

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 544.653 + 620.193.013

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ В 1 М РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ,
НАСЫЩЕННОМ КИСЛОРОДОМ**

© 2022 г. Я. Г. Авдеев^{а,*}, Т. Э. Андреева^а^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 18.03.2022 г.

Коррозия низкоуглеродистой стали Ст3 в 1 М HCl, содержащей растворенный молекулярный кислород, изучена по массопотере образцов металла в условиях статической и динамической агрессивной среды, а также с использованием потенциометрического и вольтамперометрического методов с применением вращающегося дискового электрода. Показано, что наличие в растворе кислоты молекулярного кислорода, а также переход в его присутствии от статического к динамическому состоянию агрессивной среды ускоряет коррозию стали. Коррозия стали в этой среде включает реакцию анодной ионизации стали, протекающую в кинетической области, и две катодные парциальные реакции – выделение водорода и восстановления растворенного молекулярного кислорода, характеризующееся соответственно кинетическим и диффузионным контролем. Моделирование влияния гидродинамического режима движения коррозионной среды на скорость катодного восстановления молекулярного O₂ на низкоуглеродистой стали с применением уравнения Левича и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными с большей вероятностью позволяет предполагать, что в потоке коррозионной среды оно преимущественно реализуется в соответствии со схемой: O₂ + 2H⁺ + 2e = H₂O₂. Оценены значения истинных кинетических токов катодной реакции для стального дискового электрода в 1 М HCl свободно аэрируемой воздухом и принудительно аэрируемой газообразным O₂. Установлен эффективный коэффициент диффузии растворенного молекулярного O₂ в 1 М HCl.

Ключевые слова: диффузионная кинетика, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, соляная кислота, реакция восстановления кислорода

DOI: 10.31857/S0044453722100041

Растворы минеральных кислот, эксплуатируемые в промышленных условиях, контактируют с воздушной атмосферой, что приводит к их насыщению молекулярным кислородом. Наличие в растворах кислот дополнительного окислителя – кислорода меняет их агрессивность в отношении контактирующих с ними стальных конструкций, в результате его участия в коррозионном процессе. На практике, чаще всего, насыщению кислородом воздуха подвергаются растворы соляной кислоты, которые эксплуатируются не в статическом, а в динамическом состоянии.

В упрощенном виде коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот (так называемых “не окислителей”) описывается суммарной реакцией:



которая является результатом преимущественного протекания парциальных реакций [1]: анодного растворения железа



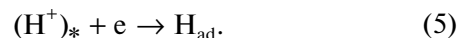
и катодного выделения водорода



Реакция (3) [1] включает доставку H⁺ из объема кислоты к поверхности металла ((H⁺)_{*} – ион водорода, находящийся на самом близком расстоянии от поверхности металла)



стадию переноса заряда (реакция Фольмера)



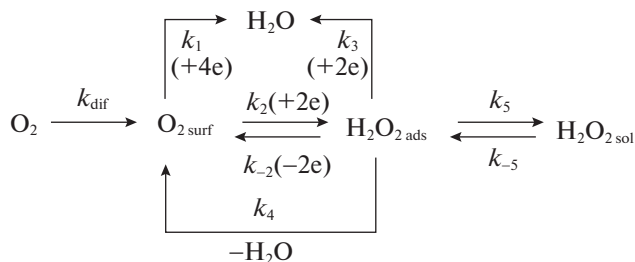
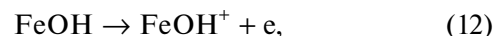
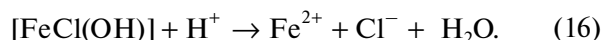


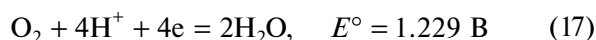
Рис. 1. Возможные реакции восстановления кислорода в кислой среде: k_{dif} – константа скорости диффузии кислорода из объема раствора к поверхности электрода, k_1 – константа скорости восстановления кислорода по четырехэлектронному пути, k_2 и k_3 – константы последовательных стадий восстановления кислорода с образованием промежуточной частицы, k_{-2} – константа скорости окисления пероксида водорода, k_4 – константа химического разложения пероксида водорода, k_5 (k_{-5}) – константа скорости десорбции (адсорбции) пероксида водорода на поверхности электрода.



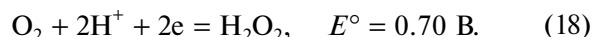
Для растворов соляной кислоты Чин и Нобэ [4] допускают участие в анодной реакции железа не только OH^- , но и хлорид-анионов:



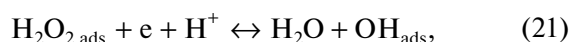
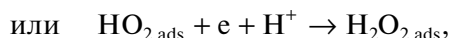
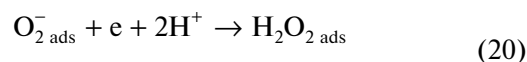
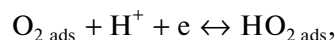
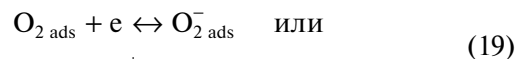
В растворах кислот, содержащих сильный окислитель – молекулярный кислород, термодинамически разрешены два дополнительных катодных парциальных процесса [5] с участием четырех



и двух электронов



На основании анализа кинетических данных Тарасевичем [6] предложена схема восстановления кислорода на металлах в кислых средах (рис. 1). Сходные схемы обсуждаются в работах [7–9]. Для инертного золотого электрода последовательное восстановление кислорода описывается следующим образом:

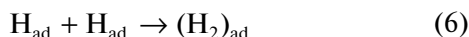


включая лимитирующие стадии (19) и (21) [6].

