

UM ESTUDO COMPARATIVO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DOS AÇOS CARBONO API 5L B E X52MS *

Rodrigo Monzon Figueredo¹
Mariana Cristina de Oliveira²
Leandro Jesus de Paula³
Heloisa Andréa Acciarí⁴
Eduardo Norberto Codaro⁵

Resumo

Neste trabalho foi estudada a corrosão dos aços API 5L B e X52MS em soluções ácidas descritas nas normas NACE TM0284 e TM0177. A susceptibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio (HIC) foi determinada em cada meio, os produtos de corrosão foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios-X e, posteriormente identificados por difratometria de raios-X. Conclui-se que o pH afeta diretamente a solubilidade dos produtos de corrosão e a permeação de hidrogênio. Na solução 177-A, ambos os aços sofreram corrosão generalizada, enquanto que na solução 177-B foi evidenciada a presença de um filme fino descontínuo. Somente o API 5L B não passou no teste de HIC. Na solução 284-B de maior pH, os aços apresentaram filmes espessos e o trincamento pelo hidrogênio não foi observado.

Palavras-chave: Fragilização pelo hidrogênio; Trinca induzida por hidrogênio; Corrosão sulfídrica; Sulfeto de hidrogênio.

A COMPARATIVE STUDY OF FRAGILIZATION BY HYDROGEN OF API 5L B AND X52MS STEELS CARBON

Abstract

In this work a corrosion study of the API 5L B and X52MS steels in acid solutions from TM0284 and TM0177 NACE standards was developed. The sensitivity to hydrogen-induced cracking (HIC) was determined in each medium. Corrosion products were characterized by scanning electron microscopy and X-ray dispersive energy spectrometry and subsequently identified by X-ray diffraction. It is concluded that the pH directly affects the solubility of the corrosion products and the hydrogen permeation. In 177-A solution, both steels showed generalized corrosion. In 177-B solution, a discontinuous film on both steels was observed. Only API 5L B steel did not pass any HIC test. In 284-B solution of higher pH, the steels presented thick films and the cracking by hydrogen was not observed..

Keywords: Hydrogen embrittlement; Hydrogen induced cracking; Sour corrosion; Hydrogen sulfide.

¹ Engenharia Mecânica, aluno de graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

² Engenharia Mecânica, aluna de mestrado, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

³ Engenheiro Químico, Mestre em Engenharia Mecânica, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

⁴ Doutora em Química, Professora Assistente, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

⁵ Doutor em Ciências Químicas, Professor Adjunto, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o mundo assistiu a um contínuo crescimento da demanda por petróleo e seus derivados. Apesar de todos os esforços para a diversificação da matriz energética mundial, as projeções atuais ainda são de considerável incremento na demanda por óleo e gás natural, como se pode observar na Figura 1.

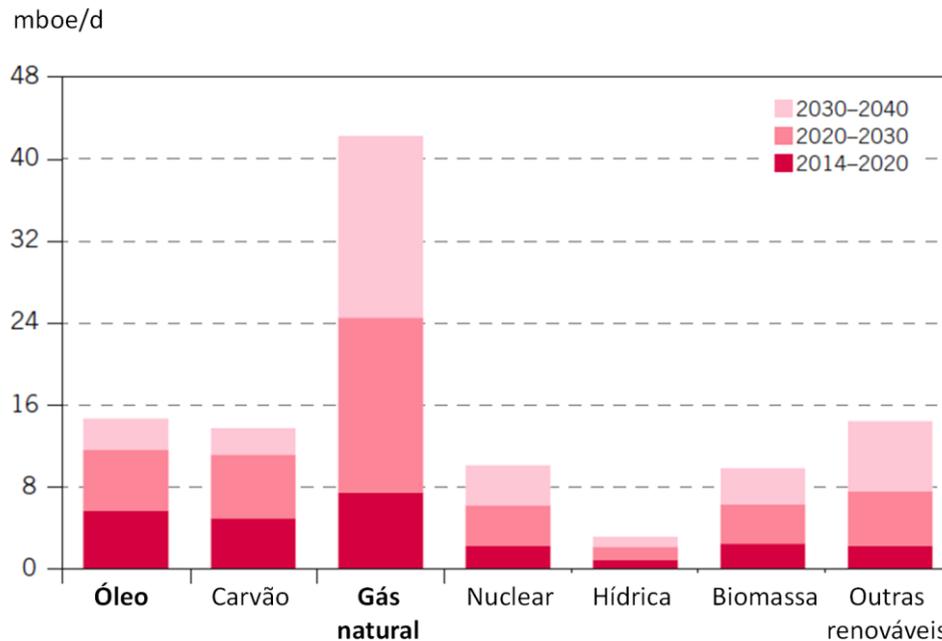


Figura 1. Projeção de crescimento na demanda por tipo de combustível [1], mboe/d: milhões de barris de óleo equivalente por dia

Esta crescente demanda aliada ao desejo de muitas nações em obter autonomia estratégica de suas matrizes energéticas, levou ao aumento das operações de prospecção e exploração de fontes de petróleo e gás complexas [2]. Estas fontes apresentam maiores dificuldades geológicas (profundidade, pressão e temperatura), geográficas (regiões inóspitas e correntes marinhas), bem como concentrações elevadas de sulfeto de hidrogênio. Este gás, também conhecido internacionalmente como *sour gas*, dentre outras denominações, quando presente no fluido de trabalho em pressões parciais acima de 0,3 kPa, combinado com outras características do meio, como temperatura e pH, pode provocar o trincamento dos aços carbono ou de baixa liga utilizados para essa finalidade[3]. Esta forma de corrosão, denominada fragilização pelo hidrogênio, afeta cisternas, gasodutos e oleodutos e tem um grande histórico de ocorrências em válvulas, bocais e cordões de solda [4]. A ruptura de tubulações ou partes de equipamentos pode provocar grandes impactos ambientais e econômicos decorrentes de vazamentos e explosões, sendo considerado este tipo de corrosão o mais importante nessa aplicação [5].

Em função disto, foram desenvolvidas normas para a qualificação de aços para operação em ambientes *sour*, as quais estabelecem condições de teste específicas de pH, temperatura, pressão parcial de H₂S (pH₂S) e tempo de exposição [3]. No caso da qualificação de aços para construção de dutos para transporte de óleo e gás, as condições para teste atualmente mais aceitas e requisitadas pela indústria são as estabelecidas nas normas NACE TM 0284 e NACE TM 0177 [6]. Porém, é importante salientar que as soluções descritas nessas normas não tentam simular um ambiente *sour* natural, mas sim fornecer um ambiente de teste reproduzível,

capaz de avaliar a susceptibilidade ao trincamento de diferentes aços em um período de tempo relativamente curto. Na indústria de fabricação de dutos é comum classificar o aço para ambientes *sour* com referência a uma destas soluções. No entanto, sempre existe uma incerteza quando se tenta extrapolar os resultados com base no histórico de produção e de testes, ou seja, como se comportaria um produto em meios de elevados valores de pH quando este foi originalmente projetado e qualificado para ser utilizado em meios de baixos valores de pH. Sabe-se que, para o fenômeno de trincamento sob tensão em meios sulfídricos (SSC), há uma relação definida entre pH, pH_2S e a severidade do meio para os aços carbono, conforme representado no gráfico da Figura 2, porém não há relação normatizada para os fenômenos de corrosão superficial e trincamento induzido por hidrogênio (HIC), o qual ocorre na ausência de tensão [7].

