

УДК 544.636 : 620.197.3

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СТАЛИ В ИНГИБИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 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 13.05.2024.

После доработки 31.07.2024

Принята в печать 20.08.2024

Изучена кинетика и определены константы скорости основных стадий выделения и внедрения водорода в сталь в растворе фосфорной кислоты, содержащей смесь ингибиторов — производного 1,2,4-триазола (ИФХАН-92) и роданида калия (KNCS). Установлено, что добавка смеси ИФХАН-92 + KNCS тормозит реакцию катодного восстановления водорода и его проникновение в сталь в растворе H_3PO_4 . Ингибирующий эффект данной смеси обусловлен уменьшением отношения концентрации водорода в фазе металла к степени заполнения водородом поверхности. Снижение смесью ИФХАН-92 + KNCS концентрации водорода в объеме металла определяет сохранение пластических свойств стали при коррозии в растворах H_3PO_4 . Высокая эффективность композиции ИФХАН-92 + KNCS, как ингибитора катодного восстановления водорода и его абсорбции, достигается в результате хемосорбции органического компонента смеси на поверхности стали и формирования полимолекулярного защитного слоя.

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

DOI: 10.31857/S0207401X25030023

1. ВВЕДЕНИЕ

Растворы неорганических кислот широко и успешно используются в промышленности в разных технологических операциях. В процессе травления сталей происходит не только коррозионное разрушение конструкций, изготовленных из них, но и абсорбция объемом металла выделяющегося водорода, часто приводящая к его охрупчиванию [1–4]. Молекулярный водород, выделяющийся на поверхности металлов в растворах кислот, 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 [5–9]. Для снижения скорости кислотной коррозии и наводороживания металла применяют ингибиторы коррозии (ИК). Влияние некоторых азотсодержащих органических ИК на абсорбцию водорода в растворах кислот рассмотрено в работах [10–18]. Отмечается, что некоторые ИК при эффективном замедлении коррозии стали в

растворах кислот недостаточно тормозят абсорбцию ими водорода или усиливают ее, что крайне нежелательно [2, 15]. Ранее [19] нами была изучена кинетика выделения и внедрения водорода в сталь в растворе серной кислоты в присутствии азотсодержащих органических соединений (катамин АБ и ИФХАН-92). Более перспективным является применение фосфорной кислоты, так как при ее контакте с прокатной окалиной и ржавчиной происходит довольно быстрое и полное удаление таких загрязнений [20–23] и, в отличие от солянокислых сред, она не является летучей, что технологически удобно для процедуры кислотного травления.

В связи с вышесказанным важно выявить закономерности влияния азотсодержащего органического ИК на кинетику катодного выделения и внедрения в сталь водорода в растворе фосфорной кислоты. Параллельно следует изучить эффективность этого азотсодержащего соединения в замедлении коррозии сталей в растворе фосфорной кислоты. Для данного исследования в каче-

стве ингибитора коррозионного процесса и наводороживания был выбран ИФХАН-92 (производное 3-замещенного 1,2,4-триазола), поскольку он является эффективным замедлителем этих процессов в растворе серной кислоты [19]. В качестве добавки к ИФХАН-92 изучен KNCS (роданид калия), усиливающий его защитное действие при коррозии сталей в растворе фосфорной кислоты [24].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

В качестве рабочих электродов использовали образцы из низкоуглеродистой стали (состав, мас. %: С – 0.05, Si – 0.03, Mn – 0.38, Ni – 0.09, S – 0.04, P – 0.035, Cr – 0.05, Cu – 0.15 и Al – 0.16) и из высокопрочной стали (состав, мас. %: С – 0.7, Si – 1.52, Mn – 0.52 и Cr – 0.3). В качестве фоновых электролита использовали водный 2 М раствор H_3PO_4 . В электрохимических исследованиях применяли деаэрированные аргоном растворы. Коррозионные испытания проводились при свободном доступе воздуха. В качестве добавок использовали: ИФХАН-92 (производное 3-замещенного 1,2,4-триазола) и KNCS, которые вводили в раствор H_3PO_4 как в чистом виде, так и в виде композиций. Состав растворов и концентрация добавок представлены в табл. 1. Все опыты проводились при комнатной температуре (25 ± 1) °С.

2.2. Методы

2.2.1. Метод биполярного электрода (мембраны)

Скорость внедрения водорода в металл измеряли в ячейке Деванатана–Стачурски [25, 26]. Использовали мембраны из низкоуглеродистой стали толщиной 0.1 мм и площадью рабочей поверхности 4.25 см². Методика подготовки рабочего электрода и проведение эксперимента подробно описаны в работе [19].

Таблица 1. Состав рабочих растворов

Раствор №	Состав раствора
1	2М H_3PO_4
2	2М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92
3	2М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92 + + 0.5 мМ KNCS
4	2М H_3PO_4 + 0.5 мМ KNCS

2.2.2. Метод IPZ-анализа

В кислых средах реакция катодного выделения водорода на железе и стали протекает по механизму “разряд – химическая рекомбинация, двоянный контроль скорости” или по механизму “медленный разряд – необратимая химическая рекомбинация” [1, 19, 27]. Для расчета констант скорости реакций основных стадий катодного выделения и внедрения водорода в сталь, как в фоновых растворах, так и в средах, содержащих ИК, если введение его в раствор не изменяет механизма этой реакции, применяется метод IPZ-анализа [19, 27, 28].

Если учесть адсорбцию на поверхности металла атомарного водорода и самих частиц ИК, реакция разряда ионов водорода, описывается как

$$i_c = Fk_c \left[(1 - \theta_{inh})^{r_1} - \theta_H \right] \exp(-\alpha FE/RT), \quad (1)$$

где F – константа Фарадея, k_c – константа скорости разряда ионов водорода, θ_{inh} – степень заполнения поверхности металла частицами ингибитора, r_1 – число адсорбционных мест, которые занимает на поверхности ион водорода, θ_H – степень заполнения водородом поверхности электрода, α – коэффициент переноса реакции разряда ионов водорода, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Скорость реакции химической рекомбинации атомов H (i_r) имеет вид

$$i_r = Fk_r \theta_H^2, \quad (2)$$

где k_r – константа скорости химической рекомбинации атомов H.

