

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СТАЛИ В СОЛЯНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

© 2025 г. Я. Г. Авдеев*, Т. А. Ненашева, А. Ю. Лучкин, А. В. Панова,
А. И. Маршаков, Ю. И. Кузнецов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 23.02.2024

После доработки 11.03.2024

Принята в печать 20.03.2024

Изучена кинетика катодного восстановления водорода на низкоуглеродистой стали в 2 М растворе соляной кислоты ($t = 25^\circ\text{C}$), содержащей ингибиторы коррозии – катамин АБ и ИФХАН-92. Определены основные константы скорости стадий выделения газообразного водорода и внедрения атомов водорода в сталь. Добавки катамина АБ и ИФХАН-92 тормозят катодное восстановление водорода и его проникновение в сталь в растворе HCl. Наиболее эффективным ингибитором адсорбции водорода является ИФХАН-92. Ингибирующий эффект данного соединения обусловлен уменьшением отношения концентрации водорода в фазе металла к степени заполнения водородом поверхности. Снижение ингибитором ИФХАН-92 концентрации водорода в объеме металла определяет сохранение пластических свойств сталей при коррозии в растворах HCl. Высокая эффективность ИФХАН-92 как ингибитора катодного восстановления водорода и его адсорбции является результатом хемосорбции данного соединения на поверхности стали и формирования полимолекулярного защитного слоя.

Ключевые слова: кислотная коррозия, ингибиторы коррозии, проникновение водорода в металл, триазол, низкоуглеродистая сталь, высокопрочная сталь, соляная кислота.

DOI: 10.31857/S0207401X25010033

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами было изучено влияние азотсодержащих органических ингибиторов коррозии (ИК) – катамина АБ и ИФХАН-92 на кинетику катодного выделения и внедрения водорода на стали в растворе серной кислоты. Было показано, что эти вещества являются эффективными ингибиторами как коррозионного процесса, так и на водороживания стали. Адсорбция водорода массивом стали может существенно снижать ее механические характеристики, делая металл хрупким. Молекулярный водород образуется через стадию адсорбции атомарного водорода, который частично проникает в объем металла. Теоретические аспекты адсорбции атомарного водорода на металлических материалах различной природы обсуждаются в работах [2–6].

Во многих технологических процессах используются растворы соляной кислоты. Влияние ИК на процесс коррозии широко изучено, но при контакте стальной конструкции с водными рас-

творами кислот помимо коррозионного разрушения может происходить на водороживание металла, что будет сказываться на механических свойствах материала. Особенно это важно для металлических конструкций, работающих под нагрузкой (газо-, нефтепроводы и т.д.). Немногочисленные исследования [7–9] показали, что азотсодержащие органические ИК в кислых средах тормозят скорость внедрения водорода в сталь.

В связи с вышесказанным представляется важным выявить закономерности влияния азотсодержащих органических ИК на кинетику катодного выделения и внедрения в сталь водорода в растворах соляной кислоты. Для настоящего исследования выбраны два ранее изученных ИК – катамин АБ и ИФХАН-92.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

В качестве рабочих электродов использовали образцы из низкоуглеродистой стали (состав,

мас.%: 0.05 C, 0.03 Si, 0.38 Mn, 0.09 Ni, 0.04 S, 0.035 P, 0.05 Cr, 0.15 Cu и 0.16 Al) и из высокопрочной стали (состав, мас.%: 0.7 C, 1.52 Si, 0.52 Mn и 0.3 Cr). В качестве фонового электролита использовали водный 2 М раствор HCl, который готовили из концентрированной кислоты марки х.ч. и дистиллята. В электрохимических исследованиях использовали деаэрированные аргоном растворы. Коррозионные испытания проводились при свободном доступе воздуха. В качестве замедлителей коррозии стали использовали промышленно выпускаемый продукт – катамин АБ, являющийся смесью алкилбензилдиметиламмоний хлоридов ($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, где $n = 10-18$) и ингибитор ИФХАН-92 (производное 3-замещенного 1,2,4-триазола). Ранее было показано [1], что максимальный эффект достигается при концентрации смесевых ингибиторов в растворе H_2SO_4 , составляющем 5 мМ. Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в раствор кислоты его вводили в виде концентрированного этанольного раствора, при этом концентрация этанола в травильном растворе составляла 0.24 моль/л. Все опыты проводили при комнатной температуре – $(25 \pm 1^\circ\text{C})$.

2.2. Методы

2.2.1. Метод биполярного электрода (мембранны)

Скорость внедрения водорода в металл изменили в ячейке Деванатана–Стачурского [10, 11]. Использовались мембранны из низкоуглеродистой стали толщиной 0.1 мм, площадь рабочей поверхности – 4.25 см². Методика подготовки рабочего электрода и проведения эксперимента подробно описана в работе [1].

