# Protecþia anticorosivã a oþelurilor în ape de zãcãmânt

**ILEANA CAMENIÞÃ[1], IOAN VIOREL BRÂNZOI[2], ALEXANDRA ªCHIOPESCU[1]*, MARIA MORARU[1], FLORINA BRÂNZOI[3]**

[1] Universitatea Petrol -Gaze din Ploieºti, Catedra de Chimie, Bd. Bucureºti, Nr. 39, 100520, Ploieºti, România

[2] Universitatea Politehnica Bucureºti, Catedra de Chimie Fizicã ºi Electrochimie, STr. Polizu, Nr. 1,011061, Bucureºti, România

[3] Institutul de Chimie Fizicã "I.G. Murgulescu", Splaiul Independenþei, Nr. 202, 060021, Bucureºti, România

*In all the cases of field water, at the metal / water surface contact appear frequent corrosion processes witch determine depositions of corrosion products. This paper presents some attempts of analyzing of corrosive phenomena which occur in field water and relates to the protection of metallic surfaces from corrosion using INCOR107 as corrosion inhibitor. Electrochemical data, kinetic parameters and metallographic analysis for OL37 steel in field water have been carried out.*

*Keywords: electrochemical data, kinetic parameters, corrosion inhibitor, field water*

Viteza de coroziune a materialelor metalice aflate în contact cu apele de zãcãmânt ce însoþesc þiþeiul, depinde de natura ºi conþinutul în sãruri ºi gaze dizolvate. Modul de acþiune al sãrurilor dizolvate în apã este multiplu. Þinând seama de faptul cã apele de zãcãmânt conþin în cantitate mare anionul $Cl^-$, se poate admite cã, în punctele în care este iniþiat procesul corosiv se realizeazã o stare activ - pasivã, fapt care determinã o coroziune localã acceleratã. În zonele active, puternic corodate, se produc schimbãri accentuate ale compoziþiei soluþiei, datoritã procesului de hidrolizã [1-4].

În apele de zãcãmânt care prezintã caracter acid (*p*H < 7), pot sã aparã sãruri de fier care, atunci când *p*H-ul creºte, au tendinþa sã treacã în stare coloidalã sau sã precipite. Sãrurile de fier pot sã aparã ºi în urma proceselor de coroziune a utilajelor.

*Oxigenul molecular*, prezent inevitabil în toate soluþiile aerate poate manifesta douã acþiuni contradictorii: la concentraþii mici ºi mijlocii în mediu neutru accelerazã coroziunea prin depolarizare catodicã ºi la concentraþii mari, mãreºte stabilitatea peliculelor protectoare pe suprafaþa metalului. În general, oxigenul acþioneazã ca agent de pasivare numai la concentraþii mari ºi în absenþa ionilor activi $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$.

*Hidrogenul sulfurat ($H_2S$)* constituie agentul cel mai corosiv care poate sã aparã în ape de zãcãmânt. În afarã de acþiunea directã asupra fierului, când se formeazã sulfuri de fier, are loc ºi o coroziune galvanicã produsã de contactul FeS cu suprafaþa metalicã. FeS acþioneazã catodic, iar suprafaþa din jurul depunerilor acþioneazã anodic [5].

Lucrarea prezintã aspecte legate de procesele de coroziune a oþelului OL37 în apa de zãcãmânt de la sonda de extracþie Moineºti, precum ºi posibilitãþi de reducere a proceselor de coroziune cu ajutorul inhibitorilor de coroziune.

## Parte experimentalã

Compoziþia chimicã a apei de zãcãmânt utilizate este prezentatã în tabelul 1.

Eºantioanele metalice utilizate pentru determinãri au fost confecþionate din oþel utilizat la fabricarea tablei pentru rezervoare din industria de extracþie a þiþeiului ºi anume, OL37. Compoziþia chimicã a oþelului testat este redatã în tabelul 2.

