

FRI-21-P-CT(R)-11

STUDY ON THE CORROSION INHIBITION OF STAINLESS STEEL X5CrNi18-10
BY D-PANTHENOL 75% W IN CHLORINE-CONTAINING MEDIA

Mariana Ilieva

ИЗСЛЕДВАНЕ ИНХИБИТОРНИТЕ СВОЙСТВА НА D-PANTHENOL 75%W ПРИ
КОРОЗИЯ НА НЕРЪЖДАЕМА СТОМАНА X5CRNI18-10 В ХЛОР
СЪДЪРЖАЩИ СРЕДИ

Мариана Илиева

Study on the corrosion inhibition of stainless steel X5CrNi18-10 by D-Panthenol 75% W in chlorine-containing media: The possibility for corrosion inhibition of stainless steel X5CrNi18-10 before and after cold plastic deformation by D-Panthenol 75% W was studied by weight method. As aggressive environment a water solution, containing 0,4 M NaCl + 0,1 M HCl, was used. To establish the inhibitory properties of D-Panthenol to this solution it was added in two concentrations: 0,375 g/l D-Pnathenol 75%W (0,28 g/l D-Pnathenol) and 0,75 g/l D-Pnathenol 75%W (0,56 g/l D-Pnathenol). It was found that D-Panthenol W 75% at concentration of 0,75 g/l reduced the speed of pitting corrosion of the steel up to eight times. At a rate of deformation 18% after uniaxial tension there is a critical concentration of D-Pnathenol 75% W, above which it exhibits inhibitory action on pitting corrosion of steel X5CrNi18-10 in an acidic medium with chloride ions..

Key words: Corrosion inhibitor; Green inhibitors; Stainless steel; Plastic deformation; ϵ -martensite

ВЪВЕДЕНИЕ

Нежеланите за здравето и околната среда вторични действия налагат за инхибитори да се търсят и разработват вещества, които са безопасни за човека и природата. Такива инхибитори на корозията са известни като „зелени“ инхибитори [2]. Някои от най-актуалните изследвания в областта на „зелените“ инхибитори проучват следните вещества като инхибитори на корозията: лимонена киселина върху питинговата корозия на калай [1]; аскорбил палмитат като инхибитор на корозията на въглеродна стомана [3]; децил глюкозид като инхибитор на корозията на Mg в среда с NaCl [8]; лаурилсаркозинатът на натрия като инхибитор на корозията на неръждаема стомана в среда с хлорни йони [10]; екстракт от египетски сладник за защита на Cu в разтвор на HCl [5]; етерично масло от *Foeniculum vulgare* за защита от корозия на въглеродна стомана в среда със солна киселина [7]; екстракт от листа на растението акалифа торта като инхибитор на корозията на нисковъглеродна стомана в разтвор на солна киселина [6.]. Изследвани са инхибиторните свойства на воден екстракт от джинджифил като “зелен” инхибитор на корозията на нисковъглеродна стомана в разтвор на солна киселина, и е установено, че водният екстракт от джинджифил действа като смесен инхибитор на корозията [9]. Установено е, че провитамин B5 действа като инхибитор на корозията на въглеродна стомана в среда с хлорни и сулфатни йони [4].

Цел на настоящата работа е да проучи възможността за защита от корозия на нерждаема стомана в среда с хлорни йони чрез добавяне на декспантенол (провитамин B5) като инхибитор.

МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Изследвани са пробни тела от листо материал от неръждаема стомана X5CrNi18-10 (0,07% C; 1,0% Si; 2,0% Mn; 10% Ni; 18% Cr) в състояние на доставка и след едноосен опън до степен на деформация 8%, 18% и 36%. Пластичното деформиране – едноосен опън, е извършено с помощта на изпитвателна машина Instron-3384 при скорост на деформиране 5 mm/min.