Скорость внедрения водорода в металл (i_p) и его стационарная диффузия в мембране описывается соотношениями

$$i_p = F(k_{abs} \theta_H - k_{des} C_H^s) \quad (3)$$

и

$$i_p = FDC_H^s L^{-1}, \quad (4)$$

где k_{abs} и k_{des} – константы абсорбции и десорбции водорода из фазы металла, C_H^s – концентрация диффузионно-подвижных атомов водорода в фазе металла, L – толщина мембраны, D – коэффициент диффузии водорода в металле.

Из уравнений (3) и (4) следует, что

$$\theta_H = \frac{k_{des} + D/L}{k_{abs}} C_H^s = k C_H^s, \quad (5)$$

где k – кинетико-диффузионная константа, которая показывает соотношение концентраций атомов водорода на поверхности и в фазе металла.

Используя уравнения (1), (2), (4), (5) для стационарных условий ($i_c = i_p + i_i$), получаем [27, 29] выражения следующего вида:

$$i_c \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) = Fk_1 a_{H^+} (1 - \theta_{inh})^{r_1} - \frac{k_1 a_{H^+} kL}{D} \cdot i_p, \quad (6)$$

$$i_p = \frac{D\sqrt{F}}{Lk\sqrt{k_r}} \sqrt{i_c - i_p} = \frac{D\sqrt{F}}{Lk\sqrt{k_r}} \sqrt{i_r}. \quad (7)$$

Объединяя уравнения (1), (2), (4), (5), можно найти выражение для расчета степени заполнения поверхности стали водородом:

$$\theta_H = \frac{-(k_{1,i} + D/Lk)}{2k_r} + \frac{\left[(k_{1,i} + D/Lk)^2 + 4k_r k_{1,i} (1 - \theta_{inh})^{r_1} \right]^{1/2}}{2k_r}, \quad (8)$$

где $k_{1,i} = k_1 a_{H^+} \exp((\alpha FE_i)/RT)$ – формальная константа скорости реакции разряда ионов водорода при потенциале E_i , a_{H^+} – активность ионов водорода. Более подробно метод IPZ-анализа описан в работе [19].

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 рабочей площадью 0.64 см^2 .

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

$$\theta_{inh} = \frac{C_{dl}^0 - C_{dl}}{C_{dl}^0 - C_{dl}'}, \quad (9)$$

где C_{dl}^0 , C_{dl} и C_{dl}' – емкости двойного электрического слоя (ДЭС) стального электрода в фоновом и ингибированном растворах и при максимальной степени адсорбции ингибитора на металле соответственно.

2.2.4. Гравиметрический метод

Скорость коррозии высокопрочной стали определяли по массопотере образцов площадью рабочей поверхности 17.6 см^2 :

$$\rho = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (10)$$

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

Эффективность ингибиторов оценивали по степени торможения скорости коррозии:

$$Z = \left[(\rho_0 - \rho_{inh}) \rho_0^{-1} \right] \cdot 100\%, \quad (11)$$

где ρ_0 и ρ_{inh} – скорость коррозии в фоновом растворе и растворе, содержащем добавку, соответственно.

2.2.5. Определение количества абсорбированного металлом водорода методом вакуумной экстракции

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

$$P_{H_2} = P_{total} - P_{correct}, \quad (12)$$

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

Мольную концентрацию атомов водорода в объеме стали (моль/см³) рассчитывали по формуле

$$C_H^V = F_V P_{H_2} V^{-1}, \quad (13)$$

где F_V – 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 $2.4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$.

2.2.6. Определение степени защиты стали от наводороживания

Эффективность действия ингибитора определяли с использованием величин подповерхностной концентрации (метод 2.2.2.) диффузионно-подвижного водорода (C_{H}^{v}):

$$Z_{\text{H}}^{\text{s}} = \left[(C_{\text{H}}^{\text{s}} - Z_{\text{H},\text{inh}}^{\text{s}}) C_{\text{H}}^{\text{s}-1} \right] \cdot 100\% \quad (14\text{a})$$

и мольной концентрации атомов водорода (метод 2.2.5.) в объеме стали (C_{H}^{v}):

$$Z_{\text{H}}^{\text{v}} = \left[(C_{\text{H}}^{\text{v}} - Z_{\text{H},\text{inh}}^{\text{v}}) C_{\text{H}}^{\text{v}-1} \right] \cdot 100\%, \quad (14\text{б})$$

где C_{H}^{v} и $C_{\text{H},\text{inh}}^{\text{v}}$ – подповерхностные концентрации диффузионно-подвижного водорода в фоновом и ингибированном растворах соответственно; C_{H}^{v} и $C_{\text{H},\text{inh}}^{\text{v}}$ – 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 для испытаний на перегиб модели НГ-1-3М, сравнив число перегибов до разрушения ленточных образцов (длина – 110 мм, ширина – 8 мм, толщина – 0.5 мм) в исходном состоянии (Π_0) и после их выдержки в растворах различного состава (Π). Пластичность стали определяли по формуле

$$p = \frac{\Pi}{\Pi_0} \cdot 100\%. \quad (15)$$

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

2.2.8. Рентгеновские фотоэлектронные исследования поверхности стали

Анализ количественного и качественного состава поверхностных слоев, формируемых ингибиторами на поверхности низкоуглеродистой стали, проводили методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии на дисковых электродах диаметром 10 мм. Для этого был использован оже-микроскоп модели NB100 (Vacuum Generators, GB), оснащенный дополнительной камерой для регистрации РФЭ-спектров.

Измерены характеристические пики следующих элементов: Fe(2p), Fe(3p), O(1s), C(1s), N(1s), S(2p) и P(2p). Для количественной оценки были исполь-

зованы значения сечения фотоионизации соответствующих электронных оболочек, приведенные в работе [30]. Интегральные интенсивности пиков были получены с учетом значений фона по методу Ширли [31] и путем подгонки наблюдаемых пиков кривыми Гаусса с вкладом компоненты Лоренца. Для расчета толщины пленки использовали интегральные площади пиков Fe(2p), Fe(3p), O(1s), C(1s), N(1s), S(2p) и P(2p).

