

М.А. Плетнев, проф., д-р хим. Наук  
(ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, г. Ижевск)

## ДЕСОРБЦИЯ ИНГИБИТОРОВ В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных ингибированию анодного растворения (АР) железа, нет оснований полагать, что имеющиеся в литературе экспериментальные факты получили исчерпывающую теоретическую трактовку.

В данной работе рассмотрены некоторые особенности действия ингибиторов различной природы на анодное растворение железа и низкоуглеродистой стали в кислых средах. З.А. Иофа и сотр. было впервые показано, что в присутствии иодид-ионов на железе в серной кислоте при малых поляризациях в анодной области потенциалов анодная реакция тормозится, сменяясь резким увеличением плотности анодного тока на несколько порядков [1]. Аналогичные результаты были получены не только для ионов  $I^-$ , но и для других галогенид-ионов. Хойслер назвал потенциал, при котором происходит резкое увеличение плотности анодного тока, «потенциалом неполяризуемости» [2]. Кеше назвал величину потенциала, при котором происходит резкое увеличение плотности анодного тока, «пороговым потенциалом» [3].

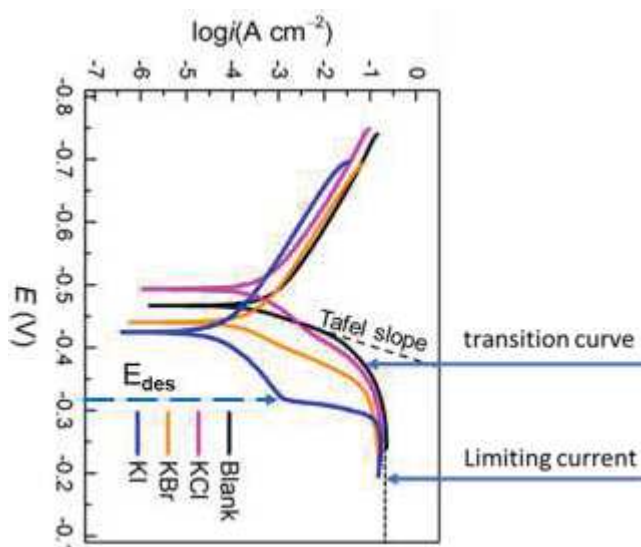
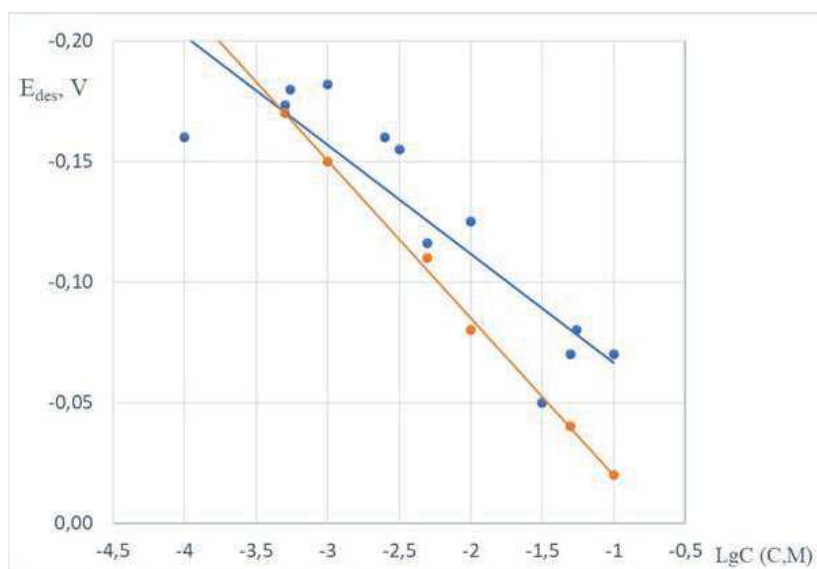


Рисунок 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые мягкой стали в 0.5 М  $H_2SO_4$  в отсутствие и присутствии  $5 \times 10^{-3}$  М КХ (X=Cl, Br, I). Приведено с согласия L. Guo and other [4].

На примере влияния галогенид-ионов на анодное растворение железа в серной кислоте [4] видно, что десорбция начинается в области потенциалов, в которой происходит переход анодного процесса из тафельской области в область предельных токов.

Причиной наблюдаемого явления является десорбция галогенид-ионов, которая происходит в узком диапазоне потенциалов, что было подтверждено методом рентгеновской электронной спектроскопии. Следовательно, значение потенциала, при котором происходит резкое увеличение анодного тока, лучше назвать десорбционным потенциалом ( $E_{des}$ ). В работе проанализированы экспериментальные результаты исследований, в которых аналогичные явления происходят не только в присутствии галогенид-ионов, но и других ингибиторов кислотной коррозии железа и низкоуглеродистой стали различной природы.

