

УДК 544.653+620.193.013

КОРРОЗИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ПОТОКЕ РАСТВОРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАТ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2023 г. Я. Г. Авдеев^a, *, А. В. Панова^a, Т. Э. Андреева^a^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 01.09.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 18.12.2022 г.

Рассмотрены теоретические аспекты коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 . В исследуемой системе термодинамически разрешены реакции железа с раствором кислоты и солью Fe(III) . Окислительная способность этой среды, характеризующая редокс-потенциалом пары $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$, во многом определяется ее анионным составом. Фосфат-анионы коррозионной среды связывают катионы Fe(III) в комплексные соединения, снижая их окислительную способность. В растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, зависимость редокс-потенциала системы от относительного содержания катионов Fe(III) и Fe(II) плохо описывается уравнением Нернста, что обусловлено неэквивалентным комплексобразованием этих катионов с фосфат-анионами. Анализ влияния конвекции исследуемых сред на электродные реакции низкоуглеродистой стали позволил выявить некоторые их особенности. В растворе H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , на стали реализуются контролируемые кинетикой парциальные реакции анодной ионизации железа и катодного восстановления H^+ , а также определяемое диффузией катодное восстановление катионов Fe(III) . Ускоряющее действие FePO_4 на коррозию стали в растворе H_3PO_4 обусловлено только восстановлением Fe(III) , но не влияет на восстановление H^+ и ионизацию железа. Экспериментально определено значение коэффициента диффузии катионов Fe(III) в исследуемой коррозионной среде как из данных циклической вольтамперометрии Pt-электрода, так и результатов исследования катодной реакции стального дискового электрода при разной частоте его вращения. Данные по скорости коррозии низкоуглеродистой стали в потоке исследуемых сред, полученные по массопотере металлических образцов, находятся в полном соответствии с результатами исследования парциальных электродных реакций. Наблюдается ускоряющее действие FePO_4 на коррозию стали в растворах H_3PO_4 . В этих средах коррозия стали определяется конвективным фактором, что характерно для процессов с диффузионным контролем. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока среды описывается линейной зависимостью $k = k_{\text{st}} + \lambda w^{1/2}$, где k_{st} — скорость коррозии в статической среде, w — частота вращения пропеллерной мешалки, λ — эмпирический коэффициент.

Ключевые слова: конвекция, диффузионная кинетика, коэффициент диффузии, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, фосфорная кислота, фосфат железа(III)

DOI: 10.31857/S0424857023070046, **EDN:** TXFDZU

ВВЕДЕНИЕ

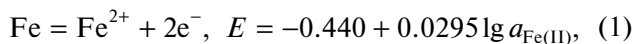
Растворы фосфорной кислоты являются перспективной альтернативой растворам соляной и серной кислот, которые применяются на предприятиях металлургического комплекса и жилищно-коммунального хозяйства для очистки стальных изделий и технологического оборудования от термической окалины, продуктов коррозии и минеральных отложений. Важным технологическим преимуществом растворов H_3PO_4 , в сравнении с соляно- и сернокислыми средами, является высокая скорость растворения ими фаз оксидов железа (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), образующих

термическую окалину [1]. В ходе эксплуатации растворы H_3PO_4 , в первую очередь вследствие их взаимодействия с термической окалиной или продуктами коррозии, накапливают фосфаты Fe(III) . Они существенно меняют свойства этих сред и их агрессивность в отношении контактирующих с ними сталей. Фосфат Fe(III) не растворим в воде. Растворимость фосфата Fe(III) в растворах H_3PO_4 — результат его химического взаимодействия с кислотой, приводящего к образованию смеси кислых фосфатов сложного состава [2]. В нашем исследовании будем формально рассматривать такие системы, как раствор H_3PO_4 , содержащий FePO_4 .