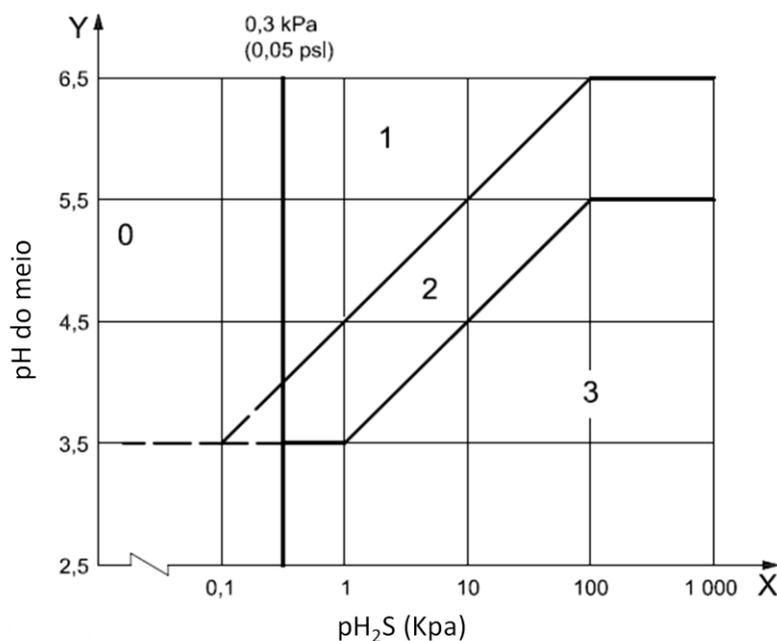


Figura 2. Regiões de severidade para aços carbono ou de baixa liga com relação ao SSC
O grau de severidade aumenta de 0 a 3, na medida em que o pH diminui e a pH_2S aumenta [3]

Com base nas características deletérias do H_2S , na projeção de oferta e demanda de óleo e gás natural e sabendo que mais de 40% das reservas mundiais conhecidas de gás natural apresentam características *sour* [8], torna-se de grande importância ampliar o conhecimento sobre a interação desse ácido com os aços, de forma a elaborar estratégias para mitigar seus efeitos.

Neste trabalho, os processos corrosivos dos aços API 5L B e X52MS foram estudados por meio de testes de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC) nas soluções 284-B, 177-A e B. Os produtos de corrosão foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e identificados por difratometria de raios-X (XRD).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas neste trabalho foram extraídas de tubos de aço API 5L X52MS e API 5L B, destinados à condução de óleo e gás. Os tubos foram fabricados conforme a norma API 5L (Specification for Line Pipe) utilizando-se o processo de conformação a frio por prensagem em três etapas (prensagem de bordas,

prensagem em formato de U e prensagem em formato de O) seguido da soldagem longitudinal por arco submerso e a expansão, que tem como principal objetivo calibrar a geometria final do tubo.

O aço API 5L X52MS foi fabricado com as características necessárias para suportar operação em ambientes com H₂S, sendo qualificado na usina fabricante através de testes na solução 177-A. Nesta condição este aço deve apresentar valores máximos de CLR (*crack length ratio*, em português, proporção de trinca no comprimento), CTR (*crack thickness ratio*, em português, proporção de trinca na espessura) e CSR (*crack sensitivity ratio*, em português, proporção de trinca superficial) de 15%, 5% e 2%, respectivamente, para ser considerado qualificado [3]. Já o aço API 5L B utilizado não foi produzido com as mesmas características, portanto, não é indicado para ambientes *sour*, sendo escolhido para este experimento como forma de validação e análise secundária da agressividade do meio de teste. Amostras de 100 x 20 x 5 mm foram retiradas por corte a plasma no corpo do tubo a aproximadamente 90° da solda longitudinal. A composição química dos aços (Tabela 1) foi feita por espectrometria de emissão óptica a vácuo conforme ASTM E415:2015, utilizando-se um espectrômetro Thermo ARL 3460 e software ARL WinOE.

Tabela 1. Composição química dos aços (%m/m)

Aço	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
X52MS	0,03	0,21	1,18	0,01	0,000	0,004	0,03	0,01
B	0,10	0,32	0,86	0,02	0,002	0,002	0,02	0,02

O limite de escoamento (LE), resistência (LR) e alongamento (EL) dos aços foi determinado por ensaio de tração uniaxial a temperatura ambiente em uma máquina hidráulica de tração compressão Zwick-Roell com 1500 kN de força. A dureza foi medida na escala Vickers HV10 em um durômetro semi-automático ENCO Duravision. A tenacidade foi determinada por ensaios de impacto tipo Charpy, em um pêndulo Zwick-Roell de 750J de energia potencial (Tabela 2), em corpos-de-prova com as seguintes dimensões para os dois aços: 55 mm de comprimento, 8 mm de altura e 10 mm de largura.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos aços

Aço	LE (MPa)	LR (MPa)	EL(%)	Dureza (HV ₁₀)	Tenacidade a -20°C (J)
X52MS	440	485	44	173	403
B	373	458	41	170	205

Os testes de resistência a HIC foram realizados no laboratório de corrosão da empresa Tenaris. Foram utilizados três recipientes de teste, um para cada solução de teste (Tabelas 3 e 4), contendo cada uma 10 corpos-de-prova (c-d-p), sendo cinco de cada tipo de aço, escolhidos aleatoriamente entre os 15 preparados.

Tabela 3 - Composição química das soluções 177-A e 177-B

Componente	Concentração (%m/m)	
	177-A	177-B
NaCl	5,0	5,0

HCH ₃ COO	0,50	2,5
NaCH ₃ COO	-	0,41

Tabela 4 - Composição da solução 284-B ajustada a pH 8,2 com NaOH 0,10 mol/L

Componente	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
NaSO ₄	4,09
MgCl ₂ ·6H ₂ O	11,11
CaCl ₂	1,16
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,042
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
NaF	0,003

Os c-d-p foram colocados sobre uma grade plástica elevada a 25 mm do fundo de um recipiente e ficaram separados entre si por, no mínimo, 15 mm, de forma que a maior superfície possível ficasse diretamente exposta ao meio de teste. Os recipientes foram fechados por uma tampa parafusada e com um anel de vedação de borracha. Nas tampas estavam disponíveis uma válvula de entrada com tubo pescador, utilizada para a injeção de gases e transferência da solução, e uma válvula de saída, utilizada para o alívio da pressão interna, conectada a um sistema lavador de gases (Figura 3). Após fechados, os recipientes foram alocados em capelas equipadas com sistemas de exaustão e detectores de H₂S(g), onde foram purgados com N₂(g) 99,999% por 1 h a uma vazão de 100 mL/min L de solução para remoção do ar atmosférico.

