

# بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح آلیاژهای فولاد زنگ نزن آستنیتی 304L، 316L و فولاد کربنی A516 grade 70 در محیط اسیدی حاوی $H_2S$

محسن بابایی\*<sup>۱</sup>، محمود پاکشیر<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

<sup>۲</sup> دانشیار، دانشگاه شیراز

\* نویسنده مسئول: Babaiee.mohsen@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۲۷

## چکیده

وجود گاز سولفید هیدروژن در نفت و گاز ترش از عوامل عمده بروز خوردگی و تخریب در تجهیزات صنایع نفت و گاز به شمار می‌رود. از این رو در پژوهش حاضر، خوردگی فولادهای مورد استفاده در این صنایع نظیر فولادهای زنگ نزن آستنیتی 304L، 316L و فولاد کربنی A516 grade70 در محیط اسیدی حاوی  $H_2S$  بررسی شده و از نظر محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح آلیاژها مورد مطالعه قرار گرفتند. جهت بررسی ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح هر آلیاژ، از آزمون XRD و نمودارهای پوربه مربوط به هر یک از عناصر تشکیل دهنده آلیاژها در شرایط محلول مورد آزمایش و در حضور  $H_2S$  استفاده گردید. همچنین جهت بررسی مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح آلیاژها، از تصاویر SEM استفاده شد. نتایج حاصله حاکی از تفاوت لایه سطحی ناشی از محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح هر آلیاژ و اهمیت لایه سطحی در تفاوت در میزان مقاومت به خوردگی آلیاژهای مورد بررسی در این محیط بود. بررسی‌ها بیانگر تشکیل لایه متراکم و یکنواخت‌تر از  $FeS_2+MoS_2$  در سطح فولاد زنگ نزن 316L نسبت به لایه متخلخل  $FeS_2$  در سطح آلیاژ 304L و فولاد کربنی بود.

**کلمات کلیدی:** فولاد زنگ نزن آستنیتی 304L، 316L، فولاد کربنی A516 grade70، خوردگی  $H_2S$ ، مورفولوژی، گاز ترش.

# The study of Morphology and Chemical Composition of Corrosion Products Formed on the Surface of Austenitic Stainless Steels 316L, 304L, and A516 grade 70 Carbon Steel Alloys in the Acidic Environment Containing H<sub>2</sub>S

Mohsen Babaiee<sup>1\*</sup>, Mahmood Pakshir<sup>2</sup>

<sup>1</sup>. Ph.D. Student in Material Science and Engineering, Shiraz University

<sup>2</sup>. Associate Professor, Shiraz University

\* Corresponding Author: [Babaiee.mohsen@gmail.com](mailto:Babaiee.mohsen@gmail.com)

Submission: January 23, 2012

Acceptance: March 17, 2012

## Abstract

The presence of hydrogen sulfide in sour gas and oil is the major factor in the occurrence of corrosion and damage to equipment in gas and oil industries. Hence, the corrosion of steels used in these industries, such as austenitic stainless steel 304L, 316L and, carbon steel A516 grade 70 were evaluated from the corrosion products formed in the alloys studied in the acidic environment containing H<sub>2</sub>S. XRD test and Pourbaix diagrams related to each element of the alloys in terms of test solution conditions and the presence of H<sub>2</sub>S were used to investigate chemical composition of the corrosion products formed on the surface of each alloy. Also the SEM images were used to investigate the morphology of formed corrosion products. Obtained results indicate difference in the surface layer of formed corrosion products on the surface of each alloy and significance of the surface layer in different resistances to corrosion of investigated alloys in this environment. The investigations show that FeS<sub>2</sub>+MoS<sub>2</sub> layer on the surface of stainless steel 316L is more uniform and compact than the porous layer of FeS<sub>2</sub> on the surface of 304L alloy and carbon steel.

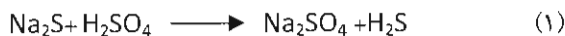
**Keywords:** 304L, 316L, A516 grade70, H<sub>2</sub>S Corrosion, Morphology of corrosion product

## ۱- مقدمه

در بسیاری از صنایع، بالاخص صنایع مربوط به استخراج و پالایش نفت و گاز ترش، مسئله خوردگی توسط آنیون های احیاء کننده حاوی سولفور همانند  $S_2O_3^{2-}$ ،  $SO_3^{2-}$ ،  $S_2O_4^{2-}$  و همچنین گاز  $H_2S$  وجود دارد [۱]. در این میان سولفید هیدروژن  $H_2S$  ترکیبی است بسیار سمی و کشنده، که در صنایع مربوط به شیرین سازی نفت و گاز ترش، به عنوان عامل تسریع کننده خوردگی و تخریب کننده تجهیزات، محسوب می شود. از این رو به دلیل خوردگی بالای محیط های حاوی  $H_2S$  در این صنایع، از فولادهای کربنی ویژه و مقاوم به خوردگی و همچنین آلیاژهای فولاد زنگ نزن آستنیتی استفاده می گردد [۷-۱]. اگرچه بررسی خوردگی آلیاژهای مختلف در محیط های حاوی  $H_2S$  امری ضروری به نظر می رسد، اما به دلیل اثرات بسیار سمی و کشنده این ترکیب گازی، تحقیقات انجام شده تنها در آزمایشگاه های بسیار مجهز از نظر ایمنی و تنها بر روی فولادهای کربنی صورت گرفته است [۸-۱۲]. به علاوه، تحقیقات محدودی نیز بر شبیه سازی و تولید آزمایشگاهی مقادیر اندک سولفید هیدروژن و بررسی اثر آن بر خوردگی گزارش شده است [۱۳-۱۵]. در تحقیقات مذکور سعی شده تا با ایجاد محیطی اسیدی،  $H_2S$  با روشی کم خطر و بدون نیاز به تجهیزات ایمنی بسیار پیچیده در محیط آزمایشگاه تولید و رفتار خوردگی آلیاژهای ذکر شده از نقطه نظر نوع و مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح، مورد بررسی قرار گیرد.