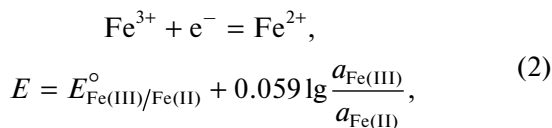
Представляется важным выявить особенности механизма коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 , содержащих фосфат Fe(III) . Для понимания процессов, происходящих в коррозионных системах сталь/раствор H_3PO_4 , содержащий фосфат Fe(III) , следует проанализировать некоторые термодинамические и кинетические характеристики как самой коррозионной среды (раствор фосфорной кислоты, содержащий соль Fe(III)), так и коррозионной системы. Необходимо оценить влияние условий конвекции агрессивной среды как на отдельные стадии, так и на коррозию стали в целом. Изучение влияния гидродинамических параметров агрессивной среды на коррозию стали важно не только в теоретическом плане, но и в практическом отношении. В промышленных условиях эксплуатация кислотных растворов часто осуществляется в условиях потока жидкости или сопровождается существенной естественной конвекцией в результате выделения газообразного водорода.

Для прогнозирования термодинамической возможности протекания коррозии металлов в водной среде и установления продуктов реакции используются E – pH диаграммы Пурбэ [3–5]. Выбрана форма диаграммы [6], описывающая равновесия, кратковременно существующие в системе $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$, когда в качестве твердых фаз формируются неустойчивые, по отношению к оксидным фазам, гидроксиды железа (рис. 1). Такой подход точнее отражает равновесия, которые могут устанавливаться в коррозионной среде. В случае снижения 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 является длительным процессом.

Поля устойчивости металлического железа и катионов Fe(III) в этой системе пространственно разнесены. Это указывает на невозможность совместного существования в условиях равновесия в коррозионной системе этих компонентов. В кислой среде границы устойчивости металлического железа на E – pH диаграмме определяются линией 1, соответствующей равновесию:



а растворимых солей Fe(III) линией 2:



где $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ$ – стандартный электродный потенциал редокс-пары Fe(III)/Fe(II) , значение величины которого при 25°C составляет 0.771 В,

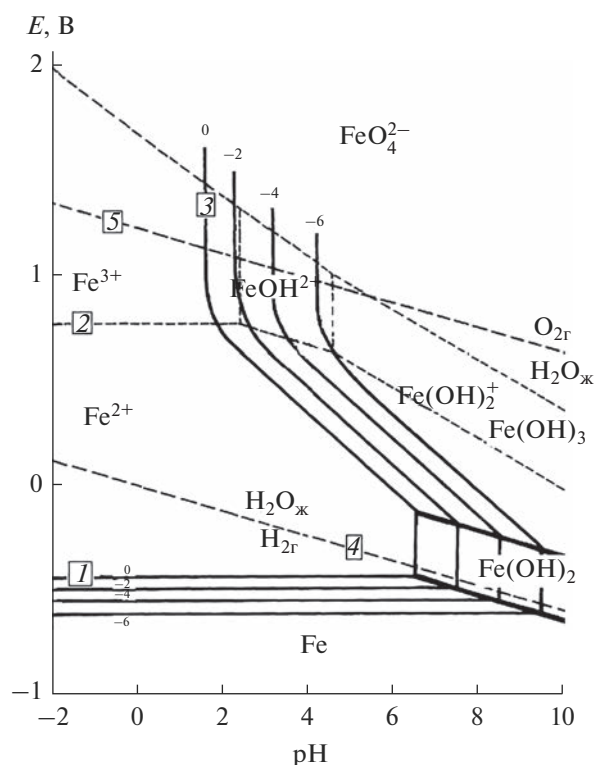
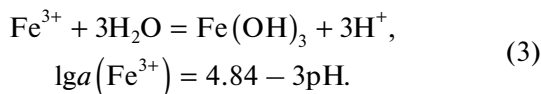


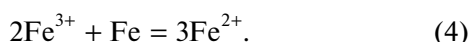
Рис. 1. Фрагмент E – pH диаграммы полей устойчивости металлического Fe и катионов Fe(III) в воде при 25°C и 101.3 кПа общего давления [6]. Здесь 1 – линия границы поля устойчивости металлического Fe , 2, 3 – линии границы поля устойчивости катионов Fe(III) , 4, 5 – линии пределов устойчивости воды. Твердыми 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 , -2 и 0 .