Na sequência, as soluções de teste, já preparadas foram transferidas por pressão positiva de N₂(g). Ao todo foram transferidos 8,0 L de solução para cada recipiente de teste, representando uma razão aproximada de 8 mL/cm² de área dos c-d-p expostos. Os recipientes de teste com a solução foram novamente purgados com N₂(g) por 1 h a uma taxa de 100 mL/min L de solução e, em seguida, saturados com H₂S(g) 99,9% à mesma taxa. Após a saturação, uma amostra de cada solução foi coletada através da válvula de amostragem do recipiente de teste para verificação do pH e da concentração de H₂S(aq), esta última verificada por titulação iodométrica. Logo após a confirmação de que a solução estava saturada de H₂S(aq), a hora foi anotada e a partir daí foram contabilizadas 96 h de exposição. Os testes foram realizados à temperatura de 24°C ± 3°C.

Para o acompanhamento da evolução do pH, amostras da solução de teste foram coletadas a cada 24 h seguindo a mesma metodologia do início do teste. Ao final das 96 h, iniciou-se o processo de dessulfurização por borbulhamento de N₂(g). O recipiente foi então drenado e aberto, sendo os c-d-p imediatamente lavados em água destilada e esfregados com esponja abrasiva para remoção dos produtos de corrosão, foram secos com jato de ar frio. As faixas de pH estabelecidas para cada solução foram de 2,6 a 2,8 no início dos testes e <4 no final dos testes, para NACE

177-A; de 3,4 a 3,6 no início e <4 no final, para NACE 177-B e; de 8,1 a 8,3 no início e 4,8 a 5,4 no final, para NACE 284-B.

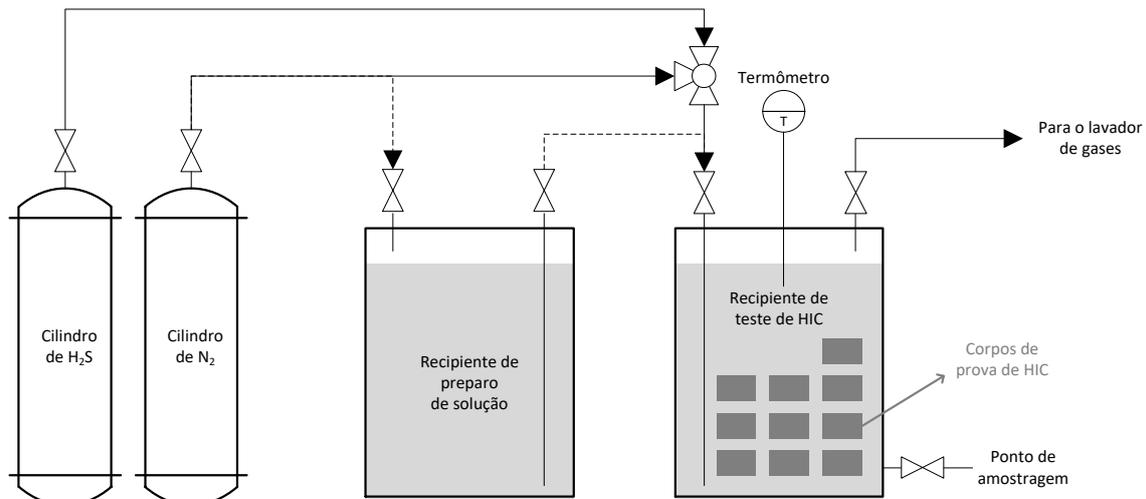


Figura 3. Diagrama esquemático dos testes de HIC

Para as análises SEM-EDS, um c-d-p adicional foi colocado em cada recipiente. Ao final das 96 h os c-d-p foram retirados das soluções teste, lavados em água deionizada e acondicionados em um dessecador com sílica, o qual foi conectado a uma bomba de vácuo para secagem em um ambiente com concentração muito baixa de oxigênio. Após este procedimento, as superfícies dos c-d-p foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol 6350 e a composição local determinada por espectrometria de energia dispersiva de raios-X com uso de uma sonda Thermo C10015 (acoplada ao SEM) e software Noran System SIX. Seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima para a exposição dos c-d-p para análises via difratometria de raios-X (XRD), porém estes ficaram expostos aos três diferentes meios corrosivos por 24 h, com objetivo de se identificar os produtos de corrosão formados no início do processo corrosivo. Cada um dos c-d-p foi analisado em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco equipado com software DIFFRAC.EVA. Os difratogramas foram comparados com aqueles existentes em trabalhos recentes. Para a solução 284-B, ainda fez-se um último experimento, expondo um novo c-d-p ao meio corrosivo por 35 dias. Este mesmo experimento não foi realizado nos outros meios de teste, pois, devido a baixa formação de produtos de corrosão em pH mais baixos, não foi possível a caracterização dos produtos de corrosão por XRD.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das secções transversais dos c-d-p do aço X52MS não revelou a ocorrência de trincas em nenhuma das condições de teste (Tabela 5).

Tabela 5. Resultados dos testes de HIC para aço API 5L X52MS

177-A				177-B				284-B			
CP	CLR	CTR	CSR	CP	CLR	CTR	CSR	CP	CLR	CTR	CSR
1	0	0	0	6	0	0	0	11	0	0	0
2	0	0	0	7	0	0	0	12	0	0	0
3	0	0	0	8	0	0	0	13	0	0	0
4	0	0	0	9	0	0	0	14	0	0	0

5	0	0	0	10	0	0	0	15	0	0	0
Med	0	0	0	Med	0	0	0	Med	0	0	0

Tal fato se deve a baixa concentração de elementos de liga e conseqüente baixa segregação e bandeamento da microestrutura. Figura 4 mostra matriz ferrítica-bainítica, alto refinamento de grãos com distribuição aleatória de formas e tamanhos.

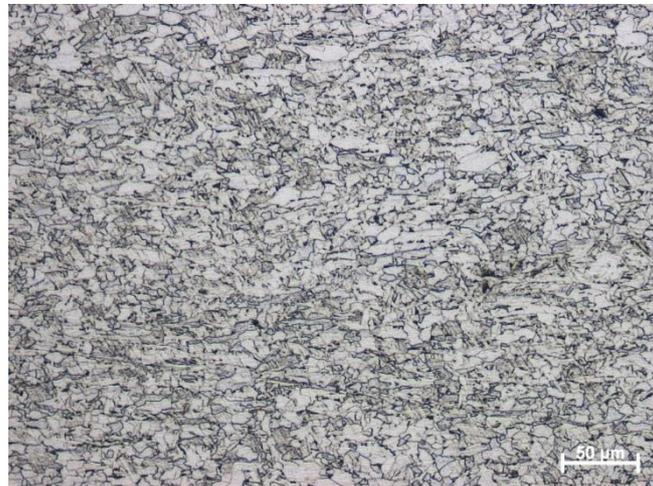


Figura 4. Microestrutura da região central da chapa do aço X52MS. Amostras atacada com Nital 3%.