S-a studiat de asemenea ºi comportarea ca inhibitor al proceselor de coroziune ce au loc în apa de zãcãmânt, a unui inhibitor de adsorbþie filmogen, solubil în apã, de tip

**Tabelul 1**
COMPOZIÞIA CHIMICÃ A APEI DE ZĂCĂMÂNT

| pH | Compoziție chimică | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Na^+$ ($K^+$) (g/l) | $Ca^{2+}$ (g/l) | $Mg^{2+}$ (g/l) | $Fe^{2+}$ (mg/l) | $Cl^-$ (g/l) |
| 6,50 | 18,5 | 0,60 | 0,45 | 1,25 | 29,5 |

**Tabelul 2**
COMPOZIÞIA CHIMICĂ A OÞELULUI TESTAT (OL 37)

| Compoziție chimică, (%) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Si | Mn | P | S | Al | Fe |
| 0,150 | 0,090 | 0,400 | 0,023 | 0,020 | 0,022 | 99,293 |

* *Tel.: (+40) 0244 576211*

**Tabelul 3**

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE INHIBITORULUI INCOR 107

| Caracteristica | Limite admisibile |
|---|---|
| Aspect | Fluid limpede, roşcat închis cu miros caracteristic |
| Densitate la 20°C, g/cm$^3$ | 1,06 – 1,08 |
| Punct de curgere, °C, max | - 10 |
| Azot total, % g | 4,5 – 5,5 |
| Azot bazic, % g | 2,8 – 3,3 |
| Solubilitate | Solubil în apă |

sãruri cuaternare de amoniu INCOR107. Caracteristicile fizico-chimice ale inhibitorului sunt redate în tabelul 3.

Pentru evaluarea proceselor de coroziune care au loc în apa de zăcământ au fost utilizate atât metode electrochimice (metoda potenţiodinamică şi metoda spectroscopiei electrochimice de impedanţă) cât şi analiza metalografică.

Studiile electrochimice s-au efectuat cu ajutorul aparatului VoltaLab 40, care reprezintă un ansamblu potenţiostat/galvanostat, cu funcţiuni multiple. Curbele de polarizare au fost obţinute prin tehnica potenţiodinamică. Baleierea potenţialului electrodului de lucru s-a facut cu viteza de 2 mV/s. Potenţialul electrodului de lucru a fost măsurat în orice moment în raport cu electrodul de referinţă, electrodul saturat de calomel. Ca electrod auxiliar, s-a folosit un electrod de platină.

Electrozii metalici au fost şlefuiţi cu hârtie abrazivă de diferite granulaţii, până la obţinerea unei suprafeţe lucioase şi perfect omogene. Ulterior, electrozii astfel prelucraţi au fost degresaţi în benzen la fierbere, decapaţi în soluţie 5% HCl cu inhibitor, spălaţi cu acetonă şi uscaţi la temperatura camerei.

Pentru caracterizarea suprafeţelor metalice supuse proceselor de coroziune s-a utilizat metoda analizei metalografice.

Analiza metalografică a suprafeţelor electrozilor metalici, înainte şi după efectuarea testelor de coroziune s-a realizat cu ajutorul microscopului metalografic/metalurgic HUND H 600 prevăzut cu trei filtre, lumină incidentă şi patru obiective.

## Rezultate şi discuţii

Curbele de polarizare obţinute prin metoda potenţiodinamică la temperatura de 25°C, în absenţa şi în prezenţa unor cantităţi diferite de inhibitor INCOR107 sunt redate în figura 1. În tabelul 4 sunt prezentaţi parametrii cinetici de coroziune determinaţi din curbele de polarizare:

$i_{cor}$ - densitatea de curent,
$E_{cor}$ - potenţialul de coroziune,
Rp - rezistenţa la polarizare,
P - indice de penetraţie,
θ - gradul de acoperire,
E.I. - eficienţa inhibării.

Analizând curbele de polarizare din figura 1 se constată că la supratensiuni mici, în apa de zăcământ procesul de coroziune a oţelului OL37 este controlat de activare. Se observă că la supratensiuni mari, pe curba anodică, procesul este controlat difuziv iar la supratensiuni foarte mari se atinge o valoare limită a curentului de difuzie.

Din analiza comparativă a curbelelor catodice cu cele anodice, se constată că pe curba catodică, domeniul de potenţial în care procesul este controlat de activare este mult mai mic decât pe curba anodică, iar densitatea curentului de difuzie care apare mult mai repede pe curba catodică are o valoare mult mai mică decât în cazul procesului anodic. Se pote considera că, pe acest domeniu de potenţial, depolarizarea se produce cu reducerea oxigenului, proces care este controlat de difuzie.

