
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).

Estudo da Cinética de formação de H₂S *in situ* a partir de soluções contendo ânion tiosulfato

Felippe S. Kerpen^a, Ettore Pilla^b, Tiago Renck^c, Tiago Falcade^d

Abstract

Flexible pipes are widely used as components in offshore oil and gas industry and have become object of research since this sector was implemented in the exploitation of ultra-deep and deepwater oil fields worldwide. However, if a damage occurs to the sheath, seawater can flood the annulus, the gases permeated from production fluid can then solubilize into liquid phase, leading to a potential corrosive environment to the armor wires. Currently, a massive number of tests and standards developed for materials qualification make use of gaseous H₂S, which is flammable and highly toxic, even at low concentrations. Therefore, it requires special facilities with specific safety features to perform corrosion tests. On the other hand, a non-toxic, metastable anion, named thiosulfate (S₂O₃²⁻) can be oxidized or reduced in order to generate H₂S. The aim of this study is to assess the applicability of the use of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in corrosion analysis of carbon steel wires.

Keywords: H₂S, thiosulfate, FeS scales.

Resumo

Tubulações flexíveis são componentes amplamente utilizados na indústria do óleo e gás, tornando-se objeto de estudo desde que foram implementados na produção de poços de petróleo em águas profundas e ultra profundas ao redor do planeta. Entretanto, caso a carcaça sofra algum dano, a água do mar pode alagar o espaço anular resultando em um ambiente potencialmente corrosivo para os arames da armadura. Atualmente, uma quantidade massiva de testes e padrões desenvolvidos para a qualificação e desenvolvimento de materiais utilizados nessa classe de dutos utiliza o H₂S gasoso, que é inflamável e altamente tóxico, mesmo em baixas concentrações. Em função disso, a realização dos testes de corrosão implica ter estruturas de segurança especialmente projetadas para esse fim. Entretanto, um ânion meta

^a Engenheiro de Materiais - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

^b Graduando em Engenharia Mecânica - Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

^c Mestre, Engenheiro Mecânico - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

^d Doutor, Professor, Engenheiro Metalúrgico - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

estável, não tóxico, chamado tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) pode ser oxidado ou reduzido com o intuito de gerar H_2S . O objetivo desse estudo é avaliar a aplicabilidade do tiosulfato como substituto ao sulfeto de hidrogênio para avaliação de corrosão dos arames de aço ao carbono dessas armaduras.

Palavras-chave: H_2S , tiosulfato, FeS scales.

Introdução

A produção de petróleo no mar implica instalações de arranjos submarinos que interligam todos os pontos de interesse. Se considerarmos por exemplo, o caso onde a cabeça do poço está submersa (completação molhada), isso envolve geralmente um conjunto de equipamentos eletro-hidráulicos, dutos (sendo eles rígidos, flexíveis ou híbridos) para transporte de fluidos de produção ou injeção, bem como cabos de transmissão de energia [1,2]. Os dutos flexíveis, podem ser classificados por aplicação [3], porém são essencialmente compostos por tramos de corpos tubulares multicamadas, interligados a equipamentos, plataformas, ou mesmo entre si, responsáveis por escoar óleo, água e/ou gás. De qualquer forma, a composição majoritária dessas tubulações é o aço ao carbono, e uma das aplicações desse é como armadura de tração, na forma de arames laminados normalmente dispostos em forma helicoidal ao redor das camadas mais internas, e por toda a extensão do duto [4,5]. Existem diversas normas que descrevem métodos e parâmetros para qualificação de dutos flexíveis [3,6,7], e o H_2S gasoso é utilizado em larga escala quando se trata das avaliações quanto a susceptibilidade do material à corrosão. Esses testes são um desafio porque o sulfeto de hidrogênio é letal se inalado acima de certo nível, inflamável e corrosivo para uma grande gama de materiais. Portanto, a manipulação deste gás requer instalações caras com características especiais de segurança. Uma alternativa interessante consiste em simular as condições ácidas através da utilização de substâncias que geram H_2S *in-situ*. Tsujikawa [8,9] propôs a possibilidade de substituir H_2S a partir de tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) no estudo da corrosão e corrosão sob-tensão de aços. Essa tendência foi amplamente estudada nas décadas seguintes [10–15,15–22], porém quando a tecnologia de dutos se encontrava em outro patamar do conhecimento e aplicação, utilizando tubulações rígidas em maior escala. Daí surge a oportunidade de estudar a viabilidade da substituição do ácido sulfídrico pelo tiosulfato em materiais que compõem as tubulações flexíveis utilizadas atualmente, onde a tendência é avançarmos cada vez mais para exploração e produção em lâminas d'água mais profundas e afastadas da costa, exigindo, portanto, uma performance em termos de custo e desempenho muito mais complexas. Além disso, comprovar a similaridade da ação do tiosulfato frente ao H_2S gasoso, implica expandir a ordem de grandeza na escala de estudos, já que a realização dos testes se tornaria mais palpável e econômica, que é refletida em todos os seguimentos da indústria do petróleo, bem como na expansão do conhecimento adquirido.

Metodologia

Amostras de aço ao carbono do tipo AISI 1070 foram cortadas via eletroerosão, com dimensões de 10 mm x 10 mm x 6 mm, lixadas com lixas de SiC em todas as faces (# 320 - # 1200) e cada amostra teve uma das faces maiores cobertas com uma resina de poliuretano com o intuito de facilitar a operacionalização das imersões, sem que houvesse alguma condição com eletrólito ocluso.

As amostras, em duplicata, foram submetidas a ensaios com diferentes tempos de imersão (1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 9 h, 48h e 72 h) utilizando soluções de cloreto de sódio 3,5 % em massa e tiosulfato de sódio 0,01 mol/L em cloreto de sódio 3,5 %. O pH das soluções foi ajustado para o valor de 2,9 utilizando ácido clorídrico 0,12 mol/L. Como comparativo, duas amostras foram submetidas a condições similares, porém utilizando uma mistura gasosa contendo 0,1 % de H₂S com balanço em nitrogênio (N₂) até a perceptível formação de filme escuro na superfície dos corpos de prova, resultando em um tempo de imersão de 48 h.