O aço API 5L B apresentou elevados valores de CLR e CTR para a solução 177-A, em média 40% superiores aos observados na solução 177-B e não apresentou trincas na solução 284-B, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados dos testes de HIC para aço API 5L B

177-A				177-B				284-B			
CP	CLR	CTR	CSR	CP	CLR	CTR	CSR	CP	CLR	CTR	CSR
16	26%	3%	1%	21	29%	3%	1%	26	0	0	0
17	35%	4%	1%	22	27%	3%	1%	27	0	0	0
18	48%	4%	2%	23	32%	4%	1%	28	0	0	0
19	35%	5%	2%	24	16%	2%	0%	29	0	0	0
20	46%	7%	3%	25	32%	1%	0%	30	0	0	0
Med	38%	5%	2%	Med	27%	2%	1%	Med	0	0	0

Os resultados estão diretamente relacionados ao fluxo de permeação de hidrogênio através do aço. Quando o pH aumenta, a concentração de íons hidrogênio diminui e a espessura do filme depositado aumenta, o qual dificulta a difusão e penetração destes íons no aço [6-10]. As Figuras 5 e 6 trincas observadas nas secções centrais dos c-d-p expostos as soluções 177-A e 177-B respectivamente.



Figura 5. Trincas na secção central de um c-d-p API 5L B exposto a solução 177-A

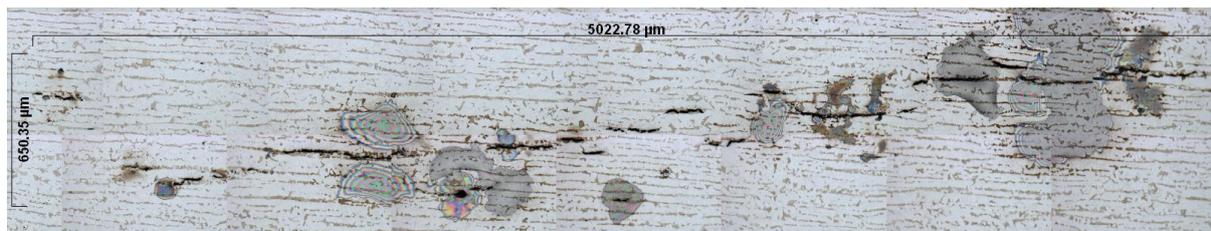


Figura 6. Trincas na secção de um c-d-p API 5L B exposto a solução 177-B

As Figuras 7-A e 7-B mostram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando detalhes da nucleação de trincas a partir de uma inclusão de MnS no aço B. Na Figura 7-C está indicado o espectro de EDS do local indicado pela seta na imagem da Figura 7-B. As trincas iniciaram-se preferencialmente nas inclusões alongadas de MnS, como as observadas na

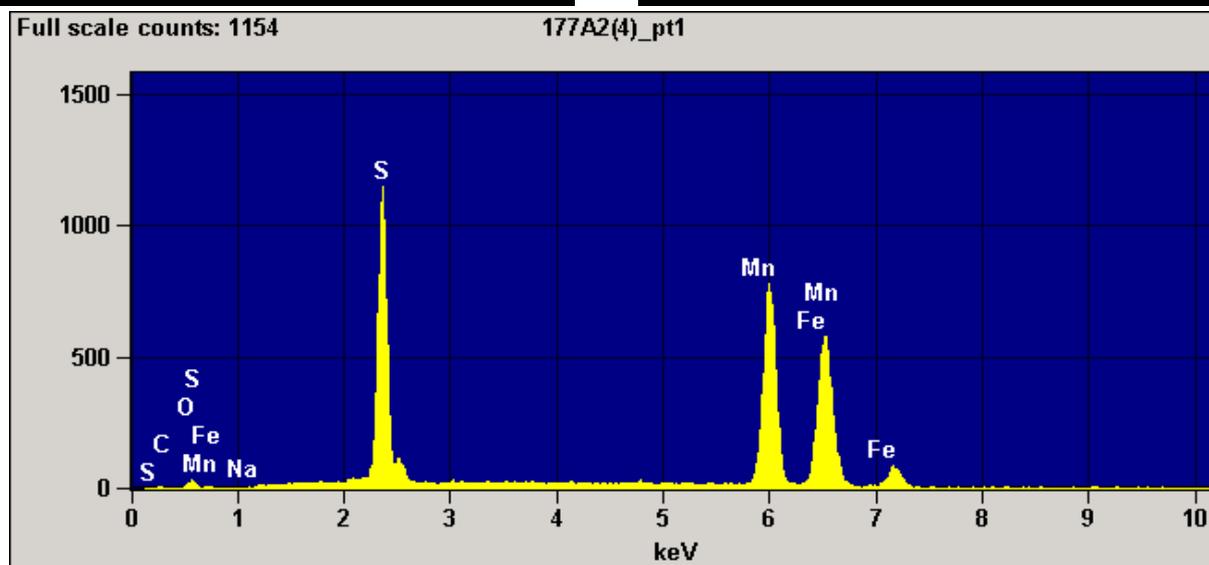
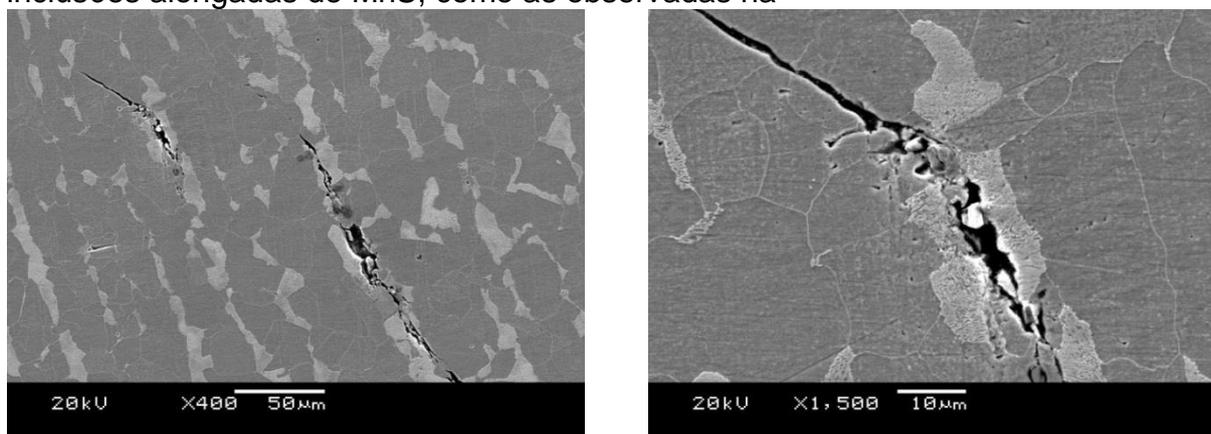