**Tabelul 4**

PARAMETRII CINETICI DE COROZIUNE DETERMINAŢI DIN CURBELE DE POLARIZARE PENTRU OŢELUL OL37 ÎN APĂ DE ZĂCĂMÂNT, ÎN PREZENŢA INHIBITORULUI INCOR 107

| Conc. inhibitor (ppm) | $i_{cor}$ (μA/cm$^2$) | $E_{cor}$ (mV) | Rp (ohm·cm$^2$) | P (mm/an) | θ | E.I. (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| - | 18,821 | -746,8 | 766 | 0,199 | - | - |
| 300 INC107 | 12,124 | -696,0 | 1190 | 0,128 | 0,356 | 35,58 |
| 500 INC107 | 11,041 | -627,3 | 1310 | 0,117 | 0,413 | 41,33 |
| 1000 INC107 | 4,905 | -598,1 | 3620 | 0,052 | 0,739 | 73,94 |
| 1500 INC107 | 8,865 | -602,5 | 2580 | 0,093 | 0,529 | 52,86 |

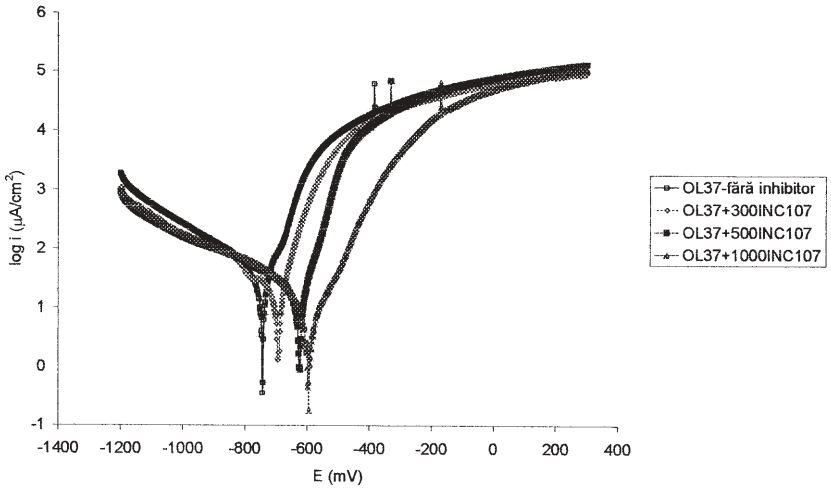


Fig. 1. Curbele de polarizare pentru oþelul OL37 în apã de zãcãmânt cu ºi fãrã inhibitor INCOR107

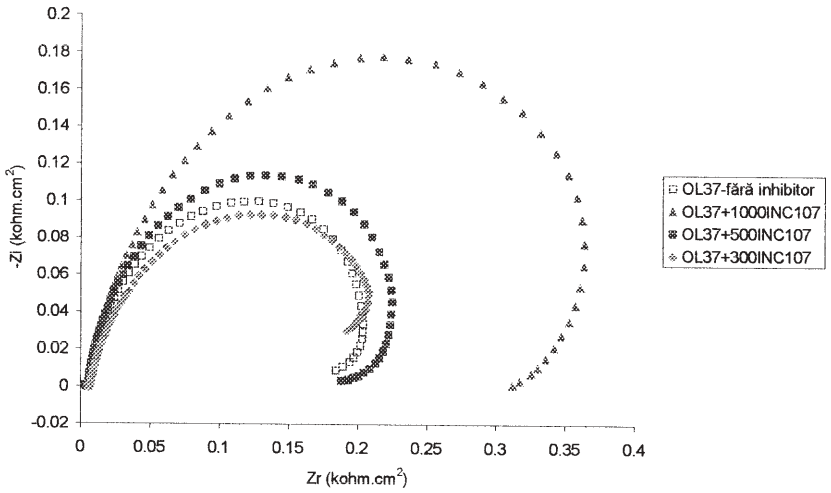


Fig. 2. Diagrama Nyquist pentru oþelul OL37 în apã de zãcãmânt cu ºi fãrã inhibitor INCOR107, la potenþial în circuit deschis