2.2.2. Метод IPZ-анализа

Реакция катодного выделения водорода на железе в кислых средах протекает по механизму разряд – химическая рекомбинация, сдвоенный контроль скорости (или медленный разряд) – необратимая химическая рекомбинация [1, 12, 13]. Метод IPZ-анализа позволяет рассчитать константы скорости основных стадий катодного выделения и внедрения водорода в сталь, используя экспериментальные данные: катодную поляризационную кривую и зависимость тока внедрения водорода в металл от потенциала [12]. Этот метод анализа может быть применен и в тех случаях, когда часть поверхности электрода блокирована каким-либо адсорбированным веществом, напри-

мер ИК [8]. При этом предполагается, что разряд ионов H^+ происходит на поверхности металла, не занятой адсорбированным атомарным водородом. Введение в раствор ингибитора коррозии не изменяет механизм катодной реакции.

Для расчета констант скорости стадии разряда ионов H^+ ($k_{1,i}$), химической рекомбинации атомов водорода (k_r), кинетико-диффузионных констант (k), а также степени заполнения водородом поверхности электрода (θ_H) и концентрации диффузионно-подвижного водорода в фазе металла (C_H^s), использовали вариант метода IPZ-анализа, который подробно описан в работе [1].

2.2.3. Спектроскопия электрохимического импеданса

Исследования адсорбции ИК проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде ($n = 1000$ об./мин) из низкоуглеродистой стали с площадью рабочей поверхности 0.64 см².

Степень заполнения поверхности ингибитором (θ_{inh}) определяли по формуле

$$\theta_{inh} = \frac{C_{dl}^0 - C_{dl}}{C_{dl}^0 - C'_{dl}}, \quad (1)$$

где C_{dl}^0 , C_{dl} и C'_{dl} – емкость двойного электрического слоя стального электрода в фоновом растворе, в ингибионном растворе и в условиях предельной степени адсорбции ингибитора на металле соответственно.

2.2.4. Гравиметрический метод

Скорость коррозии высокопрочной стали определяли по массопотере образцов с площадью рабочей поверхности 17.6 см²:

$$\rho = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (2)$$

где Δm – изменение массы образца, S – площадь образца, τ – длительность коррозионных испытаний.

Эффективность ингибиторов оценивали по величине степени торможения

$$Z = (\rho_0 - \rho_{inh}) \rho_0^{-1} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где ρ_0 и ρ_{inh} – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой соответственно.

2.2.5. Определение количества абсорбированного металлом водорода методом вакуумной экстракции

Концентрацию водорода в объеме высокопрочной стали ($C_{H_2}^v$) определяли методом вакуумной экстракции. После коррозионных испытаний образец помещали в сосуд, из которого откачивали воздух до остаточного давления $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па, и нагревали до температуры $t = 500$ °С. Количество водорода, выделяющееся при нагревании образца в вакууме, оценивали по изменению давления за 10 мин (P_{total}), измеряемому манометром Мак-Леода при постоянном объеме вакуумной части системы. Давление выделившегося водорода (P_{H_2}) рассчитывали по изменению общего давления (P_{total}) по формуле

$$P_{H_2} = P_{total} - P_{correct}, \quad (4)$$

где $P_{correct}$ – поправка холостого опыта.

Мольную концентрацию атомов водорода в объеме стали рассчитывали по формуле

$$C_{H_2}^v = F P_{H_2} V^{-1}, \quad (5)$$

где F – константа, связанная с объемом аналитической части установки, V – объем стального образца.

Величины концентрации водорода в объеме металлов приводятся с поправкой на metallургический водород, которая для высокопрочной стали составляет $2.4 \cdot 10^{-6}$ моль/см³.

2.2.6. Определение степени защиты стали от наводороживания

Эффективность действия ингибиторов определяли с использованием значений подповерхностной концентрации диффузионно-подвижного водорода ($C_{H_2}^v$) методом IPZ-анализа (см. п. 2.2.2)

$$Z_{H_2}^s = \left[(C_{H_2}^s - C_{H_2,inh}^s) / C_{H_2}^s \right] \cdot 100\%, \quad (6a)$$

и мольной концентрации атомов водорода в объеме стали ($C_{H_2}^v$) методом вакуумной экстракции (см. п. 2.2.5)

$$Z_{H_2}^v = \left[(C_{H_2}^v - C_{H_2,inh}^v) / C_{H_2}^v \right] \cdot 100\%, \quad (6b)$$

где $C_{H_2}^s$ и $C_{H_2,inh}^s$ – подповерхностная концентрация диффузионно-подвижного водорода в фоновом и ингибионном растворах, соответственно; $C_{H_2}^v$ и $C_{H_2,inh}^v$ – мольные концентрации водорода

в объеме стали после выдержки в фоновом и ингибионном растворах соответственно.

2.2.7. Определение механических свойств стали (пластичности)

Пластичность высокопрочной стали оценивали на приборе НГ-1-3М, сравнивая число перегибов до разрушения ленточных образцов (длина – 110 мм, ширина – 8 мм, толщина – 0.5 мм) в исходном состоянии (Π_0) и после их выдержки в рабочем растворе различного состава (Π). Пластичность стали определяли по формуле

$$p = \frac{\Pi}{\Pi_0} \cdot 100\%. \quad (7)$$

Для исследуемой стали среднее значение $\Pi_0 = 87$.