Figura 7-B, que traz a ampliação da região quadriculada demarcada na

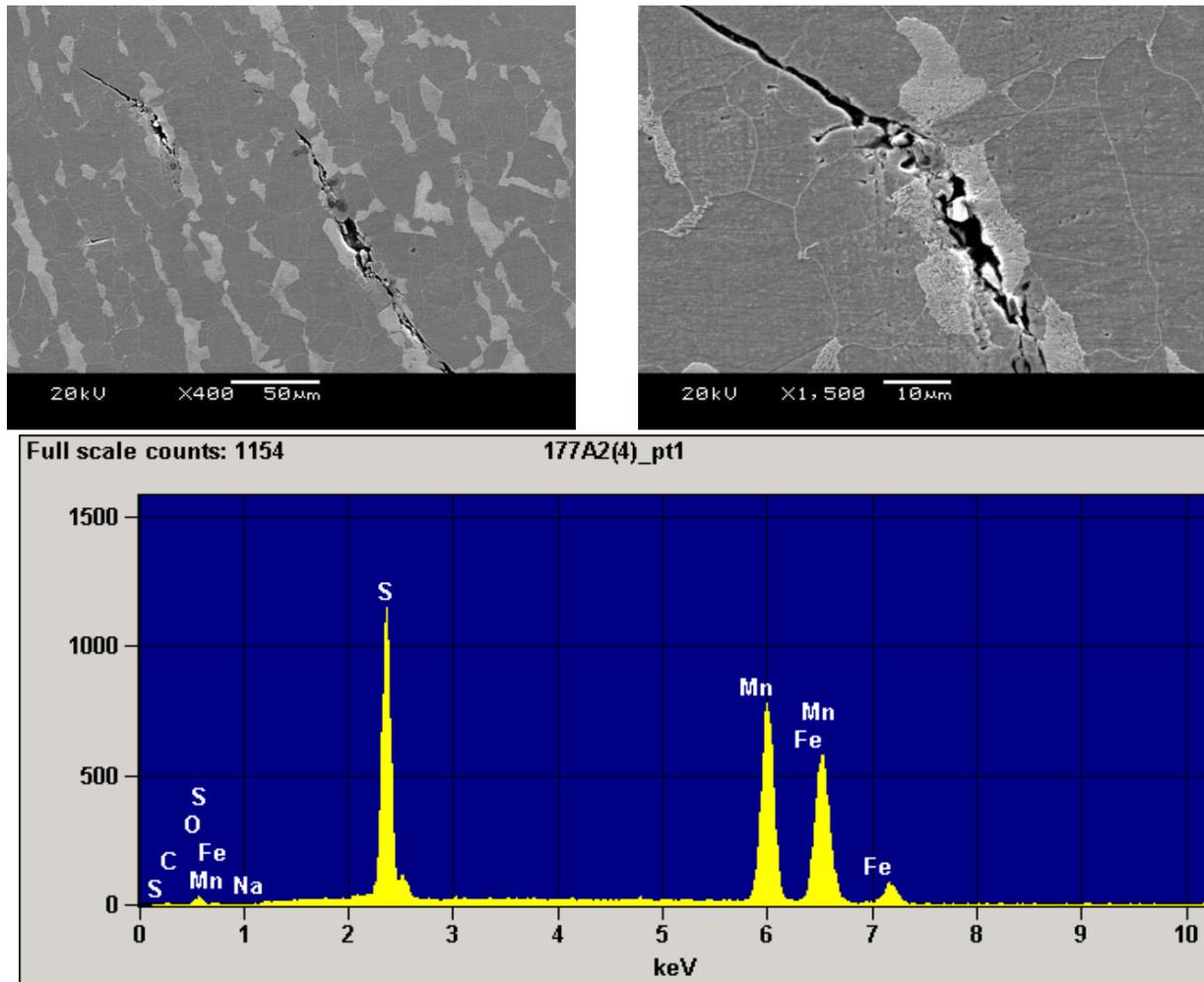
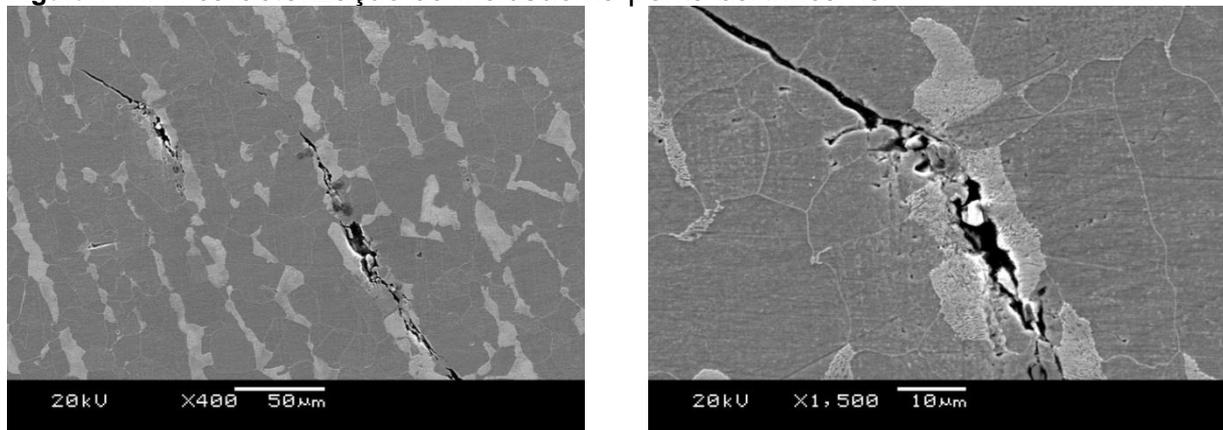