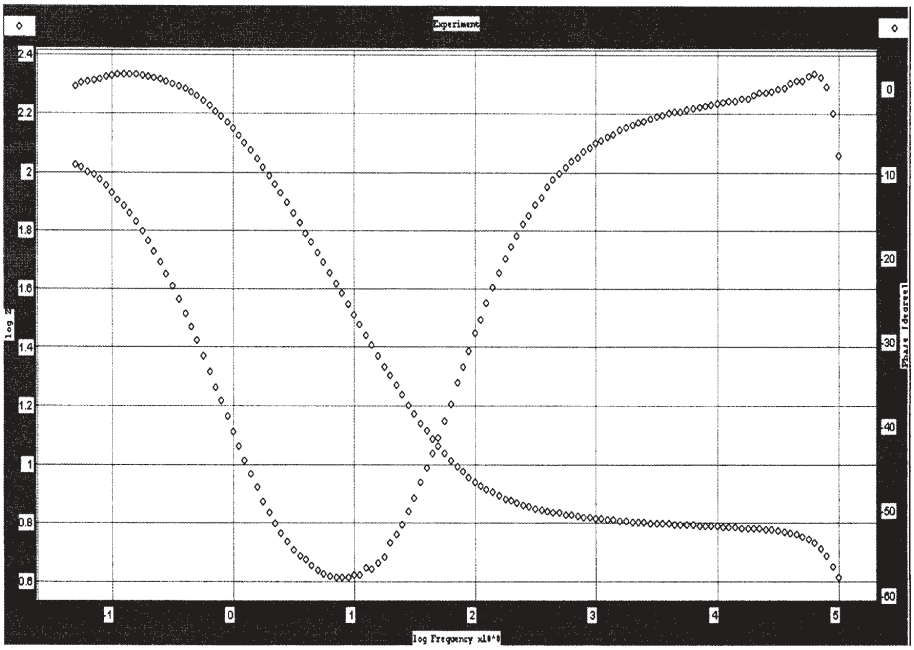

Fig. 3. Diagrama Bode pentru OL37 în apa de zãcãmânt

Din alura curbelor catodice de polarizare se observã cã dupã domeniul de potenþial în care procesul catodic este controlat difuziv, are loc o creºtere bruscã a curentului, ceea ce corespunde degajãrii hidrogenului (depolarizare cu reducere de hidrogen).

Parametrii cinetici obþinuþi (tabelul 4) indicã pentru toate concentraþiile de inhibitor utilizate o creºtere a rezistenþei la polarizare, respectiv o scãdere a vitezei de coroziune a metalului ºi o deplasare a potenþialului de coroziune spre valori mai pozitive. Se constatã o eficienþã maximã (E.I. = 73,94%) a inhibãrii procesului de coroziune în cazul utilizãrii a 1000 ppm INCOR107.

Pentru a caracteriza mai bine procesele de coroziune ce au loc în apa de zãcãmânt testatã, s-au efectuat ºi mãsurãtori de spectroscopie electrochimicã de impedanþã, pentru oþelul OL37 în apa de zãcãmânt cu ºi fãrã adaos de

