

УДК 544.653: 620.193.013: 620.197.3

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ПОТОКЕ РАСТВОРА КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕГО СОЛЬ ЖЕЛЕЗА (III)

© 2025 г. Я. Г. Авдеев*, Т. Э. Андреева, А. В. Панова

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

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

Поступила в редакцию 22.05.2024

После доработки 31.05.2024

Принята в печать 20.06.2024

Рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты коррозии низкоуглеродистых сталей в потоке раствора H_2SO_4 , содержащего $Fe_2(SO_4)_3$, включая среды ингибированные смесью четвертичной аммониевой соли и KI, протекающей путем параллельного взаимодействия металла с кислотой и солью Fe(III). Потенциометрические исследования раствора H_2SO_4 , содержащего соли Fe(III) и Fe(II), показали, что катионы Fe(III) в этих средах связаны в комплексы с сульфат-анионами, что снижает их окислительные свойства. Вольтамперные исследования поведения стали в потоке раствора H_2SO_4 , содержащего $Fe_2(SO_4)_3$, указывают на то, что коррозия включает реакцию анодной ионизации железа, протекающую в кинетической области, и две катодные парциальные реакции – выделение водорода и восстановление катионов Fe(III) до Fe(II), которые характеризуются, соответственно, кинетическим и диффузионным контролем. Последняя реакция, протекающая с диффузионным контролем, определяет чувствительность всего коррозионного процесса к гидродинамическим параметрам агрессивной среды и концентрации в ней $Fe_2(SO_4)_3$. Исследована зависимость скорости коррозии стали от частоты вращения пропеллерной мешалки, используемой для перемешивания раствора. Слабое торможение смешевым ингибитором коррозии стали в растворах H_2SO_4 , содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, – результат ускоряющего воздействия катионов Fe(III) на три парциальные электродные реакции железа.

Ключевые слова: диффузионная кинетика, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, сульфат железа (III), ингибиторы коррозии, коррозия в потоке среды.

DOI: 10.31857/S0207401X25020016

1. ВВЕДЕНИЕ

Для удаления с внутренних поверхностей технологического оборудования и стальных изделий ржавчины, окалины и минеральных отложений на предприятиях металлургического комплекса, нефтегазового комплекса и жилищно-коммунального хозяйства широко применяются растворы неорганических кислот [1]. Такие технологические жидкости достаточно быстро удаляют со стальных поверхностей загрязнения, но при этом вызывают их коррозию. Для снижения коррозионного воздействия кислот на стальную поверхность в их растворы вводят ингибиторы коррозии (ИК), т.е. химические соединения или композиции, которые, присутствуя в системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии металлов без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента [2].

В ходе технологической эксплуатации растворы неорганических кислот, в результате растворения в них ржавчины, окалины и минеральных отложений, насыщаются солями Fe(III), что существенно меняет их физико-химические свойства. Кроме того, удаление загрязнений растворами кислот с поверхностей стального оборудования и изделий часто осуществляется в условиях потока среды, что может существенно изменить преимущественный механизм протекания процесса коррозии стали.

Термодинамическая возможность развития процесса коррозии железа и сплавов на его основе в водной среде прогнозируется с использованием $E-pH$ -диаграммы системы Fe– H_2O [3, 4]. Рассмотрена ее форма [5], описывающая кратковременно существующие процессы, когда в качестве твердых фаз формируются неустойчивые (по от-

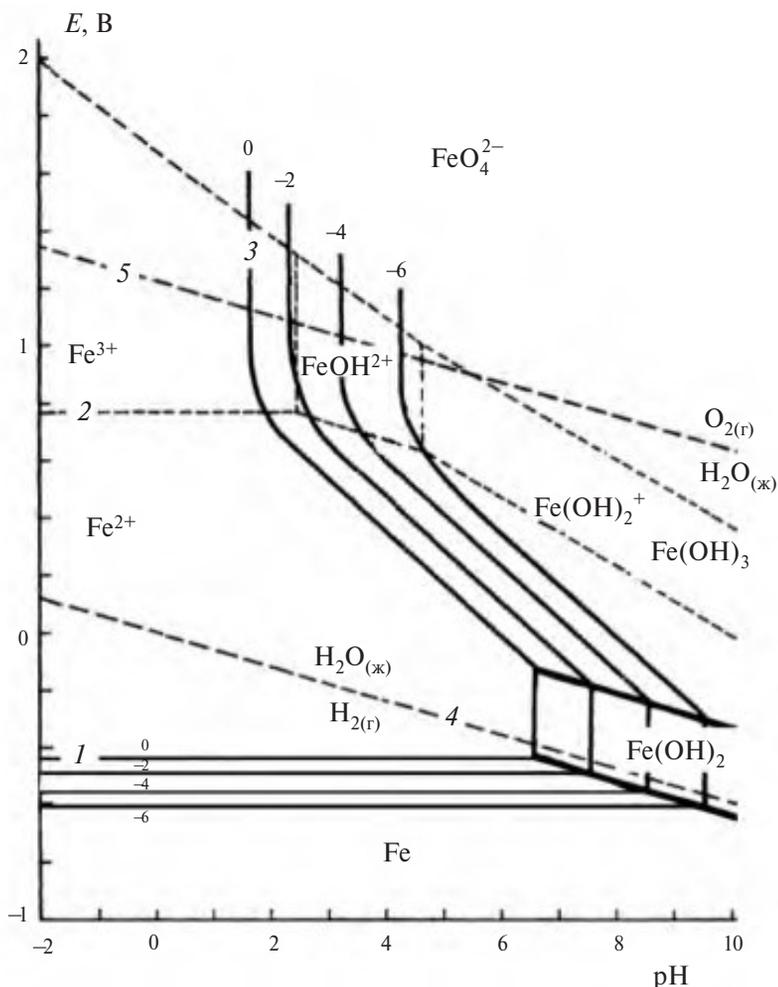


Рис. 1. Фрагмент E – pH -диаграммы полей устойчивости металлического Fe и катионов Fe(III) в воде при температуре 25 °С и 101.3 кПа общего давления [5]: 1 – линия границы поля устойчивости металлического Fe; 2, 3 – линии границы поля устойчивости катионов Fe(III); 4, 5 – линии пределов устойчивости воды. Твердыми фазами считаются только Fe, Fe(OH)₂ и Fe(OH)₃. Поля устойчивости приводятся для случаев, когда $\lg a_{\text{Fe(III)}} = \lg a_{\text{Fe(II)}}$ и соответствует значениям –6, –4, –2 и 0.

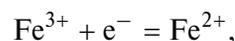
ношению к оксидным фазам), гидроксиды железа (рис. 1). Такой прием точнее характеризует равновесия, которые могут устанавливаться в коррозионной среде. При уменьшении кислотности водной коррозионной среды катионы Fe будут в первую очередь образовывать термодинамически неустойчивые фазы гидроксидов, а не оксидов железа. Образование стабильных фаз оксидов железа из гидроксидов – длительный процесс в сравнении с процедурой кислотной очистки металла.

Поля устойчивости металлического железа и катионов Fe(III) на E – pH -диаграмме системы Fe–H₂O разнесены в пространстве. Совместное существование в условиях равновесия в коррозионной системе этих компонентов невозможно. В кислой среде границы устойчивости металли-

ческого железа на E – pH -диаграмме определяются линией 1 (см. рис. 1), соответствующей равновесию:



а растворимых солей Fe(III) – линией 2:

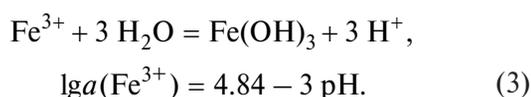


$$E = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}, \quad (2)$$

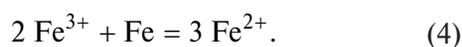
где $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал редокс-пары Fe(III)/Fe(II), величина которого при 25 °С составляет 0.771 В, $a_{\text{Fe(III)}}$ и $a_{\text{Fe(II)}}$ – активность катионов Fe(III) и Fe(II) в растворе. При равенстве величин $a_{\text{Fe(III)}}$ и $a_{\text{Fe(II)}}$ значение потенциала редокс-пары Fe(III)/Fe(II)

соответствует ее электродному потенциалу $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$, что показано на рис. 1. В реальных условиях коррозионного процесса в рассматриваемых агрессивных средах соотношение величин $a_{\text{Fe(III)}}$ и $a_{\text{Fe(II)}}$ может быть различным, что будет существенно влиять на редокс-потенциал системы. Например, если соотношение $a_{\text{Fe(III)}}$ к $a_{\text{Fe(II)}}$ составляет 9, то значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ будет 0.827 В. При $a_{\text{Fe(III)}}/a_{\text{Fe(II)}} = 99$ значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.889$ В. Напротив, при соотношении $a_{\text{Fe(III)}}/a_{\text{Fe(II)}} = 1/99$ значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.653$ В. Окислительная способность системы Fe–H₂O существенно зависит от соотношения содержания в ней растворимых солей Fe(III) и Fe(II). Увеличение относительного содержания в ней Fe(III) будет приводить к существенному повышению редокс-потенциала системы.

