

Inhibidor de corrosión a base de amida-imidazolina-zinc

Manríquez Ramírez María Elena¹, Manzo Robledo Arturo^{1,2}, Urbina Valle Efrén¹,
Arce Estrada Elsa Miriam², de los Santos Camas Gerardo²

¹Laboratorio de Investigación en Físicoquímica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional
ESIQIE, UPALM, Edif. Z, Secc. 5, 2o Piso, México, D.F., México, CP 07738.

²Sección de estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional
ESIQIE, UPALM, Edif. 8, 3er piso México, D.F., México, CP 07737.

mmanriquez@ipn.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2016

RESUMEN

En el presente estudio, presenta sustancias orgánicas tipo amida-imidazolina y amida-imidazolina modificadas con zinc sintetizadas por métodos químicos con el fin de ser utilizadas como inhibidores de corrosión. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por técnicas electroquímicas y técnicas espectrofotométricas tales como IR y Raman. Resultados preliminares demostraron que el material sintetizado, inhibe el proceso de corrosión en 80%, como fue determinado por las curvas de polarización (pendientes de Tafel, perfiles log i versus E), indicando que el mecanismo de reacción de corrosión es modificado con respecto a los mecanismos en solución libre de inhibidor. Por otro lado, los estudios por IR y Raman indican claramente la presencia de grupos funcionales correspondientes a la sustancia orgánica sintetizada. Por ¹H RMN presenta también señales de la amida-imidazolina.

Palabras claves: síntesis orgánica, corrosión, electroquímica, inhibidor.

ABSTRACT

In this study, presents amide-type imidazoline measure organic substances and imidazoline modified zinc synthesized by chemical methods in order to use it as corrosion inhibitors. The synthesized materials were characterized by spectrophotometric techniques and electrochemical techniques such as IR and Raman. Preliminary results showed that the synthesized material, inhibits the corrosion process by 80%, as determined by the polarization curves (Tafel slopes, profiles log i versus E), indicating that the reaction mechanism of corrosion is changed from mechanisms inhibitor in free solution. Moreover, the IR and Raman studies clearly indicate the presence of appropriate functional groups to the synthesized organic substance. ¹H NMR also shows signs of the amide-imidazoline.

Key words: organic synthesis, corrosion, electrochemistry, inhibitor.

INTRODUCCIÓN

Dentro de la gran extensión de la investigación en ciencia de materiales y corrosión, se ha observado una tendencia creciente al desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión cuya característica principal que sea amigable con el ambiente y de baja toxicidad.

Los inhibidores de corrosión son muy usados en la industria petrolera (extracción y petroquímica), en la cual se añaden para inhibir la corrosión en ambientes de sulfuro de hidrógeno y/o dióxido de carbono entre otros. Entre los materiales tradicionalmente empleados en tuberías para la industria química y en la industria petrolera en particular, para la extracción, producción y transporte del crudo y del gas natural se encuentran los aceros microaleados. Este tipo de aceros son materiales nobles, que sin embargo, están sometidos a condiciones extremas de corrientes de proceso, como son mezclas de aceites crudos y/o gases, agua salada (salmuera), ácidos inorgánicos (como el clorhídrico) y orgánicos, entre otras sustancias que ejercen una acción corrosiva conjunta. Asimismo las temperaturas de transporte y proceso son relativamente elevadas (de 50°C a 60°C), lo que agrava el fenómeno de corrosión (C-Rena et al 2005, Z, F Yin et al 2008, D.A López, 2003, J. Amri et al 2008, S. Tsujikawa, 1993, M.B. Kermani, 2003, M.G. Hay et al, 2001, P. Hart 2009, J.L. Albarrán, J.L. Albarrán, 2002 y J.L. González et al 1997). Todo esto resulta en problemas de degradación del material en tiempos de servicio bastante cortos, ocasionando pérdidas económicas importantes. De aquí la importancia de la aplicación de inhibidores de corrosión, los cuales aportan ahorros considerables a la industria.

La corrosión se considera un proceso electroquímico por tanto un inhibidor de corrosión puede ser definido como un compuesto químico, el cual adicionado en pequeñas cantidades (ppm) al medio corrosivo reduce eficazmente la velocidad de corrosión, altera las reacciones catódica y/o la anódica y consecuentemente reduce la velocidad de corrosión. El inhibidor de corrosión adicionado al medio corrosivo para proteger al metal, puede ser adsorbido en la interface metal/solución.