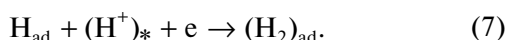
Обсуждаемые выше механизмы катодного выделения водорода и анодной ионизации железа являются общепринятыми, а их уточнение не входит в задачи исследования. Напротив, участие растворенного в кислотах молекулярного кислорода в коррозии низкоуглеродистых сталей в доступной нам литературе не рассматривается. Отметим, что в растворах минеральных кислот, насыщенных кислородом воздуха, для легированных хромом сталей возможен переход в пассивное состояние в результате ускорения восстанавливающимся молекулярным кислородом катодной реакции, но в солянокислых растворах этот эффект не наблюдается [1].

В связи с изложенным представляется важным установить особенности механизма коррозии

Затем следует стадия химической (реакция Тафеля)



или электрохимической рекомбинации (реакция Гейровского)

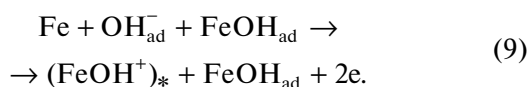


Совокупность стадий (5) и (6) называется механизмом Фольмера–Тафеля, а (5) и (7) – механизмом Фольмера–Гейровского. Считается, что на поверхности сталей при выделении водорода реализуется оба механизма [2].

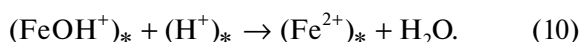
Наиболее ранний механизм анодной ионизации железа, предложенный Хойслером [1], предполагает, что в ходе реакции атомов Fe кристаллической решетки с адсорбированными OH^- образуется соединение FeOH_{ad} :



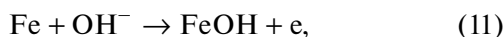
Дальнейшая реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:



В свою очередь соединений FeOH^+ медленно распадается:



Позднее Бокрис [3] рассматривает FeOH как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:



низкоуглеродистой стали в 1 М НСl, насыщенном молекулярным кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали НСl (“х.ч.”) и дистиллированную воду. Газообразные водород и кислород получали электролизом водного 16% NaOH ($E = 2.3-2.6$ В) на стальных электродах в U-образном стеклянном электролизере. Водород от следовых количеств кислорода дополнительно очищали, пропуская его через кварцевую электропечь ($t = 400-600^\circ\text{C}$), заполненную платинированным асбестом.

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали Ст3 (состав, в % по массе: С – 0.14–0.22, Р – 0.04, Si – 0.15–0.33, Mn – 0.40–0.65, S – 0.05, Cr – 0.3, Ni – 0.3, N – 0.008, Cu – 0.3, As – 0.08, остальное Fe) в 1 М НСl при температуре $t = 25^\circ\text{C}$ определяли по потере массы образцов (≥ 4 на точку) размером 50 мм \times 20 мм \times 3.0 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец:

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (23)$$

Δm – изменение массы образца, г; S – площадь образца, м^2 , τ – длительность коррозионных испытаний, ч. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном. Исследования проводили в стеклянной циркуляционной ячейке с пропеллерной мешалкой при скорости потока коррозионной среды 0–2.5 м/с. Коррозионные среды в течение 2 ч до эксперимента и в ходе коррозионных испытаний образцов деаэрировали газообразным водородом ($p = 1$ атм) или принудительно аэрировали газообразным кислородом ($p = 1$ атм).

Влияние присутствия в кислоте растворенного кислорода и характера потока коррозионной среды на скорость коррозии стали оценивали по величинам приращения коррозионных потерь

$$\Delta k = k_{\text{O}_2} - k_0, \quad (24)$$

$$\Delta k = k_{\text{dyn}} - k_{\text{st}}, \quad (25)$$

и коэффициента ускорения коррозии

$$\gamma^{-1} = k_{\text{O}_2} k_0^{-1},$$

$$\gamma^{-1} = k_{\text{dyn}} k_{\text{st}}^{-1},$$

где k_{O_2} и k_0 – скорости коррозии стали в принудительно аэрируемом кислородом и деаэрируемом растворах кислоты, а k_{dyn} и k_{st} – скорости коррозии в динамической и статической средах.

Электрохимические измерения с помощью потенциостата П-5827М проводили на вращающемся дисковом электроде из стали Ст3 (460 об./мин) в деаэрированном водородом, сво-

бодно аэрируемом воздухом и принудительно аэрируемом кислородом 1 М НСl при $t = 25^\circ\text{C}$. Стальной электрод зачищали наждачной бумагой М20 и обезжиривали ацетоном. Потенциалы стали измеряли относительно хлоридсеребряного электрода. Исследования выполняли в герметичной электрохимической ячейке из стекла с вынесенным пространством для хлоридсеребряного и вспомогательного платинового (0.5 см^2) электродов. Потенциометрические исследования выполняли по двухэлектродной схеме (рабочий стальной и хлоридсеребряный электроды). Вольтамперометрические исследования проводили по трехэлектродной схеме в потенциодинамическом режиме при скорости поляризации рабочего электрода – 0.0005 В/с. Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе 30 мин для установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$, а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. Влияние конвективного фактора на скорость катодной реакции стали осуществляли при $E = -0.30$ и -0.35 В для скорости вращения дискового электрода $n = 0, 460, 780, 1090, 1400$ об./мин.