Използваният в експеримента декспантенол е смес D-Panthenol 75%W на фирмата Yifan Xinfu Pharmaceutical Co., Ltd със следния състав:

- D-Panthenol min 75%, max 78,5%;
- Вода max 25%;
- Аминопропанол max. 1,0%;
- Тежки метали max 0,002%.

За определяне на инхибиорните свойства на D-Panthenol 75%W е приложен тегловният метод. Като агресивна среда е използван воден разтвор с 23,4 g NaCl и 10 ml 37% разтвор на HCl на 1l дестилирана вода (0,4 M NaCl + 0,1 M HCl). Действието на D-Panthenol 75%W като инхибитор на корозията на стоманата е изследвано в две концентрации: 1) 0,375 g/l D-Panthenol 75%W (0,28 g/l D-Panthenol); 2) 0,75 g/l D-Panthenol 75%W (0,56 g/l D-Panthenol). Образците са задържани в разтвора за 163 часа. Масата им е измерена преди и след изпитването с аналитична везна Sartorius RC210D.

От загубата на маса е изчислен тегловният показател на корозията K^- :

$K^- = \frac{|\Delta m|}{St}$, $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, където S е площта, изложена на въздействието на, а t – времето на престой. Скоростта на корозия (дълбочинният показател) е определена по зависимостта:

$\Pi = \frac{9,76K^-}{\gamma}$, $mm \cdot yr^{-1}$, в която γ е плътността на материала. Инхибиторното действие на D-Panthenol 75%W в двете концентрации е оценено чрез факторите:

- степен на защита: $Z = (K_0 - K_1)100/K_0$, %
 - коефициент на защитно действие: $\gamma = K_0/K_1$,
- където K_0 и K_1 са скоростите на корозия без и с инхибитор.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

След престоя в агресивната среда върху повърхностите на почти всички проби се наблюдава питингова корозия, характерна за неръждаемите стомани (фигура 1 и фигура 2). Изключение правят образците, деформирани до 8% и 18% след престоя им в средата с по-високата концентрация на D-Panthenol 75%W: макроскопски върху техните повърхности не се наблюдават корозионни поражения. D-Panthenol 75%W не променя вида на наблюдаваните корозионни поражения, т.е. не се изменя и механизмът на корозия.



Фиг.1 Повърхност на стоманата, деформирана до 18%, след престой от 163 h в агресивната среда без D-Panthenol 75%W



Фиг.2 Повърхност на стоманата, деформирана до 18% след престой от 163 h в агресивната среда с 0,75 g/l D-Panthenol 75%W

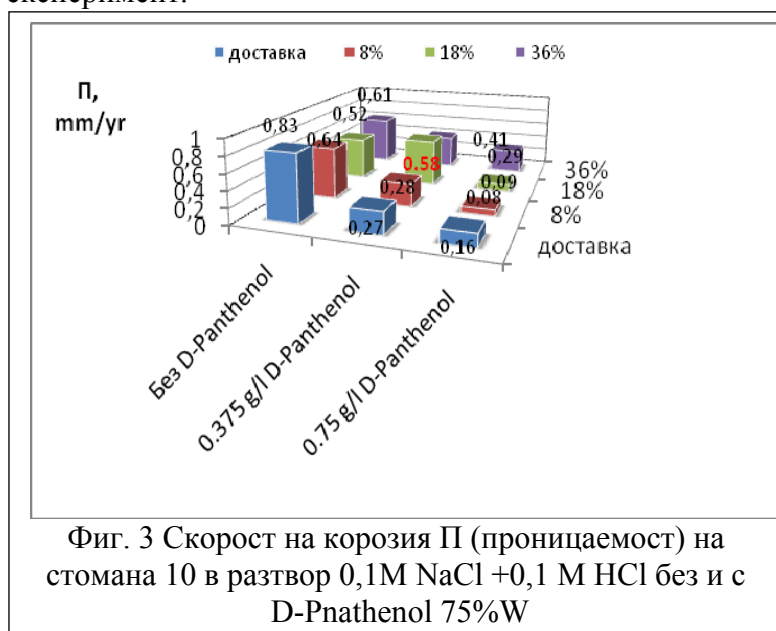
Данните от експеримента (таблица 1 и фигура 3) сочат, че пластичното деформиране до всички използвани тук степени на деформация понижава скоростта на корозия Π след 163-часов престой в агресивната среда. Този факт се обяснява с улесненото зараждане и образуване на пасивен слой от Cr_2O_3 върху деформираните повърхности. След пластично деформиране се благоприятства образуването на пасивния слой, защото: 1) броят на

