

---

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Identificação do parâmetro chave na definição da severidade corrosiva do meio para CSTS no Aço Inoxidável Supermartensítico**

**Bruno Diehl Neto<sup>a</sup>, Ilson Palmieri Baptista<sup>b</sup>, Flávio V. V. de Sousa<sup>c</sup>, Luciana I. L. Lima<sup>d</sup>**

---

### **Abstract**

NACE MR0175 / ISO 15156 (1) standard allows the suitability of metallurgies to sour service by means of corrosion tests if the environment is more severe than the established limits, or the material does not comply with the standard criteria. The  $H_2S$  partial pressure ( $pH_2S$ ) is considered a key parameter in the definition of the environment severity. However, the use of thermodynamic software has endorsed the consideration of the  $H_2S$  fugacity ( $fH_2S$ ) or the concentration of  $H_2S$  in the aqueous phase ( $[H_2S]_{aq}$ ) as less conservative parameters. The objective of this study was to evaluate the most precise aforementioned key parameter, related to the deleterious effect of  $H_2S$ , to represent a high pressure environment in oil production. Sulfide Stress Corrosion (SSC) tests by means of Slow Strain Rate method in the Supermartensitic Stainless Steel were conducted in a reference condition at atmospheric pressure and at high pressure equivalent to the reference test in terms of  $pH_2S$ ,  $fH_2S$  and  $[H_2S]_{aq}$ . It was possible to identify the key parameter that best represents the corrosive severity under the conditions of these tests. It was observed that consider the  $pH_2S$  as a key parameter in field conditions is conservative.

**Keywords:** Supermartensitic Stainless Steel, Sour service,  $H_2S$ , fugacity, Sulfide Stress Corrosion.

---

### **Resumo**

A norma NACE MR0175/ISO 15156 (1) permite a adequação das metalurgias para serviço ácido por meio de ensaios de corrosão caso o ambiente seja mais severo que os limites estabelecidos, ou o material não esteja de acordo com os critérios definidos pela norma. Define-se a pressão parcial de  $H_2S$  ( $pH_2S$ ) como um parâmetro chave na definição da severidade do meio. Entretanto, a utilização de *softwares* termodinâmicos tem permitido a consideração da fugacidade do  $H_2S$  ( $fH_2S$ ) ou a concentração de  $H_2S$  em fase aquosa ( $[H_2S]_{aq}$ ) como parâmetros menos conservadores. O objetivo deste estudo foi de avaliar o parâmetro chave supracitado mais preciso, relacionado ao efeito deletério do  $H_2S$ , para representar um ambiente de elevada pressão na produção de óleo. Ensaios de Corrosão Sob Tensão por Sulfetos (CSTS) pelo método de Baixa Taxa de Deformação (BTD) no aço Supermartensítico (13Cr-5Ni-2Mo) foram conduzidos em uma condição de referência, em pressão atmosférica, e em elevada pressão, equivalente à condição de referência em termos de  $pH_2S$ ,  $fH_2S$  e  $[H_2S]_{aq}$ . Foi possível identificar o parâmetro chave que melhor representa a severidade corrosiva nas

---

<sup>a</sup> Mestre, Engenheiro de Materiais – Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS)

<sup>b</sup> Mestre, Engenheiro Metalúrgico – Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS)

<sup>c</sup> Mestre, Químico Industrial – Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem (LNDC)

<sup>d</sup> Doutora, Engenheira Industrial Mecânica – Vallourec Competence Center Rio

condições destes ensaios. Observou-se que considerar a  $pH_2S$  como parâmetro chave na condição de campo é conservador.

**Palavras-chave:** Aço Inoxidável Supermartensítico, Serviço ácido,  $H_2S$ , fugacidade, Corrosão Sob Tensão por Sulfetos.

## Introdução

---

Os materiais metálicos utilizados na indústria de petróleo, expostos ao meio com  $H_2S$  em fase aquosa, podem sofrer alguns mecanismos de corrosão, dentre eles a CSTS que tem aspecto catastrófico. A norma NACE MR0175/ISO 15156 (1) define limites de utilização de severidade corrosiva para diversas metalurgias, e permite a realização de ensaios de CSTS padronizados, que são realizados quando: i) o ambiente é mais severo que o limite estabelecido para aquele material, ii) o material não está referenciado na norma; e iii) a metalurgia não apresenta as propriedades mecânico-metalúrgicas em conformidade com os requisitos da norma.

