ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 730–746

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.653 + 620.193.013

РОЛЬ КОНВЕКТИВНОГО ФАКТОРА В КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕМ СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2023 г. Я. Г. Авдеев[a],*, А. В. Панова[a], Т. Э. Андреева[a]

[a] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия*

**e-mail: avdeevavdeev@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.
После доработки 12.10.2022 г.
Принята к публикации 13.10.2022 г.

Изучена коррозия низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, в том числе в средах с добавками индивидуального и смесевого ингибитора коррозии. Установлено, что окислительная способность исследуемой системы (в которой термодинамически разрешены реакции железа с раствором кислоты и солью Fe(III)), характеризуемая редокс-потенциалом пары Fe(III)/Fe(II), во многом определяется ее анионным составом; сульфат-анионы коррозионной среды связывают катионы Fe(III) в комплексные соединения, снижая их окислительную способность. При анализе влияния конвекции среды на электродные реакции низкоуглеродистой стали выявлены некоторые их особенности: на стали реализуются парциальные реакции анодной ионизации железа, катодного восстановления H^+ и катионов Fe(III). Две первых реакции характеризуются кинетическим контролем, а последняя – диффузионным. Показано, что ускоряющее действие $Fe_2(SO_4)_3$ на коррозию стали в растворе H_2SO_4 преимущественно обусловлено восстановлением Fe(III); напротив, в ингибированной кислоте ускоряющее действие катионов Fe(III) влияет на все парциальные реакции стали. В ингибированных растворах выявлено существенное снижение видимого коэффициента диффузии катионов Fe(III) ($D_{Fe(III)}$) по сравнению с неингибированной средой. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в исследуемых средах, полученные по массопотере металлических образцов, находятся в полном соответствии с результатами исследования парциальных электродных реакций. Отмечено ускоряющее действие $Fe_2(SO_4)_3$ на коррозию стали в растворах H_2SO_4, в том числе в присутствии ингибиторов; в этих средах коррозия стали определяется конвективным фактором, что характерно для процессов с диффузионным контролем. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока среды описана линейной зависимостью $k = k_{st} + \lambda w^{1/2}$, где k_{st} – скорость коррозии стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, создающей поток среды, λ – эмпирический коэффициент.

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

DOI: 10.31857/S0044453723050059, **EDN:** MQHVBZ

Растворы кислот находят применение на предприятиях металлургического комплекса и жилищно-коммунального хозяйства, где используются для очистки стальных изделий и различного технологического оборудования от термической окалины, продуктов коррозии и минеральных отложений. В ходе эксплуатации такие среды, в первую очередь вследствие их взаимодействия с термической окалиной или продуктами коррозии, накапливают соли Fe(III), которые существенно снижают эффективность защиты металлов в них многими ингибиторами коррозии. Практическая значимость представленного исследования определяется необходимостью создания для нужд современного производства эффективных ингибиторов кислотной коррозии низкоуглеродистых сталей на основе смесей органических веществ, в том числе четвертичных аммониевых солей. При этом важно понимать, как разрабатываемые ингибиторы коррозии будут защищать сталь в случае накопления в коррозионной среде солей Fe(III).

Для понимания процессов, происходящих в системах низкоуглеродистая сталь – раствор кислоты, содержащий соль Fe(III), представляется необходимым проанализировать некоторые термодинамические и кинетические характеристики как самой коррозионной среды (раствор кислоты, содержащий соль Fe(III)), так и коррозионной системы в целом. При этом необходимо оце-

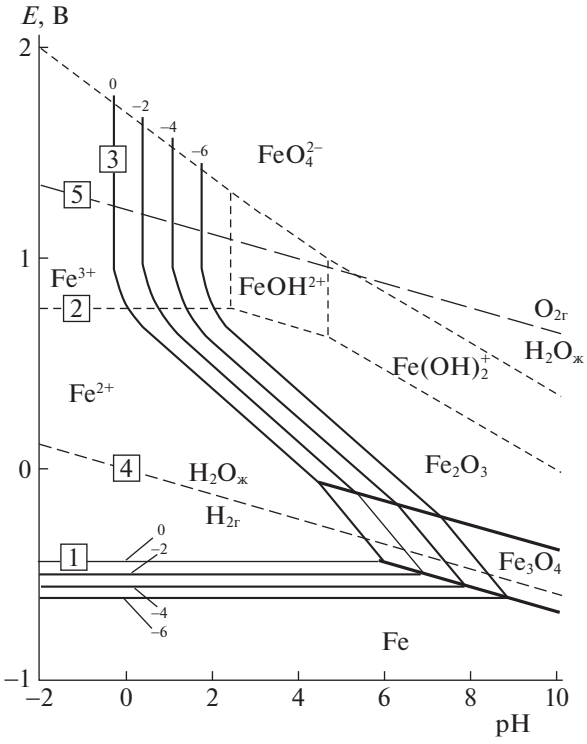

Рис. 1. Фрагмент *E*–pH диаграммы полей устойчивости металлического железа и катионов Fe(III) в воде при 25°C и 101.3 кПа общего давления. Твердыми фазами считаем только Fe, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [4]. Поля устойчивости приводятся для случаев, когда $\lg a_{Fe(III)} = \lg a_{Fe(II)}$ и соответствует значениям –6, –4, –2 и 0.

нить влияние условий конвекции агрессивной среды как на отдельные стадии, так и на коррозию стали в целом. Также важно установление влияния ингибиторов коррозии на кинетические параметры системы. Следует отметить, что изучение влияния гидродинамических параметров агрессивной среды на коррозию стали важно не только в теоретическом плане, позволяющем выделить диффузионные стадии коррозионного процесса и определить их кинетические параметры, но и в практическом, поскольку промышленная эксплуатация кислотных растворов часто осуществляется в условиях потока жидкости или сопровождается существенной естественной конвекцией в результате выделения на поверхности металла газообразного водорода.

В качестве модельной среды для проведения исследований нами выбран раствор серной кислоты, содержащий сульфат Fe(III). В качестве ингибитора коррозии исследована смесь хлоридов алкилбензилдиметиламмония, а также ее композиция с KI. Первый ингибитор, несмотря на формально смесевой состав, будем рассматривать как однокомпонентный, поскольку его защитное действие определяется лишь наличием в нем сходных по структуре органических катионов. Второй ингибитор, напротив, – двухкомпонентный, поскольку одновременно совмещает в своем составе органические катионы и иодид анионы. Такое различие в составах определяет различие во влиянии этих ингибиторов на коррозионный процесс, что будет обсуждаться ниже.

Для прогнозирования термодинамической возможности протекания коррозии металлов в водной среде и возможных продуктов реакции используются *E*–pH-диаграммы Пурбэ [1–3]. Анализ *E*–pH-диаграммы системы Fe–H_2O [4] показывает (рис. 1), что в ней поля устойчивости металлического железа, являющегося восстановителем, и катионов Fe(III), служащих окислителем, разнесены пространственно. Это указывает на невозможность совместного существования в условиях равновесия в коррозионной системе рассматриваемых компонентов. В кислой водной среде граница устойчивости металлического железа на *E*–pH-диаграмме определяется линией *1*, соответствующей равновесию:

$$\begin{gathered} Fe = Fe^{2+} + 2e, \\ E = -0.440 + 0.0295 \lg a_{Fe(II)}. \end{gathered} \quad (1)$$

Граница устойчивости присутствующих в водной среде растворимых солей Fe(III) в случае их участия в реакции восстановления до солей Fe(II) соответствует линии *2*:

$$\begin{gathered} Fe^{3+} + e = Fe^{2+}, \\ E = E^\circ_{Fe(III)/Fe(II)} + 0.059 \lg(a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)}), \end{gathered} \quad (2)$$

где $E^\circ_{Fe(III)/Fe(II)}$ – стандартный электродный потенциал редокс-пары Fe(III)/Fe(II), который при 25°C составляет 0.771 В; $a_{Fe(III)}$ и $a_{Fe(II)}$ – активные концентрации Fe(III) и Fe(II) в растворе. При равенстве $a_{Fe(III)} = a_{Fe(II)}$ значение потенциала редокс-пары Fe(III)/Fe(II) соответствует ее $E^\circ_{Fe(III)/Fe(II)}$, что отражено на рис. 1. В реальных условиях коррозионного процесса в рассматриваемых агрессивных средах соотношение $a_{Fe(III)}$ и $a_{Fe(II)}$ может быть различным, что будет существенно влиять на редокс-потенциал системы. Например, если отношение $a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)} = 10$, то значение $E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.830$ В; при $a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)} = 100$ значение $E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.889$ В. Напротив, при $a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)} = 0.01$ значение $E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.653$ В. Таким образом, окислительная способность рассматриваемой системы существенно зависит от соотношения содержания в ней растворимых солей Fe(III) и Fe(II). Увеличение относительного содержания в ней Fe(III) может приводить к существенному повышению редокс-потенциала системы.