дефектите, излизаци на повърхността и повишаващи енергията ѝ, нараства; 2) по време на деформиране част от γ -фазата се превръща дифузионно в ϵ -мартензит (фигури 4, 5, 6 и 7). Последният и Cr_2O_3 имат структурно сходство, изразяващо се в еднакви кристални решетки. Благоприятният ефект на студеното пластично деформиране върху целостта на пасивния слой, и от там върху корозията на неръждаемата стомана, е най-добре изразен при степен на деформация 18%, след което намалява поради повишаване нивото на механични напрежения, предизвикани от деформирането. Таблица 1

	Без D-Pnathenol		0,375 g/l D-Pnathenol 75%W				0,75 g/l D-Pnathenol 75%W			
	k	П	k	П	Z	γ	k	П	Z	γ
доставка	0.74	0.83	0.24	0.27	67	3.04	0.14	0.16	81	5.17
8% деф.	0.57	0.64	0.26	0.28	55	2.24	0.07	0.08	88	8.14
18% деф.	0.47	0.523	0.52	0.579	-11	0.90	0.082	0.09	83	5.73
36% деф.	0.55	0.61	0.37	0.41	32	1.47	0.26	0.29	52	2.07

За стоманата в състояние на доставка D-Pnathenol 75%W понижава скоростта на корозия П, и, както се вижда от таблица 1, ефектът е по-силно изразен за по-голямата концентрация.

В разтвора с по-ниско съдържание на D-Pnathenol 75%W не е отчетена съществена разлика между скоростта на корозия на стоманата в състояние на доставяне и след деформиране до 8%. Това обуславя и по-ниските степен на защита Z и коефициент на защитно действие γ на D-Pnathenol 75%W в концентрация 0,375 g/l за образеца, деформиран до 8%, спрямо същите за необработената стомана. Увеличаването на съдържанието на D-Pnathenol 75%W до 0,75 g/l намалява загубата на маса и скоростта на питингова корозия така, че Z и γ нарастват до $Z = 82,57$ и $\gamma = 8,14$. Тези стойности са максималните отчетени в целия експеримент.

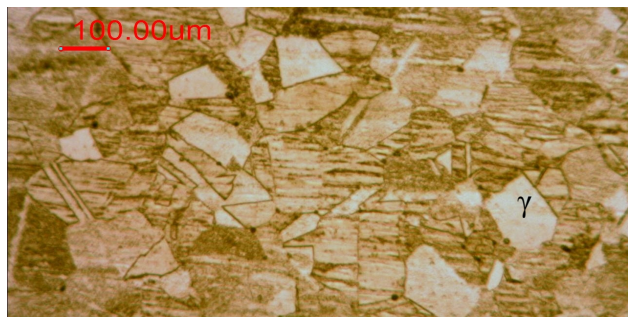


За стоманата, деформирана до 18%, ниската концентрация на D-Pnathenol 75%W води до увеличаване на скоростта на питингова корозия спрямо тази на образеца, тестван в разтвор без D-Pnathenol 75%W, докато повишеното съдържание на D-Pnathenol 75%W намалява корозионните загуби. Външният вид на пробите след престоя им в разтвора (фигури 1 и 2) показва, че в средата без и с малката добавка на D-Pnathenol 75%W стоманата е претърпяла питингова корозия, докато по-голямото количество D-Pnathenol 75%W не позволява интензивно да се извършат

