

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

KATRYANNE ROHANA GEORG BACCA

**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS, MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DOS PRODUTOS DE
CORROSÃO FORMADOS NO AÇO APIX65 EM AMBIENTES DE PRESSÃO SUPERCRÍTICA DE
CO₂**

Porto Alegre
2022

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS, MECÂNICAS E
TRIBOLÓGICAS DOS PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS NO
AÇO APIX65 EM AMBIENTES DE PRESSÃO SUPERCRÍTICA DE CO₂**

KATRYANNE ROHANA GEORG BACCA
ENGENHEIRA DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Março, 2022



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS, MECÂNICAS E
TRIBOLÓGICAS DOS PRODUTOS DE CORROSÃO
FORMADOS NO AÇO APIX65 EM AMBIENTES DE PRESSÃO
SUPERCRÍTICA DE CO₂**

CANDIDATA: KATRYANNE ROHANA GEORG BACCA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA

DRA. NATÁLIA FEIJÓ LOPES - COORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wislei Riuper Osório
FCA/UNICAMP, matr. 298983

**DR. WISLEI RIUPER RAMOS OSÓRIO - DA FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS -
UNICAMP**

DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6631 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

Ficha Catalográfica

G346p Georg Bacca, Katryanne Rohana

Propriedades Eletroquímicas, Mecânicas e Tribológicas dos Produtos de Corrosão Formados no Aço APIX65 em Ambientes de Pressão Supercrítica de CO₂ / Katryanne Rohana Georg Bacca. – 2022.

82.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Eleani Maria da Costa.

Coorientadora: Profa. Dra. Natália Feijó Lopes.

1. Corrosão CO₂. 2. Produtos de Corrosão. 3. Propriedades Mecânicas. 4. FeCO₃. 5. Fe_xCa_{1-x}CO₃. I. Costa, Eleani Maria da. II. Lopes, Natália Feijó. III. , . IV. Título.



**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS, MECÂNICAS E
TRIBOLÓGICAS DOS PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS NO
AÇO APIX65 EM AMBIENTES DE PRESSÃO SUPERCRÍTICA DE CO₂**

**KATRYANNE ROHANA GEORG BACCA
ENGENHEIRA DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO**

ORIENTADOR: Profa. Dra. ELEANI MARIA DA COSTA

CO-ORIENTADOR: Dra. NATÁLIA FEIJÓ LOPES

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2022**

“Sonhos determinam o que você quer. Ação determina o que você conquista.”

(Aldo Novak)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais. Sem eles, seu amor e dedicação nada disso seria possível. Sei do quanto já abdicaram de seus projetos e desejos procurando sempre dar todo suporte necessário para que esse momento chegasse.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha Professora Eleani Maria da Costa por tudo que já me ensinou, pelo apoio, auxílio e paciência. Sei que além de uma professora tenho uma amiga que sempre que precisei estendeu a mão e seu ombro amigo. Obrigada pelo apoio nos momentos difíceis e por entender quando os dias não eram tão bons assim.

A minha Co-Orientadora Natália Feijó Lopes que sempre esteve disponível para tirar minhas dúvidas, me auxiliar e tentar resolver os diversos problemas que surgiram ao longo da caminhada. Obrigada por dividir cafés, jogar conversa fora e me dar apoio quando achei que nada mais daria certo. Te levo para minha vida e sei que além de ser minha orientadora, construímos um laço de amizade.

Aos meus pais, Isolete e Genécio, por entenderem meus momentos de ausência e de nervosismo extremo. Obrigada por me apoiarem sempre e acreditarem que isso seria possível. Minha mãe, obrigada por estar sempre do meu lado, pelas caronas e por todas as conversas que tivemos, tenha certeza, me ajudaram muito. Pai, o orgulho que vejo que você sente de mim sempre foi um combustível para conseguir terminar mais essa etapa da minha vida, obrigada por ser meu fã número 1. Eu amo vocês dois!

Ao meu irmão, por tornar muitas vezes isso tudo mais leve. Por me receber sempre tão bem em sua casa e por ter se tornado esse parceiro tão especial. Amo você.

Ao meu noivo, por entender meus momentos difíceis, por sempre tentar fazer as coisas se tornarem mais leves e por sempre querer me ver bem. Obrigada por entender minha ausência. Te amo.

Aos meus amigos do LAMAT, Giovanni e Gustavo, por compartilharem momentos de descontração e por todo auxílio prestado durante essa caminhada.

Ao Professor Carlos Alexandre, pelos ensinamentos, auxílio prestado e por toda colaboração na realização do trabalho.

Aos profissionais do IPR, LAMAT e LabCEMM por jamais medirem esforços para me auxiliar no desenvolvimento do trabalho.

A Capes pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS.....	7
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	14
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	23
2.1. Objetivos Específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. Corrosão	24
3.2. Corrosão na Indústria do Petróleo.....	24
3.3. Corrosão por CO₂.....	26
3.4. Produtos da Corrosão por CO₂.....	28
3.4.1. Influência de fatores ambientais.....	31
3.4.2. Propriedades dos produtos de corrosão.....	49
3.4.2.1. Propriedades mecânicas dos produtos de corrosão.....	50
3.4.2.2. Propriedades eletroquímicas dos produtos de corrosão.....	57
4. ELECTROCHEMICAL, MECHANICAL, AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF CORROSION PRODUCT SCALES FORMED ON X65 STEEL UNDER CO₂ SUPERCRITICAL PRESSURE ENVIRONMENTS	66

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Imagem de MEV e EDS em linha da seção transversal do produto de corrosão composto por duas camadas em aço microligado com 0,31Cr corroído na presença de CO₂ sob pressão de 15 MPa e temperatura de 50°C, durante 30 dias (Lopes, 2017).....30
- Figura 3.2. Taxa de corrosão do aço X70 para diferentes temperaturas após 168 h de exposição ao meio corrosivo a 1,5 MPa (Adaptado de Chen *et al*, 2021).32
- Figura 3.3. Imagens de MEV e EDS da superfície do aço pós corrosão (a) 30 °C, (b) 60°C, (c) 90 °C, (d) 120 °C e (e) 150 °C (Adaptado de Chen *et al*, 2021).33
- Figura 3.4. Taxas de corrosão obtidas pela técnica de perda de massa para as diferentes condições estudadas (Adaptado de Tavares *et al.*, 2015).....34
- Figura 3.5. Imagens de MEV dos produtos de corrosão formados na superfície dos aços para os diferentes tempos e condições estudadas a) 72 h, b) 336 h e c) 672h sem presença de CaCO₃ e d) 72 h, e) 336 h e f) 772h em presença de CaCO₃ (Tavares *et al*, 2015).35
- Figura 3.6. Imagens ampliadas de MEV após 672 h de exposição aos meios a) sem CaCO₃ e b) com CaCO₃ (Tavares *et al*, 2015).36
- Figura 3.7. Seção transversal dos filmes formados em diferentes meios e temperaturas a) 72 h, b) 336 h e c) 672h sem presença de CaCO₃ e d) 72 h, e) 336 h e f) 672h em presença de CaCO₃ (Adaptado de Tavares *et al*, 2015).37
- Figura 3.8. Espectros de difração de raios X formados após 672 para soluções com e sem CaCO₃ (Adaptado de Tavares *et al*, 2015).38
- Figura 3.9. Polarização potenciodinâmica dos filmes formados após 672 em solução contendo ou não CaCO₃ (Adaptado de Tavares *et al* 2015).39
- Figura 3.10. Imagens de MEV dos produtos de corrosão formados em solução a) NaCl, b) Salmoura, c) seção transversal em solução de NaCl e d) seção transversal em solução de salmoura (Wang *et al*, 2021).40
- Figura 3.11. Imagens de FIB da seção transversal do aço exposto ao meio de a)NaCl, b) Salmoura após 1 dia de exposição e imagens de microtomografia após 2 dia de exposição aos meios de c) NaCl e d) Salmoura (Adaptado de Wang *et al*, 2021).41

- Figura 3.12. Curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes soluções e tempos de exposição (Adaptado de Wang *et al*, 2021).....42
- Figura 3.13. Diagrama de Nyquist após diversos tempos de exposição para as amostras recobertas por produtos de corrosão de FeCO_3 e $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{Mg}_z\text{CO}_3$ a 90°C e pressão de 13,3 bar (Adaptado de Wang *et al*, 2021).....43
- Figura 3.14. Perfilometria da superfície do aço após remoção dos filmes (a)(b) filme formado em solução de NaCl e (c)(d) filme formado em solução de salmoura (Adaptado de Wang *et al*, 2021).....44
- Figura 3.15. Produtos de corrosão formados nas superfícies do aço carbono X65 após 48h de exposição em CO_2 saturado em solução de 4,9% em peso de NaCl em pressões de 13,3; 14,3; 15,4; 15,4 bar respectivamente (a) 90°C , (b) 150°C (c) 200°C e (d) 250°C (Adaptado de Hua *et al.*, 2019).45
- Figura 3.16. Concentração de Fe^{2+} para alcançar a saturação de FeCO_3 em diferentes níveis de pH 4,5, 5, 5,5 e 6 (Dugstad, 2006 apud Barker *et al.*, 2018)... 46
- Figura 3.17. Produtos de corrosão formados nas superfícies de aço carbono X65 após 48 h de exposição em solução composta por 4,9% em peso de NaCl em diferentes pressões. (a) 2,7 bar, (b) 6,5 bar, (c) 15,4 bar e (d)28,5 bar (Adaptado de Hua *et al.*, 2019).48
- Figura 3.18. Dureza e módulo de Young dos produtos de corrosão formados (Adaptado de Zhu *et al.*, 2012).....52
- Figura 3.19. Tenacidade à fratura dos produtos de corrosão formados (Adaptado de Zhu *et al.*, 2012).53
- Figura 3.20. Taxa de corrosão dos produtos de corrosão formados (Adaptado de Zhu *et al.*, 2012).54
- Figura 3.21. Produtos de corrosão formados em 65°C para diferentes pressões de CO_2 : a) 0,1 MPa, b) 0,3 MPa e c) 1,0 MPa (Gao *et al*, 2008).....55
- Figura 3.22. Módulo de Young para as diferentes pressões 0,1, 0,3 e 1,0 MPa (Adaptado de Gao *et al.*, 2008).55
- Figura 3.23. Tenacidade à fratura para as diferentes pressões 0,1, 0,3 e 1,0 MPa (Adaptado de Gao *et al.*, 2008).56
- Figura 3.24. Imagens de MEV dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 sob condições experimentais de 9,5 MPa e 80°C após: (a) 0,5h de imersão; (b) 2h de imersão; (c) 7h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015).58

- Figura 3.25. Espectros de difração de raios X dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C para 0,5, 2 e 7h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015)..... 58
- Figura 3.26. Imagens de MEV dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C após: (a) 12h ; (b) 24h ; (c) 50h; (d) 96h; (e) 168h; (f) 384h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015)..... 59
- Figura 3.27. Espectros de difração de raios X de produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C para 12, 24, 50, 96 e 384h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015). 60
- Figura 3.28. Seção transversal do produto de corrosão formado no aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C após 168 h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015). ... 61
- Figura 3.29. EIS do aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C em diferentes tempos de imersão. (a) Nyquist para 24, 50 e 68h de imersão; (b) Bode para 50 de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015)..... 62
- Figura 3.30. Circuito equivalente para o aço X70 (Adaptado de Wei *et al.*, 2015). ... 63
- Figura 3.31. Curvas de polarização potenciodinâmica dos produtos de corrosão formados no aço X70 em uma pressão de 1,5 MPa para diferentes temperaturas (Adaptado de Chen *et al.*, 2021). 64
- Figura 3.32. Diagramas de Nyquist dos ensaios realizados em aço X70 em uma pressão de 1,5 MPa e diferentes temperaturas (Adaptado de Chei *et al.*, 2021). 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Características dos filmes de corrosão (Adaptado de Kermani e Morshed, 2003).....	30
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de Força Atômica	
API	<i>American Petroleum Institute</i>	
c	Comprimento Entre o Centro da Impressão e a Ponta da Trinca	mm
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i> (Captura e Armazenamento de Carbono)	
d	Comprimento da Diagonal de Indentação	mm
DRX	Difração de Raios X	
ϵ	Porosidade do Produto de Corrosão	
E_0	Módulo de Young do Cristal de FeCO_3	
E	Módulo de Young	GPa
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X	
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i> (Recuperação Avançada de Petróleo)	
F	Carga Aplicada	N
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>	
K_{Ic}	Tenacidade à Fratura	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>	
OCP	Potencial de Circuito Aberto	
PIB	Produto Interno Bruto	
Z	Impedância	

RESUMO

BACCA, Katryanne Rohana Georg. **Propriedades eletroquímicas, mecânicas e tribológicas dos produtos de corrosão formados no aço API X65 em ambientes de pressão supercrítica de CO₂**. Porto Alegre. 2022. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os aços mais utilizados no setor petrolífero são os aços ao carbono, pertencentes a classe dos aços de alta resistência e baixa liga (ARLB), devido a sua maior disponibilidade e menor preço. Dentre estes aços, o aço API5L X65 é um dos amplamente empregados na construção de oleodutos para o transporte do petróleo e gás natural. Entretanto, estes aços possuem baixa resistência a corrosão que podem gerar falhas em dutos já que são expostos a ambientes agressivos, pois o óleo pode conter elevados teores de sal e de gases ácidos, como por exemplo CO₂ e H₂S. Esta exposição pode gerar falhas e conseqüentemente altos investimentos anuais para restauração ou até mesmo substituição destes dutos, além de apresentar riscos ambientais e à saúde humana. Em presença de CO₂, o principal produto de corrosão formado é o carbonato de ferro (FeCO₃) ou carbonatos mistos que dependendo das propriedades podem conferir proteção ao aço, diminuindo a taxa de corrosão com o tempo. Diversos estudos têm sido realizados com o intuito de compreender tanto a composição química quanto as microestruturas presentes nos produtos de corrosão formados após a corrosão em soluções contendo CO₂, entretanto, pouca atenção se dá as propriedades eletroquímicas, mecânicas e tribológicas destes produtos formados em pressões elevadas. O objetivo deste trabalho é caracterizar os filmes de produto de corrosão formados e determinar as propriedades eletroquímicas mecânicas e tribológicas após serem expostos a dois meios diferentes 3,5% NaCl e meio que simula água de formação do pré-sal, temperatura de 40 °C, pressão de 15 MPa em tempos distintos de 7 e 15 dias de exposição. Várias técnicas de caracterização foram utilizadas como microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, microtomografia de raios X, difração de raios X, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, nanoindentação e testes de desgaste. Os produtos formados por FeCO₃ revelaram propriedades superiores às de carbonato misto (Fe_xCa_{1-x}CO₃). A presença de Ca²⁺ na salmoura

favoreceu a dissolução do filme diminuindo a capacidade de proteção do aço contra a corrosão por CO_2 , reduzindo as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste.

Palavras-Chaves: Corrosão CO_2 , produtos de corrosão, propriedades mecânicas, FeCO_3 , $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$, Desgaste

ABSTRACT

BACCA, Katryanne Rohana Georg. **Electrochemical, mechanical and tribological properties of corrosion product scales formed on AP IX65 steel under CO₂ supercritical pressure environments**. Porto Alegre. 2022. Master thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The most used steels in the oil sector are carbon steels, belonging to the class of high strength and low alloy steels (ARLB), due to their greater availability and lower cost. Among these steels, API5L X65 steel is one of the widely used in the construction of pipelines for the transport of oil and natural gas. However, these steels have low corrosion resistance that can cause pipeline failures as they are exposed to aggressive environments, as the oil can contain high levels of salt and acid gases such as CO₂ and H₂S. This exposure can generate failures and consequently high annual investments for restoration or even replacement of these pipelines, in addition to presenting environmental and human health risks. In the presence of CO₂, the main corrosion product formed is iron carbonate (FeCO₃) or mixed carbonates that, depending on the properties, can provide protection to steel, decreasing the corrosion rate over time. Several studies have been carried out in order to understand both the chemical composition and the microstructures present in the corrosion products formed after corrosion in solutions containing CO₂, however, little attention is paid to the electrochemical, mechanical and tribological properties of these products formed at high pressures. The objective of this work is to characterize the corrosion product films formed and to determine the electrochemical, mechanical and tribological properties after being exposed to two different media: 3.5% NaCl and a medium that simulates pre-salt formation water, temperature of 40 °C, pressure of 15 MPa for different periods of exposure (7 and 15 days). Several characterization techniques were used, such as scanning electron and atomic force microscopies, X-ray microtomography, X-ray diffraction, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, nanoindentation and wear tests. The products formed by FeCO₃ showed properties superior to those of mixed carbonate (Fe_xCa_{1-x}CO₃). The presence of Ca²⁺ in the brine favored the dissolution of the film, decreasing the steel's ability to protect against CO₂ corrosion, reducing its mechanical properties and wear resistance.

Key-words: CO₂-corrosion, Scales, Mechanical properties, FeCO₃, Fe_xCa_{1-x}CO₃, Wear.

1. INTRODUÇÃO

Os custos mundiais relacionados com a corrosão são muito elevados. Em 2016, o gasto foi em torno de US\$ 2,5 trilhões anuais (Bowman *et al.*, 2016). Sendo que, há medidas de controle da corrosão que podem ser tomadas de forma a reduzir estes custos. Na indústria do petróleo não é diferente, os custos diretos e indiretos envolvendo corrosão são altos (Al-Janabi, 2020; Alamri, 2020).

Aços ao carbono microligados, também conhecidos como aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), tem sido frequentemente empregados para operações de extração de óleo e gás, além de sistemas de transporte, captura e armazenamento de CO₂. A ampla utilização destes aços se dá pela maior disponibilidade no mercado, além do baixo custo quando comparado a outros aços. Porém, estes aços apresentam relativa baixa resistência a corrosão, e se a corrosão não for devidamente controlada pode trazer enormes prejuízos econômicos e ambientais (Alamri, 2020; Askari, Aliofkhazraei e Afroukhteh, 2019; Rizzo *et al.*, 2020; Javidi, Chamanfar e Bekhrad, 2019). Um tipo comum de corrosão nestes aços é a corrosão por CO₂, que pode acontecer ou não na presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S), além de ácidos orgânicos de característica corrosiva (Alamri, 2020; Kermani e Morshed, 2003; Popoola *et al.*, 2013). O mecanismo de corrosão por CO₂ é composto por processos de transporte, químicos e eletroquímicos, que acontecem entre o aço carbono e o CO₂ aquoso, já que o CO₂ seco não é corrosivo nas temperaturas em que são encontrados os sistemas de produção de petróleo (Popoola *et al.*, 2013; Alamri, 2020; De motte *et al.*, 2018).

Diversos estudos mostram que as principais variáveis ambientais que podem influenciar tanto no processo corrosivo por CO₂ quanto nas propriedades dos produtos de corrosão formados são pH, química da solução, condições de fluxo, temperatura, pressão parcial de CO₂, além da composição e microestrutura do metal (Askari *et al.*,

2018; Elgaddafi *et al.*, 2016; Elgaddafi, Ahmed e Shah, 2021; Javidi, Chamanfar e Bekhrad, 2019; Nestic, Lee, Ruzic, 2002). Estudos também tem mostrado que quando os produtos de corrosão são compactos, densos e aderentes à superfície do aço a taxa de corrosão por CO₂ pode ser reduzida significativamente. Entretanto, o processo de formação dos produtos de corrosão é complexo e como cada variável afeta a composição e propriedades dos produtos de corrosão não está completamente entendido ainda. O principal composto formado na corrosão por CO₂ é o carbonato de ferro (FeCO₃) na ausência de oxigênio. Contudo, os produtos de corrosão podem ser constituídos de duas camadas, uma mais interna constituída de Fe₃C (cementita), devido a corrosão preferencial da ferrita, e FeCO₃ e uma camada mais externa composta apenas de Fe₃CO₃. A cementita pode atuar como sítio catódico uma vez que é condutora, podendo levar a formação de par galvânico com a ferrita, acelerando assim a corrosão (Crolet; Thevenot; Nestic, 1996; Gao; Pang; Gao, 2011).

Estudos mostram que quanto maior a temperatura, menor é a taxa de corrosão do aço, indicando que a temperatura tem efeito importante na capacidade de proteção exercida pelos produtos de corrosão ao aço (Chen *et al.*, 2021; Elgaddafi; Ahmed; Shah, 2021; Hua *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2012). Isto indica que em condições de transporte, por exemplo, em que as temperaturas são tipicamente mais baixas, os produtos de corrosão oferecem menor proteção ao aço.

Além da temperatura, a composição química da solução pode afetar as propriedades dos produtos de corrosão. Estudos mostram que a presença de Ca²⁺ e Mg²⁺, entre outros cátions, na solução afeta a composição dos filmes formando carbonatos mistos e assim influenciando nas suas propriedades (Hua *et al.*, 2019, Tavares *et al.*, 2015; Ding; Gao; Chen, 2009). Entretanto, ainda não há consenso sobre o efeito destes íons nas propriedades protetivas. Alguns estudos observaram um aumento nas taxas de corrosão enquanto outros uma diminuição.

A pressão também tem efeito determinante nas propriedades dos produtos de corrosão, sendo que em geral quanto mais alta a pressão maior a proteção conferida (Rodrigues, 2016; Wei *et al.*, 2015). Porém, a maioria dos estudos realizados são em baixas pressões (<1 MPa).

As propriedades mecânicas e de desgaste dos produtos de corrosão também são importantes na proteção do aço, especialmente quando alta taxa de fluxo de fluido está presente podendo levar a remoção física dos produtos de corrosão. Zhu *et al.* (2012) avaliaram as propriedades mecânicas dos produtos de corrosão formados em um aço P110 para diferentes temperaturas em presença de CO₂, pressão de 10 MPa para 168 h de exposição e a sua relação com a taxa de corrosão. Observaram que à medida que a temperatura aumentou, tanto o módulo de Young quanto a dureza diminuíram, mas após 100°C os valores voltaram a subir.

Para elucidar o mecanismo de formação e as propriedades de proteção dos produtos de corrosão formados em um aço X70 em ambiente supercrítico de CO₂, Wei *et al.* (2015) realizaram ensaios de indução à corrosão em um aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C, em meio de 3,5% NaCl e diferentes tempos de imersão. Foi possível observar que a partir de 2 h de imersão houve formação de FeCO₃ na superfície. Além disso, após 168 h de imersão, observou-se a formação de dois produtos de corrosão, uma camada externa e uma interna. Para análise mais detalhada das características dos produtos de corrosão formados, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Pelos resultados obtidos por meio dos diagramas de Nyquist foi possível observar a semelhança nos arcos capacitivos, sendo que à medida que o tempo de imersão aumentou, a impedância eletroquímica na superfície do aço também aumentou e conseqüentemente aumentou a característica protetora do filme formado.

Como pode ser visto, os produtos de corrosão podem propiciar diferentes graus de proteção ao aço, dependendo da cinética de formação, morfologia, microestrutura e composição química. Por isso, a presença destes produtos pode modificar tanto a taxa de corrosão quando o mecanismo de corrosão (Hua *et al.*, 2019). Mesmo sendo de fundamental importância, são relativamente poucos os trabalhos que investigam as propriedades protetivas destes filmes. Dentre os estudos existentes, a maioria estuda a composição e microestrutura destes produtos de corrosão em função de variáveis ambientais, mas são escassos os que abordam as propriedades eletroquímicas, propriedades mecânicas e de desgaste dos mesmos, especialmente envolvendo altas pressões. Além disso, os estudos existentes avaliam as

propriedades de forma individualizada e envolvem aços de composição química diversa e variáveis ambientais diferentes, o que torna difícil a comparação entre eles.

Neste contexto, este trabalho visa investigar as propriedades estruturais, eletroquímicas, mecânicas e tribológicas dos produtos de corrosão formados no aço API X65 em presença de CO₂ para diferentes condições ambientais com a finalidade de melhor compreender como as propriedades dos produtos de corrosão afetam a corrosão por CO₂.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais, eletroquímicas, mecânicas e tribológicas dos produtos de corrosão formados no aço API X65 em presença de CO₂ para diferentes condições ambientais.

2.1. Objetivos Específicos

- Induzir a corrosão por CO₂ do aço API X65 em dois meios, 3,5% NaCl e meio que simula água de formação do pré-sal, por períodos de 7 e 15 dias, a pressão de 15 MPa e temperatura de 40 °C;
 - Determinar a taxa de corrosão do aço para as diferentes condições;
 - Caracterizar os produtos de corrosão quanto a sua composição química, morfologia e estrutura;
 - Avaliar as propriedades protetivas dos produtos de corrosão ao aço por meio de técnicas eletroquímicas;
 - Determinar propriedades mecânicas, como módulo de Young e dureza, e a resistência ao desgaste dos produtos de corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão

A corrosão pode ser definida como a degradação das propriedades de um material por meio de reação química e/ou eletroquímica com o meio ambiente que, na maioria dos casos, significa a oxidação eletroquímica de um metal. Além disso, a corrosão compreende a transferência de elétrons na interface metal-solução (De motte *et al.*, 2018; Tang, 2019).

A degradação do material origina a perda de propriedades mecânicas como ductilidade, resistência mecânica entre outras, as quais podem resultar em redução de espessura, ruptura e até mesmo em falha catastrófica do material em condições de operação (Popoola *et al.*, 2013). A ruptura pode trazer enormes prejuízos ambientais e econômicos, além de interromper operações para que o componente danificado seja reparado ou até mesmo trocado (De motte *et al.*, 2018).

O processo corrosivo é composto por três elementos eletroquímicos: ânodo, cátodo e o eletrólito. O ânodo é o local do metal em corrosão, o cátodo é o responsável pela condutividade elétrica na célula, não sendo consumido no processo de corrosão, e o eletrólito é o meio corrosivo que possibilita a transferência dos eletrodos do ânodo para o cátodo (Alamri, 2020; Popoola *et al.*, 2013).

3.2. Corrosão na Indústria do Petróleo

A corrosão nos materiais utilizados para a exploração dos campos de petróleo pode ocorrer em diversas etapas do processo, desde o fundo do poço até a superfície, em equipamentos e instalações de processamento. Pode também ser encontrada

tanto em vazamentos de tanques, tubos, dutos, entre outros (Finsgar e Jackson, 2014).

Na extração de petróleo podem ser identificados diversos produtos com elevado teor de impurezas que são tipicamente corrosivos. Especificamente nestes poços e dutos de óleo e gás, os principais agentes corrosivos são dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e água livre (Popoola *et al.*, 2013).

Simons, em 2008, apontou que os custos anuais relacionados a corrosão na indústria de petróleo e gás era estimado em US\$ 1,372 bilhões (Simons, 2008 *apud* Popoola *et al.*, 2013). Já em 2016, outro estudo foi realizado pela NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) e apontou que os custos globais relacionados a corrosão eram estimados em US\$ 2,5 trilhões anuais, o que equivale a cerca de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) global. Além disso, os custos relacionados a prevenção da corrosão podem gerar uma economia de 15 a 35% dos custos associados a danos, que podem representar cerca de US\$ 375 a US\$ 875 milhões (Bowman *et al.*, 2016).

Devido a motivos econômicos, disponibilidade e por atender os requisitos mecânicos tem-se utilizado extensivamente aço carbono em projetos de dutos e tubulações para revestimentos de poços que são utilizados na indústria de óleo e gás. Porém, esses aços possuem baixa resistência a corrosão quando comparado a outros aços, podendo a levar a falhas por corrosão. (Alamri, 2020; Askari, Aliofkhazraei; Afroukhteh, 2019; Javidi; Chamanfar; Bekhrad, 2019; Rizzo *et al.*, 2020).

Para que se tenha um melhor entendimento dos processos corrosivos é importante ter conhecimento sobre os tipos (ou formas) de corrosão. Os tipos de corrosão são identificados de acordo com sua aparência, forma de ataque, causas de corrosão e o com base nos seus mecanismos (López; Pérez; Simison, 2003; Gentil 2007; Rodrigues, 2016). Sendo assim, a corrosão pode acontecer conforme:

- Causas ou mecanismos: corrosão galvânica, fragilização pelo hidrogênio, corrosão por frestas.
- Fatores mecânicos: corrosão sob tensão, corrosão-fadiga, corrosão por erosão.

- Forma do ataque: corrosão por pite, corrosão uniforme, corrosão intergranular.
- Meio corrosivo: CO₂, H₂S (ambos em presença de água), oxigênio, corrosão induzida por microorganismos.