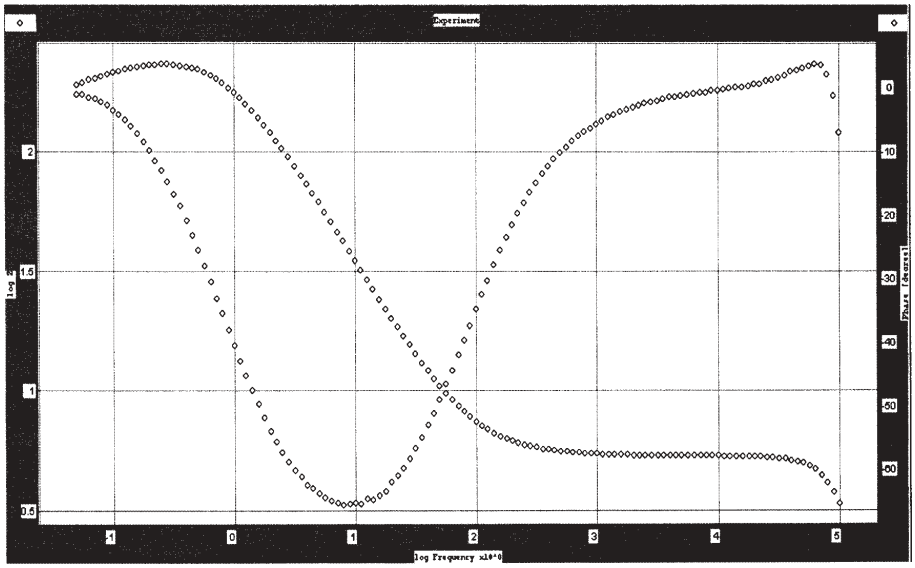


Fig. 4. Diagrama Bode pentru OL37 în apa de zăcământ cu 500 ppm INC107

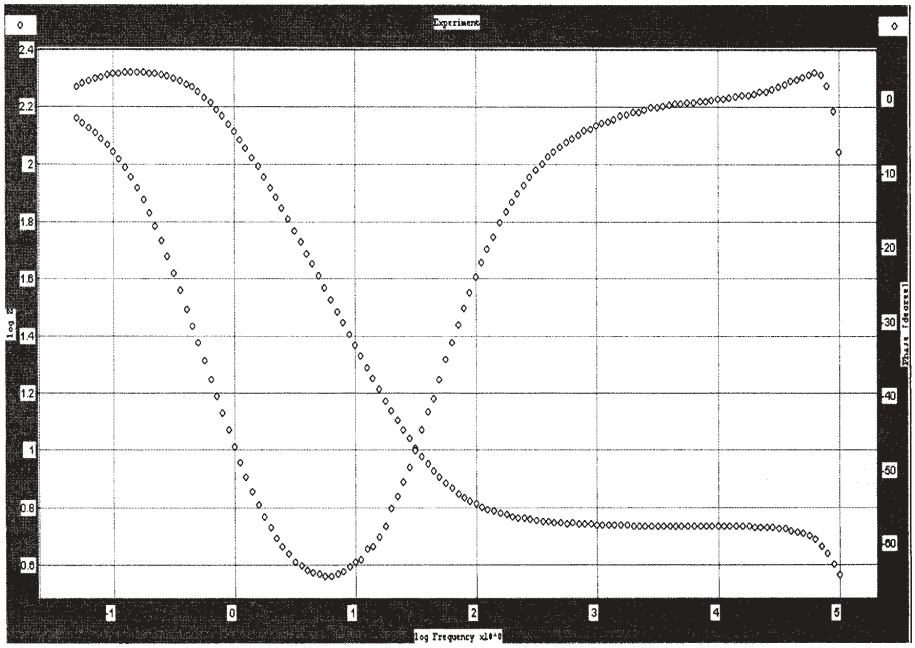


Fig. 5. Diagrama Bode pentru OL37 în apa de zăcământ cu 1000 ppm INC107

**Tabelul 5**

MĂRIMI CARACTERISTICE DIAGRAMELOR NYQUIST PENTRU OȚELUL OL37 ÎN APĂ DE ZĂCĂMÂNT, ÎN PREZENȚA INHIBITORULUI INCOR 107

| Conc. inhibitor (ppm) | R1 (ohm·cm$^2$) | R2 (ohm·cm$^2$) | C (μF/cm$^2$) |
|---|---|---|---|
| - | 6,534 | 202,1 | 992,0 |
| 300 INC107 | 6,238 | 232,9 | 847,1 |
| 500 INC107 | 6,217 | 236,7 | 612,1 |
| 1000 INC107 | 9,105 | 352,1 | 506,2 |
| 1500 INC107 | 7,078 | 282,4 | 562,8 |

inhibitor INCOR107, la potențial în circuit deschis. Rezultatele obținute sunt redate în diagramele Nyquist din figura 2 și Bode din figurile 3 – 5, iar mărimile caracteristice diagramelor Nyquist (R1 – rezistența soluției, R2- rezistența electrodului la polarizare, C – capacitatea stratului dublu) sunt prezentate în tabelul 5.

