

===== ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ =====

УДК 544.636 : 620.197.3

**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 ( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 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 абсорбции 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 абсорбции 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 наводороживания стали. Абсорбция 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 наводороживание 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 С, 0.03 Si, 0.38 Mn, 0.09 Ni, 0.04 S, 0.035 Р, 0.05 Cr, 0.15 Cu и 0.16 Al) и из высокопрочной стали (состав, мас. %: 0.7 С, 1.52 Si, 0.52 Mn и 0.3 Cr). В качестве фоновой электролитической среды 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 —  $(25 \pm 1)^\circ C$ .

## 2.2. Методы

### 2.2.1. Метод биполярного электрода (мембраны)

Скорость внедрения водорода в металл измеряли в ячейке Дебанатана—Стачурского [10, 11]. Использовались мембраны из низкоуглеродистой стали толщиной 0.1 мм, площадь рабочей поверхности —  $4.25\text{ см}^2$ . 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 заблокирована 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 ( $\theta_H$ ) 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  $0.64\text{ см}^2$ .

Степень заполнения поверхности ингибитором ( $\theta_{inh}$ ) 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 ингибированном 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  $17.6\text{ см}^2$ :

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

где  $\Delta m$  — изменение массы образца,  $S$  — площадь образца,  $\tau$  — длительность коррозионных испытаний.

Эффективность ингибиторов оценивали по величине степени торможения

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

где  $\rho_0$  и  $\rho_{inh}$  — 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 ( $C_{H\cdot}^v$ ) 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

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

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

Величины концентрации водорода в объеме металлов приводятся с поправкой на металлургический водород, которая для высокопрочной стали составляет  $2.4 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>.

### 2.2.6. Определение степени защиты стали от наводороживания

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

$$Z_{H\cdot}^s = \left[ (C_{H\cdot}^s - C_{H\cdot,inh}^s) / C_{H\cdot}^{s-1} \right] \cdot 100\%, \quad (6a)$$

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

$$Z_{H\cdot}^v = \left[ (C_{H\cdot}^v - C_{H\cdot,inh}^v) / C_{H\cdot}^{v-1} \right] \cdot 100\%, \quad (6б)$$

где  $C_{H\cdot}^s$  и  $C_{H\cdot,inh}^s$  — подповерхностная концентрация диффузионно-подвижного водорода в фоновом и ингибированном растворах, соответственно;  $C_{H\cdot}^v$  и  $C_{H\cdot,inh}^v$  — мольные концентрации водорода

в объеме стали после выдержки в фоновом и ингибированном 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 ( $\Pi_0$ ) и после их выдержки в рабочем растворе различного состава ( $\Pi$ ). 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 ( $S = 0.16$  см<sup>2</sup>). Образец выдерживали в исследуемом растворе в течение 30 мин при бестоковом потенциале. Скорость развертки потенциала стального электрода составляла  $0.0005$  В·с<sup>-1</sup>.

### 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 НВ 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 пиков 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 отмывка в дистиллированной воде или растворах кислот поверхности металлических образцов от ИК. В течение такой процедуры с поверхности образцов, предварительно выдержанных в ингибированном 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 ( $\theta_{inh}$ ). В 2 М растворах HCl, содержащих ИК, для определения  $\theta_{inh}$  использовали метод СЭИ. Стационарные величины  $\theta_{inh}$ , рассчитанные по уравнению (1), составили 0.95 для катамин АБ и 0.99 для ИФХАН-92. Во всех изученных растворах, как фоновом, так и содержащих ИК, с использованием метода IPZ-