2.2.8. Вольтамперометрические исследования

Электрохимические измерения проводили на плоских образцах из высокопрочной стали ($S = 0.16 \text{ см}^2$). Образец выдерживали в исследуемом растворе в течение 30 мин при бестоковом потенциале. Скорость развертки потенциала стального электрода составляла $0.0005 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.2.9. Рентгенофотоэлектронные исследования поверхности стали

Анализ количественного и качественного состава поверхностных слоев, формируемых ингибиторами на поверхности низкоуглеродистой стали, проводили методом рентгенофотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии на дисковых электродах диаметром 10 мм. Для этого был использован оже-микроскоп HB 100 производства компании Vacuum Generators (Great Britain), снабженный дополнительной камерой для регистрации РФЭ-спектров.

Были измерены характеристические пики следующих элементов: C(1s), O(1s), Fe(2p), N(1s), Cl(2p). Для количественной оценки были использованы значения сечений фотоионизации соответствующих электронных оболочек, приводимые в работе [14]. Интегральные интенсивности пики были получены после вычитания фона по методу Ширли [15] и путем подгонки кривых Гаусса (к наблюдаемым пикам) со вкладом компоненты Лоренца. Для расчета толщин пленок использовались интегральные площади под пиками C(1s), O(1s), Fe(2p), N(1s) и Cl(2p).

Важным элементом таких исследований является длительная (до 18 мин) ультразвуковая отмыка в дистиллированной воде или растворах кислот поверхности металлических образцов от ИК. В течение такой процедуры с поверхности образцов, предварительно выдержаных в ингибиторном растворе кислоты, удаляются молекулы ИК, удерживаемые на поверхности металла физическими силами. Молекулы ИК, связанные с поверхностью металла химическими силами, в ходе ультразвуковой очистки поверхности не удаляются.

Для электрохимических исследований использовали потенциостаты IPC-PRO MF производства компании Cronas Ltd. (Москва, РФ). В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — хлоридсеребряный. Все электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кинетика катодного выделения и внедрения водорода в железо в присутствии ингибиторов коррозии

Были получены поляризационные кривые и зависимости скорости внедрения водорода в сталь от потенциала в растворе соляной кислоты и с добавками 5 мМ органических ИК — катамина АБ и ИФХАН-9 (рис. 1). Как видим, в присутствии ИК катодный ток i_c и скорость внедрения водорода i_p в металл существенно уменьшаются.

Для расчета констант основных стадий выделения и внедрения водорода в металл в средах, содержащих катамин АБ и ИФХАН-92, необходимо знать степень заполнения поверхности металла самим ингибитором (θ_{inh}). В 2 М растворах HCl, содержащих ИК, для определения θ_{inh} использовали метод СЭИ. Стационарные величины θ_{inh} , рассчитанные по уравнению (1), составили 0.95 для катамина АБ и 0.99 для ИФХАН-92. Во всех изученных растворах, как фоновом, так и содержащих ИК, с использованием метода IPZ-

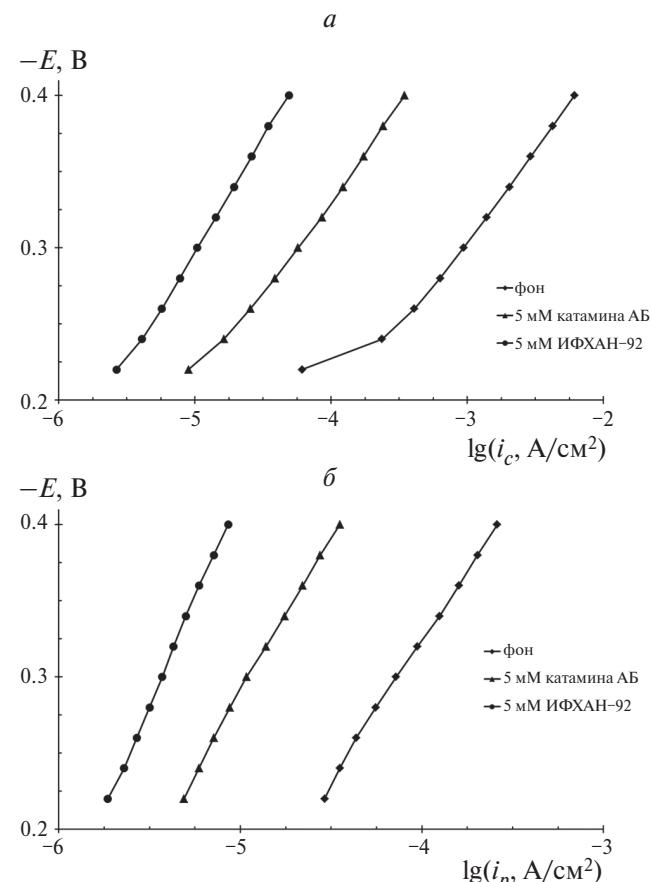


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые на стали (а) и зависимости скорости внедрения в нее водорода от потенциала (б) в 2 М растворе HCl, содержащем 5 мМ ИК.