A severidade corrosiva do ambiente em elevada pressão deve ser caracterizada em termos de  $pH_2S$ , pH e concentração de cloretos e ácidos orgânicos da água produzida, temperatura, etc. Assim, esses parâmetros devem ser comparados com os limites (definidos pela norma NACE MR0175/ISO 15156) para cada metalurgia, ou devem ser equivalentes às condições de testes de corrosão em laboratório, que normalmente, por questão de menor complexidade e custos, são realizados em pressão ambiente.

Historicamente, define-se a pressão parcial de  $H_2S$  ( $pH_2S$ ) como um dos parâmetros chave na definição do meio. Entretanto, a utilização de *softwares* termodinâmicos tem atualmente facilitado a consideração da fugacidade do  $H_2S$  ( $fH_2S$ ) ou a concentração de  $H_2S$  em fase aquosa ( $[H_2S]_{aq}$ ) como parâmetros menos conservadores.

O objetivo deste estudo foi de avaliar, por meio da comparação dos resultados de ensaios de Corrosão Sob Tensão (CST) em pressão ambiente e elevada pressão, qual parâmetro chave ( $pH_2S$ ,  $fH_2S$  ou  $[H_2S]_{aq}$ ) é mais preciso ao relacionar ao efeito deletério do  $H_2S$  para representar um ambiente de elevada pressão na produção de óleo e gás.

## Metodologia

---

Os ensaios em laboratório foram realizados em uma autoclave com revestimento interno de Liga de níquel 625 com capacidade para 3 litros de volume interno total, mas com ocupação de 2,1 litros de volume útil, devido ao espaço ocupado pelos componentes internos para a realização de ensaios de Corrosão Sob Tensão (CST). Os componentes internos metálicos eram de material polimérico PEEK e liga de níquel revestidos com fita isolante líquida. O corpo de prova utilizado para o ensaio de CST foi um aço inoxidável Supermartensítico 13Cr-5Ni-2Mo. Este material foi escolhido por não apresentar corrosão eletroquímica significativa nos meios utilizados. Assim, não se espera um consumo significativo do  $H_2S$  durante os ensaios com duração de aproximadamente dois dias. Essa é uma questão importante, visto que os testes realizados em elevada pressão não foram realizados com borbulhamento contínuo dos gases ácidos na solução.

Foram utilizados corpos de prova de aço 13Cr-5Ni-2Mo grau 110 ksi extraído de uma coluna de produção (tubular sem costura de poço produtor de petróleo), com composição química conforme Tabela 1, dureza de 26,6 HRC, limite de escoamento longitudinal de 841 MPa, e dimensões conforme tamanho padrão da norma NACE TM0177 (2).

Os ensaios de BTM foram conduzidos conforme a norma NACE TM0198 (3) com taxa de deslocamento da barra de  $2,54 \times 10^{-5}$  mm/s. Escolheu-se realizar esse estudo com testes pelo método de BTM, visto que este ensaio apresenta resultados quantitativos da susceptibilidade do material à um determinado meio ácido (aquoso com  $H_2S$  e cloretos). Assim, pode-se fazer uma comparação da influência do meio na susceptibilidade do aço.

Foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho uma solução baseada na Solução C da norma NACE TM0177 (2), com 0,4 g/L de acetato de sódio ( $CH_3COONa$ ), 200 g/L de cloreto de sódio ( $NaCl$ ) e teor de bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) ou ácido clorídrico ( $HCl$ ) na concentração necessária para obter o pH alvo do teste. A solução foi preparada com reagentes de grau Analítico P.A e água destilada Tipo IV (Norma ASTM D1193 (4)) Na Tabela 2 é apresentada as condições de teste. Enfatiza-se que os ensaios eram projetados por meio do modelo Aquoso do *software* OLI® Studio v.9.5.2 utilizando valores diferentes para o pH alvo. Um estudo da acurácia dos valores de pH e da  $[H_2S]_{aq}$  estimados pelo modelo termodinâmico foi parte do escopo de outra publicação (5).