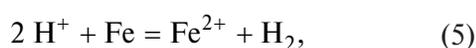
Поле устойчивости солей Fe(III) в системе Fe–H₂O также ограничивает вертикальная часть линии 3, которая характеризует переход растворимых соединений Fe(III) (при уменьшении кислотности среды) в нерастворимую форму:



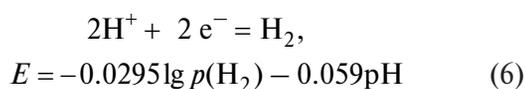
Таким образом, в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), коррозия железа и сталей будет протекать в соответствии с уравнением:



Параллельно с этим, термодинамически разрешен процесс



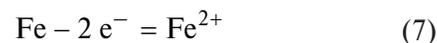
поскольку нижний предел устойчивости воды (линия 4)



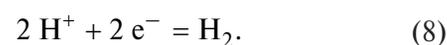
лежит при более высоких потенциалах, чем равновесие (1).

Анализ диаграммы E –pH системы Fe–H₂O дает важную информацию о характере коррозии железа и сталей в кислых водных средах. Однако эта информация во многом формализована, поскольку в рассматриваемой нами системе не учитывается влияние анионов, присутствующих в водной среде, на ее термодинамические характеристики; последнее требует дополнительных исследований.

Наряду с рассмотрением термодинамического аспекта коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), необходимо провести анализ ее кинетических закономерностей. Коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот описывается суммарной реакцией (5) [6, 7], включающей парциальные реакции анодного растворения железа:



и катодного выделения водорода:



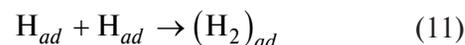
Реакция (8) [6] включает как доставку H⁺ из объема кислоты к поверхности металла



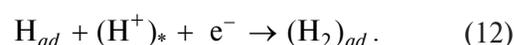
((H⁺)_{*} – ион водорода, находящийся на самом близком расстоянии от поверхности металла), так и стадию переноса заряда (реакция Фольмера):



Затем следует стадия химической реакции (процесс Тафеля):



или электрохимической рекомбинации (процесс Гейровского):

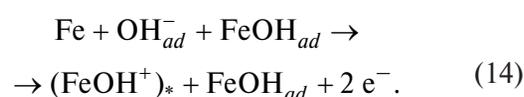


Совокупность стадий (10) и (11) называют механизмом Фольмера–Тафеля, а (10) и (12) – механизмом Фольмера–Гейровского. Считается, что на поверхности сталей при выделении водорода реализуются оба механизма [8].

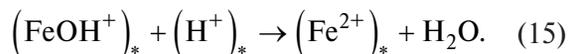
Известны механизмы анодной ионизации железа, предложенные Хойслером и Бокрисом. Так, Хойслер [6], предполагает, что в ходе реакции атомов кристаллической решетки Fe с адсорбированными анионами OH[–] образуется соединение FeOH_{ad}:



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

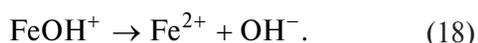
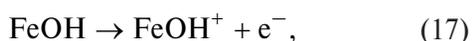


Соединение FeOH^+ , в свою очередь, медленно распадается:

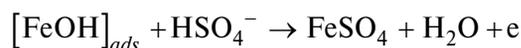


(Катионы $(\text{FeOH}^+)_*$ и $(\text{Fe}^{2+})_*$ находятся на самом близком расстоянии от поверхности металла).

Напротив, Бокрис [9] рассматривает FeOH , как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:



Для растворов серной кислоты Колотыркин и Флорианович [10] допустили возможность участия в анодной реакции железа сульфат/гидросульфат-анионов:



или



или



В растворах кислот, содержащих сильный дополнительный окислитель – соль Fe(III) , параллельно реализуется процесс (4), включающий анодную (7) и катодную



реакции [11]. На низкоуглеродистой стали в этих средах катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемые процессы: выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление катионов Fe(III) до Fe(II) , характеризующееся диффузионным контролем. Электродные реакции, определяемые диффузионными ограничениями, и суммарный коррозионный процесс, включающий их, чувствительны к гидродинамическим параметрам, характеризующим жидкую среду.

В связи с вышесказанным представляется важным установить особенности механизма коррозии низкоуглеродистых сталей в потоке раствора минеральной кислоты, содержащего соль Fe(III) , без и при наличии ИК. В качестве коррозионной среды нами выбрана имеющая широкое промышленное применение серная кислота. В качестве ИК использовалась бинарная смесь четвертичной аммониевой соли (ЧАС) – хлорида трибензилэтаноламмония (ТБЭАХ) и иодида калия. Индивидуальные ЧАС и их композиции с галогенидами щелочных металлов, в первую очередь иодидами, известны как высокоэффективные ингибиторы коррозии сталей в растворах H_2SO_4 [12, 13]. Информацию, необходимую для понимания деталей механизма коррозии сталей в обсуждаемых средах, дают их потенциометрическое и вольтамперометрическое исследования, по результатам которых можно провести количественную оценку окислительной способности и подвижности в них катионов Fe(III) .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали H_2SO_4 (марки х.ч.), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и дистиллированную воду. В качестве ингибитора была взята смесь, состоящая из хлорида трибензилэтаноламмония (ч.) и иодида калия (х.ч.) (ГОСТ 4232–74).

Потенциометрические измерения в 2 М в растворе H_2SO_4 , содержащем смесь сульфатов Fe(III) и Fe(II) , выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с вынесенным пространством для насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего электрода использовалась пластина из гладкой платины (1.5 см^2), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения определяли с помощью импульсного потенциостата ПИ-50.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) платинового электрода в исследуемых средах проводили с использованием потенциостата ЭЛ-02.061 в термостатируемой стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством для электродов. Рабочим электродом служила платиновая проволока ($S = 15.9 \text{ мм}^2$), электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод – платиновая пластина ($S = 1.5 \text{ см}^2$).

Сканирование потенциала проводили в интервале 1.4–0 В, а затем 0–1.4 В. Скорость сканирования составляла 0.10 В/с.

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

Электрохимические измерения образцов низкоуглеродистой стали марки Ст3 (состав, мас. %: С – 0.14–0.22; Р – 0.04; Si – 0.15–0.33; Mn – 0.40–0.65; S – 0.05; Cr – 0.3; Ni – 0.3; N – 0.008; Cu – 0.3; As – 0.08; остальное – Fe) проводили на вращающемся дисковом электроде ($n = 460$ об/мин) в деаэрированном водородом 2 М растворе H_2SO_4 при $t = 25$ °С. Потенциалы образцов 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, равной 0.0005 В/с. Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе в течение 30 мин для определения потенциала свободной коррозии E_{cor} , а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. Далее 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 деаэрировались водородом, получаемым в электролизере из раствора NaOH. Влияние ингибиторов на электродные процессы оценивали по величинам коэффициентов торможения катодной:

$$\gamma_c = i_{c,0} i_{c,in}^{-1}, \quad (24)$$

и анодной реакций:

$$\gamma_a = i_{a,0} i_{a,in}^{-1}, \quad (25)$$

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 принимался раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации. Величины электродных

потенциалов платинового и стального электродов приводятся в настоящей статье по стандартной водородной шкале.