Los inhibidores también son generalmente aceites, grasas o ceras que contiene pequeñas cantidades de aditivos orgánicos. La elección entre el empleo de aceite o cera como vehículo depende de 1) la duración relativa que se desee tenga la protección, dando por lo general a la cera una vida más larga, y 2) el factor de facilidad para eliminar el compuesto antes de la puesta en servicio de las piezas o elementos de máquinas que se han protegido, siendo el aceite más fácil de eliminar tanto por frotación como por disolventes. El espesor de las capas de protección que se aplica varía desde 0.1 hasta 2.5 mm.

Como aditivos orgánicos adecuados se emplean aminas orgánicas, naftenato de zinc, diversos productos de oxidación del petróleo, sales de aceites sulfurados con metales alcalinos y alcalinotérreos y varios otros compuestos (O. Olivares-Xometl et al, 2008).

El zinc es uno de los metales más utilizados en estructuras y partes expuestas a la atmósfera (en interiores o exteriores), generalmente como recubrimiento. En la mayoría de los casos, se emplea en aplicaciones en las que su buena resistencia a la corrosión atmosférica y su relativo bajo costo son factores determinantes. La industria automotriz es el mayor mercado para los aceros recubiertos con zinc, con la dura competencia del aluminio y el plástico. Su utilización en la protección del acero es amplia (cerca de la mitad del consumo anual de zinc). Por todo esto, es de gran relevancia el conocimiento de los mecanismos que intervienen en el proceso corrosivo de este metal al interaccionar con la atmósfera. El tipo de corrosión más común en el zinc es la corrosión atmosférica, debido a su extensa aplicación en aceros galvanizados expuestos a la atmósfera, ya que presenta un mejor comportamiento frente a este tipo de corrosión que el acero al carbono. La protección del zinc se produce por tres razones:

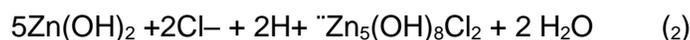
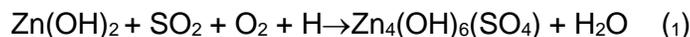
El efecto "barrera": al recubrirse el acero con zinc, se evita el contacto directo de este con las especies agresivas del medio.

Su acción galvánica: cuando hay discontinuidades, poros o roturas en el recubrimiento, el zinc ejerce una protección galvánica o catódica en estos sitios, formando una película de productos de corrosión densa y adherente que “rellena” las discontinuidades. El grado de protección depende de las dimensiones de las discontinuidades y del espesor del recubrimiento.

El pH de sus productos de corrosión: los productos de corrosión del zinc son alcalinos y tienden a proporcionar una protección adicional porque neutralizan la acidez de la humedad condensada en la superficie.

En la mayoría de los estudios posteriores se ha corroborado el marcado efecto del SO₂ y de los cloruros. (S. Deng et al 2011) publicó, a finales de los 80, una revisión muy completa de la información existente hasta esa fecha sobre los mecanismos de formación de los compuestos de zinc más comunes y sobre la influencia de la contaminación y los parámetros meteorológicos en el fenómeno.

Con esta información se ha intentado establecer mecanismos y modelos predictivos de comportamiento. En atmósferas contaminadas (SO_x, Cl⁻), el hidróxido de zinc formado inicialmente reacciona con los contaminantes presentes para formar la correspondiente sal (de carácter básico) en el límite hidróxido/aire, siempre y cuando el pH en la capa de humedad superficial sea suficientemente elevado.



Las sales básicas de zinc se forman discontinuamente en la superficie, con apariencia de “islas”. Estas islas crecen progresivamente hasta unirse y formar una capa que cubre completamente el metal y lo protege de ataques posteriores.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n y se considera que su conductividad eléctrica favorece la reacción catódica. Además, se ha sugerido que las propiedades electrónicas de los productos de corrosión del zinc varían de aislantes a semiconductoras, dependiendo del ambiente y los elementos de aleación.