Foram realizadas medidas da concentração de íons ferrosos dissolvidos, por meio da química da fenantrolina, e de pH das soluções utilizadas no início e fim das imersões. Após retirados das soluções, os corpos de prova foram imediatamente secos com fluxo contínuo de N₂, e separados para caracterização visual, morfológica e estrutural.

Técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – ZEISS EVO, 20 kV) e Interferometria (Interferômetro BRUKER Contour GT-K) foram utilizadas afim de caracterizar morfológicamente o produto de corrosão formado, verificando a homogeneidade dos filmes, defeitos ou porosidades e obter a rugosidade superficial.

A cinética de crescimento do filme de produto de corrosão foi avaliada através de medidas de espessura de camada em corte transversal, para tal as amostras foram embutidas com uma resina epóxi bicomponente contendo partículas de Óxido de Zinco, passando por preparação metalográfica. Os cortes transversais foram analisados por MEV/EDS e Espectroscopia Raman (*Renishaw in Via Spectrometer*).

A caracterização eletroquímica foi feita com o intuito de mapear e comparar a formação dos filmes utilizado o H₂S gasoso e através do S₂O₃²⁻. Foram medidos os Potenciais de Circuito Aberto (OCP) para o aço, com e sem a adição de tiosulfato de sódio, e a partir do potencial obtido na primeira condição, foram levantadas as curvas de Cronoamperometria utilizando eletrodo inerte de platina. Essas também em meios contendo ou não o ânion tiosulfato. Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em meio desaerado e realizados utilizando um potenciostato Gamry – INTERFACE 1000E e eletrodo de Ag/AgCl como referência.

Resultados e discussão

Na caracterização eletroquímica, as amostras de aço foram monitoradas até a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) para cada uma das condições de meio, e, afora as condições de estabilidade se encontrarem em faixas diferentes de potencial, há, também, diferenças de comportamento entre elas logo no início da exposição. A Figura 1 mostra as três condições avaliadas na primeira hora de imersão, onde é perceptível um aumento similar do potencial entre os meios contendo somente cloretos e com o tiosulfato até 250 segundos de imersão. Isso provavelmente esteja associado ao momento em que se dê o início da formação

do produto de corrosão, enquanto para o meio contendo somente NaCl 3,5% observa-se uma tendência de queda, típica desse tipo de material em meios contendo cloretos. Já o potencial medido com a amostra submetida à injeção de gás sulfídrico na célula se mantém intermediário entre os demais. Inicialmente observa-se uma tendência de queda, sugerindo que a corrosão do substrato pelo meio é o processo dominante, seguido de um leve aumento próximo a 1000 s, onde possivelmente inicie a formação do filme de FeS, contudo ainda existe uma tendência de queda do potencial, ainda que ele volte a subir levemente após 2000 s. Isto indica que o filme que se forma não é contínuo para baixos tempos de imersão.

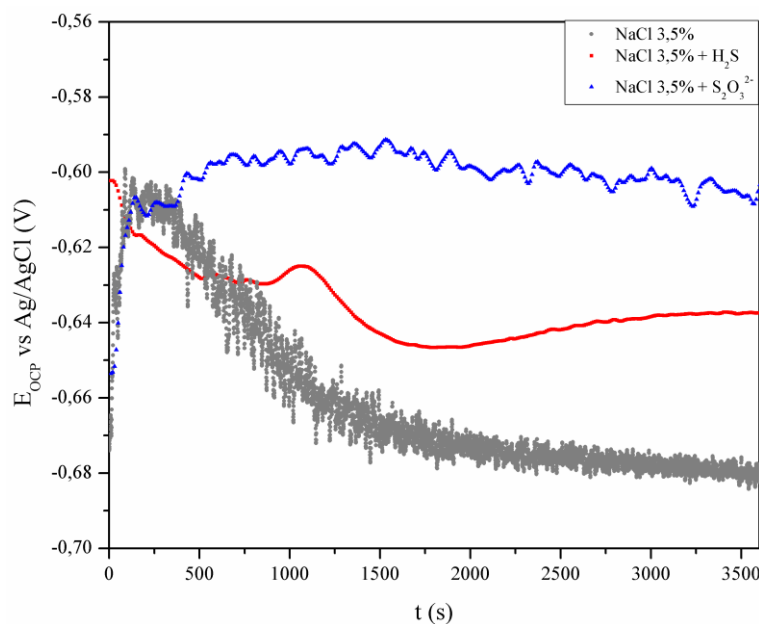


Figura 1 - OCP das amostras de aço frente à meios contendo apenas NaCl 3,5%, NaCl 3,5% + S₂O₃²⁻ e NaCl 3,5% com injeção de H₂S gasoso.

As curvas de cronoamperometria (Figura 2), foram executadas aplicando um potencial de -645 mV, obtidos para o aço em solução NaCl 3,5% + S₂O₃²⁻ em um eletrodo de platina, com área exposta de 0,0314 cm². As curvas mostram um rápido aumento da corrente catódica seguida de uma redução até a estabilização após alguns segundos de polarização, indicando uma taxa de reação constante.

Isoladas da interação com a superfície do aço, as cargas obtidas foram 128,6 C/cm² para o meio contendo NaCl 3,5% + S₂O₃²⁻ e 69,3 C/cm² para o NaCl 3,5%. A diferença entre os valores obtidos (59,3 C/cm²) nos dá uma ideia aproximada de carga envolvida desconsiderando a evolução de hidrogênio devido ao potencial aplicado apenas no meio contendo cloretos dissolvidos. Considerando a formação do gás sulfídrico através da reação estequiométrica de desproporcionamento do ânion tiosulfato, proposta por diversos autores [8,9,12,22,23], o balanço de matéria formada em mols de H₂S por área exposta do eletrodo de trabalho com essa carga é de $1,54 \times 10^{-4}$ mol H₂S/cm².

