

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ
В ИНГИБИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ,
СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЖЕЛЕЗА(III)© 2022 г. Я. Г. Авдеев^{а,*}, Т. Э. Андреева^а^а ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 10.08.2021 г.

Принята к публикации 12.08.2021 г.

Коррозия низкоуглеродистой стали Ст 3 в 2 М H₂SO₄, содержащей Fe₂(SO₄)₃, изучалась по массопотере образцов металла, а также с использованием вольтамперометрических измерений на вращающемся дисковом электроде. Коррозия стали в этой среде, включает реакцию анодной ионизации стали, протекающую в кинетической области, и две катодные парциальные реакции – выделение водорода и восстановления катионов Fe(III) до Fe(II), характеризующееся соответственно кинетическим и диффузионным контролем. Данные потенциометрии платинового электрода в 2 М H₂SO₄, содержащей Fe₂(SO₄)₃ и FeSO₄, позволили установить, что катионы Fe(III) в этих средах связаны в комплексы с сульфат-анионами. Окислительная способность коррозионной среды, характеризующаяся потенциалом редокс-пары Fe(III)/Fe(II), зависит от содержания в ней Fe(III) и хорошо описывается уравнением Нернста. С применением метода циклической вольтамперометрии платинового электрода в 2 М H₂SO₄ в присутствии Fe(III), и путем оценки отклика катодного тока стального электрода на конвективный фактор в этой же среде определены значения коэффициентов диффузии катионов Fe(III). Установлено, что в ингибированных средах на стальном электроде может наблюдаться существенное снижение видимого коэффициента диффузии катионов Fe(III), в сравнении с неингибированной средой, что является результатом ограничений на проникновение этого катиона через защитный слой ингибитора к поверхности металла. Слабое торможение коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H₂SO₄, содержащих Fe₂(SO₄)₃, исследуемыми композиционными ингибиторами – результат ускоряющего действия катионов Fe(III) на три парциальных электродных реакции металла: восстановление Fe(III) и H⁺, характеризующиеся диффузионным и кинетическим контролем, а также анодную ионизацию железа.

Ключевые слова: диффузионная кинетика, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, сульфат железа (III), ингибиторы коррозии, четвертичные аммониевые соли

DOI: 10.31857/S0044453722020030

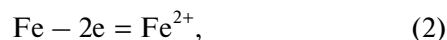
Эксплуатация растворов минеральных кислот в промышленных условиях, вследствие их контакта со стальными частями технологического оборудования или покрывающими их продуктами коррозии, сопряжена с накоплением в них солей Fe(III), которые существенно снижают эффективность защиты металлов в таких средах многими ингибиторами коррозии.

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]: анодно-

го растворения железа



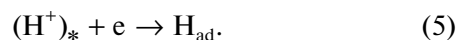
и катодного выделения водорода



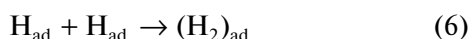
Реакция (3) [1] включает доставку H⁺ из объема кислоты к поверхности металла ((H⁺)_{*} – ион водорода, находящийся на самом близком расстоянии от поверхности металла)



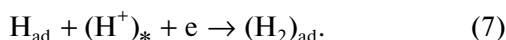
стадию переноса заряда (реакция Фольмера)



Затем следует стадия химической (реакция Тафеля)



или электрохимической рекомбинации (реакция Гейровского)

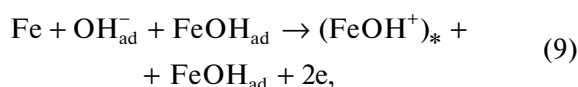


Совокупность стадий (5) и (6) называется механизмом Фольмера–Тафеля, а (5) и (7) – механизмом Фольмера–Гейровского. Считается, что на поверхности сталей при выделении водорода реализуются оба механизма [2].

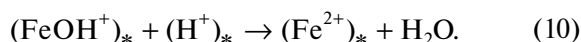
Известные механизмы анодного растворения железа предложены Хойслером и Бокрисом. Хойслер считает [1], что в ходе реакции атомов Fe кристаллической решетки с адсорбированными OH^- образуется соединение $FeOH_{ad}$:



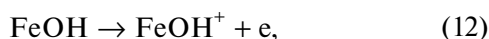
Предполагается, что реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:



а соединений $FeOH^+$ медленно распадается:

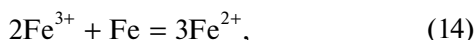


Бокрис [3] рассматривает $FeOH$ как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:



Колотыркин [4], Нобэ и Чин [5] допускают участие в анодной реакции железа не только OH^- , но и анионов, образующихся при диссоциации кислоты.

В растворах кислот, содержащих сильный дополнительный окислитель – соль Fe(III), также реализуется процесс



включающий анодную (2) и катодную



реакции. В наших исследованиях показано [6], что на низкоуглеродистой стали в этих средах катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемое выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление катионов Fe(III) до Fe(II), характеризующееся диффузионным контролем. К сожалению, в доступной нам литературе отсутствует детальная ин-

формация о механизме коррозии сталей в таких средах, содержащих ингибиторы, что ограничивает разработку подходов к защите металлов в них.

В связи с вышеизложенным представляется важным установить особенности механизма коррозии низкоуглеродистых сталей в ингибированных растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III). В качестве коррозионной среды нами выбрана имеющая широкое промышленное применение серная кислота. В качестве ингибиторов коррозии изучены бинарные смеси четвертичных аммониевых солей (ЧАС) и иодида калия. Композиции ЧАС и галогенидов щелочных металлов, в первую очередь иодидов, известны как высокоэффективные ингибиторы коррозии сталей в растворах H_2SO_4 [7]. Среди ЧАС для исследования нами выбраны хлорид трибензилэтаноламмония (ТБЭАХ) и промышленно выпускаемый продукт катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, где $n = 10-18$). Важную информацию, необходимую для понимания деталей механизма коррозии сталей в кислых растворах, содержащих соли Fe(III), позволят получить их потенциометрическое [8] и вольтамперометрическое [9, 10] исследования в ходе которых возможно дать количественную оценку окислительной способности и подвижности в них катионов Fe(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Для приготовления растворов использовали H_2SO_4 (“х.ч.”), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (“х.ч.”), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (“х.ч.”) и дистиллированную воду. Исследованы ингибиторы коррозии – хлорид трибензилэтаноламмония (“ч.”), катамин АБ (ТУ 9392-003-48482528-99) и иодид калия (“х.ч.”) (ГОСТ 4232-74).

Скорость коррозии стали Ст 3 (состав, в мас. %: 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 2 М H_2SO_4 при температуре $t = 25$ и $60^\circ C$ определяли по потере массы образцов (≥ 3 -х на точку) размером 50 мм × 20 мм × 3.0 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец:

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (16)$$

Δm – изменение массы образца, г; S – площадь образца, m^2 , τ – длительность коррозионных испытаний, ч. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам степеней торможения

$$Z = (k_0 - k_{\text{ин}})k_0^{-1} \times 100\%, \quad (17)$$

где k_0 и $k_{\text{ин}}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин Z за фоновый принимался раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

Для количественной характеристики влияния катионов Fe(III) на коррозию стали в растворах кислоты, при прочих равных условиях, использовали параметр приращения коррозионных потерь, выраженный в процентах. Его определяли, как разницу в скоростях коррозии стали в агрессивной среде в присутствии и отсутствии добавки соли Fe(III), отнесенную к скорости коррозии стали в среде без соли Fe(III).