Figura 7-A. A caracterização da inclusão na ponta da trinca na



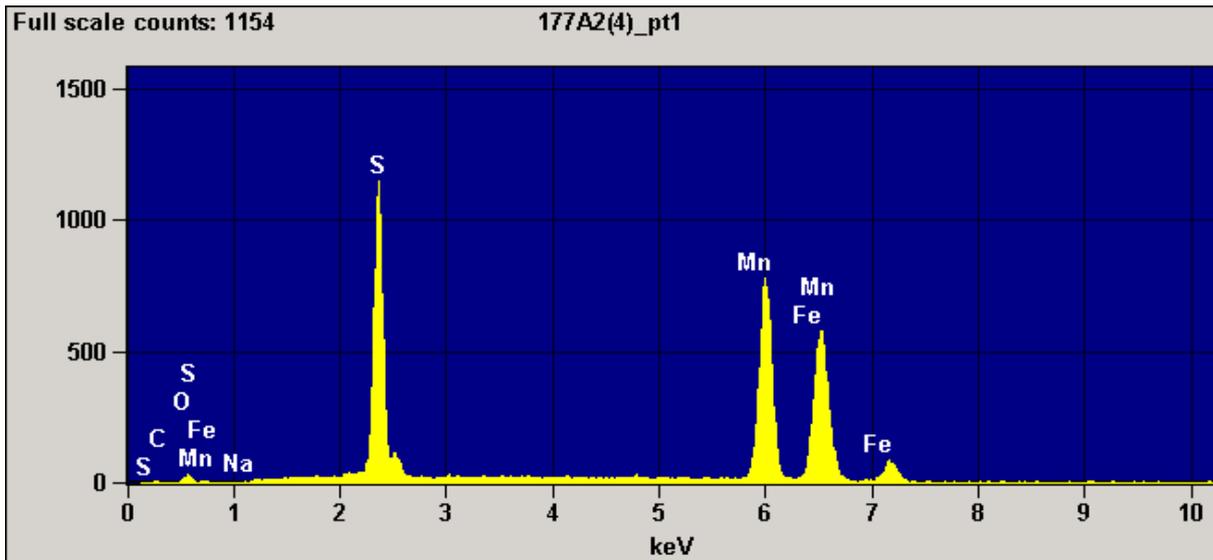


Figura 7-B é apresentada no espectro EDS da

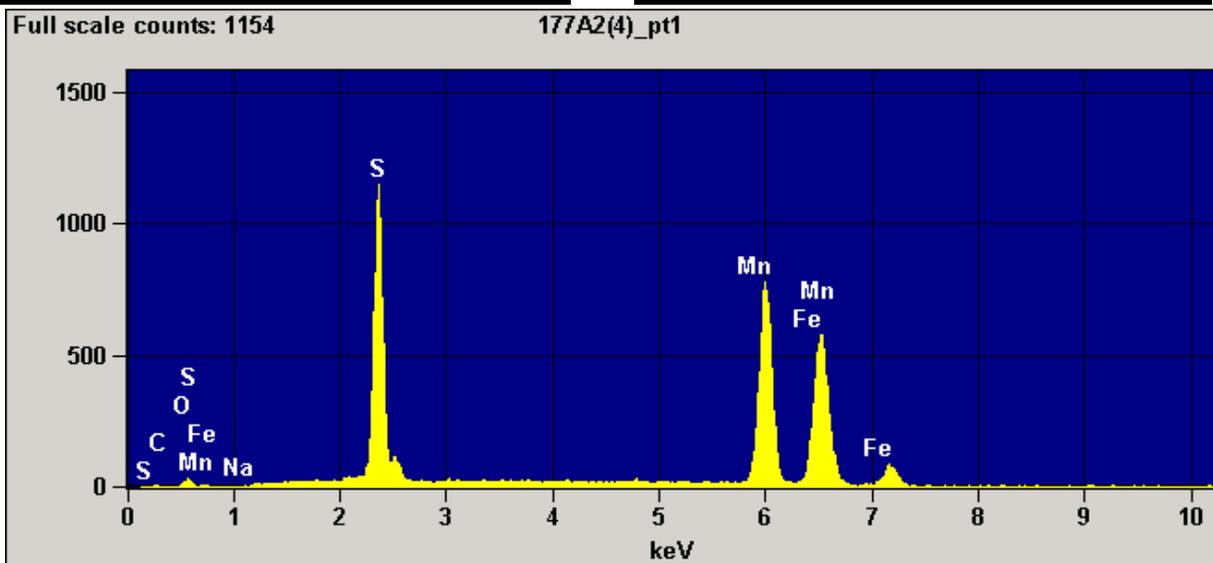
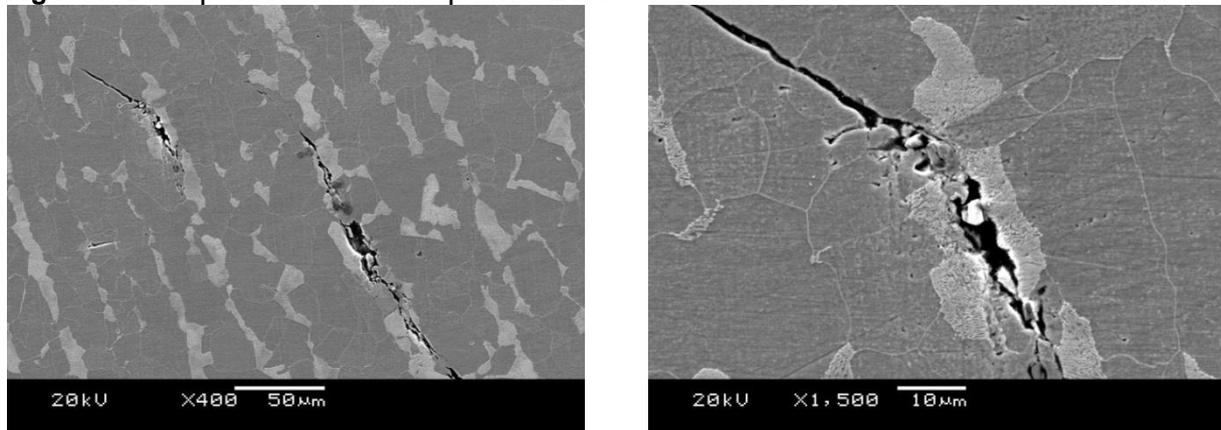


Figura 7-C, na qual se observa nitidamente os picos de S e Mn. Inclusões deste tipo são amplamente reconhecidas como pontos de nucleação de trincas de hidrogênio [11].

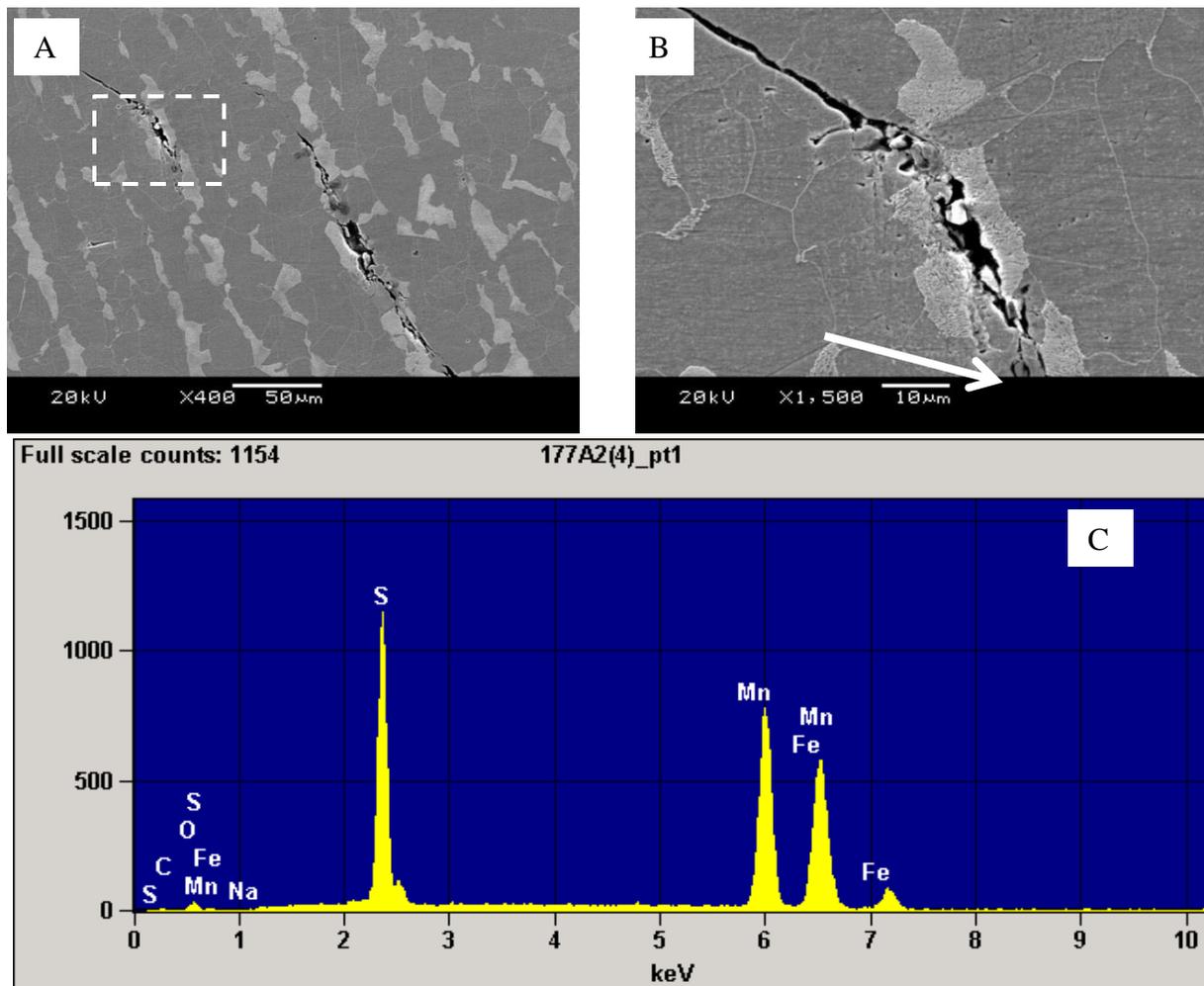


Figura 7. Micrografias A e B mostrando detalhes da nucleação de trincas a partir de uma inclusão de MnS no aço B. Espectro de EDS em C do local indicado pela seta na micrografia B.

