

TRINCAMENTO DE TUBOS API 5L X65 E RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO CONTENDO H₂S¹

Duberney Hincapié Ladino²

Hélio Gondenstein³

Mariana Perez de Oliveira⁴

José Wilmar Calderón-Hernández²

Léa Sarita Montagna⁵

Neusa Alonso-Falleiros³

Resumo

Por razões econômicas e propriedades mecânicas, os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são utilizados em tubulações para o transporte de gás natural e petróleo. Estes estão constantemente expostos a ambientes ácidos os quais são compostos de umidade e sulfeto de hidrogênio (H₂S), podendo causar falha induzida pela presença de hidrogênio (hydrogen induced cracking – HIC). O objetivo deste trabalho é analisar e comparar o comportamento quanto a resistência a HIC e resistência à corrosão de dois aços micro-ligados API 5L X65 (um para aplicação sour e outro non-sour). O eletrólito empregado foi solução A (ácido acético contendo cloreto de sódio) da norma NACE TM0284-2003, fazendo-se purga com N₂ e injeções de H₂S. Os materiais foram submetidos a: ensaios de resistência a HIC segundo a mesma norma, ensaios de polarização (Polarização Linear para determinação da Resistência de Polarização); exames em microscópio óptico e eletrônico de varredura para caracterização da morfologia da corrosão e do trincamento. Após o ensaio de resistência a HIC foi possível identificar que o aço para aplicação sour não apresentou trincamento, enquanto o aço que não foi projetado para esta aplicação apresentou falha. Nos ensaios de Resistência de Polarização foram obtidos resultados que mostram uma resistência à corrosão menor para o aço non-sour. Tais resultados foram associados ao bandejamento da microestrutura do aço non-sour e presume-se que sua menor resistência à corrosão é devida às diferenças de composição química (maiores teores de fósforo, enxofre e carbono).

Palavras-chave: Aço ARBL; Trincamento induzido por hidrogênio; Sulfeto de Hidrogênio; Resistência à corrosão.

CRACKING RESISTANCE OF API 5L X65 PIPELINE STEEL AND CORROSION RESISTANCE IN ENVIRONMENTAL CONTAINING H₂S

Abstract

High strength low alloy steel (HSLA) are widely used in pipelines for natural gas and oil transportation because of their mechanical properties and economic reasons. These steels are in constant exposure to acid environments containing hydrogen sulfide (H₂S) and water promoting failures at the pipelines due to Hydrogen-Induced Cracking - HIC. The main objective of this paper is analyzing and comparing the HIC and corrosion resistance behavior of two microalloyed pipeline steels API 5L X65 (one fit for sour service and the other not). The electrolyte used was the solution A (acetic acid and sodium chloride) according to NACE TM0284-2003 Standard, by purging with nitrogen and injection of hydrogen sulfide. The materials were submitted to HIC resistance tests according to the same standard. Linear polarization test were carried out to determinate the polarization resistance of the steels. Subsequently the surface of the steels were evaluated by optical microscope and scanning electron microscopy in order to characterize the corrosion and cracking morphology. The test for resistance to HIC identified that the steel for sour service showed no cracking, while the steel that was not designed for this application have failed. The results of the polarization resistance tests showed that non-sour steel have lower corrosion resistance. These results were associated with microstructural banding of non-sour steel and have been assumed that corrosion resistance is due to differences in chemical composition (higher levels of phosphorus, sulfur and carbon).

Key words: HSLA Steels; Hydrogen-induced cracking; Hydrogen sulfide; Corrosion resistance.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Aluno de Pós-Graduação do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

³ Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

⁴ Engenheira Metalurgista, CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

⁵ Bacharel em Física - Centro Tecnológico da Marinha São Paulo – CTMSP.

1 INTRODUÇÃO

Como resultado do desenvolvimento econômico dos países tem-se um incremento da demanda mundial de petróleo, gás e seus derivados, os quais tem que ser transportados por longas distâncias em condições ambientais agressivas.⁽¹⁾ As tubulações para o transporte de petróleo e gás são feitas de aços ARBL (alta resistência baixa liga); estas apresentam restrições econômicas e especificações de resistência mecânica, tenacidade e resistência a ambientes agressivos (*sour service*).⁽²⁾ As tubulações usadas no transporte de gás são tipicamente feitas nos graus X65, X70 e X80.⁽³⁾

As jazidas de petróleo e gás exploradas na atualidade contêm altos teores de ácido sulfídrico (H₂S) e dióxido de carbono (CO₂), estes gases formam uma solução aquosa altamente corrosiva.⁽⁴⁾ Na presença de H₂S as tubulações ARBL podem sofrer fratura induzida por hidrogênio (HIC); quando os aços são expostos a ambientes aquosos contendo H₂S reagem, a temperatura ambiente, segundo a reação $Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2H$.⁽⁵⁾

Uma parte dos átomos de hidrogênio formados na superfície do metal durante o processo de corrosão se recombinam em moléculas de H₂ que não causam nenhum dano no metal, uma vez que a absorção do hidrogênio molecular na matriz do aço não é possível. A outra parte dos átomos se difundem dentro do aço, estes se recombinam tipicamente na interface matriz/inclusão (por exemplo, na solda de grau X70⁽⁶⁾), gerando tensões nestes sítios; quando as tensões superam o limite de resistência do aço nucleia-se uma trinca a qual se propaga tipicamente ao longo da direção de laminação.⁽⁷⁾