Analizând diagramele Nyquist din figura 2 se constată, în toate cazurile studiate și anume atât în apa de zăcământ fără inhibitor cât și în apa de zăcământ cu diferite adaosuri de inhibitor INCOR107, apariția unor semicercuri capacitive bine definite și complete, în domeniul frecvențelor foarte înalte și medii cu diametre de ordinul 200 - 350 Ω.

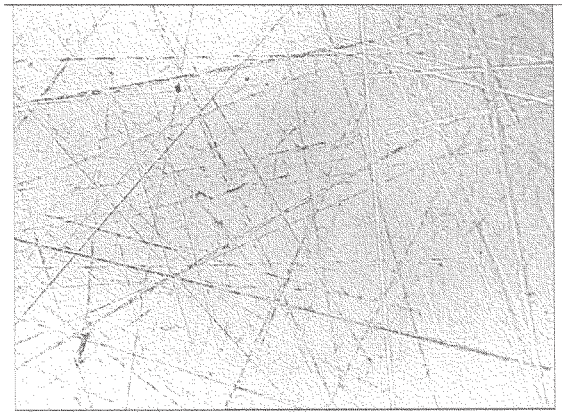

Fig. 6. Micrografie pentru OL37; (200x)

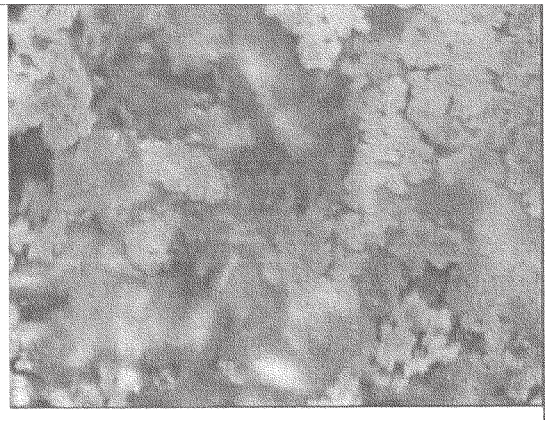

Fig. 7. Micrografie pentru OL37 în apă de zăcământ; (400x)

Fig. 8. Micrografie pentru OL37 în apă de zăcământ cu 500 ppm INC107; (400x)

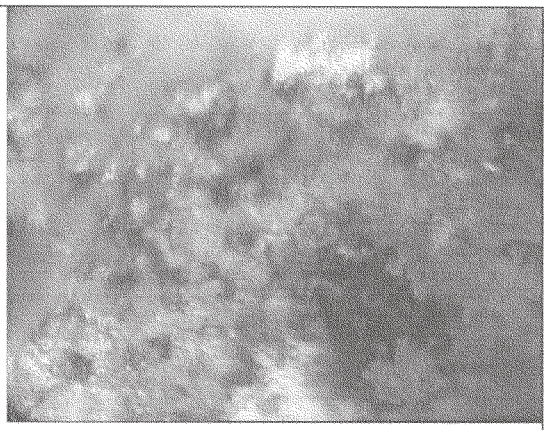

Fig. 9. Micrografie pentru OL37 în apă de zăcământ cu 1000 ppm INC107; (400x)

De asemenea, se poate observa în domeniul frecvenţelor mici şi foarte mici apariţia unor zone inductive ce pun în evidenţă adsorbţia unor specii reactive la suprafaţa electrodului, urmată de fenomene de relaxare.

Buclele capacitive care apar la frecvenţe mari şi medii pun în evidenţă formarea pe suprafaţa electrodului a unor filme protectoare care se opun reacţiei de transfer de sarcină, diametrul acestor bucle capacitive fiind de fapt o măsură a rezistenţei la polarizare. O buclă capacitivă mai mare şi mai bine conturată presupune formarea unui film protector (de oxid, sare, inhibitor) mai stabil, care se opune reacţiei de transfer de sarcină şi deci conduce la o rezistenţă la polarizare mai mare şi respectiv la o viteză de coroziune mai mică.

Din figura 2 se constată că bucla capacitivă cea mai bine conturată se obţine în cazul unei concentraţii de inhibitor de 1000 ppm INCOR107 în apa de zăcământ, ceea ce înseamnă că în acest caz filmul protector este cel mai stabil, rezistenţa la polarizare cea mai mare şi viteza de coroziune cea mai mică. De asemenea, se constată că bucla capacitivă cea mai mică, respectiv rezistenţa la polarizare cea mai mică, se obţine în apa de zăcământ fără inhibitor, ceea ce înseamnă că în acest caz, viteza de coroziune este cea mai mare.