$a_{\text{Fe(III)}}$ и $a_{\text{Fe(II)}}$ – активные концентрации Fe(III) и Fe(II) в растворе. При равенстве $a_{\text{Fe(III)}}$ и $a_{\text{Fe(II)}}$ значение потенциала редокс-пары Fe(III)/Fe(II) соответствует ее $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ$, что отражено на рис. 1. В реальных условиях коррозионного процесса в рассматриваемых агрессивных средах соотношение $a_{\text{Fe(III)}}$ 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 $a_{\text{Fe(III)}/a_{\text{Fe(II)}}} = 99^{-1}$ значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.653$ В. Таким образом, окислительная способность рассматриваемой системы существенно зависит от соотношения содержания в ней растворимых солей Fe(III) и Fe(II) . Увеличение относительного содержания в ней Fe(III) может приводить к существенному повышению редокс-потенциала системы.

Также границы устойчивости в рассматриваемой системе солей Fe(III) определяет вертикальная часть линии 3, которая характеризует процесс перехода растворимых соединений Fe(III) при снижении кислотности среды в нерастворимую форму:



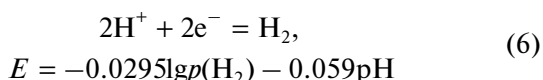
Таким образом, в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), коррозия железа и сталей будет протекать в соответствии с уравнением:



Параллельно с этим, термодинамически разрешен процесс

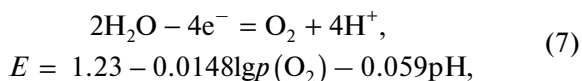


поскольку нижний предел устойчивости воды (линия 4)



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

Анализ диаграммы Пурбэ позволяет спрогнозировать опосредованный путь накопления солей Fe(III) в коррозионной среде, в результате окисления солей Fe(II) кислородом воздуха в растворе. Верхний предел устойчивости воды (линия 5)



даже в случае, когда парциальное давление кислорода ($p(\text{O}_2)$) равно 0.2 атм. (что характерно для воздуха), лежит при потенциалах существенно положительнее значений перехода (2). Такой путь накопления солей Fe(III) в растворах кислот обсуждается в работах [7, 8].

Анализ диаграммы Пурбэ системы Fe–H₂O позволяет получить важную информацию о характере изучаемого случая коррозии сталей. Однако, эта информация во многом формализована, поскольку в рассматриваемой нами системе не учитывается влияние анионов, присутствующих в водной среде, на ее термодинамические характеристики [9]; последнее требует дополнительных исследований.

Помимо термодинамических аспектов коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), важно рассмотреть кинетические закономерности этого процесса. Коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот, в упрощенном виде, описывается суммарной реакцией (5), являющейся

результатом преимущественного протекания следующих парциальных реакций [10]:

анодного растворения железа:



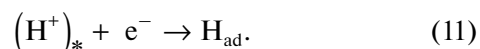
и катодного выделения водорода:



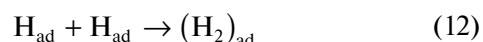
Реакция (9) [10] включает как доставку H⁺ из объема кислоты к поверхности металла



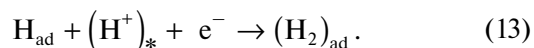
так и стадию переноса заряда (реакция Фольмера)



Затем следует стадия химической реакции (процесс Тафеля)



или электрохимической рекомбинации (процесс Гейровского)

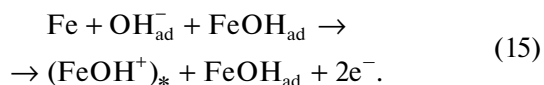


Совокупность стадий (11) и (12) называется механизмом Фольмера–Тафеля, а (11) и (13) – механизмом Фольмера–Гейровского. Считается, что на поверхности сталей при выделении водорода реализуются оба механизма [11].