анализа [1] (рис. 1) были рассчитаны кинетические константы скорости реакции выделения и внедрения водорода в металл (табл. 1).

С использованием значений кинетических констант (табл. 1) были рассчитаны степени заполнения водородом поверхности катодно-поляризируемой стали (θ_H), величины подповерхностной концентрации водорода в металле ($C_{H^+}^s$), а также степень защиты стали от поглощения водорода (Z_H^s).

Как следует из табл. 1, введение в раствор соляной кислоты ингибиторов коррозии значительно уменьшает концентрацию водорода в металле.

Таблица 1. Величины кинетических констант, степени заполнения поверхности металла атомами водорода (θ_H), подповерхностной концентрации диффузионно-подвижного водорода ($C_{H^+}^s$), степень защиты стали от наводороживания (Z_H^s) при катодной поляризации ($E = -0.3$ В) стали в 2 М растворе HCl, содержащем 5 мМ ИК

Раствор	$k_{1,i}$, моль/(см ² · с)	k , см ³ /моль	k_r , моль/(см ² · с)	θ_H	$C_{H^+}^s$, моль/см ³	Z_H^s , %
Фон	$9.73 \cdot 10^{-9}$	$3.5 \cdot 10^5$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	3.4	$1.0 \cdot 10^{-7}$	—
Катамин АБ	$1.50 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^6$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	3.9	$1.5 \cdot 10^{-8}$	85.0
ИФХАН-92	$1.10 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^6$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	1.1	$5.5 \cdot 10^{-9}$	94.5

Влияние ИК на степень заполнения поверхности водородом неоднозначное. При введении в раствор HCl добавки 5 мМ катамина АБ величина θ_H незначительно возрастает. Это связано с уменьшением константы молизации водорода (k_r), что может быть объяснено торможением поверхностной диффузии атомов водорода при адсорбции на металле частиц ингибитора. В присутствии ИФХАН-92 величина θ_H уменьшается, поскольку скорость разряда ионов H^+ уменьшается в большей степени, чем скорость молизации атомов H.

Изученные соединения являются ингибиторами не только коррозии, но наводороживания, потому что уменьшают константу скорости разряда ионов H^+ ($k_{1,i}$) и увеличивают кинетико-диффузационную константу (k), т.е. изменяют соотношение между величинами θ_H и C_H^s . (табл.1). Последний эффект возможно связан с тем, что ИК блокирует центры адсорбции водорода и затрудняет переход атомов H с поверхности в фазу металла.

Катамин АБ и ИФХАН-92 являются эффективными ингибиторами наводороживания. При введении в раствор кислоты 5 мМ этих ингибиторов степень защиты стали от поглощения водорода составляет 85.0% и 94.5% соответственно. Значительное снижение концентрации диффузионно-подвижного водорода в металле должно положительно сказаться на механических свойствах стали, что особенно важно для высокопрочных сталей, склонных к водородному растрескиванию при механических напряжениях.

3.2. Влияние ингибиторов коррозии на скорость электродных реакций стали

Введение в раствор соляной кислоты ингибиторов коррозии приводит к снижению скорости катодной и анодной реакций высокопрочной стали (рис. 2). Наблюдаемые углы наклона тафелевских участков анодных кривых (b_a) в присутствии катамина АБ и ИФХАН-92 составляют соответственно 0.15 и 0.16 В, что выше значения $b_a = 0.12$ В, наблюдаемого в фоновой среде. Для катодной реакции этот эффект существеннее, поскольку в присутствии обоих ИК наблюдается предельный ток, хотя в фоновом растворе наклон тафелевского участка катодной поляризационной кривой $b_c = 0.16$ В. Добавки этих ИК снижают скорость анодного растворения стали, например при $E = -0.10$ В, в 8.8 и 15 раз для катамина АБ и

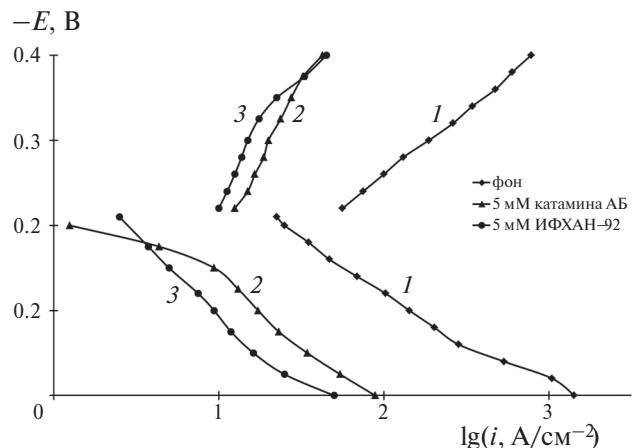


Рис. 2. Поляризационные кривые на высокопрочной стали в 2M растворе HCl (1) с добавками 5 мМ катамина АБ (2) и ИФХАН-92 (3).

