УДК 620.197.3 doi: 10.18323/2073-5073-2020-2-51-60

Исследование коррозии нержавеющей стали 10X17H13M2T в хлорной кислоте

© 2020

*Остапенко Геннадий Иванович**¹, доктор химических наук, кандидат технических наук,

профессор Центра медицинской химии

Усманов Ильяс Рафикович², магистрант кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение» Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

*E-mail: gostap@tltsu.ru

¹ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4398-3804 ²ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3776-5838

Аннотация: В работе исследуется коррозия стали 10Х17Н13М2Т в 1 М растворе хлорной кислоты при 90 °С, в том числе в присутствии ингибитора коррозии бензотриазола. Электрохимические эксперименты осуществлены в трехэлектродной стеклянной ячейке с платиновым противоэлектродом и насыщенным хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. Потенциодинамические измерения проводили при температуре (90±2) °С и скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Импедансные измерения были проведены в частотном интервале от 20 кГц до 0,1 Гц при амплитуде напряжения ±10 мВ. Циклические поляризационные кривые показывают, что токи катодного направления всегда меньше токов анодного направления развертки потенциала. Поэтому кривые анодного и катодного направлений развертки потенциала анализируются отдельно. При анализе используется преобразованное уравнение Тафеля, линейное при любых перенапряжениях, что позволяет более точно определять токи коррозии. Показано, что по мере повышения концентрации ингибитора потенциодинамические кривые смещаются в катодную сторону и катодные токи снижаются сильнее, чем анодные. Следовательно, бензотриазол в хлорной кислоте является ингибитором катодного действия, т. е. замедляет катодную реакцию восстановления аниона хлорной кислоты до хлорид-ионов. Выяснено, что бензотриазол ингибирует коррозию при концентрациях более 10⁻⁴ моль/л и при концентрации 1×10⁻³ моль/л эффективность ингибирования составляет 33±10 %, а при концентрации 1×10⁻² моль/л – 36±13 %. Ингибирующее действие молекулы бензотриазола в кислой среде обусловлено возможностью ее протонированной формы адсорбироваться на поверхности металла. Протонированная форма бензотриазола в кислой среде позволяет объяснить замедление катодной реакции деполяризации, так как ингибитор адсорбируется преимущественно на участках поверхности металла, заряженных более отрицательно. Импедансные измерения показали, что коррозионный процесс моделируется параллельной цепью элемента с постоянным сдвигом фаз и сопротивления коррозии.

Ключевые слова: нержавеющая сталь 10Х17Н13М2Т; хлорная кислота; коррозия; электрохимическая поляризация; ингибитор коррозии бензотриазол.

Для цитирования: Остапенко Г.И., Усманов И.Р. Исследование коррозии нержавеющей стали 10Х17Н13М2Т в хлорной кислоте // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 2. С. 51–60. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-2-51-60.

введение

На ООО «Сибур Тольятти» при производстве изопрена эксплуатируется установка синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана. Кислая водная фаза установки, выполненной из нержавеющей стали 10Х17Н13М2Т, содержит хлорную, фосфорную и муравьиную кислоты, и синтез проводится при температуре 90–100 °С. Поэтому коррозия указанной стали в этих кислотах в таких экстремальных условиях представляет определенный интерес.

В таблице 1 приведен химический состав стали 10X17H13M2T и ее аналога AISI 316 по стандарту США.

Молибденсодержащие стали, включая 10Х17Н13М2Т, обычно применяют в кислых средах, в том числе в хлорной кислоте. Механизм защитного действия

Таблица 1. Химический состав нержавеющей стали 10X17H13M2T/AISI 316
Table 1. Chemical composition of 10H17N13M2T/AISI 316 stainless steel

Источник	С	Si	Mn	Ni	S	Р	Cr	Мо	Cu	Fe
ГОСТ 5632-72	до 0,1	до 0,8	до 2	12–14	до 0,02	до 0,035	16–18	2–3	до 0,3	~61
AMS 5511, ASTM A 240, ASTM A 666, MIL-S-4043	0,03–0,08	до 1,0	до 2,0	10-14	до 0,030	до 0,045	16–18	2–3		осталь- таль- ное

молибдена, по-видимому, заключается в следующем. По мере растворения стали молибден накапливается в поверхностном слое стали, так как скорость его коррозии при потенциалах, характерных для активного состояния стали, очень мала и обусловлена высокой химической стойкостью поверхностной пленки, которая не восстанавливается на катоде.