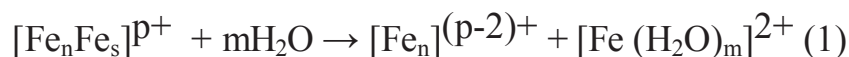


**Рисунок 2 – Зависимость потенциала десорбции иодид-ионов от концентрации в 0,5 М  $H_2SO_4$  [5].**

С увеличением концентрации иодид-ионов потенциал десорбции 0,5 М  $H_2SO_4$  смещается в сторону положительных значений. Интервал потенциалов десорбции галогенид-ионов составляет  $-0,22 \div -0,04$  В [5]. Из анализа данных следует, что ингибиторы кислотной коррозии различной природы - галогенид-ионы, катионные ингибиторы в присутствии галогенид-ионов, азотсодержащие и серосодержащие соединения, а также «зеленые» ингибиторы различного состава - десорбируются в одинаковом интервале потенциалов. Следовательно, потенциалы десорбции не

зависят от природы ингибиторов. Можно предположить, что они определяются свойствами анодно поляризованного металла. Все перечисленные в обзоре ингибиторы способны адсорбироваться на поверхности металла за счет химических сил, как и указанные выше иодид-ионы, СО и фенилтиомочевина. Катионные ингибиторы, не обладающие электронодонорными свойствами, в отсутствие галогенид-ионов не адсорбируются в анодной области потенциалов. Известно, что галогенид-ионы увеличивают адсорбцию катионных ингибиторов. Из результатов этого обзора следует, что в присутствии органических катионов, таких как тетрабутиламмоний, галогенид-ионы десорбируются при более положительных потенциалах, чем в их отсутствие. Причина заключается в том, что катионы, расположенные поверх слоя хемосорбированных анионов, блокируют процесс десорбции продуктов анодного растворения - катионов металлов, что увеличивает область потенциалов, в которой анионы способны оказывать деполяризующее действие на анодный процесс.

Поэтому подход к интерпретации результатов, представленных в работе, связан с анализом механизма анодного растворения железа. В металлах все валентные электроны коллективизированы, образуя единую подсистему квазисвободных электронов на уровне Ферми. Изменение энергии уровня Ферми электронов за счет изменения потенциала электрода является основной причиной влияния потенциала электрода на скорость переноса заряда электронов в электрохимических реакциях. При анодной поляризации металла происходит понижение уровня Ферми. Исследования электронной подсистемы кристаллического железа показали, что каждый атом металла в кристаллической решетке переносит на уровень Ферми три электрона. По этой причине активационный барьер, связанный с переносом первого и второго электронов от поверхностного атома  $Fe_s$  в зону проводимости металла при анодном растворении, отсутствует. Акт деполяризации анода  $[Fe_n]^{p+}$  как кооперативной системы с более низким уровнем Ферми из-за поляризации ( $p^+$  - условный заряд поляризованного анода) заключается в переносе иона, покидающего металл, в поверхностный слой электролита:



Другим методом частичной деполяризации анода является адсорбция и переход электронов атомов кислорода молекул воды, галогенид-ионов и других электронодонорных ингибиторов,

описанных в этой работе, которые из-за электронодонорных свойств гетероатомов или кратных связей снижают анодную поляризацию.

Ранее было показано, что уменьшение плотности поверхностных электронных состояний с увеличением анодной поляризации может приводить при достаточно больших анодных перенапряжениях к полной делокализации атомов первых поверхностных слоев кристаллов, контактирующих с жидкой фазой. Возникает особое структурно неупорядоченное квазижидкое состояние этого слоя с ближним порядком, характерным для двумерного адсорбционного слоя в электролите. При электровосстановлении металлов на одной из стадий была обнаружена жидкая быстро кристаллизующаяся фаза металла. В условиях образования двумерной квазижидкой фазы с поверхности металла десорбция любых ингибиторов происходит независимо от их химической природы.

В настоящей работе проанализированы процессы десорбции ингибиторов кислотной коррозии железа в области анодных потенциалов. Основной вывод из результатов, полученных разными авторами, заключается в том, что диапазон потенциалов десорбции не зависит от химической природы ингибиторов. Следовательно, десорбция определяется свойствами анодно поляризованного металла. Анализ данных, полученных в обзоре, проведен с позиций кооперативного характера электронной подсистемы металла. Для более глубокого понимания выявленных закономерностей целесообразно продолжить накопление экспериментального материала, а также провести теоретический анализ результатов с использованием квантово-химических и статистических методов исследования систем металл-коррозионная среда-ингибитор.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Z. A. Jofa, G. B. Rozhdestvenskaja, Russ. J. Phys. Chem., 1953. 91, 1159.
2. K. E. Heusler, G. H. Cartledge., J. Electrochem. Soc., 1961. 108, 732. DOI: 10.1149/1.2428207.
3. H. Kaesche., Adsorption Inhibitors of Acid Iron Corrosion/Springer- Verlag Berlin Heidelberg 2003 P.144-158 DOI: 10.1007/978-3-642-96038-3\_7.
4. L. Guo, Y. Ou, X. Shen, S. Kaya, W. Shi, R. Zhang, X. Zheng. J. Int. J. Electrochem. Sci., 2017, 12, 7064. doi: 10.20964/2017.08.04/.
5. M.A. Pletnev, Int. J. Corros. Scale Inhib., 2020, 9, no. 3, 842–866. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-3-4.