## ۲- روش تحقیق

جهت ساخت محلول الکترولیت حاوی  $H_2S$ ، از محلول پایه  $1M Na_2SO_4$  استفاده و به منظور کنترل pH=3 از  $H_2SO_4$  استفاده شد. محلول بافر حاصل قبل از انجام آزمایش به مدت ۱۵ دقیقه تحت دمش گاز آرگون جهت اکسیژن زدایی قرار گرفته و سپس حجم معینی از  $Na_2S$  جهت تولید مقادیر مشخص  $H_2S$ ، به آن اضافه گردید. مطابق واکنش زیر،  $Na_2S$  در محیط اسیدی به  $H_2S$  تبدیل می گردد [۱۳-۱۵]:



آلیاژهای مورد استفاده در پژوهش حاضر از میله های فولادهای زنگ نزن 304L و 316L و فولاد کربنی A516 grade70 مورد استفاده در صنعت و به قطر ۱ cm و به ضخامت ۰/۵ cm تهیه شد. کلیه نمونه ها توسط کاغذهای سنباده ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ سائیده شده و سپس پولیش و سطح آنها آئینه ای گردید. آنالیز ترکیب شیمیایی آلیاژهای مورد استفاده در جدول ۱ آمده است.

جهت انجام آزمایش های خوردگی، تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) نمونه در محلول به مدت ۹۰۰ ثانیه ثبت و سپس آزمون پلاریزاسیون خطی (LPR) در محدوده پتانسیل  $\pm 10mV$  نسبت به OCP و با سرعت  $1 mV/s$  انجام گرفت.

در شرایط کلیه تست ها، نمونه های شاهد برای بررسی های مورفولوژی و ترکیب شیمیایی در محلول قرار داده شد. کلیه تست های خوردگی الکتروشیمیایی توسط دستگاه IVUM و با استفاده از الکترومد مرجع کالومل (SCE) و الکترومد کمکی پلاتینی صورت گرفت. آزمایش ها در محلول با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و غلظت های سولفید هیدروژن معادل ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ ppm در مدت زمان ۱ ساعت انجام شد.

همچنین جهت ممانعت از ورود اکسیژن عمل دمش گاز آرگون در فواصل معین زمانی صورت پذیرفت. همچنین جهت ترسیم نمودارهای پوربه عناصر تشکیل دهنده هر آلیاژ در محیط مورد آزمایش، از نرم افزار MEDUSA (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms) استفاده شده است.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- بررسی پتانسیل مدار باز

نخستین آزمون خوردگی بررسی تغییرات OCP نمونه ها در هر محلول بود. برای این منظور، پس از این که مرحله تولید  $H_2S$  در محلول به اتمام رسید، نمونه داخل محلول قرار داده شد و تغییرات پتانسیل مدار باز تا ثابت شدن ثبت گردید.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آلیاژهای مورد استفاده

آلیاژ	C	S	Mn	Mo	Si	Cr	Ni	P	Cu	Fe
304L	۰/۰۲	۰/۰۲	۱/۶۲	۰/۳	۰/۴۶	۱۸/۱۳	۸/۷	۰/۰۳	-	Bal.
316L	۰/۰۲	۰/۰۲	۱/۷۱	۲/۳	۰/۴۹	۱۸/۱۶	۸/۲	۰/۰۲	-	Bal.
A516	۰/۲۱	۰/۰۴	۱/۴	۰/۰۸	۰/۶	۰/۳	۰/۳	۰/۰۳	۰/۳	Bal.

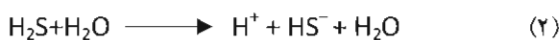
است که در شرایط حاد خوردگی (محلول با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و ۱۵ ppm H<sub>2</sub>S)، از اختلاف در مقاومت به خوردگی سه آلیاژ کاسته می‌شود.

### ۲-۳- آزمون پلاریزاسیون خطی (LPR)

پس از به ثبات رسیدن پتانسیل مدار باز هر نمونه در محلول و تعیین آن، آزمون LPR صورت گرفت. در بررسی نتایج حاصل از تست LPR (شکل ۲)، بایستی به این نکته توجه کرد که نحوه تغییرات مقاومت پلاریزاسیون (R<sub>p</sub>) مربوط به آلیاژهای مورد بررسی در شرایط مختلف غلظت H<sub>2</sub>S محلول، بسیار شبیه به تغییرات OCP می‌باشد.

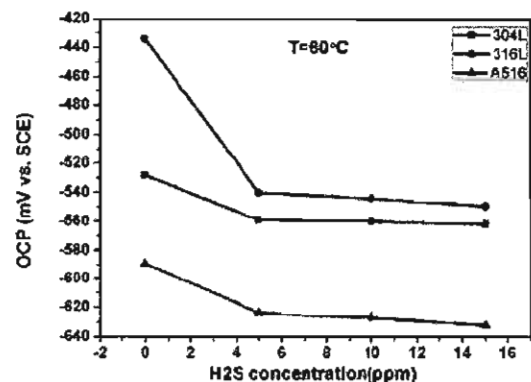
در اینجا نیز بزرگترین مقادیر R<sub>p</sub> مربوط به آلیاژ 316L و کمترین مقادیر R<sub>p</sub> مربوط به فولاد کربنی A516 است. طبق رابطه استرن - گری میزان دانسیته جریان خوردگی با مقادیر R<sub>p</sub> رابطه عکس دارد. از این رو آلیاژ 316L با دارا بودن مقادیر بزرگتر R<sub>p</sub>، بیشترین مقاومت به خوردگی را در بین سه آلیاژ دارا می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است بزرگترین مقادیر R<sub>p</sub> در هر سه آلیاژ مربوط به محلول بدون H<sub>2</sub>S می‌باشد. تولید H<sub>2</sub>S محلول منجر به کاهش شدید در مقدار R<sub>p</sub> می‌گردد. روند کاهش R<sub>p</sub> در دو آلیاژ زنگ نزن آستنیتی 304L و 316L با افزایش بیشتر غلظت H<sub>2</sub>S، با شیب کمتر ادامه می‌یابد، در صورتی که در فولاد کربنی A516 افزایش غلظت H<sub>2</sub>S از ۵ به ۱۵ ppm موجب افزایش اندکی در مقادیر R<sub>p</sub> می‌گردد. کاهش مقادیر R<sub>p</sub> با افزایش غلظت H<sub>2</sub>S می‌تواند به دلیل تأثیر حضور H<sub>2</sub>S و افزایش نرخ واکنش کاتدی احیاء هیدروژن از طریق واکنش‌های زیر (۴-۲) باشد:



معیار تغییرات کمتر از  $\pm 2$  میلی ولت برای ثابت شدن OCP در نظر گرفته شد. در شکل ۱ نتایج حاصل از تست OCP بر حسب تغییرات میزان غلظت H<sub>2</sub>S محلول با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد گزارش شده است.

با توجه به شکل ۱، افزایش غلظت H<sub>2</sub>S محلول منجر به کاهش و یا منفی‌تر شدن میزان OCP در هر سه آلیاژ مورد بررسی می‌گردد. منفی‌تر شدن میزان OCP حاکی از افزایش فعالیت سطحی آلیاژها است.



شکل ۱: تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) سه آلیاژ مورد بررسی در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد بر حسب تغییرات غلظت H<sub>2</sub>S محلول.

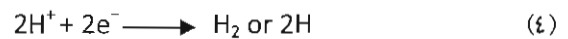
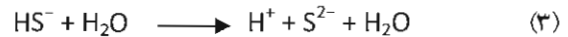
همچنین در تمامی غلظت‌های H<sub>2</sub>S محلول، میزان OCP مربوط به آلیاژ 316L از دو آلیاژ دیگر مثبت‌تر بوده و منفی‌ترین میزان OCP مربوط به فولاد کربنی A516 می‌باشد. این مهم بیان‌گر بالاترین مقاومت به خوردگی در آلیاژ 316L و کمترین مقاومت به خوردگی در فولاد A516 در محیط اسیدی حاوی H<sub>2</sub>S می‌باشد. با افزایش میزان خوردگی محلول، مقادیر OCP مربوط به آلیاژها به یکدیگر نزدیک شده و از اختلاف آنها کاسته می‌شود. این امر حاکی از آن

آلیاژها (کروم، آهن، نیکل و مولیبدن) در محلول حاوی  $H_2S$  ترسیم و رفتار هر عنصر تشکیل دهنده آلیاژ از نقطه نظر بروز خوردگی و یا تشکیل لایه محافظ سطحی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق به علت تفاوت اندک نمودارهای پوربه ترسیم شده در غلظت‌های مختلف  $H_2S$ ، تنها نمودار مربوط به بیشترین غلظت  $H_2S$  محلول ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است در محلول حاوی  $H_2S$  با شرایط  $pH=3$ ، از میان عناصر تشکیل دهنده آلیاژها تنها آهن و مولیبدن تشکیل لایه سطحی می‌دهند و سایر عناصر در این محیط، حل شده و در تشکیل لایه سطحی نقشی ندارند.

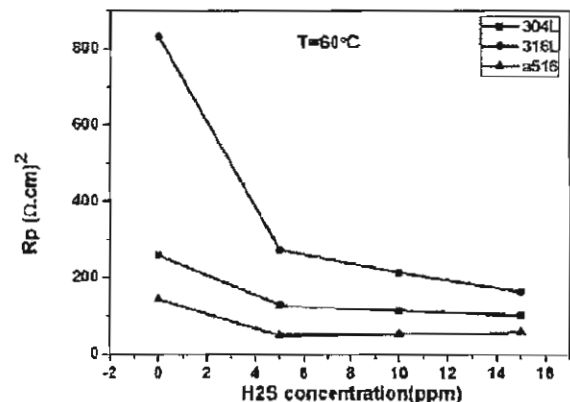
از آنجا که آهن عنصر پایه‌ای تشکیل دهنده هر سه آلیاژ مورد بررسی است، شرایط برای هر سه آلیاژ یکسان خواهد بود و تنها آلیاژ 316L به علت دارا بودن عنصر مولیبدن، لایه سطحی تشکیل شده از محصولات خوردگی متفاوتی خواهد داشت. نتایج نمودارهای پوربه، حاکی از تشکیل لایه سطحی  $FeS_2$  در سطح آلیاژهای فولاد کربنی و فولاد زنگ نزن 304L و همچنین ایجاد لایه‌ای از جنس  $FeS_2$  به همراه  $MoS_2$  در سطح آلیاژ 316L است. با توجه به این نتایج، علت مقاومت به خوردگی بالاتر آلیاژ 316L را می‌توان در کمک عنصر مولیبدن در ایجاد لایه محافظ سطحی دانست. برای نتیجه‌گیری دقیق‌تر به بررسی ترکیب شیمیایی لایه سطحی تشکیل شده در سطح آلیاژها به کمک آزمون XRD پرداخته شد.