Se han realizado también diversos estudios sobre la cinética y los mecanismos de reacción de la corrosión del acero en diferentes ambientes. Se ha establecido que tanto la cinética como el mecanismo de reacción dependen de la composición del medio agresivo. Esto es, de la presencia de CO₂, H₂S y Cl⁻, entre otros, así como de las condiciones de operación, la temperatura, presión y velocidad del fluido. Se han empleado técnicas gravimétricas y electro-químicas en estos estudios y se ha demostrado que la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es una herramienta muy útil en el estudio de la corrosión, ya que permite separar las contribuciones de los diferentes fenómenos que se presentan en estos ambientes de acuerdo a su velocidad de reacción, y mediante el modelado, a través de circuitos eléctricos equivalentes, ha sido posible establecer las características físicas, químicas y eléctricas de la interface metal(tubería)/solución (medio corrosivo).

En el presente trabajo de investigación aplicada se propone la síntesis de inhibidores de corrosión. Con el fin de evaluar las propiedades más significativas y las eficiencias de las sustancias sintetizadas, técnicas espectrofotométricas (IR-RAMAN), analíticas-morfológicas y estructurales, físicas-gravimétricas, técnicas electro químicas-acopladas (Tafel y EIS).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis de materiales

En un reactor de vidrio con capacidad para 250 ml se mezclan a 40°C con agitación vigorosa 4.18 Kg-mol de Ácido oleico y 4.18 Kg-mol gr de dietilentriamina. La mezcla se aumentó gradualmente la temperatura hasta alcanzar una temperatura de 150°C por 3 horas. En este proceso se elimina aproximadamente 75Kg ml de agua. Posteriormente se destila subiendo la temperatura a 235°C y manteniendo esa temperatura durante 6 horas. El producto final es como un líquido viscoso color ámbar. En un reactor de vidrio con capacidad para 3000 lt se mezclan a temperatura ambiente con agitación vigorosa 3Kg-mol de Amido-imidazolina con carbonato de Zinc en una relación 1:1. La reacción es exotérmica y espontánea, no requiere de mucho tiempo para su formación, el producto final es un líquido muy espeso color ámbar.

Caracterización de los materiales sintetizados

Las sustancias sintetizadas fueron caracterizadas por espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) y RAMAN con el fin de verificar las estructuras moleculares formadas. Raman and FTIR spectra were obtained with a micro RAMAN spectrophotometer from Confocal-Labram model HR800. The products of reaction were analyzed by ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR). Analyses were made in a Varian Oxford 300MH3 apparatus.

Medidas electroquímicas

Técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización (RP), Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con electrodos estáticos, fueron empleadas con el fin de comprender el estado de la superficie en ausencia y en presencia de la sustancia multifuncional. El electrodo fue acero -1015 (API 52XL)- comercial (A=1.31 cm²) utilizado en ductos que transportan hidrocarburos. Una celda electroquímica convencional a tres electrodos fue utilizada para los estudios electroquímicos. Un electrodo de grafito fue usado como contra-electrodo y un electrodo de calomel (ECS) como electrodo de referencia. un potenciostato /galvanostato (Princeton Applied Research 263A) o Autolab (30-2) fueron empleados para el registro de las señales obtenidas por voltametría lineal (LV), voltametría cíclica (CV), impedancia (EIE) y/o potencial a circuito abierto. Las soluciones fueron medios corrosivos (NaCl a concentraciones controladas) simulando las condiciones reales. Gas argón fue utilizado para eliminar perturbaciones por oxígeno disuelto y para mantener una agitación uniforme.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de amida-imidazolina

La Figura 1 presenta el espectro FTIR de la amida imizadolina, y la amina- imidazolina dopada con Zn. En ambos espectros se observan bandas de vibración a 3306 y 1552 cm⁻¹ correspondientes al alargamiento del grupo N-H de una amina secundaria. Las señales a 2849 y 2923 cm⁻¹ corresponden a los grupos CH₃ y CH₂ respectivamente y son debidas a la cadena oleica y a grupos cercanos a la amida imidazolina. Por otro lado, señales de vibración de alargamiento y flexión del grupo C-N son observadas en 1664, 1536, 1437, 1299 y 1260 cm⁻¹. Con la incorporación de zinc (curva B, Figura 1) se muestra un traslape con las señales correspondientes a la imidazolina con la señal de Zinc, esta señal es evidente en la región comprendida entre 1664 y 1437 cm⁻¹. La banda ancha a 3447 cm⁻¹ es debida a la interacción de electrones del grupo-NH₂ con los cationes de Zinc. También a 700 cm⁻¹ la banda se encuentra más ancha e intensa, debido a la interacción de la imidazolina con el zinc.