Na exploração do petróleo, um produto comum é o dióxido de carbono (CO₂), pois em muitos campos de petróleo este gás é abundante. No pré-sal, por exemplo, aproximadamente 60% dos campos contêm cerca de 10 a 70% de CO₂ (Gomes, 2005 *apud* Barros, 2015).

É importante salientar que o CO₂ é um dos responsáveis pelas mudanças climáticas e pelo efeito estufa. Então, com a finalidade de mitigar as emissões de CO₂ tem-se utilizado a tecnologia de captura e armazenamento (CCS) onde é realizada a captura, separação, transporte e a reinjeção do CO₂ em poços de petróleo depletados (CUI *et al.*, 2019). Além disso, após capturado, o CO₂ pode ser injetado, com o objetivo de diminuir a viscosidade do óleo e aumentar a pressão do campo, aumentando assim a recuperação do óleo, esta técnica é conhecida como recuperação avançada de petróleo (EOR, do inglês *enhanced oil recovery*) (Choi *et al.*, 2013 *apud* Lopes, 2017; He *et al.*, 2020; Hou *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019; Wei *et al.*, 2015). Com o objetivo de facilitar o transporte do CO₂ e reduzir custos, o mesmo é comprimido e transportado no estado supercrítico, com valores superiores a pressão de 7,38 MPa e temperatura de 31,1°C (Bai *et al.*, 2015 *apud* Lopes, 2017; Cui *et al.*, 2019; Hou *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2019; Wei *et al.*, 2015).

Como a corrosão por CO₂ é objeto de estudo deste trabalho, os mecanismos envolvidos neste tipo de corrosão, bem como os principais produtos de corrosão formados e suas propriedades são apresentados nos itens a seguir.

3.3. Corrosão por CO₂

O mecanismo de corrosão é composto por processos de transporte, químicos e eletroquímicos que acontecem entre o aço carbono e o CO₂ aquoso, já que o CO₂

seco não é corrosivo nas temperaturas em que são encontrados os sistemas de produção de petróleo (Alamri, 2020; De motte *et al.*, 2018; Popoola *et al.*, 2013).

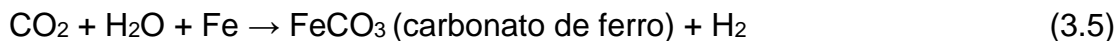
Quando o CO₂ é dissolvido em água e se hidrata em ácido carbônico (H₂CO₃) ocorre uma reação eletroquímica que envolve o aço e a fase aquosa, resultando na dissolução anódica do ferro (Rizzo *et al.*, 2020). Diversos trabalhos já foram publicados com o objetivo de definir os mecanismos da corrosão por CO₂, entretanto, o mais popular foi o de Waard *et al.* 1994 apud Popoola *et al.*, 2013 apresentado nas reações a seguir:



Com o aço reagindo



No geral



O principal produto formado na superfície do aço em decorrência da corrosão por CO₂ é o carbonato de ferro (FeCO₃) que, dependendo de suas propriedades, pode atenuar ou não o processo corrosivo. As propriedades do carbonato de ferro (FeCO₃) e de outros produtos da corrosão serão discutidas a partir do item 3.4 deste trabalho.

A corrosão por CO₂ pode ser influenciada por diversos fatores ambientais como o pH, especiação química da solução, condições de fluxo, temperatura, pressão parcial de CO₂ e características do metal, como microestrutura, composição química e tratamentos térmicos, por exemplo (Askari *et al.*, 2018; Elgaddafi *et al.*, 2016; Elgaddafi, Ahmed e Shah, 2021; Javidi, Chamanfar e Bekhrad, 2019; Nesic, Lee e Ruzic, 2002). Tanto o tipo de corrosão quanto a taxa de corrosão são dependentes das propriedades dos materiais e das condições do ambiente. Assim, a corrosão por CO₂ é um processo complexo que envolve uma série de reações eletroquímicas,

químicas e de transporte de massa que acontecem de forma combinada com a superfície do aço (Barker et al., 2018; Nestic, 2007).

3.4. Produtos da Corrosão por CO₂

A formação dos produtos de corrosão é um processo importante que está relacionado com os mecanismos da corrosão por CO₂, sendo que a presença destes produtos pode modificar tanto a taxa de corrosão quanto o próprio mecanismo de corrosão. Estes produtos são formados na superfície dos aços ao carbono conforme o ambiente, resultando num filme ou camada com diferentes categorias de proteção, dependendo da cinética de formação, morfologia e composição química (Hua *et al.*, 2019).

Os principais filmes de produtos de corrosão formados em água contendo CO₂ são (Kermani e Morshed, 2003):

- Filmes transparentes
- Filmes de carboneto de ferro (Fe₃C)
- Filmes de carbonato de ferro (FeCO₃)
- Filmes de carboneto de ferro com carbonato de ferro (Fe₃C + FeCO₃)
- Filmes complexos de carbonatos mistos, como Fe(Ca, Mg)CO₃

Alguns estudos citam a possibilidade de formação de filmes transparentes, cuja espessura é menor de 1 µm e que são formados na temperatura ambiente. Estes filmes, que não são termodinamicamente estáveis, se formam com baixas concentrações de íons ferrosos em solução. À medida em que se aumenta a quantidade de íons ferrosos, as propriedades dos filmes melhoram, tornando-se mais protetivos. Quando o aço ao carbono for protegido pelo filme transparente, ele pode tornar-se passível de corrosão por pite ou por frestas (Kermani; Morshed, 2003).

Os filmes de carboneto de ferro são formados a partir da dissolução anódica do aço carbono formando íons ferrosos dissolvidos. Neste processo, há resíduo remanescente do Fe₃C, que não é corroído, devido a dissolução preferencial da ferrita, e que acaba se acumulando na superfície. O filme formado é frágil e poroso, sendo

assim, torna-se vulnerável a remoção em condições de fluxo (Kermani e Morshed, 2003).

Filmes de carbonato de ferro podem ser considerados mais importantes quando o assunto é mitigação da corrosão em ambientes contendo água e CO_2 , sendo que sua formação depende da termodinâmica e cinética de precipitação de FeCO_3 . É indispensável que haja supersaturação de FeCO_3 para que se forme um filme protetor, especialmente quando for em baixas temperaturas. Tanto a aderência quanto a espessura do filme dependem da microestrutura do metal e este é o filme mais frequentemente formado na corrosão por CO_2 (Kermani e Morshed, 2003).

Filmes mistos de carbonato de ferro e carboneto de ferro são comuns em superfícies de aço baixa liga e aço carbono, em ambientes contendo CO_2 . No decorrer da corrosão por CO_2 em aços ao carbono, a fase catódica (Fe_3C) que é resistente a corrosão pode ser incorporada ao filme de FeCO_3 e dependendo de onde e quando ocorrer a precipitação, alterará a estrutura do filme. Assim, os filmes de produtos de corrosão podem também apresentar a ocorrência de dupla camada sob condições específicas, a qual é formada por uma camada cristalina externa e um filme interno, como ilustra a Figura 3.1. O filme interno pode ser amorfo, cristalino ou nano-cristalino (Hua *et al.*, 2019; Lopes, 2017), contendo ou não carbonetos. Estudos apontam que a proteção dada ao substrato é conferida especialmente pela camada interna (Hua *et al.*, 2019).

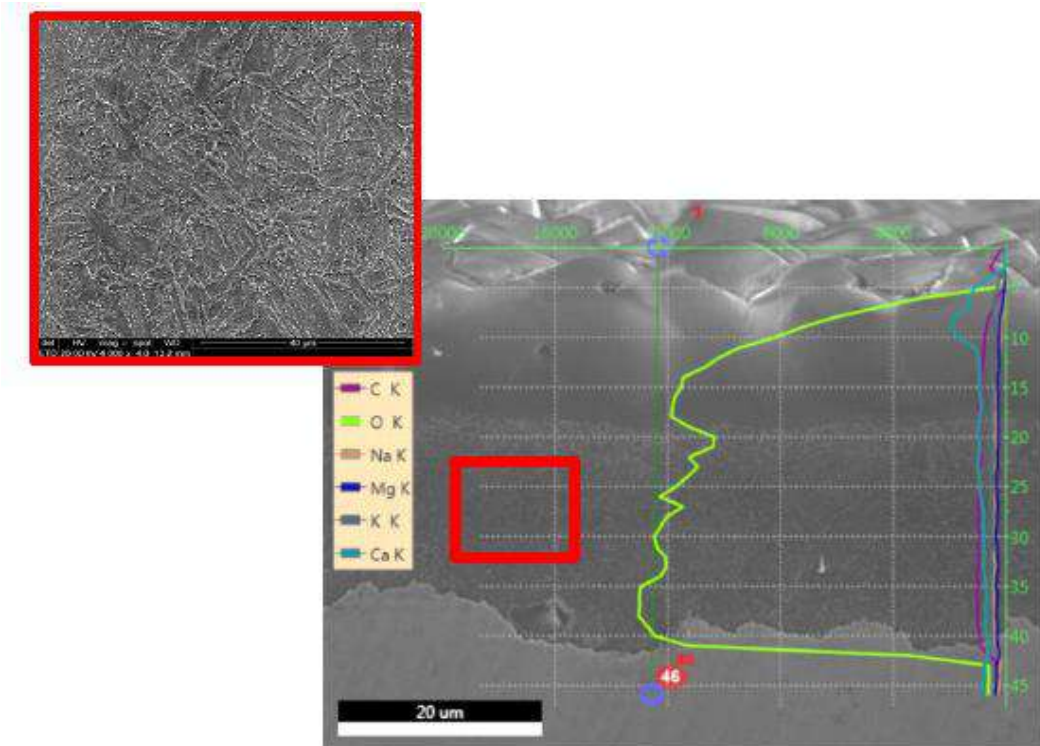


Figura 3.1. Imagem de MEV e EDS em linha da seção transversal do produto de corrosão composto por duas camadas em aço microligado com 0,31Cr corroído na presença de CO₂ sob pressão de 15 MPa e temperatura de 50°C, durante 30 dias (Lopes, 2017).

A Tabela 3.1 apresenta de forma resumida as características dos filmes de corrosão citados acima.

Tabela 3.1. Características dos filmes de corrosão (Adaptado de Kermani e Morshed, 2003).

Classe do filme	Faixa da temperatura de formação	Características / Natureza	Mecanismo de crescimento e composição
Transparente	Temp. ambiente ou inferior	Espessura < 1 μm, é muito protetor após formado	Forma-se rápido a temperaturas reduzidas (<T _{amb.}), consiste em Fe e O.
Carboneto de ferro	-	Espessura < 100 μm, metálico, condutor e não aderente	Forma-se esponjoso e quebradiço, consiste em Fe e C.
Carbonato de ferro	Em condições laboratoriais= 50 a 70 °C	Aderente, protetor e não condutor	Possui morfologia cúbica, consiste em Fe, C e O.
Carbonato + carbeto de ferro	Até 150°C (não foi estudado maiores T)	Depende de como ambos estão misturados	Consiste na mistura dos filmes formados por carbonato e carbeto de ferro

Outros compostos também podem ser formados como produto de corrosão, os quais dependem de condições ambientais como temperatura de operação, pH,

pressão parcial de CO₂, química da solução, presença ou não de oxigênio, entre outros. Entre eles estão o hidróxido de ferro (Fe(OH)₂), hidroxicarbonato ferroso (Fe₂(OH)₂CO₃) e magnetita (Fe₃O₄). Para temperaturas e pH mais elevados, estudos relatam o predomínio da presença de FeCO₃, Fe₂(OH)₂CO₃ e Fe₃O₄ (Hua *et al.*, 2019).

Em um ambiente aquoso contendo CO₂, a forma mais comum de formação destes filmes é por precipitação (Barker *et al.*, 2018; Elgaddafi *et al.*, 2016; Hua *et al.*, 2019; Nesic, 2007).

3.4.1. Influência de fatores ambientais

Os principais fatores ambientais que influenciam a composição e propriedades do filmes de produtos de corrosão são: temperatura, pH, pressão parcial do CO₂ e especiação química da solução.

Estudos confirmam que a proteção do filme de FeCO₃ melhora com a temperatura, e conseqüentemente diminui a taxa de corrosão dos aços. Porém, alguns estudos demonstraram uma diminuição da espessura do filme com o aumento da temperatura, indicando assim que filmes muito finos e protetores podem ser formados dependendo da temperatura (Elgaddaffi *et al.*, 2016; Lopes, 2017; Hua *et al.*, 2019).

Chen *et al.* (2021) analisaram os efeitos de diferentes temperaturas no comportamento do aço X70 frente a corrosão em água de formação contendo CO₂ a uma pressão de 1,5 MPa. Na Figura 3.2 são apresentadas as taxas de corrosão obtidas por perda de massa para as diferentes temperaturas estudadas após 168 h de exposição ao meio corrosivo.

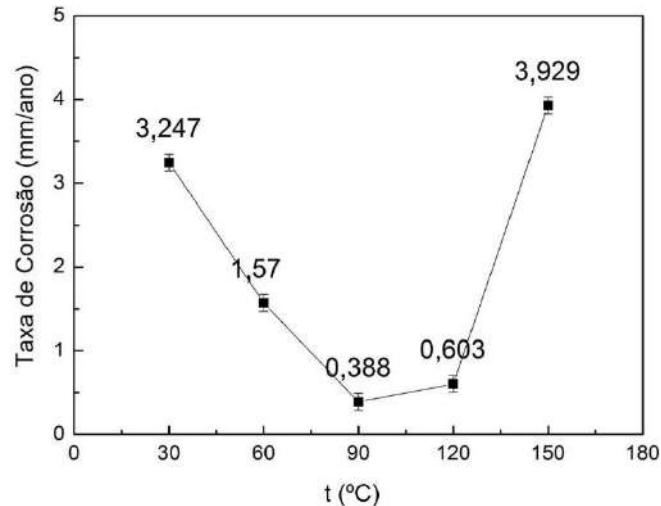


Figura 3.2. Taxa de corrosão do aço X70 para diferentes temperaturas após 168 h de exposição ao meio corrosivo a 1,5 MPa (Adaptado de Chen *et al*, 2021).

É possível observar que à medida que a temperatura aumenta, a taxa de corrosão diminui, atingindo o menor valor a 90°C. Após esta temperatura, a taxa de corrosão passou a aumentar (Chen *et al*, 2021).

Nas imagens de MEV da Figura 3.3 pode-se observar que a 30°C o produto de corrosão formado é amorfo e não recobre totalmente a superfície da amostra, a 60°C há um aglomerado produto de corrosão na superfície da amostra e a 90°C a superfície é recoberta com um filme com características cristalinas. A partir de 120°C é possível identificar uma mudança na morfologia do filme formado na superfície do aço e a 150°C há um aumento na compacidade dos cristais que recobrem a superfície do aço (Chen *et al*, 2021).

Os resultados de EDS apresentados na Figura 3.3 indicam que há presença de Fe, C e o oxigênio nos produtos de corrosão formados para todas as temperaturas estudadas, indicando que estes produtos são compostos basicamente de óxido de ferro e carboneto de ferro. Apenas para 30°C observa-se a presença de MnS que pode indicar a presença de inclusões neste filme e comprovar o que foi discutido nos resultados de MEV que, para a temperatura de 30°C, não houve a cobertura total do substrato (Chen *et al*, 2021).

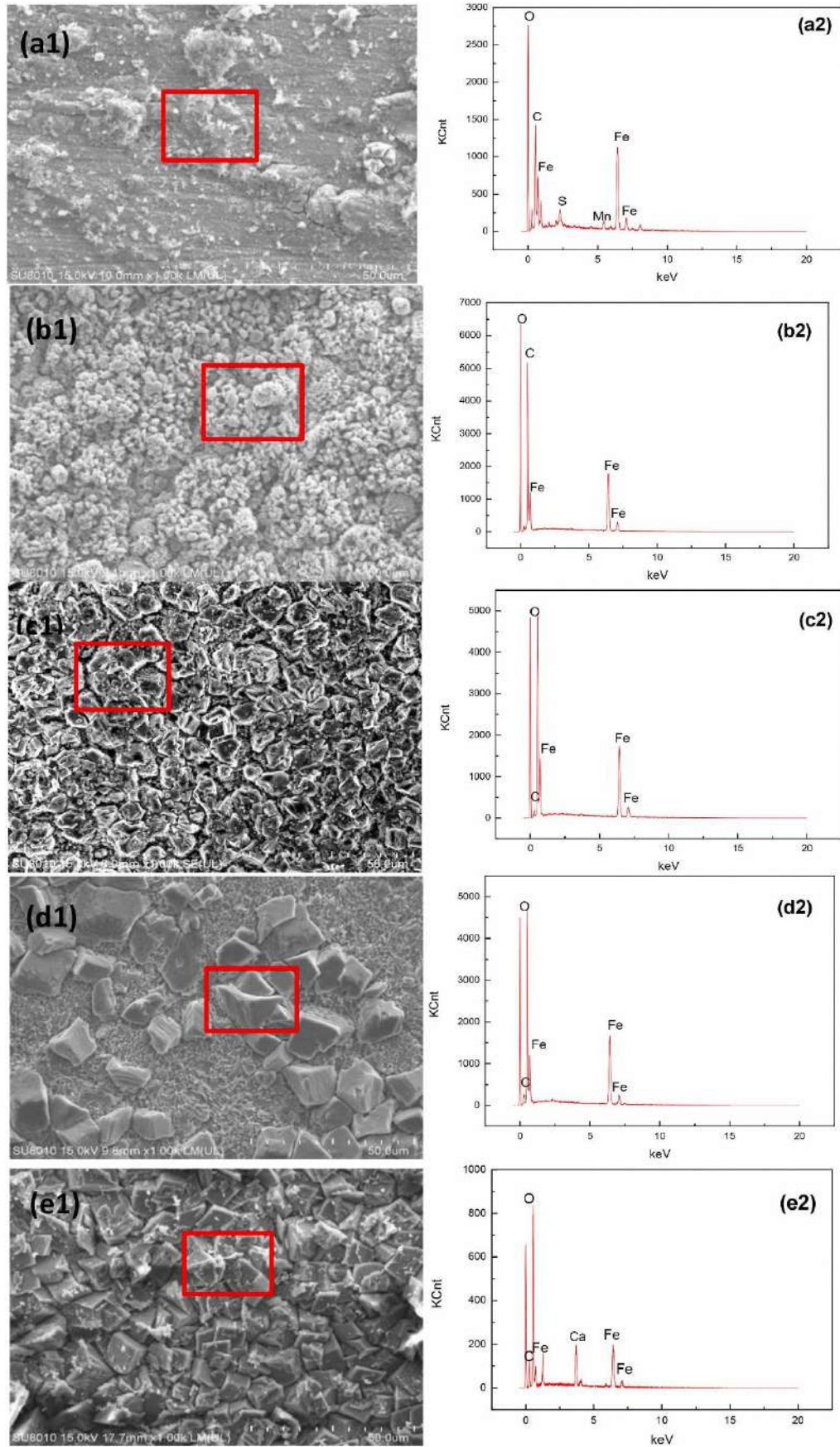


Figura 3.3. Imagens de MEV e EDS da superfície do aço pós corrosão (a) 30 °C, (b) 60°C, (c) 90 °C, (d) 120 °C e (e) 150 °C (Adaptado de Chen *et al*, 2021).

Tavares *et al.* (2019) avaliaram o efeito da adição de carbonato de cálcio na corrosão de aço baixo carbono em ambientes salinos com CO_2 a 80°C e 15MPa . Foram estudados três tempos de imersão diferentes 72 h, 336 h e 672 h a fim de entender o mecanismo de formação dos filmes. Como análises pós corrosão foram utilizadas as técnicas de perda de massa, MEV, EDS e DRX.

Os resultados de perda de massa são apresentados na Figura 3.4. É possível observar que as maiores taxas de corrosão foram obtidas nas amostras que ficaram menos tempo expostas (72 h), independente da solução conter ou não CaCO_3 . Já para 336 h e 672 h, as taxas de corrosão diminuíram consideravelmente com o tempo de imersão e com a adição de CaCO_3 em solução (Tavares *et al.*, 2015).

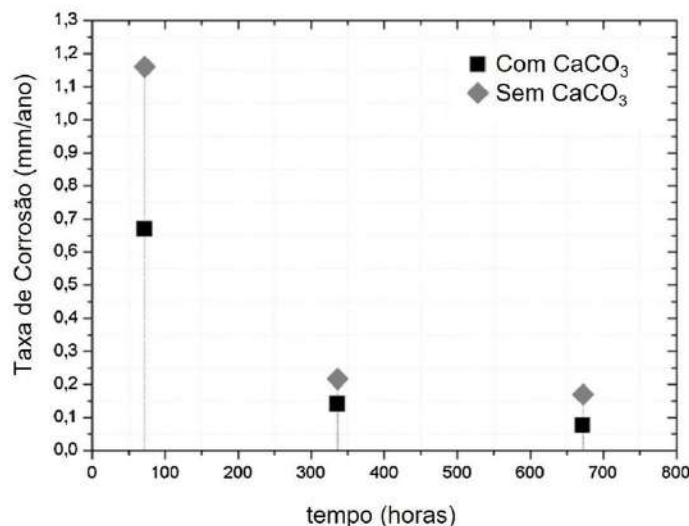


Figura 3.4. Taxas de corrosão obtidas pela técnica de perda de massa para as diferentes condições estudadas (Adaptado de Tavares *et al.*, 2015).

Ainda de acordo com Tavares *et al.* (2015) o filme contendo CaCO_3 apresentou menos resistência aos ensaios de perda de massa. Nestes, foi possível observar que o filme foi removido nos primeiros ciclos de exposição a solução ácida, já o filme formado sem CaCO_3 foi removido no 15º ciclo. Este fato pode ter relação com as espessuras dos filmes e também com as propriedades de adesão dos mesmos.

A Figura 3.5 mostra os resultados de MEV para as diferentes soluções e tempos de exposição. Percebe-se que os filmes recobrem toda a superfície do aço independente da solução utilizada e do tempo de exposição. Nota-se um aumento

gradativo no tamanho dos cristais de carbonato para ambos os meios a medida em que a temperatura é aumentada. Nos filmes formados em solução contendo CaCO_3 o tamanho dos cristais é menor quando comparado com a solução sem CaCO_3 . Além disso, na Figura 3.6 consegue-se perceber a diferença na morfologia dos cristais formados a 672 h entre os meios utilizados. Esta distinção pode ser explicada pela presença de CaCO_3 na solução (Tavares *et al*, 2015).

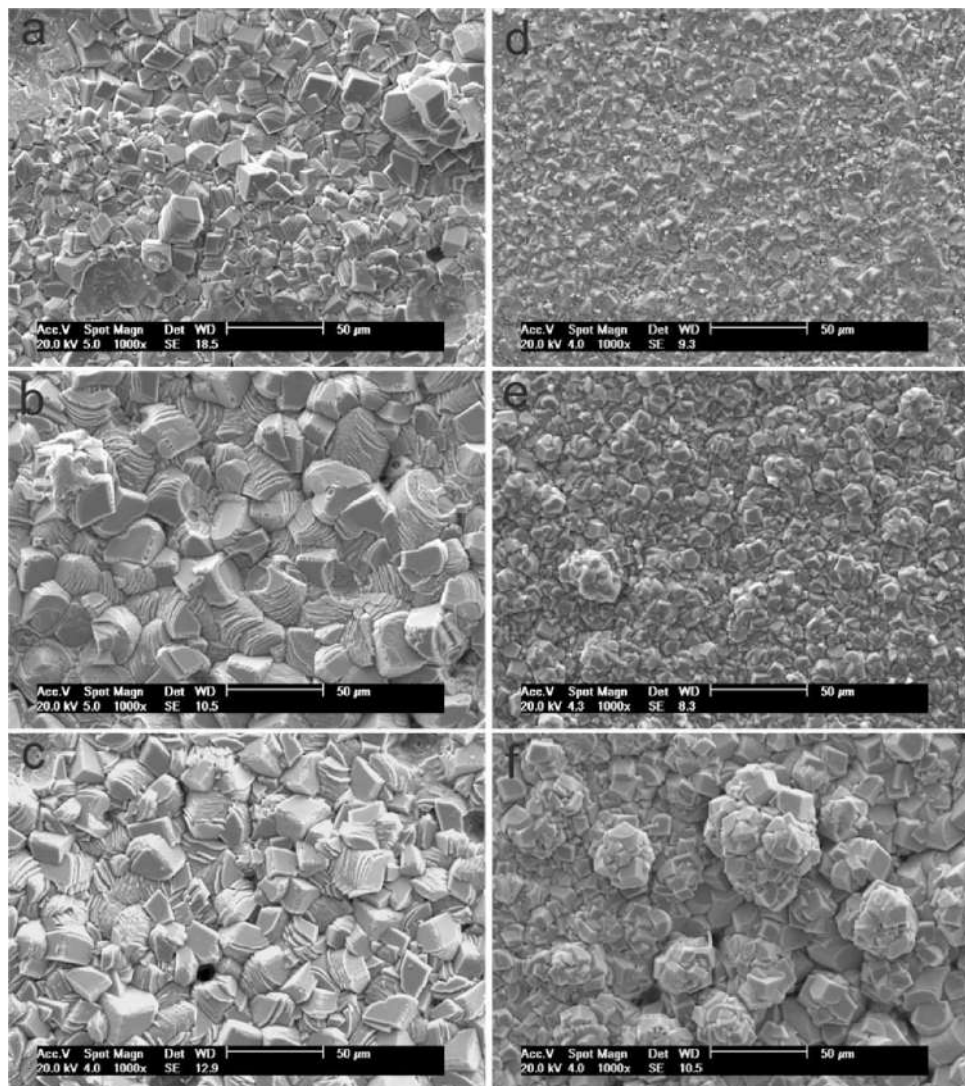


Figura 3.5. Imagens de MEV dos produtos de corrosão formados na superfície dos aços para os diferentes tempos e condições estudadas a) 72 h, b) 336 h e c) 672h sem presença de CaCO_3 e d) 72 h, e) 336 h e f) 772h em presença de CaCO_3 (Tavares *et al*, 2015).

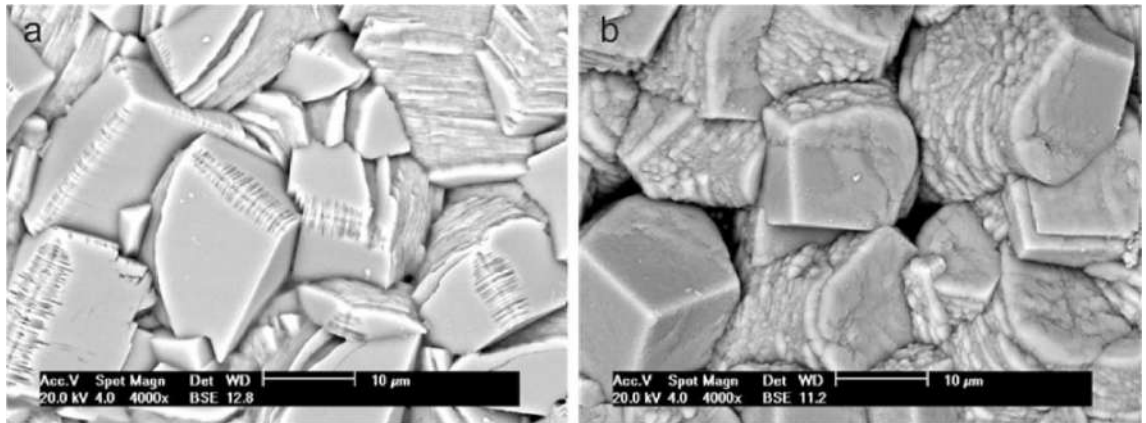


Figura 3.6. Imagens ampliadas de MEV após 672 h de exposição aos meios a) sem CaCO_3 e b) com CaCO_3 (Tavares *et al*, 2015).

A partir da seção transversal do aço, Figura 3.7, é possível observar a espessura dos filmes formados nas diferentes condições estudadas. Quando em presença de CaCO_3 , Figura 3.7d-f, o filme apresentou menor espessura além de maior porosidade quando comparado as amostras expostas a solução sem CaCO_3 (Tavares *et al*, 2015).