#### ۳-۴- آزمون پراش اشعه ایکس

نتایج آزمون XRD لایه سطحی تشکیل شده بر روی سطح هر یک از نمونه‌های 304L، 316L و A516 grade70 در شکل‌های ۹-۷ آورده شده است. جهت انجام این آزمون، به علت ضخامت کم لایه سطحی، هر یک از نمونه‌ها به همراه لایه سطحی تشکیل شده بر روی آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نتایج حاکی از تشکیل لایه سولفیدی  $Fe_{1-x}S$  بر روی فولاد کربنی است. لایه سطحی در فولاد زنگ نزن آستنیتی 304L نیز از جنس  $Fe_{1-x}S$  بوده و در شرایط  $(pH=3)$ ، امکان تشکیل لایه سولفید نیکل و یا اکسید کروم وجود ندارد.

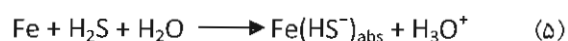


افزایش نرخ انجام شدن واکنش کاتدی، موجب افزایش واکنش انحلال آندی گردیده و بالطبع مقادیر  $R_p$  کاهش می‌یابد. در مورد فولاد کربنی که با افزایش بیشتر غلظت  $H_2S$  به میزان اندکی مقدار  $R_p$  زیاد می‌گردد، می‌توان تأثیر افزایش  $H_2S$  را در تشکیل لایه سطحی تقریباً مقاوم و یکنواخت تر مرتبط دانست.



شکل ۲: تغییرات مقاومت پلاریزاسیون (LPR) سه آلیاژ مورد بررسی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برحسب تغییرات غلظت  $H_2S$  محلول.

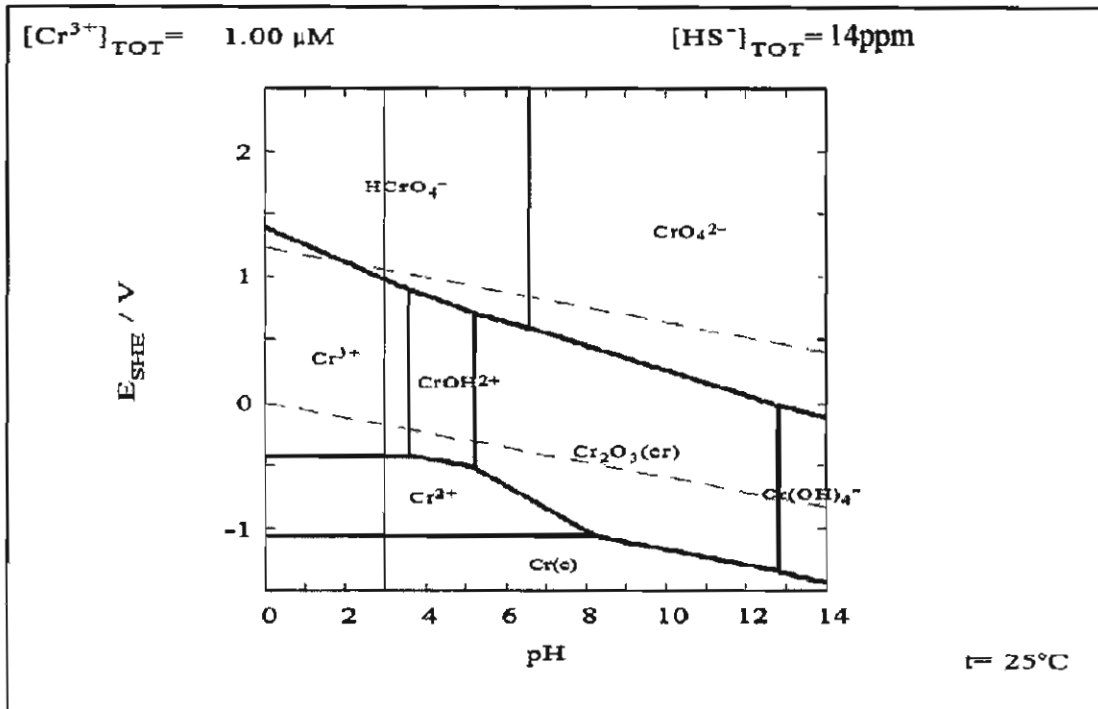
معادله واکنش‌های مربوط به انحلال آهن در محیط حاوی  $H_2S$  به شرح زیر است:



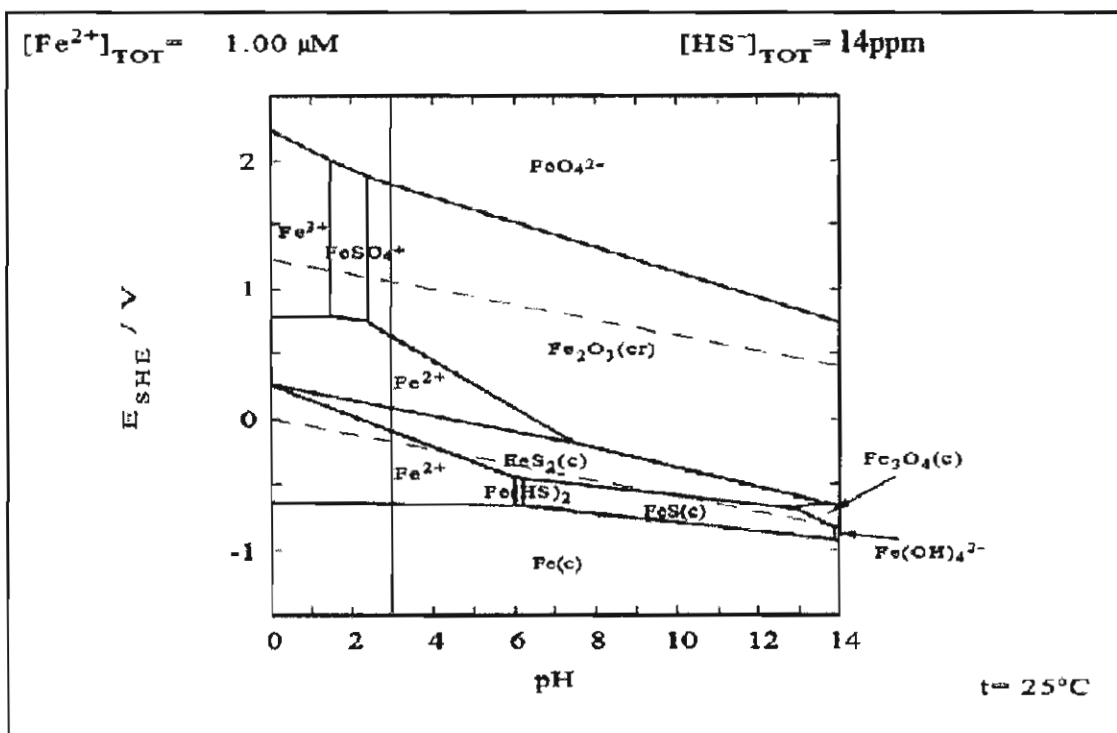
با توجه به نتایج مربوط به آزمون‌های خوردگی صورت گرفته، بروز رفتار خوردگی متفاوت در آلیاژهای مورد بررسی را می‌توان در تفاوت ترکیب شیمیایی آلیاژها و تفاوت در مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح هر آلیاژ دانست.