Os gases utilizados neste trabalho foram de grau analítico e certificados. Os gases foram: Nitrogênio ( $N_2$ ) 5.0 com 99,999% de pureza e misturas de gás carbônico ( $CO_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) com incerteza de medição de 0,47 a 0,91%.

A solução foi desaerada utilizando o gás  $CO_2$  ou  $N_2$ , e em seguida saturada com borbulhamento contínuo em pressão atmosférica por diferentes misturas de  $CO_2/H_2S$  com vazão de 100 mL/min pelo período mínimo de 4 horas. Conforme experiência do laboratório, esse tempo e vazão são suficientes para garantir completa saturação da solução com os gases ácidos.

Nas condições de referência os ensaios de CST eram iniciados em pressão atmosférica após a saturação sendo mantido o borbulhamento contínuo durante os testes. Nos ensaios em elevada pressão a solução após ter sido saturada com os gases ácidos, era pressurizada até um determinado valor de pressão com  $N_2$ , conforme Tabela 3, para então o teste de CSTS ser iniciado.

Após a etapa de saturação e ao final do ensaio, uma alíquota de 50 ml da solução de teste era retirada para medição do pH e da  $[H_2S]_{aq}$  em condições de pressão atmosférica. Parte desta alíquota era injetada diretamente em uma solução de NaOH para aprisionamento do  $H_2S$ , e medição da concentração total de sulfeto por meio da técnica de titulação potenciométrica com nitrato de prata ( $AgNO_3$ ).

Os testes realizados a baixa pressão foram considerados as condições de referência. Os ensaios em elevada pressão foram planejados de forma que fossem obtidos valores de um dos parâmetros chave ( $pH_2S$ ,  $fH_2S$  ou  $[H_2S]_{aq}$ ) aproximado da condição de teste considerada como referência. Assim, com os resultados obtidos por meio dos ensaios de BTM o parâmetro chave

que melhor representasse a severidade corrosiva do meio, quanto ao efeito deletério do  $\text{H}_2\text{S}$ , seria indicado.

A Tabela 3 apresenta as condições alvo dos ensaios, projetadas por meio do modelo termodinâmico Aquoso do *software* OLI® Studio v.9.5.2.

## Resultados e discussão

Os resultados dos testes obtidos pelo método de BTM são apresentados na forma de razão de parâmetros relacionados à tenacidade e ductilidade do material nos meios corrosivos comparados aos ensaios realizados em meio inerte – ao ar. Os três parâmetros normalmente considerados são os seguintes: i) Razão do Elongamento Plástico (REP); ii) Razão do Tempo para a Falha (RTF) e; iii) Razão da Redução em Área transversal (RRA). Maiores resistências à corrosão sob tensão são aquelas que possuem os valores de razões próximos da unidade. Baixos valores indicam susceptibilidade à CST.

A Tabela 4 apresenta o resultado da REP, RTF e a RRA dos ensaios de BTM realizados, os valores de pH medidos após a saturação e os valores de  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  medidos após o fim de cada ensaio. Enfatiza-se que o pH medido após a saturação da solução com gases ácidos pode não ser representativo das condições pressurizadas, pois o  $\text{N}_2$  expulsa parte dos gases ácidos da solução aquosa à medida que a pressão aumenta. Entretanto, os valores de pH medidos após a pressurização seriam menos representativo, visto que boa parte dos gases são liberados instantaneamente da solução quando a mesma é despressurizada para retirada da alíquota. A medição da  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  da solução após a finalização dos ensaios pressurizados foi considerada representativa, pois a alíquota era injetada diretamente em uma solução de NaOH, para aprisionamento do  $\text{H}_2\text{S}$ , e medição da concentração total de sulfeto.

A primeira tentativa foi identificar o parâmetro chave em valor de pH igual a 4,5 e temperatura igual a 25°C. Assim, além do teste ao ar, foram realizados testes na condição de referência (1 atm), em condição de mesma  $\text{fH}_2\text{S}$  (pressão total de 164 bara) e mesma  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  (pressão total de 200 bara) que a condição de referência. Entretanto, como pode ser observado nos parâmetros relacionados a tenacidade da Tabela 4, o aço se demonstrou susceptível à CST em todas as condições de ensaios. Assim, não foi possível diferenciar os resultados para investigar qual seria o parâmetro chave na CSTS do aço 13Cr-5Ni-2Mo com as condições de ensaio estabelecidas.