Важным элементом таких исследований является тщательная (20 мин) ультразвуковая отмычка поверхности металлических образцов от ИК в дистиллированной воде или растворах кислот. 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 модели IPC-Pro MF (НТФ “Вольта”, Санкт-Петербург, РФ). В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, 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

Получены анодные и катодные поляризационные кривые и зависимости скорости внедрения водорода в сталь от потенциала в растворе H_3PO_4 , без и содержащем различные добавки (см. табл. 1). Как видно из рис. 1, 2, в растворе фосфорной кислоты ингибитор ИФХАН-92 как в чистом виде, так и составе смеси с KNCS тормозит катодный и анодный процессы, а также скорость внедрения водорода в металл. Без добавки ИФХАН-92 роданид калия значительно ускоряет проникновение водорода в сталь (рис. 1, кривая 4').

Для расчета констант скорости основных стадий выделения и внедрения водорода в металл, в средах, содержащих различные добавки, необходимо знать степень заполнения поверхности металла этими соединениями (θ_{inh}). Для определения θ_{inh} использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса.

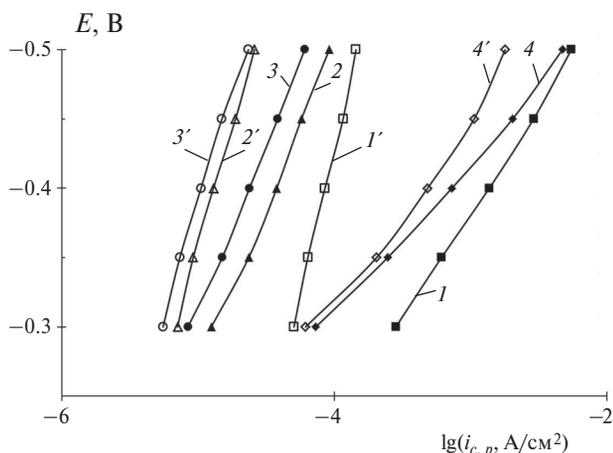


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые на стали (1–4) и зависимости скорости внедрения в нее водорода от потенциала (1'–4') в 2М растворе H_3PO_4 без добавок (1, 1') и в таком же растворе, содержащем 5 мМ ИФХАН-92 (2, 2'), 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (3, 3'), KNCS (4, 4').

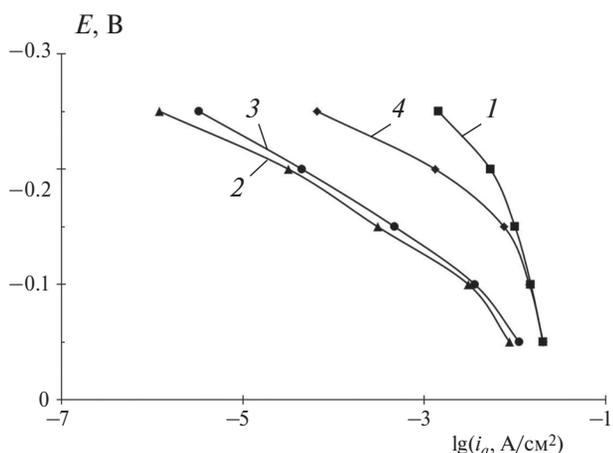


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые на стали в 2М растворе H_3PO_4 без добавок (1) и в таком же растворе, содержащем 5 мМ ИФХАН-92 (2), 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (3), 0.5 мМ KNCS (4).

3.2. Определение степени заполнения поверхности металла ингибитором

Для определения θ_{inh} в растворах 2М H_3PO_4 , содержащих ИК, использовали метод СЭИ. Как в фоновом, так и в ингибированных растворах 2М H_3PO_4 диаграммы Найквиста стального электрода близки к идеальной полуокружности. Эквивалентной схемой, соответствующей этой системе, является последовательно-параллельная электрическая цепь (рис. 3). Она состоит из двух сопротивлений (R_s – сопротивление раствора и R_{ct} – импеданс, в исследуемой системе преимущественно отражающий конечную скорость электрохимической реакции восстановления

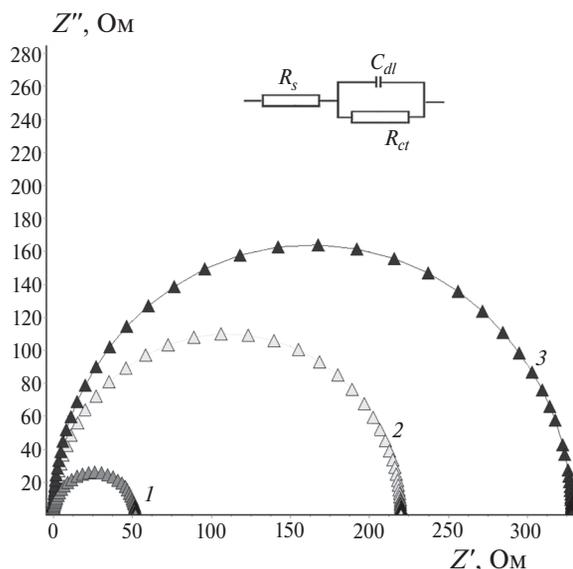


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема и диаграммы Найквиста стального электрода в 2М растворе H_3PO_4 (1), снятые после введения в раствор 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (2, 3) с различным временем выдержки (в мин): 2 – 30, 3 – 60.

протонов на поверхности стали (поляризационное сопротивление катодной реакции)) и конденсатора (C_{dl} – частотно-независимая емкость, которая будет рассматриваться как емкость ДЭС стального электрода).

Поскольку максимальную защиту стали в растворе фосфорной кислоты обеспечивает композиция ингибиторов ИФХАН-92 + KNCS, исследовали термодинамические параметры адсорбции ИФХАН-92 в присутствии 0.5 мМ KNCS. В растворе кислоты, содержащем ИФХАН-92 и KNCS, увеличение времени выдержки стального электрода приводит к росту радиуса годографа (рис. 3). Это указывает на медленную стадию процесса адсорбции ИФХАН-92 на поверхности электрода.