Электрохимические измерения на Ст 3 проводили на вращающемся дисковом электроде ($n = 460$ об./мин) в деаэрированных водородом 2 М H_2SO_4 при $t = 25^\circ\text{C}$. Потенциалы стали измеряли относительно хлоридсеребряного электрода. Стальной электрод зачищали наждачной бумагой М20 и обезжиривали ацетоном. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ЭЛ-02.061 в потенциодинамическом режиме при скорости поляризации 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. После их снятия изучали зависимость катодного тока при $E = -0.30$ В от скорости вращения электрода (0, 460, 780, 1090, 1400 об./мин). За 30 мин до проведения исследований и в ходе выполнения опытов исследуемые растворы деаэрировались водородом, получаемым в электролизере из раствора NaOH. Влияние ингибиторов на электродные реакции оценивали по величинам коэффициента торможения

$$\gamma = i_0 i_{\text{ин}}^{-1}, \quad (18)$$

где i_0 и $i_{\text{ин}}$ – плотности токов в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин γ за фоновый принимался раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

В качестве базовой скорости вращения стального дискового электрода, при проведении электрохимических исследований, нами выбрано наименьшее из обсуждаемых значений – 460 об./мин. При такой частоте вращения плотности кинетического и диффузионного токов, характеризующих катодную реакцию, реализующуюся на электроде в условиях проведенного эксперимента, наиболее близкие. Такое положение позволяют нам надеяться на получение более

корректной оценки влияния добавок $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и ингибиторов коррозии на парциальные катодные реакции стали.

Потенциометрические измерения в растворах кислот, содержащих Fe(III) и Fe(II), выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с вынесенным пространством для насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1.5 см²), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи потенциостата ПИ-50.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) платинового электрода в исследуемых средах проводили при помощи потенциостата ЭЛ-02.061 в термостатируемой стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством для электродов. Рабочим электродом служила платиновая проволока ($S = 15.9$ мм²), электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод – платиновая пластина ($S = 1.5$ см²). Сканирование потенциала проводили от 1.4 В до 0.0 В, а затем от 0.0 В до 1.4 В. Скорость сканирования составляла 0.10 В/с.

Потенциометрические и ЦВА исследования выполнялись в средах предварительно в течение 30 мин и в ходе выполнения опытов деаэрированных аргоном (“х.ч.”). Перед проведением эксперимента рабочий Pt-электрод обезжиривали ацетоном, 3 мин выдерживали в концентрированной HNO_3 , промывали дистиллированной водой.

Величины электродных потенциалов приводятся в статье по стандартной водородной шкале.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Добавка $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 2 М H_2SO_4 существенно увеличивает скорость коррозии в ней низкоуглеродистой стали (табл. 1). Введение 0.20 М Fe(III) в 2 М H_2SO_4 ($t = 25^\circ\text{C}$) обеспечивает 176% приращения коррозионных потерь. Повышение t раствора до 60°C усиливает влияние катионов Fe(III) на коррозию стали. При этом доля приращения коррозионных потерь за счет присутствия Fe(III) снижается, вследствие высокой скорости коррозии металла в самой кислоте.

В 2 М H_2SO_4 добавка 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КИ существенно снижает коррозию стали Ст 3, замедляя ее в 20 и 97 раз при $t = 25$ и 60°C соответственно. Присутствие в растворе кислоты $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ отрицательно сказывается на замедлении коррозии стали композицией ингибиторов. Чем выше концентрация $C_{\text{Fe(III)}}$, тем сильнее негативное влияние. Так, при $C_{\text{Fe(III)}} = 0.20$ М замедление коррозии стали составляет лишь 2.3 и

Таблица 1. Скорости коррозии стали Ст 3 в 2 М H₂SO₄ (k , г/(м² ч)), приращение коррозионных потерь за счет присутствия в растворе сульфата Fe(III) ($k_{\text{Fe(III)}}$), степени торможения композиционными ингибиторами общей коррозии (Z , %) и приращения коррозионных потерь за счет присутствия в растворе сульфата Fe(III) ($Z_{\text{Fe(III)}}$)

$C_{\text{Fe(III)}}$, М	Фон		5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КИ				5 мМ Катамин АБ + 5 мМ КИ			
	k	$k_{\text{Fe(III)}}$	k	Z	$k_{\text{Fe(III)}}$	$Z_{\text{Fe(III)}}$	k	Z	$k_{\text{Fe(III)}}$	$Z_{\text{Fe(III)}}$
25°C										
0	11.7	0	0.59	95	0	–	0.42	96	0	–
0.02	14.2	2.5	1.6	89	1.0	60	1.1	92	0.68	73
0.20	32.3	20.6	14.1	56	13.5	34	13.7	59	13.3	35
60°C										
0	91.4	0	0.94	99	0	–	0.85	99	0	–
0.02	102	10.6	4.3	96	3.4	68	3.9	96	3.1	71
0.05	106	14.6	7.3	93	6.4	56	10.8	90	10.0	32
0.10	116	24.6	14.7	87	13.8	44	19.7	83	18.9	23
0.20	136	44.6	24.7	82	23.8	47	39.9	71	39.1	12

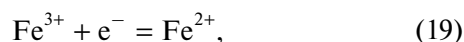
5.5 раза при $t = 25$ и 60°C , а приращение коррозионных потерь значительно 2300 и 2500% соответственно.

В 2 М H₂SO₄ добавка 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КИ лучше тормозит коррозию стали в сравнении со смесью ТБЭАХ + КИ, замедляя ее в 28 и 110 раз при $t = 25$ и 60°C соответственно. Присутствие в растворе кислоты Fe₂(SO₄)₃ также отрицательно сказывается на замедлении коррозии стали, особенно при повышении $C_{\text{Fe(III)}}$. При $C_{\text{Fe(III)}} = 0.20$ М замедление коррозии стали составляет 2.4 и 3.4 раза при $t = 25$ и 60°C , а приращение коррозионных потерь еще существеннее – 3200 и 4600% соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о неудовлетворительной защите обоими композиционными ингибиторами стали в 2 М H₂SO₄ в случае наличия в ней высокого содержания Fe₂(SO₄)₃. Анализ значений степени торможения этими ингибиторами общей коррозии (Z) и приращения коррозионных потерь за счет присутствия в растворе Fe₂(SO₄)₃ ($Z_{\text{Fe(III)}}$) позволяет сделать предположение, что плохая защита стали в таких средах во многом определяется слабым торможением ингибитором восстановления катионов Fe(III) до Fe(II). Подтвердить такое предположение возможно изучив особенности протекания электродных реакций стали в этих средах.