Enfatiza-se que os ensaios realizados pelo método de BTM é muito severo para qualificar uma liga em uma determinada severidade corrosiva, pois o material é avaliado sob condição de deformação plástica (6). Assim, este teste é mais adequado para realização de uma triagem ou comparação entre diferentes ligas ou diferentes meios corrosivos, mas é muito conservador para qualificação de uma liga para avaliação da aplicação em serviço ácido. A publicação de CALDWELL et al. (7), por exemplo, apresenta limites de utilização dos aços 13Cr-5Ni-2Mo grau 110 ksi em função da salinidade e pH da água, da  $\text{pH}_2\text{S}$  e da temperatura, definidos por meio de ensaios de CST que apresenta resultados menos conservadores que o BTM.

Para contornar o problema de susceptibilidade apresentado pela liga, os ensaios das condições 4 e 5 apresentados na Tabela 3 foram projetados em temperatura igual a 50°C.

O fenômeno de CSTS é mais crítico em baixa temperatura, ao passo que o fenômeno de Corrosão Sob Tensão por Cloretos (CSTC) passa a ser o mecanismo primário nos aços 13Cr-5Ni-2Mo em elevada temperatura. Na prática ocorre uma combinação de ambos mecanismos de trincamento em temperaturas intermediárias e o mecanismo de trincamento é controlado pela condição mais crítica para ocorrência de pites (quebra do filme passivo) (8,9). CALDWELL et al. (7) afirmam que os aços inoxidáveis martensíticos modificados são menos susceptível ao trincamento com o aumento da temperatura, pois sua microestrutura se torna mais aberta (maior distanciamento dos átomos da rede cristalina), aumentando a mobilidade do hidrogênio atômico, sem ficar preso nas armadilhas.

Conforme pode ser observado na Tabela 4 o material também se demonstrou susceptível à CST na temperatura de 50 °C. À partir deste resultado, para os próximos ensaios realizados nas condições 6 e 7 decidiu-se elevar os valores de pH da solução aquosa para 5,5 e retornar a temperatura de ensaio para 25°C. Entretanto, se observa que nestas condições o material apresentou desempenho similar que havia apresentado ao ar. Portanto, também não foi possível identificar diferenças na severidade corrosiva quando os ensaios foram realizados em valores de pH elevado.

Definiu-se, por fim, um pH intermediário igual a 5,0 para os ensaios nas condições 7, 8, 9 e 10. Na Figura 1 é apresentado graficamente os resultados desses ensaios. A condição 7 foi considerada a condição de referência para os valores de  $\text{pH}_2\text{S}$ ,  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  e  $\text{fH}_2\text{S}$  a serem considerados nos ensaios realizados nas condições 8, 9 e 10 (elevada pressão), respectivamente. Na condição 8 foi projetado o mesmo valor de  $\text{pH}_2\text{S}$ , a condição 9 é com mesmo valor de  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  e a 10 é a mesma  $\text{fH}_2\text{S}$  que a condição 7 (referência). Observa-se que o aço 13Cr-5Ni-2Mo apresentou susceptibilidade em pH igual a 5,0 para a maioria das condições, mas não foi tão crítico quanto em pH 4,5. Foi possível, portanto, diferenciar a influência dos diferentes parâmetros chave relacionados ao efeito deletério do  $\text{H}_2\text{S}$  na CSTS desta liga.

A Figura 2 apresenta esquematicamente o resultado dos parâmetros relacionados a tenacidade do material no meio em função da  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  para cada condição de ensaio realizado.

Observa-se que os valores de  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  não se sobrepõem nos ensaios onde foram realizados nos mesmos valores de  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$ . Isto pode ser explicado pelo fato que o modelo Aquoso do *software* OLI<sup>®</sup>, para a simulação do meio, apresenta incertezas, conforme apresentado e discutido em outra publicação (5). Os resultados apresentados na Figura 2 são em função da  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  medida no final do ensaio.