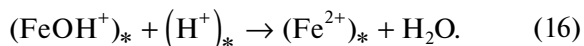
Механизм анодной ионизации железа, предложенный Хойслером [10], предполагает, что в ходе реакции атомов кристаллической решетки Fe с адсорбированными анионами OH[–] образуется соединение FeOH_{ad}:



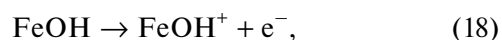
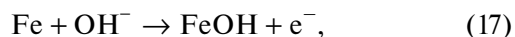
Дальнейшая реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:



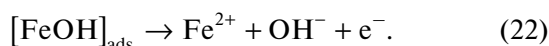
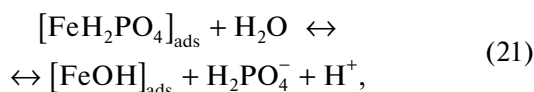
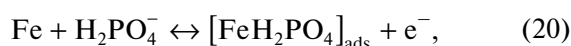
Соединение FeOH⁺, в свою очередь, медленно распадается:



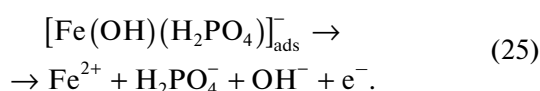
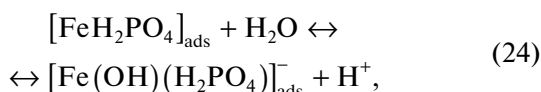
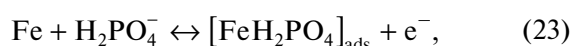
В противоположность этому Бокрис [12] рассматривает FeOH как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:



Колотыркин и Флорианович показали [13], что растворение железа в фосфатных растворах осуществляется с участием OH^- и H_2PO_4^- , при этом участие ионов H_2PO_4^- в анодном процессе наблюдается только при $\text{pH} > 4$. Позднее Решетниковым [14], при изучении растворов с более высоким суммарным содержанием фосфат-анионов, показано их участие в анодной реакции на железе Армко при более низких значениях pH :



На низкоуглеродистых сталях, в отдельных случаях, может реализовываться иной механизм:



В растворах кислот, содержащих такой сильный дополнительный окислитель как соль $\text{Fe}(\text{III})$, параллельно реализуется процесс (4), включающий анодную (8) и катодную



реакции [15, 16]. На низкоуглеродистой стали в этих средах катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемые процессы выделения водорода, протекающего с кинетическим контролем, и восстановления катионов $\text{Fe}(\text{III})$ до $\text{Fe}(\text{II})$, характеризующегося диффузионным контролем.

Обсуждаемые выше механизмы катодного выделения водорода и анодной ионизации железа являются общепринятыми, поэтому их уточнение не входит в задачи исследования. Напротив, участие растворенных в кислотах солей $\text{Fe}(\text{III})$ в коррозии низкоуглеродистых сталей в литературе практически не рассматривается. Поскольку коррозия стали в таких средах, на одном из этапов, контролируется диффузией, то крайне важен учет конвективного фактора, который может вносить существенный вклад в разрушение металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали H_3PO_4 (х. ч.) и дистиллированную воду. Растворы H_3PO_4 , содержащие фосфат $\text{Fe}(\text{III})$, получали ре-

акцией $\text{Fe}(\text{OH})_3$, осажденного NaOH (х. ч.) из раствора FeCl_3 , с избытком H_3PO_4 . Для приготовления раствора хлорида $\text{Fe}(\text{III})$ использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.). Из-за технических сложностей получения растворов H_3PO_4 , содержащих фосфаты $\text{Fe}(\text{II})$, пригодных для потенциометрических исследований, их заменяли растворами, содержащими эквивалентную концентрацию FeSO_4 . При таком подходе, в отдельных случаях, неучтенное содержание SO_4^{2-} и PO_4^{3-} максимально достигало по 4.8% от общей концентрации анионов в растворе, что позволило пренебречь этим фактом в дальнейших обсуждениях.