A análise das superfícies revelou que, para a solução de pH mais baixo (de 2,6 a 2,8, 177-A) não houve formação de filme de sulfetos sobre o c-d-p como mostram as Figuras 8(a) e 8(b), fato observado no espectro EDS da região 3 da Figura 8(c), no qual observa-se somente os picos referentes aos elementos Fe e Mn. O aço apresentou corrosão generalizada e ausência de produtos de corrosão sobre a superfície, provavelmente devido ao baixo pH do meio que favorece a solubilização do sulfeto de ferro. Para a solução 177-B (pH 3,4 a 3,6) observou-se a formação de uma camada descontínua com certo grau de cristalinidade em algumas partes da superfície, visíveis na Figura 8(d) e 8(e), e confirmados pelo pico de S no EDS da região 3 da Figura 8(f). Formações como esta foram relatadas em outro trabalho realizado com aços de baixo carbono submetidos a NaCl 5% saturado com H₂S e pH de 4,2 [12].

Em função do pH superior da solução 284-B (8,1 a 8,3), ocorreu a formação de uma quantidade considerável de sulfetos insolúveis desde a etapa de saturação com H₂S, fato também observado na superfície do c-d-p nas Figuras 8(g) e 8(h) e confirmado pelo EDS da região 3 da Figura 8(i). O filme apresentou-se mais espesso, provavelmente oferecendo maior resistência à difusão das espécies iônicas, dificultando assim o processo corrosivo quando comparado aos filmes descontínuos formados a menores pH.

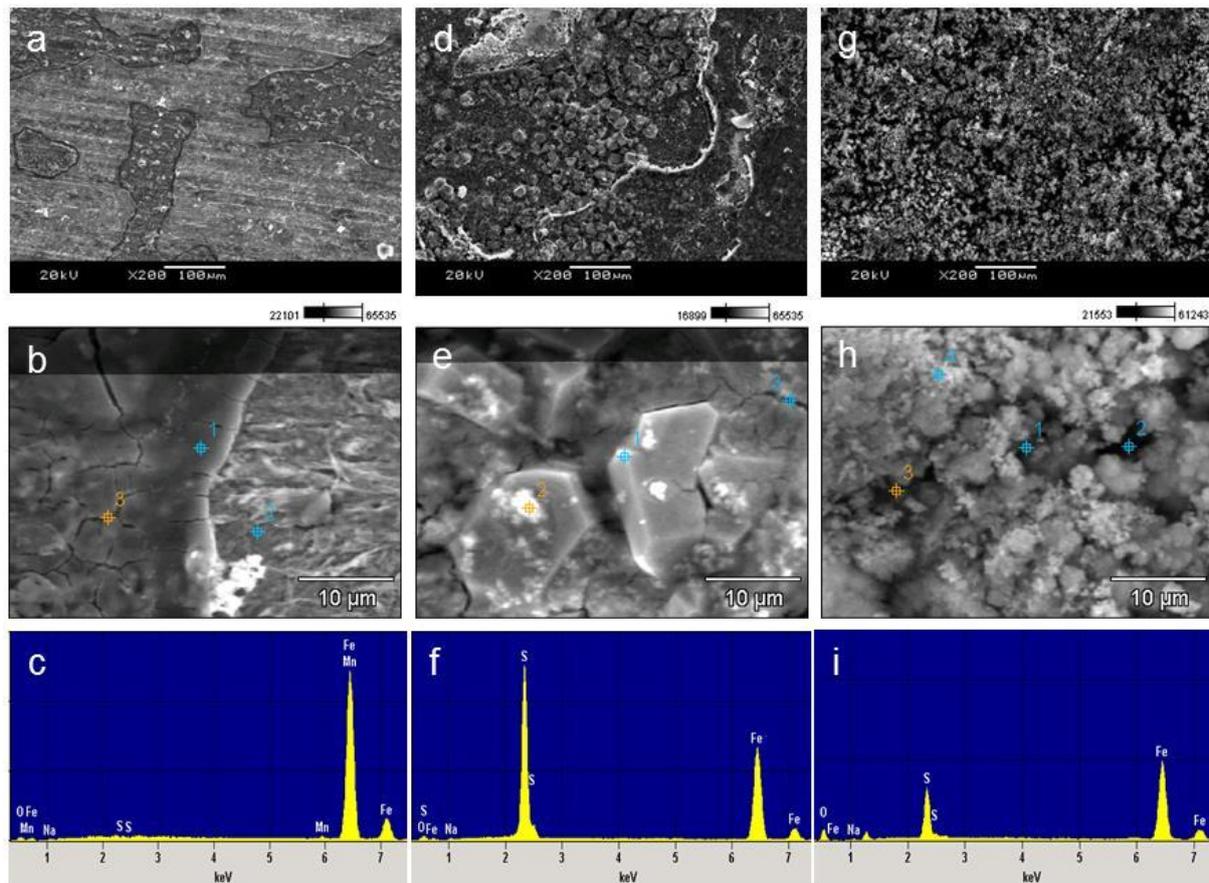


Figura 8. SEM e EDS dos produtos de corrosão do aço X52MS. Solução 177-A: (a) 200X, (b) 3000X, (c) EDS; Solução 177-B: (d) 200X, (e) 3000X, (f) EDS; Solução 284-B: (g) 200X, (h) 3000X, (i) EDS

XRD só foi eficaz na detecção de produtos de corrosão do c-d-p exposto à solução 284-B, que visualmente apresentou uma camada mais espessa e uniforme sobre API 5L X52MS. O difratograma realizado após 24 h de exposição (Figura 9) revelou picos referentes à mackinawita (M), a forma cristalina de FeS termodinâmica e cineticamente favorecida na ausência de oxigênio [13].

