

A alta temperatura acelera a precipitação do produto de corrosão e a formação da escala de proteção, resultando em redução da corrosão. A taxa de corrosão é reduzida devido ao 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 [6].

O segundo ponto analisado, é que para ambientes com adição de ácido acético (C3, C4, C5 e C6), o aumento da temperatura aumentou ligeiramente o processo de corrosão. É possível notar o início da formação de $FeCO_3$ para as condições com temperatura de 120°C conforme o MEV já apresentado. Mas os pequenos grãos formados, estavam muito dispersos deixando a maioria da área do substrato do aço exposta, fato que não trouxe um caráter protetor. Esse ponto também foi confirmado por alguns autores na literatura que verificaram uma clara aceleração das reações, catódica e anódica, com o aumento da temperatura, em soluções contendo 100 ppm de HAc e CO_2 [3].

O MEV apresentado mostra a superfície das amostras com a mesma ampliação para as condições C1 e C2. Uma camada bastante densa de carbonato de ferro foi formado com uma temperatura de 120°C em ambientes sem HAc (C2) diferente da condição com 90°C (C1) que apresentou alguns poros pequenos na camada formada na amostra. Na superfície da condição (C4 e C6), não apresentou uma densa camada de carbonato de ferro, apenas alguns cristais dispersos ao longo do substrato puderam ser identificados. Para as condições com 90°C, a dificuldade para formação do $FeCO_3$ foi agravada. Para a condição C3 não foi identificado a formação de nenhum cristal. E para a condição C5, cristais muito dispersos foram encontrados no substrato do material, indicando uma baixa taxa de formação do carbonato de ferro.

Os resultados eletroquímicos estão de acordo com os resultados de caracterização, indicando uma redução do arco capacitivo nos diagramas de Nyquist nas condições à 120°C com a presença de HAc, apontando assim, maior agressividade do meio (figura 3 e 4). Sun et al., publicou um trabalho que demonstra que HAc atua como uma fonte adicional de íons de hidrogênio e não é reduzido na superfície [7].

Influência do ácido acético

O objetivo de adicionar diferentes concentrações de ácido acético, foi verificar a formação do filme de $FeCO_3$ em diferentes condições.

Para as condições sem a presença de HAc, houve a formação do filme de $FeCO_3$. Para a condição de maior temperatura (C2), o filme formado era denso e impactou fortemente nos resultados eletroquímicos. Para a condição de menor temperatura, o filme formado não fez uma cobertura total do substrato do aço.

Com adição de HAc no meio, houve uma redução na formação dos filmes para essas condições (C3, C4, C5 e C6) comparadas com as condições sem a presença de HAc. Nas condições com menores temperaturas (C3 e C5) houve uma maior dificuldade para a formação do filme. E nas condições com maior temperatura (C4 e C6), pequenas regiões dispersas ao longo da superfície do material sugeriu o início da formação do filme.

Com adição do ácido acético, houve um aumento da agressividade do meio. Dessa maneira, pode-se explicar porque nas condições sem a presença de HAc ocorreu maior formação do $FeCO_3$, quando comparados com ambientes com mesma temperatura com a presença de HAc.

Porém neste trabalho, não foi possível realizar medições de pH “in situ”, devido ao fato que a autoclave utilizada não possuía o equipamento necessário para realizar estas medições.

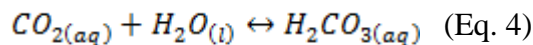
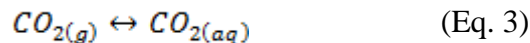
Além disso, uma investigação mostra que a taxa de corrosão aumenta a altas temperaturas e concentrações de HAc. Isto é devido à aceleração de reações anódicas e catódicas quando a temperatura aumenta. O aumento da reação catódica na corrosão por CO_2 deve-se à contribuição do HAc para íons de hidrogênio através da possível dissociação e redução. Quanto maior a concentração de ácido acético, maior é o número de íons hidrogenados produzidos. A uma temperatura mais elevada, o coeficiente de difusão de HAc é maior, o que resulta em mais espécies disponíveis [8].