Потенциометрические измерения в 2 М H_3PO_4 , содержащей 0.1 М $\text{Fe}(\text{III}) + \text{Fe}(\text{II})$, выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с выделенным пространством для насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1.5 см^2), а электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения контролировали при помощи потенциостата ПИ-50.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) платинового электрода в исследуемых средах проводили при помощи 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, вспомогательным электродом — платиновая пластина ($S = 1.5 \text{ см}^2$). Развертку потенциала рабочего Pt-электрода проводили от 1.4 до 0.0 В, а затем от 0.0 до 1.4 В; скорость развертки составляла 0.05, 0.10 и 0.20 В/с.

Наличие в исследуемых водных средах окислителя, растворенного кислорода воздуха, может влиять на результаты потенциометрических и ЦВА-исследований, выполненных в них. Для удаления из исследуемых водных сред растворенного кислорода их предварительно в течение 30 мин деаэрировали газообразным аргоном (х. ч.). Средняя скорость подачи газа составляла 1 мл/с. Выполнение электрохимических измерений проводили в статической среде после прекращения пропускания газообразного аргона в исследуемый раствор. Перед проведением эксперимента рабочий Pt-электрод обезжиривали ацетоном, а затем три минуты выдерживали в концентрированной HNO_3 и промывали дистиллированной водой.

Электрохимические измерения на низкоуглеродистой стали Ст3 (состав, в % по массе: 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 растворе 2 М H_3PO_4 при $t = 25^\circ\text{C}$. Потенциал стали измеряли относительно хлоридсеребряного электрода. Стальной электрод зачищали наждачной бумагой (М20) и обезжиривали ацетоном. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ЭЛ-02.061 при скорости поляризации 0.0005 В/с. Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе 30 мин для установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{сог}}$, а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. После их снятия изучали зависимость катодного тока, поддерживая $E = -0.30$ В, от скорости вращения электрода ($n = 0, 460, 780, 1090$ и 1400 об./мин). В случае коррозии стали в растворах H_3PO_4 , содержащих соли Fe(III), катодный процесс включает реакцию (9). Характер ее протекания может зависеть от давления газообразного водорода в системе. Для получения стабильных результатов электрохимических измерений, удаление растворенного кислорода воздуха из исследуемых сред проводили путем их деаэрации не аргоном, а газообразным водородом. Это позволяло осуществлять электрохимические измерения при постоянном давлении газообразного водорода в системе. Растворы деаэрировали в течение 30 мин до начала проведения исследований. Водород получали в электролизере из раствора NaOH. Средняя скорость подачи газа составляла 1 мл/с. На время выполнения электрохимических измерений пропускание водорода непосредственно через раствор кислоты прекращалось.

Влияние фосфата Fe(III) на электродные реакции оценивали по величине коэффициента ускорения

$$\gamma^{-1} = i_{\text{Fe(III)}} i_0^{-1}, \quad (27)$$

где i_0 и $i_{\text{Fe(III)}}$ — плотности токов в фоновом растворе и в растворе с добавкой фосфата Fe(III).

В качестве базовой скорости вращения стального дискового электрода при проведении электрохимических исследований выбрано наименьшее из обсуждаемых значений — 460 об./мин. При такой частоте вращения плотности кинетического и диффузионного токов, характеризующих катодную реакцию, реализующуюся на электроде в условиях проведенного эксперимента, наиболее близкие. Такое положение позволяет надеяться на получение более корректной оценки влияния добавок фосфата Fe(III) на парциальные катодные реакции стали.