#### ۳-۳- بررسی دیباگرام‌های پوربه

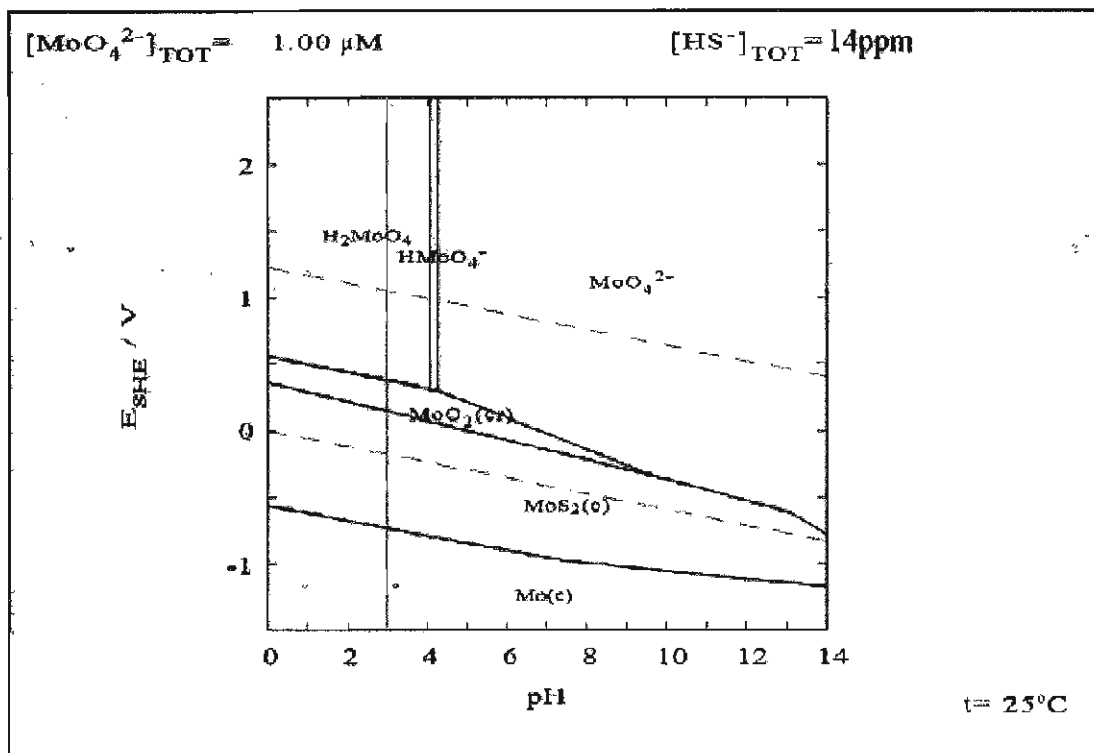
جهت بررسی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح از نمودار پوربه مربوط به عناصر تشکیل دهنده هر یک از



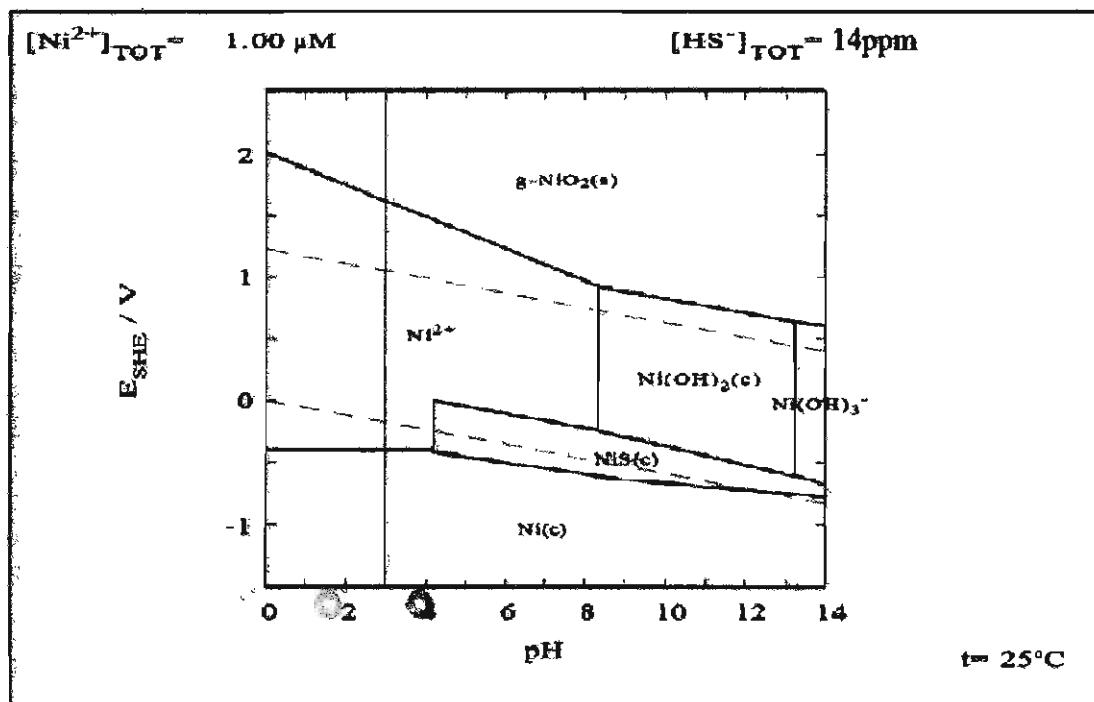
شکل ۳: نمودار پوره کروم در غلظت ۱۵ ppm H<sub>2</sub>S.