Коррозионная устойчивость стали 10Х17Н13М2Т в различных кислотах исследована достаточно подробно [1; 2]. Сталь устойчива даже в кипящей азотной кислоте до концентрации 35 %. Такая устойчивость обусловлена большим содержанием хрома, легко пассивирующегося в окислительных средах. В сернокислой среде сталь устойчива при температурах, близких к комнатной, и только при концентрациях менее 10...12 % и более 80 % [3; 4]. В соляной кислоте сталь практически неустойчива даже при комнатной температуре [4; 5]. Однако сталь устойчива даже в кипящей фосфорной кислоте концентрацией до 40 % [6]. В кипящей уксусной кислоте сталь устойчива вплоть до концентрации около 65 %, в кипящей муравьиной - до 25 %, в молочной – при температурах ниже 100 °C при любых концентрациях.

Данных по устойчивости стали 10Х17Н13М2Т и AISI 316 в хлорной кислоте найти не удалось. Однако имеется достаточно широкий круг работ об устойчивости обычных сталей и некоторых нержавеющих, близких по составу к 10Х17Н13М2Т, в хлорной кислоте.

При электрохимической поляризации «чистого» железа в хлорной кислоте на потенциодинамических кривых участок пассивности отсутствует [7]. Следовательно, на поверхности железа не образуется нерастворимых соединений.

В работе [8] исследуется электрохимическая коррозия стали AISI 304 (близкой по составу со сталью 10X17H13M2T) в хлорной кислоте различной концентрации. Показано, что в этих условиях на поверхности стали растет пассивная пленка, содержащая в основном соединения хрома и никеля. Скорость коррозии лимитируется диффузией ионов железа в пленке. По мере коррозии ионы железа попадают в раствор, а в пленке накапливаются хром- и никельсодержащие компоненты.

Одним из широко известных методов предотвращения коррозии сталей является введение в агрессивную среду ингибиторов коррозии [9; 10]. Механизм действия ингибиторов, в частности, в кислых средах исследован достаточно хорошо. Он основан на адсорбции молекул ингибитора коррозии на активно растворяющихся местах металла. Одним из эффективных ингибиторов коррозии, в том числе и кислотной, является бензотриазол [11–13].

Механизм действия ингибиторов коррозии можно представить следующим образом. На металле могут адсорбироваться все частицы, присутствующие в растворе. Однако интенсивность адсорбции ионов регулируется их положением в лиотропном ряде, в котором ионы одинаковой валентности расположены по мере склонности к адсорбции. В основном способность к адсорбции определяется радиусом иона: чем больше радиус, тем тоньше гидратная оболочка и выше адсорбционная способность иона. Поэтому в кислых растворах протоны практически не адсорбируются, а из анионов кислот лучше всех адсорбируются хлорид-ионы. В свою очередь, отличительной особенностью коррозии железа в хлорной кислоте является то, что эта кислота – достаточно сильный окислитель и анион хлорной кислоты является деполяризатором катодной реакции коррозии и восстанавливается до хлорид-ионов [7; 14]:

$$ClO_4^- + 8H^+ = Cl^- + 4H_2O$$
 (2)

Именно хлорид-ионы обуславливают высокую скорость коррозии сталей в растворах хлорной кислоты.

При добавлении в кислые растворы поверхностноактивных веществ (ПАВ) полярные молекулы ПАВ вытесняют с поверхности стали хлорид-ионы и, соответственно, снижают скорость коррозии, т. е. являются ингибиторами.

Цель работы – исследование коррозии стали 10X17H13M2T в хлорной кислоте, в том числе в присутствии ингибитора коррозии бензотриазола.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Электрохимические измерения были проведены посредством комплекса потенциостат – импедансметр IPC-ProM/FRA-2 производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва.

Эксперименты осуществлены в трехэлектродной стеклянной ячейке с платиновым противоэлектродом и насыщенным хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. Для минимизации сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения использовали капилляр Луггина. Потенциодинамические измерения проводили при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Эксперименты были проведены при температуре (90±2) °С.

Электролитом служил 1 М раствор хлорной кислоты, как чистой, так и с добавкой ингибитора коррозии бензотриазола. Рабочий электрод (сталь 10X17H13M2T) представлял собой торец цилиндра диаметром 20 мм.