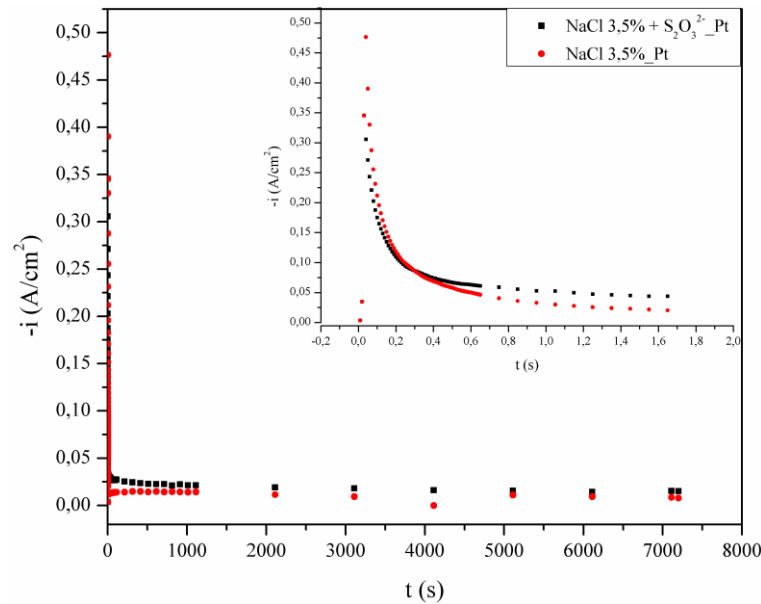


Figura 2 - Cronoamperometria medida em um eletrodo de platina com área de 0,0314 cm², aplicando o potencial de -645 mV, para os meios contendo NaCl 3,5%, com e sem adição do ânion tiosulfato.

A partir dos ensaios de imersão nas soluções contendo tiosulfato, observa-se a formação de filmes escuros na superfície do aço, que se desprendiam mais facilmente do substrato em maiores tempos de imersão. Além disso, conforme o aumento do tempo de imersão há também o aumento da área recoberta por produto de corrosão como pode ser visto na Figura 3, que ilustra o aspecto visual de um corpo de prova antes do ensaio, com amostras retiradas após 1 h e 72 h de imersão, respectivamente.



Figura 3 - Aspecto visual da formação de produto de corrosão em relação ao tempo de imersão: (a) Antes da imersão; (b) Após 1 h de imersão; (c) Após 72 h de imersão.

O comportamento tanto do pH como da concentração Fe^{2+} dissolvido nas soluções, ao final dos diferentes tempos de imersão, mostrou-se crescente e linear com o aumento do tempo de ensaio (Figura 4). Essa tendência indica que houve corrosão contínua do ferro proveniente do substrato.

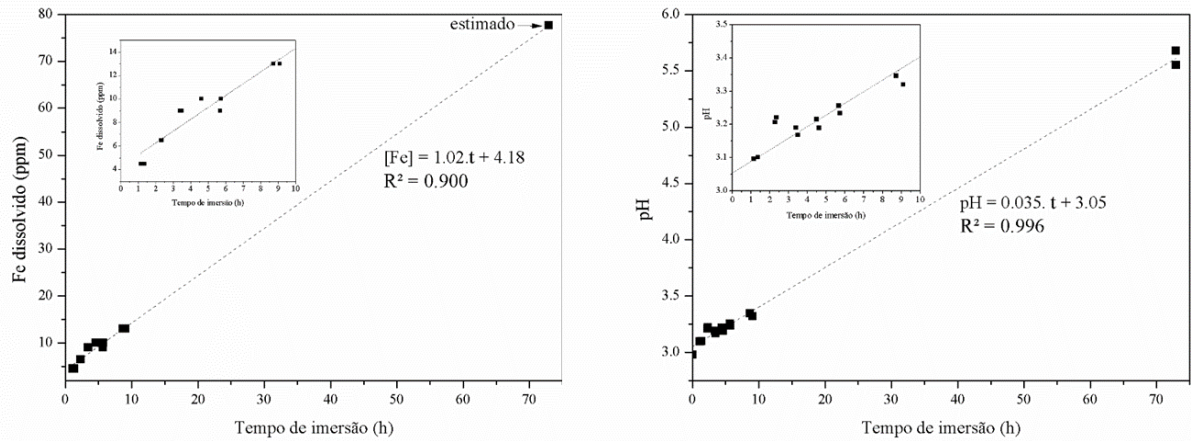


Figura 4 - Análises das soluções após os diferentes tempos de imersão do aço em solução contendo tiosulfato: (a) ferro dissolvido; (b) pH.

A formação da camada de filme sobre as amostras mostrou-se irregular para baixos tempos de imersão, com zonas em que é possível detectar o substrato da camada formada. Essa característica é mostrada na Figura 5 que, combinada aos espectros obtidos por EDS das regiões supracitadas de uma amostra imersa por 1 h, torna possível distinguir claramente essa formação descontínua.