شکل ۴: نمودار پوره آهن در غلظت ۱۵ ppm H<sub>2</sub>S.



شکل ۵: نمودار پوربه مولیبدن در غلظت  $H_2S$  ۱۰ ppm.



شکل ۶: نمودار پوربه نیکل در غلظت  $H_2S$  ۱۰ ppm.

لایه سطحی آلیاژ 316L نیز حاوی FeS،  $Fe_{1-x}S$  و  $MoS_2$  می باشد. این نتایج پیش بینی های مربوط به دیاگرام های پوربه عناصر سازنده هر آلیاژ را در این محیط تایید می کند.

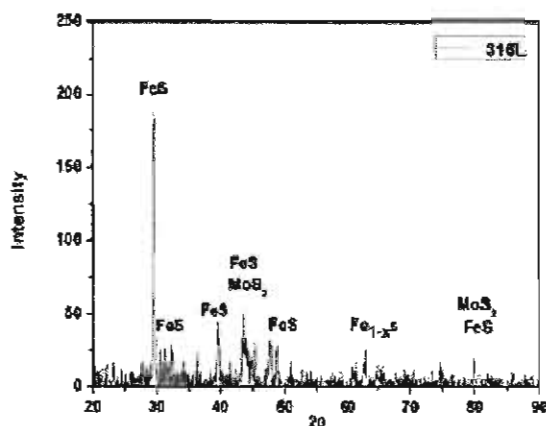
### ۳-۵- بررسی مورفولوژی لایه ها به کمک SEM

از آنجا که علاوه بر ترکیب شیمیایی لایه سطحی، شکل و مورفولوژی آن نیز در ایفای نقش یک لایه محافظ و ممانعت کننده از خوردگی حائز اهمیت است، به بررسی مورفولوژی لایه سطحی محصولات خوردگی با کمک تصاویر SEM پرداخته شد. نتایج تصاویر SEM در شکل های ۱۰-۱۲ آورده شده است.

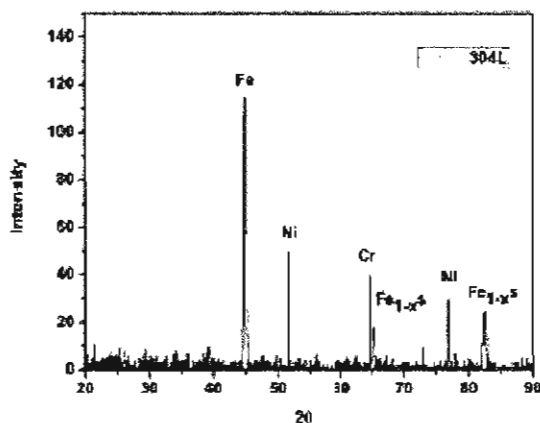
با توجه به تصاویر SEM لایه تشکیل شده از محصولات خوردگی در سطح آلیاژ فولاد زنگ نزن 316L نسبت به لایه تشکیل شده در سطح دو آلیاژ دیگر فشرده تر و یکنواخت تر و با تخلخل بسیار کمتر می باشد. علت را می توان با توجه به نتایج مربوط به بررسی ترکیب لایه سطحی در این آلیاژ، در نقش کمکی عنصر مولیبدن در ایجاد لایه سطحی حاوی  $MoS_2$  دانست. در این صورت لایه سطحی در سطح این آلیاژ با یکنواختی بالا و تخلخل کمتر تشکیل می شود که توانایی بالایی در ممانعت از خوردگی در این محیط خواهد داشت.

همچنین با مقایسه لایه تشکیل شده در سطح دو آلیاژ دیگر مشاهده شد که با وجود ترکیب شیمیایی یکسان، لایه سطحی تشکیل شده در آلیاژ فولاد کربنی بسیار متخلخل بوده و توانایی کمی در کاهش میزان خوردگی به نسبت لایه تشکیل شده بر سطح آلیاژ 304L از خود بروز می دهد.

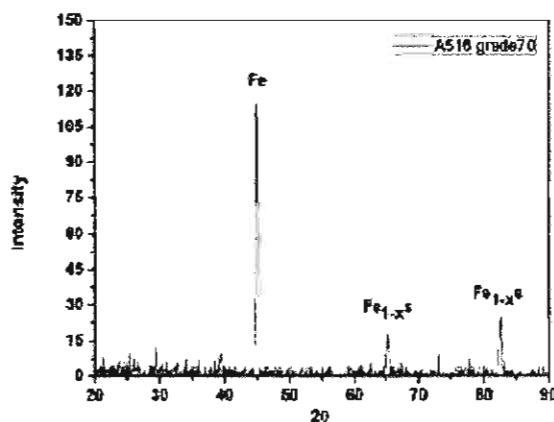
علت تفاوت مورفولوژی لایه سطحی تشکیل شده در سطح این دو آلیاژ را می توان به تفاوت ریزساختار هر آلیاژ نسبت داد. ریزساختار فولاد کربنی A516 شامل بسته های پرلیتی در یک زمینه فریتی می باشد. وجود همین ریزساختار غیر یکنواخت در آلیاژ فولاد کربنی A516 منجر به خوردگی غیر یکنواخت و در نتیجه تشکیل لایه سطحی از محصولات خوردگی به صورت غیر یکنواخت و متخلخل می شود.