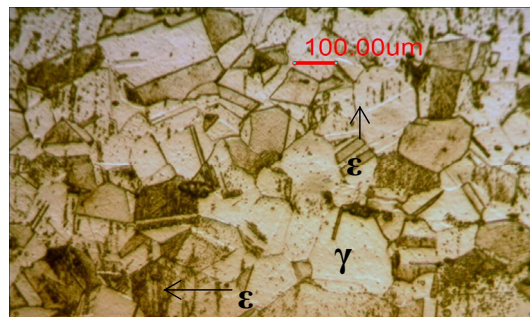
корозионни процеси. Механизмът на защитно действие на D-Pnathenol 75%W е екраниране на активните участъци (слабите места, микропорите и дефектите - ваканции в оксидния слой). Молекулите на D-Pnathenol 75%W се адсорбират върху активните участъци от повърхността и ги блокират. Адсорбцията им се извършва от кислородните и азотните атоми [4]. След деформиране до 18% пасивният слой върху повърхността на стоманата е най-съвършен. При малкото съдържание на D-Pnathenol 75%W в тези условия адсорбцията на кислород и азот създава нееднородност на повърхността и допълнително подсилва участъци от оксидния слой за сметка на други, които играят ролята на анод с малка площ, и където възникват и се развиват питингите. За образеца, деформиран до 18% и престоял в разтвора с

ниска концентрация на D-Pnathenol 75%W, са пресметнати отрицателна степен на защита и коефициент на защитно действие, по-малък от единица – таблица 1.

При увеличаване на концентрацията на D-Pnathenol 75%W до 0,75 g/l защитното действие на D-Pnathenol 75%W се проявява, намалявайки скоростта на корозия 5,73 пъти (табл. 1), а върху изпитвания образец макроскопски не се наблюдават питинги (фигура 2).



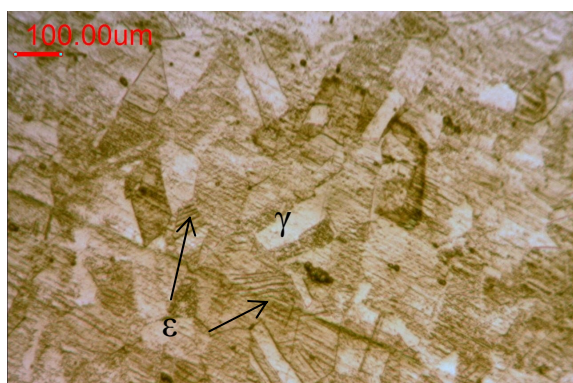
Фиг. 4 Микроструктура на стоманата в състояние на доставка



Фиг. 5 Микроструктура на стоманата със степен на деформация 8%

Такова поведение е характерно за аноднитекислородсъдържащи инхибитори на корозията, за които съществува критична концентрация на защитно действие. Проведените експерименти обаче не позволяват да се определи вида на D-Pnathenol 75%W като инхибитор, тъй като не дават информация за промените в скоростите на анодната и катодната реакции.

След деформиране до 36% D-Pnathenol 75%W се явява инхибитор на корозията на стоманата, независимо от концентрацията му, като степента на защита нараства с повишение на съдържанието му - таблица 1 и фигура 3. В случая обаче защитното действие на D-Pnathenol 75%W е по-слабо изявено, отколкото при стоманата в състояние на доставка и след деформиране до 8% за двете концентрации и до 18% за по-голямата концентрация. Тъй като защитният слой върху пробите, деформирани до 36%, е най-неустойчив на вредното действие на хлорните йони поради най-голямото ниво на напрежения, използваните в експеримента количества D-Pnathenol 75%W не намаляват корозионните загуби в същата степен, както при останалите степени на деформация.