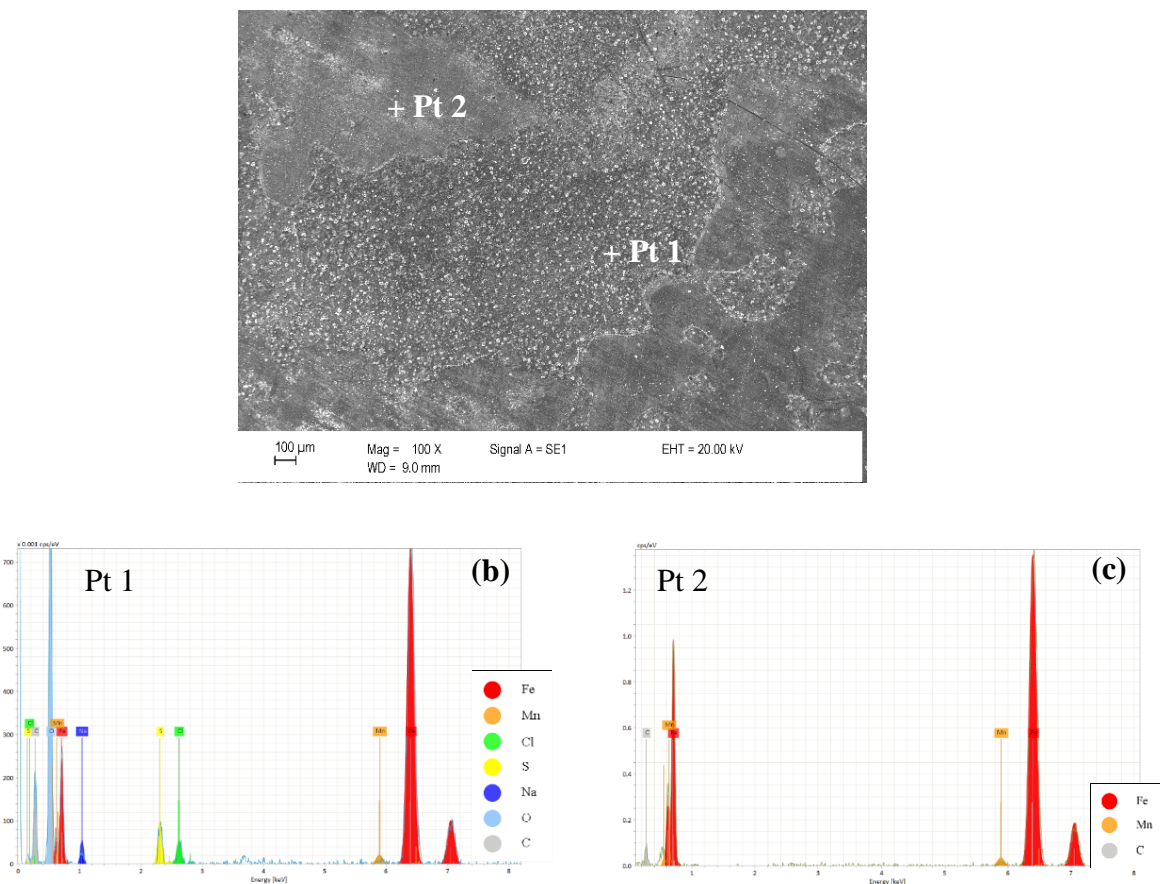


Figura 5 - Formação irregular de filme para tempos de imersão pequenos: (a) MEV com aumento de 100x de uma amostra com 1 h de imersão; (b) e (c) espectros de EDS dos pontos 1 e 2, respectivamente.

De maneira análoga, a obtenção das imagens provenientes de amostras com maiores tempos de imersão (acima de 4 h), permitem observar uma mudança nessa tendência, em que o recobrimento do substrato passa a ser contínuo, entretanto é perceptível o surgimento de imperfeições de forma globular no crescimento dessa camada (Figura 6).

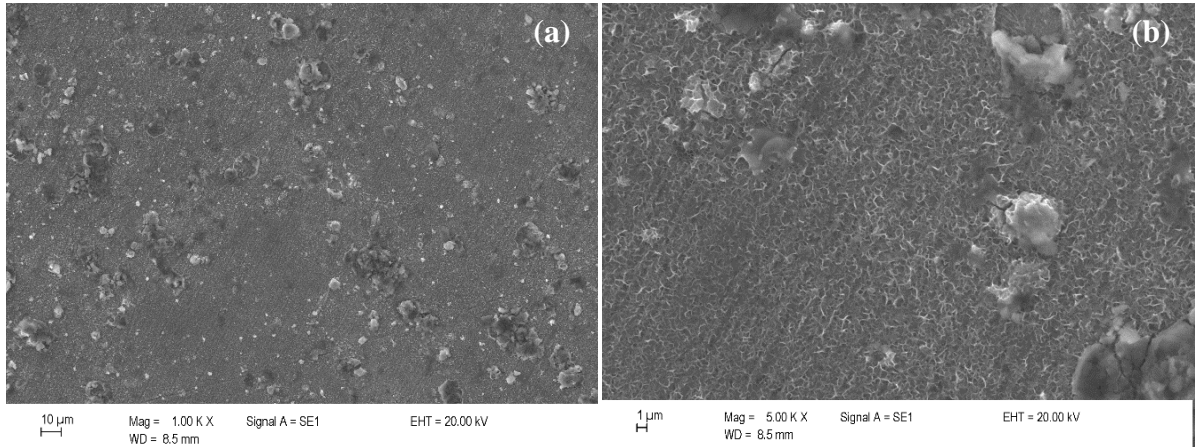


Figura 6 – Recobrimento contínuo do substrato em amostras com tempo de imersão de 4 h. Em destaque a formação de glóbulos durante a formação: (a) MEV com aumento de 1000x – Imersão 4 h; (b) MEV com aumento de 5000x – Imersão 4 h.

A medida que o tempo de imersão aumenta, é possível observar o crescimento da rugosidade média (R_a) das amostras (Figura 7), indicando uma maior quantidade de particulados na superfície. Para longos tempos de imersão parece ocorrer destacamento destes particulados [24], levando a uma redução da rugosidade.