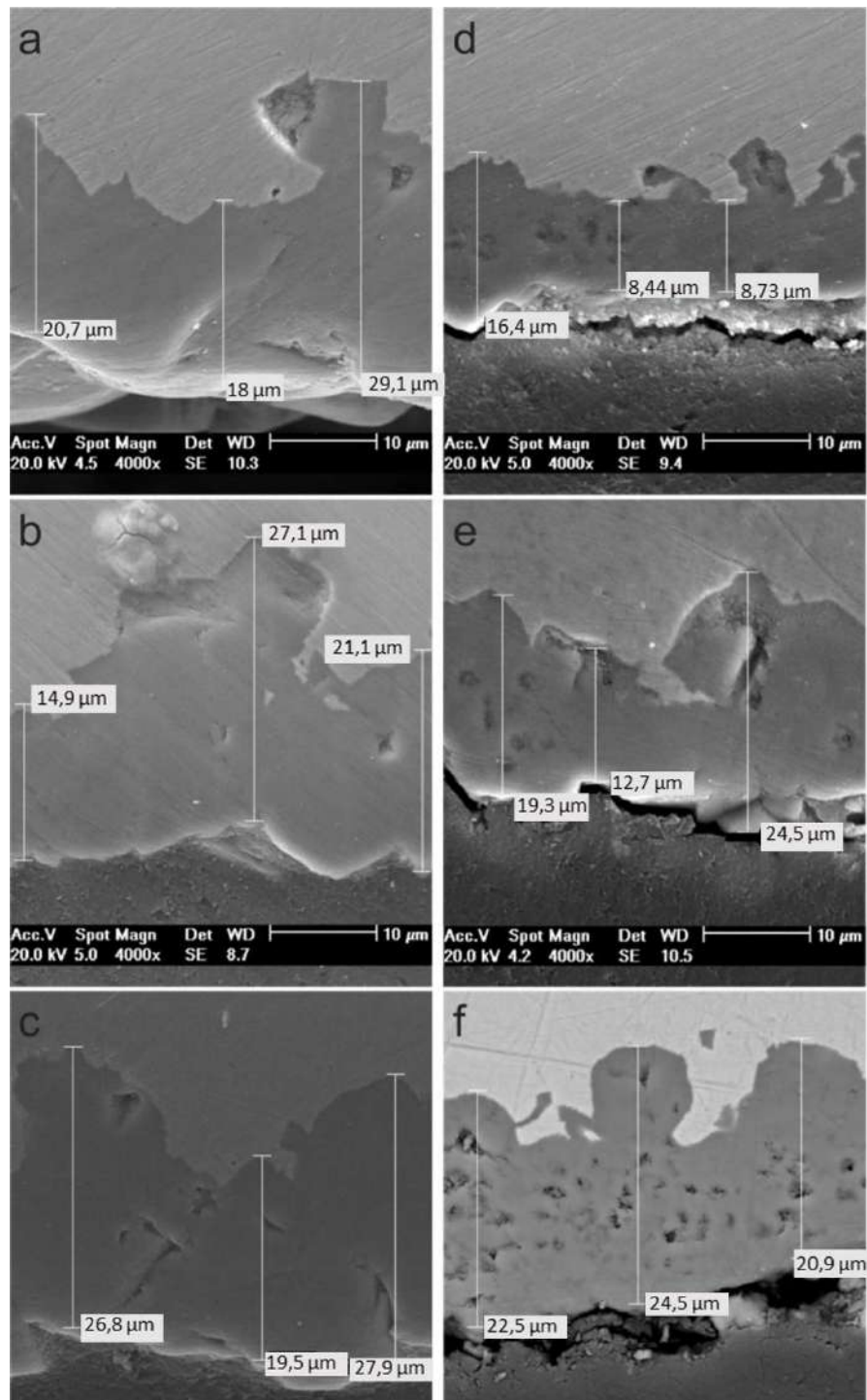


Figura 3.7. Seção transversal dos filmes formados em diferentes meios e temperaturas a) 72 h, b) 336 h e c) 672h sem presença de CaCO₃ e d) 72 h, e) 336 h e f) 672h em presença de CaCO₃ (Adaptado de Tavares *et al*, 2015).

Com os resultados de EDS dos filmes, foi possível identificar que na ausência de CaCO₃ na solução, havia apenas a presença de Fe, O e C nos filmes, indicando a formação de FeCO₃. Já para as soluções contendo CaCO₃, foi detectado Ca além dos

picos de Fe, C e O, sugerindo assim a formação de um carbonato misto (Tavares *et al*, 2015).

Confirmando os resultados obtidos por EDS, pela difração de raios X, Figura 3.8, podemos averiguar os picos de FeCO_3 para a solução sem CaCO_3 e picos de carbonatos mistos para a solução contendo CaCO_3 . Pode-se observar que há um deslocamento dos ângulos quando há presença de Ca^{2+} na solução, já que os átomos de Fe são substituídos por átomos de Ca na rede cristalina devido ao maior raio atômico do Ca (Tavares *et al*, 2015).

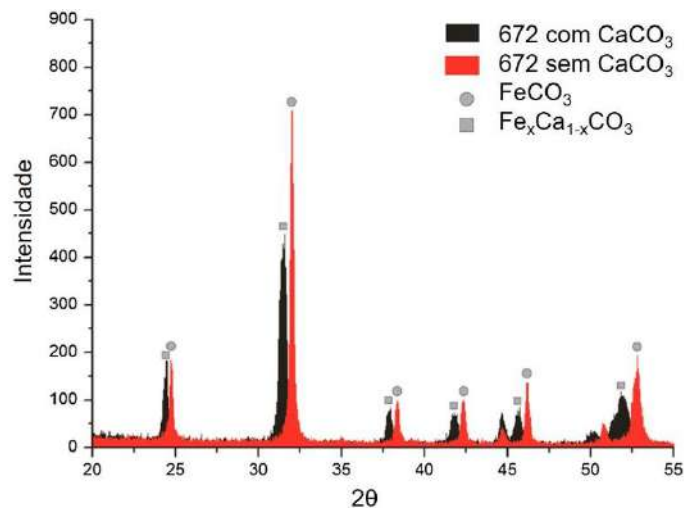


Figura 3.8. Espectros de difração de raios X formados após 672 para soluções com e sem CaCO_3 (Adaptado de Tavares *et al*, 2015).

Com o objetivo de analisar o comportamento e a capacidade de proteção dos filmes formados nas diferentes condições Tavares *et al.* (2019) fizeram o uso da técnica de polarização potenciodinâmica. A Figura 3.9 apresenta os resultados dos ensaios realizados após 672 h de imersão em solução contendo ou não CaCO_3 . Pode-se observar que a amostra exposta à solução contendo CaCO_3 apresentou potencial mais ativo e menor densidade de corrente de corrosão, indicando uma maior proteção do filme formado nesta condição.

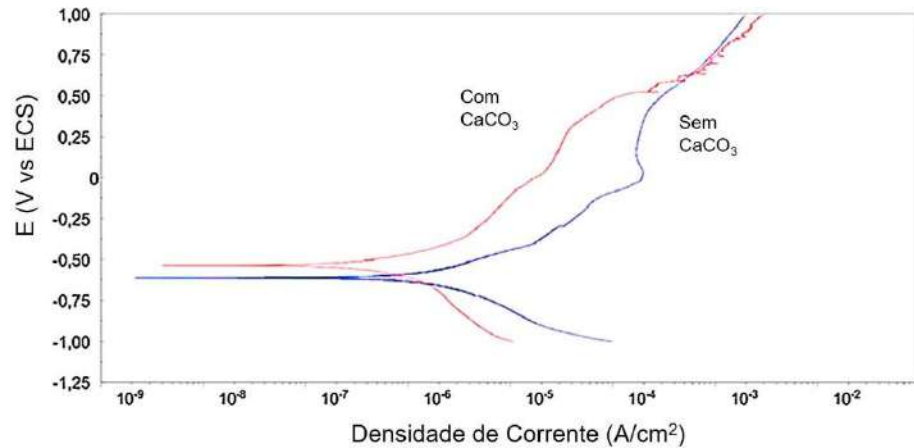


Figura 3.9. Polarização potenciodinâmica dos filmes formados após 672 em solução contendo ou não CaCO_3 (Adaptado de Tavares *et al* 2015).

Wang *et al.* (2021) publicaram um estudo sobre as características anticorrosivas dos produtos de corrosão formados de FeCO_3 e $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{Mg}_z\text{CO}_3$ em aço carbono em ambiente com alta temperatura e pressão de CO_2 . As condições utilizadas foram 90°C e 13,3 bar de CO_2 , tempos de exposição ao meio, tanto de NaCl quanto para salmoura foi de 1, 2 e 7 dias. Por meio de análise por MEV, foi possível observar diferença na morfologia e tamanho dos cristais entre uma solução e outra, após 1 dia de exposição, os cristais formados em solução salmoura foram maiores, porém, recobrem menos a superfície conforme apresentado na Figura 3.10.

A partir das imagens do corte transversal das amostras, pode-se observar que a formação do filme é mais homogênea em solução de NaCl. Quando a amostra foi exposta a solução salmoura o filme não foi formado de forma homogênea além de apresentar lacunas em alguns pontos. A espessura do filme formado em meio de NaCl foi semelhante para os 3 tempos de imersão diferentes, na salmoura houve um aumento gradativo na espessura, mas não uniforme ao longo da superfície do substrato (Wang *et al*, 2021).

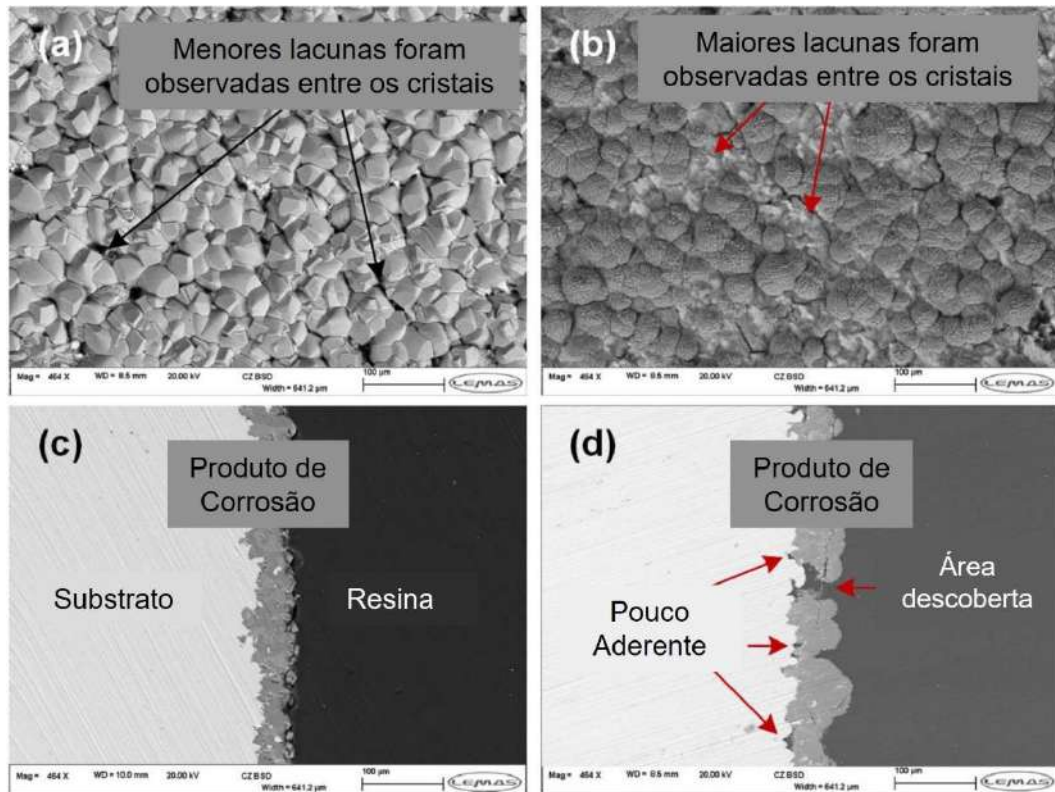


Figura 3.10. Imagens de MEV dos produtos de corrosão formados em solução a) NaCl, b) Salmoura, c) seção transversal em solução de NaCl e d) seção transversal em solução de salmoura (Wang *et al*, 2021).

Por meio de análise de DRX, verificou-se que os produtos de corrosão formados em solução de NaCl eram compostos apenas de FeCO_3 , independente do tempo de exposição das amostras. Já para a solução complexa, em 1 dia há detecção de CaCO_3 além de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{Mg}_z\text{CO}_3$, com o aumento para 3 e 7 dias, não foi possível mais observar CaCO_3 (Wang *et al*, 2021).

A estrutura interna do produto de corrosão formado foi analisada por meio da técnica de feixe de íon focalizado (FIB, do inglês focused ion beam), onde foi possível observar a partir do corte transversal, que em meio de NaCl o filme de FeCO_3 apresenta uma compacidade maior além de menor quantidade de poros em sua estrutura, conforme Figura 3.11a-b. Na amostra exposta a solução complexa há uma maior quantidade de poros, principalmente na área de interação entre o produto de corrosão e o substrato, que pode ser responsável pela permeação da solução e redução na capacidade de proteção do produto de corrosão. As imagens de microtomografia Figura 3.11 c-d, corroboram com os resultados de FIB, é possível

observar que há uma maior quantidade de poros no produto de corrosão formado de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{Mg}_z\text{CO}_3$ (Wang *et al*, 2021).

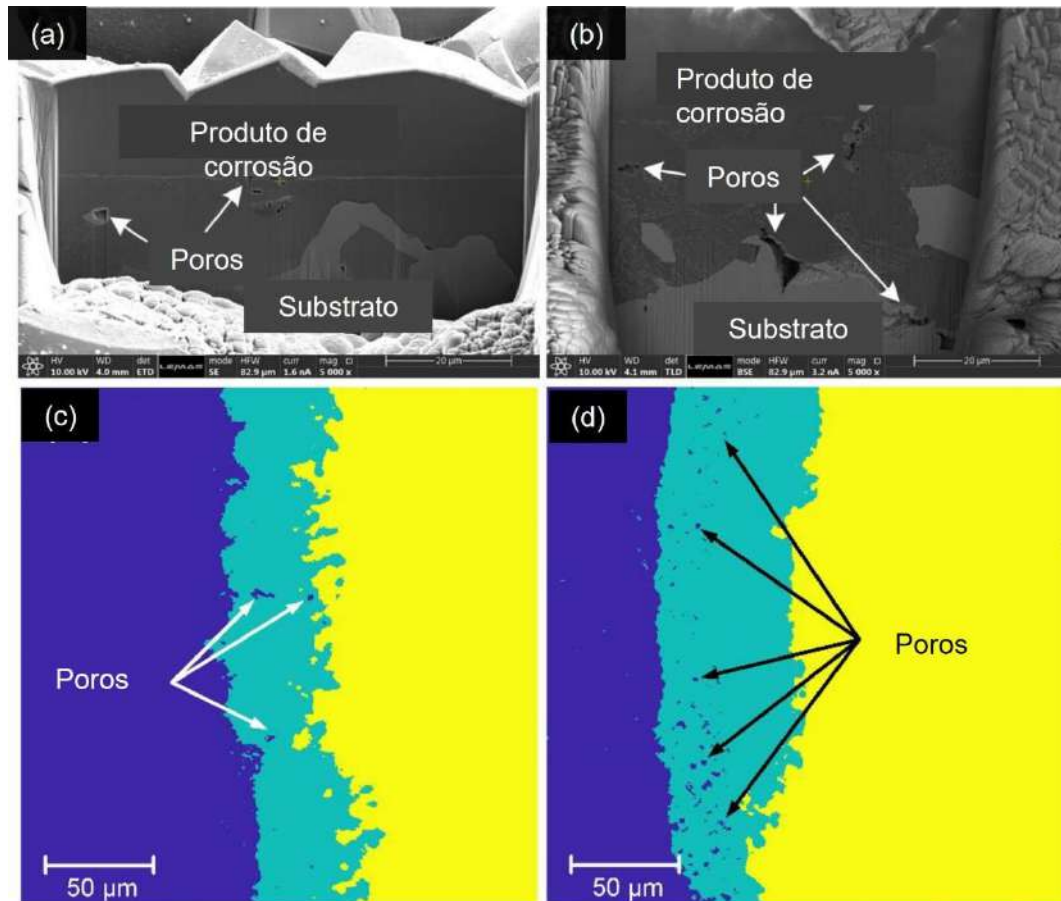


Figura 3.11. Imagens de FIB da seção transversal do aço exposto ao meio de a) NaCl, b) Salmoura após 1 dia de exposição e imagens de microtomografia após 2 dia de exposição aos meios de c) NaCl e d) Salmoura (Adaptado de Wang *et al*, 2021).

Por meio da técnica de polarização potenciodinâmica, realizada nas amostras contendo ou não filme de produto de corrosão, os autores observaram que nas amostras contendo filme, os potenciais se tornaram mais ativos e a densidade de corrente de corrosão diminuiu, indicando um aumento na resistência a corrosão. Conforme é observado na Figura 3.12, a medida em que houve crescimento dos produtos de corrosão na superfície do aço, quando o tempo de exposição foi aumentado de 2 para 7 dias, houve um aumento na capacidade de proteção dos filmes formados. As menores densidades de corrente e potenciais mais ativos foram identificados nas amostras contendo filme de FeCO_3 , sugerindo então que o este filme

formado tem maior capacidade de proteção quando comparado aos filmes de carbonatos mistos (Wang *et al*, 2021).

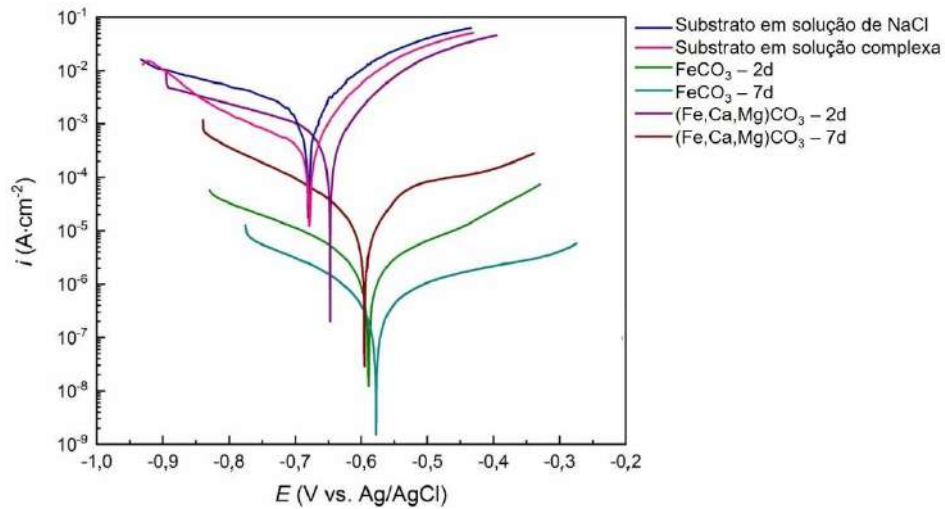


Figura 3.12. Curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes soluções e tempos de exposição (Adaptado de Wang *et al*, 2021).

Com o intuito de avaliar o comportamento dos produtos de corrosão formados e sua capacidade de proteção, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada, Figura 3.13. Nota-se que para 0,5 h de exposição a resistência da solução (R_s) é semelhante para ambos os meios utilizados além do valor de Z' permanecer o mesmo para as duas condições (Wang *et al*, 2021).

Após 1 dia, os valores de impedância aumentaram consideravelmente em relação a 0,5 h. Para a amostra exposta a solução de NaCl os valores dobraram em comparação ao mesmo tempo na solução de salmoura, indicando uma maior resistência a corrosão na amostra de NaCl. Segundo os autores, este fato pode ser explicado devido ao filme formado em solução de NaCl ser menos poroso quando comparado ao formado em salmoura (Wang *et al*, 2021).

Para os tempos maiores de 2 dias, em solução contendo NaCl, pode-se observar uma linearidade nas curvas indicando uma possível ocorrência de difusão no filme formado, indicado pelo elemento de Warburg no circuito equivalente proposto. Já para a solução de salmoura observa-se apenas o desaparecimento do loop indutivo após 3 dias e não há indícios de difusão (Wang *et al*, 2021).

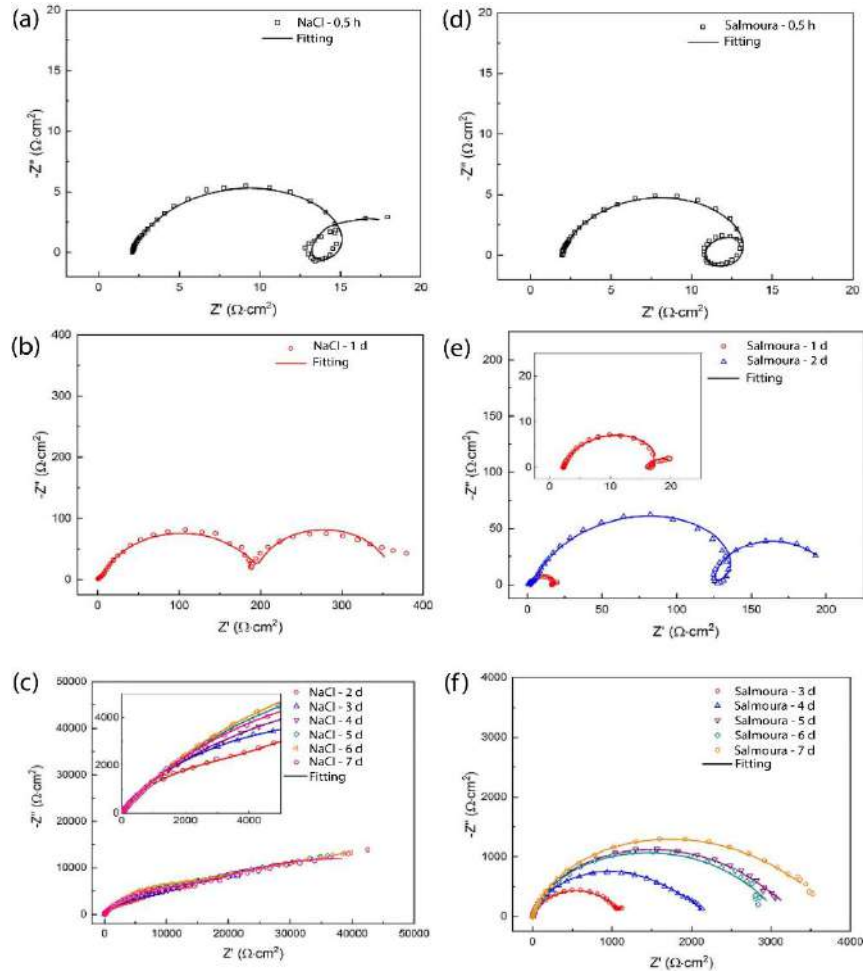


Figura 3.13. Diagrama de Nyquist após diversos tempos de exposição para as amostras recobertas por produtos de corrosão de FeCO_3 e $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{Mg}_z\text{CO}_3$ a 90°C e pressão de 13,3 bar (Adaptado de Wang *et al*, 2021).

A Figura 3.14 apresenta as imagens em 2D e 3D da superfície do aço após remoção dos filmes de produtos de corrosão. Fica evidente que a amostra exposta a solução contendo NaCl apresentou uma superfície mais uniforme quando comparada com a amostra exposta a salmoura. Além disso, é possível perceber que há pontos de corrosão localizada na amostra que continha o filme misto. Estes resultados confirmam o que já foi discutido anteriormente, o filme de carbonato misto, pela sua maior porosidade e menor compactidade do filme, tende a corroer mais e de forma mais agressiva que o de FeCO_3 (Wang *et al*, 2021).

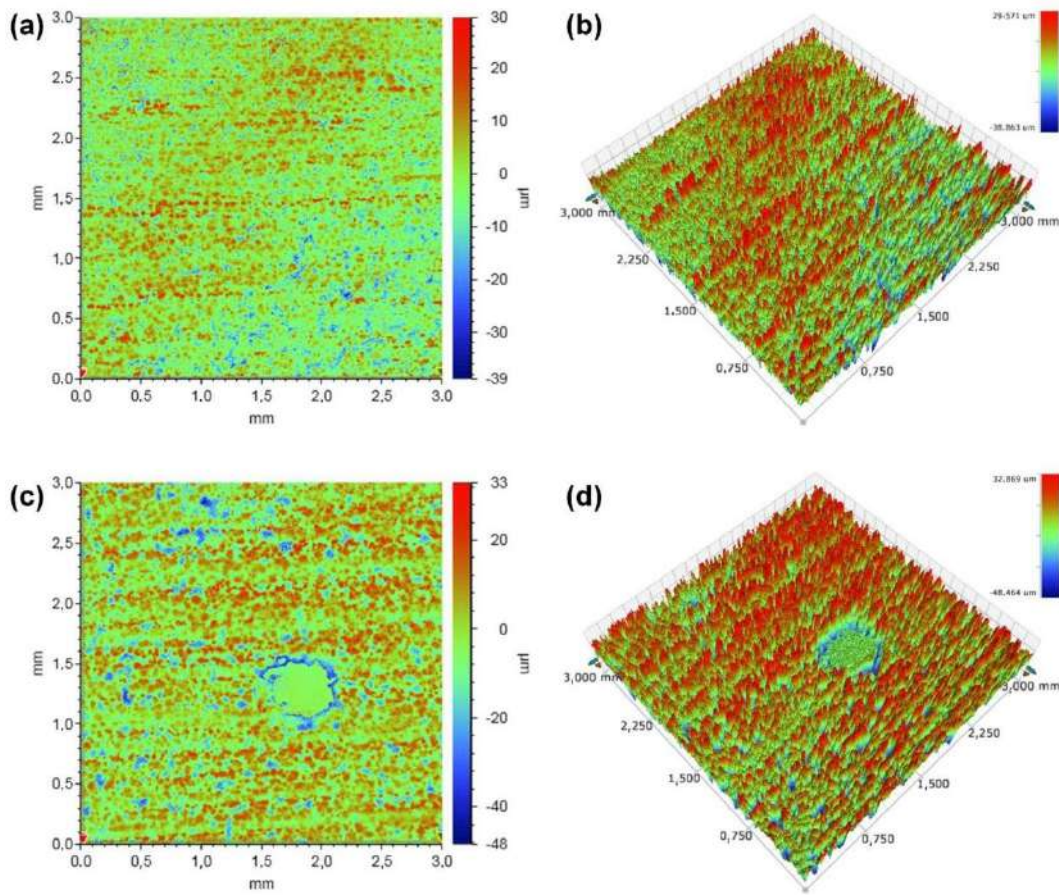


Figura 3.14. Perfilometria da superfície do aço após remoção dos filmes (a)(b) filme formado em solução de NaCl e (c)(d) filme formado em solução de salmoura (Adaptado de Wang *et al*, 2021).

Hua *et al.* (2019) estudaram a formação de FeCO_3 e Fe_3O_4 em aço carbono e analisaram as capacidades de proteção contra a corrosão por CO_2 , para diversas temperaturas e pressões. Na Figura 3.15 é possível observar as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do aço corroído após 48h de exposição para temperaturas variadas (90, 150, 200 e 250°C) em meio de NaCl em pressões de 13,3, 14,3, 15,4 e 15,4 bar, respectivamente. Nota-se que para as temperaturas de 90 e 150°C há na superfície uma camada densa e compacta de produto de corrosão. Quando a temperatura aumenta para 200°C, há um distanciamento maior dos cristais, diminuindo assim a cobertura da superfície. Para 250°C os cristais se tornam aleatórios e são encontrados em menor quantidade. As taxas de corrosão encontradas foram: 3,19, 0,57, 0,36, 0,38 mm/ano para as temperaturas de 90, 150, 200 e 250°C, respectivamente. Dessa forma, é possível observar que a taxa geral de corrosão reduziu com o aumento da temperatura,

indicando que, com o aumento da temperatura, a formação do filme protetor é acelerada (Hua *et al.*, 2019).