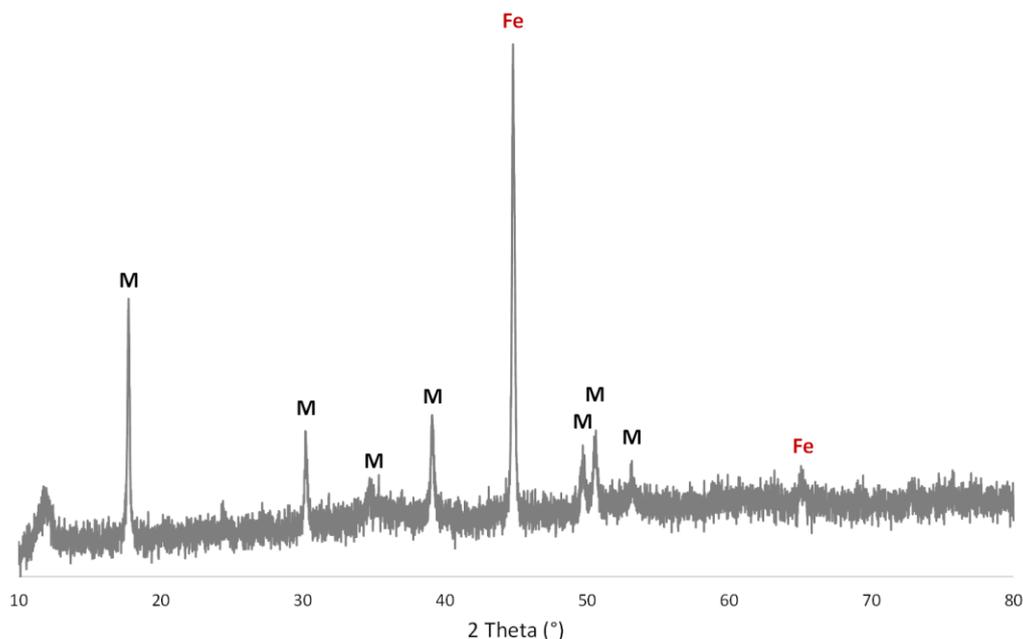


Figura 9. XRD do aço X52MS exposto a solução 284-B por 24 h. M - Mackinawita; Fe – Ferro

Os picos claramente definidos na Figura 9, a aproximadamente 18°, 30°, 35°, 38°, 50° e 54° são característicos da mackinawita. Constatações semelhantes também foram feitas nos trabalhos de Zheng et al [14] e Zhou et al [15].

Na Figura 10 é apresentado o difratograma obtido após 35 dias de exposição à solução 284-B, observa-se o aumento dos picos de mackinawita e diminuição nos picos do ferro (Fe), provavelmente causada pela camada mais espessa de sulfetos formada nestas condições. Apesar do maior tempo de exposição, não se observa a formação de outras fases do sulfeto de ferro

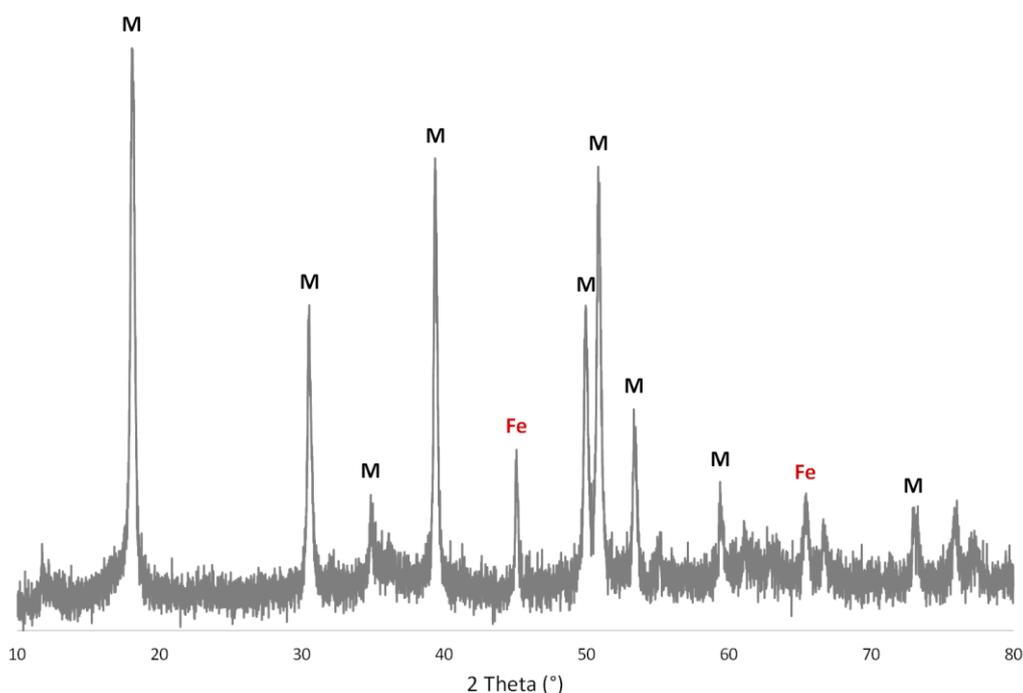


Figura 10. XRD do aço X52MS exposto a solução 284-B por 35 dias. M - Mackinawita; Fe – Ferro

4 CONCLUSÃO

De forma geral conclui-se que a tendência ao trincamento tem relação direta com a microestrutura dos aços e o pH das soluções de teste, sendo o meio mais agressivo à medida que o pH diminui. Na solução 177-A, ambos os aços sofreram corrosão generalizada, enquanto que na solução 177-B foi evidenciada a presença de um filme fino descontínuo. Somente o API 5L B não passou no teste de HIC, apresentando um trincamento na longitudinal maior na primeira solução de teste. Na solução 284-B formou-se sobre a superfície um filme contínuo e espesso de mackinawita sem evidência de trincas nos aços, apesar das inclusões de MnS.

Agradecimentos

Figueredo RM agradece à PROEX/UNESP e Oliveira MC à CAPES pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- 1 OPEC. World Oil Outlook. Vienna: Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2016. Disponível em <http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO_2016.pdf>.
- 2 IEA. Resources to Reserves 2013 - Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future. Paris: International Energy Agency, 2013.
- 3 ISO 15156-1. Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 1. Switzerland: International Organization for Standardization, 2009.
- 4 GENTIL, V. Corrosão. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- 5 MOHTADI-BONAB, M. A. et al. The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel. International Journal of Hydrogen Energy. 2015; 40(2): 1096–1107.
- 6 WODARCYK, J. Review of Published Literature on Wet H₂S Cracking of Steels Through 1989. Society. 2003; 294(24185): 1–21.
- 7 KITTEL, J. et al. Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. Corrosion Science. 2010; 52(4): 1386–1392.
- 8 IEA. World Energy Outlook 2008. Paris: International Energy Agency, 2008.
- 9 KOBAYASHI, K. et al. Proposal of HIC Test Solution with Buffer Capacity in NACE TM0284. NACE Corrosion, n. 2289, 2013.
- 10 ZHOU, C. et al. The effect of the partial pressure of H₂S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel. Corrosion Science. 2013; 67: 184–192.
- 11 SOJKA, J. et al. Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steels. Materials Science and Engineering A. 2008; 480(1–2): 237–243.
- 12 BAI, P.; ZHENG, S.; CHEN, C. Electrochemical characteristics of the early corrosion stages of API X52 steel exposed to H₂S environments. Materials Chemistry and Physics. 2015; 149: 295–301.
- 13 NING, J. et al. Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. NACE Corrosion, n. 5507, p. 1–19, 2015.
- 14 ZHENG, S. et al. Dependence of the abnormal protective property on the

- corrosion product film formed on H₂S-adjacent API-X52 pipeline steel. International Journal of Hydrogen Energy. 2014; 39(25): 13919–13925.
- 15 ZHOU, C. et al. Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H₂S-containing solutions. Corrosion Science. 2014; 89: 30–37.