Также границы устойчивости в рассматриваемой системе солей Fe(III) определяет вертикальная часть линии *3*, которая характеризует процесс перехода растворимых соединений Fe(III) при снижении кислотности среды в нерастворимую форму:

$$2Fe^{3+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+,$$
$$\lg a_{Fe(III)} = 0.5\lg K^\circ - 3pH. \quad (3)$$

Для процесса (3) значение логарифма константы равновесия при стандартных условиях ($\lg K^\circ$) составляет −1.45. Таким образом, в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), коррозия железа и сталей будет протекать в соответствии с уравнением:

$$2Fe^{3+} + Fe = 3Fe^{2+}. \quad (4)$$

Параллельно с этим термодинамически разрешен процесс:

$$2H^+ + Fe = Fe^{2+} + H_2, \quad (5)$$

поскольку нижний предел устойчивости воды (линия *4*):

$$2H^+ + 2e = H_2,$$
$$E = -0.0295\lg p(H_2) - 0.059pH \quad (6)$$

лежит при более высоких потенциалах, чем равновесие (1).

Анализ диаграммы Пурбэ позволяет спрогнозировать опосредованный путь накопления солей Fe(III) в коррозионной среде в результате окисления солей Fe(II) кислородом воздуха в растворе. Верхний предел устойчивости воды (линия *5*):

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+,$$
$$E = 1.23 - 0.0148\lg p(O_2) - 0.059pH, \quad (7)$$

даже в случае, когда парциальное давление кислорода ($p(O_2)$) = 0.2 атм (что характерно для воздуха) лежит при потенциалах, существенно положительнее значений перехода (2). Такой путь накопления солей Fe(III) в растворах кислот обсуждается в работах [5, 6].

Анализ диаграммы Пурбэ системы Fe–H_2O позволяет получить важную информацию о свойствах рассматриваемого нами случая коррозии сталей. Однако, эта информация во многом формализована, поскольку в обсуждаемой нами системе не учитывается влияние анионов, присутствующих в водной среде, на ее термодинамические характеристики [7, 8], что требует дополнительных уточняющих исследований.

Помимо термодинамических аспектов коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), важно рассмотреть кинетические закономерности этого процесса. Коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот (так называемых “неокислителей”) в упрощенном виде описывается суммарной реакцией (5), которая является результатом преимущественного протекания парциальных реакций [9] анодного растворения железа:

$$Fe - 2e = Fe^{2+}, \quad (8)$$

и катодного выделения водорода:

$$2H^+ + 2e = H_2. \quad (9)$$

Детали механизмов реакции (9), реализуемой на поверхности сталей в растворах кислот, рассмотрены в работах [9, 10]. Механизмы анодной ионизации железа обсуждались Хойслером [9], Бокрисом [11], Колотыркиным и Флорианович [12]. Механизм, предложенный Колотыркиным и Флорианович, допускает участие в анодной реакции железа сульфат/гидросульфат-анионов.

В растворах кислот, содержащих сильный дополнительный окислитель (соль Fe(III)), параллельно реализуется процесс (4), включающий анодную (8) и катодную реакции [13]:

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}. \quad (10)$$

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. Упомянутые выше механизмы катодного выделения водорода и анодной ионизации железа общеприняты, а их уточнение не входит в задачи исследования. Напротив, участие растворенных в кислотах солей Fe(III), в том числе в ингибированных средах, в коррозии низкоуглеродистых сталей в доступной нам литературе практически не рассматривается. Лишь в работе [14] на примере смесей четвертичных аммониевых солей с KI показана низкая эффективность этих ингибиторов в замедлении реакции (10). В нашем исследовании представляется важным для случая различных по свойствам ингибиторов коррозии (однокомпонентный и смесевой) рассмотреть влияние солей Fe(III) на кинетику коррозии. Поскольку коррозия стали в таких средах на одном из этапов контролируется диффузией, крайне важен учет конвективного фактора, который для таких процессов может вносить существенный вклад в разрушение металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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. Исследовали ингибиторы коррозии – катамин АБ (ТУ 9392-

003-48482528- 99), представляющий собой смесь алкилбензилдиметиламмоний хлоридов $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, где n = 10–18, и иодид калия (“х.ч.”) (ГОСТ 4232-74).

Потенциометрические измерения в 2 М H_2SO_4, содержащей x × 0.1 М Fe(III) + (1–x) × 0.1 М Fe(II), выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с вынесенным пространством для насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего электрода использовали гладкую платину (1.5 см^2), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи вольтметра, встроенного в потенциостат 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 мм^2), электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод – платиновая пластина (S = 1.5 см^2). Сканирование потенциала проводили от 1.4 В до 0.0, а затем от 0.0 до 1.4 В. Скорость сканирования составляла 0.05 В/с.

Потенциометрические и ЦВА-исследования выполняли 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 и промывали дистиллированной водой.

Электрохимические измерения на низкоуглеродистой стали Ст3 (состав, в мас. %: C – 0.14–0.22, P – 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) проводили на вращающемся дисковом электроде (n = 460 об./мин) в деаэрированных водородом 2 М H_2SO_4 при t = 25°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_{cor}, 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 (n = 0, 460, 780, 1090, 1400 об./мин). За 30 мин до проведения исследований и в ходе выполнения опытов исследуемые растворы деаэрировали водородом, получаемым в электролизере из раствора NaOH. Влияние ингибиторов на электродные процессы оценивали по величинам коэффициента торможения катодной и анодной реакций:

$$\gamma_c = i_{c,0}i_{c,in}^{-1}, \quad (11)$$

$$\gamma_a = i_{a,0}i_{a,in}^{-1}, \quad (12)$$

где $i_{c,0}$ и $i_{a,0}$ – плотности катодного и анодного токов в фоновом растворе, $i_{c,in}$ и $i_{a,in}$ – плотности катодного и анодного токов в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин γ_c и γ_a за фоновый принимали раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

В качестве базовой скорости вращения стального дискового электрода, при проведении электрохимических исследований, выбирали 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 близки. Такое положение позволяют нам надеяться на получение более корректной оценки влияния добавок $Fe_2(SO_4)_3$ и ингибиторов коррозии на парциальные катодные реакции стали. Величины электродных потенциалов приводятся по стандартной водородной шкале.

Скорость коррозии стали 08пс (состав, в мас. %: C – 0.08, Mn – 0.5, Si – 0.11, P – 0.035, S – 0.04, Cr – 0.1, Ni – 0.25, Cu – 0.25, As – 0.08; остальное Fe) в 2 М H_2SO_4 при температуре t = = 20 ± 2°C определяли по потере массы образцов (не менее пяти на точку):

$$k = \Delta m S^{-1}\tau^{-1}, \quad (13)$$

Δm – изменение массы образца, г; S – площадь образца, м^2; τ – длительность коррозионных испытаний, ч. Размер образцов 50 мм × 20 мм × × 0.5 мм. Объем коррозионной среды определялся из расчета 50 мл раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Исследования выполняли как в статической, так и в динамической коррозионной среде при скорости вращения пропеллерной магнитной мешалки w = 0, 250, 420, 750 и 1080 об./мин. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам коэффициентов торможения

$$\gamma = k_0k_{in}^{-1}, \quad (14)$$

где k_0 и k_{in} – скорость коррозии стали 08пс в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин γ за фоновый прини-