Скорость коррозии образца стали марки 08пс (состав, мас. %: С – 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 растворе H_2SO_4 при температуре $t = (20 \pm 2)$ °С определяли по потере массы (не менее пяти образцов на точку):

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (26)$$

где Δm – изменение массы образца, г, S – площадь образца, м^2 , τ – длительность коррозионных испытаний, ч. Размер образцов составлял $50 \times 20 \times 0.5$ мм. Объем коррозионной среды определяли из расчета 50 мл раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Исследования выполняли как в статической, так и 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 величине коэффициентов торможения:

$$\gamma = k_0 k_{in}^{-1}, \quad (27)$$

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

$$\Delta k = k_{\text{Fe(III)}} - k_0, \quad (28)$$

$$\Delta k = k_{dyn} - k_{st}, \quad (29)$$

и коэффициента ускорения коррозии:

$$\gamma^{-1} = k_{\text{Fe(III)}} k_0^{-1}, \quad (30)$$

$$\gamma^{-1} = k_{dyn} k_{st}^{-1}, \quad (31)$$

где $k_{\text{Fe(III)}}$ и k_0 – скорости коррозии стали марки 08пс в растворе кислоты при наличии и без соли

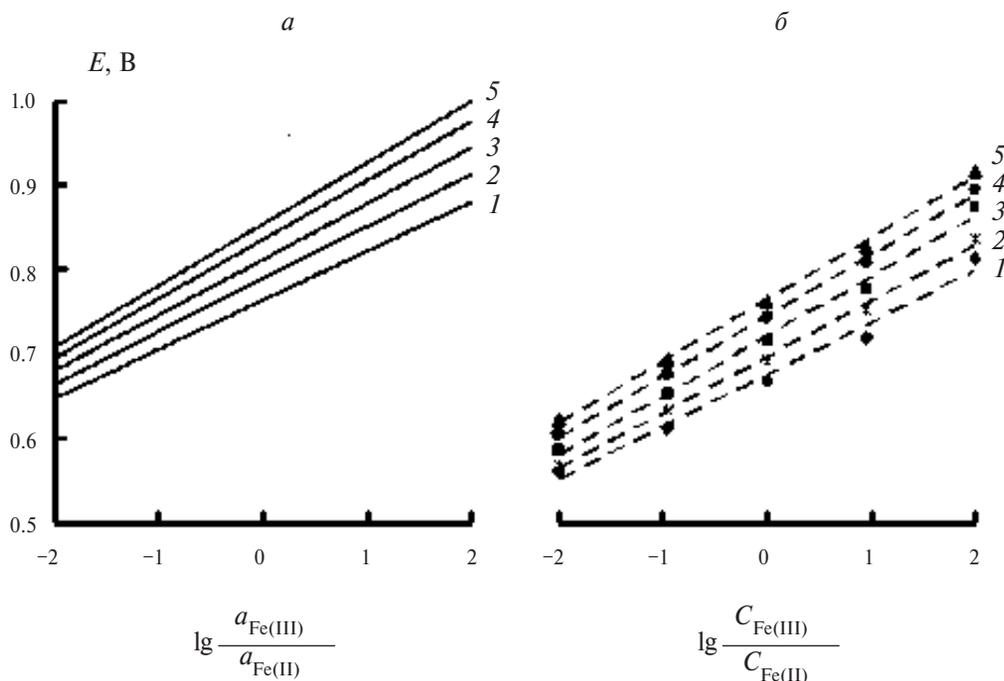


Рис. 2. Справочные [15] и экспериментальные (точки) значения потенциалов платинового электрода в деаэрированном аргоном 2 М растворе H_2SO_4 , содержащем сульфаты Fe(III) и Fe(II) ($C_{\text{Fe(III)}} + C_{\text{Fe(II)}} = 0.1 \text{ M}$), в зависимости от соотношения содержания Fe(III) и Fe(II) при разных температурах, °C: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80, 5 – 95.

Fe(III), а k_{dyn} и k_{st} – скорости коррозии той же стали в динамической и статической средах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для понимания процессов, происходящих в системе коррозионная среда – металл, необходимо изучить термодинамические и кинетические характеристики агрессивной среды. Информацию о влиянии анионного состава водной коррозионной среды на некоторые ее термодинамические характеристики, при наличии в ней катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, дают потенциометрические исследования [14]. В изучаемой нами коррозионной системе ее окислительно–восстановительный потенциал определяется равновесной реакцией (2) и описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} + \alpha \lg \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}. \quad (32)$$

Параметр $\alpha = 2.3RT/F$, где R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/моль), T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль). Справочное значение стандартного электродного потенциала составляет $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0.771 \text{ В}$ при 25 °C, а

$$\frac{dE_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}}{dT} = 0.00119 \text{ В/К} [15].$$

По этим справочным данным были построены теоретические зависимости значений E системы от соотношения в ней содержания Fe(III) и Fe(II), которые сравнили с экспериментальными значениями, полученными нами в ходе потенциометрических измерений (рис. 2, табл. 1). Общая активность (a) каждого из катионов Fe в системе – 0.1 М. При приготовлении растворов серной кислоты было сделано допущение, что для ионов Fe их аналитическая концентрация соответствует активности. Экспериментальные значения потенциалов инертного Pt-электрода в такой системе значительно ниже расчетных. Значения $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$ из уравнения Нернста, полученные экспериментально, существенно уступают справочным данным. Параметры α имеют удовлетворительную сходимость, что в целом указывает на выполнение уравнения Нернста для данной системы. Причина снижения окислительной способности исследуемой системы, заключающаяся в уменьшении значений ее $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$, связана с влиянием анионного состава коррозионной среды. Катионы Fe(III) связываются сульфат-анионами в комплексные соединения, окисли-

Таблица 1. Значения параметров $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$ и α из уравнения Нернста (32) для платинового электрода в 2 М растворе H_2SO_4 , содержащем сульфаты Fe(III) и Fe(II) при $C_{\text{Fe(III)}} + C_{\text{Fe(II)}} = 0.1 \text{ М}$

$t, ^\circ\text{C}$	Расчетные значения		Экспериментальные данные	
	$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$	α	$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$	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

Таблица 2. Значения общих констант устойчивости ($\lg \beta$) комплексов Fe(III) с сульфат-анионами при $t = 20\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$

Комплексное соединение	$\lg \beta$	Ссылка
Катион Fe(III)		
$[\text{FeSO}_4]^+$	4.18	[16]
	4.04	[17]
$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$	7.4	[16]
	5.38	[17]
$[\text{FeHSO}_4]^{2+}$	2.48	[18]
Катион Fe(II)		
$[\text{FeSO}_4]$	2.30	[16]
	2.25	[17, 18]

тельная 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. Такое заключение следует из сравнения значений их констант устойчивости (табл. 2). Неэквивалентный переход катионов Fe(III) и Fe(II) в комплексные соединения с сульфат-анионами и является причиной снижения окислительной способности рассматриваемой системы. Образование катионами Fe(III) комплексных соединений в сернокислых средах экспериментально подтверждается данными, полученными физико-химическими методами в работах [19–21]. Таким образом, окислительная способность раствора H_2SO_4 , содержащего $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, во многом определяется формированием в этой среде комплексов Fe(III) с сульфат-анионами. Наблюдаемый эффект снижает редокс-потенциал рассматриваемой системы. В целом, уравнение

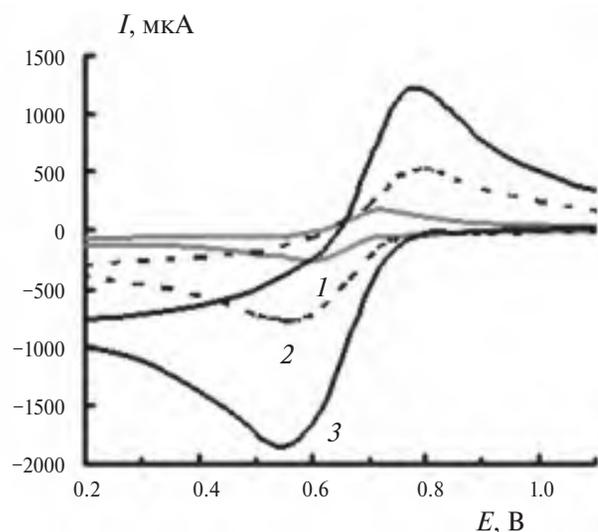
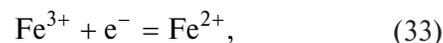


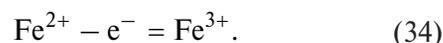
Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Pt-электрода в деаэрированном аргоне 2 М растворе H_2SO_4 , содержащем Fe(III), моль/л: 1 – 0.01, 2 – 0.04, 3 – 0.10; $\nu = 0.10 \text{ В/с}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

(32) для нее выполняется удовлетворительно, а значение E тем выше, чем больше содержание в среде катионов Fe(III).