A fratura induzida por hidrogênio (HIC) é caracterizada pelo trincamento do aço na ausência de cargas externas, esta fratura depende de fatores como a resistência do metal, microestrutura, tensão aplicada, temperatura e da composição química do eletrólito (presença de sulfeto).⁽⁷⁾ O tipo e distribuição de inclusões não metálicas serve como iniciação do HIC, principalmente inclusões de sulfeto (MnS) e inclusões enriquecidas de Al e Si (para o grau X100⁽⁸⁾). Esse tipo de trinca se propaga com facilidade em microestruturas de menor ductilidade, assim bandas de segregação e estruturas martensíticas diminuem a resistência a HIC.⁽⁹⁾

Neste trabalho são comparados dois aços ARBL API 5L X65, um para aplicação *sour* e outro *non-sour*. Foram realizados ensaios de resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio destes aços num meio aquoso contendo ácido acético, cloreto de sódio e sulfeto de hidrogênio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos-de-prova utilizados foram cortados de dois tubos de aço destinados a gasodutos segundo a norma API 5L X65. As amostras se diferem quanto à fabricação das chapas que originaram os tubos, uma delas é indicada para utilizações com *sour gas* e a outra não é especificada para aplicação com *sour gas*, portanto é indicada apenas para aplicações com baixos ou nenhum teor de H₂S.

A espessura do tubo X65 *sour* era de 22mm e do X65 *non-sour* era de 13mm. As composições químicas das amostras estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição Química do metal base dos tubos API 5L X65 sour e non-sour

X65	C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Ni	V+Ti+Nb	Ceq (cpm)
sour	0,04	1,52	0,005	0,001	0,33	0,035	0,16	0,012	0,057	0,14
non-sour	0,07	1,52	0,021	0,003	0,21	0,043	0,02	0,19	0,103	0,16

2.1 Polarização Linear

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de polarização linear foram lixados, lavados com álcool e secos com jato de ar quente; foi utilizado o eletrólito de composição conforme a norma NACE TM 0284-03, Solução A.⁽¹⁰⁾ Esta solução é composta por 5,0 % em massa de cloreto de sódio (NaCl) e 0,50 % em massa de ácido acético (CH₃COOH) em água destilada desaerada com N₂ e saturada com H₂S. Os ensaios foram conduzidos por um potenciostato PAR 273A da Princeton Applied Research, conectado a um computador controlado pelo programa Corrosion Measurement Software M-352 (versão 3.11). O contra-eletrodo utilizado foi um fio enrolado de platina e como referência foi empregado um eletrodo de calomelano saturado. A polarização se iniciou numa sobretensão de -10 mV e prosseguiu com velocidade de varredura de 1 mV/s até ser atingida a sobretensão de 10 mV, sendo registrados os valores de potencial de eletrodo aplicado (E) em função da densidade de corrente (i), e determinando o valor de resistência a de polarização (Rp) como a tangente a curva em i igual a zero.⁽¹¹⁾ A temperatura de ensaio foi mantida a 25±3°C.

2.2 Fratura Induzida por Hidrogênio (HIC)

O ensaio de fratura induzida por hidrogênio (HIC) foi realizado conforme as recomendações da norma NACE TM0284-2003. O eletrólito empregado foi a mesma solução dos ensaios de polarização linear (solução A - TM0284-2003⁽¹⁰⁾). A solução foi preparada num recipiente separado, transferida até um recipiente onde foi realizada a purga da solução com N₂ durante uma hora, com uma vazão maior que 100 mL/min por litro de solução para garantir a desaeração. Os corpos-de-prova foram posicionados na célula de ensaio de HIC, sem que tivessem contato entre si. A célula de ensaio foi selada e preenchida com 5 litros de solução do recipiente de purga; nesse momento, foi feita uma nova purga da célula com nitrogênio durante 1 hora com uma vazão maior que 100mL/min por litro de solução; em seguida, foi borbulhado H₂S na solução com uma vazão mínima de 200 mL/min por litro de solução durante 60 min; ao término, uma pressão positiva de H₂S foi mantida. A duração do ensaio foi de 96 horas, contadas a partir do final da injeção de H₂S, segundo recomendação da norma NACE TM0284-2003.⁽¹⁰⁾ A temperatura da solução foi mantida a 25±3°C. Após a finalização do ensaio de HIC, as amostras foram extraídas da célula de ensaio lavadas com detergente e álcool. Cada corpo-de-prova foi cortado com disco de diamante, em amostras de 25 mm de comprimento, embutidas, polidas até 1 µm e examinadas em microscópio ótico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). A caracterização das inclusões, a nucleação e propagação das trincas também foram realizadas utilizando-se estes microscópios; para caracterização dos microconstituintes as amostras foram atacadas com reagente nital 2% (2% ácido nítrico em álcool etílico).

3 RESULTADOS

3.1 Análise das Inclusões

Na Figura 1 são apresentadas imagens obtidas em MO para cada aço sem ataque. O nível de inclusões foi determinado com um aumento de 100X segundo recomendações da norma ASTM E45.⁽¹²⁾ As amostras do aço X65 sour apresentam uma quantidade pequena de inclusões, distribuídas uniformemente na matriz, classificando o aço como nível D1 (Figura 1a). Em trabalho anterior⁽¹³⁾ este mesmo material foi estudado, onde foi encontrado que as inclusões apresentam formato arredondado e são compostas de óxidos de Al e sulfeto de Ca e Mn. As amostras do aço X65 non-sour apresentam uma quantidade maior de inclusões, distribuídas homogeneamente na matriz do aço, classificando-o como nível D3 (Figura 1(b)). No mesmo trabalho anterior⁽¹³⁾ foi observada a mesma natureza para as inclusões deste material, com tamanhos aproximadamente de 5 μm , as quais são maiores que as inclusões do tubo X65 sour.