Для расчета величин θ_{inh} использовали стационарные значения емкости C_{dl} электрода, которые устанавливались за 2 ч. Зависимость степени заполнения поверхности стали ингибитором ИФХАН-92 от его содержания в растворе H_3PO_4 (изотерма адсорбции) представлена на рис. 4. В координатах $\theta_{inh} - \lg C_{inh}$ эта зависимость линейна в области средних величин заполнения поверхности металла молекулами ИФХАН-92. Такая форма зависимости $\theta_{inh} - \lg C_{inh}$ позволяет применить для ее описания логарифмическую изотерму адсорбции Темкина [32]. Рассчитанные величины θ_{inh} (0.9–0.99) использовали для вычисления констант

Таблица 2. Значения кинетических констант, степени заполнения поверхности металла атомами водорода (θ_H), концентрации диффузионно-подвижного водорода (C_H^s), степени защиты стали от поглощения водорода (Z_H^s) при катодной поляризации ($E = -0.3$ В) низкоуглеродистой стали в 2М растворе H_3PO_4 , содержащем различные добавки

Раствор	$k_{1,i}$, моль/(см ⁻² ·с ⁻¹)	k , см ³ /моль ⁻¹	k_r , моль/(см ⁻² ·с ⁻¹)	$100\theta_H$	C_H^s , моль/см ⁻³	Z_H^s , %
2М H_3PO_4	3.21E-09	3.75E+05	1.0E-05	1.63	5.8E-08	—
2М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92	1.24E-10	3.73E+06	1.03E-07	1.52	7.0E-09	88
2М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92 + + 0.5 мМ KNCS	8.7E-11	9.31E+05	6.59E-07	0.45	5.1E-09	91

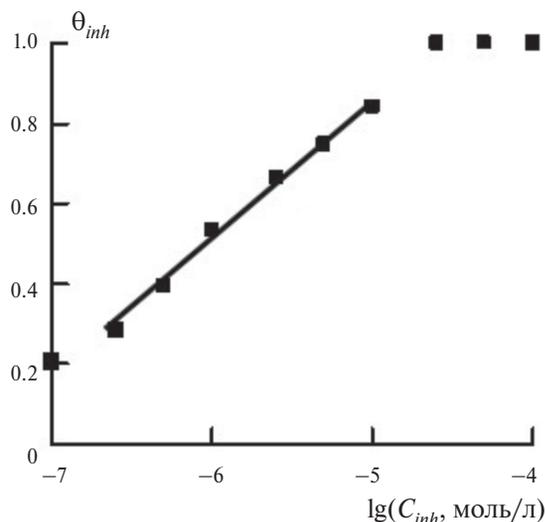


Рис. 4. Изотерма адсорбции смеси ингибиторов ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS на низкоуглеродистой стали ($E = -0.30$ В) из 2М раствора H_3PO_4 ; точки – экспериментальная зависимость, прямая – теоретическая зависимость, построенная для изотермы Темкина.

скорости основных стадий выделения и внедрения водорода в металл.

3.3. Расчет кинетических констант скорости основных стадий катодного выделения и проникновения водорода в сталь

Из сравнения данных экспериментальных кривых $dE/dlgi_c$ и $dE/dlgi_p$ (рис. 1) по методу, представленному в работах [19, 27], были рассчитаны коэффициенты переноса реакции разряда ионов водорода. Зная величины α и θ_{inh} и принимая $r_1 = 0.3$ [33], в соответствии с уравнением (7) можно рассчитать значения констант скорости разряда ионов водорода при потенциале $E_i = -0.3$ В ($k_{1,i}$) и кинетико-диффузионных констант (k). Используя полученные значения k и принимая, что стационарный коэффициент диффузии водорода в мембране $D = 7.3 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ [34], по уравнению (6) можно определить константы скорости химической рекомбинации атомов Н (k_r) (табл. 2).

Подставив значения констант скорости основных стадий катодного выделения и внедрения водорода в сталь в уравнение (8), были рассчитаны степени заполнения водородом поверхности катодно-поляризуемой стали (θ_H) при $E = -0.3$ В в 2 М растворе H_3PO_4 без и в присутствии различных добавок (табл. 2).

Для расчета подповерхностной концентрации водорода в стали (C_H^s) использовали уравнения (4) и (5), средние величины приведены в табл. 2. Степень защиты стали от поглощения водорода (Z_H^s) рассчитывали по уравнению (14а).

Как видим, введение в раствор фосфорной кислоты ИФХАН-92 как в чистом виде, так и в смеси с роданидом уменьшает константу скорости разряда ионов H^+ и увеличивает кинетико-диффузионную константу k . В результате снижается как количество адсорбированного водорода (уменьшается (θ_H)), так и концентрация водорода в фазе металла (C_H^s) (табл. 2). Наибольший эффект наблюдается для смеси триазола с роданидом (ИФХАН-92 + KNCS), количество абсорбированного металлом водорода снижается в 10 раз.

Таким образом, ИФХАН-92 является эффективным ингибитором наводороживания. При введении его в раствор кислоты как в чистом виде, так и в смеси с роданидом, даже в незначительных количествах (5 мМ), степень защиты стали от поглощения водорода составляет 88 и 91%. Следовательно, ИФХАН-92 будет предупреждать наводороживание металла, что особенно важно для высокопрочных сталей, склонных к водородному растрескиванию под напряжением.

3.4. Влияние ингибиторов на коррозию низкоуглеродистой стали

Коррозия низкоуглеродистой стали в растворе 2М H_3PO_4 протекает с относительно высокой скоростью 7.8 г/(м²·ч) (табл. 3). Из данных таблицы

Таблица 3. Значения скорости коррозии (ρ), степени торможения скорости коррозии (Z) низкоуглеродистой стали в 2М растворе H_3PO_4 с различными добавками

Раствор	ρ , г/(м ² ·ч)	Z , %
2М H_3PO_4	7.8	—
2М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92	1.8	77
2М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS	0.23	97
2М H_3PO_4 + 0.5 мМ KNCS	3.7	53

видно, что ИФХАН-92 тормозит скорость коррозионного процесса и в чистом виде (в 4.3 раза), но гораздо больший эффект достигается в смеси с роданидом калия (торможение в 34 раза). Важно, что KNCS в чистом виде в растворах фосфорной кислоты является слабым ингибитором коррозии. Высокая эффективность триазола и композиции на его основе в растворе 2М H_3PO_4 достигается в результате резкого снижения ими скоростей катодной и анодной реакций.