Рабочий электрод шлифовали корундовыми порошками различной дисперсности, полировали окисью хрома и обезжиривали органическими растворителями. Перед поляризацией электрод выдерживали в электролите до стабилизации коррозионного потенциала (не менее 30–40 мин).

Для повышения воспроизводимости результатов электрохимических измерений операцию подготовки повторяли перед каждым измерением. Ошибка измерений составляла около 5 % с доверительным интервалом 98 %.

Импедансные измерения были проведены в частотном интервале от 20 кГц до 0,1 Гц при амплитуде напряжения ±10 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамические исследования

На рис. 1 приведена типичная циклическая поляризационная кривая в кислоте без ингибитора. Видно, что прямой ход кривой в анодную сторону отличается от обратного хода в катодную сторону. При этом токи катодного направления всегда меньше токов анодного



Рис. 1. Циклическая поляризационная кривая для 1 М хлорной кислоты **Fig. 1.** Cyclic polarization curve for 1 M perchloric acid

направления развертки потенциала. Это обусловлено, по-видимому, тем, что по мере анодной поляризации нарастает слой продуктов коррозии, препятствующий диффузии участников реакции коррозии в зону реакции. Поэтому далее везде анализируются отдельно кривые анодного и катодного направлений развертки потенциала.

Зависимость тока *i* от перенапряжения η (разности потенциала электрода ε и стационарного потенциала коррозии ε_c) описывается известным уравнением:

$$i = i_c \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right] \right\}, \qquad (2)$$

где *i*_c – плотность тока коррозии;

α – катодный коэффициент переноса электронов;

n – изменение валентности железа при электродной реакции;

F – число Фарадея;

R – газовая постоянная;

Т-температура.

Уравнение (2) линейно только при достаточно больших перенапряжениях, а именно при $[\eta] >> RT/nF \approx 25$ мВ, а плотность тока коррозии i_c определяется при стационарной поляризации, т. е. в области малых перенапряжений, где выполняется условие $[\eta] << RT/nF$. Поэтому для определения i_c более удобно другое представление уравнения (2):

$$\ln \frac{i}{1 - \exp\left[\frac{nF}{RT}\eta\right]} = \ln i_c + \frac{\alpha nF}{RT}\eta, \qquad (3)$$

которое линейно при любых перенапряжениях.

На рис. 2 и рис. 3 приведены поляризационные кривые анодной и катодной разверток потенциала в координатах уравнения (2) при различных концентрациях ингибитора бензотриазола (величина ε_c соответствует минимумам на кривых). Видно, что по мере повышения концентрации ингибитора кривые смещаются в катодную сторону и катодные токи снижаются сильнее, чем анодные. Это свидетельствует о том, что бензотриазол в хлорной кислоте является ингибитором катодного действия [15], т. е. замедляет катодную реакцию (1) восстановления аниона хлорной кислоты до хлорид-ионов.

Для определения величин токов коррозии на рис. 4–7 приведены поляризационные кривые в анодном и катодном направлениях в координатах уравнения (3). Пунктиром представлены интерполяционные прямые, и написаны уравнения этих прямых. В таблице 2 приведены полученные численные значения токов коррозии и эффективности ингибирования [16]:

$$Z(\%) = \left(\frac{i_c - i_{c(inh)}}{i_c}\right) \times 100 ,$$

где *i*_c – ток коррозии без ингибитора;

i_{c(inh)} – ток коррозии в присутствии ингибитора.

Из данных таблицы 2 следует, что эффективность ингибитора банзотриазола в 1 М хлорной кислоте при температуре 90 °C составляет 30...40 %.