ИФХАН-92 соответственно. Скорость катодной реакции при $E = -0.30$ В уменьшается в присутствии этих ИК соответственно в 9.4 и 13 раз. Видно, что при прочих равных условиях влияние ингибитора ИФХАН-92 на электродные реакции высокопрочной стали существеннее, чем катамина АБ. Проведенные коррозионные исследования это подтверждают.

3.3. Влияние ингибиторов на коррозионные и механические свойства высокопрочной стали

Изучение коррозии высокопрочной стали в 2 М растворе HCl показало, что эти ИК уменьшают коррозионную потерю массы металла (ρ) и концентрацию водорода в объеме металла (C_H^V) (табл. 2). Как видно из этой таблицы минимальные массопотери образцов стали наблюдаются в растворах HCl, содержащих ИФХАН-92. Надо подчеркнуть, что в присутствии 5 мМ ИФХАН-92 пластические свойства металла (ρ) практически не изменяются (табл. 2). Следовательно, ИФХАН-92 наиболее эффективен как ингибитор коррозии и наводороживания стали. Полученные результаты согласуются с данными п. 3.1, т.е. оба ингибитора уменьшают как диффузионно подвижную концентрацию водорода (C_H^s), так и общее содержание водорода (C_H^V) в металле, а ИФХАН-92, как более эффективный ингибитор позволяет сохранить пластичность высокопрочной стали.

3.4. Природа адсорбционного взаимодействия ингибитора ИФХАН-92 с поверхностью стали

Для понимания причин эффективного торможения электродных реакций стали ингибитором

Таблица 2. Влияние добавки 5 мМ ИК на коррозию, наводороживание и пластичность высокопрочной стали в 2 М растворе HCl

Раствор	ρ , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$Z_{\text{кор.}}$, %	$C_{\text{H.}}^{\nu}$, $\text{моль}/\text{см}^3$	$Z_{\text{H.}}^{\nu}$, %	p , %
Фон	11.4	—	$3.2 \cdot 10^{-5}$	—	*
Катамин АБ	6.36	44.2	$1.2 \cdot 10^{-5}$	62.7	*
ИФХАН-92	0.59	94.8	$3.9 \cdot 10^{-7}$	87.2	100

* Полная потеря пластичности.

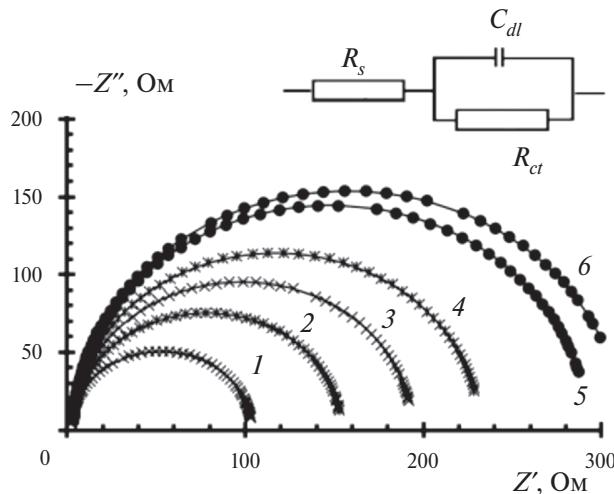


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема и диаграммы Найквиста стального электрода в 2 М растворе HCl (1), снятые после введения в раствор 0.01 мМ ИФХАН-92 с выдержкой (мин): 2 – 5, 3 – 15, 4 – 60, 5 – 120, 6 – 180.

ИФХАН-92 необходимо определить природу адсорбционного взаимодействия последнего с поверхностью стали. В растворах, содержащих ИФХАН-92, для определения θ_{inh} использовали метод СЭИ. Спектры импеданса стального электрода в фоновом и ингибиторных ИФХАН-92 растворах 2 М HCl, представленные в виде диаграмм Найквиста, являются идеальными полуокружностями и описываются простой эквивалентной схемой (рис. 3), которая включает емкость двойного электрического слоя (C_{dl}), сопротивление реакции (R_{ct}) и сопротивление раствора (R_s) (рис. 3). В растворе кислоты в присутствии ИФХАН-92 увеличение времени выдержки стального электрода приводит к увеличению радиуса годографа, что указывает на медленное протекание адсорбции ингибитора во времени. Зависимость степени заполнения поверхности стали ингибитором ИФХАН-92 от его концентрации в коррозионной среде (изотерма адсорбции) приведена на рис. 4.