شکل ۷: نتایج تست XRD مربوط به لایه سطحی فولاد زنگ نزن آستنیتی 316L.

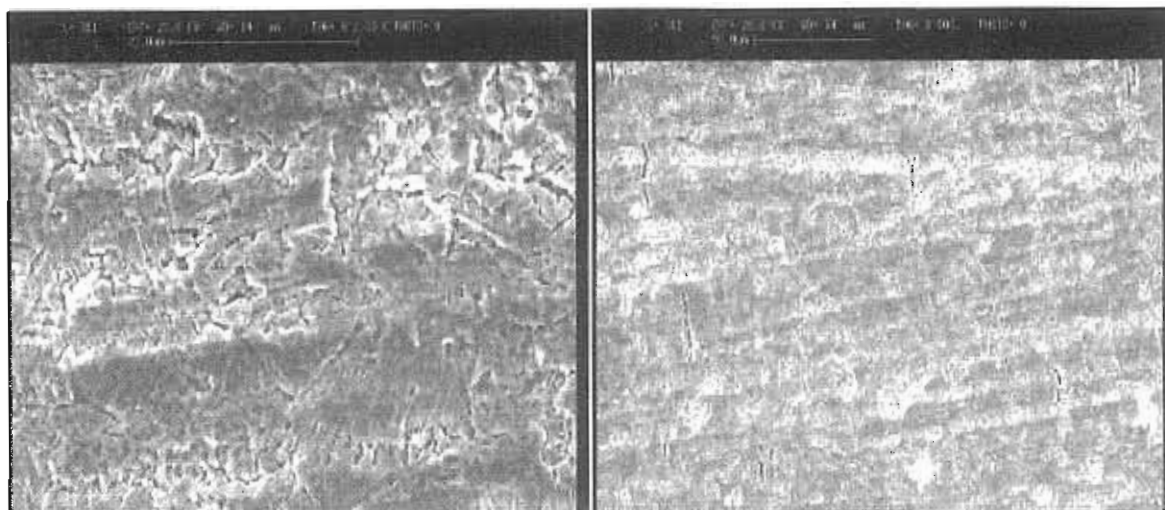


شکل ۸: نتایج تست XRD مربوط به لایه سطحی فولاد زنگ نزن آستنیتی 304L.

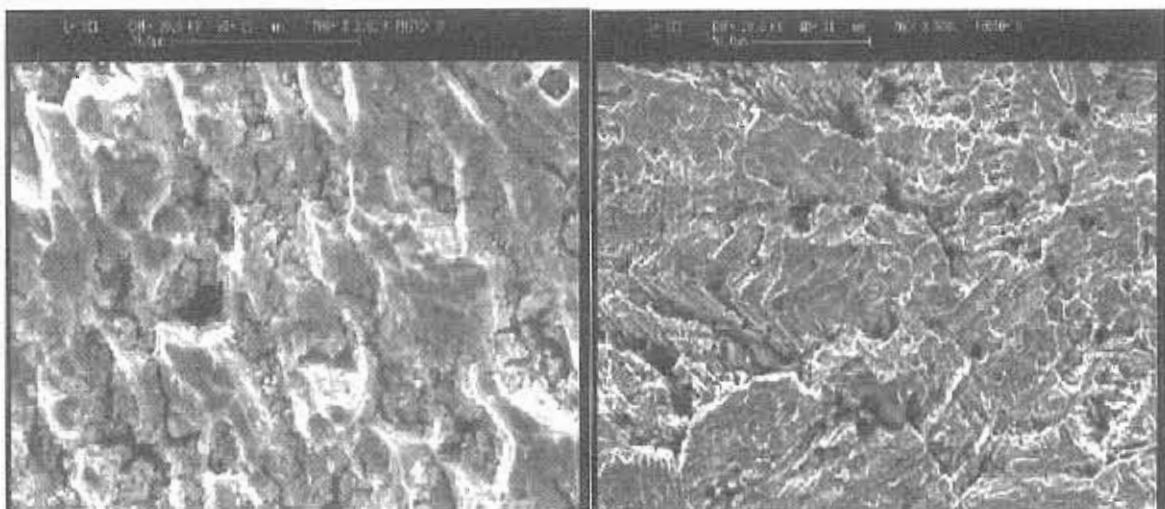


شکل ۹: نتایج تست XRD مربوط به لایه سطحی فولاد کربنی A516 grade70.