Экспериментальные данные о подвижности катионов Fe(III) в коррозионной среде получены с применением метода ЦВА инертного электрода. Вольтамперограммы Pt-электрода в этих средах (рис. 3) имеют два пика. Первый (катодный пик), лежащий в области более отрицательных потенциалов, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:



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



В табл. 3 представлены основные параметры полученных нами вольтамперных кривых. Значения максимумов токов катодных вольтамперных

Таблица 3. Значения потенциалов (E_{pc} , E_{pa} в В) и токов (I_{pc} , I_{pa} в мА) катодных и анодных пиков Pt-электрода в 2 М растворе H_2SO_4 , содержащем $Fe_2(SO_4)_3$, а также значения коэффициентов диффузии катионов D (в $\mu m^2/c$) $Fe(III)$ при $t = 25^\circ C$ и $\nu = 0.10$ В/с

$C_{Fe(III)}, M$	E_{pc}	E_{pa}	I_{pc}	I_{pa}	$10^{-3} D$
0.01	0.61	0.72	0.18	0.22	0.17
0.04	0.56	0.78	0.70	0.63	0.17
0.10	0.55	0.78	1.8	1.7	0.17

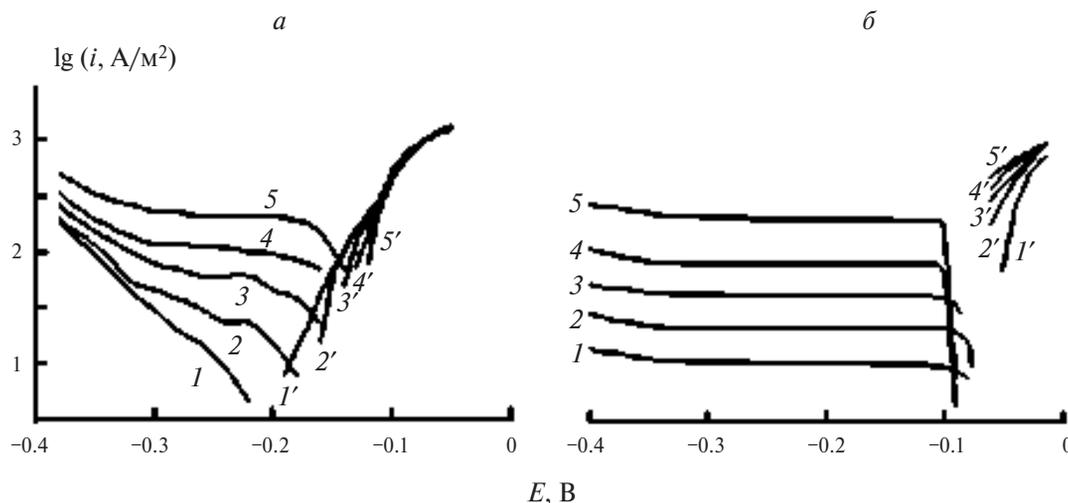


Рис. 4. Поляризационные кривые стального диска марки Ст3 в 2 М растворе H_2SO_4 (а), ингибированном 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КИ (б), в присутствии $Fe(III)$, моль/л: 1, 1' – 0; 2, 2' – 0.02; 3, 3' – 0.05; 4, 4' – 0.10; 5, 5' – 0.20; 1–5 – катодная реакция; 1'–5' – анодная реакция; $n = 460$ об/мин.

кривых описываются уравнением Рэндлса–Шевчика [22]:

$$I_p = PzFSC(zFvD/RT)^{1/2}, \quad (35)$$

где z – число электронов, участвующих в редокс-процессе ($z = 1$ для редокс-пары $Fe(III)/Fe(II)$); F – число Фарадея; S – площадь поверхности электрода, m^2 ; C – концентрация катионов $Fe(III)$, моль/ m^3 ; D – коэффициент диффузии катионов $Fe(III)$, m^2/c ; ν – скорость развертки потенциала, В/с; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; P – параметр, являющийся функцией $zFv\tau/RT$, где τ – время. На основании экспериментально определенных значений максимумов токов катодных вольтамперных кривых и с учетом уравнения Рэндлса–Шевчика были рассчитаны коэффициенты диффузии катионов $Fe(III)$ в растворе H_2SO_4 (табл. 3).

Информация о свойствах коррозионной среды важна для понимания процессов, реализующихся в коррозионной системе на границе раздела фаз агрессивная среда / металл. Дополнительные сведения о механизме коррозии стали в растворах кислот дают данные об особенностях протекания

на ней электродных реакций [23]. В 2 М растворе H_2SO_4 форма поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали указывает на коррозию, протекающую в области потенциалов ее активного растворения (рис. 4, табл. 4). Присутствие $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе кислоты смещает потенциал свободной коррозии стали (E_{cor}) в область более положительных потенциалов, что является следствием растормаживания этой добавкой катодной реакции. Катионы $Fe(III)$ практически не влияют на анодную реакцию. Имеет место положительный порядок катодной реакции по концентрации $Fe(III)$. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, величина наклонов анодных ПК соответствует величине, наблюдаемой в 2 М растворе H_2SO_4 при отсутствии солей $Fe(III)$.

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 (7). Характер катодных ПК указывает на участие $Fe(III)$ в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот

Таблица 4. Значения потенциалов коррозии (E_{cor} в В) стали марки Ст3, тафелевых наклонов поляризационных кривых (b_c и b_a в В), плотности катодного и анодного токов (i_c и i_a в А/м²) и коэффициентов торможения катодной и анодной реакции (γ_c и γ_a) при $E = -0.30$ и -0.05 В, соответственно, $n = 460$ об/мин и $t = 25$ °С

$C_{Fe(III)}$, М	E_{cor}	b_c	i_c	γ_c	b_a	i_a	γ_a
Без добавок							
0	-0.20	0.1	29.2	—	0.07	1260	—
0.02	-0.17	i_{lim}	46.2	—	0.07	1270	—
0.05	-0.15	i_{lim}	77.9	—	0.07	1340	—
0.10	-0.14	i_{lim}	119	—	0.07	1340	—
0.20	-0.13	i_{lim}	231	—	0.07	1350	—
5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ							
0	-0.07	i_{lim}	10.7	2.7	0.07	69	18.3
0.02	-0.07	i_{lim}	21.5	2.2	0.07	308	4.1
0.05	-0.07	i_{lim}	44.6	1.8	0.07	415	3.2
0.10	-0.07	i_{lim}	84.6	1.4	0.07	523	2.6
0.20	-0.07	i_{lim}	215	1.1	0.07	623	2.1

Примечание: i_{lim} – предельный ток.

(рН < 2) катодная реакция, соответствующая уравнению (8), протекает в области кинетического контроля [24], что согласуется с характером катодных ПК, полученных нами. В присутствии сульфата Fe(III) они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Наблюдаемый i_{lim} обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей – H^+ и Fe^{3+} , присутствующих в растворе кислоты. Поскольку концентрация H^+ более чем на порядок величины выше, чем $C_{Fe(III)}$, то i_{lim} будет результатом диффузионных ограничений в доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Подтвердить это предположение позволило изучение влияния потока электролита на скорость катодной реакции стали, проведенное с помощью дискового электрода: меняя частоту его вращения, регулировали течение жидкости вблизи поверхности металла [25, 26].

Нами установлено [11], что на стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), протекают две независимых реакции восстановления H^+ и Fe^{3+} , описываемые реакциями (8) и (23), а катодный ток равен сумме двух парциальных токов. Для катодного процесса, определяемого реакцией (8), протекающей в кинетической области, и реакцией (23), контролируемой диффузией, применимо уравнение:

$$i_c = i_k + i_d, \quad (36)$$

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

жидкости вблизи поверхности вращающегося металлического диска значение i_d прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (n), а выражение (36) принимает вид

$$i_c = i_k + f n^{1/2}, \quad (37)$$

где f – коэффициент интенсивности приращения диффузионного тока. В 2 М растворе H_2SO_4 с $Fe_2(SO_4)_3$ экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ линейна (рис. 5, табл. 5). В 2 М растворе H_2SO_4 отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что указывает на кинетическую природу реакции (8). В присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в их отсутствие, что указывает на независимость реакций (8) и (23). Кроме того, ясно, что реакция (8) протекает в кинетической, а реакция (23) – в диффузионной области.