Импедансные измерения

На рис. 8 приведены годографы импеданса коррозии при различных концентрациях бензотриазола. Видно, что годографы представляют собой полукруги, центры которых лежат под реальной осью. В этом случае эквивалентная схема процесса коррозии будет представлять собой параллельное соединение элемента с постоянным сдвигом фаз и сопротивления коррозии [16–18]. Из рис. 8 следует, что с увеличением концентрации ингибитора сопротивление коррозии увеличивается. В таблице 3 для различных концентраций ингибитора приведена скорость коррозии, вычисленная по уравнению:

$$v = \frac{RT\tau\mu}{n^2 F^2 R_c \rho}$$



Рис. 2. Поляризационные кривые при анодной развертке потенциала для 1 М хлорной кислоты с добавкой бензотриазола (моль/л): $1-0; \ 2-1 \times 10^{-4}; \ 3-1 \times 10^{-3}; \ 4-1 \times 10^{-2}$ **Fig. 2.** Polarization curves at the anode potential sweep for 1 M perchloric acid with the addition of benzotriazole (mol/L): $1-0; \ 2-1 \times 10^{-4}; \ 3-1 \times 10^{-3}; \ 4-1 \times 10^{-2}$



Рис. 3. Поляризационные кривые при катодной развертке потенциала для 1 М хлорной кислоты с добавкой бензотриазола (моль/л): $1-0; \ 2-1 \times 10^{-4}; \ 3-1 \times 10^{-3}; \ 4-1 \times 10^{-2}$ **Fig. 3.** Polarization curves at the cathode potential sweep for 1 M perchloric acid with the addition of benzotriazole (mol/L): $1-0; \ 2-1 \times 10^{-4}; \ 3-1 \times 10^{-3}; \ 4-1 \times 10^{-2}$



Рис. 4. Поляризационные кривые для 1 М хлорной кислоты *Fig. 4.* Polarization curves for 1 M perchloric acid



Рис. 5. Поляризационные кривые для 1 M хлорной кислоты с добавкой 1×10^{-4} моль/л бензотриазола **Fig. 5.** Polarization curves for 1 M perchloric acid with the addition of 1×10^{-4} mol/L of benzotriazole



Рис. 6. Поляризационные кривые для 1 M хлорной кислоты с добавкой 1×10^{-3} моль/л бензотриазола **Fig.** 6. Polarization curves for 1 M perchloric acid with the addition of 1×10^{-3} mol/L of benzotriazole



Рис. 7. Поляризационные кривые для 1 M хлорной кислоты с добавкой 1×10^{-2} моль/л бензотриазола **Fig.** 7. Polarization curves for 1 M perchloric acid with the addition of 1×10^{-2} mol/L of benzotriazole

Таблица 2. Токи коррозии и эффективность ингибир	оования в 1 М хлорной кислоте
при различной	концентрации бензотриазола
Table 2. Corrosion currents and inhibition efficiency in 1 M perchloric acid at differ	ent benzotriazole concentrations

Концентрация бензотриазола, моль/л		0	1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	1×10 ⁻²
Ток коррозии і _с , мкА	Анодный ход	5,46	4,94	3,11	2,80
	Катодный ход	5,92	6,83	4,55	4,57
Эффективность ингибирования Z, %	Анодный ход		9,58	43,1	48,7
	Катодный ход	-	-15,3	23,2	22,8
	Среднее значение		-2±13	33±10	36±13



Puc. 8. Годографы импеданса при различной концентрации бензотриазола (моль/л) **Fig. 8.** Impedance hodographs at different benzotriazole concentrations (mol/L)

Таблица 3. Скорость коррозии по результатам импедансных исследований при различной концентрации бензотриазола Table 3. Corrosion rate according to the results of impedance study at different benzotriazole concentrations

Концентрация бензотриазола, моль/л	0	10-4	10-3	10-2
Скорость коррозии, мм/год	0,024	0,023	0,019	0,017
Эффективность ингибирования Z, %	-	2,1	28,8	33,0

где т – время;

µ – молярная масса металла;

 R_c – сопротивление коррозии;

р – плотность металла;

а также эффективность ингибитора по результатам импедансных измерений [19; 20]:

$$Z(\%) = \left(1 - \frac{R_c}{R_{c(inh)}}\right) \times 100$$

где R_c – сопротивление коррозии без ингибитора; $R_{c(inh)}$ – сопротивление коррозии с ингибитором.

Из данных таблицы 3 следует, что эффективность ингибирования растет с повышением концентрации ингибитора. Это подтверждает результаты потенциодинамических исследований. Необходимо отметить, что параметры коррозии, вычисленные по импедансным измерениям, можно считать более корректными, так как эти измерения происходят при стационарном потенциале коррозии. Это подразумевает меньшие изменения состояния поверхности электрода в процессе измерения, чем при потенциодинамических исследованиях.