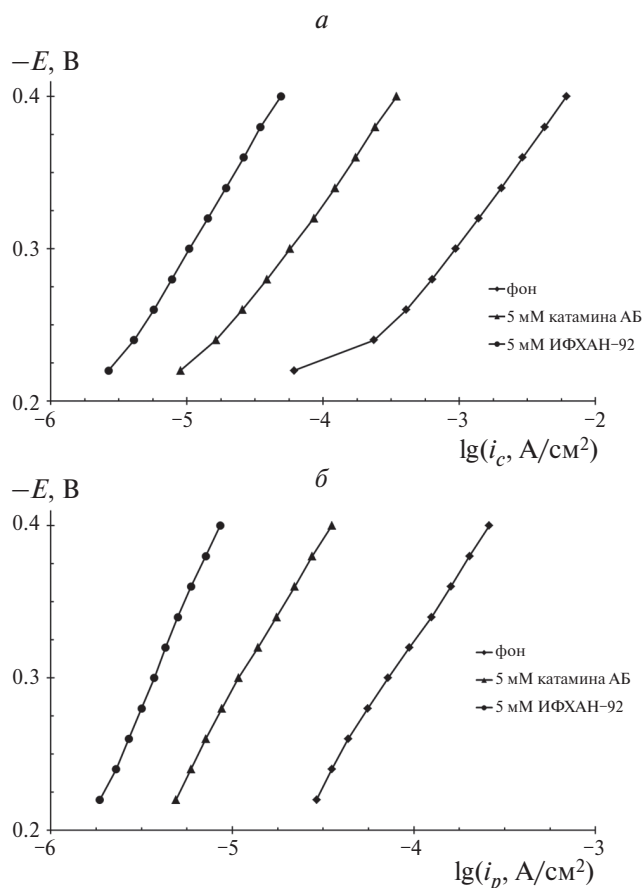


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые на стали (а) и зависимости скорости внедрения в нее водорода от потенциала (б) в 2 М растворе HCl, содержащем 5 мМ ИК.

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-поляризуемой стали ( $\theta_H$ ), 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 ( $\theta_H$ ), 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 <sup>2</sup> ·с)	$k$ , см <sup>3</sup> /моль	$k_r$ , моль/(см <sup>2</sup> ·с)	$\theta_H$	$C_{H^s}$ , моль/см <sup>3</sup>	$Z_{H^s}$ , %
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  $\theta_H$  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  $\theta_H$  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  $H^+$  ( $k_{l,i}$ ) и увеличивают кинетико-диффузионную константу ( $k$ ), т.е. изменяют соотношение между величинами  $\theta_H$  и  $C_H^s$  (табл.1). Последний эффект возможно связан с тем, что ИК блокирует центры абсорбции 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

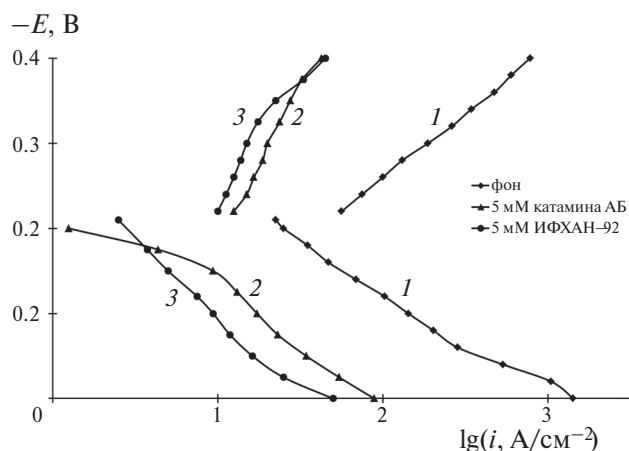


Рис. 2. Поляризационные кривые на высокопрочной стали в 2М растворе HCl (1) с добавками 5 мМ катамина АБ (2) и ИФХАН-92 (3).

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 ( $\rho$ ) 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 ( $\rho$ ) 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	$\rho$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	$Z_{\text{кор}}$ , %	$C_{\text{H}^+}$ , моль/см <sup>3</sup>	$Z_{\text{H}^+}$ , %	$p$ , %
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.