Важным шагом к пониманию процессов, происходящих в системе агрессивная среда – металл, является исследование свойств собственно коррозионной среды. Наиболее простым в техническом плане способом изучения свойств растворов кислот, содержащих ионы металлов окислителей, служит потенциометрия [11, 12]. В 2 М H₂SO₄, содержащей 0.10 М Fe(III) + Fe(II), потенциал Pt-

электрода в растворе определяется протекающей на его поверхности равновесной реакцией:



а окислительная способность системы возрастает с увеличением содержания в ней Fe₂(SO₄)₃ (рис. 1) и, как следовало ожидать, удовлетворительно описывается уравнением Нернста:

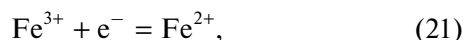
$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}, \quad (20)$$

где $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ$ – стандартный электродный потенциал редокс-пары Fe(III)/Fe(II), $a_{\text{Fe(III)}}$ и $a_{\text{Fe(II)}}$ – активные концентрации Fe(III) и Fe(II) в растворе. Однако значения потенциалов Pt электрода в 2 М H₂SO₄ + Fe(III) + Fe(II) существенно ниже, чем справочные данные. Например, в изучаемой нами системе $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ = 0.665$ В, хотя справочная величина составляет 0.771 В [13]. Снижение окислительной способности катионов Fe(III) в растворе H₂SO₄ является результатом их связывания в коррозионной среде в комплексные соединения анионами SO₄²⁻ и HSO₄⁻. Сообщаемые в литературе константы нестойкости таких комплексов приведены в табл. 2.

Результаты потенциометрии качественно объясняют эффекты, наблюдаемые при коррозионных испытаниях. Присутствие в коррозионной среде солей Fe(III) существенно повышает ее редокс потенциал и, как следствие, агрессивность в отношении стали. Несмотря на снижение окислительной способности катионов Fe(III) в результате их связывание в комплексы сульфат анионами, их окислительная способность остается достаточно высокой. Даже в присутствии очень низкой $C_{\text{Fe(III)}} = 0.001$ М значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} =$

0.560 В. Наличие в растворе H_2SO_4 соли Fe(III) влияет на термодинамическое свойство системы, увеличивая ее окислительную способность. Чем выше содержание Fe(III), тем выше этот эффект. При этом, содержащийся в коррозионной среде окислитель – катионы Fe(III) преимущественно существуют в форме сульфатных комплексов.

Более полную информацию о свойствах системы $2 M H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ могут дать ее исследования с применением метода ЦВА. Вольтамперограммы Pt-электрода в этих средах (рис. 2, табл. 3) имеют два пика. Первый, лежащий в области более отрицательных потенциалов катодный пик, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:



второй, анодный пик, соответствует окислению образовавшихся катионов Fe(II):



Исследуемая система не является равновесной, поскольку для нее не выполняются критерии, когда разделение потенциалов анодного и катодного пиков $E_{pa} - E_{pc} \leq 0.057$ В и соотношение токов анодного и катодного пиков $I_{pa}/I_{pc} = 1$. Однако на вольтамперограммах присутствуют оба пика – катодный и анодный, что позволяет трактовать ее как квазиравновесную [17].

Окислительная способность катионов Fe(III) в сернокислой среде определяется значениями потенциала полуволны:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}, \quad (23)$$

который часто рассматривается как окислительно-восстановительный потенциал системы. При этом в исследуемых средах значения $E_{1/2}$ близки к $E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ$, определенному потенциометрическим методом, что также указывает на существование катионов Fe(III) в растворе H_2SO_4 в форме комплексных соединений с сульфат-анионами. Увеличение $C_{Fe(III)}$ в коррозионной среде вызывает рост I_{pc} и I_{pa} .

Значение максимумов токов вольтамперных кривых характеризуется уравнением Рэндлса–Шевчика [17]:

$$I_p = PzFSC(zFvD/RT)^{0.5}, \quad (24)$$

где z – число электронов, участвующих в редокс-процессе ($z = 1$ для редокс-пары Fe(III)/Fe(II)); F – число Фарадея (96500 Кл/моль); S – площадь поверхности электрода (m^2); C – концентрация электрохимически активного вещества (моль/ m^3); D – коэффициент диффузии (m^2/c); v – скорость развертки потенциала (В/с); R – универсальная газовая постоянная, T – абсолют-

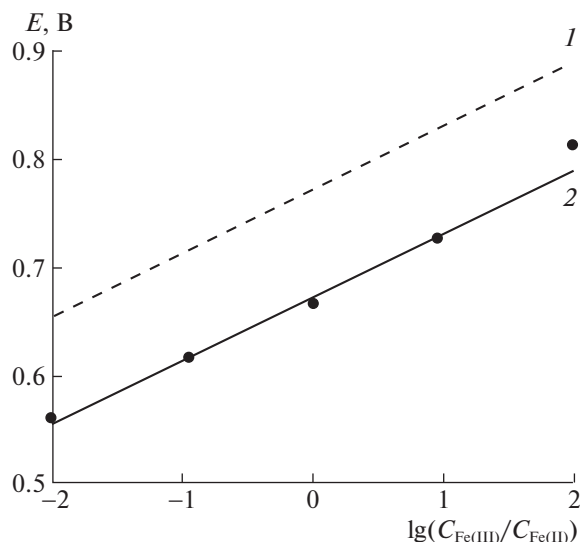


Рис. 1. Потенциалы платинового электрода в деаэрированной аргоном $2 M H_2SO_4$, содержащих $0.10 M Fe(III) + Fe(II)$, в зависимости от соотношения концентраций Fe(III) и Fe(II), 1 – справочные данные [13], 2 – экспериментальная зависимость. Линии – теоретическая зависимость, полученная из уравнения Нернста. Точки – экспериментальные данные.

ная температура. P – параметр, являющийся функцией $zFv\tau/RT$, где τ – время.

Уравнение (24) описывает редокс-процессы, реализующиеся в равновесных системах. Однако отмечается, что его можно применять для описания квазиобратимых и даже необратимых систем [17]. Критерием применимости этого уравнения, для описания катодного процесса Pt-электрода в $2 M H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ являются линейные зависимости I_{pc} от $v^{0.5}$ и $C_{Fe(III)}$ (рис. 3). Полученный результат позволяет нам сделать вывод о корректности применения уравнения (24) для расчета величины коэффициента диффузии катионов Fe(III) ($D_{Fe(III)}$) в исследуемой среде (табл. 3). Ранее нами показано [6], что $D_{Fe(III)}$ является важной величиной, во многом определяющей скорости

Таблица 2. Логарифмы общих констант устойчивости ($\lg \beta$) комплексов Fe(III) с сульфат анионами, $t = 20-30^\circ C$

Комплексное соединение	$\lg \beta$	Источник
$[FeSO_4]^+$	4.18	[14]
	4.04	[15]
$[Fe(SO_4)_2]^-$	7.4	[14]
	5.38	[15]
$[FeHSO_4]^{2+}$	2.48	[16]