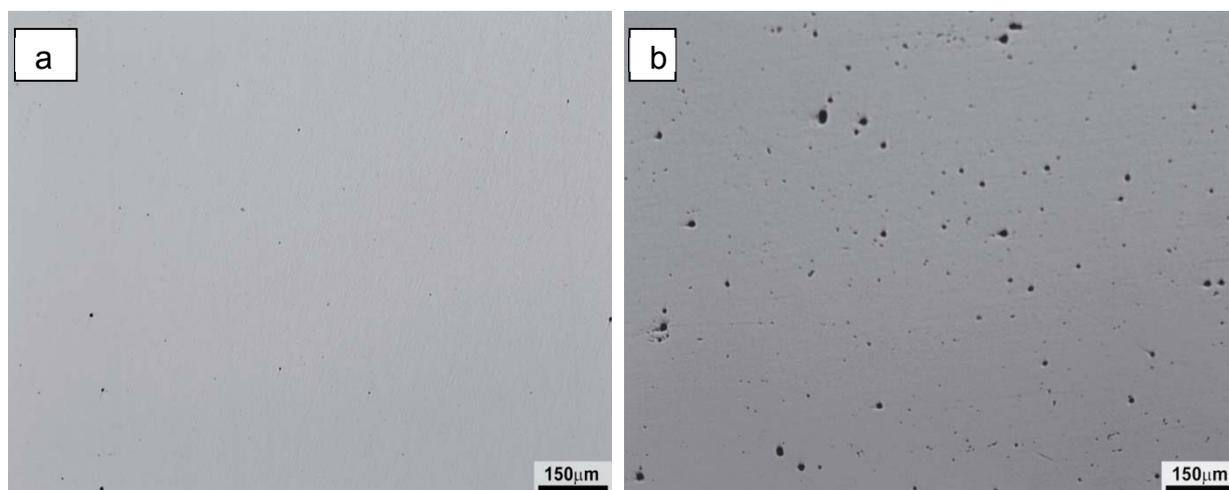


Figura 1. Distribuição das inclusões. (a) X65 sour: inclusões nível D1; (b) X65 non-sour: inclusões nível D3. Polimento 1 μm . MO. Sem ataque.

3.2 Exames Microestruturais

Na Figura 2 é mostrada a microestrutura dos aços estudados. A microestrutura do aço microligado para tubo X65 non-sour está apresentada na Figura 2a. Esta é formada por ferrita e bandas de segregação orientadas no sentido da laminação. Nas bandas de segregação há a formação de agregados eutetóides de perlita (Figura 2a). A microestrutura para o aço do tubo API 5L X65 sour é formada por grãos refinados de ferrita granular com presença de ferrita acicular. Observam-se microconstituintes de martensita/austenita (M/A) dispersos na matriz de maneira homogênea sem a presença de bandas de segregação (Figura 2b).

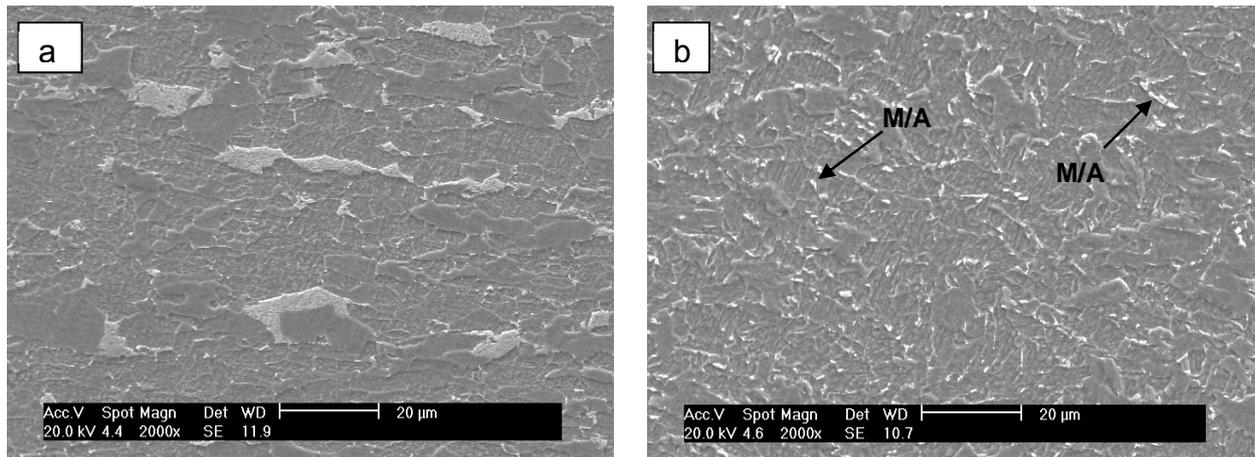


Figura 2. (a) Tubo X65 non-sour: ferrita, agregados eutetóides e bandas de segregação; (b) Tubo X65 sour: grãos refinados de ferrita granular com microconstituente M/A disperso na matriz. Imagens de MEV. Ataque: Nital 2%.