мали раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

Влияние присутствия в кислоте растворенной соли Fe(III) и характера потока коррозионной среды на скорость коррозии стали оценивали по величинам приращения коррозионных потерь:

$$\Delta k = k_{\mathrm{Fe(III)}} - k_0, \quad (15)$$

$$\Delta k = k_{\mathrm{dyn}} - k_{\mathrm{st}}, \quad (16)$$

и коэффициента ускорения коррозии

$$\gamma^{-1} = k_{\mathrm{Fe(III)}} k_0^{-1}, \quad (17)$$

$$\gamma^{-1} = k_{\mathrm{dyn}} k_{\mathrm{st}}^{-1}, \quad (18)$$

где $k_{\mathrm{Fe(III)}}$ и k_0 – скорости коррозии стали 08пс в растворе кислоты в присутствии и в отсутствие соли Fe(III), а k_{dyn} и k_{st} – скорости коррозии той же стали в динамической и статической средах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первым шагом для понимания процессов, реализующихся в системе агрессивная среда–металл, является изучение термодинамических и кинетических характеристик агрессивной среды. Важную информацию о влиянии анионного состава водной коррозионной среды на некоторые ее термодинамические характеристики при наличии в ней катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, позволяют получить потенциометрические исследования [7, 8]. В рассматриваемой нами системе ее окислительно-восстановительный потенциал определяется равновесной реакцией (2) и описывается уравнением Нернста:

$$E_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}} = E^{\circ}_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}} + \alpha \lg \frac{a_{\mathrm{Fe(III)}}}{a_{\mathrm{Fe(II)}}}. \quad (19)$$

Параметр $\alpha = 2.3RT/F$, где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль). Справочное значение стандартного электродного потенциала составляет $E^{\circ}_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.771$ В при 25°C, а $\frac{dE^{\circ}_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}}}{dT} = 0.00119$ В/К [15]. Представляется целесообразным на основании этих справочных данных построить теоретические зависимости значений E системы от соотношения в ней содержания Fe(III) и Fe(II) при общей активности каждого из катионов Fe в системе 0.1 М, сравнив их с экспериментальными данными (рис. 2, табл. 1). При приготовлении растворов сделано допущение, что для ионов Fe их аналитическая концентрация соответствует активной концентрации. Видно, что экспериментальные значения потенциалов Pt-электрода в такой системе значительно ниже расчетных. Значения $E^{\circ}_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}}$ уравнения Нернста, полученные экспериментально, существенно уступают справочным величинам. Напротив, параметры α имеют удовлетворительную сходимость, что в целом указывает на выполнение уравнения Нернста для данной системы. Причина снижения окислительной способности исследуемой системы, отражающаяся в уменьшении значений ее $E^{\circ}_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}}$, кроется во влиянии анионного состава коррозионной среды. Катионы Fe(III) связываются сульфат-анионами в комплексные соединения, окислительная способность которых ниже, чем у гидратированных ионов Fe(III). На формирование сульфатных комплексов Fe(III) в сернокислых средах указывают значения констант их устойчивости (табл. 2). Важно отметить, что в рассматриваемой среде в сульфатные комплексы преимущественно переходят катионы Fe(III). Катионы Fe(II) будут образовывать комплексные соединения с сульфат-анионами в меньшей степени. На это указывает сравнение значений их констант устойчивости (табл. 2). Неэквивалентный переход катионов Fe(III) и Fe(II) в комплексные соединения с сульфат- анионами служит причиной снижения окислительной способности рассматриваемой системы. Образование катионами Fe(III) комплексных соединений в сернокислых средах подтверждается данными исследования растворов методами абсорбционной спектроскопии [19], ИК-фурье-спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии [20] и спектроскопии комбинационного рассеяния [21]. Таким образом, окислительная способность раствора H_2SO_4, содержащего $Fe_2(SO_4)_3$, во многом определяется формированием в этой среде комплексов Fe(III) с сульфат-анионами. Этот эффект в целом снижает редокс-потенциал системы H_2O–H_2SO_4–$Fe_2(SO_4)_3$–$FeSO_4$. При этом для нее уравнение (19) выполняется удовлетворительно, а значение E тем выше, чем больше содержание в среде катионов Fe(III).

Таблица 1. Значения параметров $E^{\circ}_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}}$ и α уравнения Нернста для платинового электрода в 2 М H_2SO_4, содержащей $x \times 0.1$ М Fe(III) + $(1 - x) \times 0.1$ М Fe(II)

t, °C	Расчет		Эксперимент	
	$E^{\circ}_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}}$	α	$E^{\circ}_{\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}}$	α
20	0.765	0.058	0.675	0.062
40	0.789	0.062	0.697	0.066
60	0.813	0.066	0.721	0.070
80	0.836	0.070	0.746	0.072
95	0.854	0.073	0.765	0.073

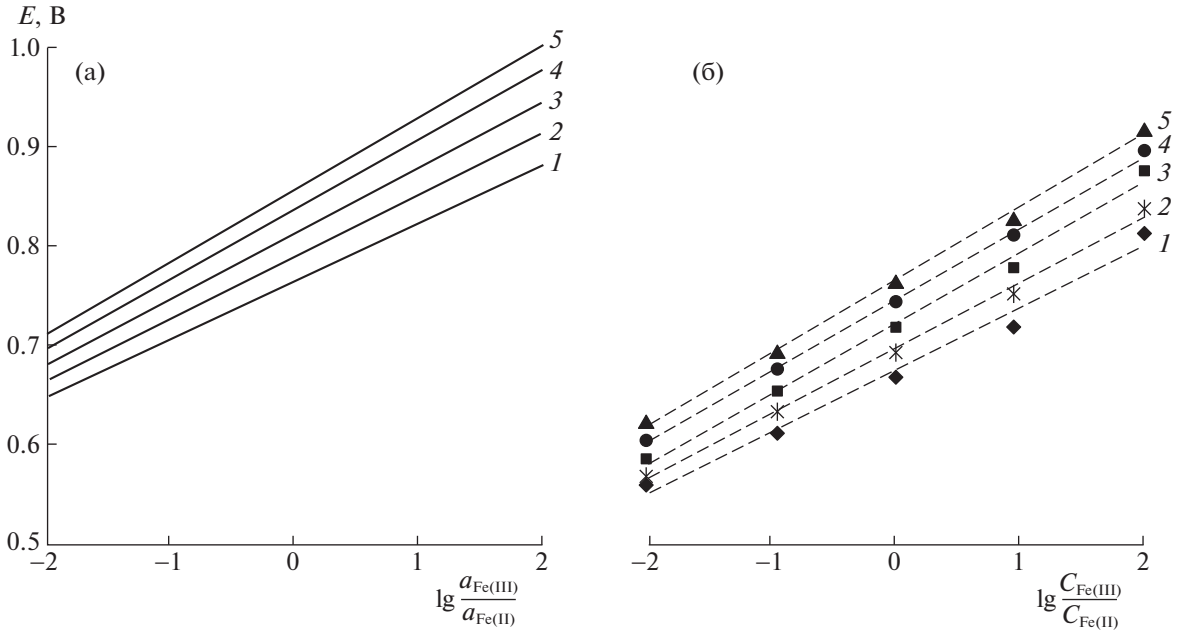

Рис. 2. Потенциалы платинового электрода в деаэрированной аргоном 2 М H_2SO_4, содержащей $x \times 0.1$ М Fe(III) + $(1 - x) \times 0.1$ М Fe(II), в зависимости от соотношения содержания Fe(III) и Fe(II) при различных температурах: *1* – 20, *2* – 40, *3* – 60, *4* – 80, *5* – 95°С; а – линии построены на основании справочных данных [15], б – экспериментальные точки.

Для изучения свойств рассматриваемой коррозионной среды более информативен метод ЦВА. Вольтамперограммы Pt-электрода в 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, имеют два пика (рис. 3, табл. 3). Первый, лежащий в области более отрицательных потенциалов катодный пик, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}, \quad (20)$$

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

Таблица 2. Логарифмы общих констант устойчивости ($\lg\beta$) комплексов Fe(III) с сульфат анионами, t = = 20–30°С

Комплексное соединение	$\log\beta$	Источник
	Катион Fe(III)	
$[FeSO_4]^+$	4.18	[16]
	4.04	[17]
$[Fe(SO_4)_2]^-$	7.4	[16]
	5.38	[17]
$[FeHSO_4]^{2+}$	2.48	[18]
	Катион Fe(II)	
$[FeSO_4]$	2.30	[16]
	2.25	[17, 18]

$$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}. \quad (21)$$

Исследуемая система не является равновесной. Для нее выполняется критерий равновесности, когда соотношение токов анодного и катодного пиков $I_{pa}/I_{pc} = 1$, но не выполняется критерий по величине разделения потенциалов анодного и катодного пиков при 25°С, когда должно быть $E_{pa} - E_{pc} = 0.057$ В. Однако на вольтамперограммах присутствуют оба пика – катодный и анодный, что позволяет трактовать ее как квазиравновесную [22].