Влияние наличия растворенного кислорода на электродные реакции стали оценивали по величинам коэффициента ускорения

$$\gamma^{-1} = i_{\text{O}_2} i_0^{-1}, \quad (26)$$

где i_0 и i_{O_2} – плотности токов в деаэрируемом и содержащем молекулярный кислород растворах кислоты.

Величины электродных потенциалов приводятся в статье по стандартной водородной шкале.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коррозия низкоуглеродистой стали в деаэрированном водородом 1 М НСl протекает с относительно низкой скоростью, которая не зависит от гидродинамического режима среды (табл. 1). Напротив, наличие в коррозионной среде растворенного O_2 ($p = 1$ атм) существенно ускоряет коррозию стали. Приращения коррозионных потерь, за счет присутствия в агрессивной среде O_2 , составляет 2–20 г/(м^2 ч) в зависимости от скорости потока раствора кислоты. Значение Δk тем выше, чем быстрее поток жидкой среды. В потоке среды приращение коррозионных потерь, в результате присутствия окислителя, во всех случаях больше скорости коррозии в статических условиях. В 1 М НСl, насыщенном O_2 , коррозия стали растет с увеличением скорости потока агрессивной среды, что характерно для процессов, протекающих с диффузионным контролем. Показательно, что при самой высокой скорости потока (2.5 м/с) в деаэрированном растворе k стали составляет

Таблица 1. Скорость коррозии (k), приращение коррозионных потерь (Δk) и коэффициент ускорения коррозии (γ^{-1}) стали Ст3 в 1 М НСl деаэрируемой водородом и аэрируемой кислородом, k и Δk в г/(м² ч). Продолжительность опытов – 2 ч, $t = 25^\circ\text{C}$, v – скорость потока раствора

v , м/с	Раствор деаэрированный Н ₂ (г)			Раствор аэрируемый О ₂ (г)			Δk^{**}	γ^{-1**}
	k	Δk^*	γ^{-1*}	k	Δk^*	γ^{-1*}		
0	3	–	–	5	–	–	2	1.7
0.5	3	0	1.0	12	7	2.4	9	4.0
1.0	3	0	1.0	19	14	3.8	16	6.3
1.5	3	0	1.0	21	16	4.2	18	7.0
2.0	3	0	1.0	23	18	4.6	20	7.7
2.5	3	0	1.0	23	18	4.6	20	7.7

* Изменение величины в результате ускорения потока раствора.

** Изменение величины в результате присутствия в растворе О₂.

3 г/(м² ч), а в аэрируемом О₂ – 23 г/(м² ч), хотя содержание растворенного О₂ в коррозионной среде значительно ниже содержания в ней НСl.

Таким образом, показано существенное ускорение коррозии низкоуглеродистой стали в НСl растворенным О₂. Скорость коррозии стали в среде, аэрируемой О₂, зависит от интенсивности ее потока, что характерно для процесса с диффузионным контролем. Более детальную информацию о влиянии растворенного О₂ на коррозию сталей в растворах кислот позволяют получить электрохимические методы исследования коррозионной системы: потенциометрия и вольтамперометрия, а также изучение влияния гидродина-

мических параметров на электродные процессы с применением вращающегося дискового электрода.

Деаэрация газообразным Н₂ раствора 1 М НСl смещает потенциал свободной коррозии стали (E_{cor}) в область более низких потенциалов (рис. 2), что, учитывая особенности химического состава коррозионной среды, может быть результатом замедления катодной реакции в результате удаления О₂, участвующего в ней. Напротив, при принудительной аэрации кислородом предварительно деаэрированной или свободно аэрированной 1 М НСl увеличивает E_{cor} стали, что является результатом роста содержания в агрессивной среде О₂, ускоряющего катодную реакцию. Важно, что как в деаэрируемом растворе НСl, так и в аэрируемых ($p_{\text{O}_2} = 0.2$ и 1 атм) растворах значения E_{cor} стали находятся в области активного растворения металла.

Характер поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали в 1 М НСl указывает на протекание коррозии металла в области активного растворения (рис. 3, табл. 2). В 1 М НСl наклон катодной поляризации стали (b_c) близок к теоретическому предсказываемому значению 0.115 В, напротив анодная поляризация стали (b_a) выше теоретического значения 0.070 В [10]. Увеличение наклона b_a стали является результатом формирования в ходе растворения металла на его поверхности слоя шлама, наблюдаемого визуально.

Присутствие в 1 М НСl растворенного О₂ смещает потенциал свободной коррозии стали в область более положительных потенциалов, что является результатом растрескивания этой добавкой катодного процесса. Это влияние тем сильнее, чем выше содержание О₂ в растворе. Растворенный О₂ практически не влияет на анодную реакцию, но можно говорить о положительном порядке катодной реакции по его концентрации. Начальный участок катодных ПК характе-

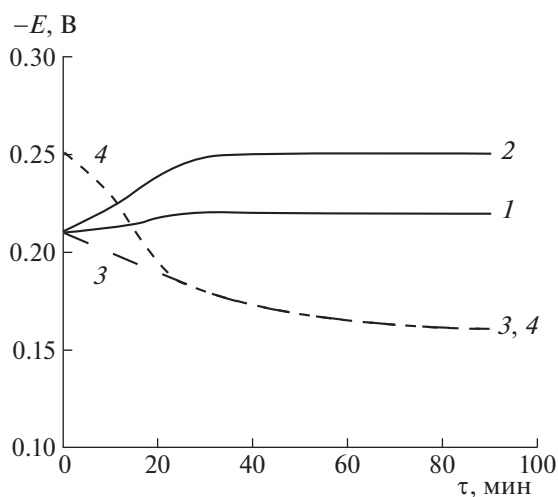


Рис. 2. Потенциалы коррозии стали Ст3 в свободно аэрируемой 1 М НСl (1) после включения деаэрации газообразным Н₂ (2) и аэрации газообразным О₂ (3). Линия 4 – потенциалы коррозии стали в деаэрированной 1 М НСl после включения аэрации газообразным О₂. $n = 460$ об./мин, $t = 25^\circ\text{C}$.

ризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой.

Присутствие в растворе HCl молекулярного O₂ практически не влияет на характер протекания анодной реакции. Она, как в его отсутствии, так и в присутствии реализуется в соответствии с уравнением (2). Напротив, характер катодных ПК указывает на участие O₂ в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот (pH < 2) катодная реакция, соответствующая уравнению (3), протекает в области кинетического контроля [11], что хорошо согласуется с характером катодных ПК, полученных нами. В присутствии растворенного O₂ они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Вероятнее всего, наблюдаемый предельный ток обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей, присутствующих в исследуемой среде. Таких окислителей два – H⁺ и O₂, но концентрация первого в коррозионной среде на три порядка величины больше, чем для второго. В таком случае предельный ток должен быть результатом диффузионных ограничений в доставке молекул O₂ к поверхности стали. Подтвердить это предположение можно изучив влияние потока электролита на скорость катодной реакции. Традиционным решением такой экспериментальной задачи при выполнении электрохимических исследований является применение дискового электрода, изменяя частоту вращения которого регулируют скорость потока электролита вблизи металлического электрода [11].

Допустим, что в области катодных потенциалов на стали протекают две независимых реакции H⁺, описываемое уравнением (3) и восстановления O₂, описываемое уравнениями (17) или/и (18). Тогда катодный ток будет складываться из двух парциальных токов, разделение которых является сложной задачей. Однако в случае, когда одна из реакций (3) протекает в кинетической области, а другие (17) и (18) в диффузионной, применимо уравнение:

$$i_c = i_k + i_d, \quad (27)$$

Таблица 2. Значения потенциалов коррозии (E_{cor}) стали Ст3 в 1 М HCl (25°C), тафелевых наклонов поляризационных кривых (b_c и b_a), плотности катодного и анодного токов (i_c и i_a), коэффициенты ускорения катодной и анодной реакций (γ_c^{-1} и γ_a^{-1}) при $E = -0.30$ и -0.10 В соответственно

Условия эксперимента	$-E_{cor}$	b_c	i_c	γ_c^{-1}	b_a	i_a	γ_a^{-1}
Деаэрация H _{2(g)}	0.25	0.12	1.31	—	0.10	22.1	—
Свободная аэрация	0.22	i_{lim}	3.46	2.6	0.10	22.6	1.0
Аэрация O _{2(g)}	0.18	i_{lim}	8.46	6.5	0.10	22.6	1.0

Примечание. E в В, i в А/М², $n = 460$ об./мин, $t = 25^\circ\text{C}$, i_{lim} – предельный ток.

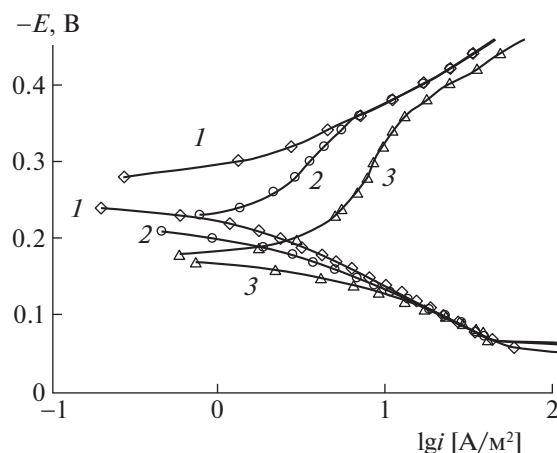


Рис. 3. Поляризационные кривые стали Ст3 в 1 М HCl деаэрируемой газообразным H₂ (1), свободно аэрируемой воздухом (2) и принудительно аэрируемой газообразным O₂ (3); $n = 460$ об./мин, $t = 25^\circ\text{C}$.

где i_k и i_d – плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения жидкости вблизи поверхности вращающегося металлического диска значение i_d прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (n). Тогда выражение (27) принимает вид:

$$i_c = i_k + fn^{1/2}. \quad (28)$$

Действительно, в 1 М HCl в случае свободной аэрации воздухом и принудительной аэрации O₂ экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ имеет линейный вид при разных катодных E (рис. 4, табл. 3). В растворе деаэрируемой кислоты отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что подтверждает кинетическую природу реакции (3). В присутствии молекулярного O₂ кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в их отсутствии. Это свидетельствует в пользу нашего предположения о независимости реакций восстановления H⁺ и O₂. Кроме этого ясно, что реакция (3) происходит в кинетической, а реакции (17) и/или (18) – в диффузионной области. Несмотря