De acordo com a análise de raio-x (item 4.3.3), o aumento da concentração de ácido acético (de 100 ppm para 600 ppm) favoreceu a formação da camada de $FeCO_3$ mesmo representando um ambiente mais severo para a formação de produtos. Esse fato é resultado da acumulação de Fe^{2+} , o que pode levar à formação de $FeCO_3$ na superfície metálica, uma vez que a saturação de $FeCO_3$ é alcançada. À medida que o processo de corrosão ocorre e os íons de ferro são liberados em solução, a camada de $FeCO_3$ pode ser formada. A rapidez com que esta saturação é alcançada depende da temperatura: os experimentos realizados 90 °C levam a pouca ou nenhuma precipitação de $FeCO_3$ e observa-se uma taxa de corrosão mais baixa, comparados com os resultados a 120°C. Este resultado está de acordo com o trabalho de Singer et al [9].

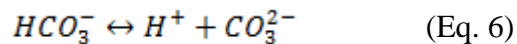
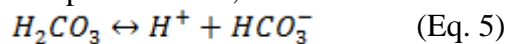
Conforme já mencionado anteriormente, a supersaturação de $FeCO_3$, S , pode ser expressa abaixo [10]:

$$S_{FeCO_3} = \frac{[Fe^{2+}]x[CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde K_{sp} indica o limite de solubilidade de $FeCO_3$. Quando o resultado da multiplicação dos valores de concentração das espécies de $[Fe^{2+}]x[CO_3^{2-}]$ excedem o limite de solubilidade, a condição é adequada para precipitação de $FeCO_3$. Nas soluções que contêm CO_2 , as seguintes reações ocorrem [5]:



Ácido carbônico pode dissociar parcialmente, conforme abaixo:



Como mencionado anteriormente nos procedimentos experimentais, a pressão de CO_2 foi mantida constante ao longo dos testes, realimentando continuamente a presença de CO_3^{2-} na solução. Assim, a concentração de Fe^{2+} foi um dos únicos fatores que afetaram o nível de supersaturação K_{sp} [5].

Na presença de ácido acético, a taxa de dissolução do ferro aumenta à medida que a reação anódica acontece, o que leva a mais Fe^{2+} dissolvido. Por outro lado, HAc reduz o pH que provoca um aumento no limite de solubilidade do carbonato de ferro e, portanto, tem um efeito negativo no nível de supersaturação [5]. O valor de Fe^{2+} dissolvido na solução de teste das amostras com 600 ppm de HAc é maior do que com 100 ppm o HAc, devido à maior dissolução de ferro na presença de uma maior concentração de HAc, o que demonstra mais nível de supersaturação para a solução com 600 ppm de HAc.

Influência do tempo de imersão

O tempo de imersão em que as amostras foram expostas para cada condição, tem grande impacto para a avaliação do processo corrosivo. Os resultados eletroquímicos foram feitos com 1, 3, 7, 10, 12, 18, 24, 30, 40 e 48 horas de imersão. Para as condições avaliadas sem HAc (C1 e C2), ocorreu um aumento dos arcos capacitivos nos diagramas de Nyquist com o aumento do tempo, demonstrando uma maior resistência na transferência de carga do sistema eletroquímico.

De forma geral, quanto maior o tempo de imersão, maior a resistência ao processo corrosivo, e maior a quantidade de produtos aderidos à superfície.

Para as condições com HAc com temperatura de 90°C (C3 e C5) houve uma tendência de aumento dos arcos capacitivos, com uma menor intensidade do que as condições sem HAc (C1 e C2). Em baixas temperaturas a solubilidade do $FeCO_3$ é alta e a taxa de precipitação é baixa, fazendo que o filme protetor não se forme a menos que o pH seja elevado [11].

Para as condições com HAc a 120°C, após as 24h de tempo de imersão, houve uma tendência de diminuição do arco capacitivo. Essa redução no arco tem relação com a resistência à transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica formada, observa-se que o mecanismo de dissolução ativa encontra facilidade para ocorrer, com o aumento do tempo de imersão [12].

Como a cinética de formação dos filmes de carbonato é lenta, aumentar o tempo de imersão poderia favorecer o crescimento de camadas mais protetivas de $FeCO_3$. Principalmente para as condições com uma temperatura de 90°C onde os filmes não tiveram características protetivas, conforme os resultados eletroquímicos dessas condições. Os resultados obtidos pela RPL foi observado um crescimento da R_p com o aumento do tempo de imersão, portanto a agressividade ao material foi reduzida no decorrer do ensaio, mas o tempo de imersão foi suficiente para formação dos filmes de $FeCO_3$.