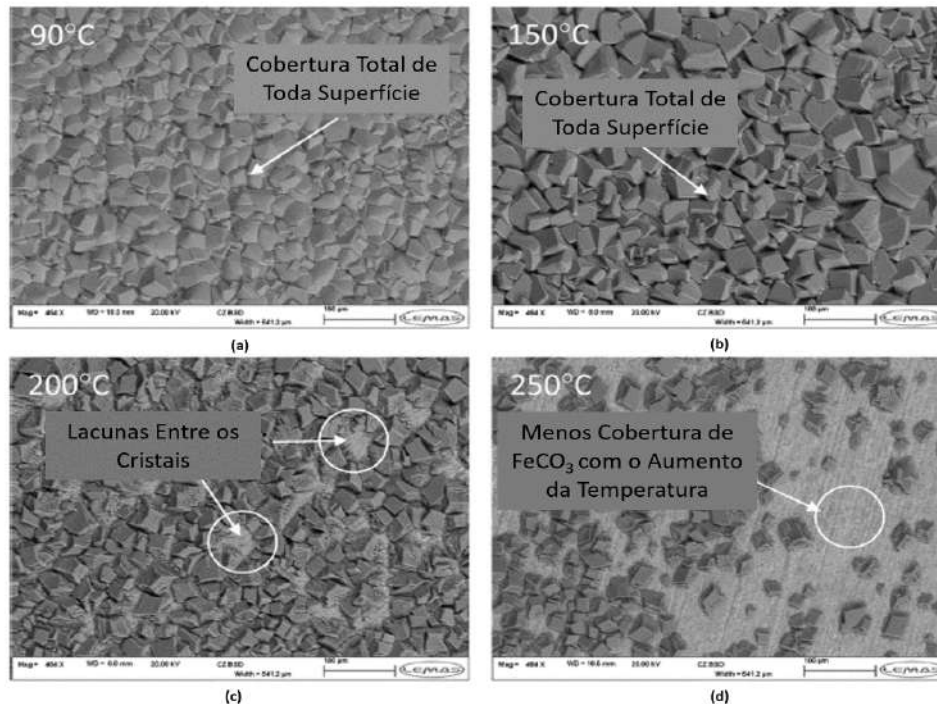


Figura 3.15. Produtos de corrosão formados nas superfícies do aço carbono X65 após 48h de exposição em CO₂ saturado em solução de 4,9% em peso de NaCl em pressões de 13,3; 14,3; 15,4; 15,4 bar respectivamente (a) 90 °C, (b) 150 °C (c) 200 °C e (d) 250 °C (Adaptado de Hua *et al.*, 2019).

Embora a maioria dos estudos mostrem que a proteção, a cinética e a adesão dos filmes de FeCO₃ aumentam com a temperatura, não existe este mesmo consenso sobre a partir de qual temperatura os filmes de FeCO₃ se formam (Barker *et al.*, 2018).

O impacto mais relevante relacionado ao pH está indiretamente ligado com as taxas de corrosão, já que o pH altera as condições de formação dos filmes de carbonato que são capazes de reduzir o processo de corrosão ao criar uma barreira protetora na superfície do aço. Um pH elevado tem como consequência redução da solubilidade do carbonato de ferro e resulta no aumento da taxa de precipitação e maior tendência a incrustações (Nesic, 2007). Em razão da cinética da precipitação de FeCO₃ ser lenta, a supersaturação deve exceder na superfície do aço por um fator de 10-100 para que se forme a camada protetora. Por ter relação direta com a precipitação de FeCO₃, o aumento de pH na solução leva a uma diminuição da concentração de Fe²⁺ essencial para a precipitação do FeCO₃ (Barker *et al.*, 2018).

Geralmente, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da pressão parcial de CO_2 (Nesic, Lee e Ruzic, 2002). Quando há um ambiente termodinamicamente favorável, o aumento da pressão parcial de CO_2 pode propiciar a precipitação de FeCO_3 (Barker *et al.*, 2018).

Em um pH constante, o aumento da pressão parcial de CO_2 pode levar a um aumento na concentração de CO_3^{2-} na solução e, conseqüentemente, um aumento na supersaturação que acaba acelerando a precipitação (Barker *et al.*, 2018).

Em um estudo sobre a solubilidade de Fe^{2+} em solução de NaCl , em termos dos efeitos da pressão parcial de CO_2 , Dugstad (2006) mostrou, conforme Figura 3.16, que a medida em que a pressão parcial de CO_2 aumentava, para pH constante e temperatura de 60°C , a solubilidade de Fe^{2+} atingiu um valor máximo quando o pH do sistema era 5 e 5,5. Quando o pH era 4,5 conforme a pressão aumentava, havia uma solubilidade máxima de Fe^{2+} oposto ao que aconteceu quando o pH era 6.

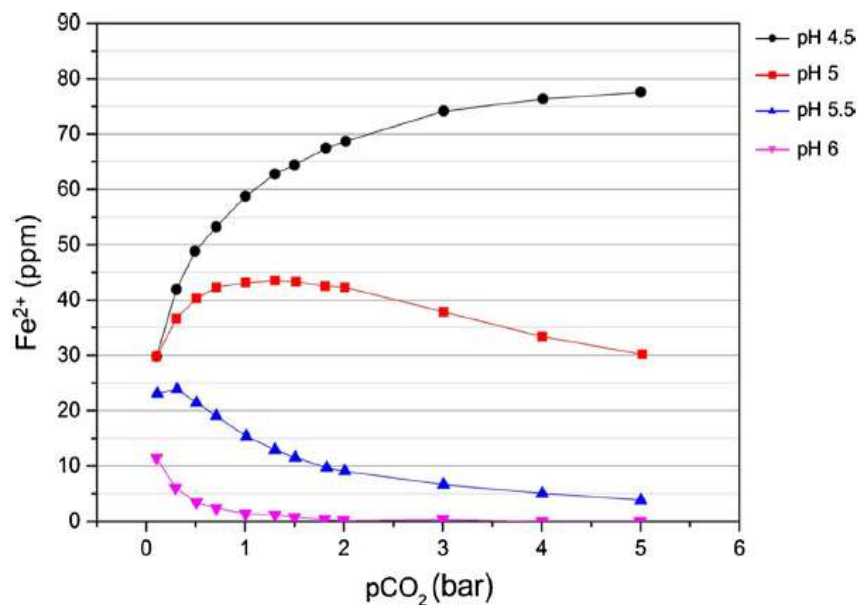


Figura 3.16. Concentração de Fe^{2+} para alcançar a saturação de FeCO_3 em diferentes níveis de pH 4,5, 5, 5,5 e 6 (Dugstad, 2006 apud Barker *et al.*, 2018).

Como já mencionado anteriormente, Hua *et al.* (2019) estudaram, além do efeito da temperatura, o efeito da pressão parcial de CO₂ na corrosão de um aço X65. Após análises, foi relatado que a taxa de corrosão aumentou com o aumento da pressão parcial de CO₂ e a menor taxa de corrosão encontrada foi de 0,17 mm/ano para uma temperatura de 200 °C e pressão 2,7 bar de CO₂. Quando a pressão foi aumentada para 28,5 bar, para a mesma temperatura, foi obtida uma taxa de corrosão de 0,41 mm/ano. Este fato pode ser explicado pela redução de pH que foi causada pelo aumento da pressão, que resulta em um aumento do grau de corrosividade da solução já que ocorre o aumento da concentração de íons H⁺.

As imagens apresentadas na Figura 3.17 são do aço X65 após ser exposto por 48h a uma temperatura de 200 °C para diferentes pressões parciais (2,7; 6,5; 15,4 e 28,5 bar). É possível observar que para uma pressão de 2,7 bar, alguns pontos de produto de corrosão compostos por FeCO₃ em conjunto com Fe₃O₄, conforme identificados por análises de difração de raios X. Quando a pressão foi elevada a 6,5 bar há uma maior quantidade de FeCO₃ formando-se na superfície do aço. Para a pressão de 15,4 bar ainda foi possível observar alguns espaços vazios entre os cristais. Já para a maior pressão, 28,5 bar observa-se uma camada densa e compacta de FeCO₃.

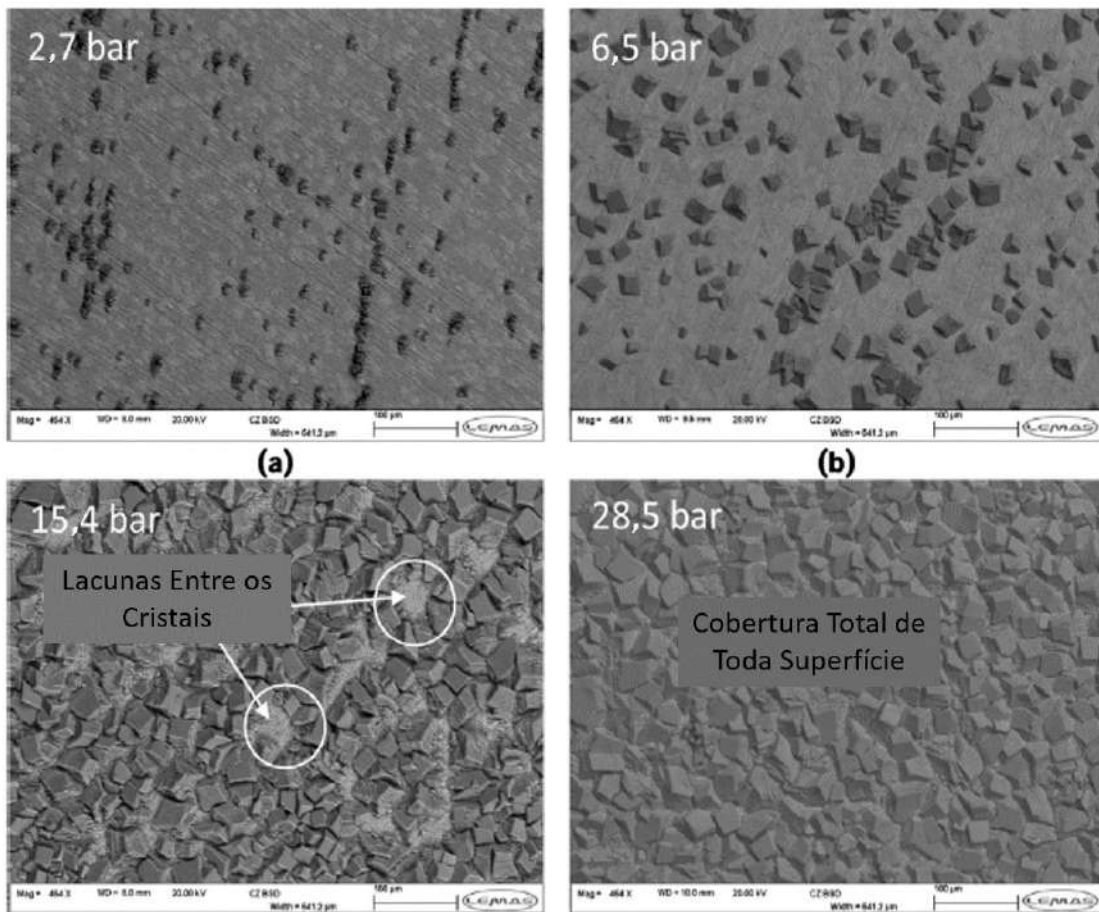


Figura 3.17. Produtos de corrosão formados nas superfícies de aço carbono X65 após 48 h de exposição em solução composta por 4,9% em peso de NaCl em diferentes pressões. (a) 2,7 bar, (b) 6,5 bar, (c) 15,4 bar e (d) 28,5 bar (Adaptado de Hua *et al.*, 2019).

Quando as circunstâncias não possibilitam a formação do filme de FeCO_3 protetor, a taxa de corrosão aumenta ao mesmo tempo que a pressão parcial de CO_2 aumenta. No entanto, esse aumento da pressão parcial de CO_2 pode viabilizar a precipitação de FeCO_3 quando a sua formação é termodinamicamente favorável. Mas, em alguns casos específicos pode acabar tornando a precipitação pouco favorável (Barker *et al.*, 2018).

A química da solução influencia na cinética de precipitação de FeCO_3 , sendo que esta tem efeito (Barker *et al.*, 2018):

- na taxa de corrosão, interferindo no fluxo de Fe^{2+} na superfície do aço e consequentemente alterando o pH do meio;

- na formação de outros filmes minerais e de carbonatos mistos, como $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$;
- na atividade de Fe^{2+} e CO_3^{2-} que influencia na saturação dos níveis de FeCO_3 .

É importante que se analise na precipitação de FeCO_3 se os íons presentes no produto de corrosão se originam majoritariamente dos liberados pela superfície do aço ou são oriundos da solução enquanto o sistema está supersaturado (Barker *et al.*, 2018).

A concentração de cloretos tem muita influência na taxa de corrosão. O aumento de salinidade da água de formação leva uma redução não linear na taxa de corrosão, o que pode ter relação com o fato de que o NaCl diminui a solubilidade de CO_2 , diminuindo a quantidade de CO_2 dissolvido. Em presença deste tipo de solução tem-se formação de filme de FeCO_3 acompanhado de Fe_3O_4 em temperatura mais altas (Barker *et al.*, 2018).

Segundo Rizzo *et al.* (2020), além do carbonato de ferro, geralmente são identificados filmes de carbonato de cálcio, sendo que o cálcio pode ser encontrado na água de formação ou na água do mar. Assim, quando há CO_2 dissolvido no meio, os íons Ca^{2+} são capazes de precipitar como CaCO_3 , alterando as propriedades dos filmes de produtos de corrosão.

3.4.2. Propriedades dos produtos de corrosão

Conforme descrito anteriormente, aços ao carbono sofrem degradação em virtude da corrosão em meio aquoso contendo CO_2 , na qual o principal produto que se forma é o carbonato de ferro (FeCO_3). A precipitação na superfície do aço ocorrerá quando o produto entre a concentração de íons de ferro (Fe^{2+}) e de íons carbonato (CO_3^{2-}) exceder o limite de solubilidade. Em certas condições de formação, os filmes de carbonato de ferro podem ser considerados protetores e reduzirão a taxa de corrosão, já que limitam o transporte de espécies químicas envolvidas nas reações eletroquímicas (Barker *et al.*, 2018; De motte *et al.*, 2018; Elgaddafi *et al.*, 2016; Hua *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2012).

Tanto a integridade quanto a microestrutura e as propriedades do produto de corrosão interferem no efeito de proteção ao aço. Segundo Cui et al. (2019) há quatro características que podem ser utilizadas a fim de avaliar a capacidade de proteção da camada do produto: densidade, adesão, estabilidade e o grau de cobertura da superfície. Quando o produto de corrosão sofre algum dano, como formação de trincas ou é dissolvido, pode ocorrer corrosão severa por pite ou tipo mesa neste local (Gao et al., 2011 apud Cui et al., 2019). Por outro lado, a formação e posterior deterioração do filme por efeitos mecânicos ou químicos, além da cobertura não uniforme da camada, poderá ser um antecessor de corrosão localizada (Barker et al., 2018).

Muitas pesquisas têm sido realizadas a fim de conhecer todos os mecanismos e processos eletroquímicos relacionados à corrosão por CO₂, porém menos atenção tem sido dada ao desenvolvimento de modelos para prever a nucleação e crescimento de FeCO₃ e as diferentes propriedades eletroquímicas e mecânicas que a formação deste produto de corrosão pode conferir à superfície do metal. Uma vez que não há muita exploração do tema, gera-se um vazio que, se for preenchido, contribuirá para o melhor entendimento do mecanismo de corrosão localizada, fazendo assim com que se aprimore a segurança e confiabilidade do uso de aços, especialmente de dutos ou tubulações (Barker et al., 2018; Kermani e Morshed, 2003).

Os estudos existentes tem sido focados na investigação da composição e microestrutura destes produtos de corrosão em função de variáveis ambientais, mas são escassos os trabalhos que investigam as propriedades protetivas destes filmes por meios de técnicas eletroquímicas, bem como as propriedades mecânicas dos mesmos.

3.4.2.1. **Propriedades mecânicas dos produtos de corrosão**

Uma propriedade mecânica importante é a tenacidade à fratura dos produtos de corrosão, sendo que quanto menor for a tenacidade à fratura do filme formado, maior é a probabilidade de ocorrer fissuras. A tenacidade à fratura pode ser determinada por meio da técnica de indentação de Vickers (ou Teste de Indentação Instrumentada) na seção transversal do filme polido e pode ser calculada conforme Equação 3.6 (Cui et al., 2019).

$$K_{IC} = \frac{0,0294d\sqrt{EL}}{c^{\frac{3}{2}}}$$

(3.6)

Sendo d o comprimento da diagonal de indentação (em mm), E o módulo de Young (em GPa), L a carga aplicada (em N) e c o comprimento entre o centro da impressão e a ponta da trinca (em mm) (Cui *et al.*, 2019).

Zhu *et al* (2012) estudaram as propriedades mecânicas dos produtos de corrosão formados em um aço P110 para diferentes temperaturas 50, 70, 100 e 130 °C, em presença de CO₂, e a relação com a taxa de corrosão. Para os testes de corrosão utilizaram uma solução que simula uma água formação de um campo de petróleo, pressão de 10 MPa e 168 h de tempo de exposição.

Para a determinação das propriedades de dureza e módulo de Young utilizaram teste de indentação instrumentada Vickers. O módulo de Young do produto de corrosão foi determinado a partir da curva de carregamento-descarregamento, a tenacidade à fratura foi medida em partes polidas do filme de produto de corrosão e posteriormente calculada de acordo com a Equação 3.6. A Figura 3.18 apresenta os resultados obtidos de dureza e módulo de Young para as diferentes temperaturas estudadas.

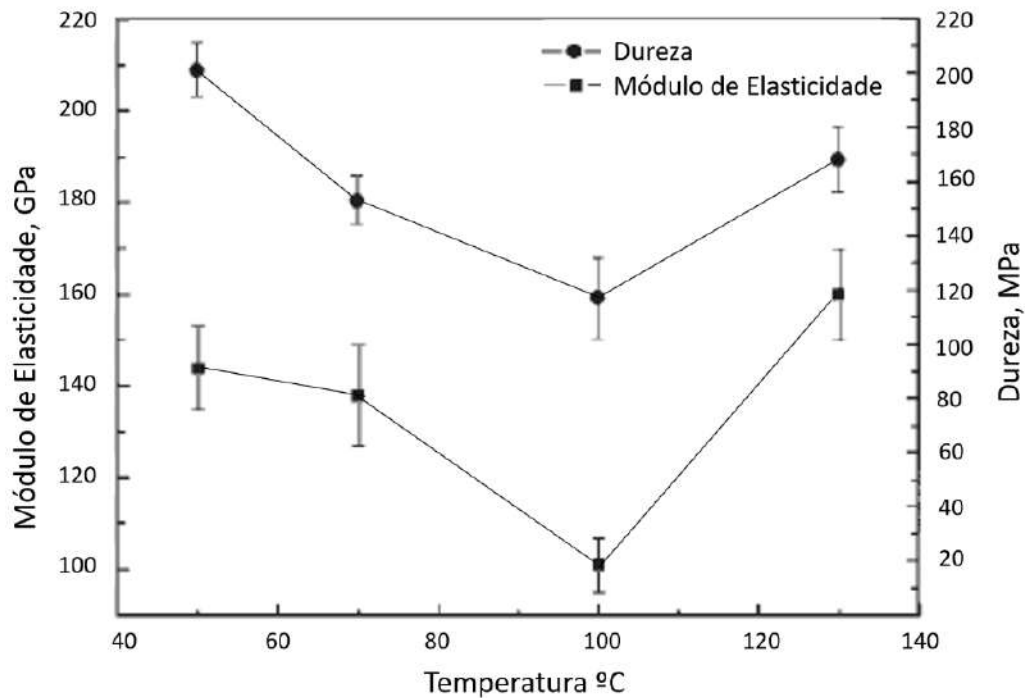


Figura 3.18. Dureza e módulo de Young dos produtos de corrosão formados (Adaptado de Zhu *et al.*, 2012).

É possível observar que à medida em que a temperatura aumenta, até atingir 100°C, tanto módulo de Young quanto a dureza diminuem. Porém, acima desta temperatura ocorre uma inversão neste comportamento e há um aumento da dureza e do módulo de Young. A dureza do filme depende, geralmente, da estrutura e da compacidade do produto de corrosão formado na superfície do metal, ou seja, quanto menor a aderência do filme na superfície do metal, menor a dureza do produto formado. O módulo de Young tem relação com a porosidade do produto de corrosão (Ramachandran, Campbell e Ward, 2000).

Neste mesmo trabalho, por meio da indentação de Vickers foram obtidos os valores de tenacidade à fratura, os quais são apresentados na Figura 3.19. Os autores salientam que há um comportamento semelhante aos obtidos nos testes de dureza e módulo de elasticidade. Os valores de tenacidade à fratura diminuíram até um valor mínimo (100 °C) e em seguida aumentaram com o aumento da temperatura de formação do produto. Para explicar este comportamento Zhu *et al.* (2012) constataram que os produtos de corrosão formados a 100°C eram mais espessos e menos aderentes a superfície do metal, por essa questão, o produto formado a 100 °C teve uma tenacidade à fratura menor.

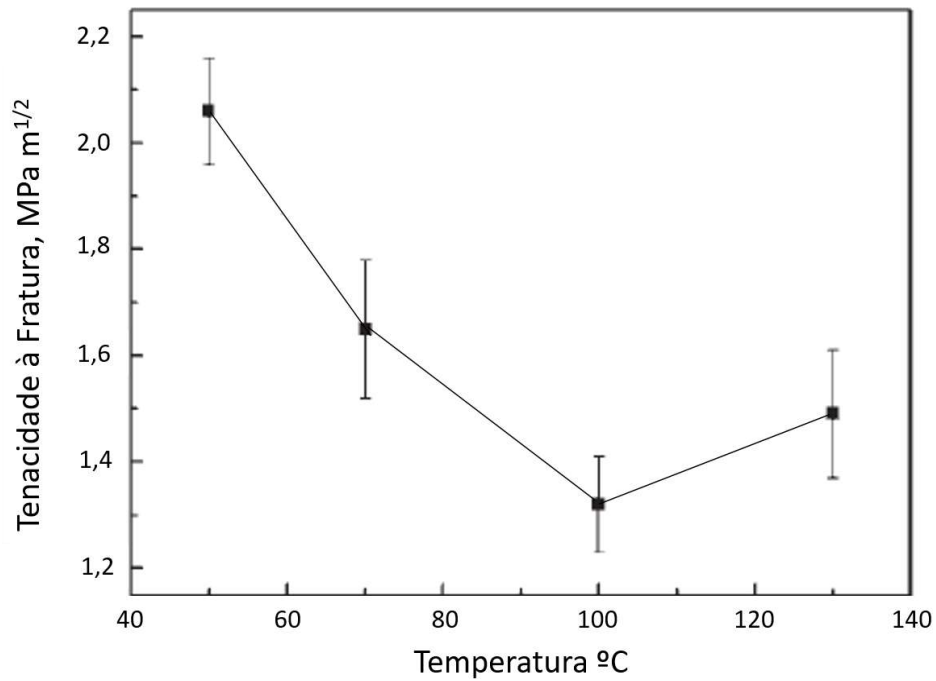


Figura 3.19. Tenacidade à fratura dos produtos de corrosão formados (Adaptado de Zhu *et al.*, 2012).

Os autores também observaram que a taxa de corrosão apresentou um comportamento inversamente similar às propriedades mecânicas e ao módulo de elasticidade, aumentando até um valor máximo (100 °C) e depois diminuindo à medida que a temperatura passou de 100°C para 200°C. A maior taxa de corrosão foi encontrada em 100 °C, como apresentado na Figura 3.20.

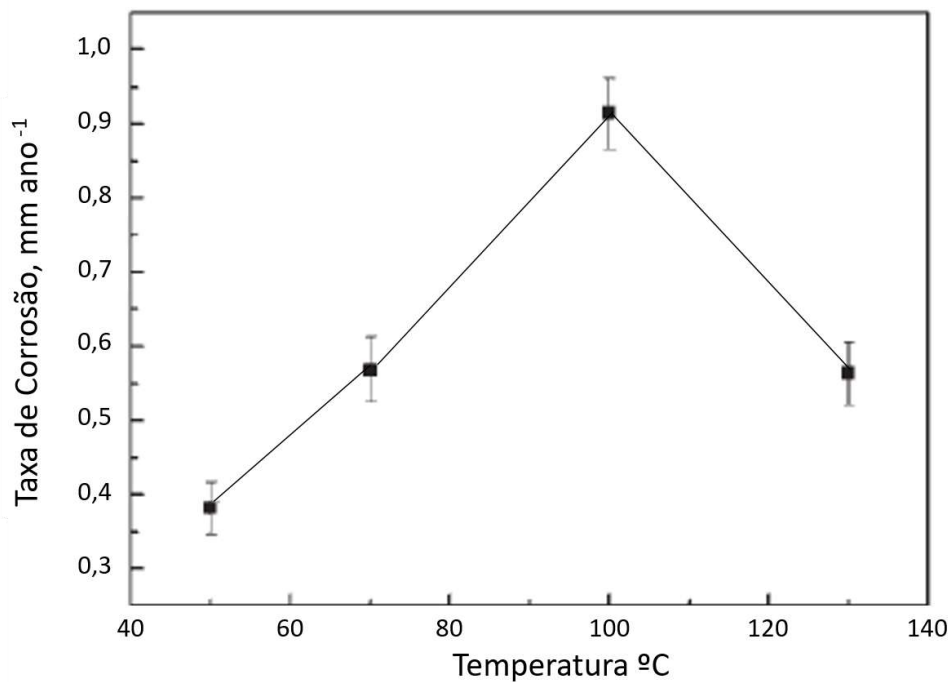


Figura 3.20. Taxa de corrosão dos produtos de corrosão formados (Adaptado de Zhu *et al.*, 2012).

No estudo realizado por Gao *et al* (2008), foram avaliadas também as propriedades mecânicas dos produtos de corrosão formados em ambiente em presença de CO₂ e sua relação com a taxa de corrosão. Para os ensaios de corrosão, foi utilizado o aço X65 para diferentes pressões 0,1; 0,3 e 1,0 MPa, temperatura de 65 °C e tempo de exposição de 240 h. É possível observar na Figura 3.21 que a medida em que foi elevada a pressão de CO₂ o produto de corrosão formado se tornou mais compacto e o tamanho dos cristais do FeCO₃ diminuiu. Entretanto, conforme as Figuras 3.22 e 3.23, quando a pressão aumentou, os valores do módulo de Young e tenacidade à fratura não tiveram alterações significativas.

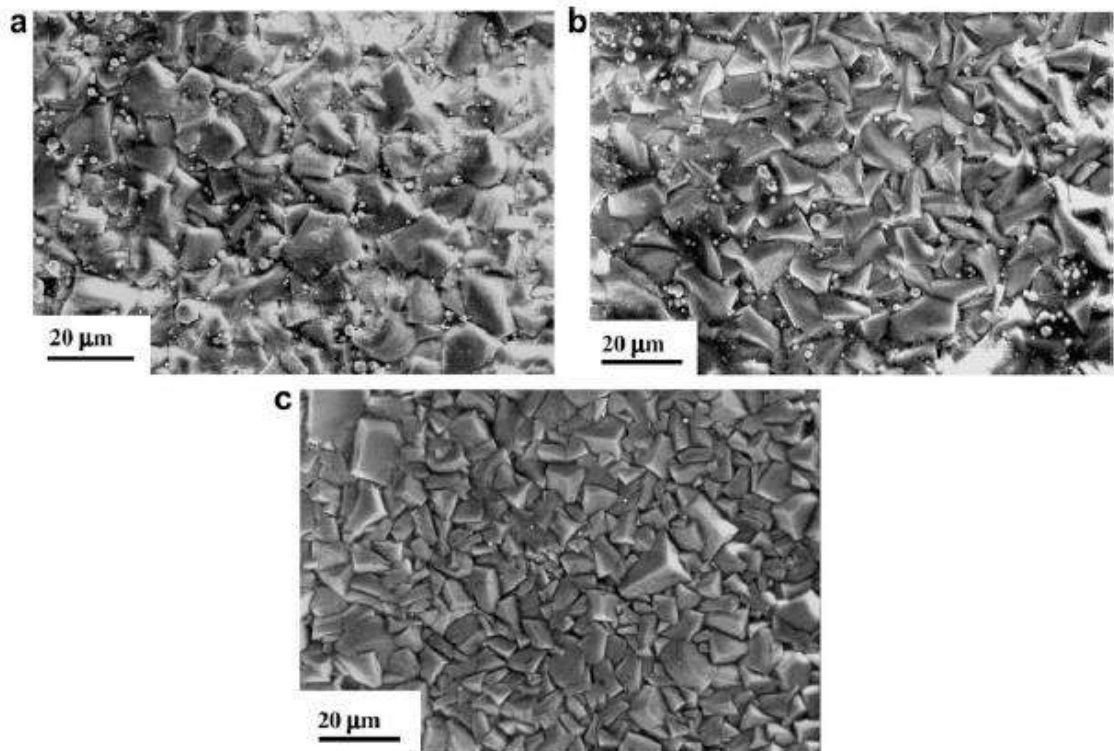


Figura 3.21. Produtos de corrosão formados em 65 °C para diferentes pressões de CO₂: a) 0,1 MPa, b) 0,3 MPa e c) 1,0 MPa (Gao *et al.*, 2008).