Pode se observar pelos resultados obtidos que a  $\text{fH}_2\text{S}$  foi o parâmetro adequado relacionado à REP, ao passo que a  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  foi o parâmetro que melhor representou a RRA. O resultado da RTF da condição de referência apresentou um valor intermediário às condições de mesma  $\text{fH}_2\text{S}$  e mesma  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$ . A  $\text{pH}_2\text{S}$  foi o parâmetro chave menos representativo da severidade corrosiva do meio em elevada pressão.

Os resultados sugerem que ao considerar a  $\text{fH}_2\text{S}$  como o parâmetro chave ao estabelecer os limites de  $\text{H}_2\text{S}$  em elevada pressão é uma abordagem considerada levemente conservadora ao passo que considerar a  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}$  como o parâmetro chave obtém-se um meio corrosivo menos

severo que a condição de referência, pelo menos nas condições dos ensaios (25°C e 200 g/L de NaCl) e no material utilizado (13Cr-5Ni-2Mo).

Um estudo realizado por GRIMES et al. (10) por meio de ensaios de CSTS pelo método de Double Cantilever Beam (DCB) no aço carbono em 25°C apresentou conclusões similares à obtida neste trabalho. O autor sugere que a  $fH_2S$  é o parâmetro que melhor representou a severidade corrosiva do meio em todas as condições testadas, ao passo que a  $[H_2S]_{aq}$  era um parâmetro representativo somente em condições diluídas de  $[H_2S]_{aq}$  (< 500 mg/L). Enfatiza-se que a  $[H_2S]_{aq}$  medidas nos ensaios apresentados no presente artigo foram de no máximo 136 mg/L, que seriam consideradas diluídas segundo o estudo de GRIMES.

Sugere-se estimar o limite de  $H_2S$ , ou planejar os ensaios de CSTS em baixa pressão para qualificação de ligas ao serviço ácido, considerando a  $pH_2S$  como o parâmetro chave em condições de projeto, pois é uma abordagem conservadora.

Para algumas situações de adequação ao uso de equipamentos e dutos já construídos, onde existem mais dados de campo/operação, ou em situações onde os ganhos (de custo, prazo de entrega, disponibilidade, etc.) com *downgrade* da metalurgia são significativos, sugere-se adotar um parâmetro menos conservador como a  $fH_2S$  ou a  $[H_2S]_{aq}$ . Nestes casos, sugere-se estimar o limite de  $H_2S$  por meio de ambas abordagens e adotar o limite mais restritivo, considerando a faixa de temperatura de operação do equipamento. Nas condições dos ensaios realizados neste estudo a  $fH_2S$  apresentaria um limite mais restritivo de  $H_2S$ . Entretanto, em condições de temperaturas mais baixas que 25°C, típicas do fundo do mar em grandes profundidades, o limite pode ser mais restritivo considerando a  $[H_2S]_{aq}$ , visto que a solubilidade do  $H_2S$  na água aumenta com redução da temperatura, ao passo que o coeficiente de fugacidade do  $H_2S$  diminui.

Estudos adicionais deverão ser realizados para melhor entendimento do fenômeno. Os próximos ensaios deverão ser realizados com misturas de  $H_2S/N_2$ . Assim, o pH poderá ser ajustado com HCl ou NaOH antes da saturação com  $H_2S$  e pressurização com  $N_2$ , eliminando a influência do  $CO_2$ . Os teores de 4 a 10% de  $H_2S$ , utilizados com a mistura de  $N_2$  na saturação da solução, não devem influenciar significativamente no pH. A mistura de gases ácidos com  $CO_2$ , do contrário, influenciam significativamente no pH da solução após ser saturada. Ensaio para identificar a influência da temperatura no parâmetro chave relacionado ao efeito deletério do  $H_2S$  também devem ser realizados.