В заключение охарактеризуем ингибирующее действие бензотриазола. Бензотриазол – представитель бензоконденсированных азотсодержащих гетероциклических соединений. Учитывая факт низкой растворимости бензотриазола в воде, как правило, используют его хорошо растворимые в воде соли – хлориды и сульфаты. Перевод молекулы бензотриазола в катионную форму позволяет не только активировать его антикоррозионные свойства, но и многократно повысить его растворимость в воде.

Ингибирующее действие молекулы бензотриазола в кислой среде обусловлено возможностью ее протонированной формы адсорбироваться на поверхности металла, вытесняя тем самым такие анионы, как, например, хлорид-ионы. Протонированная форма бензотриазола в кислой среде позволяет объяснить замедление катодной реакции деполяризации: ингибитор адсорбируется преимущественно на участках поверхности металла, заряженных более отрицательно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

 Исследована скорость коррозии нержавеющей стали AISI 316 в хлорной кислоте при 90 °С и различной концентрации бензотриазола как ингибитора коррозии.

 Поляризационные исследования показали, что бензотриазол является ингибитором катодного действия.

3. Выявлены токи и сопротивления коррозии при различной концентрации ингибитора. Показано, что эффективность ингибитора достигает 40 % при его концентрации порядка 10⁻² моль/л.

4. Скорость коррозии составляет 0,017 мм/год при концентрации ингибитора порядка 10⁻² моль/л.

5. По результатам импедансных исследований установлено, что процесс коррозии моделируется эквивалентной схемой, содержащей параллельное соединение элемента с постоянным сдвигом фаз и сопротивления коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Domingos D.V., Tozzi F.C., Barros E.V., Pinto F.E., Sad C.M.S., Filgueiras P.R., Lacerda V.Jr., Dias H.P., Aquijea G.M., Romão W. Study of the Corrosion of AISI 316 and AISI 1020 Steels by Light, Scanning Electron and Atomic Force Microscopies // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2018. Vol. 29. № 11. P. 2244–2253.
- Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющих сталей, сплавов и чистых металлов. М.: Металлургия, 1990. 320 с.
- Fattah-Alhosseini A., Saatchi A., Golozar M.A., Raeissi K. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54. No 13. P. 3645–3650.
- Lizlovs E.A., Bond A.P. Anodic polarization behavior of high-purity 13 and 18% Cr stainless steel // Journal of the Electrochemical Society. 1975. Vol. 122. № 6. P. 719–722.
- Ait Albrimi Y., Eddib A., Douch J., Berghoute Y., Hamdani M., Souto R.M. Electrochemical Behaviour of AISI

316 Austenitic Stainless Steel in Acidic Media Containing Chloride Ions // International Journal of Electrochemical Science. 2011. Vol. 6. № 10. P. 4614–4627.