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

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}, \quad (22)$$

который часто рассматривается как окислительно-восстановительный потенциал системы. При этом в исследуемых средах значения $E_{1/2}$ близки к величине $E^\circ_{Fe(III)/Fe(II)}$, определенной потенциометрическим методом, что также указывает на существование катионов Fe(III) в растворе H_2SO_4 в форме комплексных соединений с сульфат-анионами. Некоторые различия в значениях $E^\circ_{Fe(III)/Fe(II)}$ и $E_{1/2}$ обусловлены тем, что вторая величина определяется в ходе исследования квазиравновесного процесса (что вносит определенную погрешность), а также различием по-

движности катионов Fe(III) и Fe(II) в рассматриваемой среде, что вытекает из примененной к данной системе формулы:

$$E_{1/2} = E^0 + (RT/F)\ln(D_{Fe(III)}/D_{Fe(II)}). \quad (23)$$

Увеличение $C_{Fe(III)}$ в коррозионной среде вызывает рост I_{pc} и I_{pa}. Значение максимумов токов вольтамперных кривых характеризуется уравнением Рэндлса–Шевчика [22]:

$$I_p = PzFSC\left(zF\nu D/RT\right)^{0.5}, \quad (24)$$

где z – число электронов, участвующих в редокс-процессе ($z = 1$ для редокс-пары Fe(III)/Fe(II)); S – площадь поверхности электрода (м^2); C – концентрация электрохимически активного вещества (моль/м^3); D – коэффициент диффузии (м^2/с); ν – скорость развертки потенциала (В/с); P – параметр, являющийся функцией $zF\nu\tau/RT$, τ – время.

Уравнение (24) описывает редокс-процессы, реализующиеся в равновесных системах, но его можно применять для характеристики квазиобратимых систем [22]. Критерием применимости этого уравнения, для описания катодного процесса Pt-электрода в 2 M H_2SO_4 + $Fe_2(SO_4)_3$ служат линейные зависимости I_{pc} от $\nu^{0.5}$ и $C_{Fe(III)}$ (рис. 4). Полученные результаты свидетельствуют о корректности применения уравнения (24) для расчета коэффициента диффузии катионов Fe(III) ($D_{Fe(III)}$) в исследуемой среде (табл. 3). Ранее нами показано [13], что $D_{Fe(III)}$ – величина, во многом определяющая скорости коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III).

Информация о свойствах коррозионной среды важна для правильного понимания процессов, реализующихся в коррозионной системе на границе раздела фаз агрессивная среда/металл. Наиболее значимую информацию о механизме коррозии стали в растворах кислот дает понимание особенностей протекания на ней электродных реакций [23]. В 2 M H_2SO_4 форма поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали свойственна для коррозии, протекающей в области потенциалов ее активного растворения (рис. 5, табл. 4). Присутствие в растворе кислоты $Fe_2(SO_4)_3$ смещает потенциал свободной коррозии стали (E_{cor}) 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 концентрации. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой.

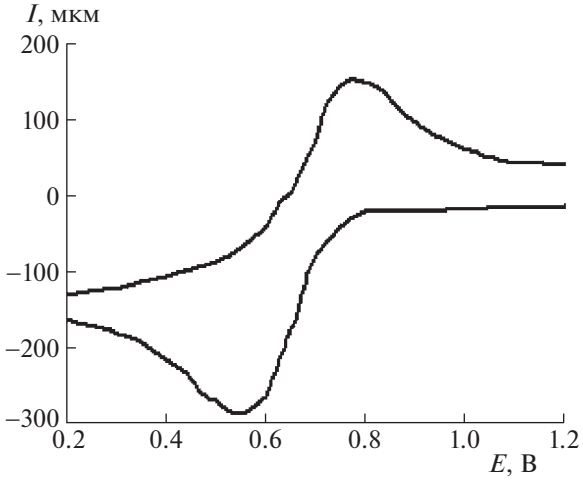

Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма платинового электрода в деаэрированной аргоном 2 M H_2SO_4, содержащей 0.02 M $Fe_2(SO_4)_3$, при скорости развертки потенциала 0.05 В с$^{-1}$.

Наличие в растворе H_2SO_4 добавок $Fe_2(SO_4)_3$ 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 (8). Характер катодных ПК указывает на участие Fe(III) в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот (pH < 2) катодная реакция, соответствующая уравнению (9), протекает в области кинетического контроля [24], 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+},

Таблица 3. Потенциалы катодного и анодного пиков (E_{pc} и E_{pa}) Pt-электрода в 2 M H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, токи катодного и анодного пиков (I_{pc} и I_{pa}), $t = 25$°C

$C_{Fe(III)}$, M	E_{pc}, В	E_{pa}, В	$E_{pa} - E_{pc}$, В	I_{pc}, А	I_{pa}, А
0.01	0.61	0.71	0.10	0.125	0.125
0.02	0.56	0.76	0.20	0.250	0.250
0.04	0.56	0.76	0.20	0.500	0.500
0.10	0.55	0.77	0.22	1.25	1.25

Примечание. Для всех значений $C_{Fe(III)}$ потенциалы полуволны $E_{1/2} = 0.66$ В, соотношение токов анодного и катодного пиков $I_{pa}/I_{pc} = 1.00$; коэффициент диффузии катионов Fe(III) $D = 0.17 \times 10^3$ мкм^2/с.

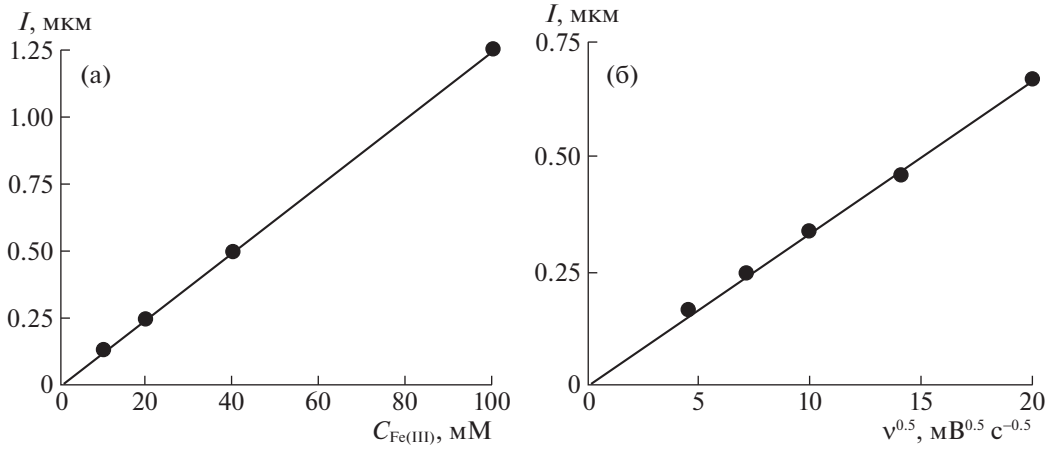

Рис. 4. Зависимости токов катодных пиков платинового электрода в деаэрированной аргоном 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, от концентрации Fe(III) в растворе при v = 0.05 В с$^{-1}$ (а) и скорости развертки потенциала при $C_{Fe(III)}$ = = 0.02 М (б).

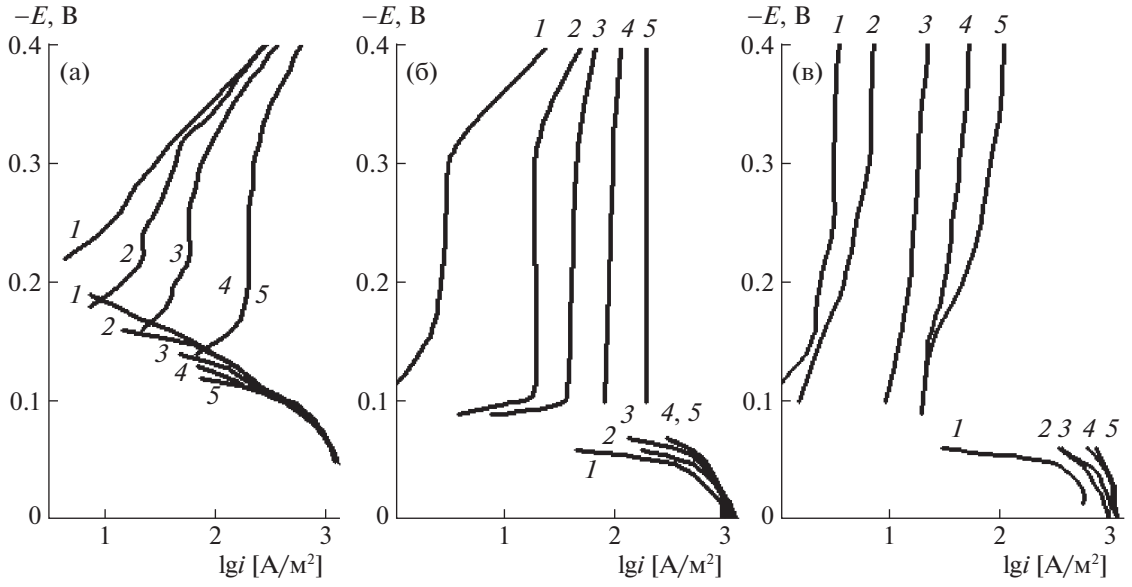

Рис. 5. Поляризационные кривые стального диска Ст3 в 2 М H_2SO_4 (а), ингибированной 10 мМ катамина АБ (б) и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ KI (в), в присутствии Fe(III): *1* – 0, *2* – 0.02, *3* – 0.05, *4* – 0.10, *5* – 0.20 моль/л; n = 460 об./мин.