## Conclusões

As seguintes conclusões foram obtidas no estudo de identificação do parâmetro chave relacionado ao efeito deletério do  $H_2S$  na severidade corrosiva para CSTS do aço 13Cr-5Ni-2Mo:

- A  $pH_2S$  é um parâmetro bastante conservador ao ser considerado na definição da severidade corrosiva do meio em elevadas pressões, típicas dos poços de produção de petróleo;
- Apesar de ser conservador, sugere-se considerar a  $pH_2S$  na etapa de projetos de seleção de materiais, devido às incertezas da evolução dos teores de  $H_2S$  com o passar dos anos;



- Considerar a  $fH_2S$  como parâmetro chave é uma abordagem adequada para adequação ao uso, embora levemente conservadora, pelo menos na temperatura dos ensaios realizados (25°C);
- Ao considerar a  $[H_2S]_{aq}$  como parâmetro chave se obtém um meio corrosivo levemente menos severo que a condição de referência, pelo menos na temperatura dos ensaios realizados (25°C);
- Sugere-se, para adequação ao uso, considerar o parâmetro, entre a  $fH_2S$  e a  $[H_2S]_{aq}$ , que apresente maior severidade corrosiva na faixa de condições operacionais do equipamento ou tubulação, quando for adotado um parâmetro menos conservador que a  $pH_2S$ .

## Referências bibliográficas

- 1 NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS / INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production**. [S.l.]. 2015. (NACE MR0175/ISO 15156).
- 2 NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H<sub>2</sub>S environments**. Houston. 2005. (NACE TM0177).
- 3 NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service**. NACE. Houston. 2004. (NACE TM0198-2004).
- 4 AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for reagent water**. [S.l.]. 2006 (2011). (ASTM D1193 - 06(2011)).
- 5 DIEHL NETO, B. et al. **Validação de simuladores termodinâmicos para definição do meio corrosivo para indústria de produção de petróleo**. [S.l.]. 2018. (INTERCORR 2018\_110).
- 6 UEDA, M.; KUSHIDA, T.; MORI, T. **Evaluation of SSC resistance on Super 13Cr stainless steel in sour application**. National Association of Corrosion Engineers. Houston. 1995. (CORROSION 95 paper n° 80).
- 7 CALDWELL, E.; ZHANG, H.; GOODMAN, L. **A selection methodology for 13Cr-Type Alloy Oil Country Tubular Goods**. Society of Petroleum Engineers. Aberdeen. 2014. (SPE-169633-MS).
- 8 OLSEN, S.; KVAALE, P. E.; ENERHAUG, J. **Experience in the use of EFC-17 for qualification of super martensitic stainless steel girth welds**. Supermartensitic Stainless Steels 99. Brussels. 1999.
- 9 OLSEN, S.; ENERHAUG, J. **Common pitfalls during SSC and pitting testing of supermartensitic stainless steels for use in pipelines**. National Association of Corrosion Engineers. Houston. 2002. (CORROSION 2002, paper n° 038).
- 10 GRIMES, W. D. et al. **The physical chemistry nature of hydrogen sulfide gas as it affects sulfide stress crack propagation in steel**. Houston. 2014. (CORROSION paper n° 3870).

**Tabela 1 – Composição química em % em peso do aço 13Cr-5Ni-2Mo utilizado nos testes.**

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
0,009	0,5	0,0140	0,0018	0,10	5,87	12,050	1,98

**Tabela 2 – Composição química da salmoura e do gás de saturação dos testes realizados.**

Número do teste	Salmoura				H <sub>2</sub> S (% molar)
	NaCl (g/L)	CH <sub>3</sub> COONa (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	HCl (mg/L)	
1 (triplicata)	200	400	30	x	7
2 (duplicata)			18	x	4
3 (duplicata)			13,8	x	7
4			x	24	7
5			x	25	4
6 (duplicata)			1122	x	7
7			450	x	7
8			400	x	4
9			380	x	10
10			330	x	7

**Tabela 3 – Condições dos ensaios de BTD realizados no aço 13Cr-5Ni-2Mo.**

Condição	Pressão total <sup>1</sup> (bara)	Temperatura (°C)	pH simulado alvo	pH <sub>2</sub> S <sup>2</sup> (mbara)	fH <sub>2</sub> S simulado <sup>2</sup> (mbara)	[H <sub>2</sub> S] <sub>aq</sub> simulada <sup>2</sup> (mg/L)
1	1,01	25	4,5	68,74	68,33	102,32
2	164	25	4,5	<b>68,36</b>	40,56	45,54
3	200	25	4,5	131,07	<b>71,77</b>	76,73
4	1,01	50	4,5	63,24	62,93	71,65
5	205	50	4,5	<b>63,05</b>	39,93	35,02
6	1,01	25	5,5	68,76	68,34	95,70
7	1,01	25	5,0	68,78	68,34	95,98
8	175	25	5,0	<b>70,35</b>	40,70	45,00
9	300	25	5,0	230,25	106,70	<b>99,60</b>
10	120	25	5,0	105,00	<b>70,00</b>	89,10