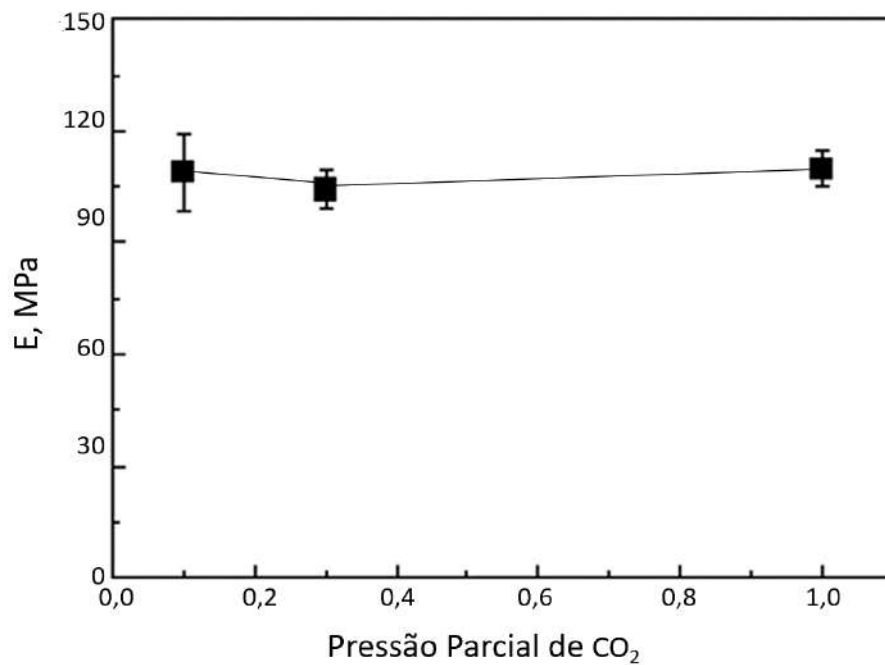


Figura 3.22. Módulo de Young para as diferentes pressões 0,1, 0,3 e 1,0 MPa (Adaptado de Gao *et al.*, 2008).

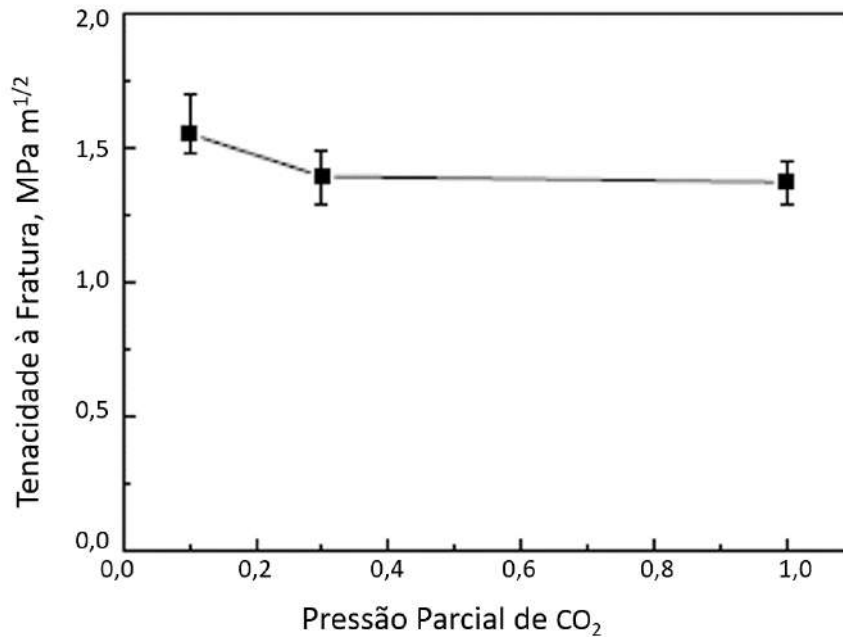


Figura 3.23. Tenacidade à fratura para as diferentes pressões 0,1, 0,3 e 1,0 MPa (Adaptado de Gao *et al.*, 2008).

A porosidade do filme de produtos de corrosão, por exemplo, é um fator que interfere diretamente nas propriedades, tanto eletroquímicas quanto mecânicas, da superfície do metal com produto de corrosão formado, sendo que, geralmente, nota-se que quanto maior a porosidade maior a taxa de corrosão. Além disso, a porosidade tem relação com a rigidez do filme formado sobre o metal e isso pode ser analisado por meio da medida do módulo de Young. Sendo que quanto maior a porosidade do filme, menor é o módulo de Young, conforme apresentado nas equações empíricas a seguir (Cui *et al.*, 2019; Ramachandran, Campbell e Ward, 2000; Wei *et al.*, 2015).

$$E = E_0 (1 - \epsilon)^3 \quad (3.7)$$

$$E = E_0 \exp(-b \epsilon) \quad (3.8)$$

Onde E_0 representa o módulo de Young do cristal de FeCO_3 , ϵ é a porosidade do produto de corrosão e b pode ser obtido pelo coeficiente angular da reta quando plotado o logaritmo do módulo de Young em função da porosidade.

Lin *et al.* (2006) analisaram a resistência ao desgaste do produto de corrosão formado em alta temperatura contendo CO₂. Para a realização dos experimentos foi utilizado o aço N80, este foi exposto a uma pressão de 34,44 por 4 dias. Após análise da morfologia do produto de corrosão formado, foi identificada a formação de uma camada dupla sendo esta diretamente ligada a resistência ao desgaste.

Para o ensaio de desgaste, foi utilizado areia em um meio bifásico com o auxílio de um sistema montado pelos próprios autores. Os autores observaram que a camada externa apresentou menor resistência ao desgaste quando comparada a interna. Além disso, verificaram que quanto mais próximo da matriz, maior era a resistência ao desgaste e quanto maior eram os grãos da areia utilizada no processo de desgaste maior era a perda do produto de corrosão (Lin *et al.*, 2006).

3.4.2.2. **Propriedades eletroquímicas dos produtos de corrosão**

Além das propriedades mecânicas, as propriedades eletroquímicas dos produtos de corrosão podem ser estudadas a fim de elucidar os mecanismos que envolvem a formação e a passivação da superfície dos metais pelos filmes formados.

Wei *et al.* (2015) estudaram o mecanismo de formação e as propriedades de proteção dos produtos de corrosão formados em um aço X70 em ambiente supercrítico de CO₂ e meio de 3,5% NaCl. Após ensaios de indução a corrosão, a morfologia dos produtos foi analisada por MEV para 0,5; 2 e 7 h de exposição ao meio, a 9,5 MPa e 80°C. Na Figura 3.24 pode-se observar que para 0,5 h de ensaio não houve formação de produto de corrosão na superfície do aço, após 2 h observou-se uma camada de produto formado, poroso e com fissuras. Para 7h de imersão, foi possível observar grãos irregulares de FeCO₃, conforme caracterizado por DRX (Figura 3.25).

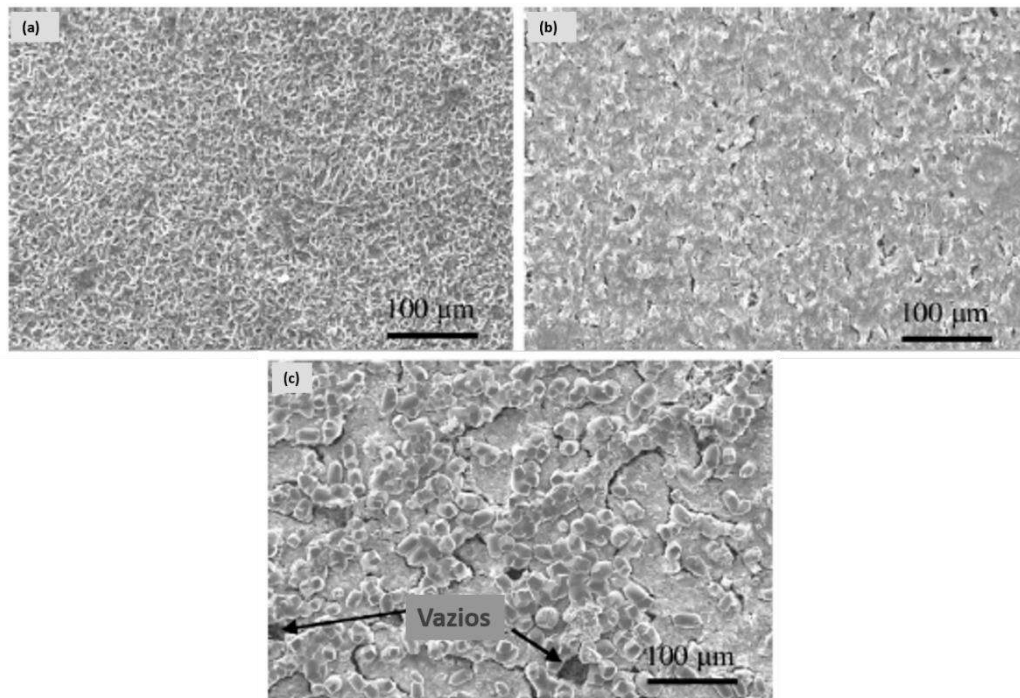


Figura 3.24. Imagens de MEV dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 sob condições experimentais de 9,5 MPa e 80 °C após: (a) 0,5h de imersão; (b) 2h de imersão; (c) 7h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015).

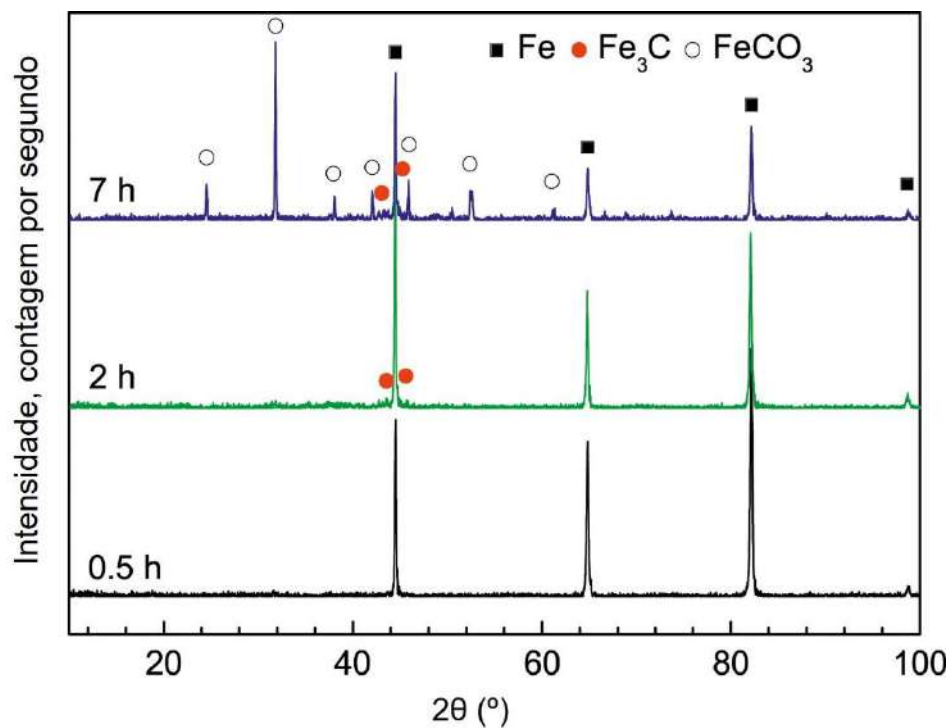


Figura 3.25. Espectros de difração de raios X dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C para 0,5, 2 e 7h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015).

Para 12h de imersão, consegue-se observar a partir da Figura 3.26, que os cristais de FeCO_3 estão dispersos pela superfície, indicando que o filme não cobriu totalmente a superfície com a presença de diversos vazios ou poros. A medida em que o tempo de imersão aumentou, houve diminuição na quantidade de vazios e a camada de FeCO_3 tornou-se mais compacta. Além disso, por meio da análise de DRX apresentada na Figura 3.27, para 12h de imersão, é possível identificar a presença de Fe e Fe_3C além de FeCO_3 , para os demais tempos, observa-se apenas picos de FeCO_3 .

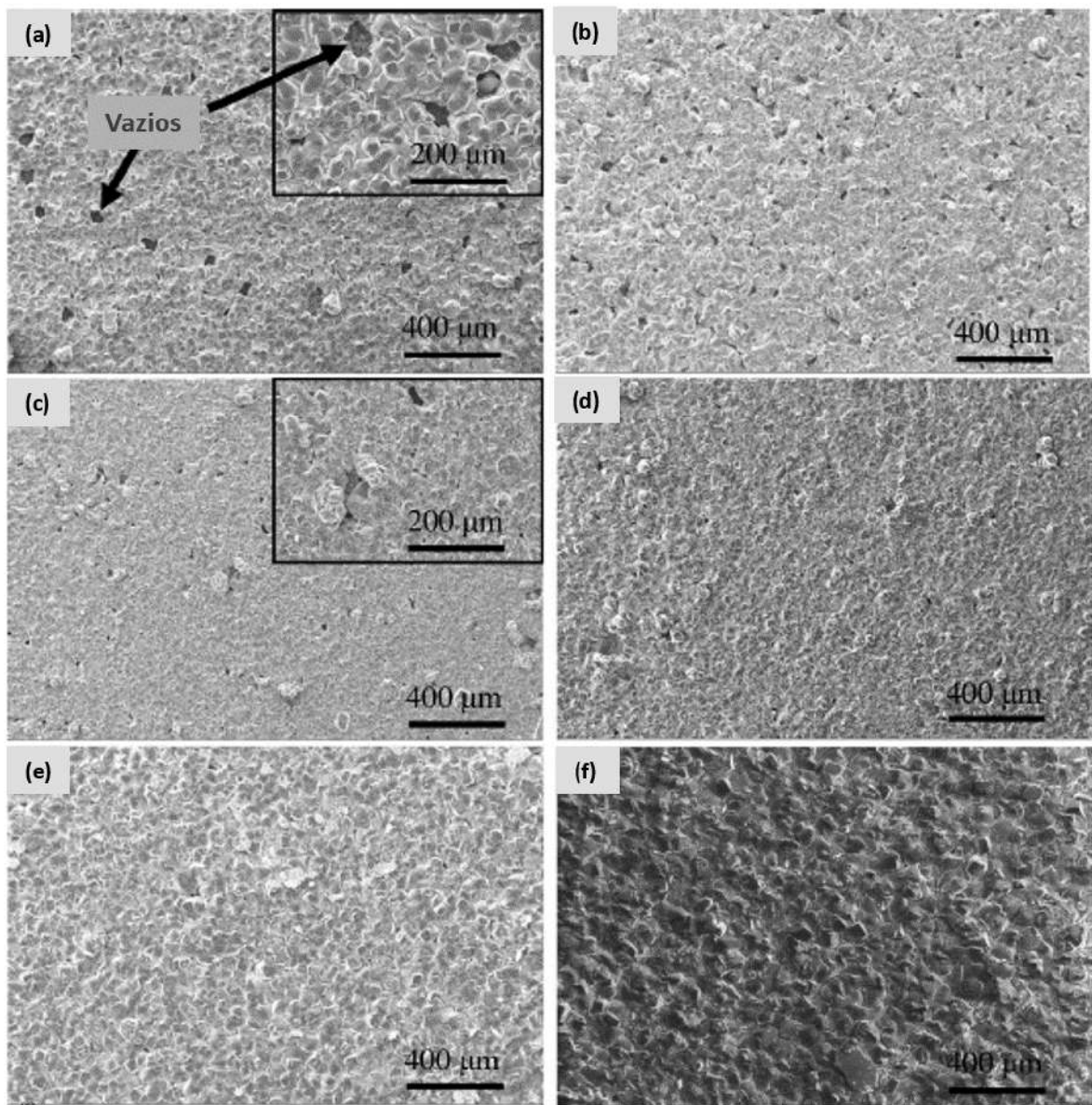


Figura 3.26. Imagens de MEV dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C após: (a) 12h ; (b) 24h ; (c) 50h; (d) 96h; (e) 168h; (f) 384h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015).

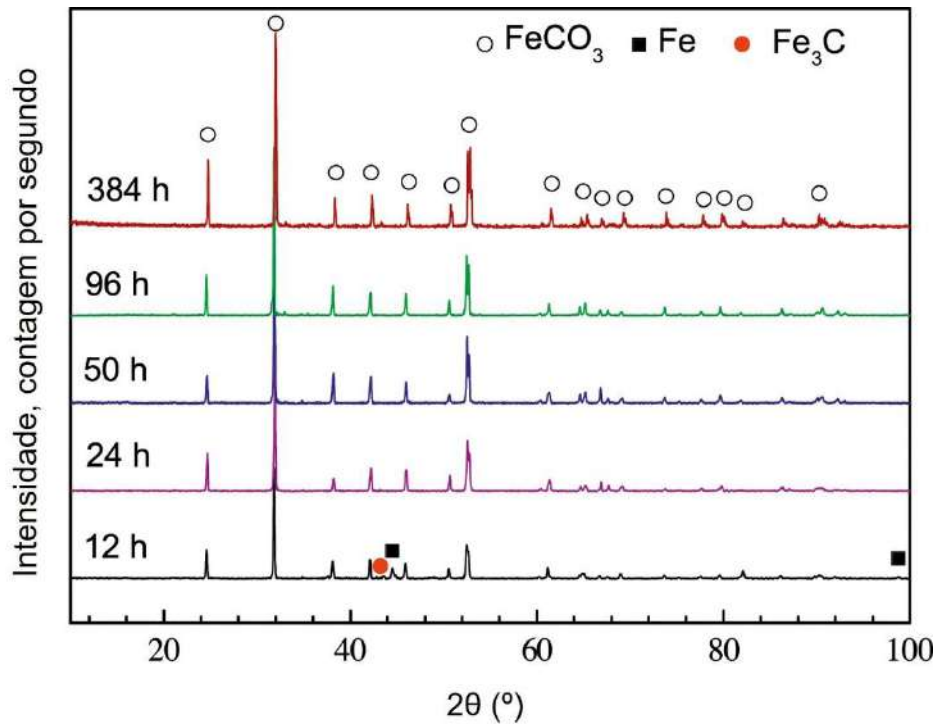


Figura 3.27. Espectros de difração de raios X de produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C para 12, 24, 50, 96 e 384h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015).

Na imagem de MEV da seção transversal do produto de corrosão apresentada na Figura 3.28 é possível observar que há formação de um produto de corrosão, que se apresenta na forma de duas camadas uma interna e outra externa. A camada interna foi analisada por meio de EDS e apresentou Fe, O, C e sinais de Mn e Cr, já a camada externa é composta por FeCO_3 .

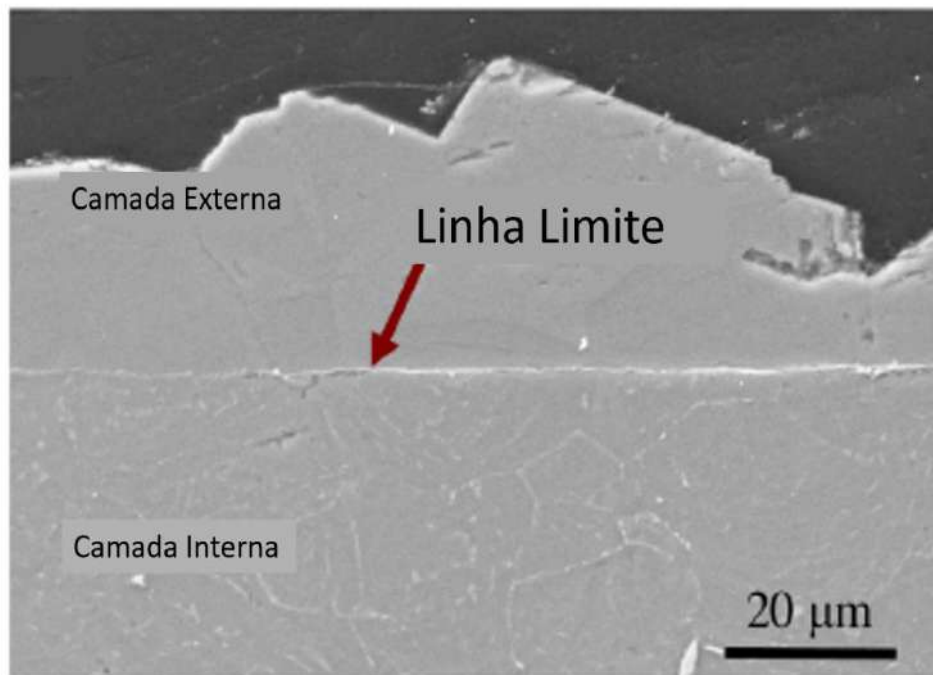


Figura 3.28. Seção transversal do produto de corrosão formado no aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C após 168 h de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015).

Para uma análise mais detalhada das características dos produtos de corrosão Wei *et al.* (2015) realizaram ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os tempos escolhidos para estes ensaios foram 24, 50 e 168 h com o objetivo de representar os estágios inicial, intermediário e final de formação dos produtos de corrosão. A definição destes tempos foi determinada pelos autores com base nas análises de microscopia e os resultados de EIS são apresentados na Figura 3.29.

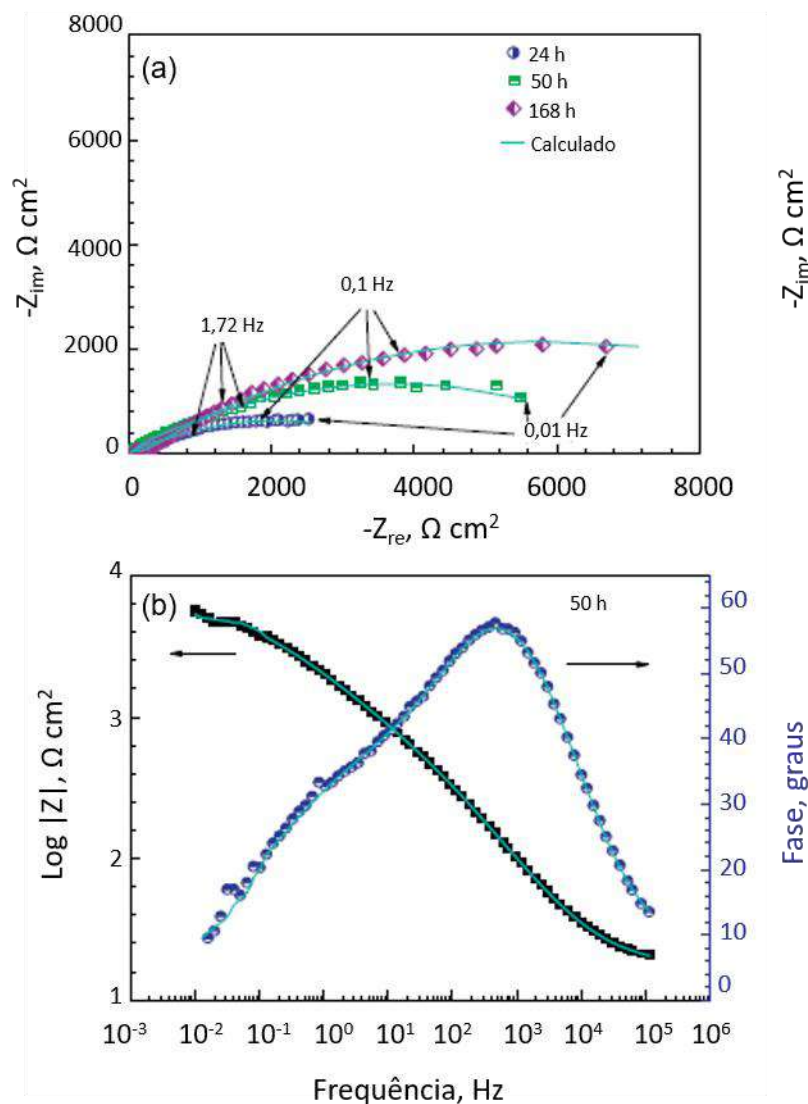


Figura 3.29. EIS do aço X70 a 9,5 MPa e 80 °C em diferentes tempos de imersão. (a) Nyquist para 24, 50 e 68h de imersão; (b) Bode para 50 de imersão (Adaptado de Wei *et al.*, 2015).

É possível observar na Figura 3.29(a) que no diagrama de Nyquist, as curvas apresentam uma semelhança entre os arcos formados para os tempos de exposição diferentes, sendo que à medida que o tempo de imersão aumentou, a impedância eletroquímica também aumentou, resultando em um aumento da característica protetora do filme formado. No diagrama de Bode, Figura 3.29(b), consegue-se identificar a presença de três elementos resistivos, corroborando com o circuito apresentado na Figura 3.30. O circuito equivalente é apresentado na Figura 3.30, onde: R_s é a resistência da solução, Q_1 e Q_2 representam o elemento de fase constante que simboliza a capacitância do produto de corrosão da camada interna e externa, sendo Q_1 a primeira camada, formada após 24 h de imersão e Q_2 a segunda

camada gerada após 50 e 168h, R_t é a resistência de transferência de carga e Q_{dl} é o elemento de fase constante que corresponde a dissolução da matriz do aço e também a taxa de corrosão. O circuito equivalente apresentado corrobora com o que foi discutido anteriormente a respeito da formação de duas camadas protetoras (Figura 3.28), pelo fato de apresentar duas constantes de tempo (Q_2 em paralelo com R_2 e Q_1 em paralelo com R_1) que correspondem as duas camadas formadas (externa e interna).

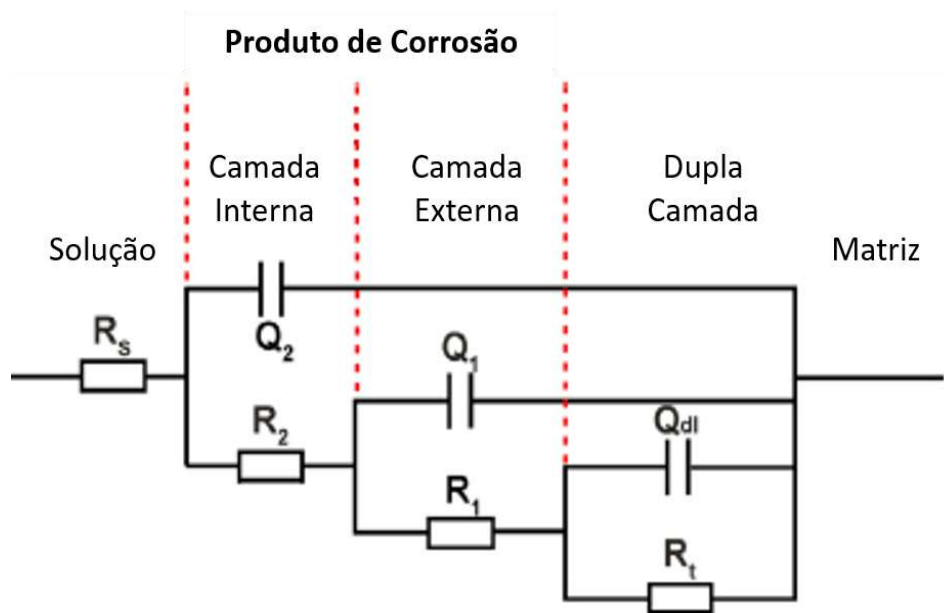


Figura 3.30. Circuito equivalente para o aço X70 (Adaptado de Wei *et al.*, 2015).

Além disso, segundo os autores, a medida em que os tempos de imersão aumentaram, as imperfeições presentes nos produtos de corrosão diminuíram e conseqüentemente a porosidade também, resultando em um maior módulo de Young e menor taxa de corrosão.

Chen *et al.*(2021) além de estudarem as características dos filmes formados a diferentes temperaturas, realizaram experimentos eletroquímicos nas amostras após indução à corrosão. A Figura 3.31 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para todas as temperaturas estudadas.