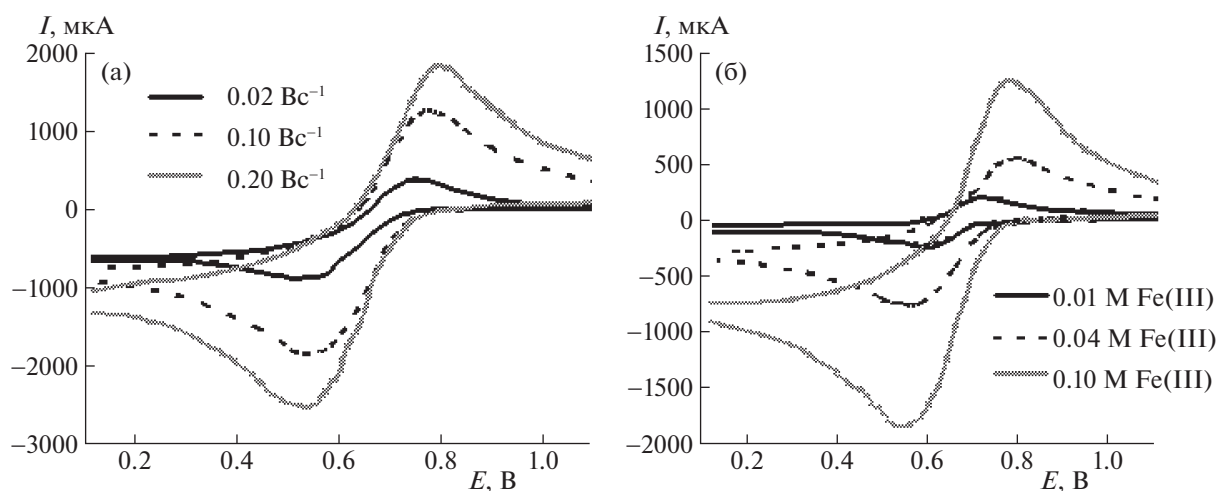


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы платинового электрода в деаэрированной аргоном 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, в зависимости от скорости развертки потенциала при $C_{\text{Fe(III)}} = 0.10$ М (а) и концентрации Fe(III) в растворе (б).

коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III) .

Наиболее значимую информацию о механизме коррозии стали в растворах кислот дает понимание особенностей протекания на ней электродных реакций. В 2 М H_2SO_4 форма поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали свойственна для коррозии, протекающей в области потенциалов ее активного растворения (рис. 4, табл. 4). В этой среде наклон катодной поляризации стали (b_c) соответствует теоретически предсказываемому значению 0.10 В, но анодная поляризация металла (b_a) выше теоретического значения 0.04 В [18]. Увеличение наклона b_a стали является результатом формирования в ходе растворения металла на его поверхности слоя шлама, наблюдаемого визуально. Присутствие в растворе кислоты $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ смещает потенциал свободной коррозии стали ($E_{\text{кор}}$) в область более положительных потенциалов, что является результатом растормаживания этой добавкой катодной реакции. Катионы Fe(III) практически не влияют на анодный процесс, но имеет место положительный порядок катодной реакции по их concentra-

ции. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой.

Наличие в растворе H_2SO_4 добавок $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ практически не влияет на характер протекания анодной реакции, которая, как в отсутствие, так и в присутствии сульфата Fe(III) протекает в соответствии с уравнением реакции (2). Характер катодных ПК указывает на участие Fe(III) в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот ($\text{pH} < 2$) катодная реакция, соответствующая уравнению (3), протекает в области кинетического контроля [19], что подтверждается характером катодных ПК, полученных нами. В присутствии сульфата Fe(III) они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Наблюдаемый предельный ток может быть обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей — H^+ и Fe^{3+} , присутствующих в растворе кислоты. Поскольку концентрация H^+ более чем на порядок величины выше, чем $C_{\text{Fe(III)}}$, то предельный ток будет резуль-

Таблица 3. Потенциалы катодного и анодного пиков (E_{pc} и E_{pa}), разделение потенциалов анодного и катодного пиков ($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$), потенциалы полувольты ($E_{1/2}$), токи катодного и анодного пиков (I_{pc} и I_{pa}), соотношение токов анодного и катодного пиков ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$) Pt-электрода в 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а также значения коэффициентов диффузии катионов Fe(III)

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	E_{pc}	E_{pa}	$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$	$E_{1/2}$	I_{pc}	I_{pa}	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	$D \times 10^{-3}$
0.01	0.61	0.72	0.11	0.67	0.18	0.22	1.22	0.17
0.04	0.56	0.78	0.22	0.67	0.70	0.63	0.90	0.17
0.10	0.55	0.78	0.23	0.67	1.8	1.7	0.94	0.17

Примечание. E в В, I в мА, $v = 0.10$ В/с, D , $\text{мкм}^2/\text{с}$, $t = 25^\circ\text{C}$.

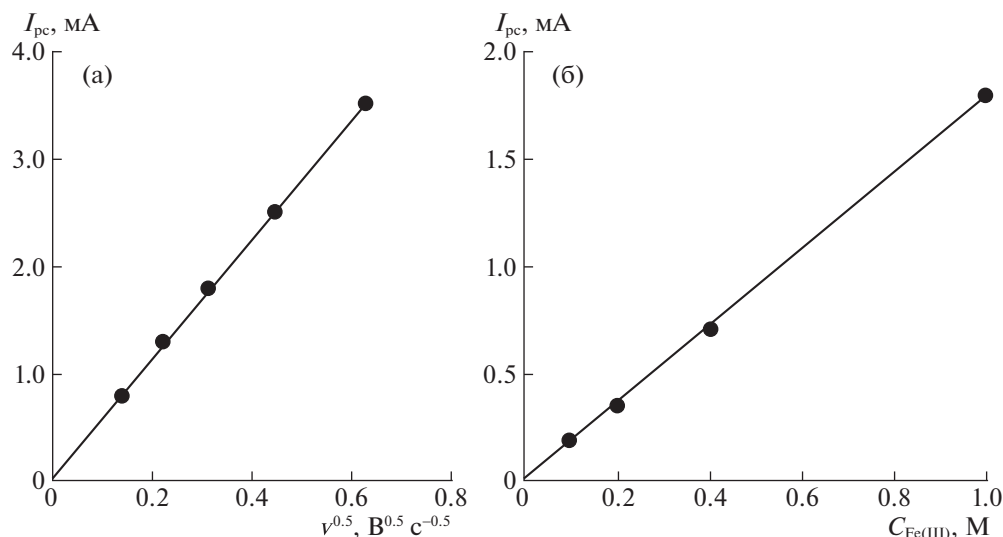


Рис. 3. Зависимости токов катодных пиков платинового электрода в деаэрированной аргоном 2 М H_2SO_4 , содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, от скорости развертки потенциала при $C_{Fe(III)} = 0.10$ М (а) и концентрации Fe(III) в растворе при $v = 0.10$ Вс⁻¹ (б).