3.5. Влияние ИК на коррозионные и механические свойства высокопрочной стали

Для конструкций, работающих под нагрузкой, помимо коррозионной устойчивости важно сохранять и механические свойства. Наиболее ярко влияние ИК на пластичность материала проявляется на высокопрочной стали [19]. Как было показано (см. 3.1, 3.3 или рис. 1, 2 и табл. 2, 3), ИФХАН-92 как в чистом виде, так и в составе смеси, тормозит не только скорость анодного процесса низкоуглеродистой стали, но и скорость внедрения водорода в металл.

Исследования, проведенные на высокопрочной стали, подтвердили, что ИФХАН-92 является не только эффективным ингибитором коррозионного процесса, но и значительно снижает концентрацию водорода в объеме металла (табл. 4). Так, объемная концентрация водорода в высокопрочной стали (C_H^v), определенная методом вакуумной экстракции, значительно уменьшается в присутствии смеси ИФХАН-92 с роданидом калия (табл. 4). Как результат, высокопрочная сталь, склонная к потере механических свойств

при наводороживании, после выдержки в 2М растворе H_3PO_4 , содержащем ИФХАН-92 с роданидом калия, практически полностью сохраняет пластичность ($p = 97\%$). В отсутствие композиционного ингибитора снижение пластичности высокопрочной стали при ее коррозии в 2М растворе H_3PO_4 очень значительно ($p = 48\%$) (табл. 4).

Таким образом, смесевые ИК на основе триазолов обладают уникальной способностью не только замедлять электродные реакции на стали, но и препятствовать проникновению водорода в массив металла. Такой эффект крайне важен при защите высокопрочных сталей, поскольку при снижении общей коррозии стали сохраняется ее пластичность.

3.6. Энергия адсорбции ИК на поверхности стали в растворе фосфорной кислоты

Энергия адсорбции ($-\Delta G_{ads}$) органического соединения на поверхности металла количественно характеризует природу его связи с защищаемым металлом. Если $-\Delta G_{ads} > 40$ кДж/моль, можно сделать вывод о химическом взаимодействии адсорбированного соединения с металлом [35]. Именно химическое взаимодействие ИК с поверхностью металла может обеспечить его эффективную защиту.

Адсорбция ИФХАН-92 на поверхности стали в 2М растворе H_3PO_4 описывается изотермой Темкина:

$$\theta_{inh} = f^{-1} \ln[BC_{inh}], \quad (16)$$

Таблица 4. Значения скорости коррозии (ρ), объемной концентрации водорода в металле (C_H^s), пластичности (p), степени торможения скорости коррозии (Z), степени защиты стали от поглощения водорода (Z_H^v) высокопрочной стали в 2М растворе H_3PO_4 с различными добавками

Раствор	ρ , г/(м ² ·ч)	Z , %	C_H^s , моль/см ⁻³	Z_H^v , %	p , %
2М H_3PO_4	16	—	2.7E-05	—	48
2М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS	0.25	98	2.9E-06	89	97

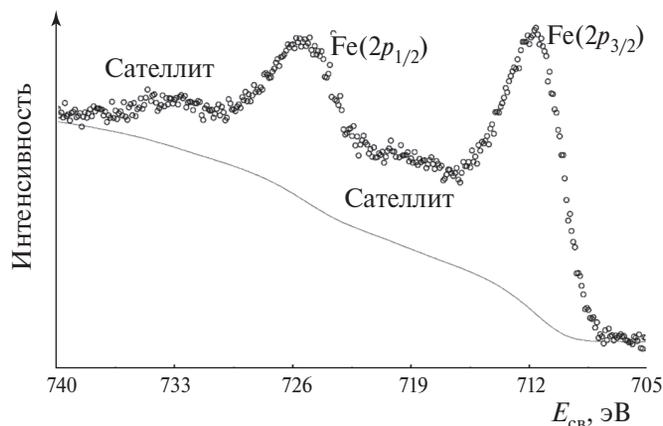


Рис. 5. РФЭ-спектры электронов $Fe(2p_{3/2})$ и $Fe(2p_{1/2})$ поверхности стали в 2М растворе H_3PO_4 , содержащем ИФХАН-92 + KNCS.

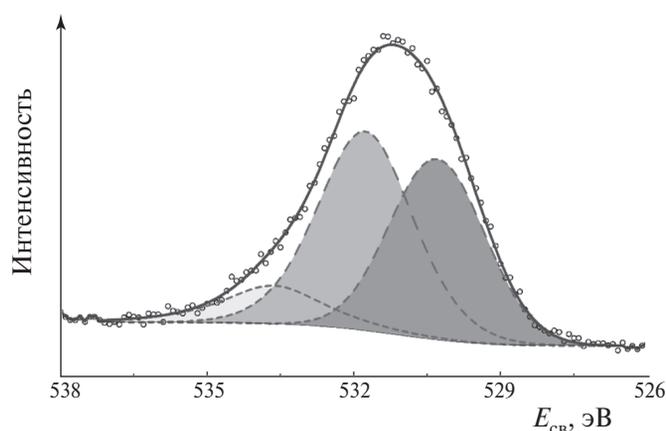


Рис. 6. РФЭ-спектры электронов $O(1s)$ поверхности стали в 2М растворе H_3PO_4 + 5 мм ИФХАН-92 + 0.5 мм KNCS.

где θ_{inh} – степень заполнения поверхности органическим ИК, f – фактор неоднородности поверхности, B – константа адсорбционного равновесия, C_{inh} – концентрация ингибитора в растворе (рис. 4). Рассчитанное значение параметра f составляет 6.29, а B равно $2.38 \cdot 10^7$ л/моль. Свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_{ads}$) определена с помощью соотношения

$$-\Delta G_{ads} = RT \ln 55.5B \quad (17)$$

и составляет (51 ± 1) кДж/моль. Полученное значение свободной энергии адсорбции ИФХАН-92 на поверхности металла позволяет сделать заключение о хемосорбционном характере взаимодействия поверхности металла и молекул ингибитора.