присутствующих в растворе кислоты. Поскольку концентрация H^+ более чем на порядок величины выше, чем $C_{Fe(III)}$, то предельный ток будет результатом диффузионных ограничений в доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Для подтверждения этого предположения требуется исследовать влияние потока электролита на скорость катодной реакции стали, проводимой с помощью дискового электрода, изменяя частоту вращения которого, регулируют течение жидкости вблизи поверхности металла [25, 26].

Нами установлено [13], что в области катодных потенциалов на стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), протекают две независимых реакции восстановления H^+ и Fe^{3+}, описываемые уравнениями (9) и (10), а катодный ток складывается из двух парциальных токов. Для катодного процесса определяемого реакцией (9), протекающей в кинетической области, и реакцией (10), контролируемой диффузией, применимо уравнение:

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

где i_k и i_d – плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения жидкости вблизи поверхности вращающегося ме-

Таблица 4. Значения потенциалов коррозии (E_{cor}) 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, $n = 460$ об./мин, $t = 25$°C, i_{lim} – предельный ток

$C_{Fe(III)}$, М	$-E_{cor}$, В	b_c	i_c	γ_c	b_a	i_a, А/м^2	γ_a
Без ингибитора							
0	0.20	0.10	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	–
10 мМ катамина АБ							
0	0.09	i_{lim}	3.1	9.4	0.07	292	4.3
0.02	0.07	i_{lim}	19.2	2.4	0.07	476	2.7
0.05	0.08	i_{lim}	46.2	1.7	0.07	615	2.2
0.10	0.08	i_{lim}	100	1.2	0.07	692	1.9
0.20	0.08	i_{lim}	200	1.2	0.07	692	1.9
5 мМ катамина АБ + 5 мМ KI							
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

таллического диска значение i_d прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (n), а выражение (25) принимает вид:

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

где f – коэффициент интенсивности приращения диффузионного тока. В 2 М $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ имеет линейный вид (рис. 6, табл. 5). В 2 М H_2SO_4 отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что указывает на кинетическую природу реакции (9). В присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в их отсутствие, что указывает на независимость реакций (9) и (10). Кроме того, ясно, что реакция (9) происходит в кинетической, а реакция (10) – в диффузионной области.

Диффузионный ток, обусловленный восстановлением Fe(III) на стальном катоде, при лами-

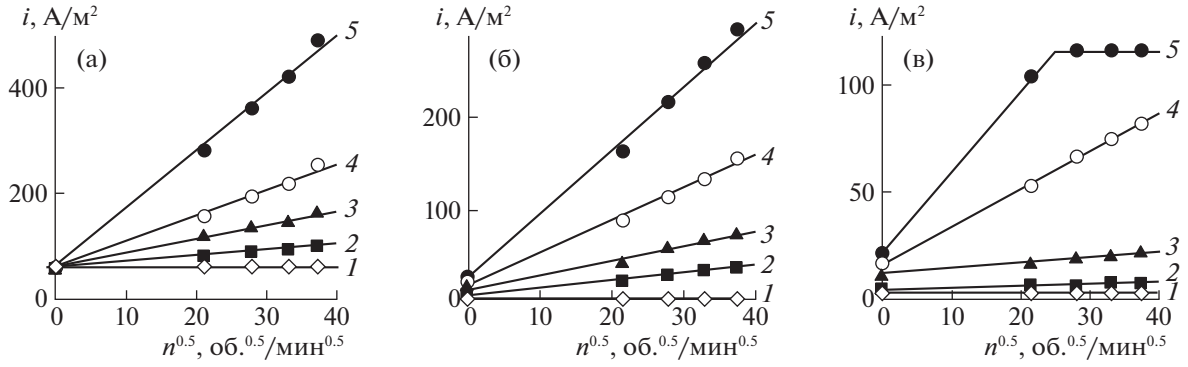

Рис. 6. Зависимости плотности катодного тока от частоты вращения стального диска Ст3 в 2 М H_2SO_4 (а), ингибированной 10 мМ катамина АБ (б) и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ KI (в), в присутствии Fe(III): *1* – 0, *2* – 0.02, *3* – 0.05, *4* – 0.10, *5* – 0.20 моль/л; $E = -0.30$ В, $t = 25$°C.

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 $Fe_2(SO_4)_3$ (i_k, А/м^2; f, А мин$^{1/2}$/(м^2 об.$^{1/2}$); D, мкм^2/с; $t = 25$°C)

$C_{Fe(III)}$, М	Смесь ингибиторов								
	–			10 мМ катамин АБ			5 мМ катамин АБ+5 мМ KI		
	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	–	3.8	0	–	3.1	0	–
0.02	61.5	1.0	0.14 ± 0.02	7.7	0.8	0.08 ± 0.01	4.2	0.1	0.004
0.05	61.5	2.6		13.8	1.6		11.5	0.3	0.006
0.10	61.5	4.8		16.9	3.5		15.4	1.8	0.03
0.20	61.5	11.0		26.9	6.8		21.5	–	–

нарном течении жидкости описывается уравнением [24]:

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

где z – число электронов участвующих в реакции, протекающей на электроде, C^* – концентрация Fe(III) в глубине раствора, D – коэффициент диффузии электроактивной частицы, η – кинематическая вязкость жидкости (0.011 см^2/с [27]), ω – угловая скорость вращения диска. Используя уравнение (27), можно рассчитать $D_{Fe(III)}$ в 2 М H_2SO_4 (табл. 5). Рассчитанные значения $D_{Fe(III)}$ имеют хорошую сходимость с данными, полученными методом ЦВА (табл. 3). Различие значения $D_{Fe(III)}$, полученного методом ЦВА на Pt-электроде, от среднего значения, рассчитанного 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 при измерении 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.

В фоновых растворах H_2SO_4, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, протекание на стали реакций (9) и (10) независимо. При дальнейшем обсуждении результатов, связанных с ингибированием коррозии стали в таких средах, будем предполагать, что оба этих парциальных катодных процесса также реализуются независимо.

Введение в 2 М H_2SO_4 добавок (как монокомпонентного ингибитора – 10 мМ катамина АБ, так и двухкомпонентного – 5 мМ катамина АБ + + 5 мМ KI) существенно влияет на параметры электродных реакций стали Ст3 (рис. 5, табл. 4). В присутствии этих ингибиторов происходит торможение обеих электродных реакций низкоуглеродистой стали, причем значения E_{cor} смещены в область положительных потенциалов по сравнению с фоновой средой на 0.11 и 0.12 В, соответственно, что указывает на преимущественное замедление этими добавками анодной реакции. В ингибированных средах наклон катодной поляризации по сравнению с фоновой 2 М H_2SO_4, увеличен до предельного тока, что косвенно свидетельствует об образовании четвертичной аммониевой солью и ее композицией с KI на поверхности стали защитной пленки ингибитора. В этих средах отсутствует отклик катодного тока на частоту вращения стального дискового электрода (рис. 6, табл. 5), а катодный процесс, как и в 2 М H_2SO_4 в отсутствие $Fe_2(SO_4)_3$, состоит из реакции (9), протекающей с кинетическим контролем. При этом в ингибированных средах, особенно в присутствии катамина АБ + KI, 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. 5, табл. 4). Наблюдается отклик катодного тока на частоту вращения дискового электрода (рис. 6, табл. 5). В такой системе катодный ток будет складываться из кинетиче-