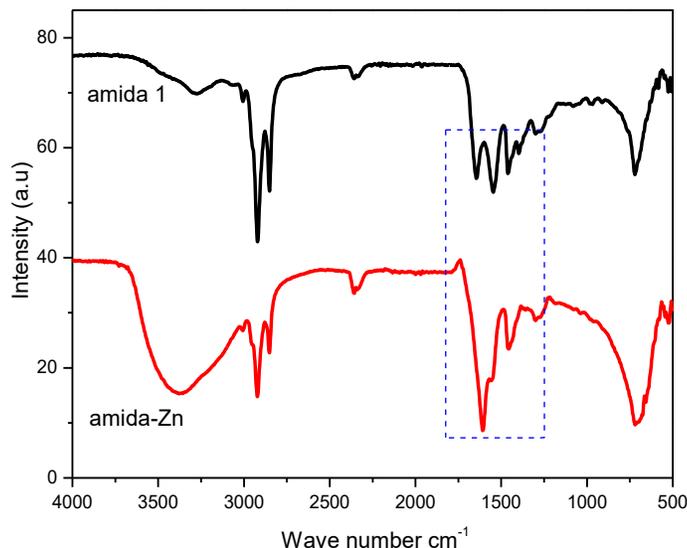


Figura 1. Espectro FTIR de la a) amida imizadolina, y b) amina- imidazolina

La Figura 2 se presenta el espectro de Raman de la mida-imidazolina, se puede observar vibraciones similares a las obtenidas en infrarrojo. La banda de vibración a 1078 cm^{-1} corresponde a la interacción C-H y la señales a 1260 , 1299 y 1437 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de alargamiento y flexión respectivamente del grupo C-N. No son observadas otras señales.

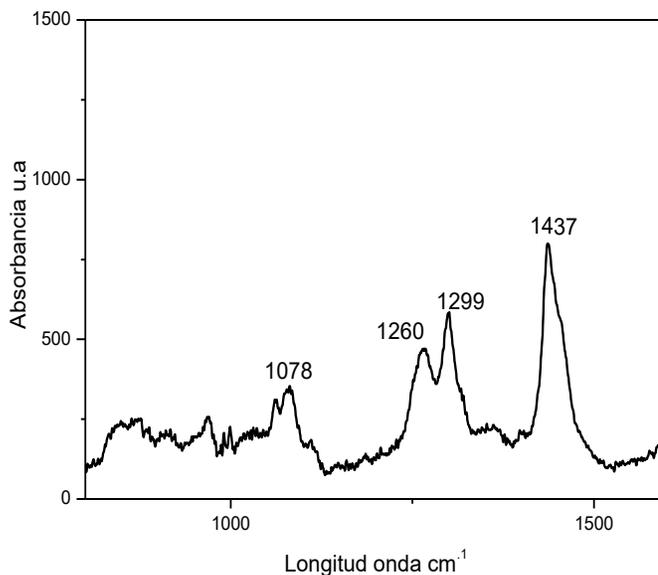


Figura 2. Espectro Raman de amino-imidazolina

El espectro Raman de la amida imidazolina mostrado en la Figura 3 presenta bandas de vibración a 3306 y 1552 cm^{-1} correspondiente la vibración de alargamiento y flexión respectivamente del grupo N-H de la amina, las señales a 2849 y 2923 cm^{-1} corresponden a los grupos C-H presentes. La señal a

470 cm^{-1} correspondientes a la interacción de Zn con los compuestos orgánicos, la señal se muestra intensa.