3.7. Защитные слои, образуемые ИФХАН-92 на поверхности стали из растворов фосфорной кислоты

Важным методом изучения строения защитных поверхностных слоев, образуемых органическими

ингибиторами на поверхности металла, является РФЭ-спектроскопия. Исходя из положения сложных пиков $Fe(2p_{3/2})$ и $Fe(2p_{1/2})$ РФЭ-спектров железа и их сателлитных пиков, наблюдаемых (рис. 5) при больших энергиях связи (большая ширина), можно предположить, что на поверхности стали, выдержанной в течение 24 ч в смеси H_3PO_4 + ИФХАН-92 + KNCS, формируется слой, состоящий из Fe_3O_4 и $FeO(OH)$. На наличие кислорода разных типов указывает спектр $O(1s)$, представленный на рис. 6, который можно разложить на три пика, обусловленных адсорбированными молекулами воды ($E_{св} = 533.5$ эВ), гидроксильными группами (531.8 эВ), и кислородом, входящим в решётку оксидов (530.3 эВ).

Несмотря на тщательную отмывку образцов, сложный РФЭ-спектр $N(1s)$ -электронов (рис. 7) указывает на наличие на поверхности стали, выдержанной в течение 24 ч в 2 М растворе H_3PO_4 , содержащем ИФХАН-92 + KNCS, пленки ингибитора. Наблюдаемый спектр можно разложить

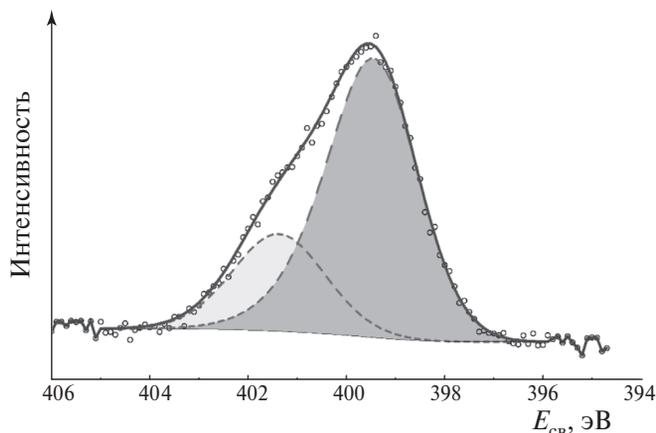


Рис. 7. РФЭ-спектры электронов N(1s) поверхности стали в 2М растворе H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS.

на два пика (401.4 и 399.5 эВ) с приблизительным соотношением 1 : 3.2, причем второй пик следует отнести к атомам азота триазольной группы. Этот пик в случае наблюдения пика S(2p)-электронов, обусловленного серой, должен содержать вклад от атомов азота роданидной группы, положение пика которого практически совпадает с положением пика атомов азота триазольного кольца. Кроме пиков N(1s) и S(2p), на поверхности образцов, выдержанных в фосфорной кислоте, наблюдается пик P(2p) при 133.6 эВ, обусловленный протонированными фосфат-анионами.

По нашим представлениям многослойная структура защитного слоя ингибитора должна формироваться вследствие координационного взаимодействия катионов Fe(II) (появляющихся в растворе в результате растворения стальной подложки) с атомами азота триазольного цикла молекул ИФХАН-92 и роданид-анионами. Для Fe(II) известно два вида комплексных соединений, содержащих в своем составе замещенные 1,2,4-триазол (Trz) и роданид-анион: $Fe(Trz)_4(CNS)_2$ и $Fe(Trz)_2(CNS)_2$ [36–39].

Исходя из количественных соотношений атомов, полученных при сравнении интегральных интенсивностей линий в РФЭ-спектрах, следует, что за 24 ч на поверхности стали формируется полимолекулярный слой, состоящий из молекул ИФХАН-92, катионов Fe(II) и роданид-анионов, толщиной более 4 нм. После ультразвуковой отмывки образцов с поверхности металла удаляются физически сорбированные частицы ингибитора, но остается слой ингибитора толщиной (3 ± 0.5) нм (соразмерный трем-четырем слоям) одного из двух возможных комплексных соеди-

нений со следующим примерным составом: 1 молекула ИФХАН-92/0.5 атома $Fe/0.4(\pm 0.2) NCS^-$ (должен быть близок по структуре к полимерному комплексу состава $Fe(Trz)_2(NCS)_2$) либо 1 молекула ИФХАН-92/0.25 атома $Fe/0.4(\pm 0.2) NCS^-$ (структура мооядерного комплекса $Fe(Trz)_4(NCS)_2$). Этот слой ингибитора хемосорбирован на подложке из стали, частично покрытой оксидами и гидроксидами железа.

РФЭ-спектр Fe(2p) электронов не позволяет выделить компоненту, обусловленную атомами железа, образующими любой из возможных комплексов. Мы предполагаем, что в формирующемся на стали защитном слое, присутствует полимерный комплекс (рис. 8), поскольку мооядерный комплекс в случае формирования им поверхностных слоев на стали не мог бы обеспечить эффективной защиты. Именно такая структура наиболее близко соответствует составу пленки, определенному нами по данным РФС-спектров. Однако не исключено, что могут реализовываться и другие варианты структуры защитной пленки ингибитора.

4. ВЫВОДЫ

1. Присутствие в растворе H_3PO_4 ингибитора коррозии ИФХАН-92 и композиции на его основе снижает скорость катодного выделения водорода и его проникновение в сталь. Применение IPZ-анализа позволило определить кинетические константы скорости основных стадий обоих процессов в растворе фосфорной кислоты с различными добавками. В присутствии ИФХАН-92 уменьшается скорость реакции разряда ионов H^+ и увеличивается кинетико-диффузионная константа.