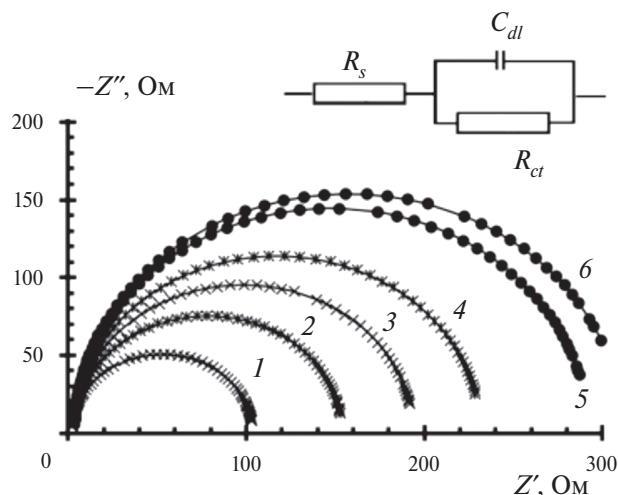
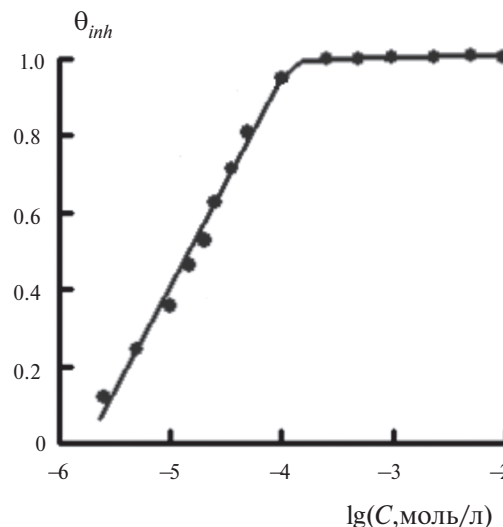


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема и диаграммы Найквиста стального электрода в 2 М растворе HCl (1), снятые после введения в раствор 0.01 мМ ИФХАН-92 с выдержкой (мин): 2 – 5, 3 – 15, 4 – 60, 5 – 120, 6 – 180.

ИФХАН-92 необходимо определить природу адсорбционного взаимодействия последнего с поверхностью стали. В растворах, содержащих ИФХАН-92, для определения  $\theta_{inh}$  использовали метод СЭИ. Спектры импеданса стального электрода в фоновом и ингибированных 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:

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

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  $\text{HCl}$ , содержащих ИФХАН-92, можно получить из данных РФЭ-спектроскопии. Исходя из положения сложных пиков  $\text{Fe}(2p_{3/2})$  и  $\text{Fe}(2p_{1/2})$  РФЭ-спектров железа и их сателлитных пиков, наблюдаемых при больших энергиях связи (рис. 5), можно предположить, что на поверхности стали находится слой, состоящий из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $E_{\text{св}} = 710.8$  эВ). На наличие кислорода разных типов указывает спектр  $\text{O}(1s)$ , который можно разложить на три пика (рис. 6), обусловленных адсорбированными молекулами воды ( $E_{\text{св}} = 533.5$  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  $\text{N}(1s)$  электронов (рис. 7) указывает на наличие на поверхности стали, выдержанной в течение 24 ч в 2 М растворе  $\text{HCl} + 5$  мМ ИФХАН-92, пленки ингибитора. Наблюдаемый спектр  $\text{N}1s$  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 ингибированном растворе  $\text{HCl}$  без и с последующей ультразвуковой очисткой, можно сделать вывод, что на стали формируется органический полимолекулярный слой толщиной более 4 нм. После УЗ-отмывки образцов на поверхности стали