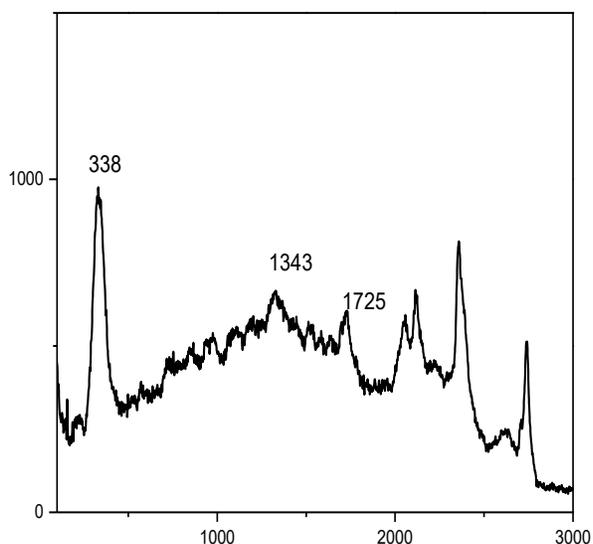


Figura 3. Espectro Raman de amino-imidazolina dopada con Zinc

Resonancia Magnética Nuclear confirma la obtención del producto a base de amida-imidazolina $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm})$: H_1 (0.76, t, $J=6.2$ Hz, 3H), H_{2-7} (1.15, s, 20H), $\text{H}_{8,11}$ (1.89, m, 4H), $\text{H}_{9,10}$ (5.20, m, 2H), H_{16} (1.51, m, 2H), H_{19} (2.99, t, $J=6.2$ Hz 2H), H_{20} (2.71, t, $J=5.9$ Hz 2H), H_{21} (2.35, t, $J=9.4$ Hz 2H). Las señales triples para los protones metílicos 21, 22 se localiza a 3.13 y 3.55 ppm, la señal a 6.17 ppm pertenece al acoplamiento HN del grupo amida.

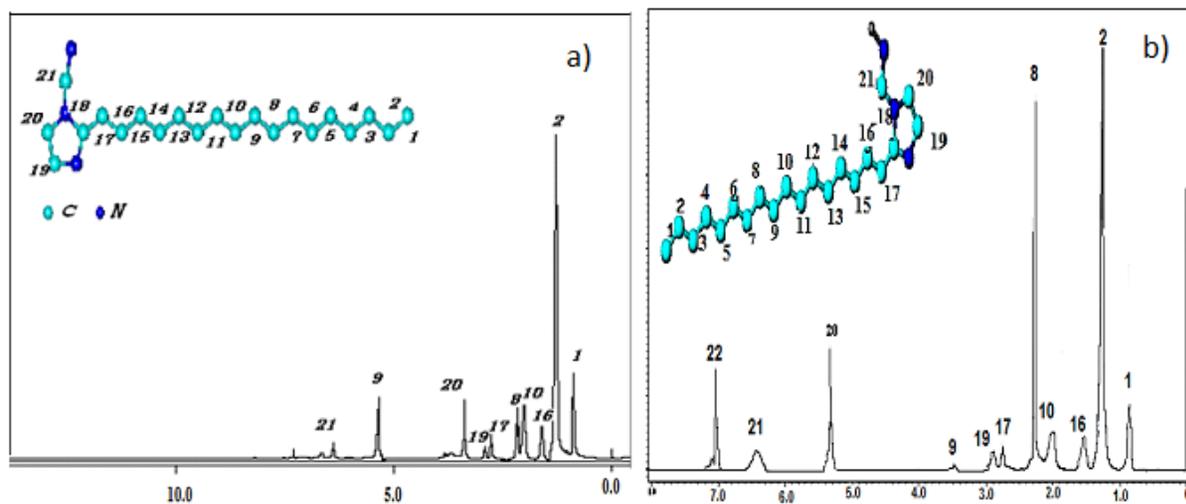


Figura 4. Espectro ^1H RMN de a) amida-imidazolina, b) amida-imidazolina dopada con Zinc

Resonancia Magnética Nuclear confirma la obtención del producto a base de amida-imidazolina acomplejada con Zinc.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm})$: $\text{H}_1(0.76, \text{t}, \text{J}=6.2 \text{ Hz}, 3\text{H})$, $\text{H}_{2-7}(1.15, \text{s}, 20\text{H})$, $\text{H}_{8,11}(1.89, \text{m}, 4\text{H})$, $\text{H}_{9,10}(5.20, \text{m}, 2\text{H})$, $\text{H}_{16}(1.51, \text{m}, 2\text{H})$, $\text{H}_{19}(2.99, \text{t}, \text{J}=6.2 \text{ Hz}, 2\text{H})$, $\text{H}_{20}(2.71, \text{t}, \text{J}=5.9 \text{ Hz}, 2\text{H})$, $\text{H}_{21}(2.35, \text{t}, \text{J}=9.4 \text{ Hz}, 2\text{H})$. Las señales triples para los protones metílicos 21, 22 se localiza a 3.13 y 3.55 ppm, la señal a 6.17 ppm pertenece al acoplamiento HN-C del grupo amida. A Mayor a 7 ppm se presenta en acoplamiento N-M.