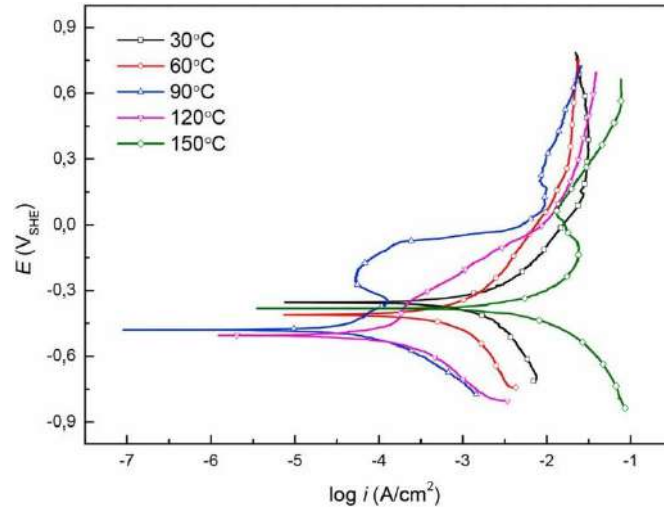


Figura 3.31. Curvas de polarização potenciodinâmica dos produtos de corrosão formados no aço X70 em uma pressão de 1,5 MPa para diferentes temperaturas (Adaptado de Chen *et al*, 2021).

Nota-se que a medida em que a temperatura aumenta de 30°C para 60°C e depois 90°C, a curva moveu-se para a esquerda, indicando uma menor densidade de corrente de corrosão. Além disso é possível identificar que em 90°C quando se inicia a curva anódica há passivação, que dá indícios de formação de uma película protetora na superfície do aço. Conforme aumentou a temperatura para 120 e 150°C, há um aumento da densidade de corrente de corrosão sugerindo perda de proteção do filme formado além de um aumento na taxa de corrosão deste aço, corroborando com o que foi discutido anteriormente. (Chen *et al*, 2021).

Os resultados de EIS apresentam comportamentos semelhantes aos encontrados na polarização potenciodinâmica. Pode-se perceber, na Figura 3.32, que enquanto a temperatura aumentou de 30°C até 90°C o raio do arco capacitivo aumentou indicando uma maior resistência a corrosão. A medida em que a temperatura aumentou de 120°C para 150°C este arco diminuiu, indicando a diminuição do caráter protetivo destes produtos de corrosão (Chen *et al*, 2021).

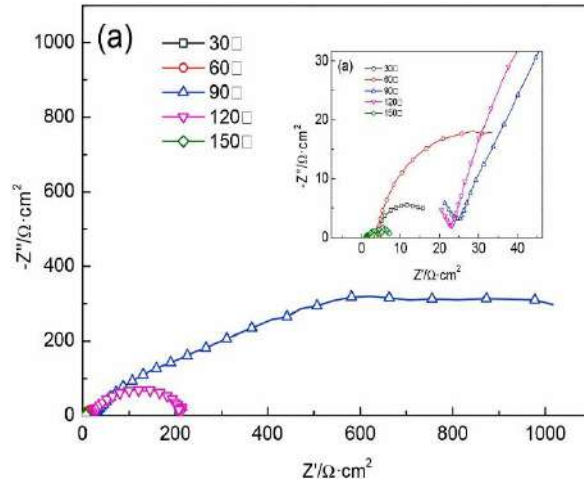


Figura 3.32. Diagramas de Nyquist dos ensaios realizados em aço X70 em uma pressão de 1,5 MPa e diferentes temperaturas (Adaptado de Chei *et al*, 2021).

4. ELECTROCHEMICAL, MECHANICAL, AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF CORROSION PRODUCT SCALES FORMED ON X65 STEEL UNDER CO₂ SUPERCRITICAL PRESSURE ENVIRONMENTS

A dissertação em questão foi apresentada e publicada em formato de artigo.
O artigo foi publicado na revista Surface & Coatings Technology.



Electrochemical, mechanical, and tribological properties of corrosion product scales formed on X65 steel under CO₂ supercritical pressure environments

Katryanne Rohana Georg Bacca, Natália Feijó Lopes, Giovanni dos Santos Batista, Carlos Alexandre dos Santos, Eleani Maria da Costa*

School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, 6681 Ipiranga Avenue, Building 30, Room 111/F, 90619-900 Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

API 5 L X65 steel
CO₂-corrosion
Scales
Supercritical CO₂
FeCO₃
Fe_xCa_{1-x}CO₃

ABSTRACT

This study investigates the properties of corrosion product scales formed on API 5 L X65 steel under CO₂ supercritical pressure for 7 and 15 days in NaCl solution and brine. The structure, composition, electrochemical performance, mechanical, and tribological properties of the scales were characterized using multiple techniques, including scanning electron and atomic force microscopies, X-ray microtomography, X-ray diffraction, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, nanoindentation, and wear tests. The FeCO₃ scales exhibited superior properties to Fe_xCa_{1-x}CO₃. The presence of Ca²⁺ in brine favored scale dissolution, decreased the protection capability of steel against CO₂-corrosion, and deteriorated the mechanical properties and wear resistance.

1. Introduction

The costs related to corrosion are very high. In 2016, the global corrosion cost was estimated to be US\$ 2.5 trillion according to the NACE report [1], excluding individual safety or environmental consequences. A similar situation prevails in the oil and gas industry, where the direct and indirect costs of corrosion are extremely high [2,3]. Low-carbon and microalloyed carbon steels have frequently been used for oil and gas production operations as well as CO₂ transport, capture, and storage systems (CCS, carbon capture and storage). The widespread use of these types of steels can be attributed to their higher availability and low cost compared to those of other high-alloyed steels. However, microalloyed steels such as API X65 steel have relatively low corrosion resistances. If corrosion is not properly controlled, it can cause enormous economic impact and environmental damage owing to corrosion failures [3–6]. A common type of corrosion in the steels used in oil fields is CO₂-corrosion, which can occur in the presence of other corrosive agents [3,7,8]. The CO₂-corrosion mechanism is composed of transport, chemical, and electrochemical processes, which occur between steel and aqueous CO₂, as dry CO₂ is not corrosive at the temperatures at which oil production systems operate [3,8,9]. Important reserves of oil and gas, such as pre-salt reservoirs, are particularly challenging owing to the

presence of severe conditions for materials, including high pressure, high temperature, and high CO₂ content, which present a risk of severe corrosion. The operations involved in injecting CO₂ for CCS purposes are critical in many aspects, such as the transport and storage of CO₂ occur above supercritical pressure (CO₂ critical point is 7.38 MPa and 31.1 °C), and long-term material integrity is required.

Numerous studies have shown that the properties of corrosion product scales formed on steel surfaces play an important role in CO₂-corrosion. When the corrosion product scales are compact, dense, and adherent to the steel surface, the CO₂-corrosion rate can be significantly reduced over [10–12]. However, the processes involved in the formation of scales are complex, and how each environmental variable affects the composition and properties of scales is not fully understood. The main corrosion product formed in presence of CO₂ and water and absence of oxygen is iron carbonate (FeCO₃). The scales can contain two layers: an inner layer consisting of Fe₃C (cementite), due to preferential corrosion of ferrite and FeCO₃, and an outer layer composed only of FeCO₃. Cementite can act as a cathodic site because it is conductive, which can lead to galvanic pair formation with ferrite, thereby accelerating corrosion [13,14]. In addition, the presence of Ca²⁺ and Mg²⁺, among other cations, in aqueous solutions affects the scale composition, forming mixed carbonates, thus influencing the protective properties of the

* Corresponding author.

E-mail address: eleani@puers.br (E.M. Costa).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128789>

Received 17 June 2022; Received in revised form 4 August 2022; Accepted 5 August 2022

Available online 17 August 2022

0257-8972/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

scales [10,15–18]. However, there is still no consensus on the effect of these ions on protective properties. Some studies have observed an increase in corrosion rates [15,18], whereas others have found that mixed carbonate scales are more protective [16,19]. The higher the temperature, the lower the corrosion rate of steel, indicating that temperature has an important effect on the protective capacity exerted by scale in steel [16,20]. This indicates that under CO₂ transport conditions, for example, where temperatures are typically lower, scales can offer less protection to steel. The CO₂ pressure also has a determining effect on the scale properties, and in general, the higher the pressure, the greater the protection conferred [16,21–24]. However, most of these investigations were performed at low pressures (<1 MPa). Furthermore, the evaluation of the scale electrochemical properties is also of fundamental importance in elucidating the formation mechanism because it can act as a barrier for ion migration to reach the substrate and to determine the changes in protective characteristics with corrosion time. Nevertheless, studies on the electrochemical protection properties of corrosion product growth in CO₂ supercritical environments using pre-corroded steel specimens are scarce [22]. The mechanical and wear properties of the scales are also important factors in protecting steel, especially when high fluid flow rates are present, which can lead to physical removal of the corrosion products, or when steels are in relative motion between the contacting components. However, relatively few studies have evaluated the mechanical properties of corrosion product scales, their relationship with the composition, and their effect on the corrosion rate [20,24,25]. In addition, investigations on the tribological properties of formed scales and their influence on substrate protection are rare [26,27].

As discussed above, scales can provide different degrees of protection to steel depending on the kinetics of formation, morphology, microstructure, and chemical composition, among other properties. Therefore, these scales can influence both the corrosion rate and the corrosion mechanism [16]. Most of the existing studies have investigated the composition and microstructure of scales as a function of environmental variables, but there are few studies that address their electrochemical performance, and mechanical and tribological properties, especially for those formed under high CO₂ pressure. In addition, the studies evaluated the scale properties using steels of different chemical compositions and microstructures under different environmental variables and different experimental procedures for corrosion tests, making it extremely difficult to compare them. In this context, this study aims to conduct a comprehensive and systematic study for assessing the structural, electrochemical, mechanical, and tribological properties of corrosion products formed on API X65 steel at CO₂ high pressure in the presence of NaCl or brine to better understand the effect of corrosion product properties on CO₂-corrosion. Multiple characterization techniques were used as mass loss measurements, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), potentiodynamic polarization (PP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray microtomography (X-ray MCT), nanoindentation, and fretting wear tests. The fretting wear test is a powerful technique widely used to evaluate coating properties; however, to the best of our knowledge, this technique has not yet been applied to determine the wear properties of CO₂-corrosion products scales.

2. Experimental procedures

2.1. Preparation of steel specimens

The API 5L X65 steel investigated in this study is widely used in pipelines in the oil and gas sectors. Table 1 shows the chemical

Table 1

Chemical composition of the API X65 steel (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Nb	Ni	B	Cu	Ti	Fe
0.122	0.260	1.440	0.019	0.003	0.030	0.035	0.040	0.020	0.005	0.016	0.035	Balance

composition of the steel obtained using optical emission spectroscopy (OES), and the values are average of five measurements. The steel specimens were extracted from a hot rolled steel welded pipe. The hardness value of the as-received material is 91 ± 2 HRB. The X65 steel microstructure is shown in Fig. 1, which is composed of ferrite (light phase) and a small amount of pearlite (lamellae microconstituent), showing a typical microstructure of low carbon steels. The microstructure also contains fine and dispersed carbides precipitated along the grain boundaries. All specimens were analyzed in the as-received condition, without heat treatment.

For the corrosion tests, the X65 prismatic specimens were ground with SiC papers up to #1200 grit, polished with alumina of sizes 1 and 0.3 μm , consecutively, washed with distilled water, cleaned with acetone in an ultrasonic bath for 5 min, and subsequently weighted using a 0.0001 g precision balance. In total, six prismatic specimens with different dimensions were used with each corrosion test condition for the various characterization techniques.

2.2. Corrosion procedures to obtain the scales

Corrosion parameters were chosen to represent conditions similar to those encountered during oil-field operations. The corrosion experiments were performed in a 600 mL AISI 316 stainless steel Parr pressure vessel at a temperature of 40 ± 1 °C and a pressure of 15 MPa for periods of 7 d and 15 d; Fig. 2 illustrates the experimental setup. Corrosion was evaluated in two different media: in 3.5 % NaCl, which is approximately the salinity found in seawater, and in brine that simulates Brazilian pre-salt formation water. The chemical composition of brine is listed in Table 2.

Prior to the experiments, the solutions were deoxygenated by bubbling N₂ and CO₂ (99.9 % purity supplied by Air Products) for 2 h each, and then the system was pressurized with CO₂ until a pressure of 15 MPa was reached. After removal from the reactor, the specimens were washed in distilled water and acetone, dried in hot air, and

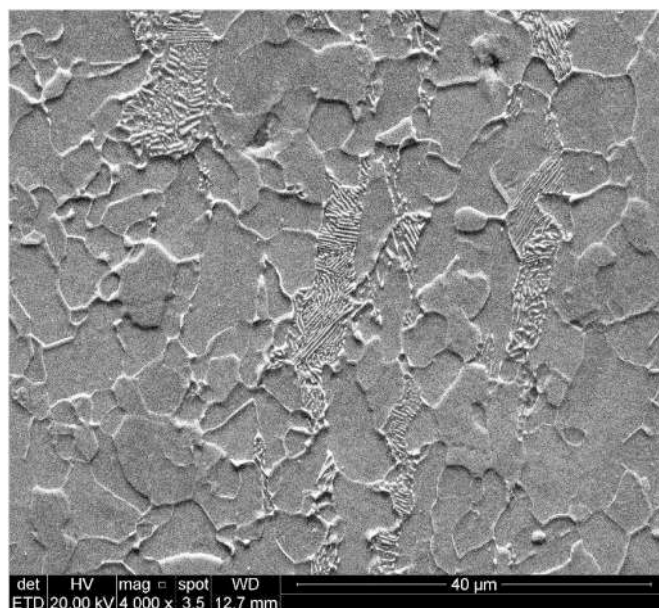


Fig. 1. SEM image of the API5L X65 steel microstructure.



Fig. 2. Schematic arrangement for corrosion experiments in Parr pressure vessel. 1) Heating blanket; 2) Pressure vessel; 3) Specimen holder; 4) Specimens; 5) Temperature controller.

Table 2

Chemical composition of the brine prepared with 200 mL Milli-Q water.

Salt reagent grade	Mass (g)	Ion	Concentration (mg/L)
NaCl	5.782	Na ⁺	11,400
KCl	0.168	K ⁺	442
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.054	Ca ²⁺	74
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.120	Mg ²⁺	72
Total chloride	–	Cl [–]	18,280

maintained in a vacuum desiccator for further characterization of the corrosion product scales.

2.3. Characterization of corrosion product scales

After corrosion induction, the corrosion product scales were characterized by multiple techniques, including SEM, XRD, AFM, X-ray MCT, PP, EIS, nanoindentation, and fretting wear tests. In addition, the chemical compositions of the solutions were analyzed before and after corrosion. The mass-loss tests were performed to obtain the general corrosion rate.

2.3.1. Surface analysis

The SEM was used to obtain information about the microstructure, morphology, homogeneity, and thickness of the scales; images were obtained with a field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Inspect F50-FEI) using the secondary electron mode. The measurements of scale thickness were performed in 15 different locations on the specimen by using low magnification (200×) SEM images and Image J software [28]. The elementary composition of the scale was determined using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) with an Oxford Instruments detector.

The AFM was used to analyze the morphology and roughness of the scales. A Bruker Dimension Icon TP atomic force microscope with a cantilever of nominal thickness 6.25 μm, resonance frequency 525 kHz, and spring constant 200 N/m was used. The limitation of height

measurement (z axis) of the AFM topography analysis provided by the equipment is about 20 μm, which is higher than the roughness of scales (<10 μm). The scanned area was 50 × 50 μm.

The XRD analyses were performed using a Bruker diffractometer (D8 ADVANCE) with a Cu source (Cu Kα1 radiation) under the conditions of 40 kV and 30 mA. The angle was varied from 2θ = 10–80° with a step size of 0.015° over a duration of 0.03 s.

Microtomography images were acquired using a Bruker microtomograph (microCT SkyScan1173) under the conditions of 130 kV, 61 mA, and 7 μm resolution, to compare the density of scales depending on the medium and corrosion time. Specimens with dimensions of approximately 7.5 × 4 × 5 mm were scanned before and after corrosion for determining the volume changes due to corrosion.

2.3.2. Solution analysis

The chemical composition (cation concentration) of the solution was analyzed before and after the corrosion tests using an inductively coupled plasma spectrometer (ICP-OES, Perkin Elmer, Optima 7000 DV). The measurement was repeated three times for each sample.

2.3.3. Electrochemical measurements

The PP and EIS analyses were used to evaluate the capability of the scales to protect the steel substrate against corrosion and the mechanisms involved. Electrochemical measurements were performed using a classical three-electrode cell connected to a potentiostat (Autolab PGSTAT 302 N model). The electrochemical cell comprised a platinum wire counter electrode (CE), saturated calomel reference electrode (SCE), and API X65 precorroded steel as the working electrode (WE). All electrochemical measurements were performed in duplicate in a 0.1 M Na₂SO₄ electrolyte under aerated conditions. This electrolyte was chosen because it is a strong ionic electrolyte and offers low corrosivity level to steel with low tendency to promote localized attack allowing better evaluation of the scale properties as barrier for ion migration towards to steel substrate. The main chemical reaction involves the iron dissolution to forms iron sulfate [29]. All potentials were referenced to the SCE (E = 241 mV vs. NHE). Prior to each electrochemical measurement, the WE was immersed in the electrolyte for 1 h to attain steady-state open-circuit potential (OCP). The EIS analysis was performed in a frequency range of 10,000–0.1 Hz and an amplitude of ±10 mV. The PP measurements were performed in the voltage range of –300 mV to +300 mV corresponding to the value for the OCP with a scan rate of 1 mV/s. Autolab Nova 2.1® software was used to analyze the electrochemical data from the PP curves by the Tafel extrapolation method. The EIS data were correlated to different circuit elements to choose the one that best represents the properties of the scales. The electrical parameters were obtained by fitting the EIS data using ZView® software.

2.3.4. Mechanical properties

The mechanical properties (hardness and elastic modulus) of the scales were determined by an instrumented hardness test (IHT), also known as nanoindentation, using Fischerscope HV100 equipment. The measurements were performed at different points on the scale. Each load–discharge cycle was configured with a total time interval of 80 s (40 s for loading and 40 s for unloading) to ensure proper contact between the Knoop indenter and specimen. The maximum applied load was 100 mN. A holding stage of 10 s at peak load was used to minimize creep effects [30], and each test was repeated at least five times. The load was applied on the scale surface and maximum penetration depth caused by the indenter into the scale was 1.8 μm which is <10 % of the total scale thickness. Hardness values were calculated according to the ISO 14577 standard. The elastic modulus (E) of the corrosion product scales was measured based on the unloading–displacement curve during nanoindentation, and was obtained using Eq. (1).

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2^* \sqrt{A_c}} \times S \quad (1)$$

where A_c is the contact area (m^2), and S is the contact stiffness (N/m).

Dry fretting wear tests were performed according to the ASTM G133 standard test method using a linear high-frequency reciprocating rig tribometer and a ball-on-flat plane geometry (HFRR 2 model, Ducom). The tests were carried out using hardened AISI 52100 chrome steel balls (6 mm diameter, 62–63 HRC hardness) as the counter body with 1 mm stroke length at a frequency of 10 Hz, 53 % relative humidity, and 25 °C. Two normal loads (2 N and 8 N) were used to determine the wear behavior of both the outer (superficial) and inner (sub-superficial) scale layers. Tests were performed for two durations (10 and 30 min), and tests were performed in duplicate for each condition. The coefficient of friction (COF) and wear rate (W) were analyzed for each test. The kinetic COF, defined as the ratio between the tangential and normal forces during the test, was obtained directly using the HFRR software, and the wear rate was calculated using Eq. (2):

$$W = \frac{V}{D} \quad (2)$$

where W is given in (mm^3/m), D is the sliding distance (mm) and V is the wear material removal volume (mm^3).

The sliding distance (m) was calculated using Eq. (3):

$$D = 0.002 \times t \times f \times L \quad (3)$$

where f is the frequency (Hz - cycles/s), t is the total test time (s), and L is the stroke length (mm).

The wear removal volume was calculated using Eq. (3), considering that the wear scar has a semi-ellipsoid geometry:

$$V = \frac{12}{\pi} \times B \times C^2 \quad (4)$$

where B is the major-axis length of the ellipsoid and $C = A$ are the minor-axis lengths, which were measured using an optical microscope (OM) with a 0.01 mm resolution. The wear scar surfaces were analyzed using SEM.

2.3.5. Mass loss tests

Mass loss tests to obtain the general corrosion rates were conducted according to the ASTM G1-03 standard test method [31] in pre-corroded prismatic specimens with dimensions of approximately $15 \times 10 \times 8.5$ mm. For this purpose, the solution was prepared using HCl and distilled water at a 1:1 ratio with the addition of hexamethylenetetramine (3.5 g/L). The scale of each specimen was removed from the steel surface by

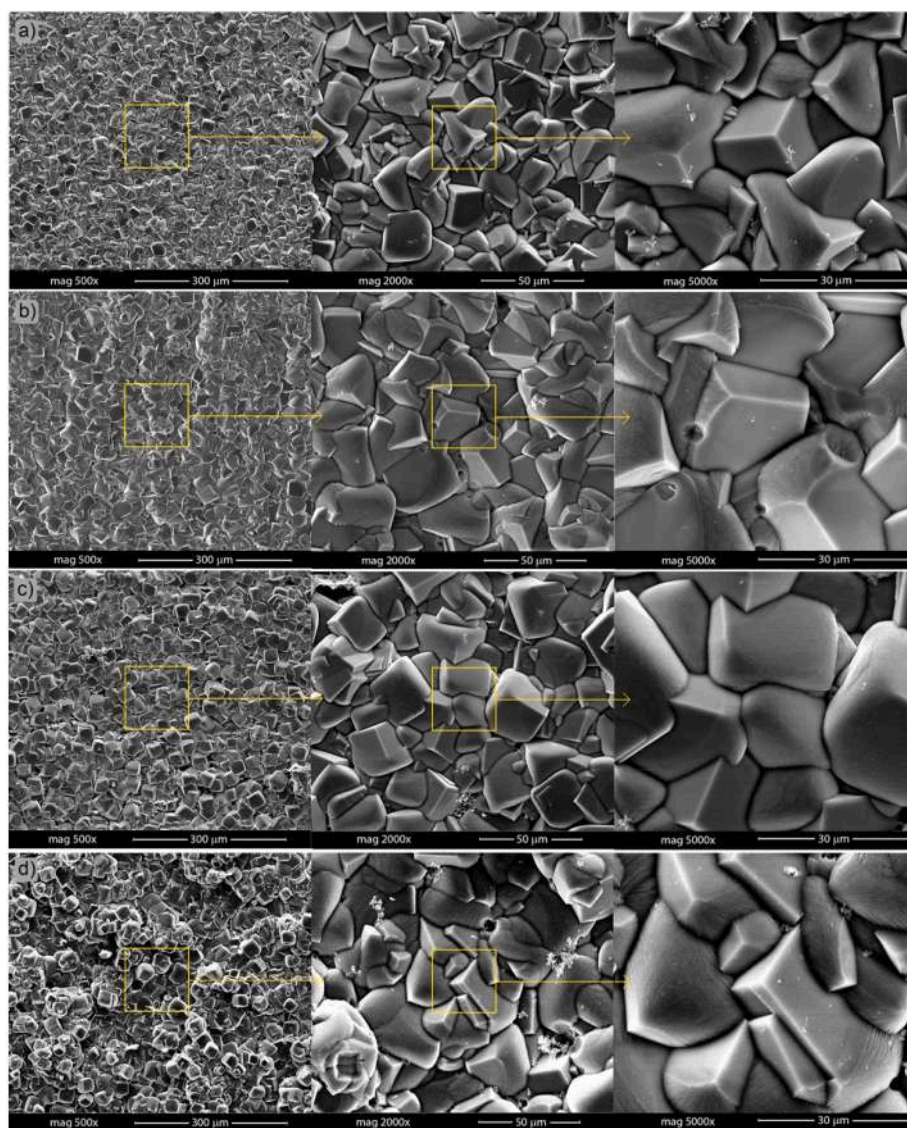


Fig. 3. SEM images for morphology of scales growth on X65 steel surface at 40 °C and 15 MPa in different media and times: a) 7 d/brine; b) 15 d/brine; c) 7 d/NaCl; and d) 15 d/NaCl.

immersion in the acid solution for 30 s at room temperature, rinsed with distilled water and acetone, dried in hot air, and weighed using a 0.0001 g precision balance. This procedure was repeated for 20 cycles until constant mass loss was observed, and the tests were performed in duplicate. The general corrosion rate (GCR) in mm/y was determined using Eq. (5).

$$\text{GCR} = \frac{K \times \Delta w}{A \times t \times \rho} \quad (5)$$

were K is a constant ($K = 8.76 \times 10^4$ in mm/y) [31], Δw is weight loss (g), A is the surface area of specimen (cm^2), t is the duration of exposure (h), and ρ is density of steel (g/cm^3).

3. Results and discussions

3.1. Morphology and thickness of the scales

The morphologies of the scales formed in the brine and NaCl solutions after 7 d and 15 d are presented in Fig. 3. The steel surface was completely covered with prismatic carbonate crystals under all experimental conditions. Although at atmospheric pressure and 40 °C the formation of FeCO_3 is not favorable at pH 3 [32], the formation of FeCO_3 at high pressure occurs, as also observed by other authors [11,23,33]. The size of the crystals in brine was slightly smaller than that in NaCl solution, particularly for the short period of corrosion (7 d), indicating that other cations present in brine, such as Ca^{2+} , can accelerate the precipitation of carbonate.

From the cross-sectional images of the scales (Fig. 4), voids are observed in the scales formed in brine and NaCl after 7 d at the interface with steel. These voids can act as diffusion channels, thereby promoting further metal dissolution. After 15 d, the scales are more compact and

thinner than those after 7 d. At the beginning of CO_2 -corrosion process the corrosion rate is expected to be high because cementite (Fe_3C) and ferrite form a galvanic couple. Ferrite is preferentially dissolved due to its higher energy and electric potential [14]. This is the reason that cementite is surrounded by corrosion product near the steel surface, as shown in Fig. 4. The precipitation of FeCO_3 is initiated when the concentrations of Fe^{2+} and CO_3^{2-} species exceed the solubility limit. The relationship between FeCO_3 crystal growth and nucleation has important influence on scale properties. The formation of porous scale, at the beginning of corrosion process (Fig. 4a and b), is related to low nucleation rate which induces a large space between the iron carbonate crystals that allows solution to permeate through scale. As the CO_2 -corrosion is a dynamic process, the corrosion rate changes during the entire corrosion process, and consequently the FeCO_3 nucleation and growth rates are altered. With the progressing of corrosion process over time, the corrosion rate decreases because the scale becomes denser (Fig. 4 b and d), acting as a more effective barrier against the diffusion of corrosive species. The scales formed during 15 d in both environments, NaCl solution and brine, are slightly thinner and more uniform than those formed during 7 d. This is related to pores filling with carbonates and scale densification and compaction over time under high pressure. These effects were also reported in other studies [11,12,24]. The scale thickness formed in brine has an average of $58.1 \pm 4.6 \mu\text{m}$ and in NaCl solution $71.3 \pm 8.6 \mu\text{m}$ after 7 d, and the thicknesses decreased after 15 d to $50.5 \pm 4.5 \mu\text{m}$ and $49.6 \pm 4.3 \mu\text{m}$, respectively. These values were obtained measuring 15 different locations along the scale transversal section.