Notas:

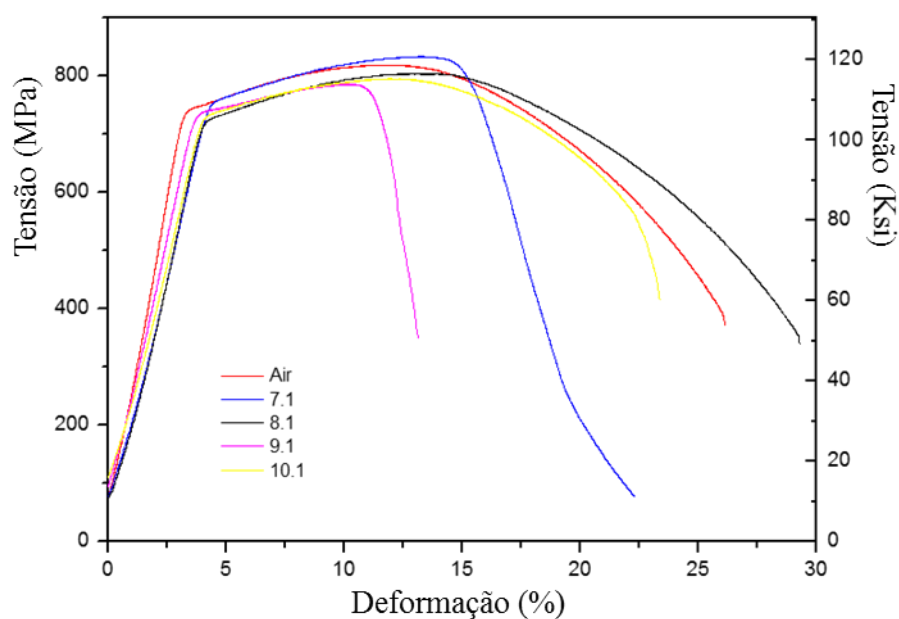
1 – A pressão de 1,01 bara representa os ensaios realizados em pressão atmosférica (condições de referência), ao passo que as demais foram a pressurizadas com N<sub>2</sub> sobre a salmoura saturada com os gases ácidos;

2 – Em negrito o parâmetro chave alvo simulado que, nos testes em elevada pressão, seja igual à condição de referência (baixa pressão). Existe uma diferença na [H<sub>2</sub>S]<sub>aq</sub> simulada da medida. É assumido que a [H<sub>2</sub>S]<sub>aq</sub> medida é a verdadeira.



**Tabela 4 – pH medido após a saturação com os gases ácidos e  $[H_2S]_{aq}$  medida após o fim do ensaio.**

Condição	Número do ensaio	pH medido	$[H_2S]_{aq}$ medida (mg/L)	RAP (%)	RTF (%)	RRA (%)
1	1.1	4,22	100,54	42,86	49,32	51,50
	1.2	4,58	114,57	55,71	34,66	14,34
	1.3	4,25	121,54	34,13	36,74	9,16
2	2.1	4,68	74,39	51,59	42,77	11,44
	2.2	4,61	65,73	42,06	44,46	11,04
3	3.1	4,58	83,50	40,00	48,45	11,47
	3.2	4,62	90,92	33,73	44,61	12,44
4	4.1	4,58	55,19	47,00	47,25	14,60
5	5.1	4,36	35,81	35,83	45,47	11,09
6	6.1	5,78	120,91	83,33	80,53	97,40
	6.2	5,53	136,81	95,24	87,59	97,85
7	7.1	5,03	122,22	86,51	60,53	22,05
8	8.1	4,99	64,80	111,11	95,96	97,24
9	9.1	5,21	115,31	44,44	43,46	14,35
10	10.1	5,02	77,00	84,13	71,60	46,24

**Figura 1 – Gráfico de tensão x deformação do aço 13Cr-5Ni-2Mo nas condições ao ar, 7 (referência), 8, 9 e 10 (pressurizadas com  $N_2$ ).**