Фиг.6 Микроструктура на стоманата със степен на деформация 18%



Фиг. 7 Микроструктура на стоманата със степен на деформация 36%

ИЗВОДИ ОТ ЕКСПЕРИМЕНТА

1. В кисела среда с хлорни йони D-Pnathenol 75%W действа върху стомана X5CrNi18-10 като “зелен” инхибитор на питинговата корозия.
2. Ефективността на D-Pnathenol 75%W като инхибитор на питинговата корозия на стомана X5CrNi18-10 в кисела среда с хлорни йони е повлияна от степента на пластична деформация при едноосен опън. Степента на защита на D-Pnathenol 75%W от питингова

корозия на стомана X5CrNi18-10 намалява с нарастване степента на деформация след едноосен опън до 36%.

3. Питинговата корозия на стомана X5CrNi18-10 в кисела среда с хлорни йони се извършва с по-ниска скорост след студено пластично деформиране – едноосен опън - до степен на деформация 36%.

4. С повишаване степента на деформация при едноосен опън до 18% скоростта на питингова корозия на стомана X5CrNi18-10 в кисела среда с хлорни йони първоначално намалява, но при деформация от 36% започва отново да нараства.

5. При степен на деформация 18% след едноосен опън съществува критична концентрация на D-Pnathenol 75%W, над която той проявява инхибиторното си действие върху питинговата корозия на стомана X5CrNi18-10 в кисела среда с хлорни йони.

6. За защита от питингова корозия на стомана X5CrNi18-10 в кисела среда с хлорни йони се препоръчва съдържание на D-Pnathenol 75%W в агресивната среда 0,75 g/l. При тази концентрация скоростта на питингова корозия на стоманата намалява до осем пъти.

7. За защита от корозия на стомана X5CrNi18-10 в други среди и при други степени и схеми на деформация от разглежданите тук, е нужно експериментално да се определи количеството D-Pnathenol 75%W, при което той действа като инхибитор на корозията.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Almeida C. M. V. B., Rabóczkay T., Giannetti B. F., Inhibiting effect of citric acid on the pitting corrosion of tin, Journal of Applied Electrochemistry, January 1999, Volume 29, Issue 1, pp 123-128

[2] Dariva C.G., Galio A.F.. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection, Dr. M. Aliofkhaezaei (Ed.), InTech, (2014).

[3] Deyab M. A., Adsorption and inhibition effect of Ascorbyl palmitate on corrosion of carbon steel in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant, Corrosion Science , Volume 80, March 2014, Pages 359–365

[4] Deyab M.A., Electrochemical investigations on pitting corrosion inhibition of mild steel by provitamin B5 in circulating cooling water, Electrochimica Acta, Volume 202, 1 June 2016, Pages 262-268, ISSN 0013-4686

[5] Deyab, M.A., Egyptian licorice extract as a green corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution, Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2015), Volume: 22, Publisher: Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, Pages: 384-389

[6] Krishnegowda, P. M. et all, Acalypha torta leaf extract as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (2), pp 722–728

[7] Lahhit N. et all, Fennel (Foeniculum Vulgare) Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, Portugaliae Electrochimica Acta 2011, 29(2), 127-138

[8] Deyab, M.A., Decyl glucoside as a corrosion inhibitor for magnesium-air battery, Journal of Power Sources Volume 325, 1 September 2016, Pages 98-103

[9] El-Sabbah, M M B, Khalil, H F Y, Mahross, M H, Mahran, B N A, Goma, A Z, Aqueous Extract of Ginger as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, International Journal of Scientific & Engineering Research (2015) , Volume: 6, Issue: 6, Pages: 1502-1508

[10] Wei Zh., DUBY P., Somasundaran P., Pitting inhibition of stainless steel by surfactants: an electrochemical and surface chemical approach, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 259, Issue 1, 1 March 2003, Pages 97–102.

За контакти:

гл. ас. д-р Мариана Илиева, Катедра “Материалознание и технология на материалите”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 307, e-mail: mdilieva@uni-ruse.bg