The 3D AFM images of the scale morphology are presented in Fig. 5. The roughness information is provided in Table 3, where the values are presented in terms of quadratic roughness (R_q), average roughness (R_a), and maximum roughness (R_{max}). There was a decrease in the scale roughness from 7 d to 15 d for both brine and NaCl solutions, and the

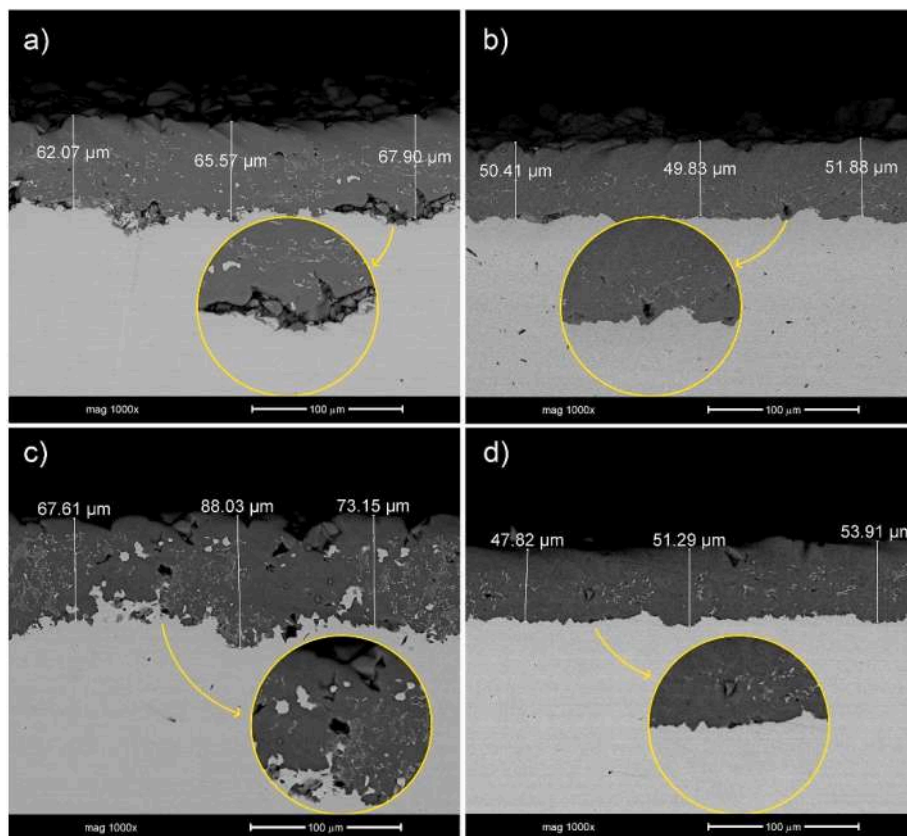


Fig. 4. SEM images for cross sections of the corrosion product scales formed on X65 steel surface at 40 °C and 15 MPa in different media and times: a) 7 d/brine; b) 15 d/brine; c) 7 d/NaCl; and d) 15 d/NaCl.

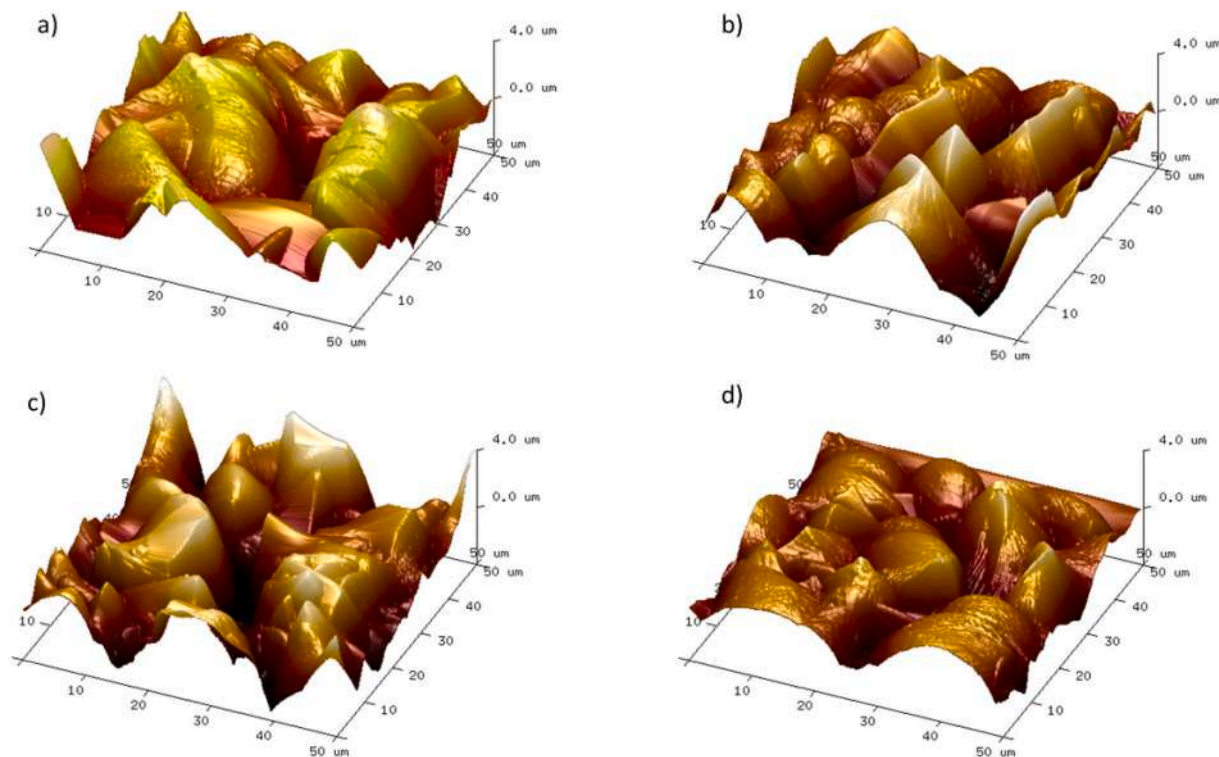


Fig. 5. 3D AFM images of morphology of scale growth on X65 steel surface at 40 °C and 15 MPa in different media and times: a) 7 d/brine; b) 15 d/brine; c) 7 d/NaCl; and d) 15 d/NaCl.

Table 3

Roughness of corrosion product scales obtained by AFM.

Conditions	R _q (nm)	R _a (nm)	R _{max} (nm)
7 d Brine	1163 ± 16	905 ± 52	8342 ± 319
15 d Brine	972 ± 198	773 ± 151	7299 ± 1705
7 d NaCl	1379 ± 92	1073 ± 83	10,014 ± 327
15 d NaCl	1013 ± 149	805 ± 116	7088 ± 1608

scales grown in NaCl solution were slightly less rough than those grown in brine after 15 d. These results are according with SEM images (Fig. 4) observed, which have shown regular compactness and thickness with corrosion process increasing.

3.2. Chemical composition and structure of the scales

All scales had a two-layer structure (inner and outer layers), as shown in Fig. 6. The inner layer was composed of carbides and carbonates owing to the preferential dissolution of ferrite, and the outer layer was composed only of carbonates. As the interface between inner and outer layer is not well-defined, the layers boundaries in Fig. 6 were delineated considering the presence or not of carbides. After 15 d of corrosion, the outer layer was thicker than that after 7 d.

The X-ray MCT analysis of the specimens after corrosion is presented in Fig. 7, which shows color differential contrast images based on the density difference between the steel substrate and scale. Fig. 7 also shows the scale cross-section density maps built using Quickgrid software® from X-ray MCT data. Close to the steel surface, the inner layer exhibited a densely packed structure (yellow color), which was more uniformly distributed in the specimens corroded for 15 d in the NaCl solution. In general, the outer layer has a lower density (green color) than the inner layer (yellow color), possibly associated with coarser carbonate crystals. As the specimens were scanned before and after corrosion by X-ray MCT, it was possible to estimate total volume

variation of each specimen, and the calculated values are shown in Fig. 7. All specimens increased in volume owing to the formation of corrosion product scale, since the scale density is lower than the steel density. The specimens corroded in brine exhibited a higher volume increase.

The SEM images and respective EDS line scan analysis of scales are presented in Fig. 8, which shows the presence of Ca and Mg, in addition to Fe, C, and O, in the composition of the scale grown in brine. The result indicates that this scale is composed of complex carbonates, whereas that formed in NaCl is composed only of FeCO₃. Complex mixed carbonates have been reported in many studies on CO₂-corrosion in the presence of brine [10,15,17,18,25].

Table 4 shows the quantification of cations (Fe²⁺, Ca²⁺, K⁺, and Mg²⁺) in the solutions before and after corrosion. The Fe²⁺ concentration was higher after 7 d of corrosion in both the brine and NaCl solutions because there is a greater accumulation of Fe²⁺ in the solution owing to the higher corrosion rate, as shown further in the mass loss results. The lower Fe²⁺ content after 15 d can be attributed to the precipitation of iron carbonates on the steel surface. However, considering the standard deviation, the average K⁺ and Mg²⁺ contents in the solution remained almost the same. Thus, the contents of these elements in the corrosion scales are probably very low, as their presence was detected in the EDS analysis. Nevertheless, the Ca²⁺ concentrations in the brine decreased in the solution after the corrosion induction tests for both 7 d and 15 d, indicating that the Ca²⁺ from the brine migrated to the metal surface, forming a mixed carbonate scale Fe_xCa_{1-x}CO₃. These results agree with the EDS and XRD analyses. The stoichiometric composition of Fe_xCa_{1-x}CO₃ varied with the corrosion time. The scales became enriched with Ca with increasing corrosion time, as revealed by the brine composition after corrosion (Table 4). As expected, the consumption of Ca²⁺ from the brine was approximately twice as high during 15 d of corrosion as 7 d, as shown in Table 4.

The XRD patterns of the scales (Fig. 9) corroborate that the scales grown in NaCl solution contain FeCO₃, while those in brine are composed of mixed carbonate (Fe_xCa_{1-x}CO₃). The presence of Ca in the

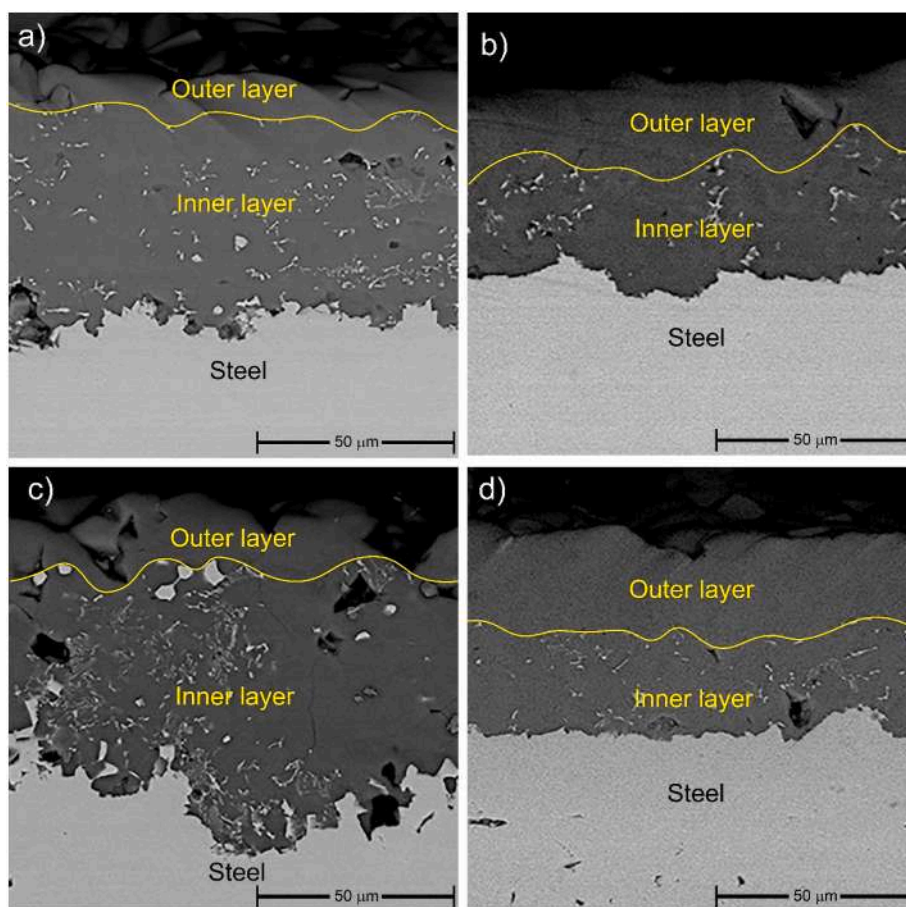


Fig. 6. SEM images of cross sections of the corrosion product scales illustrating the formation of double layer a) 7 d/brine; b) 15 d/brine; c) 7 d/NaCl; and d) 15 d/NaCl.

scale grown in brine promotes small shifts to lower angles in the characteristic peaks of FeCO_3 because the replacement of Fe by Ca atoms in the FeCO_3 unit cell causes an increase in the interplanar spacing, as previously reported [10,17]. Although the SEM images in Fig. 6 clearly show the presence of carbides in the inner layer, the characteristic peaks of this compound were not detected in the XRD analysis.

3.3. Electrochemical performance of the scales

Fig. 10 shows the scale polarization curves compared with X65 steel in 0.1 M Na_2SO_4 , and Table 5 presents the electrochemical parameters obtained by the Tafel method. All the scales have provided corrosion protection. However, the scales formed in the NaCl solution presented a slightly less active corrosion potential (E_{corr}) when compared with scales formed in brine for pre-corrosion times of 7 d and 15 d. Furthermore, the scales constituted for 15 d conferred more protection to the substrate than 7 d, once the scales formed in 15 d have presented lower corrosion potential (E_{corr}), lower current density (i_{corr}), and higher polarization resistance (R_p). After a longer corrosion time (15 d), the FeCO_3 scale formed in NaCl provided more protection to the steel substrate than that by $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ formed in brine. This observation agreed with previous studies [10,11,15,17,18,25].

Fig. 11 shows the Nyquist and Bode plots of the corrosion product scales in 0.1 M Na_2SO_4 obtained using EIS. Different electric circuit elements were tested. The electrical equivalent circuit (EEC) chosen to better represent the double-layer scale and that provide the best fitting are also presented (Fig. 11e). The electrochemical parameters obtained from the equivalent circuit fitting for all scales are shown in Table 6.

The Nyquist plots show similarity in the protective mechanisms

owing to the presence of a single capacitive arc in the high-frequency region and a linear tail in the low-frequency region (Warburg impedance) related to diffusion-controlled ion transport. The capacitive arc in the high-frequency range can be attributed to charge transfer associated with the effect of the electric double-layer capacitance. The electrochemical impedance shows that the protective characteristic is inferior in case of scales growth for 7 d (Fig. 11a and c) than those for 15 d (Fig. 11b and d), which is consistent with the PP results (Fig. 10 and Table 5). The amplitude of the capacitive semicircle increases in scales formed at 15 d (Fig. 11b), which can be related to the increase in the protective characteristic of the scale with increasing immersion time in a CO_2 -corrosive environment. However, the smaller capacitive semicircle exhibited by scales formed in brine at 15 d may indicate a higher dissolution of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3$, which allows ion migration through the pores of the scale. In the low-frequency region, the phase angle of the scales initially increases and then gradually decreases. This aspect also indicates that the corrosion resistance initially increases and then weakens owing to electrolyte permeation through the existing pores. The capacitive arcs were squashed, which is possibly associated with surface inhomogeneity. The EIS results showed that the FeCO_3 scales offered a stronger barrier to the mass transfer of corrosive species.

The EEC of the impedance that best fits the scales corresponds to a substrate coated with two overlaid porous layers (Fig. 11e). This EEC is characterized by a double-layer capacitance (CPE_{dl}) and a Faradaic process denoted by the charge transfer resistance (R_{ct}), connected in series with the additional resistances of the solution inside the pores of the outer and inner layers (R_{outer} and R_{inner}), respectively. The two capacitors related to the inner and outer layers are represented by constant phase elements $\text{CPE}_{\text{outer}}$ and $\text{CPE}_{\text{inner}}$, respectively, because the

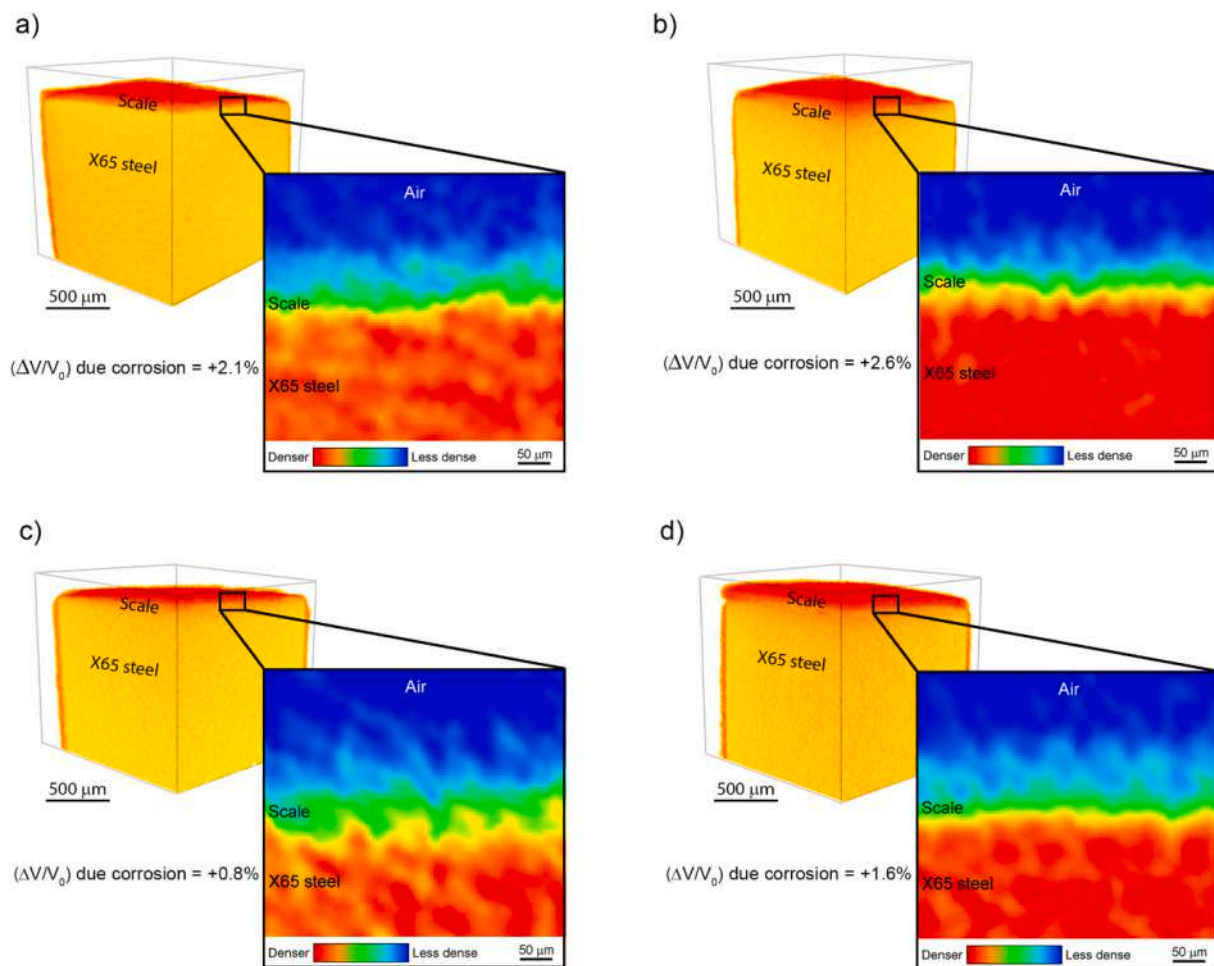


Fig. 7. X-ray MCT images of the selected areas of specimens after corrosion, cross-section density color maps, and total volume variation due corrosion. a) 7 d/brine; b) 15 d/brine; c) 7 d/NaCl; and d) 15 d/NaCl.

heterogeneity and porosity of the surface do not allow adjustment to an ideal capacitive response. A Warburg impedance element (W) was also included, representing an ion-diffusion-controlled process through the layers.

Scales grown for 7 d in brine or NaCl showed little difference in performance, although the R_{inner} and R_{ct} values were higher for scales composed of FeCO_3 formed in NaCl. In contrast, scale grown for 15 d in NaCl presented much higher resistances (R_{outer} and R_{inner}) and lower Warburg (W) impedance than the scales grown for 7 d. Therefore, FeCO_3 scale formed for 15 d in NaCl has provided superior protection to steel substrates against corrosion than $\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3$ scales. The lower R_{ct} value exhibited by both scales grown for 15 d can be attributed to the lower thicknesses of the inner layer with respect to those of 7 d scales, particularly for the inner layers. The EIS results are consistent with the results reported by Yue et al. [10], which demonstrated that the replacement of Fe lattice sites by Ca results in total volume expansion, weakening the bonds compared with pure FeCO_3 . They showed that the change in energy of dissolution by losing Ca^{2+} ion (785.5 kcal/mol) is smaller compared with that of losing Fe^{2+} ion (832.0 kcal/mol), suggesting the degradation of corrosion products by preferential breaking of Ca—O bonds.

3.4. Mechanical and tribological properties of the scales

The scale hardness and elastic modulus presented in Fig. 12 show that there is a small variation in these properties regardless of the exposure time and the solution that the specimens were exposed. The

scales formed for a longer period (15 d) presented higher hardness and elastic modulus, probably due to their greater compactness, as shown in Fig. 4. The average hardness and elastic modulus were slightly higher for scales grown in NaCl after 15 d. However, a large standard deviation was observed, which can be attributed to the scale inhomogeneity and presence of pores, as shown in Fig. 4b and d. The results demonstrate an average elastic modulus ranging from approximately 68 to 83 GPa, which is comparable to the values reported by Gao et al. [25]. They obtained an elastic modulus for X65 steel of approximately 95 GPa for experimental corrosion conditions of 65 °C, PCO_2 ranging from 0.1 to 1 MPa, and 240 h of corrosion. Zhang et al. [24] obtained a higher elastic modulus for X65 steel, approximately 148 GPa, for experimental corrosion conditions of 50 °C, 9.5 MPa, and 7 d. The differences in the reported elastic modulus by the different studies can be attributed to the presence of defects, such as voids and cracks, differences in chemical compositions, and distinct degrees of compactness according to the environmental conditions of growth.

A preliminary set of wear tests was performed using a 2 N load and 10 min to verify the wear condition in both the corrosion product scales and the substrate. Fig. 13a shows the values for the COF as a function of time for scales grown for 15 d. Analysis of the curves indicates two distinct regions: an initial region where the COF increases quickly with time in a non-linear manner, and a region where the COF is almost constant, showing a quasi-linear relationship between the coefficient and time. Figs. 13b and c present the OM and SEM images of the wear scar for brine and NaCl solution, respectively. A detail of the border of the wear scar is shown in Fig. 13b. It can be observed, mainly in the OM

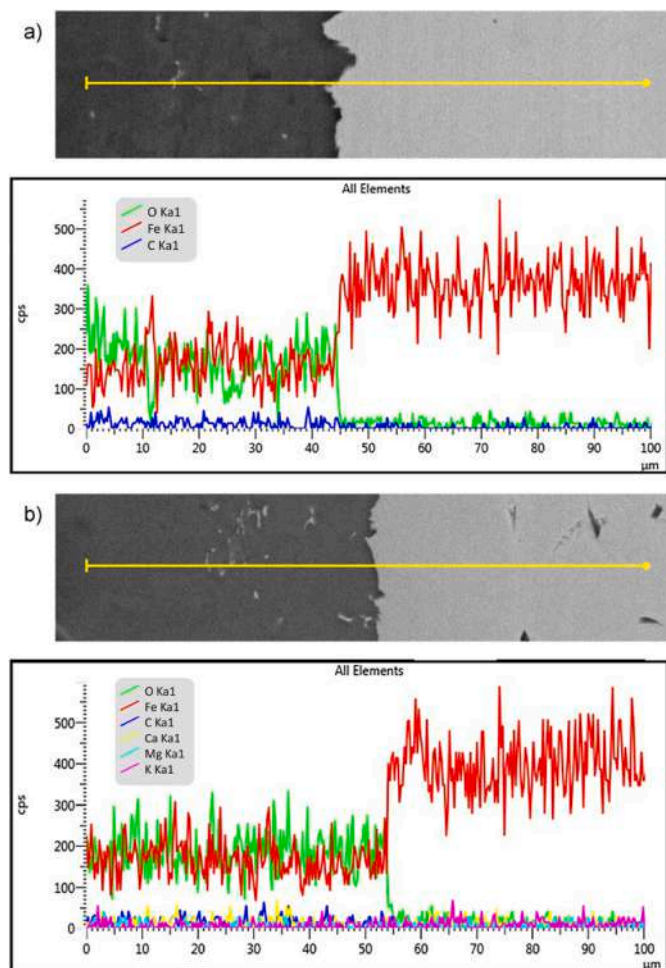


Fig. 8. SEM images and respective EDS line scan analysis for cross sections of the corrosion product scales formed on X65 steel surface at 40 °C and 15 MPa in different media: a) 15 d/brine and b) 15 d/NaCl.

Table 4

Cation quantifications (mg/L) obtained using ICP/EOS in solutions before and after corrosion.

Solution/condition	Fe ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺
7 d Brine Before corrosion	0.07914 ± 0.00011	87.8 ± 1.6	496 ± 6	23.54 ± 0.60
7 d Brine After corrosion	162.72 ± 0.62	72.9 ± 1.0	507 ± 11	25.74 ± 0.51
15 d Brine Before corrosion	0.02638 ± 0.00033	97.2 ± 2.0	507 ± 12	25.68 ± 0.62
15 d Brine After corrosion	111.47 ± 0.33	67.4 ± 0.3	493 ± 11	25.60 ± 0.48
7 d NaCl Before corrosion	0.06069 ± 0.00054	–	–	–
7 d NaCl After corrosion	175 ± 1.1	–	–	–
15 d NaCl Before corrosion	0.03794 ± 0.00022	–	–	–
15 d NaCl After corrosion	64.11 ± 0.28	–	–	–

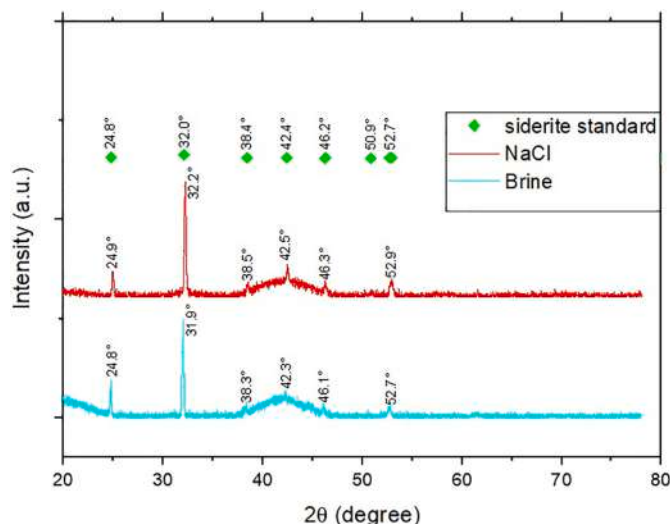


Fig. 9. XRD patterns of scales formed on API X65 steel surface at 40 °C and 15 MPa in different media for 7 d.

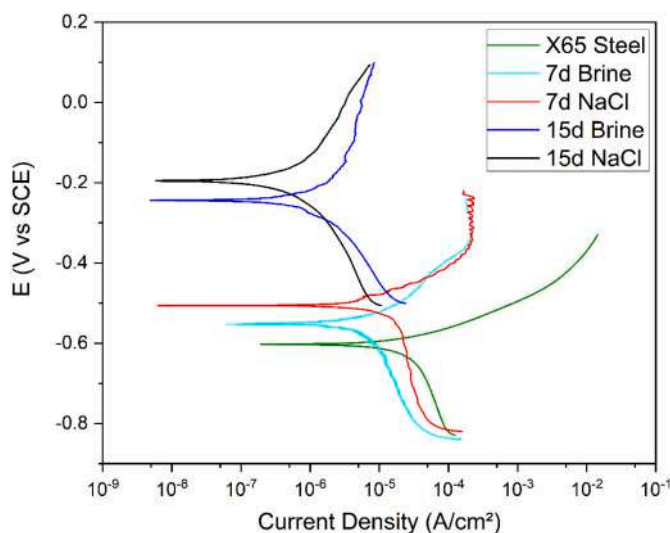


Fig. 10. Polarization curves of corrosion product scales formed on X65 steel surface at 40 °C and 15 MPa in different media and immersion period in a 0.1 M Na₂SO₄ solution.

Table 5

Electrochemical parameters obtained by PP technique for corrosion product scales in 0.1 M Na₂SO₄ solution.

Scale/condition	E _{corr} (mV)	i _{corr} (A/cm ²)	R _p (Ω·cm ²)
X65 Steel	–602	1.9 × 10 ^{–4}	8.9 × 10 ²
7 d Brine	–555	1.3 × 10 ^{–5}	4.8 × 10 ³
7 d NaCl	–504	3.1 × 10 ^{–5}	2.2 × 10 ³
15 d Brine	–240	3.6 × 10 ^{–6}	2.8 × 10 ⁴
15 d NaCl	–192	1.4 × 10 ^{–6}	6.4 × 10 ⁴

images, that wear occurred in the scales (orange areas) and in a lower degree in the steel (white areas).