3.3 Polarização Linear (Resistência de Polarização - Rp)

A polarização linear é um método rápido para estimar a taxa de corrosão de um material que sofre corrosão uniforme, através do parâmetro Resistência de Polarização (Rp); quanto mais altos os valores de Rp, menores são as velocidades de corrosão do metal. Foram determinados valores da Rp para cada amostra de tubo X65 (sour e non-sour), por um período aproximado de 60 minutos, com intervalos de 10 minutos entre cada medida. Os valores de Rp em função do tempo de imersão obtidos estão apresentados na Figura 3.

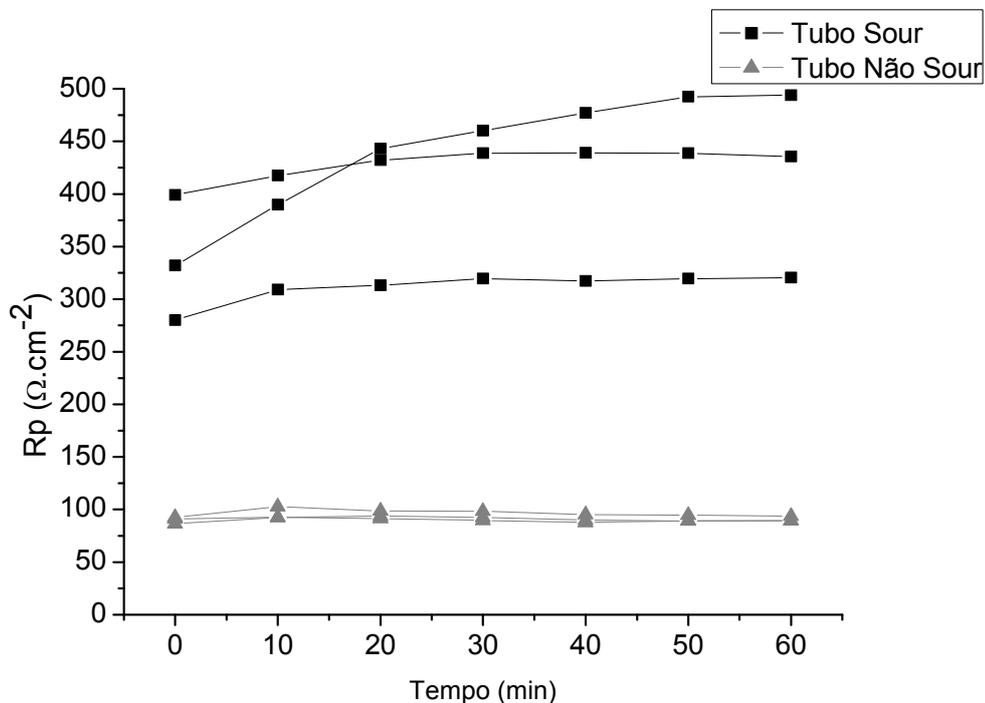


Figura 3 Resistência de Polarização (Rp) em função do tempo de imersão na solução A. Foram realizadas três repetições para cada aço. Nota-se certa dispersão no caso do tubo X65 sour e valores praticamente coincidentes no caso do tubo X65 non-sour.

Na Figura 3, pode-se observar que os valores de R_p para os dois aços não apresentam uma variação marcante com o tempo de imersão. No caso do tubo X65 sour nota-se que os valores de R_p iniciais são um pouco menores, mas logo atinge um valor praticamente constante com o tempo de imersão. Esse comportamento pode estar relacionado com a eliminação dos riscos de lixa e outras sujidades da superfície nos primeiros instantes da imersão. Já o tubo X65 non-sour apresenta valores de R_p menores, indicando maior taxa de corrosão do que o tubo X65 sour e com valor constante durante todo o período de imersão, inclusive sem apresentar dispersão, pois os três ensaios realizados apresentaram os mesmos valores de R_p . A Figura 4 confirma que o material X65 non-sour apresenta corrosão generalizada, além disso, indica a presença de grande quantidade de pites distribuídos uniformemente em toda a superfície do metal.

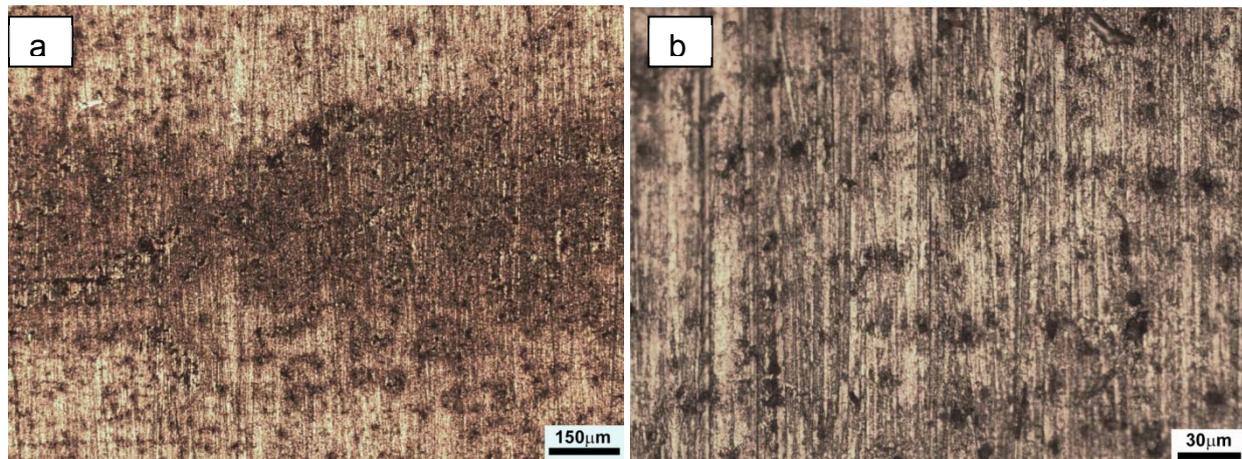


Figura 4. Morfologia da superfície corroída após ensaio de polarização linear do aço API 5L X65 non-sour. Nota-se corrosão generalizada com presença de corrosão localizada – tipo pite. (a) 100X; (b) 500X. MO.