Величины электродных потенциалов приводятся по стандартной водородной шкале.

Скорость коррозии стали 08ПС (состав, в % по массе: 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 H_3PO_4 при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ определяли по потере массы образцов (≥ 5 на точку) размером 50 мм $\times$ 20 мм $\times$ 0.5 мм, исходя из расчета 50 мл раствора кислоты на образец:

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (28)$$

при этом Δm — изменение массы образца, г; S — площадь образца, м^2 ; τ — длительность коррозионных испытаний, ч; продолжительность опытов — 2 ч. Исследования выполняли как в статической, так и динамической коррозионной среде при скорости вращения магнитной мешалки $w = 250, 420, 750$ и 1080 об./мин. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Влияние присутствия в кислоте растворенного фосфата Fe(III) и характера потока коррозионной среды на скорость коррозии стали оценивали по величинам приращения коррозионных потерь

$$\Delta k = k_{\text{Fe(III)}} - k_0, \quad (29)$$

$$\Delta k = k_{\text{dyn}} - k_{\text{st}}, \quad (30)$$

и коэффициента ускорения коррозии

$$\gamma^{-1} = k_{\text{Fe(III)}} k_0^{-1}, \quad (31)$$

$$\gamma^{-1} = k_{\text{dyn}} k_{\text{st}}^{-1}, \quad (32)$$

где $k_{\text{Fe(III)}}$ и k_0 — скорости коррозии стали в растворе кислоты в присутствии и отсутствии соли Fe(III), а k_{dyn} и k_{st} — скорости коррозии в динамической и статической средах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первым шагом в понимании процессов, реализующихся в системе агрессивная среда/металл, является изучение термодинамических и кинетических характеристик агрессивной среды. Важную информацию о влиянии анионного состава водной коррозионной среды на некоторые ее термодинамические характеристики, в случае наличия в ней катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, позволяют получить потенциометрические исследования [9, 17]. В рассматриваемой нами системе ее окислительно-восстановительный потенциал определяется равновесной реакцией (2) и описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}, \quad (33)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; z — число электронов, участвующих в редокс-процессе ($z = 1$ для пары Fe(III)/Fe(II)); F — постоянная Фарадея. Сложность использования уравнения Нернста в этом

виде, особенно при высоких концентрациях электролитов, заключается в том, что активность любого вида потенциалопределяющих ионов в растворе обычно не связана с их концентрацией простой зависимостью. Найти активные концентрации незакомплексованных катионов железа в растворе можно, используя коэффициенты активности, рассчитываемые по уравнению Дебая–Хюккеля, и константы равновесия, характеризующие комплексные соединения Fe. Учитывая сложность рассматриваемой системы и неопределенность ее химического состава, решение такой задачи представляется сложно выполнимым.

С практической точки зрения, для описания процессов, происходящих в растворах кислот, содержащих катионы Fe, более приемлем реальный потенциал. Он интерпретируется как потенциал окислительно-восстановительной системы, установившийся в конкретном растворе при равенстве исходной концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов без учета поправок на процессы комплексообразования, гидролиза и др. [9]. Для исследуемой системы ее реальный потенциал наиболее удобен при качественной трактовке экспериментальных данных, связанных с процессами комплексообразования потенциалопределяющих ионов.