Как следует из рис. 4, адсорбция ИФХАН-92 на поверхности низкоуглеродистой стали при

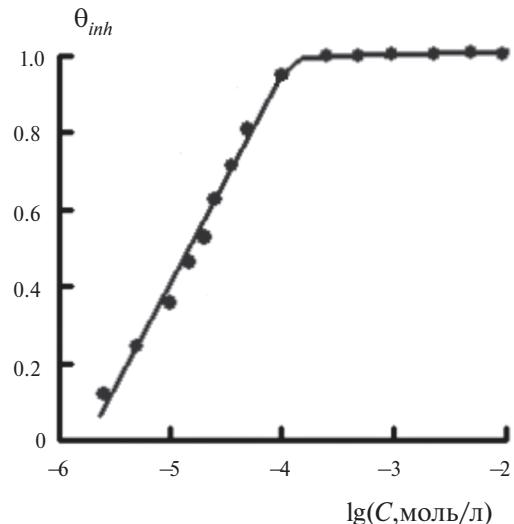


Рис. 4. Изотерма адсорбции ИФХАН-92 на стали ($E = -0.30$ В) в 2 М растворе HCl.

средних степенях заполнения поверхности металла ингибитором коррозии подчиняется изотерме Темкина:

$$\theta_{inh} = f^{-1} \ln(B C_{inh}), \quad (8)$$

где f – фактор неоднородности поверхности, B – константа адсорбционного равновесия, C_{inh} – концентрация ингибитора в растворе. Рассчитанное значение параметра f составляет 4.25, а B равна $5.31 \cdot 10^5$ л/моль. Свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_{ads}$) определена с помощью соотношения

$$-\Delta G_{ads} = RT \ln(55.5B) \quad (9)$$

и составляет 42 кДж/моль.

Полученное значение свободной энергии адсорбции ИФХАН-92 на поверхности низкоуглеродистой стали позволяет предположить хемосорбционный характер взаимодействия поверхности металла и молекул ингибитора, поскольку $(-\Delta G_{ads}) > 40$ кДж/моль [16]. Именно такой характер взаимодействия ингибитора с поверхностью сталей позволяет получать наиболее высокий защитный эффект, что нами и наблюдается.

3.5. Состав и структура защитных слоев, формируемых ингибитором ИФХАН-92 на поверхности стали

Ценную информацию о составе и структуре защитных слоев, формирующихся на стали в растворах HCl, содержащих ИФХАН-92, можно получить из данных РФЭ-спектроскопии. Исходя из положения сложных пиков Fe($2p_{3/2}$) и Fe($2p_{1/2}$) РФЭ-спектров железа и их сателлитных пиков, наблюдавшихся при больших энергиях связи (рис. 5), можно предположить, что на поверхности стали находится слой, состоящий из Fe_3O_4 ($E_{\text{cb}} = 710.8$ эВ). На наличие кислорода разных типов указывает спектр O($1s$), который можно разложить на три пика (рис. 6), обусловленных адсорбированными молекулами воды ($E_{\text{cb}} = 533.5$ эВ), гидроксильными группами (531.8 эВ) и кислородом, входящим в решетку оксида железа (530.3 эВ).

Несмотря на ультразвуковую (УЗ) отмывку образцов в дистиллированной воде, удаляющую с поверхности металла физически связанные слои ингибитора, сложный РФЭ-спектр N($1s$) электронов (рис. 7) указывает на наличие на поверхности стали, выдержанной в течение 24 ч в 2 М растворе HCl + 5 мМ ИФХАН-92, пленки ингибитора. Наблюдаемый спектр N $1s$ можно разложить на 2 пика (401.4 и 399.5 эВ) с соотношением $\sim 1:(3 \pm 0.5)$, причем второй пик следует отнести к атомам азота триазольной группы.

Исходя из количественных соотношений РФЭ-спектров атомов поверхности стали, выдержанной в ингибионном растворе HCl без и с последующей ультразвуковой очисткой, можно сделать вывод, что на стали формируется органический полимолекулярный слой толщиной более 4 нм. После УЗ-отмычки образцов на поверхности стали

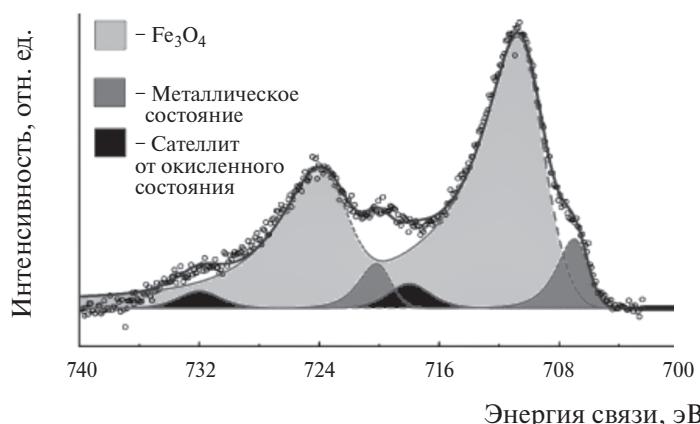


Рис. 5. Стандартный РФЭ-спектр электронов Fe($2p$) поверхности стали (спин орбитальное расщепление – дуплет), после предварительной адсорбции ингибитора 2 М HCl + 5 мМ ИФХАН-92 в течение 24 ч.