A Figura 5 mostra que o material X65 sour apresenta corrosão generalizada menos acentuada que o material X65 non-sour e um número menor de pites. Isso leva à conclusão de que a corrosão localizada está relacionada com o nível de inclusões.

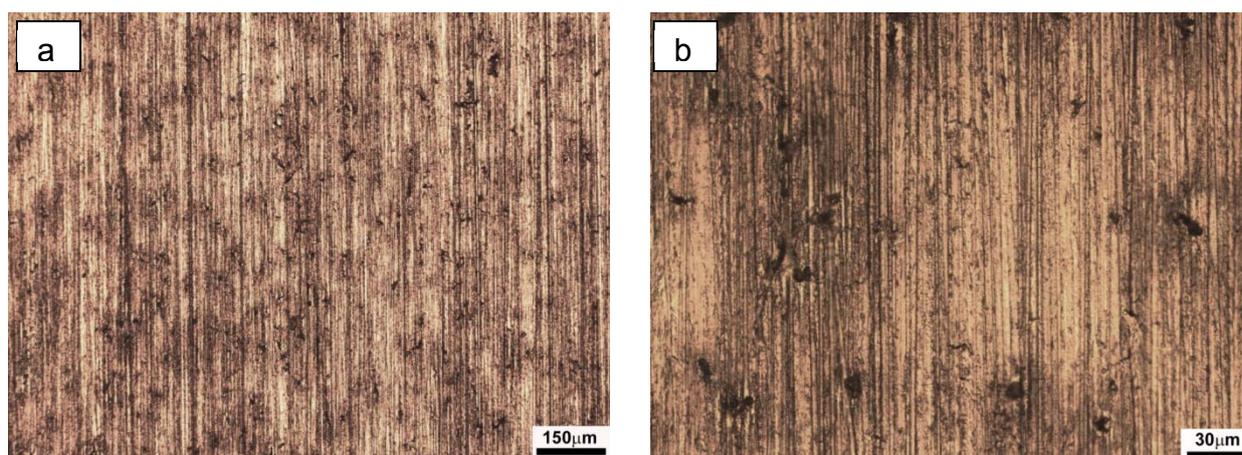


Figura 5. Morfologia da superfície corroída após ensaio de polarização linear do aço API 5L X65 sour. Nota-se corrosão generalizada, pouco acentuada, pois ainda são visíveis com nitidez os riscos de lixa e com menor ocorrência de corrosão localizada – tipo pite, comparativamente ao aço API X65 non-sour. (a) 100X; (b) 500X. MO.

3.4 Fratura Induzida por Hidrogênio - HIC

Após o ensaio de trincamento induzido por hidrogênio, as amostras foram examinadas em MO para verificação do trincamento. O tubo API 5L X65 sour não apresentou trincamento. Por sua vez, o tubo API 5L X65 non-sour apresentou trincamento causado pela ação do hidrogênio. Na Figura 6 apresenta-se a seção transversal do tubo API 5L X65 non-sour, onde o trincamento induzido por hidrogênio se propagou ao longo da direção de laminação do aço. A seção transversal do corpo-de-prova foi fotografada em toda sua extensão, e as fotos foram reunidas em três conjuntos, que estão apresentados na Figura 6; tal procedimento foi adotado para permitir a visualização de toda a extensão do trincamento.