Din analiza diagramelor Bode înregistrate pentru OL37 în apă de zăcământ cu şi fără inhibitor se poate remarca, în toate cazurile studiate, apariţia unui singur maxim foarte bine conturat pentru unghiul de fază, corespunzător unei singure constante de timp. Aceasta înseamnă că în aceste sisteme are loc formarea unui film (de oxid, sare, inhibitor adsorbit) pe suprafaţa metalului, aşa cum, de altfel, este evidenţiat şi de diagramele Nyquist, prin formarea semicercurilor capacitive.

Din studiul comparativ al celor trei diagrame Bode prezentate se observă că pentru sistemul OL37 în apă de zăcământ fără inhibitor (fig. 3) valoarea unghiului de fază maxim este de aproximativ 58° indicând o comportare capacitivă cu tendinţă difuzivă, adică prin filmul format pe suprafaţa metalică pot trece speciile reactive. Adaosul de inhibitor în apa de zăcământ duce la o uşoară creştere a unghiului de fază maxim acesta fiind de aproximativ 67° la un adaos de 1000 ppm INCOR107, ceea ce sugerează o comportare capacitivă superioară şi corespunzător, o tendinţă difuzivă mai slabă. Se poate presupune că are loc formarea unui film mult mai stabil pe suprafaţa metalului ceea ce asigură o mai bună protecţie a acestuia faţă de mediul corosiv.

Prin analiză metalografică s-au realizat micrografiile suprafeţelor electrozilor metalici, înainte şi după efectuarea testelor de coroziune. În figurile 6 – 9 sunt redate câteva dintre acestea.

Dacă se compară micrografia electrodului OL37 în apa de zăcământ (fig. 7) cu micrografia electrodului care nu a fost imersat în apă şi deci nu a fost supus procesului de coroziune (fig. 6) se observă că în apa de zăcământ oţelul OL37 este supus unor procese avansate de coroziune.

Din analiza micrografiilor structurale ale suprafeţelor metalice se observă că procesele de coroziune sunt reduse în cazul utilizării a 1000 ppm INCOR107 în apa de zăcământ (fig. 9), concentraţie care corespunde unei eficienţe maxime a inhibării proceselor de coroziune, rezultatele fiind în concordanţă cu cele obţinute prin metoda potenţiodinamică şi EIS.

## Concluzii

Studiile efectuate asupra proceselor de coroziune a oþelului OL37 în apa de zăcământ testată evidenþiază următoarele:

-Coroziunea oþelului OL37 în apa de zăcământ studiată are loc cu viteze apreciabile.

-Produsul INCOR107 se comportă, în condiþiile studiate, ca inhibitor al proceselor de coroziune cu o eficienþă maximă a inhibării proceselor de coroziune (73,94%) la un conþinut de 1000 ppm.

-Măsurătorile EIS evidenþiază comportarea capacitivă a oþelului OL37 la frecvenþe înalte ºi o comportare inductivă la frecvenþe mici ºi foarte mici.

## Bibliografie


1. LAHODNY-SARC, O. and KAPOR, F., Materials Science Forum, Electrochemical Methods in Corrosion Research, **Part. 2,** 1998, pp. 1205
2. BADEA, T., POPA, M.V., NICOLA, M., ªtiinþa ºi ingineria coroziunii, Editura Academiei Române, Bucureºti, 2002
3. MORARU, M., ªCHIOPESCU, AL., ROªU, D., CAMENIÞĂ, I., Studii ºi cercetări ºtiinþifice, Chimie, Inginerie, **VII, 2,** nr. 4, 2006, 865
4. LAHODNY-SARC, O., GOTIC, J., LEVACIC, E., 9 - SEIC, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. **N.11,** 2000, 93
5. MORARU, M., NEGOIU, M., ªCHIOPESCU, AL., Rev. chim. (Bucureºti), **57**, nr. 7, 2006, 780


Intrat în redacþie: 15.12.2006