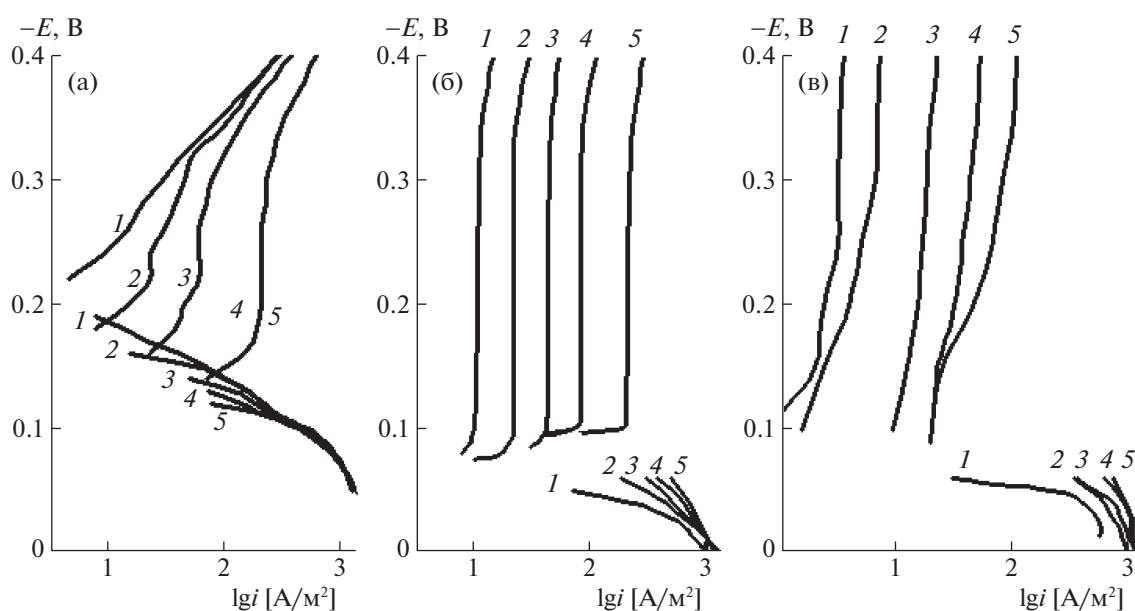


Рис. 4. Поляризационные кривые стального диска Ст3 в 2 М H_2SO_4 (а), ингибированной 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ (б) и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ (в), в присутствии Fe(III) (моль/л): 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.10, 5 – 0.20; $n = 460$ об/мин.

татом диффузионных ограничений в доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Для подтверждения этого предположения требуется исследовать влияние потока электролита на скорость катодной реакции стали, которое проводят с помощью дискового электрода, изменяя частоту вращения которого регулируют течение жидкости вблизи поверхности металла [19].

Нами показано [6], что в области катодных потенциалов на стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), протекают две

независимых реакции восстановления H^+ и Fe^{3+} , описываемых реакциями (3) и (15), а катодный ток складывается из двух парциальных токов. Для катодного процесса определяемого реакцией (3), протекающей в кинетической области, и реакцией (15), контролируемой диффузией, применимо уравнение:

$$i_c = i_k + i_d, \quad (25)$$

где i_k и i_d – плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения

Таблица 4. Значения потенциалов коррозии ($E_{\text{кор}}$) стали Ст3, тафелевых наклонов поляризационных кривых (b_c и b_a), плотности катодного и анодного токов (i_c и i_a) и коэффициенты торможения катодной и анодной реакции (γ_c и γ_a) при $E = -0.30$ и -0.05 В соответственно

Ингибитор	$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	$-E_{\text{кор}}$	b_c	i_c	γ_c	b_a	i_a	γ_a
—	0	0.20	0.1	29.2	—	0.07	1260	—
	0.02	0.17	i_{lim}	46.2	—	0.07	1270	—
	0.05	0.15	i_{lim}	77.9	—	0.07	1340	—
	0.10	0.14	i_{lim}	119	—	0.07	1340	—
	0.20	0.13	i_{lim}	231	—	0.07	1350	—
5 мМ ТБЭАХ + + 5 мМ КІ	0	0.07	i_{lim}	10.7	2.7	0.07	69	18.3
	0.02	0.07	i_{lim}	21.5	2.2	0.07	308	4.1
	0.05	0.07	i_{lim}	44.6	1.8	0.07	415	3.2
	0.10	0.07	i_{lim}	84.6	1.4	0.07	523	2.6
	0.20	0.07	i_{lim}	215	1.1	0.07	623	2.1
5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ	0	0.08	i_{lim}	3.1	9.4	0.07	269	4.7
	0.02	0.08	i_{lim}	6.5	7.1	0.07	507	2.5
	0.05	0.08	i_{lim}	18.5	4.2	0.07	569	2.4
	0.10	0.08	i_{lim}	43.8	2.7	0.07	815	1.6
	0.20	0.08	i_{lim}	84.6	2.7	0.07	885	1.5

Примечание. E в В, i в A/M^2 , $n = 460$ об./мин, $t = 25^\circ\text{C}$, i_{lim} — предельный ток.

жидкости вблизи поверхности вращающегося металлического диска значение i_d прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (n), а выражение (25) принимает вид:

$$i_c = i_k + fn^{1/2}. \quad (26)$$

В 2 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ имеет линейный вид (рис. 5, табл. 5). В 2 М H_2SO_4 отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что указывает на кинетическую природу реакции (3). В присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ кинетическая составляющая катодного тока такая же, как

и в их отсутствии, что указывает на независимость реакций (3) и (15). Кроме этого ясно, что реакция (3) происходит в кинетической, а реакция (15) — в диффузионной области.

Диффузионный ток, обусловленный восстановлением Fe(III) на стальном катоде, при ламинарном течении жидкости описывается уравнением [19]:

$$i_d = 0.62zFC^*D^{2/3}\eta^{-1/6}n^{1/2}, \quad (27)$$

где z — число электронов участвующих в реакции, протекающей на электроде, F — число Фарадея, C^* — концентрация Fe(III) в глубине раствора, D — коэффициент диффузии электроактивной

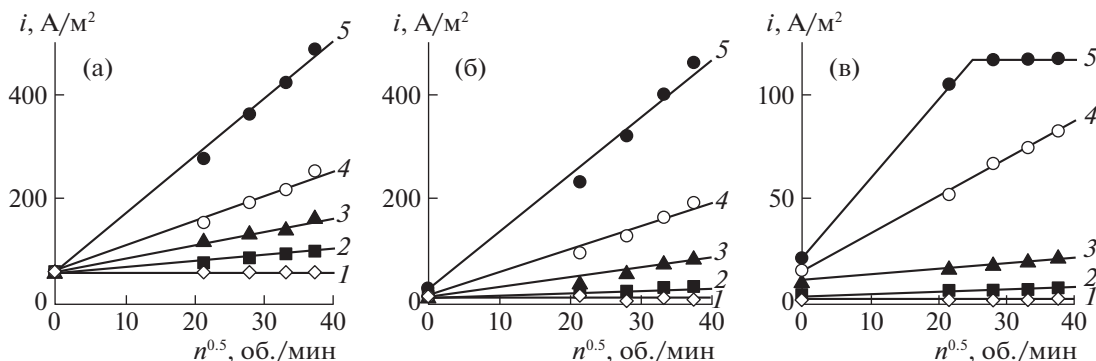


Рис. 5. Зависимости плотности катодного тока от частоты вращения стального диска Ст3 в 2 М H_2SO_4 (а), ингибированной 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ (б) и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ (в), в присутствии Fe(III) (моль/л): 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.10, 5 — 0.20; $E = -0.30$ В, $t = 25^\circ\text{C}$.