Диффузионный ток, определяемый восстановлением Fe(III) на катодно-поляризуемой стали, при ламинарном течении жидкости описывается следующим уравнением [24]:

$$i_d = 0.62zFC^* D^{2/3} \eta^{-1/6} \omega^{1/2}, \quad (38)$$

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 см²/с [27]), ω –

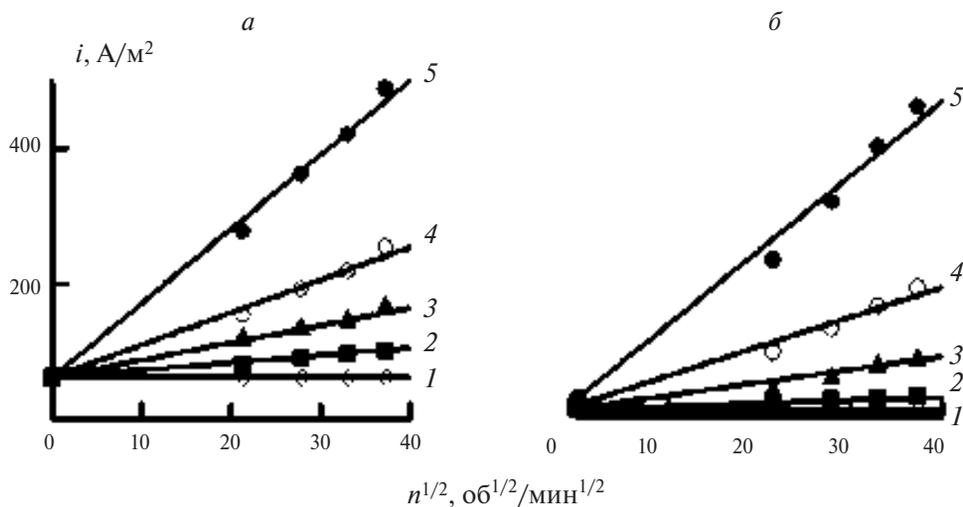


Рис. 5. Зависимость плотности катодного тока от частоты вращения стального диска марки Ст3 в 2 М растворе H_2SO_4 (а), ингибированном 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КИ (б), в присутствии Fe(III) , моль/л: 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.10, 5 – 0.20 при $E = -0.30$ В, $t = 25$ °С.

Таблица 5. Значения постоянных i_k (в А/м^2) и f (в $\text{А} \cdot \text{мин}^{1/2}/\text{м}^2 \cdot \text{об}^{1/2}$) из уравнения (37) при $E = -0.30$ В, а также эффективных коэффициентов диффузии катионов (D в $\text{мкм}^2/\text{с}$) Fe(III) для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 2 М растворе H_2SO_4 , содержащем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, при $t = 25$ °С

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{М}$	Без добавок			5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КИ		
	i_k	f	$10^{-3}D$	i_k	f	$10^{-3}D$
0	61.5	0	—	10.7	0	—
0.02	61.5	1.0	0.14 ± 0.02	11.9	0.5	0.05
0.05	61.5	2.6		12.3	1.9	0.09
0.10	61.5	4.8		19.2	4.3	0.11
0.20	61.5	11.0		30.8	10.7	0.15

угловая скорость вращения диска. Используя уравнение (38) можно рассчитать $D_{\text{Fe(III)}}$ в 2 М растворе H_2SO_4 (табл. 5). Рассчитанные значения коэффициентов $D_{\text{Fe(III)}}$ имеют хорошую сходимость с данными, полученными методом ЦВА (табл. 3). Разница между значениями $D_{\text{Fe(III)}}$, полученными методом ЦВА на Pt-электроде, и его средним значением, рассчитанным по результатам измерений на стальном вращающемся диске, не превышает 18%. Более корректные результаты по определению $D_{\text{Fe(III)}}$ дает метод ЦВА. Определение величин $D_{\text{Fe(III)}}$ путем измерений в реальной коррозионной среде менее точно, поскольку в ней реализуется несколько параллельно протекающих процессов. Более низкие значения $D_{\text{Fe(III)}}$, полученные при измерении на вращающемся диске, преимущественно обусловлены экранированием поверхности металла пузырьками водорода, выделяющегося при катодных потенциалах. Опре-

деление $D_{\text{Fe(III)}}$ методом ЦВА Pt-электрода технически возможно только в модельных растворах кислот, содержащих исключительно соли Fe(III) .

Растворы H_2SO_4 , дополнительно содержащие ИК, менее пригодны для изучения методом ЦВА. В дальнейших исследованиях при изучении влияния ИК на электродные реакции стали в 2 М растворе H_2SO_4 с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, будет использован менее точный в рассматриваемых средах, но более универсальный метод определения $D_{\text{Fe(III)}}$ по данным, полученным с использованием вращающегося диска.

По результатам исследования фоновых растворов H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, сделан важный вывод о независимости протекания реакций (8) и (23) при коррозии низкоуглеродистой стали в этих средах. Будем исходить из предположения, что в ингибированных растворах оба парциальных процесса также реализуются независимо.

Таблица 6. Значения кинетического (i_k в А/м^2) и диффузионного (i_d в А/м^2) парциальных катодных токов и степени торможения ингибиторами этих токов (Z_k и Z_d в %) для стального дискового электрода марки Ст3 (460 об/мин) в 2 М растворе H_2SO_4 при $E = -0.30 \text{ В}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{ М}$	Без добавок		5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ			
	i_k	i_d	i_k	Z_k	i_d	Z_d
0	61.5	0	10.7	83	0	—
0.02	61.5	18.5	11.9	81	8.1	56
0.05	61.5	61.6	12.3	80	31.9	48
0.10	61.5	92.3	19.2	69	77.0	17
0.20	61.5	215	30.8	50	200	7

Введение в 2 М раствор H_2SO_4 композиционного ингибитора 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ существенно влияет на параметры электродных реакций стали марки Ст3 (рис. 4, табл. 4). В его присутствии происходит торможение обеих электродных реакций низкоуглеродистой стали, причем значения E_{cor} смещены в область положительных потенциалов по сравнению с фоновой средой на 0.13 В, что указывает на преимущественное замедление ИК анодной реакции. В ингибированной среде начальный участок катодной ПК характеризуется предельным током, что свидетельствует об образовании смесевым ингибитором на поверхности металла защитной пленки. В этой среде отсутствует отклик катодного тока на частоту вращения стального дискового электрода (рис. 5, табл. 5), а катодный процесс, как и в 2 М растворе H_2SO_4 в отсутствие $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, состоит только из реакции (8), протекающей с кинетическим контролем. При этом в ингибированной среде значения i_k ниже, чем в фоновой среде.

Наличие в коррозионной среде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ существенно ухудшает торможение ИК электродных реакций стали, причем этот эффект усиливается при увеличении содержания в растворе Fe(III) (рис. 4, табл. 4). Наблюдается отклик катодного тока на частоту вращения дискового электрода (рис. 5, табл. 5). В такой системе катодный ток равен сумме кинетического, обусловленного реакцией (8), и диффузионного, определяемого реакцией (23), токов. Увеличение содержания в ингибированной кислоте $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ приводит к росту обеих величин, i_k и i_d . В ингибированной кислоте соли Fe(III) ускоряют катодную реакцию, участвуя в ней не только в качестве дополнительного деполяризатора, но и снижают торможение ИК катодного выделения водорода, что в целом негативно сказывается на защите стали.

Выполним количественную оценку влияния ИК на кинетическую и диффузионную составляющие катодного процесса, происходящего на образцах стали. Для этого рассчитаем значения i_k и i_d стали в 2 М растворе 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%, а в присутствии 0.20 М Fe(III) — 77.8%. Аналогичная картина наблюдается в растворах, содержащих ИК. В кислотах, содержащих 0.02 и 0.2 М Fe(III) , в присутствии смеси ТБЭАХ + КІ доли восстановленных катионов Fe(III) составляют 40.5 и 86.7%. Значения степеней торможения смесевым ИК парциальных катодных токов показывают, что при прочих равных условиях ингибитор преимущественно тормозит катодное выделение водорода. Повышение концентрации катионов Fe(III) одновременно снижает торможение смесью ТБЭАХ + КІ восстановления протонов и катионов Fe(III) .