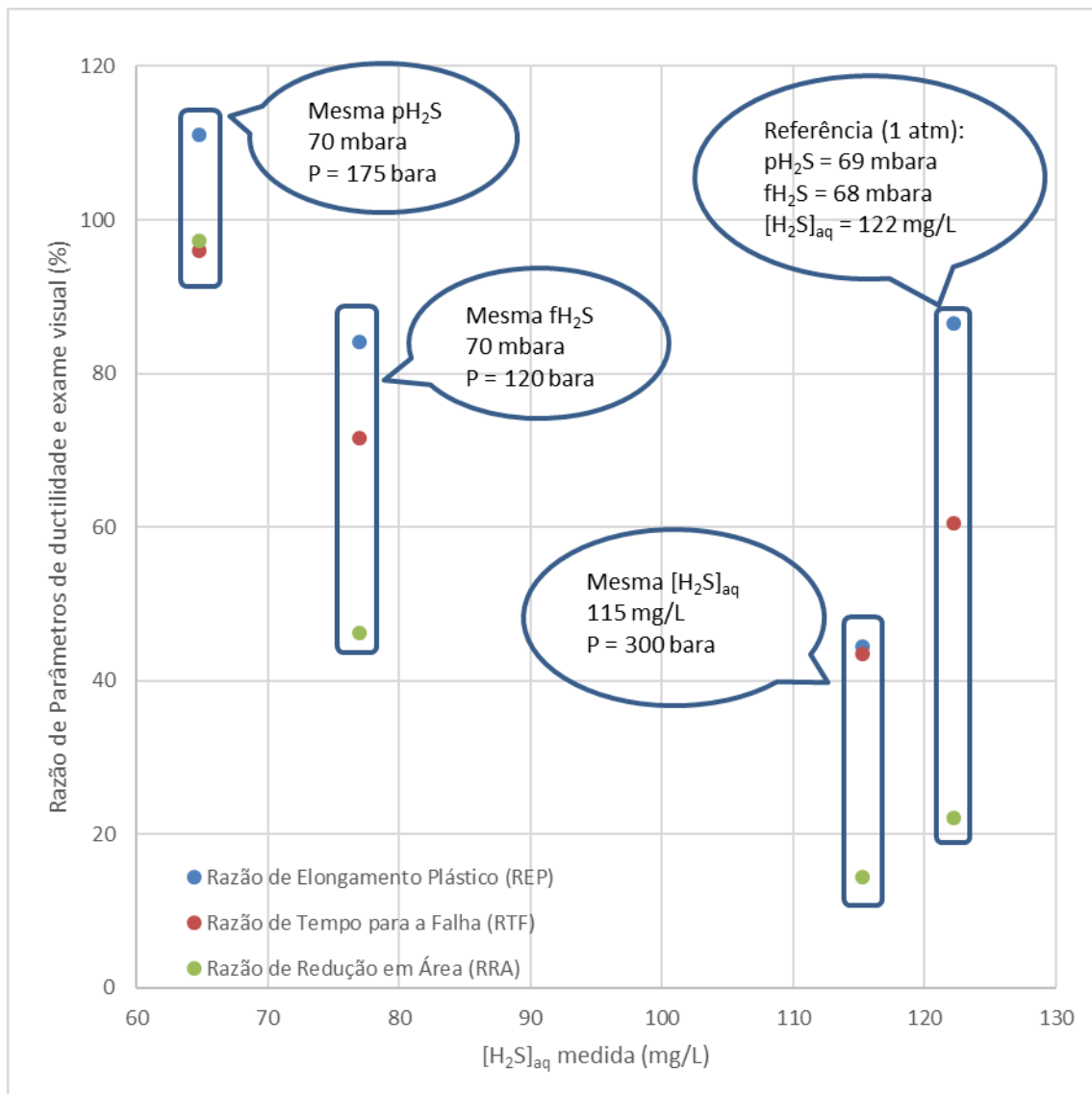


Figura 2 – Resultados da razão dos parâmetros relacionados com a ductilidade e exame visual em função da  $[H_2S]_{aq}$  dos ensaios realizados em pH de aproximadamente 5,0.