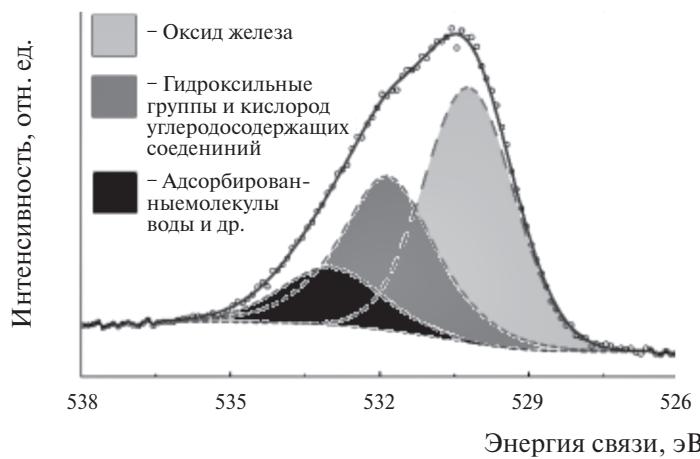


Рис. 6. РФЭ-спектры электронов O($1s$) поверхности стали после предварительной адсорбции ингибитора 2 М HCl + 5 мМ ИФХАН-92 в течение 24 ч.

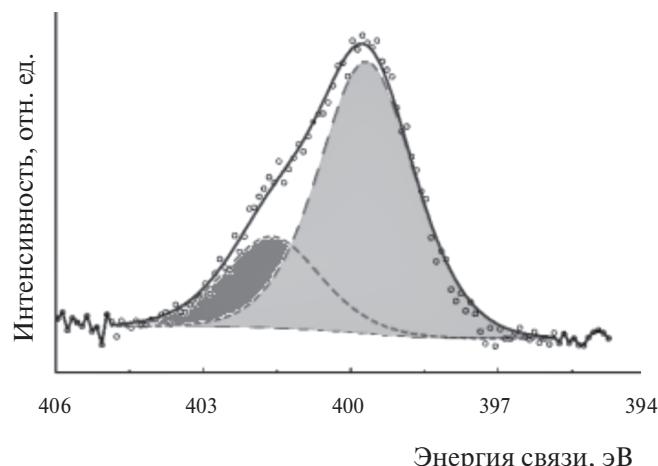


Рис. 7. РФЭ-спектры электронов N(1s) поверхности стали после предварительной адсорбции ингибитора 2 М HCl + 5 мМ ИФХАН-92 в течение 24 ч с последующей отмыvkой в ультразвуковой ванне.

остается только монослой ингибитора толщиной не более 2 нм. Такой слой прочно удерживается на металле вследствие хемосорбционного взаимодействия поверхностных атомов железа и атомов азота триазольного цикла, входящих в состав ингибитора. Слои ингибитора, лежащие выше хемосорбированного слоя, слабо связаны с ним и между собой физическим взаимодействием и удаляются при такой отмыvkе. Хемосорбированный слой не удаляется с поверхности металла при УЗ-отмыvkе и в ходе РФЭ-исследований в условиях глубокого вакуума. В РФЭ-спектре поверхности стали нет пика Cl(2p)электронов, что указывает на отсутствие в составе пленки хлорид-анионов. Поверхность металла под таким слоем окислена до оксида железа, что происходит на стали в ходе отмыvkи образцов на воздухе.

4. ВЫВОДЫ

1. Добавки ингибиторов катамина АБ и ИФХАН-92 тормозят катодное восстановление водорода и его проникновение в металл при катодной поляризации стали в растворе HCl. С использованием метода IPZ-анализа были рассчитаны кинетические константы обоих процессов как в фоновой среде, так и в присутствии ингибиторов. В присутствии ИК уменьшается скорость реакции разряда ионов H^+ и увеличивается отношение между степенью заполнения водородом поверхности и его концентрацией в фазе металла (кинетико-диффузационная константа). В результате уменьшается количество абсорбированного сталью водорода. Наиболее эффективным ингибитором наводороживания является ИФХАН-92.

2. В результате снижения ингибитором ИФХАН-92 скорости проникновения водорода в сталь пластические свойства последней при коррозии в растворах HCl практически не изменяются и значительно повышается ее устойчивость к растрескиванию.

3. Ингибитор ИФХАН-92 существенно снижает скорость анодного растворения стали в растворе HCl. Этот эффект в сочетании с торможением скорости катодного выделения водорода определяет эффективность ИФХАН-92 как ингибитора кислотной коррозии сталей.