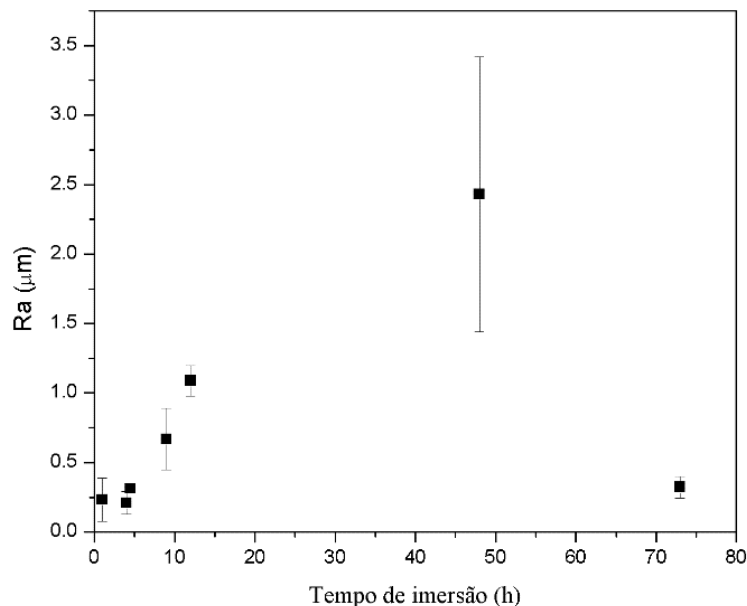


Figura 7 - Comportamento da rugosidade superficial das amostras submetidas aos diferentes tempos de imersão em soluções contendo o íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

A Figura 8 mostra a micrografia em corte transversal da amostra após 6h de imersão. Em (a) é possível observar que se forma um filme contínuo. Através dos mapas de EDS mostrados nas Figuras 8 (b) e (c) é possível observar que o filme forma uma camada densa rica em S próxima a superfície da amostra e que se torna menos compacta com o aumento da espessura, existe pouca difusão de Fe ao longo da espessura do filme, o que indica que o S preferencialmente atravessa o filme para formar o FeS na interface com o substrato.

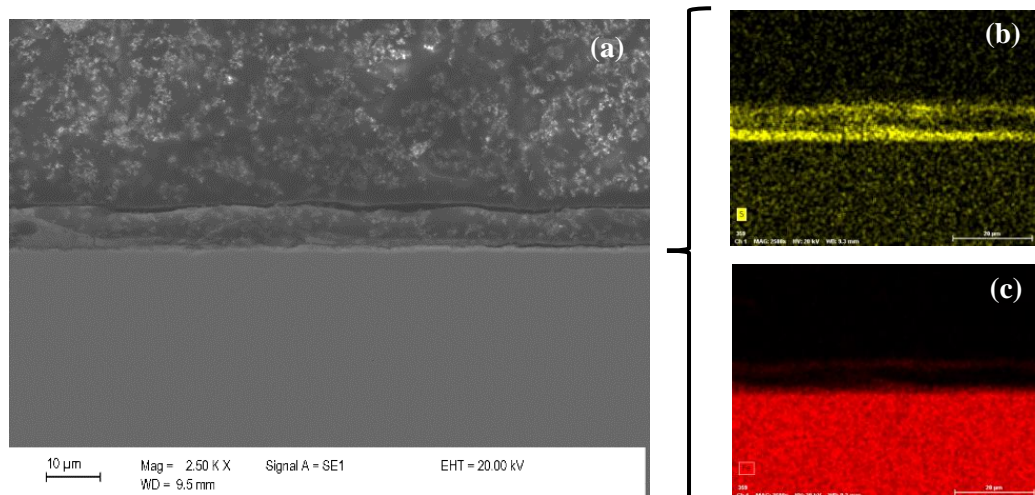


Figura 8 - Formação de camada de produto de corrosão em uma amostra imersa por 6 h em solução contendo 10^{-2} mol/L de $S_2O_3^{2-}$: (a) imagem em MEV com aumento de 2500 X; (b) mapa de EDS do S; (c) mapa de EDS do Fe.

As medidas de espessura de camada para os diferentes tempos de imersão estão mostradas na Figura 9. Observa-se um aumento rápido da espessura de camada para os primeiros tempos de imersão, seguido de um aumento contínuo, mas com taxas cada vez menos acentuadas. Este tipo de crescimento se adequa bem a um modelo logarítmico de crescimento dos filmes, que por sua vez é característico de processos de crescimento por difusão de um dos elementos através do filme, como indicado pelos resultados de EDS. A partir dos resultados é possível obter a taxa de crescimento dos filmes, que mostrou um valor de $12,2 \mu\text{m}/\text{década}$

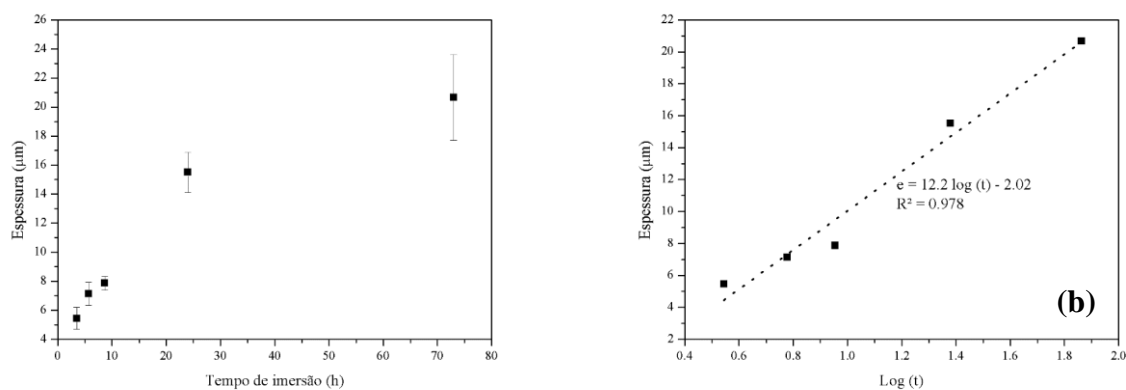


Figura 9 – Comportamento do crescimento de filmes com o tempo: (a) Espessura de filmes versus tempo de imersão; (b) linearização dos dados de espessura seguindo um modelo logarítmico de crescimento.