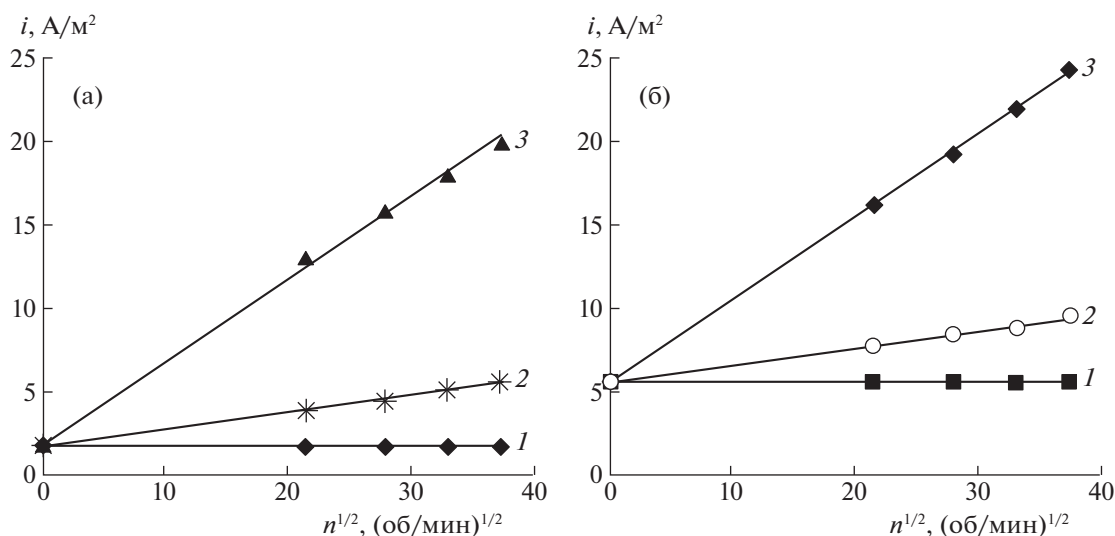


Рис. 4. Зависимости плотности катодного тока от частоты вращения стального диска Ст3 в 1 М НСl деаэрируемой газообразным H_2 (1), свободно аэрируемой воздухом (2) и принудительно аэрируемой газообразным O_2 (3). $E = -0.30$ (а) и -0.35 (б) В, $t = 25^\circ\text{C}$.

на более низкое содержание в растворах молекулярного O_2 , по сравнению с самой кислотой, даже при самой низкой частоте вращения электрода, в среде аэрируемой кислородом, $i_k < i_d$ (табл. 4). В свободно аэрируемом растворе при $E = -0.35$ В величина $i_k > i_d$, но при $E = -0.30$ В величина $i_k < i_d$. При E_{cor} , когда происходит коррозия стали, непосредственные измерения протекающих токов невозможно. Судя по приводимым выше данным при E_{cor} преобладание восстановления молекулярного O_2 над восстановлением H^+ , проявляется еще сильнее, что в целом будет определять суммарный процесс коррозии.

Представляется важным понять каким процессом обусловлен катодный диффузионный ток — реакцией (17) или/и (18). Решить эту задачу возможно сравнив экспериментальные значения i_d с величинами i_d , рассчитанными с применением уравнения Левича [11] для четырех и двух электронных реакций (17) и (18). Ранее такой подход использовался для уточнения маршрута восста-

новления O_2 на электроде с инкапсулированными Pt-наночастицами в 0.10 М HClO_4 [12], платине в 0.1 М HClO_4 [13] и меди в 0.1 М KNO_3 [14]. Диффузионный ток, обусловленный восстановлением молекулярного O_2 на стальном катоде при ламинарном течении жидкости, описывается уравнением Левича:

$$i_d = 0.62zFC^*D^{2/3}\eta^{-1/6}n^{1/2}, \quad (29)$$

где z — число электронов участвующих в реакции, протекающей на электроде, F — число Фарадея, C^* — концентрация молекулярного O_2 в глубине реактивной частицы, D — коэффициент диффузии электроактивной частицы, η — кинематическая вязкость жидкости, n — угловая скорость вращения диска. При расчете теоретических величин i_d с применением уравнения Левича (рис. 5) использовали значения η , $C(\text{O}_2)$ и D , взятые из различных литературных источников (табл. 5). Отсутствуют справочные данные по значению D молекулярного O_2 в 1 М НСl, поэтому при расчете i_d использо-

Таблица 3. Значения постоянных i_k и f в уравнении $i_c = i_k + fn^{1/2}$ при $E = -0.30$ и -0.35 В и эффективных коэффициентов диффузии молекул кислорода (D) для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 1 М НСl

Условия эксперимента	$E = -0.30$ В			$E = -0.35$ В		
	i_k	f	$D \times 10^{-3}$	i_k	f	$D \times 10^{-3}$
Деаэрация $\text{H}_{2(\text{r})}$	1.81	0	—	5.77	0	—
Свободная аэрация	1.81	0.10	1.1 ± 0.1	5.77	0.10	1.1 ± 0.1
Аэрация $\text{O}_{2(\text{r})}$	1.81	0.49		5.77	0.49	

Примечание. i_k в A/m^2 , f в $\text{A} \text{ мин}^{1/2}/(\text{m}^2 \text{ об.}^{1/2})$, D в $\text{мкм}^2/\text{с}$, $t = 25^\circ\text{C}$.