4. Высокая эффективность ингибитора ИФХАН-92 определяется особенностями механизма его защитного действия. При защите сталей в растворах HCl это соединение формирует на металле полимолекулярный защитный слой из молекул триазола толщиной до 4 нм. Монослой триазола, непосредственно примыкающий к металлу, связан с ним химически, вышележащие слои связаны с ним и между собой физическим взаимодействием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдеев Я.Г., Ненашева Т.А., Лучкин А.Ю. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 1. С. 24. <https://doi.org/10.31857/S0207401X24010033>
2. Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 70. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070166>

3. *Дохликова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 72.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060024>
4. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>
5. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 72.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040021>
6. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 9.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20090034>
7. *Muralidharan S., Quraishi M.A., Iyer S.V.K.* // Corros. Sci. 1995. V. 37. P. 1739.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00068-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00068-U)
8. *Маршаков А.И., Ненашева Т.А., Рыбкина А.А. и др.* // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83.
9. *Hari Kumar S., Vivekanand P.A., Kamaraj P.* // Mat. Today: Proceed. 2021. V. 36. P. 898.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027>
10. *Devanathan M.A.V., Stachurski Z.* // Proc. Royals Soc. Ser. A. Mathematical and Physical Science. 1962. V. 270A. P. 90.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>
11. *Devanathan M.A.V., Stachurski Z.* // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 3. P. 619.
<https://doi.org/10.1149/1.2426195>
12. *Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M.* // Ibid. 1989. V. 136. P. 2463.
<https://doi.org/10.1149/1.2097429>
13. *Popov B.N., Lee J.-W., Djukic M.B.* Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition). Elsevier Inc., 2018. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>
14. *Wagner C.D., Davis L.E., Zeller M.V. et al.* // Surf. Inter. Analysis. 1981. V. 3. P. 211.
<https://doi.org/10.1002/sia.740030506>
15. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
16. *Harvey T.J., Walsh F.C., Nahle A.H.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 266. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>

KINETICS OF THE REACTION OF HYDROGEN EVOLUTION ON STEEL IN A HYDROCHLORIC ACID SOLUTION CONTAINING CORROSION INHIBITORS

Ya. G. Avdeev*, T. A. Nenasheva, A. Yu. Luchkin, A. V. Panova,
A. I. Marshakov, Yu. I. Kuznetsov

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

The kinetics of cathodic reduction of hydrogen on low-carbon steel in 2 M HCl ($t = 25^\circ\text{C}$) containing corrosion inhibitors – catamine AB and IFKhAN-92 – was studied. The main rate constants for the stages of hydrogen gas evolution and the introduction of hydrogen atoms into steel are determined. The additions of catamine AB and IFKhAN-92 inhibited the cathodic reduction of hydrogen and its permeation into steel in an HCl solution. The most effective inhibitor of hydrogen absorption is IFKhAN-92. The inhibitory effect of this compound is due to a decrease in the ratio of the hydrogen concentration in the metal phase to the degree of hydrogen filling of the surface. IFKhAN-92 reduction of hydrogen concentration in the volume of metal determines the preservation of the plastic properties of steels during corrosion in HCl solutions. The high efficiency of IFKhAN-92, as an inhibitor of cathodic reduction of hydrogen and its absorption, is the result of chemisorption of this compound on the surface of the steel and the formation of a polymolecular protective layer.

Keywords: acid corrosion, corrosion inhibitors, hydrogen permeation into metal, triazole, low-carbon steel, high-strength steel, hydrochloric acid

REFERENCES

1. Ya.G. Avdeev, T.A. Nenasheva, A.Yu. Luchkin et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **18**, 111 (2024). <https://doi.org/10.1134/S1990793124010044>
2. E.I. Rudenko, N.V. Dohlikova, A.K. Gatin et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **17(4)**, 845 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123040164>
3. N.V. Dokhlikova, S.A. Ozerin, S.V. Doronin et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **16(3)**, 461 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122030137>
4. N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **15(4)**, 732 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>
5. N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **16(2)**, 361 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122020166>
6. N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **14(5)**, 733 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793120050036>.
7. S. Muralidharan, M.A. Quraishi and S.V.K. Iyer. Corros. Sci., **37**, 1739 (1995). [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00068-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00068-U)
8. A.I. Marshakov, T.A. Nenasheva, A.A. Rybkina et al. Prot. Met., **43**, 77 (2007). <https://doi.org/10.1134/S0033173207010110>
9. S. Hari Kumar, P.A. Vivekanand, P. Kamaraj. Mat. Today: Proceed., **36**, 898 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027>
10. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. Proceeding of the royals Society. Ser. A. Mathematical and Physical Science, **270A**, 90 (1962). <https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>
11. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. J. Electrochem. Soc., **3**, 619 (1964). <https://doi.org/10.1149/1.2426195>
12. R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zamanzadeh. J. Electrochem. Soc., **136**, 2463 (1989). <https://doi.org/10.1149/1.2097429>
13. B.N. Popov, J.-W. Lee, M.B. Djukic. Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition), Elsevier Inc., 133 (2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>
14. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller et al. Surf. Inter. Analysis., **3**, 211 (1981). <https://doi.org/10.1002/sia.740030506>
15. D.A. Shirley. Phys. Rev. B, **5**, 4709 (1972). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
16. T.J. Harvey, F.C. Walsh, A.H. Nahle. J. Mol. Liq., **266**, 160 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>