As amostras submetidas ao ensaio de imersão, sob injeção de H_2S gasoso na solução, mostraram uma cinética de formação mais lenta quando comparada àquelas dos meios contendo 10^{-2} mol/L de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Dessa forma, o ensaio teve duração de 48 h, buscando obter uma formação significativa de produto de corrosão aderido ao substrato do aço, e assim uma comparação mais significativa.

A Figura 10 mostra que mesmo com 48 h de ensaio, a formação de filme no substrato ainda possui aspecto irregular, assemelhando-se aos padrões observados em corpos de prova expostos ao tiosulfato por 6 h.

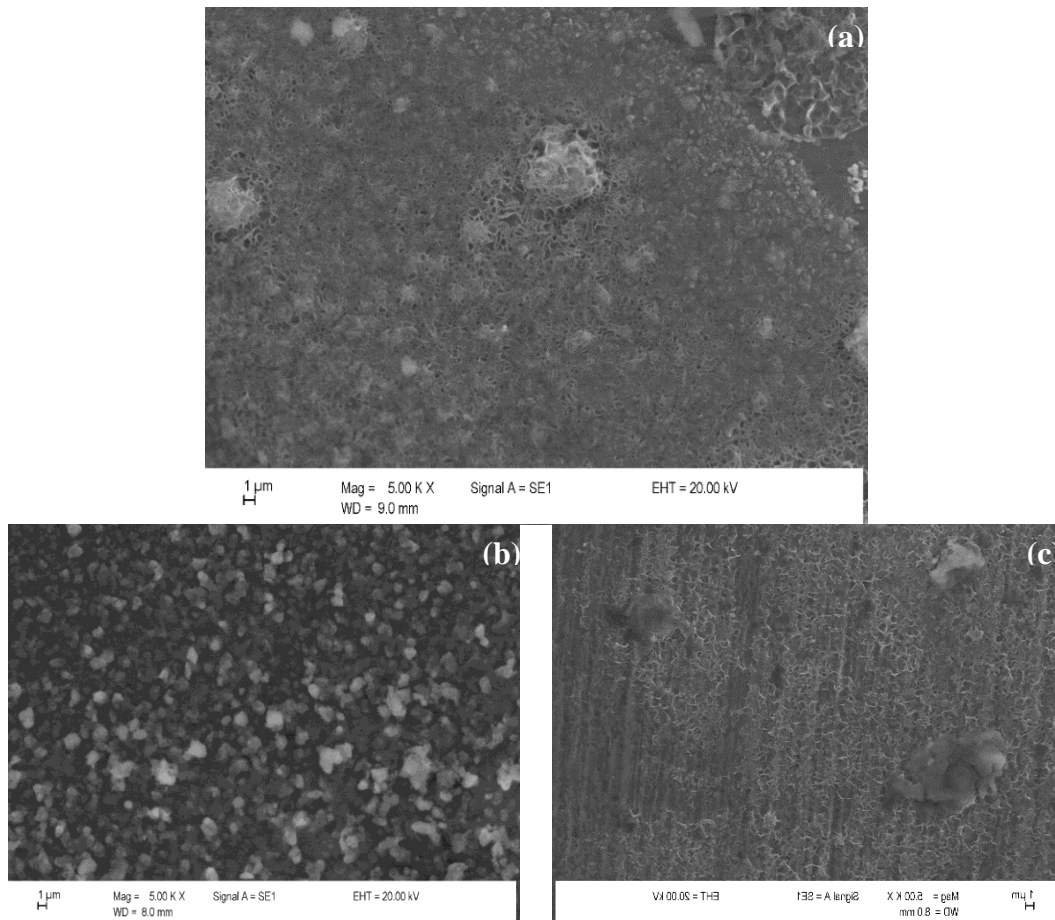


Figura 10 - Micrografias evidenciando a morfologias dos filmes formados na superfície do aço em: (a) 48 h de imersão com injeção de H_2S gasoso; (b) 48 h de imersão em solução contendo 10^{-2} mol/L de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; (c) 6 h de imersão em solução contendo 10^{-2} mol/L de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Por fim os filmes foram analisados por espectroscopia Raman, com o intuito de identificar o tipo de produto de corrosão formado. A Figura 11 indica o espectro Raman para os filmes obtidos a partir das imersões em NaCl 3,5% + $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e NaCl 3,5% + H_2S , além dos espectros padrão obtidos no banco de dados *RRUFF™ Project* [25] para a *Mackinawite* [26] e *Hematite* [27]. Observa-se os picos característicos da *Mackinawite* [28–31], este produto é tipicamente originado na corrosão do ferro por H_2S . Sendo um bom indicativo da similaridade entre os produtos formados pelos dois tipos de agentes agressivos. Muitas das amostras apresentaram início de formação de um produto de corrosão avermelhado, típico da corrosão do ferro em

ambiente úmido, este produto pode aparecer misturado à *Mackinawite* [28,30,31] e mascarar o resultado, mas também existem diversas outras formas estáveis do FeS com estruturas e estequiometrias que variam de acordo com as características específicas da formação [32,32–37], portanto deseja-se ainda estudar os sistemas utilizando difração de raios-x que possibilitará uma melhor separação dos produtos formados, bem como determinar sua estequiometria precisa.