вали величины его D в водной среде и $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (раствор с активной концентрацией кислоты, соответствующей 1 M HCl). Видно, что во всех случаях теоретические значения i_d выше экспериментальных. Это указывает на то, что для исследуемой системы в потоке агрессивной среды i_d должен быть обусловлен преимущественно реакцией (18). При этом, измеренные экспериментально токи оказываются ниже, рассчитанных для двухэлектронной реакции. Наблюдаемый эффект во многом связан с замедлением реакции восстановления O_2 в результате экранирования поверхности металла выделяющимся газообразным водородом. При этом область протекания реакции (18), рассчитанная для справочных значений $D(\text{O}_2)$, взятых для чистой воды, отстоит дальше от экспериментальных точек, чем теоретическая прямая, рассчитанная для значения $D(\text{O}_2)$, взятого для $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Полученный результат позволяет предположить, что в 1 M HCl значений $D(\text{O}_2)$ снижен по сравнению с чистой водой. Аналогичный эффект наблюдается не только в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, но и в 1 M NaCl (табл. 5).

В потоке коррозионной среды восстановление на стали молекулярного O_2 , протекающее по реакции (18), не является уникальным. С большой вероятностью можно говорить о реализации такого процесса на электроде с инкапсулированными Pt-наночастицами в 0.10 M HClO_4 [12] и меди в 0.1 M KNO_3 [14]. На этих электродах показано, что повышенные скорости массопереноса молекулярного кислорода, достигаемое с помощью увеличения вращения дискового металлического

Таблица 4. Значения кинетического (i_k) и диффузионного (i_d) парциальных катодных токов стального дискового электрода в 1 M HCl

Условия эксперимента	$E = -0.30 \text{ В}$		$E = -0.35 \text{ В}$	
	i_k	i_d	i_k	i_d
Деаэрация $\text{H}_{2(\text{r})}$	1.81	0	5.77	0
Свободная аэрация	1.81	2.30	5.77	2.20
Аэрация $\text{O}_{2(\text{r})}$	1.81	11.2	5.77	10.6

Примечание. $n = 460 \text{ об./мин}$, i_k и i_d в A/M^2 , $t = 25^\circ\text{C}$.

электрода, приводит к переходу процесса от четырех электродной реакции к двухэлектронной. Отметим, что авторы [12] не считают наблюдаемый эффект следствием смены маршрута процесса от реакции (17) к реакции (18), но убедительного объяснения наблюдаемого явления они не приводят. Предполагается, что в результате высокой скорости движения агрессивной среды некоторые из молекул O_2 проходят с потоком жидкости мимо поверхности электрода не успевая восстановиться.

Как правило, исследование реакции восстановления O_2 в растворах минеральных кислот изучают на инертных металлах, где параллельной реакции восстановления протонов не происходит. В исследуемой нами системе реализуются оба процесса, что осложняет ее экспериментальное изучение и получение истинных кинетических параметров процесса. Наиболее "вредным" в этом отношении процессом является выделение

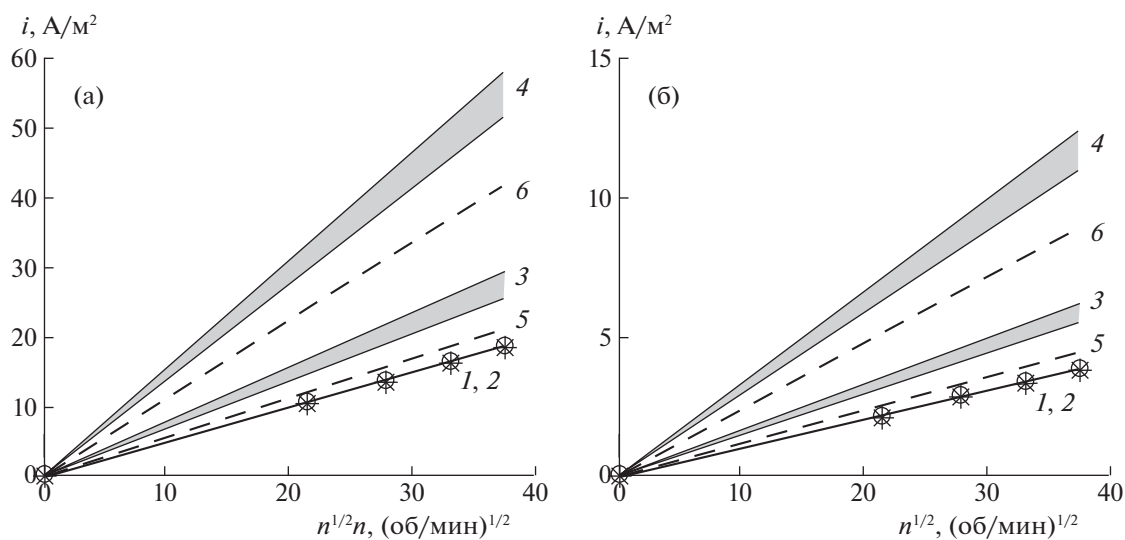


Рис. 5. Зависимости плотности диффузионного тока от частоты вращения стального диска Ст3 в 1 M HCl принудительно аэрируемой газообразным O_2 (а) и свободно аэрируемой воздухом (б); 1 и 2 – экспериментальные данные при $E = -0.30$ и -0.35 В , 3 – модель для двухэлектронной реакции (18), 4 – модель для четырехэлектронной реакции (17), 5 – модель для двухэлектронной реакции (18) в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 6 – модель для четырехэлектронной реакции (17) в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $t = 25^\circ\text{C}$.