Для понимания процессов, происходящих в исследуемой системе с участием потенциалопределяющих ионов, было определено значение ее реального потенциала для 2 М H_3PO_4 + 0.05 М Fe(III) + 0.05 М Fe(II). Аналогичный параметр был получен для 2 М H_3PO_4 , содержащей 0.1 М Fe(III) + Fe(II), при соотношениях $C_{\text{Fe(III)}}/C_{\text{Fe(II)}} = 99, 9, 9^{-1}$ и 99^{-1} (рис. 2). В случае отсутствия отклонения от идеального состояния для 2 М H_3PO_4 + 0.05 М Fe(III) + 0.05 М Fe(II), ее реальный потенциал должен быть равен $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ$. Также зависимость потенциала такой системы от соотношения $C_{\text{Fe(III)}}/C_{\text{Fe(II)}}$ будет описываться уравнением Нернста (рис. 2, линия 1). Экспериментально определенные значения редокс-потенциалов Pt-электрода в 2 М H_3PO_4 , содержащей соли Fe(III) и Fe(II) (рис. 2, точки), существенно ниже значений, которые следовало ожидать для системы с отсутствием отклонения от идеального состояния. Наблюдаемый эффект является результатом взаимодействия потенциалопределяющих ионов с компонентами коррозионной среды. Катионы Fe(III) связываются фосфат-анионами в комплексные соединения, окислительная способность которых ниже, чем у гидратированных ионов Fe(III). На формирование фосфатных комплексов Fe(III) в фосфатных средах указывают значение констант их устойчивости (табл. 1). Состав и структура фосфатных комплексов Fe(III),

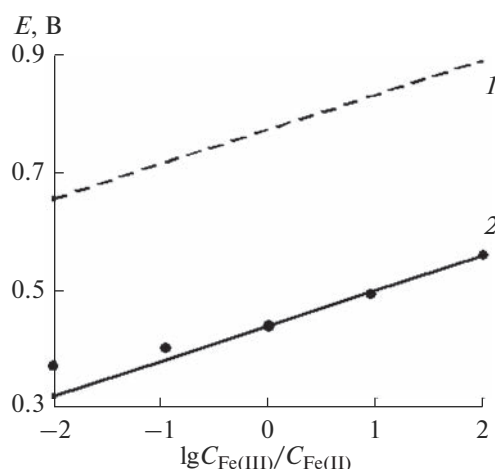


Рис. 2. Потенциалы Pt-электрода в деаэрированной аргоном 2 М H_3PO_4 , содержащей 0.10 М Fe(III) + Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций ионов Fe(III) и Fe(II). Здесь 1 — зависимость построена на основании гипотетического предположения об отсутствии в рассматриваемой системе отклонения от идеального состояния, 2 — экспериментальная зависимость. Теоретические зависимости получены по уравнению Нернста.

образующихся в растворах H_3PO_4 , обсуждается в [19, 20].

Остается открытым вопрос, насколько в исследуемых системах следует ожидать формального выполнения уравнения Нернста, когда сохраняется линейная зависимость редокс-потенциала системы от логарифма отношения активных концентраций потенциалопределяющих частиц. Для решения этой задачи, с учетом уравнения Нернста, построим модельную зависимость, проходящую через экспериментально определенное значение потенциала Pt-электрода, полученное при $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 0.05$ М (рис. 2, линия 2). Сравнение экспериментальных данных с моделью (линия 2) показывает, что при $C_{\text{Fe(III)}} > C_{\text{Fe(II)}}$ экспериментальные точки близки к теоретической линии.

Таблица 1. Общие константы устойчивости β некоторых комплексов Fe(III) и Fe(II) с фосфат-анионами при 20–30°C

Комплексное соединение	$\lg \beta$	Источник
Fe(III)		
$[\text{FeHPO}_4]^+$	3.5	[18]
$[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_4]^{5-}$	9.15	[18]
$[\text{FeH}_2\text{PO}_4]^{2+}$	9.75	[18]
Fe(II)		
$[\text{FeH}_2\text{PO}_4]^+$	1.0	[1]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$	2.7	[1]

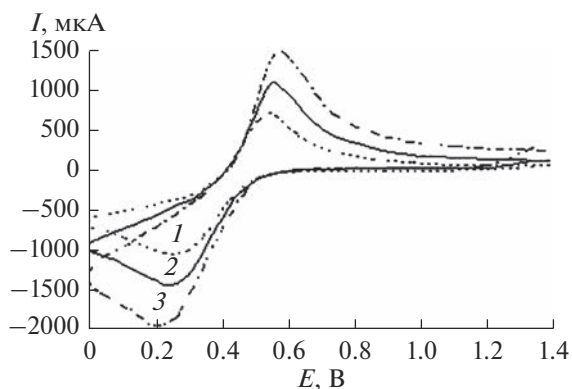


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма Pt-электрода, полученная при 25°C в деаэрированном аргонном растворе 2 М H_3PO_4 , содержащем 0.1 М FePO_4 , при развертке потенциала со скоростью, В/с: 1 – 0.05; 2 – 0.10; 3 – 0.20.