- Lewis G., Fox P.G., Boden P.J. Corrosion of Fe-12Cr iron-chromium alloys in o-phosphoric acid // Corrosion Science. 1980. Vol. 20. № 3. P. 331–339.
- Prinz H., Strehblow H. Investigations on pitting corrosion of iron in perchlorate electrolytes // Corrosion Science. 1998. Vol. 40. № 10. P. 1671–1683.
- Burstein G.T., Marshal P.I. The coupled kinetics of film growth and dissolution of stainless steel repassivating in acid solutions // Corrosion Science. 1984. Vol. 24. № 5. P. 449–462.
- Larabi L., Benali O., Harek Y. Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea // Materials Letters. 2007. Vol. 61. № 14-15. P. 3287–3291.
- 10. El Azhar M., Traisnel M., Mernari B., Gengembre L., Bentiss F., Lagrene M. Electrochemical and XPS studies of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles adsorption on mild steel in perchloric acid solution // Applied Surface Science. 2002. Vol. 185. № 3-4. P. 197–205.
- Finšgar M., Milošev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review // Corrosion Science. 2010. Vol. 52. № 9. P. 2737–2749.
- Richards C.A.J., McMurray H.N., Williams G. Smartrelease inhibition of corrosion driven organic coating failure on zinc by cationic benzotriazole based pigments // Corrosion Science. 2019. Vol. 154. P. 101–110.
- Milić S.M., Antonijević M.M. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions // Corrosion Science. 2009. Vol. 51. № 1. P. 28–34.
- 14. Lang G., Ujvari M., Horanyi G. On the reduction of ClO₄⁻ ions in the course of metal dissolution in HClO₄ solutions // Corrosion Science. 2003. Vol. 45. № 1. P. 1–5.
- 15. Bentiss F., Traisnel M., Chaibi N., Mernari B., Vezin H., Lagren M. 2,5-Bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure // Corrosion Science. 2002. Vol. 44. № 10. P. 2271–2289.
- Zhao Y., Pan T., Yu X., Chen D. Corrosion inhibition efficiency of triethanolammonium dodecylbenzene sulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution // Corrosion Science. 2019. Vol. 158. P. 108097.
- Oliveira V.B., Viera L.R., Lima B.D.A., Avila P.R.T., Rêgo G.C., Pinto H.C., Bastos I.N., da Silva E.P. Corrosion behavior of as-cast ZK60 alloy modified with rare earth addition in sodium sulfate medium // Corrosion Science. 2019. Vol. 158. P. 108092.
- Isakhani-Zakaria M., Allahkaram S.R., Ramezani-Varzaneh H.A. Evaluation of corrosion behaviour of Pb-Co₃O₄ electrodeposited coating using EIS method // Corrosion Science. 2019. Vol. 157. P. 472–480.
- Zhang H.-H., Pang X., Gao K. Effect of surface roughness on the performance of thioureido imidozaline inhibitor in CO₂-saturated brine // Corrosion Science. 2019. Vol. 157. P. 189–204.
- 20. Chukwuike V.I., Sankar S.S., Kundu S., Barik R.C. Capped and uncapped nickel tungstate (NiWO₄) nanomaterials: A comparison study for anti-corrosion of copper metal in NaCl solution // Corrosion Science. 2019. Vol. 158. P. 108101.

REFERENCES

- Domingos D.V., Tozzi F.C., Barros E.V., Pinto F.E., Sad C.M.S., Filgueiras P.R., Lacerda V.Jr., Dias H.P., Aquijea G.M., Romão W. Study of the Corrosion of AISI 316 and AISI 1020 Steels by Light, Scanning Electron and Atomic Force Microscopies. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, vol. 29, no. 11, pp. 2244–2253.
- 2. Tufanov D.G. *Korrozionnaya stoykost' nerzhaveyushchikh staley, splavov i chistykh metallov* [Corrosion resistance of stainless steels, alloys and pure metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 320 p.
- Fattah-Alhosseini A., Saatchi A., Golozar M.A., Raeissi K. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, no. 13, pp. 3645–3650.
- Lizlovs E.A., Bond A.P. Anodic polarization behavior of high-purity 13 and 18% Cr stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 1975, vol. 122, no. 6, pp. 719–722.
- Ait Albrimi Y., Eddib A., Douch J., Berghoute Y., Hamdani M., Souto R.M. Electrochemical Behaviour of AISI 316 Austenitic Stainless Steel in Acidic Media Containing Chloride Ions. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, vol. 6, no. 10, pp. 4614– 4627.
- Lewis G, Fox P.G, Boden P.J. Corrosion of Fe-12Cr iron-chromium alloys in o-phosphoric acid. *Corrosion Science*, 1980, vol. 20, no. 3, pp. 331–339.
- Prinz H., Strehblow H. Investigations on pitting corrosion of iron in perchlorate electrolytes. *Corrosion Science*, 1998, vol. 40, no. 10, pp. 1671–1683.
- 8. Burstein G.T., Marshal P.I. The coupled kinetics of film growth and dissolution of stainless steel repassivating in acid solutions. *Corrosion Science*, 1984, vol. 24, no. 5, pp. 449–462.
- Larabi L., Benali O., Harek Y. Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, no. 14-15, pp. 3287–3291.
- El Azhar M., Traisnel M., Mernari B., Gengembre L., Bentiss F., Lagrene M. Electrochemical and XPS studies of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles adsorption on

mild steel in perchloric acid solution. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 185, no. 3-4, pp. 197–205.