Необходимо понять, как наличие в коррозионной среде ингибитора повлияет на величину $D_{\text{Fe(III)}}$. Наблюдаемые в ингибированном 2 М растворе H_2SO_4 величины $D_{\text{Fe(III)}}$ ниже значений, характерных для фоновой среды с теми же параметрами (табл. 5). Однако повышение содержания в ингибированной кислоте $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ увеличивает коэффициент $D_{\text{Fe(III)}}$. В присутствии композиции ТБЭАХ + КІ добавка 0.20 М Fe(III) повышает величину $D_{\text{Fe(III)}}$ до фонового значения. В отличие от 2 М раствора H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, в ингибированных средах уравнение (38) позволяет рассчитать не истинные значения $D_{\text{Fe(III)}}$, а эффективные. Введение в раствор кислоты добавки смесевым ИК (10 мМ), незначительной по содержанию, не способно существенно изменить

истинную величину $D_{\text{Fe(III)}}$ в нем. Причина здесь иная – частицы ингибитора, адсорбируясь на поверхности стали, формируют полимолекулярные защитные слои. Для восстановления катион Fe(III) должен, преодолев этот слой, достигнуть поверхности стали. Скорость такого процесса будет определяться диффузией катионов Fe(III) в защитном слое, сформированном ИК. Именно величины $D_{\text{Fe(III)}}$ в приповерхностном защитном слое ингибитора во многом будут определять значения эффективных коэффициентов $D_{\text{Fe(III)}}$, полученных согласно уравнению (38). Повышение содержания $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе приводит к деградации на поверхности стали защитного слоя ингибитора, что будет облегчать диффузию катионов Fe(III) к поверхности металла. При этом величина $D_{\text{Fe(III)}}$ будет увеличиваться вплоть до значений, характерных для сред без ИК. Таким образом, в фоновых растворах H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, диффузионный ток стального электрода, обусловленный восстановлением катионов Fe(III), ограничен значением величины $D_{\text{Fe(III)}}$ в этой среде, а в аналогичных средах, дополнительно содержащих композицию ТБЭАХ + KI, – величиной $D_{\text{Fe(III)}}$ в защитном слое ингибитора, формирующемся на стальном электроде.

Проанализируем возможные причины снижения тормозящего действия ИК на электродные реакции стали в присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В основе механизма действия органических ингибиторов лежит их адсорбция на поверхности стали. Адсорбируясь на стали, молекулы органических соединений блокируют ее поверхность, что во многом определяет торможение ими электродных реакций. Более существенная защита происходит, когда органическое соединение, адсорбируясь на поверхности металла, образует не монослой ингибитора, а его полислой. В исследуемой нами системе такое органическое соединение – катион ЧАС. В растворах H_2SO_4 поверхность стали заряжена положительно, что препятствует адсорбции на ней органических катионов [28]. Совместное введение в раствор H_2SO_4 катионов ЧАС и I^- приводит к тому, что иодид-анионы, адсорбируясь на стали, перезаряжают ее поверхность, способствуя облегчению сорбции органических катионов. В рассматриваемом случае наличие в растворе Fe(III) приводит к частичному окислению иодид-анионов до молекулярного иода, что будет ослаблять адсорбцию органических катионов и

их защитный эффект. Чем выше содержание $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в коррозионной среде, тем сильнее он ухудшает адсорбцию ИК и, как следствие, замедляет электродные реакции. Альтернативный подход к снижению защитного действия ЧАС при коррозии сталей в кислых средах в присутствии солей Fe(III) предлагал Антропов [28]. Присутствие в среде окислителя – соли Fe(III) смещает потенциал коррозии стали в область более высоких потенциалов, при которых поверхность металла имеет больший положительный заряд. Адсорбция органических катионов на такой поверхности весьма затруднена. В целом, оба представленных подхода не вступают в противоречие друг с другом.

Выявленные нами некоторые термодинамические и кинетические характеристики исследуемой системы позволяют прогнозировать возможный характер коррозии низкоуглеродистой стали в ней. Результаты потенциометрии показывают, что присутствие в коррозионной среде солей Fe(III) существенно повышает ее 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 при низком относительном содержании $C_{\text{Fe(III)}} = 0.001 \text{ M}$ ($t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) в кислоте, содержащей 0.099 M катионов Fe(II), значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.560 \text{ В}$. Логично предположить, что увеличение содержания Fe(III) в исследуемой агрессивной среде будет негативно сказываться на коррозионной стойкости низкоуглеродистой стали в ней. Кроме того, коррозия стали в 2 M растворе H_2SO_4 , содержащем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, протекает через стадии, характеризующиеся 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 M растворе H_2SO_4 , содержащем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, добавкой ингибиторной смеси ТБЭАХ + KI, поскольку она плохо замедляет восстановление катионов Fe(III).

Предположения, сделанные ранее, согласуются с данными по массопотере металлических образцов (рис. 6, табл. 7). Как в отсутствие ИК, так и при его наличии, коррозия стали марки 08пс в 2 M растворе H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, усиливается при увеличении содержания соли Fe(III). Во

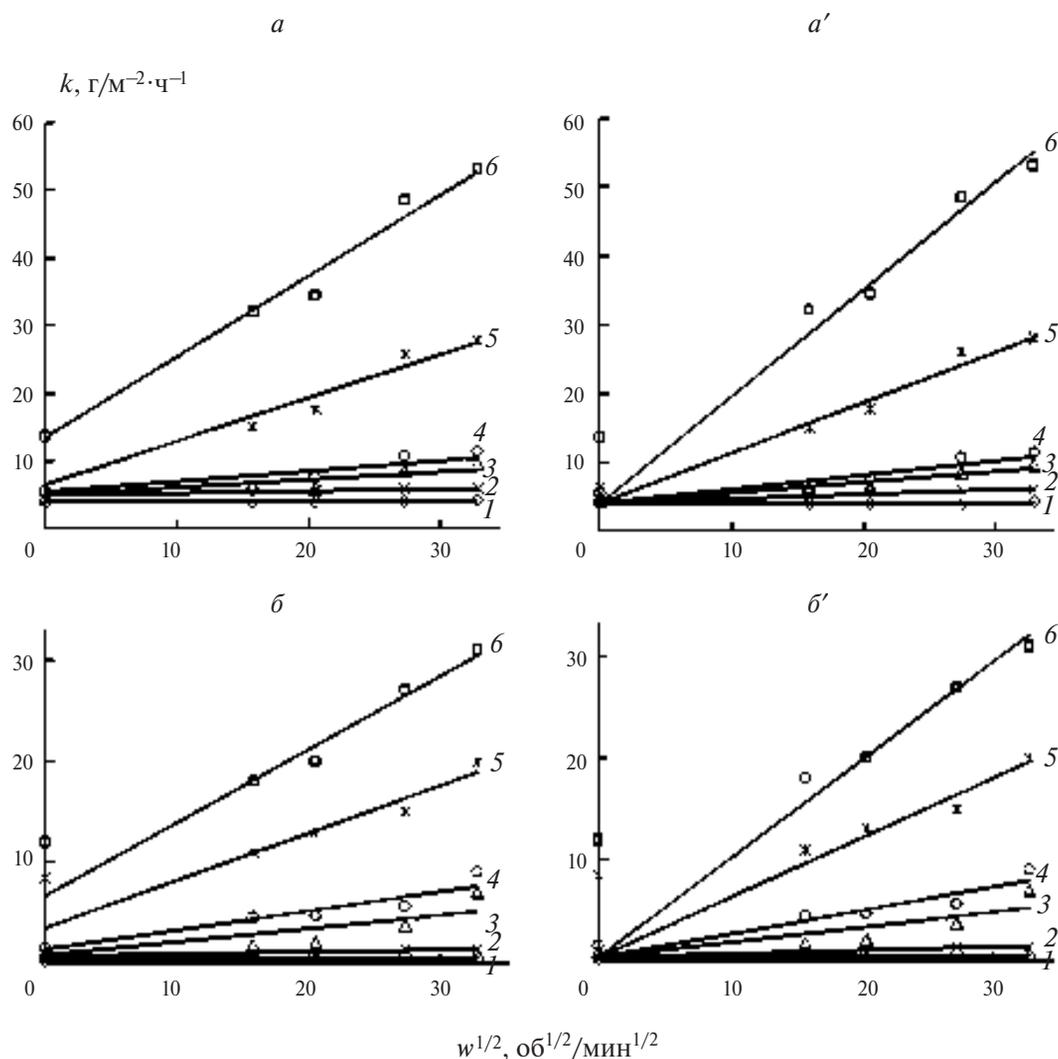


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии стали марки Ст3 в 2 М растворах H_2SO_4 с различным содержанием катионов Fe(III) ($I - 0$, $2 - 0.005$, $3 - 0.01$, $4 - 0.02$, $5 - 0.05$, $6 - 0.1$ М) от частоты вращения пропеллерной мешалки в коррозионной среде: a, a' – без добавок; b, b' – 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КИ; a', b' – построены с поправкой на естественную конвекцию. Продолжительность опытов – 2 ч, $t = (20 \pm 2)$ °С.