Таблица 5. Значения постоянных i_k и f в уравнении $i_c = i_k + fn^{1/2}$ при $E = -0.30$ В и эффективных коэффициентов диффузии катионов Fe(III) для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 2 М H_2SO_4 , содержащей $Fe_2(SO_4)_3$

$C_{Fe(III)}, M$	Смесь ингибиторов								
	—			ТБЭАХ + КІ			Катамин АБ + КІ		
	i_k	f	$D \times 10^{-3}$	i_k	f	$D \times 10^{-3}$	i_k	f	$D \times 10^{-3}$
0	61.5	0	—	10.7	0	—	3.1	0	—
0.02	61.5	1.0	0.14 ± 0.02	11.9	0.5	0.05	4.2	0.1	0.004
0.05	61.5	2.6		12.3	1.9	0.09	11.5	0.3	0.006
0.10	61.5	4.8		19.2	4.3	0.11	15.4	1.8	0.03
0.20	61.5	11.0		30.8	10.7	0.15	21.5	—	—

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

частицы, η — кинематическая вязкость жидкости ($0.011 \text{ см}^2/c$ [20]), n — угловая скорость вращения диска. С использованием уравнения (27) представляется возможность рассчитать $D_{Fe(III)}$ в 2 М H_2SO_4 (табл. 4). Полученные значения величин $D_{Fe(III)}$ имеют хорошую сходимость с данными, полученными методом ЦВА (табл. 3). Разница значения $D_{Fe(III)}$, полученного методом ЦВА на Pt-электроде, и среднего значения той же величины, рассчитанной по результатам измерений на стальном вращающемся диске, не превышает 18%. С нашей точки зрения, более корректные результаты по определению $D_{Fe(III)}$ дает метод ЦВА. Определение величин $D_{Fe(III)}$ проведением измерений в реальной коррозионной среде менее точно, поскольку в ней реализуется несколько параллельно протекающих процессов. Более низкие значения $D_{Fe(III)}$, полученные путем измерений на стальном вращающемся диске, во многом обусловлены экранированием поверхности металла пузырьками водорода, выделяющегося при катодных потенциалах. К сожалению, определение $D_{Fe(III)}$ методом ЦВА Pt-электрода технически возможно только в модельных растворах кислот, содержащих исключительно соли Fe(III).

Растворы кислот, дополнительно содержащие ингибиторы коррозии, менее пригодны для изучения этим методом. В связи с этим в дальнейших исследованиях при изучении влияния смесевых ингибиторов коррозии на электродные реакции стали в 2 М $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$, будет использован менее точный в исследуемых средах, но более универсальный метод определения $D_{Fe(III)}$ из данных полученных на вращающемся диске.

Принципиально важным результатом, полученным нами при исследовании фоновых растворов H_2SO_4 , содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, является вывод о независимости протекания реакций (3) и (15) при коррозии низкоуглеродистой стали в этих средах. При дальнейшем обсуждении результа-

тов, связанных с ингибированием коррозии стали в таких средах, будем исходить из предположения, что оба этих катодных процесса также реализуются независимо.

Введение в 2 М H_2SO_4 композиционных ингибиторов — 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ существенно влияет на параметры электродных реакций стали Ст3 (рис. 4, табл. 4). В присутствии этих ингибиторов происходит торможение обоих электродных реакций низкоуглеродистой стали, причем значения $E_{кор}$ смещены в область положительных потенциалов в сравнении с фоновой средой на 0.13 и 0.12 В, соответственно, что указывает на преимущественное замедление этими добавками анодной реакции. В ингибированных средах наклон катодной поляризации, в сравнении с фоновым раствором кислоты, увеличен до предельного тока, свидетельствуя об образовании смесями ЧАС с КІ на поверхности стали защитной пленки ингибитора. В этих средах отсутствует отклик катодного тока на частоту вращения стального дискового электрода (рис. 5, табл. 5), а катодный процесс, как и в 2 М H_2SO_4 в отсутствие $Fe_2(SO_4)_3$, состоит из реакции (3), протекающей с кинетическим контролем. При этом в ингибированных средах, особенно в присутствии катамина АБ + КІ, значения i_k ниже, чем в фоновой среде.

Наличие в коррозионной среде $Fe_2(SO_4)_3$ существенно ухудшает торможение ингибиторами катодной и анодной реакций стали, причем этот эффект усиливается при увеличении содержания в растворе Fe(III) (рис. 4, табл. 4). Наблюдается отклик катодного тока на частоту вращения дискового электрода (рис. 5, табл. 5). В такой системе катодный ток будет складываться из кинетического, обусловленного реакцией (3), и диффузионного, определяемого реакцией (15), токов. Увеличение содержания в ингибированной кислоте $Fe_2(SO_4)_3$ приводит к росту обеих величин i_k и i_d . Получается, что в ингибированной кислоте соли

Таблица 6. Значения кинетического (i_k) и диффузионного (i_d) парциальных катодных токов и степени торможения ингибиторами этих парциальных катодных токов (Z_k и Z_d) для стального дискового электрода Ст3 (460 об./мин) в 2 М H_2SO_4

$C_{Fe(III)}, M$	Ингибитор									
	—		5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ				5 мМ катамин АБ + 5 мМ КІ			
	i_k	i_d	i_k	Z_k	i_d	Z_d	i_k	Z_k	i_d	Z_d
0	61.5	0	10.7	83	0	—	3.1	95	0	—
0.02	61.5	18.5	11.9	81	8.1	56	4.2	93	1.6	91
0.05	61.5	61.6	12.3	80	31.9	48	11.5	81	5.4	91
0.10	61.5	92.3	19.2	69	77.0	17	15.4	78	36.9	60
0.20	61.5	215	30.8	50	200	7	21.5	65	81.6	62

Примечание. i в A/m^2 , Z в %; $E = -0.30$ В.

$Fe(III)$, ускоряют катодную реакцию, участвуя в ней не только в качестве дополнительного деполаризатора, но и снижают торможение ингибиторами катодного выделения водорода, что в целом негативно сказывается на защите стали.

Проведем количественную оценку влияния исследуемых ингибиторов на кинетическую и диффузионную составляющие катодного процесса на стали. Для этого рассчитаем значения i_k и i_d стали в 2 М H_2SO_4 при скорости вращения электрода 460 об./мин (табл. 6). С увеличением содержания $Fe(III)$ в растворе доля катодной реакции за счет его восстановления растет. В неингибированном растворе, содержащем 0.02 М $Fe(III)$, она составляет 21.3%, в присутствии 0.20 М $Fe(III)$ — 77.8%. Аналогичная картина наблюдается в ингибированных растворах. В кислоте содержащей 0.02 и 0.2 М $Fe(III)$ в присутствии смеси ТБЭАХ + КІ доля восстановления катионов $Fe(III)$ составляет 40.5 и 86.7%, а в растворе, содержащем смесь катамина АБ + КІ, — 27.6 и 78.9% соответственно. Значения степеней торможения ингибиторами парциальных катодных токов показывают, что при прочих равных условиях, смеси на основе ЧАС преимущественно тормозят катодное выделение водорода. Повышение концентрации катионов $Fe(III)$ одновременно снижает торможение смесями ингибиторов восстановления протонов и катионов $Fe(III)$.