- Finšgar M., Milošev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 9, pp. 2737–2749.
- Richards C.A.J., McMurray H.N., Williams G. Smartrelease inhibition of corrosion driven organic coating failure on zinc by cationic benzotriazole based pigments. *Corrosion Science*, 2019, vol. 154, pp. 101–110.
- Milić S.M., Antonijević M.M. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 28–34.
- Lang G, Ujvari M., Horanyi G. On the reduction of ClO₄ ions in the course of metal dissolution in HClO₄ solutions. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, no. 1, pp. 1–5.
- Bentiss F., Traisnel M., Chaibi N., Mernari B., Vezin H., Lagren M. 2,5-Bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, no. 10, pp. 2271– 2289.
- 16. Zhao Y., Pan T., Yu X., Chen D. Corrosion inhibition efficiency of triethanolammonium dodecylbenzene sulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, 2019, vol. 158, p. 108097.
- Oliveira V.B., Viera L.R., Lima B.D.A., Avila P.R.T., Rêgo G.C., Pinto H.C., Bastos I.N., da Silva E.P. Corrosion behavior of as-cast ZK60 alloy modified with rare earth addition in sodium sulfate medium. *Corrosion Science*, 2019, vol. 158, p. 108092.
- Isakhani-Zakaria M., Allahkaram S.R., Ramezani-Varzaneh H.A. Evaluation of corrosion behaviour of Pb-Co₃O₄ electrodeposited coating using EIS method. *Corrosion Science*, 2019, vol. 157, pp. 472–480.
- Zhang H.-H., Pang X., Gao K. Effect of surface roughness on the performance of thioureido imidozaline inhibitor in CO₂-saturated brine. *Corrosion Science*, 2019, vol. 157, pp. 189–204.
- 20. Chukwuike V.I., Sankar S.S., Kundu S., Barik R.C. Capped and uncapped nickel tungstate (NiWO₄) nanomaterials: A comparison study for anti-corrosion of copper metal in NaCl solution. *Corrosion Science*, 2019, vol. 158, p. 108101.

Investigation of AISI 316 stainless steel corrosion in perchloric acid

© 2020

Gennady I. Ostapenko^{*1}, Doctor of Sciences (Chemistry), PhD (Engineering), Professor of Medical Chemistry Center

*Ilyas R. Usmanov*², graduate student of Chair "Chemical Technology and Resource Saving" *Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

*E-mail: gostap@tltsu.ru

¹ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4398-3804 ²ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3776-5838

Abstract: The authors study the corrosion of AISI 316 stainless steel in 1M perchloric acid at 90 °C, including in the presence of the benzotriazole corrosion inhibitor. Electrochemical experiments were carried out in a three-electrode glass cell with a platinum counter electrode and a saturated silver chloride electrode as a reference electrode. The authors carried out the potentiodynamic measurements at the temperature of (90 ± 2) °C and the potential sweep speed of 1 mV/s; the impedance measurements within the frequency range from 20 kHz to 0.1 Hz at the voltage amplitude of ±10 mV. Cyclic polarization curves show that the cathode direction currents are always lower than the anode direction currents of

the potential sweep. Consequently, the curves of anode and cathode directions of the potential sweep are analyzed separately. When analyzing, the authors use the modified Tafel equation, which is linear at any overload that allow determining the corrosion currents more accurately. The study shows that with an increase in the inhibitor concentration, the potentiodynamic curves shift to the cathode side, and the cathode currents decrease more strongly than the anode currents. Therefore, benzotriazole in perchloric acid is an inhibitor of cathodic action, i.e. slows down the cathodic reaction of the perchloric acid anion reduction to chloride ions. The authors identified that benzotriazole inhibits corrosion at concentrations of more than 10^{-4} mol/L. At the concentration of 1×10^{-3} mol/L, the inhibition efficiency is 33 ± 10 %, and at the concentration of 1×10^{-2} mol/L, it is 36 ± 13 %. The inhibiting effect of a benzotriazole molecule in the acidic medium is caused by the possibility of its protonated form to be adsorbed on the metal surface. The protonated form of benzotriazole in acidic medium allows explaining the slow-down of the cathode depolarization reaction as the inhibitor is adsorbed predominantly on metal surface areas charged more negatively. The impedance measurements showed that the corrosion process is modeled by the element parallel circuit with the constant phase shift and corrosion resistance.

Keywords: AISI 316 stainless steel; perchloric acid; corrosion; electrochemical polarization; benzotriazole corrosion inhibitor.

For citation: Ostapenko G.I., Usmanov I.R. Investigation of AISI 316 stainless steel corrosion in perchloric acid. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 2, pp. 51–60. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-2-51-60.