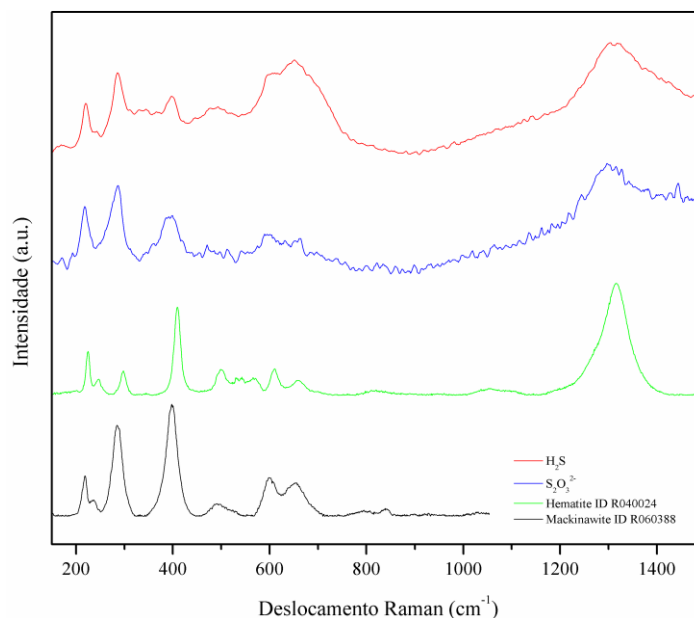


Figura 11 - Espectros Raman dos padrões de *Hematite*, *Mackinawite* e espectros dos filmes formados a partir das soluções contendo o íon tiosulfato e ácido sulfídrico em meios contendo cloretos.

Conclusões

A superfície é completamente revestida para tempos de imersão maiores que 1h em solução contendo o íon tiosulfato;

O filme forma uma camada homogênea com deposição de partículas globulares superficiais;

A rugosidade média aumenta com o tempo de imersão até 48h associado a uma maior quantidade de partículas globulares;

O filme obtido a partir de H₂S gasoso se mostrou heterogêneo, com cobertura incompleta da superfície e a espessura não pode ser medida;

A espessura dos filmes obtidos a partir de tiosulfato aumentou seguindo um comportamento linear com o logaritmo do tempo;

A constante da velocidade de crescimento foi de 12,2 μm/década;

A variação do potencial de circuito aberto mostrou tendência de formação de um filme contínuo em soluções contendo tiosulfato, ao passo que em soluções contendo H₂S gasoso, houve oscilações indicando a formação de filmes descontínuos.

Os espectros Raman mostraram formação de *Mackinawite*, com presença de *Hematite*.

Os resultados demonstraram que é possível obter H₂S a partir da reação com tiosulfato, no entanto, na concentração testada, a quantidade de H₂S e a seu efeito com respeito à corrosão do aço se mostraram diferentes daqueles obtidos por H₂S gasoso, não sendo aplicável nestas condições.

Referências bibliográficas

- [1] C.A.D. Lemos, *Análise de fadiga em risers flexíveis*, Doutorado em Engenharia, Programa de engenharia naval e oceânica, Instituto de pósgraduação e pesquisa em engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- [2] L.A.S. de Negreiros, *Avaliação da resistência à fadiga e corrosão-fadiga da armadura de tração de um riser flexível retirado de operação*, Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/150496> (accessed February 3, 2017).
- [3] API 17J, *API SPECIFICATION 17J: Specification for Unbonded Flexible Pipe*, 4rd ed., Washington, D.C., 2014.
- [4] Y. Bai, Q. Bai, *Subsea pipelines and risers*, 1st ed, Elsevier, Kidlington, Oxford, 2005.
- [5] D. FERGESTAD, S.. LØTVEIT, *Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes*, 3rd ed, Marintek, NTNU, 4Subsea, Trondheim, 2014.
- [6] ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2, *Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 2: Cracking-resistant carbon and lowalloy steels, and the use of cast irons*, 2015.
- [7] API RP 17B, *API Recommended Practice 17B / ISO 13628-11*, Washington, D.C., 2008. http://www.booksfiles.org/xiazai/API_53_e4_pre.pdf (accessed January 10, 2017).
- [8] S. Tsujikawa, T. Kudo, H. Ogawa, J. Sakai, Y. Fujiwara, T. Fukuda, A. Kuhara, M. Noyama, K. Tamaki, *A New Test Method for Predicting Pitting Corrosion Resistance of CRA's in Sour Environment*, *Corros.* 88. (1988).
- [9] S. Tsujikawa, A. Miyasaka, M. Ueda, S. Ando, T. Shibata, T. Haruna, M. Katahira, Y. Yamane, T. Aoki, T. Yamada, *Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys*, *Corrosion.* 49 (1993) 409–419.
- [10] D.D. Macdonald, B. Roberts, J.B. Hyne, *Corrosion of carbon steel during cyclical exposure to wet elemental sulphur and the atmosphere*, *Corros. Sci.* 18 (1978) 499–501.
- [11] J.T. Ho, G.P. Yu, *Pitting corrosion of Inconel 600 in chloride and thiosulfate anion solutions at low temperature*, *Corrosion.* 48 (1992) 147–158.
- [12] P. Marcus, E. Protopopoff, *Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300 C*, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1741–1752.
- [13] M.H. Abd Elhamid, B.G. Ateya, K.G. Weil, H.W. Pickering, *Effect of thiosulfate and sulfite on the permeation rate of hydrogen through iron*, *Corrosion.* 57 (2001) 428–432.
- [14] E. Hörnlund, J.K.T. Fossen, S. Hauger, C. Haugen, T. Havn, T. Hemmingsen, *Hydrogen diffusivities and concentrations in 520 M carbon steel under cathodic protection in 0.5 M NaCl and the effect of added sulphite, dithionite, thiosulphate, and sulphide*, *Int J Electrochem Sci.* 2 (2007) 82–92.
- [15] J.M. de Farias, *Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex Utilizados na Indústria de Petróleo*, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2013. <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10009321.pdf> (accessed April 10, 2017).
- [16] M. Kappes, G.S. Frankel, R. Thodla, M. Mueller, N. Sridhar, R.M. Carranza, *Hydrogen Permeation and Corrosion Fatigue Crack Growth Rates of X65 Pipeline Steel Exposed to Acid Brines Containing Thiosulfate or Hydrogen Sulfide*, *CORROSION.* 68 (2012) 1015–1028. doi:10.5006/0636.