La compleja ion entre el metal y el compuesto de amida imizadolina causa cambios en el desplazamiento químico observado por $^1\text{H NMR}$ observe en la figura 4b, el desplazamiento por RMN puede ser causado por protones del heterociclo del nitrógeno coordinado al ion metal, el cual ya ha sido discutido por otros autores [21] una disminución de la densidad electrónica de el anillo de la midazolina por efecto σ a campos bajos, e inversamente proporcional a la distancia. En el caso se Zinc o la parte metálica lo que ocurre es que el enlace π de la parte metálica del orbital d dentro del sistema π ligante incrementa la densidad π de los carbonos del anillo el cual causa cambio del ambiente químico de los protones del anillo. En casi todas las posiciones el efecto de σ es pequeño y cambio esperado para el metal tiene un significante importancia debido a la unión del metal con el ligante.

Caracterización electroquímica

Bajo este contexto de caracterización, técnicas electroquímicas como análisis de curvas de polarización (CP), mediciones de la resistencia a la polarización (RP), son comúnmente empleadas en la evaluación de inhibidores, Figura 2. Por ejemplo, densidades de corriente de corrosión o las eficiencias de los inhibidores pueden ser estimadas a partir de la extrapolación de las curvas de polarización; o por cálculos hechos a partir de medidas de resistencia a dicha polarización (características i-E). En algunos casos, ecuaciones de isotermas de adsorción en la interfaz metal-solución (-inhibidor) a partir de graficas eficiencia del inhibidor (η) versus concentración del inhibidor (C_{inh}) en estudio, pueden ser obtenidas. El efecto de los inhibidores en la interfaz electrodo-electrolito puede ser clasificado por: i) efecto por bloqueo geométrico de la especie inhibidora adsorbida en la superficie del metal; ii) efecto de bloqueo de los sitios activos sobre la superficie del metal por la especie inhibidora, y iii) efecto electrocatalítico del inhibidor o a sus productos de reacción. Para el caso del modo (i) ha sido demostrado [21] que el efecto del inhibidor hacia la corrosión proviene de la disminución del área sobre la superficie del metal. Mientras tanto, para los casos (ii) y (iii) los efectos de inhibición son debidos a cambios en las barreras de energía de activación promedio de las reacciones anódicas y catódicas en el proceso de corrosión. Bajo este contexto, la Figura 5 muestra las curvas de polarización (grafica de Tafel, E versus $\log i$) obtenidas en una solución de NaCl + HCl como electrolito soporte y a una velocidad de barrido de 0.166mV/s usando como electrodo de trabajo acero al carbón AISI-1018 (curva A). Para fines de comparación, la curva (B) corresponde al electrolito soporte en presencia de amida-imidazolina dopada con zinc. Es importante hacer notar que en presencia de inhibidor, los desplazamientos de potencial son más marcados hacia valores más nobles (negativos). Además, la corriente de corrosión ($i_{corr(inh)}=6.14 \times 10^{-6}\text{A}$) disminuye con respecto a la solución de referencia ($i_{corr}=2.7 \times 10^{-5}\text{A}$) [50], con un factor de eficiencia [51] dado por $E_p=(i_{corr}-i_{corr(inh)})/i_{corr}$ de ca. 80%. En general, este comportamiento indica que el proceso de oxidación es inhibido mayormente por los casos (ii) y (iii). Note que en la solución modificada con amida-imidazolina libre de zinc, el fenómeno de corrosión aumenta significativamente (curva C, Figura 5).