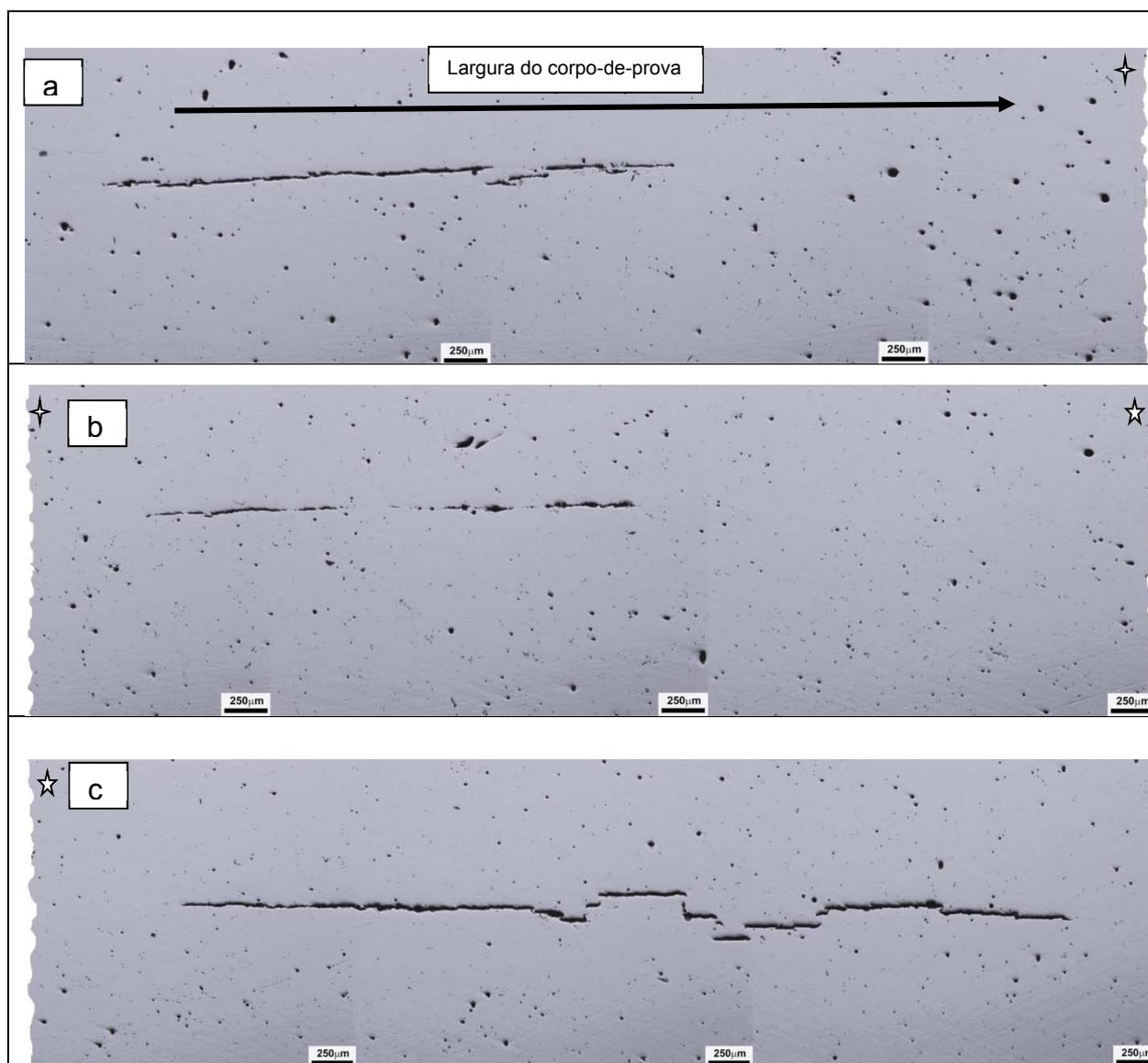


Figura 6. Trincamento ocorrido no tubo API 5L X65 non-sour. (a), (b) e (c) são conjuntos de fotografias que unidas apresentam toda a seção transversal do corpo-de-prova.

Na Figura 7 é mostrada uma trinca, na qual há inclusões no caminho da propagação, sem influenciar a nucleação. Durante os exames em MEV, sem ataque metalográfico, não foram encontradas evidências que indicassem que a nucleação das trincas estivesse relacionada com as inclusões.

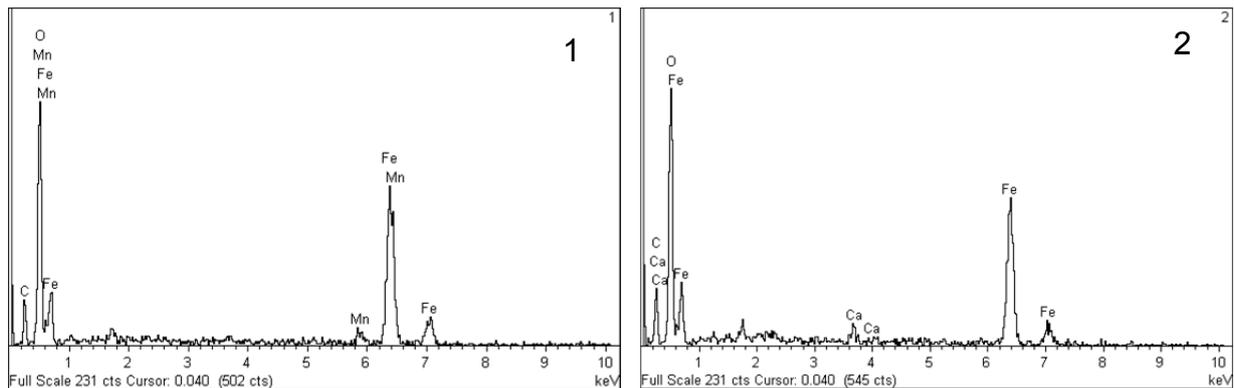
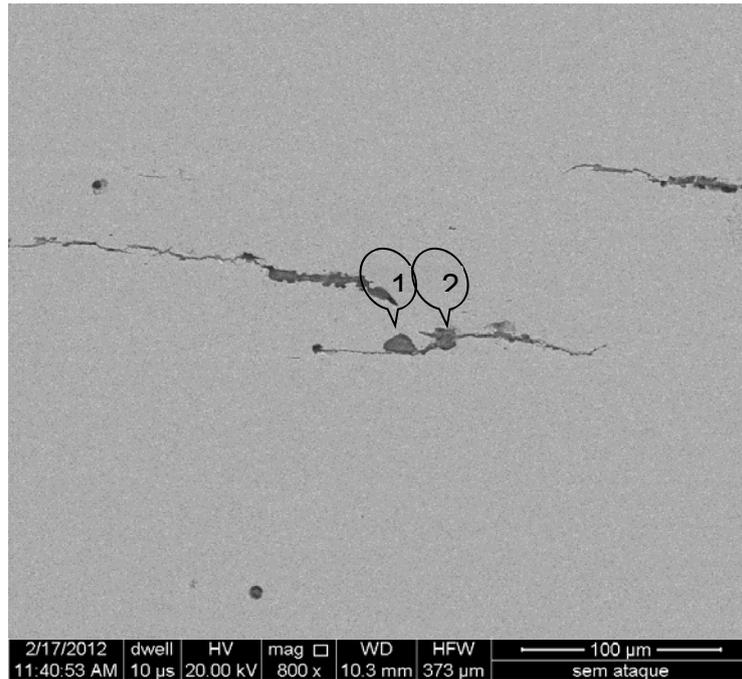