Таблица 5. Значения вязкости раствора 1 М НСl (η), содержания кислорода в воде и 1 М НСl ($C(O_2)$) и коэффициента диффузии кислорода (D)

Условия эксперимента	η	$C(O_2)$		$D \times 10^{-3}$
		Вода	1 М НСl	
Свободная аэрация	0.0106 [15]	0.260 [16, 17]	0.247*	1.9–2.3 (вода) [16]
Аэрация $O_{2(г)}$		1.22 [16]	1.16*	1.4 (0.5 М H_2SO_4) [16] 1.75 (1 М NaCl) [19]

Примечание. η в $см^2/с$, C в мМ, D в $мкм^2/с$, $t = 25^\circ C$, звездочкой отмечены значения, рассчитанные на основании растворимости кислорода в воде с учетом поправочного коэффициента ($\varphi = 0.95$), взятого из работы [18].

на стальном электроде газообразного водорода который частично экранирует поверхность металла от агрессивной среды. Полученные нами данные позволяют рассчитать эффективные параметры системы, но предполагается, что их значения будут близки к истинным величинам.

Исходя из сказанного, возможно рассчитать эффективные значения $D(O_2)$ для 1 М НСl, определенные из данных по влиянию скорости вращения стального диска на величину катодного тока. В расчетах допускаем, что на стали восстановление O_2 протекает по реакции (18). Полученное эффективное значение $D(O_2)$, независимо от значения E стали, близко к 1.1×10^3 $мкм^2/с$ (табл. 3).

Другим подходом к получению сведений о влиянии конвективного фактора на скорость электродной реакции является анализ зависимо-

сти $1/i$ от $1/n^{0.5}$, которая описывается уравнением [11, 20–22]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_\infty} + K \frac{1}{n^{1/2}},$$

где i_∞ – величина истинного кинетического тока, K – коэффициент пропорциональности, зависящий от η и D . Экстраполяция линейной зависимости $1/i$ от $1/n^{0.5}$ к $n \rightarrow \infty$ (т.е. $1/n^{0.5} \rightarrow 0$) позволяет определить величину истинного кинетического тока, выражающую скорость реакции при неизменной прохождением электрического тока концентрации реагирующих веществ. Установление значений истинного кинетического тока используется как метод прямого определения величины константы скорости реакции. Поскольку в исследуемой системе деполяризаторами являются две частицы, решение такой задачи не представляется возможным. Несмотря на это, анализ влияния присутствия молекулярного O_2 на значения этой величины представляется важным (рис. 6, табл. 6). В 1 М НСl в отсутствие растворенного O_2 значения i_c соответствуют i_∞ , что характерно для процесса протекающего с кинетическим контролем. Напротив, при наличии в этих растворах молекулярного O_2 значения $i_c < i_\infty$. Чем больше содержание O_2 в растворе, тем выше наблюдаемые значения i_∞ . В растворах, содержащих O_2 , понижение величины E стального электрода увеличивает i_∞ , что в первую очередь является результатом роста интенсивности восстановления H^+ .

В статье нами рассмотрен случай непосредственного воздействия растворенного молекулярного O_2 на коррозию низкоуглеродистой стали в 1 М НСl, когда этот окислитель непосредственно участвует в катодном процессе. Кроме этого, возможен и другой опосредованный путь. Продуктом коррозии стали в кислой среде являются соли Fe(II). Со временем происходит накопление этого продукта в коррозионной среде. Растворенный в ней молекулярный O_2 способен окислять соли Fe(II), переводя их в соли Fe(III). Кинетические закономерности окисления солей Fe(II) в растворе кислоты растворенным O_2 обсуждаются в работах [23, 24]. В системе появляет-

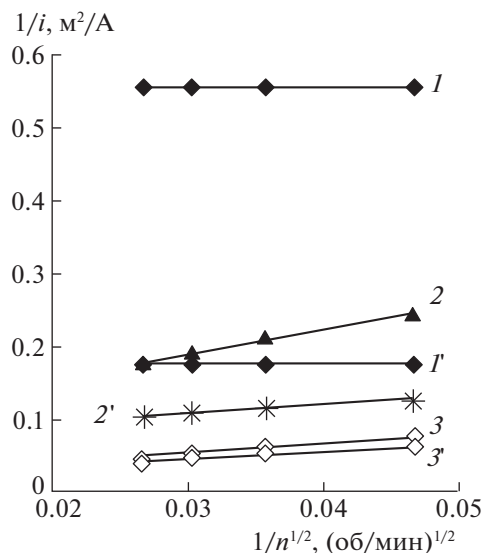


Рис. 6. Зависимости обратной плотности катодного тока от обратного квадратного корня из частоты вращения стального диска Ст3 в 1 М НСl деаэрируемой газообразным H_2 (1, 1'), свободно аэрируемой воздухом (2, 2') и принудительно аэрируемой газообразным O_2 (3, 3'); 1, 2, 3 – $E = -0.30$ В и 1', 2', 3' – $E = -0.35$ В, $t = 25^\circ C$.

Таблица 6. Эффективные значения истинных кинетических токов катодной реакции (i_{∞}) для стального дискового электрода в 1 М HCl

Условия эксперимента	$E = -0.30$ В	$E = -0.35$ В
Деаэрация $H_{2(r)}$	1.81	5.77
Свободная аэрация	11	13
Аэрация $O_{2(r)}$	65	67

Примечание. i в A/m^2 , $t = 25^{\circ}C$.

ся еще один окислитель, способный участвовать в коррозионном процессе. Особенности механизма коррозии сталей в кислотах, содержащих соли Fe(III), рассмотрены нами ранее [25, 26].