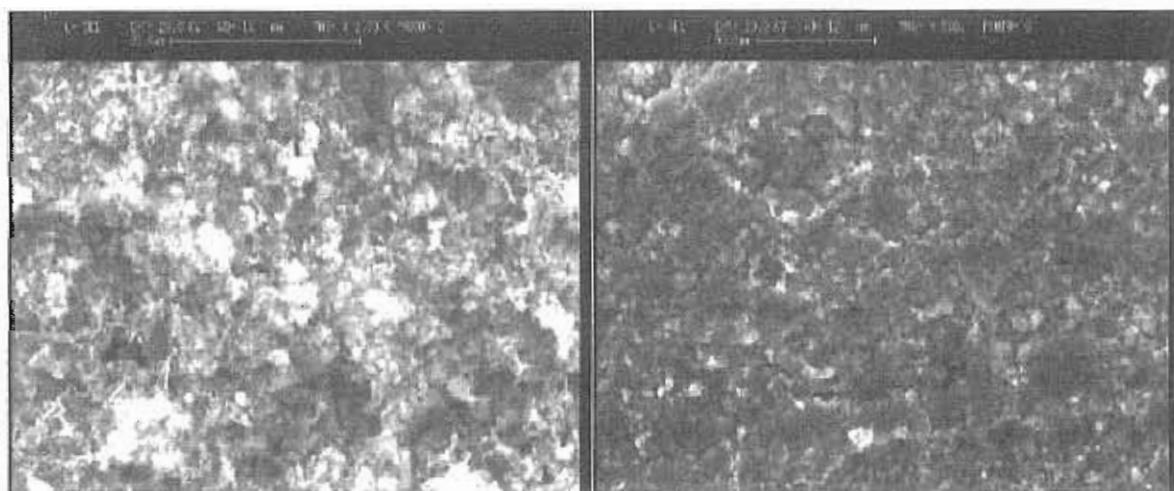




شکل ۱۰: تصاویر مربوط به محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح آلیاژ 316L.



شکل ۱۱: تصاویر مربوط به محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح آلیاژ 304L.



شکل ۱۲: تصاویر مربوط به محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح فولاد کربنی A516 grade 70.

## ۴- نتیجه گیری

✓ بررسی ترکیب شیمیایی و مورفولوژی لایه سطحی تشکیل شده در هر آلیاژ، حاکی از تشکیل لایه‌ای یکنواخت و متراکم از جنس FeS به همراه MoS<sub>2</sub> در سطح آلیاژ 316L است. همچنین لایه تشکیل شده در سطح هر یک از دو آلیاژ دیگر (304L و A516)، مشابه هم و از جنس FeS می باشد.

✓ علت تفاوت در میزان خوردگی آلیاژهای 304L و فولاد کربنی را می توان در تشکیل لایه یکنواخت تر و با تخلخل کمتر بر سطح آلیاژ 304L با ریزساختار آستنیتی نسبت به آلیاژ فولاد کربنی A516 با ریز ساختار پرلیتی- فریتی دانست.

نتایج مربوط به بررسی خوردگی هر یک از آلیاژها در غلظت‌های مختلف H<sub>2</sub>S محلول در زیر آورده شده است:

✓ نتایج حاکی از بیشترین مقاومت به خوردگی در آلیاژ فولاد زنگ نزن 316L و کمترین مقاومت خوردگی در آلیاژ فولاد کربنی A516 grade70 می باشد.

✓ نتایج حاکی از تفاوت رفتار خوردگی آلیاژها با افزایش غلظت H<sub>2</sub>S محلول می باشد. در دو آلیاژ فولاد زنگ نزن با افزایش غلظت H<sub>2</sub>S محلول، میزان خوردگی با شدت کمتری افزایش یافته و در آلیاژ فولاد کربنی ثابت و کاهش در نرخ خوردگی به میزان اندک قابل مشاهده است. تنها علت بروز این امر در خاصیت ممانعت کنندگی لایه سطحی تشکیل شده از محصولات خوردگی است.

## مراجع

- 1., "Corrosion Resistant Alloys for Oil and Gas Production: Guidance on General Requirements and Test Methods for H<sub>2</sub>S", Published for the European Federation of Corrosion Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, 2002.
2. C. Ren, D. Liu, Z. Bai and T. Li, Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide, Materials Chemistry and Physics, Vol. 93, 2005, Pp. 305-309.
3. K.L.J. Lee, S. Nestic, The Effect of Trace Amount of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> Corrosion Investigated by Using the EIS technique, NACE proceedings 2005, Paper No. 05630.
4. J. Banas, U. Lelek-Borkowsk, B. Mazurkiewicz, W. Solarski, Effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water, Electrochimica Acta, Vol. 52, 2007, Pp. 5704-5714.
5. T. Hemmingsen, F. Fusek, E. Skavas, Monitoring of the Corrosion Process on Sulphide Film Formation with Electrochemical and Optical Measurements, Electrochimica Acta, Vol. 51, 2006, Pp. 2919-2925.
6. C. Carvalho Silva, J. Pereira Farias, H. Batista de Santana, Evaluation of AISI 316L Stainless Steel Welded Plates in Heavy Petroleum Environment, Materials and Design, Vol. 3, 2009, Pp 1581-1587.
7. W. He O. Knudsen, S. Diplas, Corrosion of Stainless Steel 316L in Simulated Formation Water Environment with CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Cl, Corrosion Science, 2009, in press.
8. W. Sun, S. Nestic, A Mechanistic Model of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel, NACE proceedings, 2007, Paper No. 07655.
9. W. Sun, S. Nestic, Kinetics of Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Scale Precipitation in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion, NACE proceedings, 2006, Paper No. 06644.
10. B. Brown, S. Nestic, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion under Scale Forming Conditions, NACE proceedings 2005, Paper No. 05625.
11. H. H. Huang, J.T. Lee, Wen-Ta Tsai, Effect of H<sub>2</sub>S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions, Materials Chemistry and Physics, Vol. 58, 1999, Pp. 177-181.

12. A. Fragiel, S. Serna, R. Pérez, Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H<sub>2</sub>S environments, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005, Pp. 1303-1309.
13. H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, The Influence of Hydrogen Sulfide on Corrosion of Iron under Different Conditions, *Corrosion Science*, Vol. 42, 2000, Pp. 1669-1683.
14. X. Cheng, H. Ma, S. Chen, X. Chen, Z. Yao, Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulfide, *Corrosion Science*, Vol. 42, 2000, Pp. 299-311.
15. X. Cheng, H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Lei, R. Yu, d Z. Yao, Electrochemical behaviour of chromium in acid solutions with H<sub>2</sub>S, *Corrosion Science*, Vol. 41, 1999, Pp. 662-677.
16. P. Marcus, *Corrosion Mechanisms In Theory And Practice*, Second Edition, 2002, CRC Press.