Figura 7. Inclusões na propagação da trinca. Inclusões contendo Mn (inclusão 1) e Ca (inclusão 2). Polimento: 1 μ m, sem ataque. MEV.

Na Figura 8 é apresentada uma imagem após ataque com nital 2%, nesta se pode apreciar a microestrutura onde o trincamento do material ocorreu ao longo da banda de segregação.

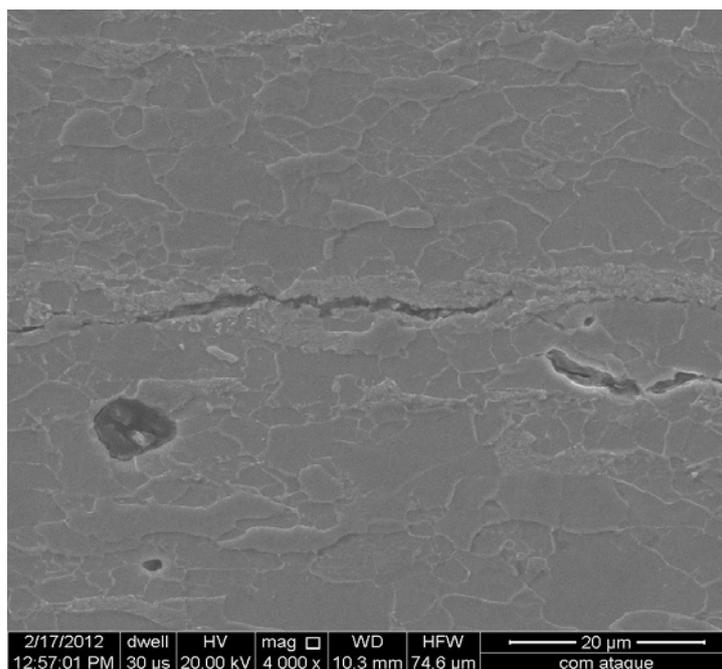


Figura 8. Trincamento ao longo da banda de segregação. Ataque: nital 2%. MEV

4 DISCUSSÃO

4.1 Resistência à Corrosão

Os valores de Rp mostraram que o tubo API 5L X65 sour é mais resistente à corrosão (Figura 3). Inicialmente, pode-se atribuir este comportamento às diferenças na composição química dos dois aços: nota-se que o aço do tubo API 5L X65 sour contém menores teores de C, S, P. De fato Cleary e Greene⁽¹⁴⁾ estudaram a corrosão de aço carbono em meio ácido encontrando que maiores teores de P e C aumentam de modo considerável a velocidade de corrosão, além disso, Komp, Jordan e Baboian⁽¹⁵⁾ menciona que a taxa de corrosão de aços ARBL em meios ácidos é aumentada com a adição de C, N, S e P. Também os teores de Ni e Mo são maiores para o tubo API 5L X65 non-sour. No caso do Ni e Mo, a literatura⁽¹⁶⁾ coloca estes elementos como benéficos quanto à resistência à corrosão. No entanto, este efeito benéfico pode ter sido superado pelo efeito deletério dos elementos C, S e P. O teor dos microligantes (V+Ti+Nb) também é mais elevado para o tubo non-sour; não foram encontradas citações na literatura consultada sobre o efeito destes microligantes sobre a resistência à corrosão.

A Figura 4 mostra que o material do tubo API 5L X65 non-sour apresenta corrosão generalizada acentuada em toda a superfície, além de pites distribuídos uniformemente; já o aço do tubo API 5L X65 sour apresentou pequena quantidade de pites. Estima-se que a causa deste comportamento seja a densidade de inclusões; como o material X65 non-sour apresenta maior densidade de inclusões, isto leva a maior incidência da corrosão localizada (tipo pites).

4.2 Trincamento Induzido por Hidrogênio

Após examinar as superfícies das amostras foi encontrado que o tubo API 5L X65 sour apresentou uma maior resistência a HIC, este aço foi projetado para aplicações com presença de H₂S, por isso apresenta baixa quantidade de inclusões com

formato arredondado. Segundo Sastri, Ghali e Elboujdaïni⁽⁷⁾ o controle da composição, redução do teor de enxofre e a adição de terras raras, para modificar o formato das inclusões, oferecem uma maior resistência a HIC. Ademais o tubo API 5L X65 sour apresenta uma microestrutura constituída de grãos finos de ferrita (Figura 2b), que são responsáveis pelas melhores propriedades mecânicas e de resistência à HIC.