Fig. 14a presents the COF as a function of time with 2 and 8 N applied loads and scales grown for 15 d in brine and NaCl when the test duration was increased from 10 to 30 min. Under the application of a lower load (2 N), an initial transient friction regime was observed in the first 10 min, after which a steady-state behavior was attained. The results for 2 N

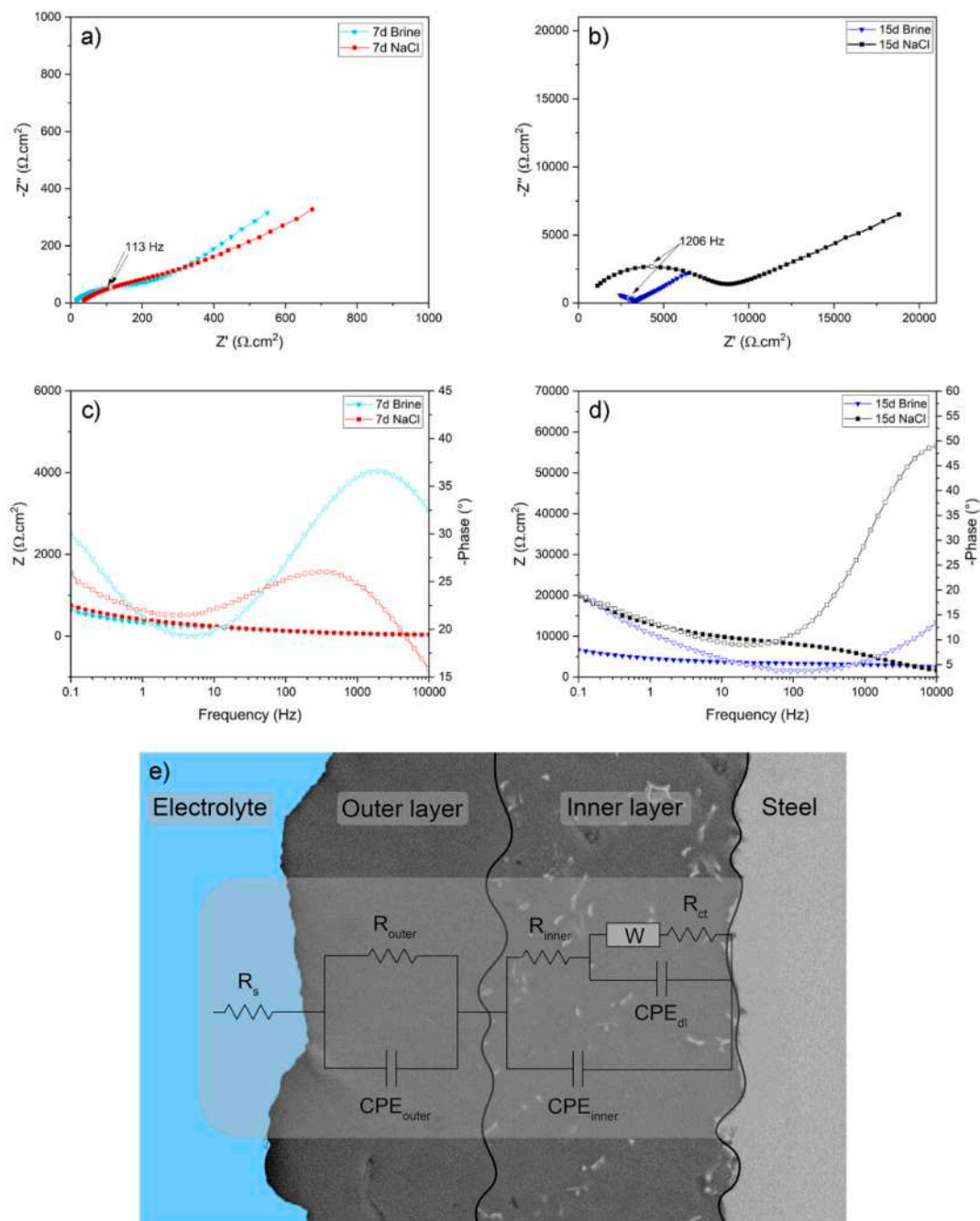


Fig. 11. a) and b) Nyquist plots; c) and d) Bode plots; e) EECs of corrosion product scales formed on X65 steel surface at 40 °C and 15 MPa with different media and exposure times in 0.1 M Na₂SO₄ solution.

Table 6

Electrochemical parameters obtained by EIS technique of corrosion product scales in 0.1 M Na₂SO₄.

Condition	χ^2	CPE _{outer}		R _{outer} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE _{inner}		R _{inner} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE _{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)		R _{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	W ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		Y _o ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n		Y _o ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n		Y _o ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n		
7 d brine	1.4×10^{-5}	1.5×10^{-4}	0.6	1.4×10^2	3.3×10^{-11}	0.8	7.3	2.3×10^{-4}	0.7	4.2	2.9×10^2
7 d NaCl	4.8×10^{-5}	1.2×10^{-4}	0.5	1.1×10^2	4.9×10^{-21}	0.9	27.5	2.1×10^{-4}	0.7	29.1	3.7×10^2
15 d brine	2.3×10^{-5}	4.0×10^{-7}	0.6	2.8×10^3	2.4×10^{-4}	0.6	6.6×10^3	1.0×10^{-20}	0.6	1.7×10^{-3}	22.0
15 d NaCl	2.3×10^{-5}	1.5×10^{-7}	0.7	6.9×10^3	8.4×10^{-5}	0.3	1.8×10^5	3.1×10^{-17}	0.5	0.2	3.1×10^{-4}

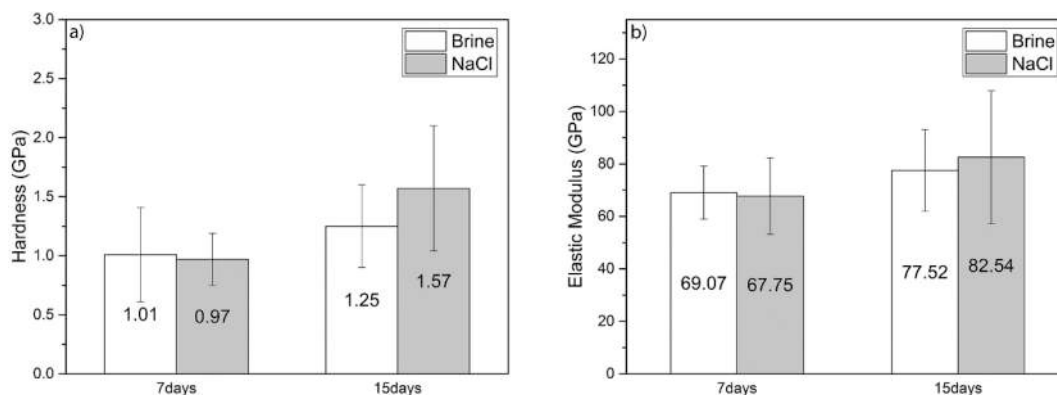


Fig. 12. (a) Hardness and (b) elastic modulus of the corrosion product scales formed on X65 steel surface at 40 °C and 15 MPa in different media and durations.

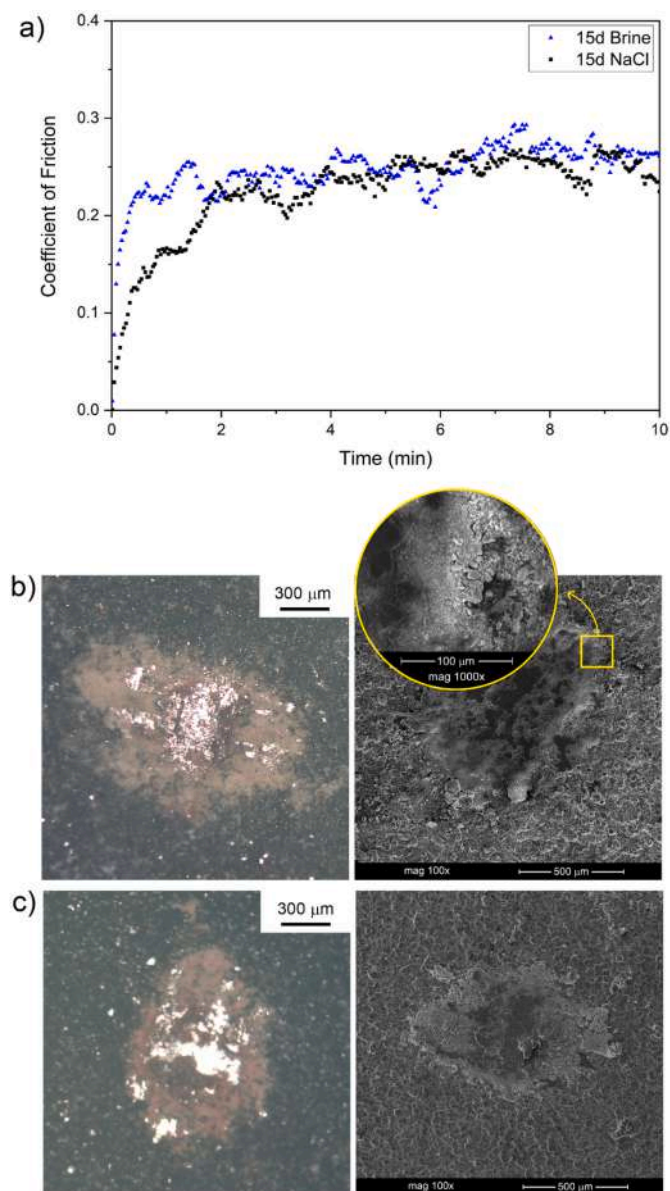


Fig. 13. a) COF as a function of time with 2 N applied load and 10 min test duration in different media for 15 d; OM (left column) and SEM (right column) images of the scar wear in: b) brine; c) NaCl solution.

load were practically identical to those observed in the preliminary tests for 10 min. When the load is increased (8 N), a steady state is achieved after approximately 5 min. The initial transient regime probably occurs owing to the surface roughness, which induces the fragmentation and extraction of material from the surface by abrasion, as detailed in Fig. 13b. The scales exhibited similar wear responses in terms of the COF, considering the same applied load and in the steady-state regime. However, the scales grown in brine exhibited a slightly higher COF at the beginning of the wear test under both applied loads. This can be attributed to the formation of complex carbonate with Ca substitution in the FeCO_3 lattice that can induce stress owing to the larger Ca atomic ratio compressing the Fe—O bonds [10], and, consequently, cannot initially be removed.

After measuring the wear scars of the scales formed after 15 d in both media under an applied load of 2 N for 30 min (Figs. 14b and c), the wear volume was calculated by considering the volume of a semi-ellipsoid. The removed material volume was almost the same for both media ($\sim 0.88 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$). When the applied load was increased to 8 N (Figs. 14d and e), a discrete difference in the removed material volume was observed ($1.66 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ for brine and $1.42 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ for NaCl solution). Although the thicknesses of the scales formed in the NaCl solution and brine were practically the same, the hardness of the scale formed in brine was lower than that in the NaCl solution, which could lead to more severe wear in the brine condition. Usually, a rougher surface results in more severe wear and a higher COF. The surface roughness and morphology of the scales showed that the NaCl solution yielded a smooth surface with thinner crystals, whereas brine resulted in a rough surface with coarser crystals. In addition, the chemical composition of the scales may influence their wear response. Scales formed in NaCl solution were composed of FeCO_3 , while those formed in brine were composed of $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. When a longer test period and same load for both scales were used, difference lower than 0.01 mm^3 in the removed volumes was observed. This can be related to that the wear resistance of the inner layer is better than that of the outer layer. The inner layer contained a mix structure of a finer and denser distribution of carbides and carbonates, which provided greater wear resistance and protected the substrate, while the outer layer is composed of only carbonates with lower density and coarser crystals. These results agree with those of Lin et al. [27], who evaluated wear in a water–sand double-phase medium using a self-assembled wear device and observed high wear resistance for the inner layer.

The wear rate for each condition was determined with the removed material volume, as shown in Fig. 15. This behavior can be attributed to the particular properties of the $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ scale, which presented decreased density and hardness. However, a better understanding of the wear responses of corrosion product scales formed in CO_2 supercritical pressure media needs to be achieved.

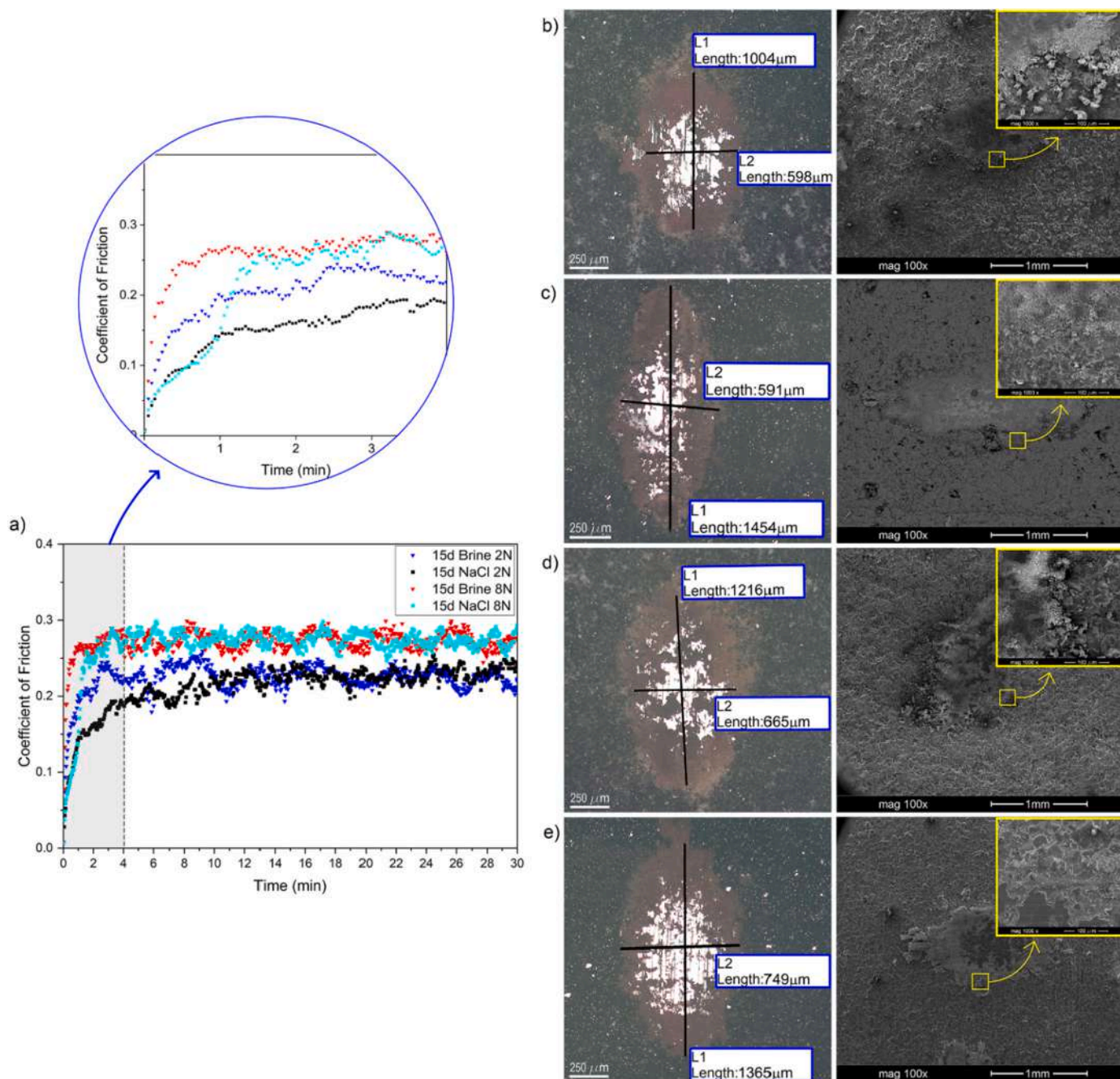


Fig. 14. a) COF as a function of time with 2 and 8 N applied loads and 30 min test duration in different media for 15 d; scar wear for different wear conditions: b) Brine, 2 N; c) NaCl, 2 N; d) Brine, 8 N; e) NaCl, 8 N. Left column: OM images; right column: SEM images.

3.5. General corrosion rates

Fig. 16 shows the general corrosion rates calculated using mass loss. The scales grown in brine have shown higher corrosion rate during corrosion durations (7 and 15 d) as the results of previous reported [15,18,34,35]. This behavior suggests that the dissolution of corrosion products scales is easier in $Fe_xCa_{1-x}CO_3$. However, the corrosion rate has decreased significantly from 7 to 15 d for both media. For scales grown in NaCl, the average corrosion rate has decreased from 1.402 to 0.659 mm/y corresponding to a reduction of 53 %, while for the scales grown in brine, the average corrosion rate has decreased from 1.726 to 1.129 mm/y equivalent a decrease of approximately 35 %. These results confirm that the scales composed of $FeCO_3$ are more protective to steel than $Fe_xCa_{1-x}CO_3$.

4. Conclusions

From the experimental results attained the following conclusions can be drawn:

- In the presence of NaCl, the scale formed consisted of $FeCO_3$, whereas in brine, the scale was a mixed carbonate ($Fe_xCa_{1-x}CO_3$).
- All the scales exhibited a two-layer structure. The inner layer contained carbonate and carbide, whereas the outer layer contained only carbonate. The inner layer was denser than the outer layer, as demonstrated in the results on the X-ray MCT analysis.
- The PP and EIS results have shown that the $FeCO_3$ scales demonstrate higher resistance to the mass transfer of corrosive species than

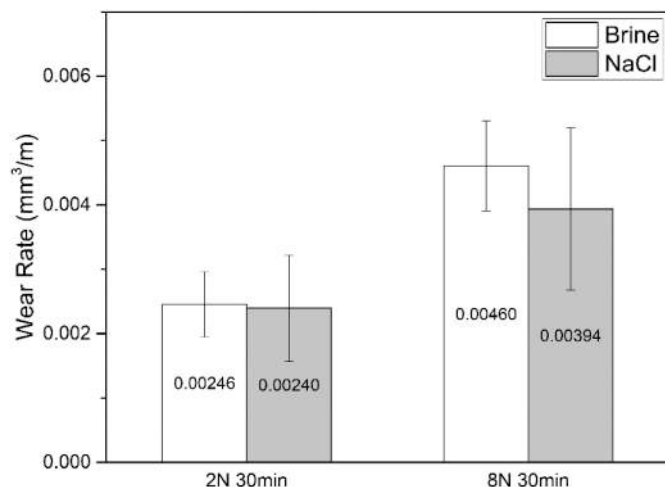


Fig. 15. Wear rate of scales for different wear conditions during 30 min test duration.

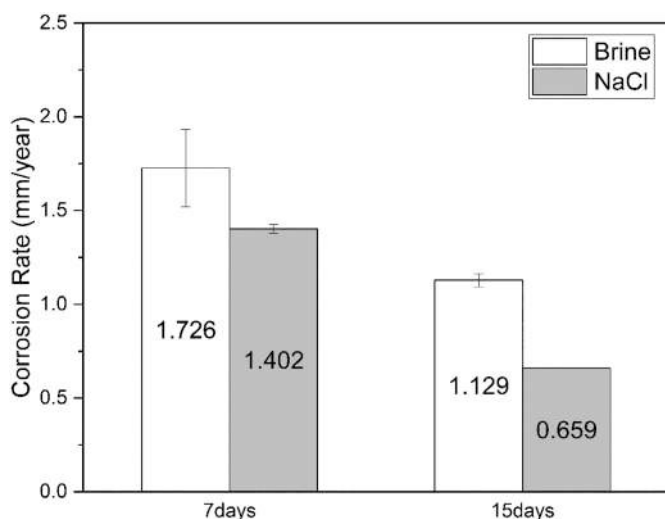


Fig. 16. Corrosion rate obtained after mass loss tests for different media and exposure times.

$Fe_xCa_{1-x}CO_3$. The presence of Ca has favored the scale dissolution, and the efficiency protection is decreased.

- $FeCO_3$ scales demonstrated enhanced protection capability of steel substrate against CO_2 -corrosion, and improved mechanical and tribological properties compared to those with $Fe_xCa_{1-x}CO_3$. Scales formed for 15 d exhibited superior properties compared with those grown for 7 d.

CRediT authorship contribution statement

Katryanne Rohana Georg Bacca: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data Curation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Visualization.

Natália Feijó Lopes: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data Curation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Visualization.

Giovanni dos Santos Batista: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data Curation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Visualization.

Carlos Alexandre dos Santos: Conceptualization; Methodology, Validation, Formal analysis, Writing - Original Draft, Writing - Review &

Editing.

Eleani Maria da Costa: Conceptualization; Methodology, Validation, Formal analysis, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Supervision.

Data availability statement

Research data are not shared.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support provided by the Brazilian Research Council (CNPq), Institute of Petroleum and Natural Resources (IPR) of PUCRS and Materials and Nanosciences Laboratory (LMN). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil (CAPES), Finance Code 001.

References

- [1] E. Bowman, G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study, NACEInt. (2016) 1–216.
- [2] Y.T. Al-Janabi, An overview of corrosion in oil and gas industry: upstream, midstream, and downstream sectors, in: Corrosion Inhibitors in the Oil And Gas Industry, 2020, pp. 3–39, <https://doi.org/10.1002/9783527822140.ch1>.
- [3] A.H. Alamri, Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines – an overview, Eng. Fail. Anal. 116 (2020), 104735, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104735>.
- [4] M. Askari, M. Aliofkhaezrai, R. Jafari, P. Hamghalam, A. Hajizadeh, Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production – a review, Appl.Surf.Sci.Adv. 6 (2021), 100128, <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100128>.
- [5] R. Rizzo, S. Gupta, M. Rogowska, R. Ambat, Corrosion of carbon steel under CO_2 conditions: effect of $CaCO_3$ precipitation on the stability of the $FeCO_3$ protective layer, Corros. Sci. 162 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108214>.
- [6] M. Javidi, R. Chamanfar, S. Bekhrad, Investigation on the efficiency of corrosion inhibitor in CO_2 corrosion of carbon steel in the presence of iron carbonate scale, J. Nat.Gas Sci.Eng. 61 (2019) 197–205, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.11.017>.
- [7] M.B. Kermani, A. Morshed, Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - a compendium, Corrosion 59 (2003) 659–683, <https://doi.org/10.5006/1.3277596>.
- [8] L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti, A.S. Balogun, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, <sb:contribution><sb:title>Int. J. Ind.</sb:title></sb:contribution><sb:host><sb:issue><sb:series><sb:title>Chem.</sb:title></sb:series></sb:host> 4 (2013) 1–15, <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-35>.
- [9] R.A. De Motte, R. Barker, D. Burkle, S.M. Vargas, A. Neville, The early stages of $FeCO_3$ scale formation kinetics in CO_2 corrosion, Mater. Chem. Phys. 216 (2018) 102–111, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.077>.
- [10] X. Yue, L. Zhang, Y. Hua, Fundamental insights into the stabilisation and chemical degradation of the corrosion product scales, npj Mater.Degrad. 5 (2021), <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00152-x>.
- [11] X. Wang, L. Fan, K. Ding, L. Xu, W. Guo, J. Hou, T. Duan, Pitting corrosion of 2Cr13 stainless steel in deep-sea environment, J. Mater. Sci. Technol. 64 (2021) 187–194, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.036>.
- [12] R. Barker, D. Burkle, T. Charpentier, H. Thompson, A. Neville, A review of iron carbonate ($FeCO_3$) formation in the oil and gas industry, Corros. Sci. 142 (2018) 312–341, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.021>.
- [13] J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nesić, Role of conductive corrosion products on the protectiveness of corrosion layers, in: NACE - International Corrosion Conference Series 1996-March, 1996, pp. 194–203.
- [14] M. Gao, X. Pang, K. Gao, The growth mechanism of CO_2 corrosion product films, Corros. Sci. 53 (2011) 557–568, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.060>.
- [15] S.N. Esmaeely, D. Young, B. Brown, S. Nesić, Effect of incorporation of calcium into iron carbonate protective layers in CO_2 corrosion of mild steel, Corrosion 73 (2017) 238–246, <https://doi.org/10.5006/2261>.
- [16] Y. Hua, S. Xu, Y. Wang, W. Taleb, J. Sun, L. Zhang, R. Barker, A. Neville, The formation of $FeCO_3$ and Fe_3O_4 on carbon steel and their protective capabilities

- against CO₂ corrosion at elevated temperature and pressure, *Corros. Sci.* 157 (2019) 392–405, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.016>.
- [17] L.M. Tavares, E.M. Da Costa, J.J.D.O. Andrade, R. Hubler, B. Huet, Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 143–152, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.075>.
- [18] C. Ding, K.-W. Gao, C. Chen, Effect of Ca²⁺ on CO₂ corrosion properties of X65 pipeline steel, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 16 (2009) 661–666.
- [19] B. Wang, L. Xu, G. Liu, M. Lu, Corrosion behavior and mechanism of 3Cr steel in CO₂ environment with various Ca²⁺ concentration, *Corros. Sci.* 136 (2018) 210–220, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.013>.
- [20] S.D. Zhu, G.S. Zhou, J. Miao, R. Cai, J.F. Wei, Mechanical properties of CO₂ corrosion scale formed at different temperatures and their relationship to corrosion rate, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 47 (2012) 177–181, <https://doi.org/10.1179/1743278211Y.0000000023>.
- [21] L. Wei, X. Pang, C. Liu, K. Gao, Formation mechanism and protective property of corrosion product scale on X70 steel under supercritical CO₂ environment, *Corros. Sci.* 100 (2015) 404–420, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.016>.
- [22] S.L. Wu, Z.D. Cui, G.X. Zhao, M.L. Yan, S.L. Zhu, X.J. Yang, EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 17–25, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.025>.
- [23] R. Elgaddafi, R. Ahmed, S. Hassani, S. Shah, S.O. Osisanya, Corrosion of C110 carbon steel in high-pressure aqueous environment with mixed hydrocarbon and CO₂ gas, *J. Pet. Sci. Eng.* 146 (2016) 777–787, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.07.017>.
- [24] Y. Zhang, X. Pang, S. Qu, X. Li, K. Gao, Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition, *Corros. Sci.* 59 (2012) 186–197, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.006>.
- [25] K. Gao, F. Yu, X. Pang, G. Zhang, L. Qiao, W. Chu, M. Lu, Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2796–2803, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.07.016>.
- [26] C. Prieto, H. Mansoori, B. Brown, M. Singer, D. Young, Application of scratch testing for the assessment of the adherent properties of scales and CO₂ corrosion product layers and their relation to corrosion, *Corros. Sci.* 190 (2021), 109625, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109625>.
- [27] G. Lin, M. Zheng, Z. Bai, Y. Feng, Wear resistance of CO₂ corrosion product scale formed at high temperature, <sb:contribution><sb:title>J. Iron Steel Res.</sb:title></sb:contribution><sb:host><sb:issue><sb:series><sb:title>Int.</sb:title></sb:series></sb:issue></sb:host> 13 (2006) 47–52, [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(06\)60094-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(06)60094-0).
- [28] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 671–675, <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [29] S. Arzola, M.E. Palomar-Pardavé, J. Genesca, Effect of resistivity on the corrosion mechanism of mild steel in sodium sulfate solutions, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1223–1231.
- [30] O.A. Zambrano, J.J. Coronado, S.A. Rodríguez, Mechanical properties and phases determination of low carbon steel oxide scales formed at 1200°C in air, *Surf. Coat. Technol.* 282 (2015) 155–162, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.028>.
- [31] ASTM, G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, And Evaluating Corrosion Test Specimens, 2017. West Conshohocken, PA.
- [32] T. Tanupabrungsun, D. Young, B. Brown, S. Nestic, Construction and verification of Pourbaix diagrams for CO₂ corrosion of mild steel valid up to 250°C, in: CORROSION 2012, Salt Lake City, 2012 <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR12/All-CORR12/NACE-2012-1418/120081>.
- [33] J. Han, J.W. Carey, J. Zhang, A coupled electrochemical-geochemical model of corrosion for mild steel in high-pressure CO₂-saline environments, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 777–787, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.02.005>.
- [34] A. Shamsa, R. Barker, Y. Hua, E. Barmatov, T.L. Hughes, A. Neville, The role of Ca²⁺ ions on Ca/Fe carbonate products on X65 carbon steel in CO₂ corrosion environments at 80 and 150°C, *Corros. Sci.* 156 (2019) 58–70, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.006>.
- [35] Amin Rezaee, Ali Mobaraki Nejad, Hamidreza Mansouri, Scaling and corrosion in oil production-how do they relate to each other? *Int. J. Eng. Appl. Sci.* 4 (2017) 1–4.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br