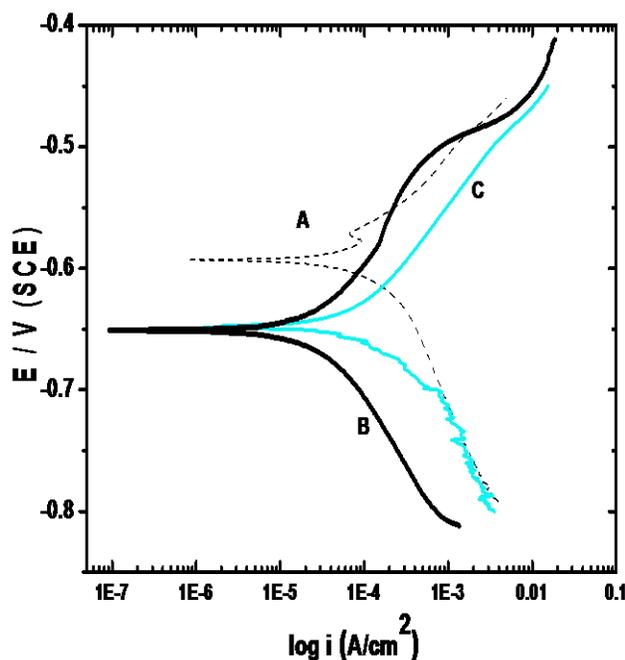


Figura 5. Característica potencial (E) versus corriente ($\log i$) e3 obtenidas en una solución de $1.0M$ $NaCl + 0.01M$ HCl . Electrodo de trabajo: acero al carbón AISI-1018. (A) Solución libre de inhibidor, (B) amida-imidazolina modificada con zinc, y (C) amida-imidazolina libre de zinc. Velocidad de barrido $0.166mV/s$

Figura 6 muestra las curvas de polarización (gráfica de Tafel, E versus $\log i$), a diferentes concentraciones de la sustancia sintetizada (soportada en una matriz monomérica), obtenidas a una velocidad de barrido de $20mV/s$ en una solución de $NaCl$ $0.01M$ como electrolito soporte ($20mL$). Para fines de comparación, la curva (A) corresponde a la solución de referencia (libre de inhibidor). Es importante hacer notar que a medida que la concentración del inhibidor aumenta (curva a con respecto a la curva E), los desplazamientos de potencial son más marcados hacia potenciales más nobles ($E_{V_{inh}=100} = -0.65 V/SCE$ con respecto a $E_{V_{inh}=0} = -0.7V/SCE$). Además, la corriente de corrosión ($i_{corr(inh)}$) disminuye con respecto a la solución de referencia (i_{corr}), con un factor de eficiencia $E_p = (i_{corr} - i_{corr(inh)}) / i_{corr}$ de ca. 80% . En general, éste comportamiento indica que el proceso de oxidación es inhibido por efectos electrocatalíticos y/o debido al bloqueo de los sitios activos en la superficie metálica. Por otra parte, los diagramas de Nyquist (no mostrados) obtenidos por impedancia electroquímica entre $100kHz$ y $10mHz$ usando como electrolito soporte una solución de $NaCl$ $0.01M$ y diferentes concentraciones de inhibidor, indican que entre la solución libre de inhibidor y las soluciones con inhibidor, importantes cambios en la forma de los perfiles fueron evidentes, indicio de que los mecanismos de reacción interfaciales no son los mismos (procesos difusionales). Mientras que en el perfil sin inhibidor, la transferencia de carga predomina en el proceso. Además, a concentraciones mayores a $25 \mu L$, los efectos de inhibición son menos marcados, indicando que existe una concentración óptima. Similares resultados fueron obtenidos por polarización, (ver Figura 6).