всех исследованных средах наблюдается отклик коррозионного процесса на скорость перемешивания коррозионной среды. Экспериментальная зависимость скорости коррозии стали от частоты вращения пропеллерной мешалки, применяемой для создания принудительной конвекции агрессивной среды, может быть описана уравнением:

$$k = k_{st} + \lambda w^{1/2}, \quad (39)$$

где k_{st} – скорость коррозии низкоуглеродистой стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, λ – эмпирический коэффициент. Уравнение (39) формально соответствует уравнению (37), которое характеризует электродные реакции, протекающие с диффузионным контролем. При анализе эксперименталь-

ных зависимостей следует 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 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, должны быть равны величине k_{st} в 2 М растворе H_2SO_4 , где процесс реализуется исключительно в кинетическом режиме. Однако фактические значения скорости коррозии k_{st} , наблюдаемые в средах, содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, существенно выше ее величины в 2 М растворе H_2SO_4 .

Полученный результат является следствием естественной конвекции, происходящей в стати-

Таблица 7. Значения постоянных k_{st} (в $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) и λ (в $\text{г} \cdot \text{мин}^{1/2}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{об}^{1/2}$) из уравнения (39) для коррозии низкоуглеродистой стали марки 08пс в 2 М растворе H_2SO_4 , при $t = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$; продолжительность опытов – 2 ч

C(Fe(III)), М	Экспериментальная зависимость		Зависимость с поправкой на естественную конвекцию	
	k_{st}	λ	k_{st}	λ
	Без добавок			
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	14	1.189	4.0	1.560
	5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ			
0	0.31	0.009	0.31	0.009
0.005	0.41	0.035	0.31	0.039
0.01	0.85	0.131	0.31	0.151
0.02	1.6	0.185	0.31	0.235
0.05	8.5	0.275	0.31	0.591
0.10	12	0.518	0.31	0.969

ческой коррозионной среде. Еще более он усиливается обильным выделением газообразного водорода в ходе коррозионного процесса на достаточно большой по площади поверхности стальных образцов. Выделяющиеся и всплывающие пузырьки водорода будут сильно перемешивать агрессивную среду. При переходе от статической коррозионной среды к динамической этот эффект нивелируется по мере увеличения частоты вращения пропеллерной мешалки. На основании выше сказанного полученные нами результаты эксперимента можно представить в двух крайних вариантах: без учета и с учетом естественных конвекционных процессов. Следует отметить, что в 2 М растворе H_2SO_4 , как в отсутствие ИК, так и при его наличии, наблюдается незначительный отклик коррозионного процесса на увеличение скорости потока агрессивной среды в результате присутствия в водной среде растворенного кислорода воздуха. Ускоряющий эффект кислорода на коррозию стали в исследуемой среде незначителен, поэтому в наших дальнейших обсуждениях его учитывать не будем.

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания в коррозионной среде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ускоряет коррозию стали (табл. 8). Наиболее существенно увеличение $C_{\text{Fe(III)}}$ сказывается на скорости коррозии стали в среде, не содержащей ИК. Также в присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе H_2SO_4 коррозия стали ускоряется при

переходе от статической среды к динамической. Например, при $C_{\text{Fe(III)}} = 0.1$ М в 2 М растворе H_2SO_4 , не содержащем ингибитора, переход от статической среды к динамической ($w = 750$ об/мин) сопровождается приращением коррозионных потерь $\Delta k = 35$ $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. При этом скорость коррозии стали в статической среде $k_{st} = 14$ $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, что существенно ниже. В ингибированных средах зависимость аналогичная. В тех же условиях в среде, содержащей смеси ингибитор 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ, значение $\Delta k = 15$ $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, а $k_{st} = 12$ $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

В статическом растворе 2 М H_2SO_4 добавка 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ эффективна в замедлении коррозии низкоуглеродистой стали (табл. 9). При переходе от статической к динамической среде защитное действие ИК снижается, как обсуждалось выше, в результате наличия в агрессивной среде растворенного молекулярного кислорода воздуха. Введение в коррозионную среду $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ существенно ухудшает действие ИК. Особенно этот эффект выражен в динамической среде.

Полученный результат важен как в теоретическом, так и в практическом планах, поскольку определяет пути целенаправленного поиска ингибиторов коррозии низкоуглеродистых сталей в кислых средах, содержащих соли Fe(III). Для защиты сталей в исследуемых в нашей работе средах следует подбирать ингибиторы, тормозящие не только восстановление протонов, но и ка-

Таблица 8. Значения скорости коррозии (k в г/(м²·ч)), приращение коррозионных потерь (Δk в г/(м²·ч)) и коэффициентов ускорения коррозии (γ^{-1}) стали марки 08пс в 2 М растворе H₂SO₄, содержащем Fe₂(SO₄)₃, при $t = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$; продолжительность опытов – 2 ч

CFe(III), М	Статическая среда			Динамическая среда (750 об/мин)			Δk^{**}	γ^{-1**}
	k	Δk^*	γ^{-1*}	k	Δk^*	γ^{-1*}		
	Без добавок							
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
	5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ							
0	0.31	0	1.0	0.80	0	1.0	0.49	2.6
0.005	0.41	0.10	1.3	1.5	0.70	1.9	1.1	3.7
0.01	0.85	0.54	2.7	3.7	2.9	4.6	2.9	4.6
0.02	1.6	1.3	5.2	5.6	4.8	7.0	4.0	3.5
0.05	8.5	8.2	27	15	14	19	6.5	1.8
0.10	12	12	39	27	26	34	15	2.3

* Изменение значений в результате присутствия в растворе Fe(III).

** Изменение значений в результате ускорения потока раствора.

Таблица 9. Коэффициенты торможения коррозии (γ) образцов стали марки 08пс в 2 М растворе H₂SO₄, содержащем Fe₂(SO₄)₃, добавкой 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ при $t = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ при продолжительности опытов – 2 ч

CFe(III), М	Статическая среда	Динамическая среда (750 об/мин)
0	13	5.1
0.005	10	3.9
0.01	5.6	2.3
0.02	3.4	2.0
0.05	0.75	1.7
0.10	1.2	1.8

тионов Fe(III). Эти соединения должны формировать на стали защитные слои ИК, 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 хемосорбироваться поверхностью стали, формируя защитные слои, и тормозить ее коррозию в фосфорнокислых средах, содержащих фосфаты Fe(III) [29].

Следует отметить, что коррозия стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), является частным случаем различных процессов, контролируемых конвекцией [30–32]. В целом нами проведен анализ важных термодинамических и кинетических свойств растворов H₂SO₄, содержащих Fe₂(SO₄)₃, необходимый для прогнозирования

закономерностей коррозии низкоуглеродистой стали в таких агрессивных средах. Выполнено комплексное сравнительное исследование влияния катионов Fe(III) на кинетические параметры коррозии стали в статических и динамических растворах H₂SO₄, содержащих смеси ИК.

4. ВЫВОДЫ

1. Коррозия низкоуглеродистой стали в растворах H₂SO₄, содержащих Fe₂(SO₄)₃, протекает посредством параллельных реакций железа с кислотой и солью Fe(III). Окислительная способность растворов H₂SO₄, содержащих Fe₂(SO₄)₃, ниже предсказываемой теорией из-за связывания Fe(III) в комплексы сульфат-анионами. Зависимость редокс-потенциалов пары Fe(III)/Fe(II) в растворах H₂SO₄ от содержания в них соли Fe(III)

удовлетворительно подчиняется уравнению Нернста.

2. Повышение концентрации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 2 М растворе H_2SO_4 увеличивает диффузионный ток стали, обусловленный восстановлением катионов Fe(III). В ингибированной кислоте сульфат Fe(III) ускоряет катодную и анодную реакции стали.

3. В растворах H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, экспериментальное определение коэффициента диффузии катионов Fe(III) ($D_{\text{Fe(III)}}$) возможно методом циклической вольтамперометрии Pt-электрода или измерением зависимости тока их восстановления от частоты вращения стального дискового электрода, что дает близкие результаты. Поскольку существуют экспериментальные сложности с определением $D_{\text{Fe(III)}}$ в растворах H_2SO_4 , содержащих ингибиторы, первым методом, возможно их измерение вторым методом.

4. Негативное влияние $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на торможение смесью ТБЭАХ + KI коррозии стали – результат восстановления катионов Fe(III), смещающего потенциал коррозии стали, в сравнении со средами без соли Fe(III), в область более положительных его значений, где физический заряд поверхности металла положительный и адсорбция органических катионов затруднена. Кроме того, катионы Fe(III) окисляют I^- до I_2 . В коррозионной среде снижается содержание I^- , облегчающих адсорбцию катионов ЧАС на положительно заряженной поверхности стали.

5. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 , полученные по величине массопотери металлических образцов, находятся в соответствии с результатами электрохимических исследований. Наблюдается ускоряющее действие $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на коррозию стали в 2 М растворе H_2SO_4 . Добавка смесового ингибитора ТБЭАХ + KI эффективно тормозит коррозию стали. Наличие в этих средах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ускоряет коррозию стали, снижая эффективность ингибитора.

6. В растворах H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, независимо от наличия ингибитора коррозии, наблюдается чувствительность коррозионного процесса к изменению скорости потока агрессивной среды. Переход от статических сред к динамическим может вызывать существенное ускорение коррозии. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока исследуемых сред, перемешиваемых пропеллер-

ной 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.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2022. V. 11. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-1-6>
2. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79.
3. Barthel J., Deiss R. // Mater. Corros. 2021. V. 72. № 3. P. 434. <https://doi.org/10.1002/maco.202011977>
4. Perry S.C., Gateman S.M., Stephens, L.I. et al. // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 11. P. C3186. <https://doi.org/10.1149/2.0111911jes>
5. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
6. Кеуе Г. Коррозия металлов: физико–химические принципы и актуальные проблемы / Под. ред. акад. Колотыркина Я.М. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1984.
7. Плетнев М.А., Решетников С.М. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 5. С. 513.
8. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Учеб. М.: Высшая школа, 1965. С. 348.
9. Bockris J.O'M., Drazic D., Despic A.R. // Electrochim. Acta. 1961. V. 4. № 2–4, P. 325. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
10. 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](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5)
11. Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 875. <https://doi.org/10.31857/S0044453721060029>
12. 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>
13. Umoren S.A., Solomon M.M. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033>
14. Захаров В.А., Сонгина О.А., Бектурова Г.Б. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 11. С. 2212.
15. Techniques of electrochemistry: Electrode Processes. / Eds.: Yeager E., Salkind A.J. New York: John Wiley & Sons, 1972. V. 1.

16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Изд. 4–е, перераб. и доп. М.: Химия, 1971.
17. *Casas J.M., Crisóstomo G., Cifuentes L.* // *Hydrometallurgy (Netherlands)*. 2005. V. 80. № 4. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012>
18. *Yue G., Zhao L., Olvera O.G. et al.* // *Ibid.* 2014. V. 147–148. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008>
19. *Whiteker R.A., Davidson N.* // *J. Amer. 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. Part A*. 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. № 1. P. 188. <https://doi.org/10.1021/es049664p>
22. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа. Основы теории и применения. Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
23. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986.
24. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М: Наука, 1972.
25. *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts.* Eds. Xing W., Yin G., Zhang J. 1st ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2014. Ch. 5. P. 171. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7>
26. *Ibid.* Ch. 6. P. 199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9>
27. Краткий справочник физико–химических величин. Изд. 5–е, перераб. и доп. / Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. Л.: Химия, 1967.
28. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1973. С. 27.
29. *Avdeev Ya.G., Kireeva O.A., Kuznetsov D.S. et al.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. № 7. P. 1298. <https://doi.org/10.1134/S2070205118070055>
30. *Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганская М.В. и др.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 8. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21080148>
31. *Беляев А.А., Ермолаев Б.С.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 8. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080034>
32. *Буравцев Н.Н.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 3. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030037>

SPECIFICITY OF THE MECHANISM OF CORROSION OF STEEL IN THE FLOW OF ACID SOLUTION CONTAINING IRON (III) SALT

Ya. G. Avdeev*, T. E. Andreeva, A. V. Panova

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

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

The thermodynamic and kinetic aspects of corrosion of low carbon steels in a flow of H₂SO₄ solution containing Fe(III) sulfate, which occurs through parallel interaction of the metal with acid and Fe(III) salt, are considered. Potentiometric studies of a H₂SO₄ solution containing Fe(III) and Fe(II) salts showed that Fe(III) cations in these media are bound into complexes with sulfate anions, which reduces their oxidizing properties. Voltammetric studies of the behavior of steel in a flow of H₂SO₄ solution containing Fe(III) sulfate indicate that its corrosion includes the reaction of anodic ionization of iron, occurring in the kinetic region, and two cathodic partial reactions – the release of hydrogen and the reduction of Fe(III) cations to Fe(II), characterized by kinetic and diffusion control, respectively. The partial reaction of Fe(III) cations reduction, which occurs under diffusion control, determines the sensitivity of the entire corrosion process to the hydrodynamic parameters of the aggressive environment and the concentration of Fe(III) salt in it. A linear dependence of the steel corrosion rate on the square root of the rotation speed of the propeller mixer used to mix the aggressive environment is observed. Weak inhibition of steel destruction by a corrosion inhibitor in H₂SO₄ solutions containing Fe(III) salt is the result of the accelerating effect of Fe(III) cations on three partial electrode reactions of iron.

Keywords: diffusion kinetics, acid corrosion, low carbon steel, sulfuric acid, iron (III) sulfate, corrosion inhibitors, corrosion in a medium flow.

REFERENCES

1. Ya.G. Avdeev, Yu.I. Kuznetsov. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **11**, 111 (2022).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-1-6>
2. Yu.I. Kuznetsov. *Russ. Chem. Rev.*, **73**, 75 (2004).
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000864>
3. J. Barthel, R. Deiss, *Mater. Corros.*, **72**, 434 (2021).
<https://doi.org/10.1002/maco.202011977>
4. S.C. Perry, S.M. Gateman, L.I. Stephens et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, (2019) C3186.
<https://doi.org/10.1149/2.0111911jes>
5. M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston: National Association of Corrosion Engineers (1974).
6. H. Kaesche. *Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und Aktuelle Probleme*, Springer, Berlin (1979) [in German].
7. M.A. Pletnev, S.M. Reshetnikov. *Prot. Met.*, **40**, 460 (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000043064.20548.e0>
8. L.I. Antropov. *Theoretical Electrochemistry*, Vysshaya Shkola, Moscow (1965) [in Russian].
9. J.O'M. Bockris, D. Drazic, A.R. Despic, *Electrochim. Acta*, **4**, 325 (1961).
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
10. G.M. Florianovich, L.A. Sokolova, Ya.M. Kolotyркиn, *Electrochim. Acta*, **12**, 879 (1967).
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80124-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5)
11. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **95**, 1128 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S0036024421060029>
12. 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>
13. S.A. Umoren, M.M. Solomon. *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 81 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033>
14. V.A. Zakharov, O.A. Songina, G.B. Bekturova, *Zh. Anal. Khim.*, **31**, 2212 (1976) [in Russian].
15. *Techniques of electrochemistry: Electrode Processes*. V. I. Eds.: E. Yeager and A.J. Salkind. Published by John Wiley & Sons Inc, New York (1972).
16. Yu.Yu. Lur'e. *Handbook in Analytic Chemistry*, Khimiya, Moscow (1979) [in Russian].
17. J.M. Casas, G. Crisóstomo, L. Cifuentes, *Hydrometallurgy*, **80**, 254 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012>
18. G. Yue, L. Zhao, O.G. Olvera et al. *Hydrometallurgy*, **147–148**, 196 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008>
19. R.A. Whiteker, N. Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3081 (1953).
<https://doi.org/10.1021/ja01109a010>
20. P. Sobron, F. Rull, F. Sobron et al. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **68**, 1138 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.06.044>
21. J. Majzlan, S.C.B. Myneni. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 188 (2005). <https://doi.org/10.1021/es049664p>
22. J.A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, Wiley, New York (1982).

23. S.M. Reshetnikov. *Metal Acid Corrosion Inhibitors*, Khimiya, Leningrad (1986) [in Russian].
24. Yu.V. Pleskov, V.Yu. Filinovskii. *Rotating Disc Electrode*, Nauka, Moscow (1972) [in Russian].
25. *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. 171 (2014).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7>
26. *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*. Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. 199 (2014).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9>
27. *Short Handbook of Physical Chemical Values*, Ed. by K.P. Mishchenko and A.A. Ravdel', Khimiya, Leningrad (1967) [in Russian].
28. L.I. Antropov, I.S. Pogrebova. *Corrosion and Corrosion Protection*, Vol. 2: Part of Results of Science and Technology Series, VINITI, Moscow (1973) [in Russian].
29. Ya.G. Avdeev, O.A. Kireeva, D.S. Kuznetsov et al., *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **54**, 1298 (2018).
<https://doi.org/doi:10.1134/S2070205118070055>
30. A.Y. Zaichenko, D.N. Podlesnyi, M.V. Salganskaya et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 630 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040278>
31. A.A. Belyaev, B.S. Ermolaev. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **17**, 915 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312304022X>
32. N.N. Buravtsev. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **16**, 218 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020038>