Важно понять, как наличие в коррозионной среде ингибиторов повлияет на величину $D_{Fe(III)}$. Наблюдаемые в ингибированной 2 М H_2SO_4 , особенно в присутствии катамина АБ + КІ, величины $D_{Fe(III)}$ ниже значений, характерных для фоновой среды с теми же параметрами (табл. 5). Однако повышение содержания в кислоте $Fe_2(SO_4)_3$ увеличивает $D_{Fe(III)}$. В присутствии композиции ТБЭАХ + КІ добавка 0.20 М $Fe(III)$ повышает величины $D_{Fe(III)}$ до фонового. Для композиции катамина АБ + КІ рост $D_{Fe(III)}$ при увеличении $C_{Fe(III)}$ выражен слабее. Сразу оговоримся, что в отличие

от 2 М H_2SO_4 , содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, в ингибированных средах уравнение (27) позволяет рассчитать не истинные значения $D_{Fe(III)}$, а эффективные. Сложно представить, что введение в раствор кислоты незначительных по содержанию добавок ингибитора (10 мМ) способно столь существенно изменить истинную величину $D_{Fe(III)}$ в нем. Причина здесь другая — молекулы ингибитора, адсорбируясь на поверхности стали, формируют полимолекулярные защитные слои. Для восстановления катион $Fe(III)$ должен, преодолев этот слой, достигнуть поверхности стали. Скорость такого процесса будет определяться диффузией катиона $Fe(III)$ в защитном слое, сформированном ингибитором коррозии. Именно величины $D_{Fe(III)}$ в приповерхностном защитном слое ингибитора во многом будут определять значения эффективных $D_{Fe(III)}$, полученных по уравнению (27). Повышение содержания $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе приводит к деградации на поверхности стали защитного слоя ингибитора, что будет облегчать диффузию катионов $Fe(III)$ к поверхности металла. При этом величина $D_{Fe(III)}$ будет увеличиваться вплоть до значений, характерных для сред без ингибитора коррозии. В нашем случае, такая ситуация характерна для 2 М H_2SO_4 , ингибированной ТБЭАХ + КІ. Таким образом, в фоновых растворах H_2SO_4 , содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, диффузионный ток стального электрода, обусловленный восстановлением катионов $Fe(III)$, лимитируется значением величины $D_{Fe(III)}$ в этой среде. В аналогичных средах, дополнительно содержащих ингибитор, — величиной $D_{Fe(III)}$ в защитном слое ингибитора, формирующемся на стальном электроде.

Другим подходом к получению сведений о влиянии конвективного фактора на скорость электродной реакций является анализ зависимости $1/i$ от $1/n^{0.5}$, которая описывается уравнением [19–22]:

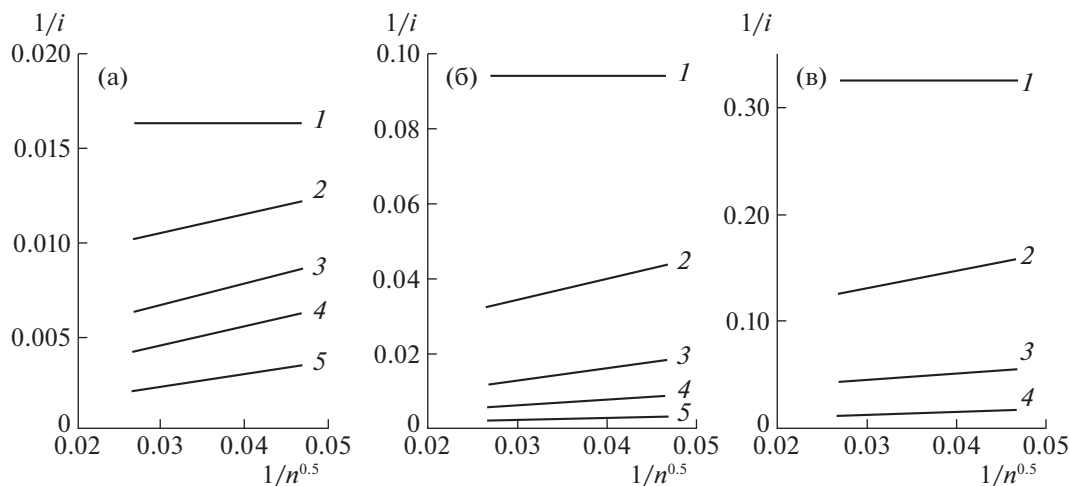


Рис. 6. Зависимость обратной плотности катодного тока от обратного квадратного корня из частоты вращения стального диска Ст3 в 2 М H_2SO_4 (а), ингибированной 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ (б) и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ (в), в присутствии Fe(III) (моль/л): 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.10, 5 – 0.20; $E = -0.30$ В, $t = 25^\circ\text{C}$. Представленные линии соответствуют значениям постоянных i_k и f , приведенным в табл. 5; i в A/M^2 , n в об./мин.

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

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 неизменном прохождении электрического тока концентрации реагирующих веществ. Установление значений истинного кинетического тока используется как метод прямого определения величины константы скорости реакции. Поскольку в исследуемой нами системе деполаризаторами являются две частицы, решение такой задачи не представляется возможным. Несмотря на это, анализ влияния присутствия $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на значения этой величины, особенно в ингибированных средах, представляется важным (рис. 6, табл. 7). Как в фоновой, так и ингибированных растворах H_2SO_4 в отсутствие солей Fe(III) значения i_c соответствуют i_∞ , что характерно для процесса протекающего с кинетическим контролем. Напротив, при наличии в этих растворах Fe(III) значения $i_c < i_\infty$. Чем больше содержание Fe(III) в растворах, тем выше наблюдаемые значения i_∞ . Влияние катионов Fe(III) на значения величины i_∞ неравноценное в присутствии композиционных ингибиторов. Так, в ингибированном ТБЭАХ + КІ растворе H_2SO_4 в присутствии $C_{\text{Fe(III)}} \geq 0.05$ М значения i_∞ выше, чем в неингибированной среде. При прочих равных условиях, смесь катамина АБ + КІ обеспечивает значение i_∞ существенно ниже, чем в средах без ингибитора. Полученные данные также наглядно подтвержда-

ют большую эффективность композиции катамина АБ + КІ в замедлении катодной реакции стали в кислой среде в присутствии солей Fe(III) .

При сравнении результатов электрохимических исследований и коррозионных испытаний (25°C) возникает кажущееся противоречие. По данным массопотери стальных образцов в присутствии обеих ингибиторных композиций при $C_{\text{Fe(III)}} = 0.20$ М скорости коррозии близки, но исходя из данных электрохимии смесь катамина АБ + КІ более эффективна в замедлении катодной реакции. Необходимо понимать, что эта композиция ингибиторов существует в режиме тормозит восстановление Fe(III) , протекающее в диффузионном режиме, а не восстановление протонов, реализующимся в кинетической области. В статических условиях коррозия протекает преимущественно за счет процесса, с кинетическим контролем. Роль диффузионных процессов минимальна и определяется лишь естественной конвекцией раствора.