Таблица 6. Значения кинетического (i_k) и диффузионного (i_d) парциальных катодных токов и коэффициенты торможения ингибиторами этих парциальных катодных токов (γ_k и γ_d) для стального дискового электрода Ст3 (460 об./мин) в 2 М H_2SO_4 ($E = -0.30$ В; i, А/м^2)

$C_{Fe(III)}$, М	Ингибитор									
	–		10 мМ катамин АБ				5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI			
	i_k	i_d	i_k	γ_k	i_d	γ_d	i_k	γ_k	i_d	γ_d
0	61.5	0	3.8	16	0	–	3.1	20	0	–
0.02	61.5	18.5	7.7	8.0	15.4	1.2	4.2	15	1.6	12
0.05	61.5	61.6	13.8	4.5	30.8	2.0	11.5	5.3	5.4	11
0.10	61.5	92.3	16.9	3.6	69.3	1.3	15.4	4.0	36.9	2.5
0.20	61.5	215	26.9	2.3	135	1.6	21.5	2.9	81.6	2.6

ского, обусловленного реакцией (9), и диффузионного, определяемого реакцией (10), 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 Fe(III) ускоряют катодную реакцию, участвуя в ней не только в качестве дополнительного деполяризатора, но и снижают торможение ингибиторами катодного выделения водорода, что в целом негативно влияет на защиту 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%. Сходная картина наблюдается в ингибированных растворах. В кислоте, содержащей 0.02 и 0.2 М Fe(III) в присутствии катамина АБ доля восстановления катионов Fe(III) составляет 66.7 и 83.4%, а в растворе, содержащем смесь катамина АБ + KI, – 27.6 и 78.9% соответственно. Значения степеней торможения ингибиторами парциальных катодных токов показывают, что, при прочих равных условиях, сам катамин АБ и его композиция с KI преимущественно тормозят катодное выделение водорода. Повышение концентрации катионов Fe(III) одновременно снижает торможение рассматриваемыми ингибиторами восстановления протонов и катионов Fe(III).

Важно понять, как наличие в коррозионной среде ингибиторов влияет на величину $D_{Fe(III)}$. Наблюдаемые в ингибированной 2 М H_2SO_4, особенно в присутствии катамина АБ + KI, величины $D_{Fe(III)}$ ниже значений, характерных для фоновой среды с теми же параметрами (табл. 5). При этом в присутствии 10 мМ катамина АБ величины $D_{Fe(III)}$ не зависит от содержания $Fe_2(SO_4)_3$. Напротив в случае добавки 5 мМ катамина АБ + + 5 мМ KI величина $D_{Fe(III)}$ существенно растет с увеличением в растворе $C_{Fe(III)}$. Сразу оговоримся, что в отличие от 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, в ингибированных средах уравнение (24) 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. Нами предполагается другая причина этого явления – молекулы ингибитора, адсорбируясь на поверхности стали, формируют полимолекулярные защитные слои, состоящие из галогенид-анионов и катионов органического соединения. На формирование таких слоев, согласно данным коррозионных испытаний, приводимым ниже, однозначно указывают высокие защитные эффекты ($\gamma \geq 10$) исследованных ингибиторов при коррозии стали 08пс в фоновой 2 М H_2SO_4. Состав и структура таких защитных слоев, безусловно, требует тщательного изучения, но это не является задачей настоящей работы. 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 эффективные значения $D_{Fe(III)}$, полученные по уравнению (27). Необходимо отметить, что индивидуальный катамин АБ и его смесь с KI должны формировать на поверхности стали защитные пленки с разной проницаемостью в отношении катионов Fe(III). Известно [28], что двухкомпонентные композиции KI с органическими соединениями при защите сталей в растворах кислот показывают большую эффективность в сравнении с индивидуальным органическим компо-

нентом. Этот же эффект наблюдается в случае исследованных нами ингибиторов. Вероятно, поверхностный защитный слой, формируемый катамином АБ, более проницаем для катионов Fe(III) в сравнении со слоем, образуемым смесью катамин АБ + KI, что отражается на значения эффективных $D_{Fe(III)}$. При этом смесь катамин АБ + + KI химически неустойчива к действию Fe(III). Увеличение содержания Fe(III) в растворе приводит к выведению из агрессивной среды иодид-анионов в результате их окисления катионами Fe(III). Защитный слой, формирующийся на стали в условиях более низкого содержания в растворе иодид-анионов, должен быть более проницаем для Fe(III), что и объясняет эффект роста значения $D_{Fe(III)}$ при увеличении $C_{Fe(III)}$ в агрессивной среде.

Определение некоторых термодинамических и кинетических параметров исследуемой системы позволяет прогнозировать характер коррозии низкоуглеродистой стали в ней. Результаты потенциометрии показывают, что 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 связывания в комплексы сульфат-анионами, она остается достаточно высокой. Даже в присутствии очень низкой концентрации $C_{Fe(III)}$ = 0.001 М (t = 20°C) значение $E_{Fe(III)/Fe(II)}$ = 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. Логично предположить, что увеличение содержания Fe(III) в исследуемой агрессивной среде будет негативно влиять на коррозионную стойкость низкоуглеродистой стали в ней. Кроме того, коррозия стали в 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, протекает через стадии, характеризуемые как кинетическим контролем, так и диффузионными ограничениями. Коррозия сталей в таких системах будет существенно зависеть от характера конвекции агрессивной среды. При этом не следует ожидать эффективной защиты низкоуглеродистой стали в 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, добавкой катамин АБ + KI и, особенно, индивидуальным катамином АБ, поскольку эти ингибиторы плохо замедляют восстановление катионов Fe(III).

Все эти выводы достаточно хорошо подтвердились при изучении коррозии низкоуглеродистой стали в 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, по массопотере металлических образцов (рис. 7, табл. 7). Как в отсутствие ингибиторов коррозии, так и в их присутствии, коррозия низкоуглеродистой стали в 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, усиливается при увеличении содержания соли Fe(III). Во всех исследованных средах наблюдается отклик коррозионного процесса на скорость перемешивания коррозионной среды. Экспериментальная зависимость скорости коррозии низкоуглеродистой стали от частоты вращения пропеллерной мешалки, использованной для создания принудительной конвекции агрессивной среды, может быть описана уравнением

$$k = k_{st} + \lambda w^{1/2}, \quad (28)$$

где k_{st} – скорость коррозии низкоуглеродистой стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, λ – эмпирический коэффициент. Уравнение (28) формально соответствует уравнению (27), характеризующему электродные реакции, протекающие с диффузионным контролем. При анализе экспериментальных зависимостей необходимо понимать, что, согласно закономерностям диффузионной кинетики, в статической среде должна протекать только кинетическая составляющая коррозионного процесса, а диффузионная, вследствие отсутствия движения жидкости, реализовываться не будет. Тогда значения k_{st}, полученные в средах, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, должны быть равны значению k_{st} в 2 М H_2SO_4, где процесс реализуется исключительно в кинетическом режиме. Фактические значения k_{st}, наблюдаемые в средах, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, существенно выше величины в 2 М H_2SO_4. Полученный эффект является результатом естественной конвекции, происходящей в статической коррозионной среде. Еще более он усиливается обильным выделением газообразного водорода в ходе коррозионного процесса на достаточно большой по площади поверхности стали. Выделяющиеся и всплывающие пузырьки водорода могут сильно перемешивать агрессивную среду. При переходе от статической коррозионной среды к динамической этот эффект нивелируется по мере увеличения частоты вращения пропеллерной мешалки. В связи с изложенным выше, полученные нами результаты эксперимента представлены в двух зависимостях: без учета и с учетом естественных конвекционных процессов. Следует отметить, что в 2 М H_2SO_4, как в отсутствие ингибиторов, так и в их присутствии, наблюдается незначительный отклик коррозионного процесса на увеличение скорости потока коррозионной среды, что является результатом присутствия в водной среде растворенного кислорода воздуха. Поскольку наблюдаемый эффект кислорода незначителен, в наших дальнейших обсуждениях его учитывать не будем.