- [17] M. Kappes, G.S. Frankel, N. Sridhar, R.M. Carranza, Reaction paths of thiosulfate during corrosion of carbon steel in acidified brines, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) C195–C204.
- [18] M. Kappes, G.S. Frankel, N. Sridhar, R.M. Carranza, Corrosion Behavior of Carbon Steel in Acidified, Thiosulfate-Containing Brines, *CORROSION*. 68 (2012) 872–884. doi:10.5006/0610.
- [19] M. Naghizadeh, D. Nakhaie, M. Zakeri, M.H. Moayed, Effect of Thiosulfate on pitting corrosion of 316SS I. Critical pitting temperature and pit chemistry, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) C71–C77.
- [20] D. Nakhaie, M. Zakeri, M. Naghizadeh, M.H. Moayed, Effect of Thiosulfate on Pitting Corrosion of 316SS II. Metastable Pitting and Transition to Stability, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) C121–C127.
- [21] A.F. Ballesteros, J.A.P. Gomes, I.S. Bott, Corrosion Evaluation of SAW Welded API 5L X-80 Joints in H₂S-Containing Solution, *Mater. Res.* 18 (2015) 417–426. doi:10.1590/1516-1439.368714.
- [22] Y. Wang, G. Wu, L. He, P.M. Singh, Effect of Thiosulfate on Metastable Pitting of 304L and S32101 in Chloride-and Thiosulfate-Containing Environment, *Corrosion*. 72 (2016) 628–635.
- [23] M.A. Kappes, Evaluation of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in sour corrosion fatigue studies, The Ohio State University, 2011. http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=osu1322090561 (accessed January 9, 2017).
- [24] G. Genchev, K. Cox, T.H. Tran, A. Sarfraz, C. Bosch, M. Spiegel, A. Erbe, Metallic, oxygen-containing reaction products after polarisation of iron in H₂S saturated saline solutions, *Corros. Sci.* 98 (2015) 725–736. doi:10.1016/j.corsci.2015.06.017.
- [25] - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, (n.d.). http://rruff.info/general=r060388/rruff_id/asc/display=default/ (accessed March 14, 2018).
- [26] Mackinawite R060388 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, (n.d.). <http://rruff.info/mackinawite/R060388> (accessed March 14, 2018).
- [27] Hematite R040024 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, (n.d.). <http://rruff.info/hematite/source/asc/display=default/R040024> (accessed March 14, 2018).
- [28] J.-A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémazeilles, P. Refait, Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3247–3255. doi:10.1016/j.corsci.2008.08.041.
- [29] G. Billon, B. Ouddane, J. Laureyns, A. Boughriet, Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3586–3592. doi:10.1039/b102404n.
- [30] W. Sun, S. Nešić, S. Papavinasam, Kinetics of corrosion layer formation. Part 2—Iron sulfide and mixed iron sulfide/carbonate layers in carbon dioxide/hydrogen sulfide corrosion, *Corrosion*. 64 (2008) 586–599.
- [31] C. Avril, V. Malavergne, R. Caracas, B. Zanda, B. Reynard, E. Charon, E. Bobocioiu, F. Brunet, S. Borensztajn, S. Pont, M. Tarrida, F. Guyot, Raman spectroscopic properties and Raman identification of CaS-MgS-MnS-FeS-Cr₂FeS₄ sulfides in meteorites and reduced sulfur-rich systems, *Meteorit. Planet. Sci.* 48 (2013) 1415–1426. doi:10.1111/maps.12145.

-
- [32] A. Picard, A. Gartman, D.R. Clarke, P.R. Girguis, Sulfate-reducing bacteria influence the nucleation and growth of mackinawite and greigite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 220 (2018) 367–384. doi:10.1016/j.gca.2017.10.006.
- [33] S.J. Kuhn, M.K. Kidder, D.S. Parker, C. dela Cruz, M.A. McGuire, W.M. Chance, L. Li, L. Debeer-Schmitt, J. Ermentrout, K.C. Littrell, M.R. Eskildsen, A.S. Sefat, Structure and property correlations in FeS, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 534 (2017) 29–36. doi:10.1016/j.physc.2016.12.006.
- [34] Q. Wang, J. Leal, I. Syafii, A.E. Mukheles, T. Chen, F. Chang, M. Espinosa, S. Aramco, Iron Sulfide and Removal in Scale Formation Sour Gas Wells, in: *Soc. Pet. Eng., Aberdeen, Scotland, UK, 2016*: pp. 11–12. doi:10.2118/179869-MS.
- [35] L.M. White, R. Bhartia, G.D. Stucky, I. Kanik, M.J. Russell, Mackinawite and greigite in ancient alkaline hydrothermal chimneys: Identifying potential key catalysts for emergent life, *Earth Planet. Sci. Lett.* 430 (2015) 105–114. doi:10.1016/j.epsl.2015.08.013.
- [36] W. Sun, S. Papavinasam, S. Netic, Kinetics of iron sulfide and mixed iron sulfide/carbonate scale precipitation in CO₂/H₂S corrosion, *Corros.* 2006. (2006). <http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/nesic/papers/fulltext/conference-84.pdf> (accessed August 1, 2017).
- [37] C. Duret-Thual, D. Costa, W.P. Yang, P. Marcus, The role of thiosulfates in the pitting corrosion of Fe-17Cr alloys in neutral chloride solution: electrochemical and XPS study, *Corros. Sci.* 39 (1997) 913–933.