Обсудим возможные причины снижения тормозящего действия исследуемых смесей ингибиторов на электродные реакции стали в присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В основе механизма действия органических ингибиторов лежит их адсорбция на поверхности стали. Адсорбируясь на стали молекулы органических соединений блокируют ее поверхность, что, во многом, определяет тормозящее действие ими электродных реакций. Более существенная защита происходит, когда органическое соединение, адсорбируясь на поверхности металла, образует не монослой ингибитора, а его полислой. В исследуемой нами системе органические соединения – катион ЧАС. В растворах H_2SO_4 поверхность стали заряжена положительно, что

Таблица 7. Эффективные значения истинных кинетических токов катодной реакции (i_∞) и степени торможения этих токов ингибиторами (Z_∞) для стального дискового электрода Ст3 в 2 М H_2SO_4

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	Ингибитор				
	—	5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ		5 мМ катамин АБ + 5 мМ КІ	
	i_∞	i_∞	Z_∞	i_∞	Z_∞
0	61.3	10.7	83	3.1	95
0.02	130	58	55	12	91
0.05	300	360	–20	34	81
0.10	630	1000	–59	290	71
0.20	2500	3300	–32	–	–

Примечание. i в A/M^2 , Z в %; $E = -0.30 \text{ В}$

препятствует адсорбции на ней органических катионов [23]. Совместное введение в раствор H_2SO_4 катионов ЧАС и Γ приводит к тому, что иодиды, адсорбируясь на стали, перезаряжают ее поверхность, способствуя облегчению сорбции органических катионов. В нашем случае, наличие в растворе Fe(III) приводит к частичному окислению иодидов до молекулярного иода, что будет ослаблять адсорбцию органических ингибиторов и их защитный эффект. Чем выше содержание $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в коррозионной среде, тем сильнее он ухудшает адсорбцию ингибитора и, как следствие, замедление электродных реакций. Альтернативный и более общий подход к снижению защитного действия ЧАС при коррозии сталей в кислых средах в присутствии солей Fe(III) предлагал Л.И. Антропов [24]. Присутствие в среде окислителя – соли Fe(III) смещает потенциал коррозии стали в область более высоких потенциалов, при которых поверхность металла имеет более положительный заряд. Как следствие, адсорбция органических катионов на такой поверхности более затруднена. В целом, оба эти подхода не вступают в противоречие друг с другом.

Таким образом, нами установлены причины ухудшения ингибиторной защиты низкоуглеродистых сталей в растворах кислот в присутствии солей Fe(III) . Полученный результат важен в теоретическом и в практическом плане, поскольку показывает пути целенаправленного поиска соединений, способных комплексно замедлять коррозию стали в таких средах.

ВЫВОДЫ

1. Наличие в растворах H_2SO_4 соли Fe(III) приводит к ускорению коррозии стали в них в отсутствие и присутствии ингибиторов коррозии. При высоком содержании $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе это приводит к полной потере ингибитором защитных свойств, что является следствием повышения агрессивности коррозионной среды из-за

присутствия в ней дополнительного окислителя Fe(III) . Окислительная способность, характеризуемая потенциалом редокс-пары $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$, в этой системы ниже, предсказываемой теорией из-за связывания Fe(III) в комплексы сульфат-анионами. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от содержания в ней Fe(III) хорошо описывается уравнением Нернста.

2. В растворах H_2SO_4 , в отсутствие ингибитора, экспериментальное определение коэффициентов диффузии Fe(III) возможно методом циклической вольтамперометрии Pt-электрода или измерением зависимости тока их восстановления от частоты вращения дискового электрода, что дает близкие результаты. Это позволяет сделать вывод о возможности определения коэффициентов диффузии Fe(III) в ингибированных растворах H_2SO_4 вторым методом.

3. В ингибированной 2 М H_2SO_4 эффективные коэффициенты диффузии Fe(III) могут быть значительно ниже значений, наблюдаемых в аналогичных средах без ингибитора. Полученный эффект – результат диффузионных ограничений, связанных с их проникновением через слой ингибитора на поверхности стали, и не является следствием изменения истинного коэффициента диффузии этих катионов в самой агрессивной среде.

4. В 2 М H_2SO_4 добавка $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ оказывает ускоряющее действие на катодный диффузионный ток, обусловленный восстановлением Fe(III) , но не влияет на катодное восстановление H^+ и анодную ионизацию железа, характеризующиеся кинетическим контролем. Напротив, в ингибированной кислоте ускоряющее влияние катионов Fe(III) сказывается на две парциальные катодные и анодную электродные реакции стали. Негативное влияние катионов Fe(III) на ингибирование суммарной катодной реакции стали подтверждается значениями истинных кинетических токов, наблюдаемых в фоновых и ингибирован-

ных исследуемых средах в присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Слабое торможение коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, исследуемыми композиционными ингибиторами – результат ускоряющего действия катионов $\text{Fe}(\text{III})$ на три парциальных электродных реакции металла.

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы. Тема “Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях” (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

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. С. 76.
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. *Florianovich G.M., Sokolova L.A., Kolotyркин Ya.M.* // *Electrochim. Acta.* 1967. V. 12. № 7. P. 879.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80124-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5)
5. *Chin R.J., Nobe K.* // *J. of The Electrochemical Society.* 1972. V. 119. № 11. P. 1457.
<https://doi.org/10.1149/1.2404023>
6. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 6. С. 885.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721060029>
7. *Umoren S.A., Solomon M.M.* // *J. of Ind. and Engin. Chem.* 2015. V. 21. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033>
8. *Захаров В.А., Сонгина О.А., Бектурова Г.Б.* // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т. 31. № 11. С. 2212.
9. *Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Yurasova E.N.* // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2019. V. 8. № 2. P. 411.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-18>
10. *Belqat B., Laghzizil A., Elkacimi K. et al.* // *J. of Fluorine Chem.* 2000. V. 105. № 1. P. 1–5.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00256-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00256-6)
11. *Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Юсупов Н.З. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 6. С. 813.
12. *Рахимова М.М., Юсупов Н.З., Суяров К.Дж. и др.* // *Там же.* 2013. Т. 58. № 8. С. 1090.
13. *Techniques of electrochemistry: Electrode Processes.* V. 1. / Eds.: *E. Yeager and A.J. Salkind.* New York: Published by John Wiley & Sons Inc, 1972. 592 p.
14. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 255.
15. *Casas J.M., Crisóstomo G., Cifuentes L.* // *Hydrometallurgy.* 2005. V. 80. № 4. P. 254.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012>
16. *Yue G., Zhao L., Olvera O.G., Asselin E.* // *Hydrometallurgy.* 2014. V. 147–148. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008>
17. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
18. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
19. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М: Наука, 1972. 344 с.
20. *Краткий справочник физико-химических величин /* Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 103.
21. *Фрумкин А.Н., Айказян Э.А.* Кинетика ионизации молекулярного водорода на платиновом электроде и роль анионов // *Докл. АН СССР.* 1955. Т. 100. № 2. С. 315.
22. *Фрумкин А.Н., Тедорадзе Г.А.* Кинетика ионизации молекулярного хлора // *Докл. АН СССР.* 1958. Т. 118. № 3. С. 530.
23. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
24. *Антропов Л.И., Погребова И.С.* Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах / *Коррозия и защита от коррозии. Т. 2 (Итоги науки и техники).* М.: ВИНТИ, 1973. С. 27.