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания в коррозионной среде $Fe_2(SO_4)_3$ ускоряет коррозию низкоуглеродистой стали (табл. 8). Наиболее существенно увеличение $C_{Fe(III)}$ влияет на скорость коррозии

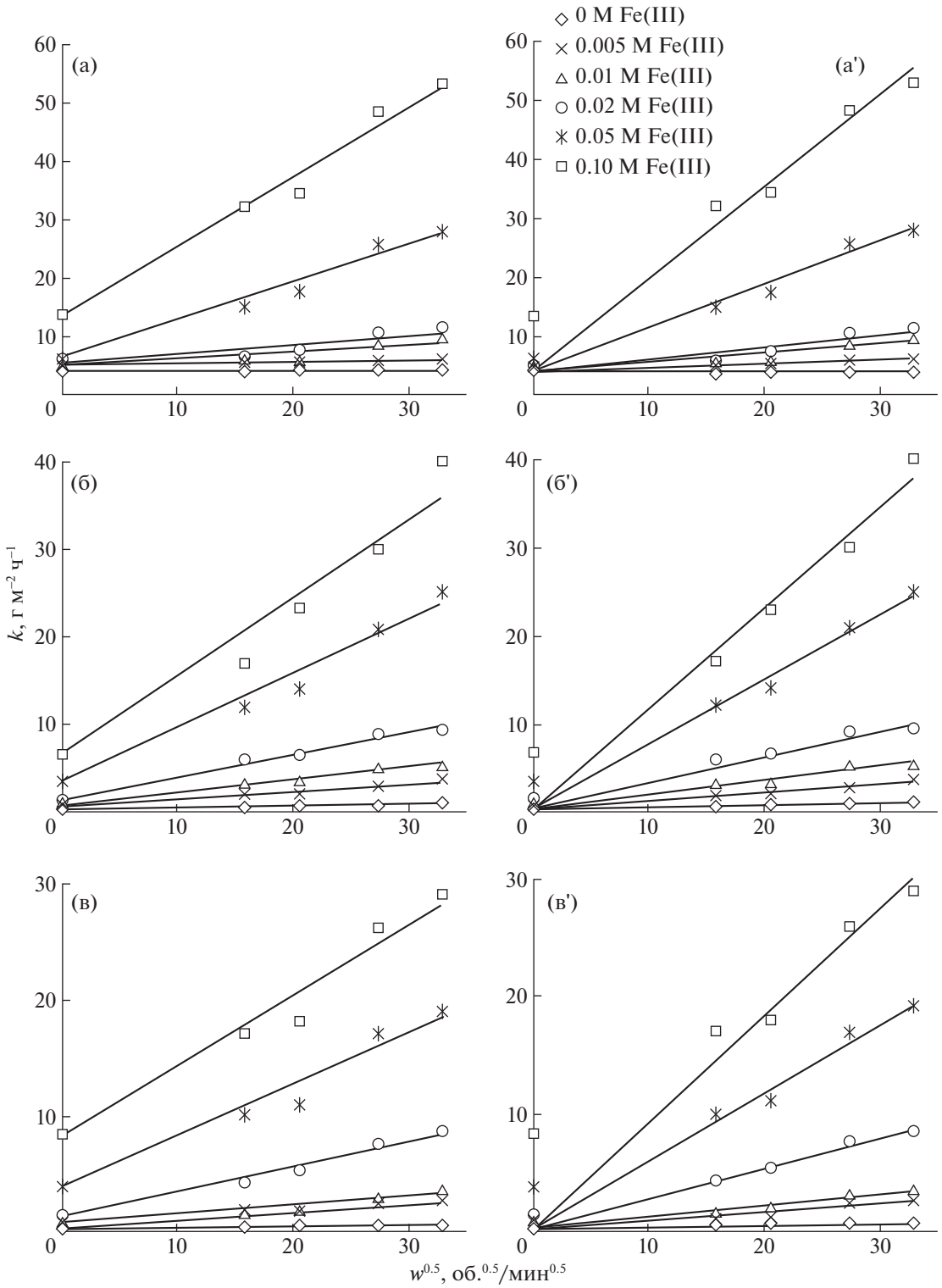

Рис. 7. Зависимости скорости коррозии стали Ст3 в 2 М H_2SO_4, содержащей Fe(III), от частоты вращения пропеллерной мешалки в коррозионной среде; а, а' – без ингибитора; б, б' – 10 мМ катамина АБ; в, в' – 5 мМ катамина АБ + + 5 мМ KI; а', б', в' – с поправкой на естественную конвекцию. Продолжительность опытов 2 ч, $t = 20 \pm 2$°C.

Таблица 7. Значения постоянных k_{st} и λ в уравнении $k = k_{st} + \lambda w^{1/2}$ для коррозии низкоуглеродистой стали 08пс в 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$. (k_{st}, г/(м^2 ч); λ, г ч$^{1/2}$/(м^2 об.$^{1/2}$)); продолжительность опытов 2 ч, t = = 20 ± 2°C)

C(Fe(III)), М	Экспериментальная зависимость		Зависимость с поправкой на естественную конвекцию	
	k_{st}	λ	k_{st}	λ
Без ингибитора				
0	4.0	0.005	4.0	0.005
0.005	4.2	0.060	4.0	0.067
0.01	4.8	0.125	4.0	0.155
0.02	5.5	0.152	4.0	0.209
0.05	6.4	0.644	4.0	0.737
0.10	13.6	1.189	4.0	1.560
10 мМ катамина АБ				
0	0.43	0.019	0.43	0.019
0.005	0.77	0.081	0.43	0.094
0.01	0.90	0.142	0.43	0.160
0.02	1.5	0.253	0.43	0.295
0.05	3.5	0.614	0.43	0.733
0.10	6.7	0.892	0.43	1.133
5 мМ катамина АБ + 5 мМ KI				
0	0.26	0.012	0.26	0.012
0.005	0.40	0.062	0.26	0.068
0.01	0.81	0.077	0.26	0.099
0.02	1.4	0.212	0.26	0.256
0.05	3.8	0.442	0.26	0.579
0.10	8.3	0.601	0.26	0.911

стали в среде, не содержащей ингибиторов. Также в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе H_2SO_4 коррозия стали ускоряется при переходе от статической среды к динамической. Например, при $C_{Fe(III)}$ = 0.1 М в 2 М H_2SO_4, не содержащей ингибитора, переход от статической среды к динамической (w = 780 об./мин) сопровождается приращением коррозионных потерь Δk = 35 г/(м^2 ч). При этом скорости коррозии стали в статической среде существенно ниже (k_{st} = 14 г/(м^2 ч)). В ингибированных средах аналогичная зависимость. В тех же условиях в среде, содержащей 10 мМ катамина АБ, значение Δk = 23 г/(м^2 ч), а k_{st} = = 6.7 г/(м^2 ч). В случае 5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI значение Δk = 18 г/(м^2 ч), а k_{st} = 8.3 г/(м^2 ч).

В 2 М H_2SO_4 добавки 10 мМ катамина АБ и, особенно, 5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI эффективны в замедлении коррозии низкоуглеродистой стали (табл. 9). При переходе от статической к динамической среде защитное действие обоих ингибиторов снижается, что, как обсуждалось выше, происходит при наличии в агрессивной среде растворенного молекулярного кислорода воздуха. Введение в коррозионную среду $Fe_2(SO_4)_3$ существенно ухудшает действие исследуемых ингибиторов. Наиболее ярко этот эффект выражен в динамической среде.

Влияние исследуемых ингибиторов на коррозии стали связано с их адсорбцией на металлах. Различия в эффективности индивидуального катамина АБ и смесевого ингибитора катамин АБ + + KI обусловлены синергизмом действия компонентов последнего. Природа синергетического действия композиционного ингибитора многофакторна и требует отдельного исследования и обсуждения, что не входит в задачи нашей работы. Причина снижения ингибиторами защитного действия в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ – растормаживание катодной реакции стали, смещающее ее значение E_{cor} в область более высоких потенциалов, что, как показано в работе Антропова [29], ухудшает адсорбцию органических катионов на ней. Кроме того, двухкомпонентная смесь содержит иодид-анионы, которые окисляются катионами Fe(III), что снижает содержание одного из компонентов ингибитора, замедляющего коррозию металла в агрессивной среде.

Полученный результат важен в теоретическом и в практическом плане, поскольку определяет пути целенаправленного поиска ингибиторов коррозии низкоуглеродистых сталей в кислых средах, содержащих соли Fe(III). Для защиты сталей в таких средах необходимо подбирать ингибиторы коррозии, тормозящие восстановление не только протонов, но и катионов Fe(III). Вероятнее всего, такие соединения должны формировать на стали защитные слои ингибитора, прочно связанные с металлической поверхностью, что в конечном счете обеспечит максимальную эффективность в замедлении восстановления Fe(III). Во многом такими свойствами обладают производные триазолов, способные хемосорбционно взаимодействовать с поверхностью стали, формируя защитные слои, и тормозить ее коррозию в фосфорнокислых средах, содержащих фосфаты Fe(III) [30].