No exame do trincamento do tubo API 5L X65 non-sour (Figura 8), foi possível observar que as trincas nucleiam e crescem ao longo das bandas de segregação. Aparentemente, as inclusões não foram determinantes nem da nucleação nem da propagação das trincas. A região fragilizada foi justamente a região de bandeamento, a qual, devido à segregação, apresenta maior quantidade de precipitação de carbonetos (perlita). Liou, Wang e Hsieh,⁽¹⁷⁾ afirmam que as interfaces matriz/carbonetos são sítios de ancoramento de hidrogênio, de modo que as regiões de bandeamento apresentam maior quantidade desse tipo de interface, sendo, portanto, a região susceptível à nucleação da trinca induzida por hidrogênio.

5 CONCLUSÃO

O tubo API 5L X65 sour apresentou menor quantidade de inclusões que o aço API 5L X65 non-sour. A semelhança entre a densidade de inclusões e a densidade de pites encontrados após ensaio de polarização linear leva à conclusão de que as inclusões são responsáveis pela ocorrência de corrosão localizada.

As medidas de resistência de polarização indicaram que o tubo API 5L X65 sour é mais resistente à corrosão do que o tubo non-sour. Presume-se que tal comportamento é devido aos menores teores de C, P e S além da menor quantidade de inclusões no material de aplicação sour, no entanto mais pesquisa é necessária para quantificar o efeito das diferentes microestruturas.

O tubo API 5L X65 sour mostrou-se resistente ao trincamento induzido por hidrogênio (TM0284-2003 – solução A). Tal comportamento foi atribuído à microestrutura refinada e ao baixo nível de inclusões.

O tubo API 5L X65 non-sour apresentou severo trincamento induzido por hidrogênio, ao longo da direção de laminação, sendo a nucleação e propagação das trincas nas bandas de segregação onde a quantidade de interfaces matriz/carboneto (regiões de perlita) é mais acentuada. Não foram encontrados indícios da participação das inclusões na etapa de nucleação das trincas.

Agradecimentos

A Capes, ao CNPq e a CBMM pelos auxílios à pesquisa.

REFERENCIAS

- 1 STALHEIM, D. G., BARNES, K R., McCUTCHEON, D B. Alloy designs for high strength oil and gas transmission linepipe steels. International Symposium on Microalloyed Steels for the Oil and Gas. TMS, 2007 pp 73-108
- 2 TRENTINI B. High Strength Low Alloy Steels. International Iron and Steel Institute IISI. Committee on technology. Brussels, 1987
- 3 KOO, J. Y.; LUTON, M. J.; BANGARU, N. V.; PETKOVI, R. A.; FAIRCHILD, D. P.; PETERSEN, C. W.; ASAHI, H.; HARA, T.; TERADA, Y.; SUGIYAMA, M. Metallurgical design of ultra-high strength steels for gas pipelines. *Proceedings of The Thirteenth*

- (2003) *International Offshore and Polar Engineering Conference*. Honolulu, Hawaii, USA, May 25-30, 2003.
- 4 GORNI, A. A., SILVEIRA, J. H. D. e REIS, J. S.S. Um panorama do desenvolvimento recente de chapas grossas e suas aplicações. *Corte & Conformação de Metais*. Novembro, 2006.
 - 5 SMIALOWSKI, M., Hydrogen in steel. Effect of hydrogen on iron and steel during production, fabrication, and use. *Pergamon press ltd*. USA 1962. p.390.
 - 6 BEIDOKHTI, B.; DOLATI, A.; KOUKABI, A.H. Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. *Materials Science and Engineering A 507* (2009) p.167–173.
 - 7 SASTRI, V. S.; GHALI, E., ELBOUJDAÏNI. M. Corrosion prevention and protection: practical solutions, John Wiley and sons, Ltd. 2000. p.437-450.
 - 8 JIN, T.Y.; LIU, Y.F.; CHENG, Y.F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel. *International journal of hydrogen energy*, 2010.v. 35, p. 8014-8021.
 - 9 DOMIZZI, G.; ANTERI, G.; OVEJERO-GARCIA, J. Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels. *Corrosion Science 43* (2001) p.325-339.
 - 10 ANSI/NACE. Standard TM0284-2003. Standard test method for evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking. Nace international Houston, Tx. 2003.
 - 11 ASTM G59-97. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. ASTM International. 2009.
 - 12 ASTM E45-11. Standard test methods for determining the inclusion content of steel. ASTM International. 2011.
 - 13 HINCAPIÉ-LADINO D.; STROBL C. H.; GONZÁLEZ-RAMÍREZ, M.F.; PEREZ DE OLIVEIRA, M.; GOLDENSTEIN, H., ALONSO-FALLEIROS, N. Inclusion behavior at the corrosion process of API 5L X65 pipes. Rio Pipeline conference & exposition. September 20-22, 2011.
 - 14 CLEARLY, H. J.; N GREENE. D. Corrosion properties of iron and steel. *Corrosion Science*. Vol. 7, pp. 821 to 831. 1967.
 - 15 KOMP M. E.; JORDAN D. L.; BABOIAN R. Corrosion test and standards: application and interpretation. ASTM International. Cap. 48, p 558-565, 2005.
 - 16 PALMER A. C., KING R. A. *Subsea Pipeline Engineering*. Pennwell corp. 2004. USA. pp 50
 - 17 LIOU H. Y.; WANG S. C.; HSIEH R. I. Effect of microstructures on hydrogen embrittlement and absorbed energy in a low carbon steel. *China steel technical report*, No. 10 pp 22-31, 1996.