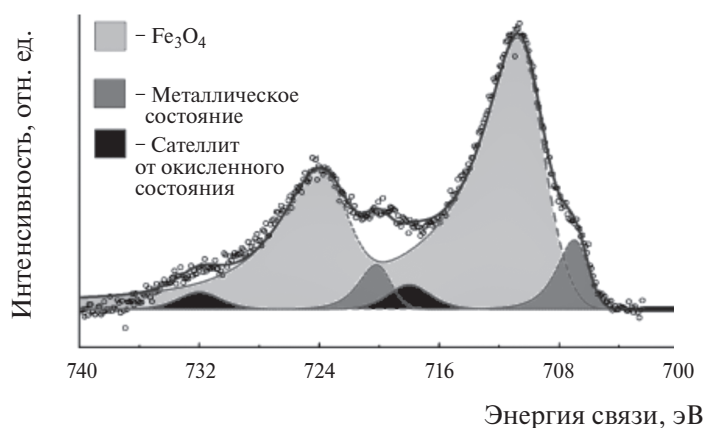


Рис. 5. Стандартный РФЭ-спектр электронов  $\text{Fe}(2p)$  поверхности стали (спин орбитальное расщепление — дуплет), после предварительной адсорбции ингибитора 2 М  $\text{HCl} + 5$  мМ ИФХАН-92 в течение 24 ч.

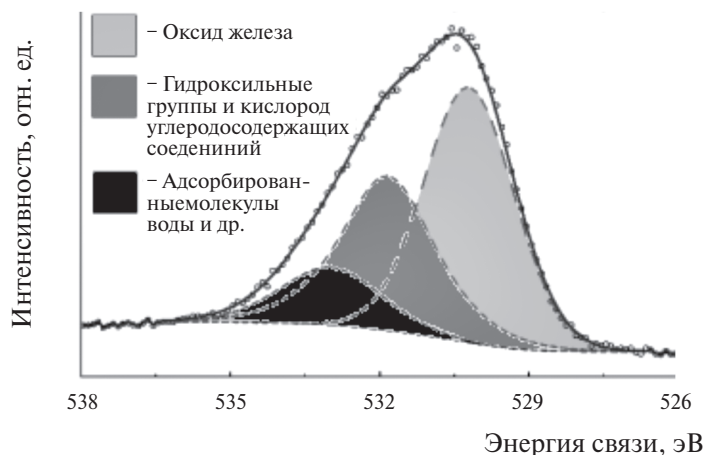
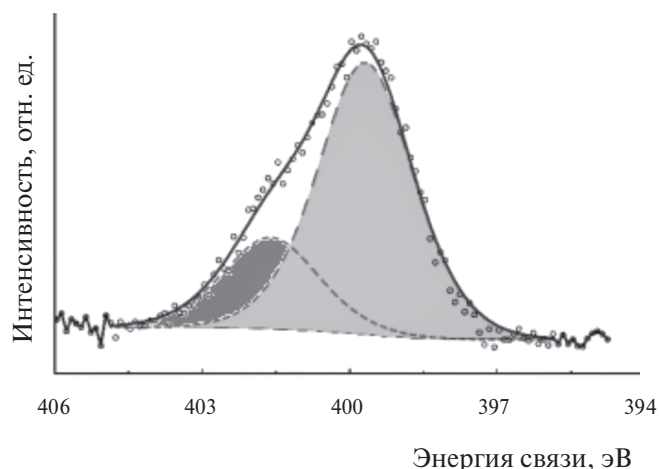


Рис. 6. РФЭ-спектры электронов  $\text{O}(1s)$  поверхности стали после предварительной адсорбции ингибитора 2 М  $\text{HCl} + 5$  мМ ИФХАН-92 в течение 24 ч.



**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 отмывкой 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 отмывке. Хемосорбированный слой не удаляется с поверхности металла при УЗ-отмывке 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 отмывки 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 (кинетики-диффузионная 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., Kataraj 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., Nahlé 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 ( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 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. Sarvadii 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. Nahlé, J. Mol. Liq., **266**, 160 (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>