В целом, нами проведен анализ важных термодинамических и кинетических свойств растворов H_2SO_4, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, необходимый для прогнозирования закономерностей коррозии низкоуглеродистой стали в таких агрессивных средах. Впервые выполнено комплексное сравнительное исследование влияния катионов

Таблица 8. Скорость коррозии (k), приращение коррозионных потерь (Δk) и коэффициент ускорения коррозии (γ^{-1}) стали 08пс в 2 М H_2SO_4, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$ (k и Δk, г/(м^2 ч); продолжительность опытов 2 ч, $t = 20 \pm 2$°C)

C(Fe(III)), М	Статическая среда			Динамическая среда (780 об./мин)			Δk **	γ^{-1}**
	k	Δk*	γ^{-1}*	k	Δk *	γ^{-1}*		
Без ингибитора								
0	4.0	0	1.0	4.1	0	1.0	0.10	1.0
0.005	4.2	0.2	1.1	5.9	1.8	1.4	1.7	1.4
0.01	4.8	0.8	1.2	8.5	4.4	2.1	3.7	1.8
0.02	5.5	1.5	1.4	11	6.6	2.7	5.5	2.0
0.05	6.4	2.4	1.6	26	22	6.3	20	4.1
0.10	14	10	3.5	49	45	12	35	3.5
10 мМ катамин АБ								
0	0.43	0	1.0	0.77	0	1.0	0.34	1.8
0.005	0.77	0.34	1.8	2.9	2.1	3.7	2.1	3.8
0.01	0.90	0.47	2.1	5.2	4.4	6.8	4.3	5.7
0.02	1.5	1.1	3.5	9.0	8.2	12	7.5	6.0
0.05	3.5	3.1	8.1	21	20	27	18	6.0
0.10	6.7	6.3	16	30	29	39	23	4.5
5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI								
0	0.26	0	1.0	0.64	0	1.0	0.38	2.5
0.005	0.40	0.14	1.5	2.4	1.8	3.8	2.0	6.0
0.01	0.81	0.55	3.1	3.1	2.5	4.8	2.3	3.8
0.02	1.4	1.1	5.4	7.6	7.0	12	6.2	5.4
0.05	3.8	3.5	15	17	16	27	13	4.5
0.10	8.3	8.0	32	26	25	41	18	3.1

* Изменение величины в присутствии в растворе Fe(III).

** Изменение величины в результате ускорения потока раствора.

Fe(III) на кинетические параметры коррозии низкоуглеродистой стали в статических и динамических растворах H_2SO_4, содержащих индивидуальный и смесевой ингибитор коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Коррозия низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, может реализовываться посредством реакций железа с кислотой и солью Fe(III). Окислительная способность растворов H_2SO_4, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, ниже предсказываемой теорией из-за связывания Fe(III) в комплексы сульфат-анионами. Зависимость редокс-потенциала растворов H_2SO_4 от содержания в них Fe(III) хорошо описывается уравнением Нернста.

2. В 2 М H_2SO_4 добавка $Fe_2(SO_4)_3$ оказывает ускоряющее действие на катодный диффузионный ток стали, в первую очередь, обусловленный восстановлением Fe(III). В ингибированной кислоте сульфат Fe(III) ускоряет катодную и анодную реакции стали.

3. В растворах H_2SO_4, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, коэффициент диффузии Fe(III) ($D_{Fe(III)}$) можно экспериментально определить методом циклической вольтамперометрии Pt-электрода или изме-

Таблица 9. Коэффициенты торможения коррозии (γ) стали 08пс в 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, исследуемыми ингибиторами коррозии

C(Fe(III)), М	10 мМ катамин АБ		5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI	
	I	II	I	II
0	9.3	5.3	15	6.4
0.005	5.5	2.0	11	2.5
0.01	5.3	1.6	5.9	2.7
0.02	3.7	1.2	3.9	1.4
0.05	1.8	1.2	1.7	1.5
0.10	2.1	1.6	1.7	1.9

Примечание. Продолжительность опытов 2 ч, $t = 20 \pm 2$°C; I – статическая среда, II – динамическая среда (780 об./мин).

рением зависимости тока их восстановления от частоты вращения стального дискового электрода, что дает близкие результаты. Поскольку существуют экспериментальные сложности с определением $D_{Fe(III)}$ в растворах H_2SO_4, содержащих ингибиторы, первым методом, возможно их измерение вторым методом.

4. Негативное влияние $Fe_2(SO_4)_3$ на торможение исследованными ингибиторами коррозии стали практически не зависит от их химической природы. Этот эффект в наибольшей степени – результат восстановления катионов Fe(III), смещающего потенциал коррозии стали, в сравнении со средами без соли Fe(III), в области более положительных его значений, где физический заряд поверхности металла положительный, а адсорбция органических катионов затруднена.

5. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4, полученные по массопотере металлических образцов, находятся в полном соответствии с результатами электрохимических исследований. Отмечено ускоряющее действие $Fe_2(SO_4)_3$ на коррозию стали в 2 М H_2SO_4. Добавки катамина АБ и, особенно, катамина АБ + KI эффективно тормозят коррозию стали в 2 М H_2SO_4. Наличие в этих средах добавок $Fe_2(SO_4)_3$ ускоряет коррозию стали, снижая эффективность ингибиторов. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока исследуемых сред, перемешиваемых пропеллерной мешалкой, может быть представлена в виде линейной зависимости: $k = k_{st} + \lambda w^{1/2}$, где k_{st} – скорость коррозии стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, λ – эмпирический коэффициент.

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. *Barthel J., Deiss R.* // Materials and Corrosion. 2021. V. 72. № 3. P. 434. https://doi.org/10.1002/maco.202011977
2. *Huang H.-H.* // Metals. V. 6. № 1. 23. https://doi.org/10.3390/met6010023
3. *Perry S.C., Gateman S.M., Stephens L.I. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 11. P. C3186–C3192.
4. *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Second English Edition. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. P. 307–321.
5. *Wermink W.N., Versteeg G.F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 14. P. 3775. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04606
6. *Wermink W.N., Versteeg G.F.* //Ibid. 2017. V. 56. № 14. P. 3789. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04641
7. *Захаров В.А., Сонгина О.А., Бектурова Г.Б.* // Журн. аналит. хим. 1976. Т. 31. № 11. С. 2212.
8. *Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 1. P. 139. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-12
9. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. под. ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. С. 76–95, 104–117, 121–132.
10. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1965. С. 348–380.
11. *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
12. *Florianovich G.M., Sokolova L.A., Kolotyrkin Ya.M.* // Ibid. 1967. V. 12. № 7. P. 879. https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5
13. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 885. https://doi.org/10.31857/S0044453721060029
14. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // Там же. 2022. Т. 96. № 2. С. 281. https://doi.org/10.31857/S0044453722020030
15. Techniques of Electrochemistry: Electrode Processes. V. 1 / Ed. by E. Yeager and A.J. Salkind. New York: Published by John Wiley & Sons Inc, 1972. 592 p.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 255–265.
17. *Casas J.M., Crisóstomo G., Cifuentes L.* // Hydrometallurgy. 2005. V. 80. № 4. P. 254. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012
18. *Yue G., Zhao L., Olvera O.G., Asselin E.* // Ibid. 2014. V. 147–148. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008
19. *Whiteker R.A., Davidson N.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 13. P. 3081. https://doi.org/10.1021/ja01109a010
20. *Sobron P., Rull F., Sobron F. et al.* // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2007. V. 68. № 4. P. 1138. https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.06.044
21. *Majzlan J., Myneni S.C.B.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 188. https://doi.org/10.1021/es049664p
22. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
23. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.

24. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.

25. *Du C., Tan Q., Yin G., Zhang J.* / In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Ed. by *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

26. *Jia Z., Yin G., Zhang J.* / Ibid. 2014. P. 199. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9

27. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 103.

28. *Umoren S.A., Solomon M.M.* // J. Ind. and Engin. Chem. 2015. V. 21. P. 81. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033

29. *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.: ВИНИТИ, 1973. С. 27–112.

30. *Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Маршаков А.И.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 381. https://doi.org/10.31857/S0044453720030152