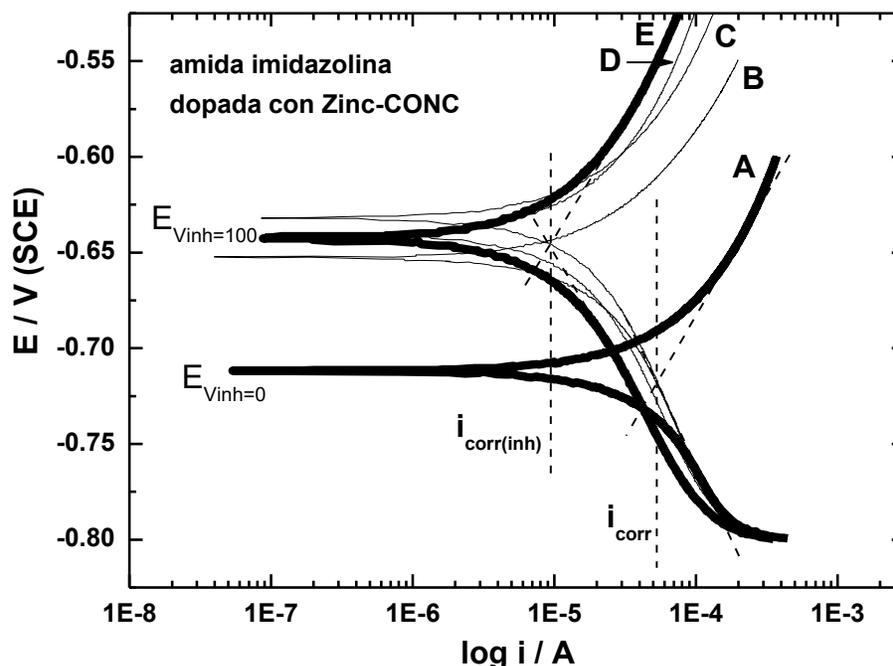


Figura 6. Curvas de Tafel en NaCl 0.1M a diferentes concentraciones de inhibidor: (A) 0, (B) 25, (C) 50, (D) 75 y (E) 100 μ L. Velocidad de barrido 20mV/s

CONCLUSIONES

Sustancias orgánicas basadas en amidas fueron sintetizadas por rutas químicas para ser aplicadas en el control de la corrosión. Las sustancias provocan una disminución importante en el proceso de oxidación del metal comercial utilizado (alrededor del 80%). Esta propiedad de inhibición está íntimamente ligada a las características intrínsecas de la molécula orgánica dada por la ruta de preparación y el soporte solubilizante empleado.

REFERENCIAS

- C. Rena, D. Liu, Z. Bai, T. Li, (2005). Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide”, *Materials Chemistry and Physics*, **93**, 305–309.
- D.A. Lopez, W.H. Schreiner, S.R. De Sánchez, S.N. Simison, (2003). “The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers An XPS and SEM characterization”, *Applied Surface Science*, **207**, 69–85,
- J.L. Albarrán, A. Aguilar, L. Martínez, H.F. López, (2002) “Corrosion and cracking behavior in an API-X80 steel exposed to sour gas environments”, *Corrosion*, **58**, 783–792,.
- J. Amri, E. Gulbrandsen, R.P. Nogueira, (2008). The effect of acetic acid on the pit propagation in CO₂ corrosion of carbon steel”, *Electrochemistry Communications*, **10**, 200–203.
- J.L. González, R. Ramirez, J.M. Hallen R.A. Guzmán, (1997). Hydrogen-induced crack growth rate in steel plates expomed to sour environments”, *Corrosion*, **53**, 935–943,

M.B. Kermani, A. Morshed (2003), "Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production a Compendium", *Corrosion*, **59**, 659–683,

M.G. Hay, (2001) Fitness-for purpose material testing for sour gas service-an overview", *Corrosion*, **57** 236–252,

P. Hart, (2009) "The Cost of Corrosion", *the Oil Drum*, March 23, 1–4.

O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanovab M.A. Dominguez-Aguilar, E. Arcec, H. Dorantesc, P. Arellanes Lozada, (2008S).Synthesis and corrosion inhibition of alfa-amino acids alkylamides for mild Steel in acidic environment", *Materials Chemistry and Physics*, **110**, 344.

S. Deng, X. Li, H. Fu, (2011) "Acid violet 6B as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, **53**, p.760,.

S. Tsujikawa, A. Miyasaka, M. Ueda, S. Ando, T. Shibata, T. Haruna, M. Katahira, Y. Yamane, T. Aoki, t. Yamada, (1993). Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion-Resistant Alloys", *Corrosion*, **49**, pp. 409–419,

Z.F. Yin, W.Z. Zhao, Z.Q. Bai, Y.R. Feng, W.J. Zhou, (2008). Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂", *Electrochimica Acta*, **53**, pp. 3690–3700.