Conclusões

- O tempo de imersão adotado na rotina dos ensaios, poderia ter sido maior, já que o aumento do tempo de imersão, aumenta a concentração das espécies químicas envolvidas na precipitação dos filmes. Mas o tempo adotado foi aceitável para obtenção de resultados e conclusões importantes para cada condição avaliada.
- A formação do filme de $FeCO_3$ apresentou uma boa capacidade protetiva, mas é necessário que o filme proteja toda a superfície do aço. Para algumas condições seria necessário mais tempo de execução da rotina para que o filme tivesse tempo suficiente para se desenvolver por completo com a consequente redução na taxa de corrosão.
- A temperatura foi um dos fatores que mais influenciou nas condições estudadas. Para todas as condições o aumento da temperatura favoreceu a formação do $FeCO_3$. Para os ensaios sem adição de HAc o aumento da temperatura favoreceu a formação de um filme protetor. Nos ambiente com a presença de HAc o acréscimo da temperatura também aumentou a taxa de formação do filme, mas o filme formado não era denso o suficiente para proteger toda a superfície do aço.
- A presença de HAc trouxe dificuldades para formação do filme $FeCO_3$, portanto condições com 0 ppm de HAc desenvolveram um maior percentual de $FeCO_3$. Para as condições com ácido acético o aumento de 100 ppm para 600 ppm de HAc favoreceu a formação do filme mesmo não protegendo toda a superfície do aço.

- A quantidade de íons de Fe^{2+} é um ponto chave para a formação do filme de $FeCO_3$, para que a saturação de $FeCO_3$ seja alcançada. A rapidez com que esta saturação é alcançada depende da temperatura: os experimentos realizados a 90 °C levam a pouca ou nenhuma precipitação de $FeCO_3$ comparados com os resultados a 120 °C.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelos órgãos UFSJ, CAPES, FAPEMIG e CNPq.

Referências bibliográficas

- [1].TÁVORA, M. P. Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO₂. 2007. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [2].DOUGHERTY, J. A.; Review of the Effect of Organic Acids on CO₂ Corrosion. Corrosion/ 2004, Paper N° 04376, (Houston, TX: Nace International, 2004).
- [3].SUN, Y.; GEORGE, K.; NESIC, S.; The Effect of Cl⁻ and Acetic Acid on Localized CO₂ Corrosion in Wet Gas Flow. Corrosion/2003, Paper N° 03327, (Houston, TX: Nace International, 2003).
- [4].HARADA, A.; Fukugauchi, C.S.; Hashimoto, T.M.; Pereira, M.S.; Influência da Microestrutura Sobre as Propriedades Mecânicas de Aço Trip- 800. 2012, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá/SP.
- [5].NAZARI, M.H.; ALLAHKARAM, S. R.; The effect of acetic acid on the CO₂ corrosion of grade X70 steel; School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran, 11155-4563, Iran; 2010.
- [6].ELGADDAFI, R.; et al.; Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 27, p. 1620–1629, 2015.
- [7].SUN, J. B. et al. The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution. Corrosion Science, v. 57, p. 131–138, 2012.
- [8].YARO, A. S.; ABDUL-KHALIK, K. R.; KHADOM, A. A.; Effect of CO₂ corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Iraq; 2015.
- [9].SINGER, M.; HINKSON, D.; WANG, H.; NESIC, S.; CO₂ Top-of-the-Line Corrosion in Presence of Acetic Acid: A Parametric Study; CORROSION—Vol. 69, No. 7; NACE International; 2013.
- [10]. NESIC, S.; LI, H.; HUANG, J.; SORMAZ, D.; An Open Source Mechanistic Model for CO₂/H₂S Corrosion of Carbon Steel. CORROSION 2009, paper no. 572, (Atlanta, GA, 2009).
- [11]. NESIC, S.; Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines – A Review. Corrosion Science 49, 2007.

- [12]. FARELAS, F.; et al. Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS. *Corrosion Science*, v. 52, n. 2, p. 509–517, 2010
- [13]. AMERICAN MINERALOGIST CRISTAL STRUCTURE DATABASE. Disponível em: < <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>>. Acesso em 11 de setembro de 2017.
- [14]. API – API SPECIFICATION 5L. Forty-Fifth Edition 2013. American Petroleum Institute: Specification for Line Pipe. Washington.