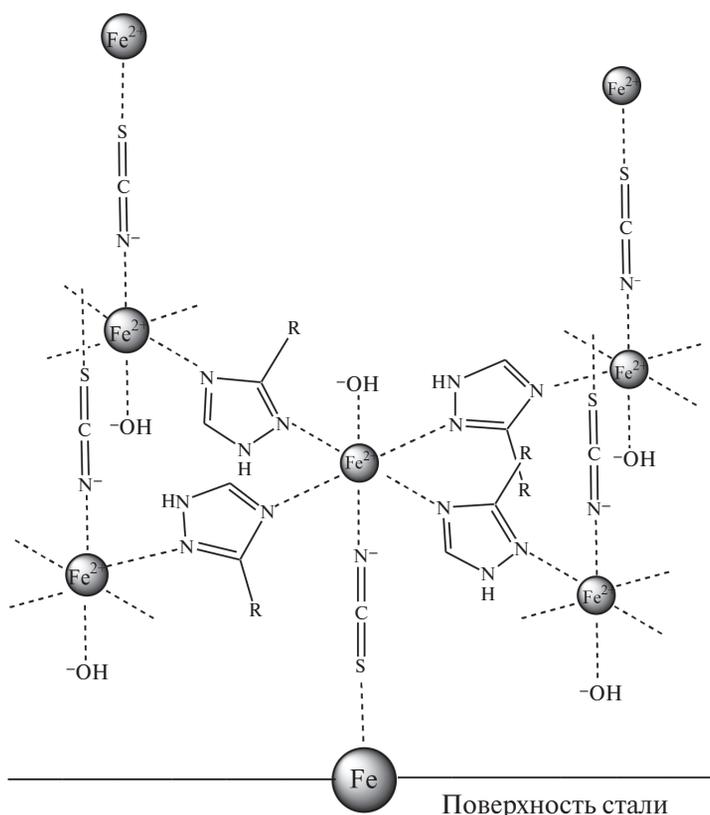


Рис. 8. Предположительная схема строения защитного слоя ингибитора ИФХАН-92, формирующегося на стали в 2М растворе H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS.

В результате уменьшается количество абсорбированного сталью водорода.

2. Снижение скорости внедрения водорода в сталь в присутствии композиций ИК на основе триазола положительно сказывается на пластических свойствах стали при коррозии в растворах H_3PO_4 .

3. Композиция ИФХАН-92 + KNCS существенно снижает скорость анодного растворения стали в растворе H_3PO_4 . Этот эффект в сочетании с торможением скорости катодного выделения водорода определяет эффективность этой смеси как ингибитора кислотной коррозии сталей.

4. Высокая эффективность смеси на основе ИФХАН-92, как ингибитора коррозии и наводороживания стали, достигается в результате особенностей механизма его защитного действия. При защите сталей в растворах H_3PO_4 это соединение формирует на металле слой полимерного комплексного соединения толщиной более 4 нм, в своей основе состоящего из молекул триазола. Слой полимерного комплексного соединения, непосредственно примыкающий к металлу, связан с ним химически.

Измерения проведены на приборах Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Shreir's Corrosion / Eds. Cottis R.A. et al. Elsevier B.V. 2010. V. 2. P. 902. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00200-6>
3. Ohaeri E., Eduok U., Szpunar J. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 31. P. 14584. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064>
4. Aromaa J., Pehkonen A., Schmachtel S. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 2018. Article 3676598. <https://doi.org/10.1155/2018/3676598>
5. Руденко Е.И., Дохликowa Н.В., Гатин А.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 70. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070166>

6. Дохликowa Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 72.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060024>
7. Дохликowa Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>
8. Дохликowa Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 72.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040021>
9. Дохликowa Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 9.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20090034>
10. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. et al. // J. Electroanal. Chem. 2013. V. 689. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.021>
11. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. // Ibid. 2011. V. 653. № 1-2. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.026>
12. Silva M.G., de Araujo R.G., Silvério R.L. // J. Mater. Res. Technol. 2022. V. 16. P. 1324.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.068>
13. Hari Kumar S., Karthikeyan S., Vivekanand P.A. et al. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 36. № 4. P. 898.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027>
14. Suresh Kumar V., Venkatraman B.R., Shobana V. et al. // Res. J. Chem. Sci. 2012. V. 2. № 10. P. 87.
15. Karthikeyan S., Jeeva P.A., Raja K. et al. // JCSE. 2015. V. 18. P. 8.
16. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Балыбин Д.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 554.
17. Jeeva P.A., Mali G.S., Dinakaran R. et al. // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-1>
18. Shyamala M., Kasthuri P.K. // Intern. J. Corros. 2012. V. 2012. Article 852827.
<https://doi.org/10.1155/2012/852827>
19. 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>
20. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2023. V. 12. № 2. P. 366.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-1>
21. Кузин А.В., Горичев И.Г., Шелонцев В.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2021. Т. 62. № 6. С. 515.
22. Кузин А.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. // Металлы. 2013. № 5. С. 24.
23. Кузин А.В., Лобанов А.В., Шелонцев В.А. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 5. С. 20.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X24050039>
24. Avdeev Ya.G., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I. // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2014. V. 3. № 4. P. 246.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253>
25. Devanathan M.A.V., Stachurski Z. // Proc. R. Soc. Lond., A. 1962. V. 270A. P. 90.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>
26. Devanathan M.A.V., Stachurski Z. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 5. P. 619.
<https://doi.org/10.1149/1.2426195>
27. Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M. // Ibid. 1989. V. 136. № 9. P. 2463.
<https://doi.org/10.1149/1.2097429>
28. Маршаков А.И., Ненашева Т.А., Рыбкина А.А. и др. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83.
29. Marshakov A.I., Nenasheva T.A. // Prot. Met. 2002. V. 38. P. 556.
<https://doi.org/10.1023/A:1021265903879>
30. Wagner C.D., Davis L.E., Zeller M.V. et al. // Surf. Interface Anal. 1981. V. 3. № 5. P. 211.
<https://doi.org/10.1002/sia.740030506>
31. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 12. P. 4709.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
32. Колпакова Н.А., Минакова Т.С. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования. Ч. 1. Уч. пособие. Томск: Томский политехнический университет, 2011.
33. Афанасьев Б.Н., Скобочкина Ю.П., Сердюкова Г.Г. Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии. Сб. науч. тр. Ижевск: Удмуртский государственный университет, 1990.
34. Kiuchi K., McLellan R.B. // Acta Metall. 1983. V. 31. № 7. P. 961.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90192-X)
35. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. // ЖФХ. 2023. Т. 97. № 3. С. 305.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723030056>
36. Bushuev M.B., Lavrenova L.G., Ikorskii V.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 4. P. 284.
<https://doi.org/10.1023/B:RUO.0000022805.47477.75>
37. Haasnoot J.G. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 200-202. P. 131.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00266-6)
38. Huxel T., Riedel S., Lach J. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 6. P. 925.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200117>
39. Donker C.B., Haasnoot J.G., Groeneveld W.L. // Transition Met. Chem. 1980. V. 5. P. 368.
<https://doi.org/10.1007/BF01396963>