Таким образом, установлены причины ускорения коррозии низкоуглеродистой стали в 1 М HCl в присутствии молекулярного O_2 . Молекулярный O_2 , присутствуя в агрессивной среде, участвует в коррозионном процессе в качестве дополнительного окислителя. В этой системе коррозия складывается из трех парциальных реакций: анодной ионизации железа и катодного восстановления протонов, протекающих с кинетическим контролем, а также катодного восстановления O_2 , определяемого диффузионной кинетикой. Сходная картина коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот наблюдается при наличии в агрессивной среде такого окислителя, как соли Fe(III) [25, 26]. Полученный результат важен в теоретическом плане, поскольку расширяет наши представления об особенностях механизма коррозии стали в аэрируемых воздухом растворах минеральных кислот. Интересен он и с практической точки зрения, поскольку промышленно эксплуатируемые растворы кислот являются свободно аэрируемыми воздухом. В таких средах коррозия низкоуглеродистых сталей, особенно в случае динамических систем, будет протекать со значительной долей кислородной деполяризации. К сожалению, в работах по кислотной коррозии низкоуглеродистых сталей этот факт, как правило, игнорируется.

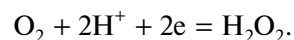
ВЫВОДЫ

1. Показано ускоряющее действие растворенного молекулярного O_2 на коррозию низкоуглеродистой стали в 1 М HCl. Эффект влияния растворенного O_2 на коррозию стали тем выше, чем больше скорость потока жидкой агрессивной среды, что характерно для процессов, протекающих с диффузионным контролем.

2. Коррозия низкоуглеродистой стали в 1 М HCl, содержащих растворенный O_2 , включает реакцию анодной ионизации металлического железа, протекающую в кинетической области. Катод-

ная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемые выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление молекулярного O_2 , характеризующееся диффузионным контролем.

3. Анализ влияния конвективного фактора на скорость катодного восстановления O_2 на низкоуглеродистой стали в 1 М HCl с применением уравнения Левича с большой вероятностью позволяет предполагать, что в потоке агрессивной среды оно преимущественно реализуется в соответствии со схемой:



4. Установлены некоторые кинетические параметры катодной реакции стали в 1 М HCl, содержащих молекулярный O_2 . Определено значение эффективного коэффициента диффузии растворенного молекулярного O_2 в 1 М HCl. Рассчитаны истинные токи катодной реакции на стальном электроде в растворе 1 М HCl, свободно аэрируемом воздухом и принудительно — газообразным O_2 .

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг): “Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
2. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1965. С. 348.
3. *Bockris J.O'M., Drazic D., Despic A.R.* // *Electrochim. Acta.* 1961. V. 4. № 2–4. P. 325. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
4. *Chin R.J., Nobe K.* // *J. Electrochem. Soc.* 1972. V. 119. № 11. P. 1457. <https://doi.org/10.1149/1.2404023>
5. *Si F., Zhang Y., Yan L. et al.* // *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts.* Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved. 2014. P. 133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00004-5>
6. *Андаралов В.М., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В.* // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 12. С. 1420. <https://doi.org/10.1134/S1023193511120020>
7. *Zhao Z., Shen P.K.* // *Electrochemical Oxygen Reduction.* Ed. P.K. Shen. Springer, Singapore. 2021. P. 11. https://doi.org/10.1007/978-981-33-6077-8_2
8. *Vracar L.* // *Encyclopedia of Applied Electrochemistry.* Eds. G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell. New York: Springer Science+Business Media, 2014. P. 1485.

9. *Jia Z., Yin G., Zhang J.* / In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Eds. W. Xing, J. Zhang, G. Yin. Elsevier B.V. All rights reserved. 2014. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9>
10. *Avdeev Ya.G., Anfilov K.L., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 4. P. 1566.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-12>
11. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
12. *Dumitrescu I., Crooks R.M.* // PNAS. 2012. V. 109. № 29. P. 11493.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1201370109>
13. *Du C., Tan Q., Yin G., Zhang J.* / In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved. 2014. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7>
14. *Colley A.L., Macpherson J.V., Unwin P.R.* // Electrochemistry Communications. 2008. V. 10. P. 1334.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.06.032>
15. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 103.
16. *Xing W., Yin M., Lv Q. et al.* // Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Eds. W. Xing, J. Zhang, G. Yin. Elsevier B.V. All Rights Reserved. 2014. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00001-X>
17. *Мельниченко Н.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1721.
<https://doi.org/10.1134/S0036024408090239>
18. *Tromans D.* // Hydrometallurgy. 1998. V. 50. P. 279.
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00060-7)
19. *Hung G.W., Dinius R.H.* // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. № 4. P. 449.
<https://doi.org/10.1021/je60055a001>
20. *Фрумкин А.Н., Айказян Э.А.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. № 2. С. 315.
21. *Фрумкин А.Н., Тедорадзе Г.А.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. № 3. С. 530.
22. *Wang X., Li Z., Qu Y. et al.* // Chem. V. 5. P. 1486.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.03.002>
23. *Wermink W.N., Versteeg G.F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 14. P. 3775.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04606>
24. *Wermink W.N., Versteeg G.F.* // Ibid. 2017. V. 56. № 14. P. 3789.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04641>
25. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 885.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721060029>
26. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // Там же. 2022. Т. 96. № 2. С. 281.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722020030>