KINETICS OF THE REACTION OF HYDROGEN EVOLUTION ON STEEL IN INHIBITED PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS

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 was studied and the constants of the main stages of hydrogen separation and incorporation into steel in a solution of phosphoric acid containing a mixture of 1,2,4 triazole derivative IFKhAN-92 and KNCS were determined. The addition of IFKhAN-92 + KNCS mixture inhibits the reaction of cathodic reduction of hydrogen and its penetration into steel in H_3PO_4 solution. The inhibitory effect of this mixture 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. The decrease in the hydrogen concentration in the metal volume by the IFKhAN-92 + KNCS mixture determines the preservation of the plastic properties of steel during corrosion in H_3PO_4 solutions. The high efficiency of the IFKhAN-92 + KNCS composition, as inhibitors of cathodic reduction of hydrogen and its absorption, is the result of chemisorption of the organic component of the mixture on the surface of 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, phosphoric acid.

REFERENCES

1. 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>
2. R.A. Cottis. Shreir's Corrosion, Elsevier. 902 (2010).
<https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00200-6>
3. E. Ohaeri, U. Eduok, J. Szpunar. Inter. J. Hydrogen Energy. **43(31)**, 14584 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064>
4. J. Aromaa, A. Pehkonen, S. Schmachtel et al. Adv. Mater. Sci. Eng. **2018**, Article ID 3676598 (2018).
<https://doi.org/10.1155/2018/3676598>
5. 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>
6. 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>
7. 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>
8. 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>
9. 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>
10. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, D.V. Balybin et al. J. Electroanalytical Chem. **689**, 117 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.021>
11. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, D.V. Balybin. J. Electroanalytical Chem. **653(1-2)**, 1 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.026>
12. M.G. Silva, R.G. de Araujo, R.L. Silvério. J. Mater. Res. Technol. **16**, 1324 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.068>
13. S. Hari Kumar, S. Karthikeyan, P.A. Vivekanand et al. Mater. Today: Proc. **36(4)**, 898 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027>
14. S. Hari Kumar, P.A. Vivekanand, V. Shobana et al. Res. J. Chem. Sci. **2(10)**, 87 (2012).
15. S. Karthikeyan, P.A. Jeeva, K. Raja et al. JCSE **18**, 8 (2015).
16. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, D.V. Balybin. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **47**, 684 (2011).
<https://doi.org/10.1134/S2070205111050236>
17. P.A. Jeeva, G.S. Mali, R. Dinakaran et al. Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-1>
18. M. Shyamala, P.K. Kasthuri. Int. J. Corros. **2012**, Article ID 852827 (2012).
<https://doi.org/10.1155/2012/852827>
19. 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>
20. Ya.G. Avdeev, Yu.I. Kuznetsov. Int. J. Corros. Scale Inhib. **12(2)**, 366 (2023).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-1>
21. A.V. Kuzin, I.G. Gorichev, V.A. Shelontsev et al. Moscow Univ. Chem. Bull., **76**, 398 (2021).
<https://doi.org/10.3103/S0027131421060055>
22. A.V. Kuzin, I.G. Gorichev, Y.A. Lainer. Russ. Metall. **2013**, 652 (2013).
<https://doi.org/10.1134/S0036029513090073>

23. A.V. Kuzin, A.V. Lobanov, V.A. Shelonzev et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **18**, 669 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793124700106>
24. Ya.G. Avdeev, M.V. Tyurina, Yu.I. Kuznetsov. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* **3(4)**, 246 (2014).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253>
25. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **270A**, 90 (1962).
<https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>
26. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. *J. Electrochem. Soc.* **111(5)**, 619 (1964).
<https://doi.org/10.1149/1.2426195>
27. R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zamanzadeh. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2463 (1989).
<https://doi.org/10.1149/1.2097429>
28. A.I. Marshakov, T.A. Nenasheva, A.A. Rybkina et al. *Prot. Met.*, **43**, 77 (2007).
<https://doi.org/10.1134/S0033173207010110>
29. A.I. Marshakov, T.A. Nenasheva. *Prot. Met.*, **38**, 556 (2002).
<https://doi.org/10.1023/A:1021265903879>
30. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller et al. *Surf. Inter. Face Anal.* **3**, 211 (1981).
<https://doi.org/10.1002/sia.740030506>
31. D.A. Shirley. *Phys. Rev. B.* **5**, 4709 (1972).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
32. N. A. Kolpakova, T.S. Minakova. *Thermodynamics and Kinetics of Sorption Concentrating* (Tomsk Polytechnic Univ., Tomsk, 2011) [in Russian]
33. B.N. Afanas'ev, Yu.P. Skobochkina, G.G. Serdyukova. *Physicochemical bases of the action of corrosion inhibitors* (Publishing house of UdGU, Izhevsk, 1990, 20) [in Russian].
34. K. Kiuchi, R.B. McLellan. *Acta Metall.*, **31**, 961 (1983).
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90192-X)
35. Y.G. Avdeev, Y.I. Kuznetsov. *Russ. J. Phys. Chem. A.* **97**, 413 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S0036024423030056>
36. M.B. Bushuev, L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, **30(4)**, 284 (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022805.47477.75>
37. J.G. Haasnoot. *Coord. Chem. Rev.*, **200–202**, 131 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00266-6)
38. T. Huxel, S. Riedel, J. Lach et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **638(6)**, 925 (2012).
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200117>
39. C.B. Donker, J.G. Haasnoot, W.L. Groeneveld. *Transition Met. Chem.*, **5**, 368 (1980).
<https://doi.org/10.1007/BF01396963>