Напротив, при $C_{\text{Fe(III)}} < C_{\text{Fe(II)}}$ экспериментальные точки лежат в области более высоких E по сравнению с теоретической линией, что особенно проявляется при $C_{\text{Fe(III)}}/C_{\text{Fe(II)}} = 99^{-1}$. Природа этого эффекта, по нашему мнению, в первую очередь обусловлена неэквивалентным комплексобразованием катионов Fe(III) и Fe(II) с фосфат-анионами. Несмотря на более слабую устойчивость комплексов Fe(II) с фосфат-анионами (табл. 1), при высокой $C_{\text{Fe(II)}}$ в растворах H_3PO_4 основная часть катионов Fe(II) связана в комплексы, что будет способствовать повышению потенциала.

Более информативным методом изучения свойств рассматриваемой коррозионной среды является ЦВА. Вольтамперограммы Pt-электрода в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , имеют два пика (рис. 3, табл. 2). Первый катодный пик, лежащий в области более отрицательных потенциалов, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:

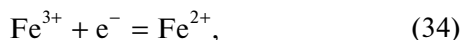


Таблица 2. Потенциалы катодного и анодного пиков (E_{pc} и E_{pa}), их разность ($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$), потенциалы полуволны ($E_{1/2}$), токи катодного пика (I_{pc}) Pt-электрода в деаэрированном растворе 2 М H_3PO_4 , содержащем 0.1 М FePO_4 , а также значения коэффициентов диффузии катионов Fe(III) , полученные при 25°C и различных скоростях развертки потенциала электрода. Размерность E – В, I – мА, D – $\text{мкм}^2 \text{с}^{-1}$

ν , В/с	E_{pc}	E_{pa}	$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$	$E_{1/2}$	I_{pc}	D
0.05	0.26	0.55	0.29	0.41	1.0	110 ± 10
0.10	0.25	0.56	0.31	0.41	1.4	
0.20	0.22	0.58	0.36	0.40	2.0	

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



Окислительная способность катионов Fe(III) в фосфорнокислой среде определяется значениями потенциала полуволны:

$$E_{1/2} = \frac{E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}}}{2}, \quad (36)$$

который часто рассматривается как окислительно-восстановительный потенциал системы [21]. Здесь E_{pc} , E_{pa} – потенциалы катодного и анодного пиков. При этом в исследуемой среде значения $E_{1/2}$ близки к $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$, определенному потенциометрическим методом при $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}}$, что также указывает на существование катионов Fe(III) в растворе H_3PO_4 в форме комплексных соединений с фосфат-анионами.

Значение максимума катодных токов вольтамперных кривых характеризуется уравнением Рэндлса–Шевчика [21]:

$$I_p = PzFSC(zFvD/RT)^{0.5}, \quad (37)$$

где S – площадь поверхности электрода (м^2); C – концентрация электрохимически активного вещества (моль/м^3); D – коэффициент диффузии электроактивной частицы, ($\text{м}^2/\text{с}$); v – скорость развертки потенциала (В/с). P – параметр, являющийся функцией $zFv\tau/RT$, где τ – время. На основании уравнения (37), используя экспериментально определенные величины максимумов катодных токов, определено значение коэффициента диффузии катиона Fe(III) в 2 М H_3PO_4 (табл. 2). Полученное среднее значение $D_{\text{Fe(III)}}$ в 2 М H_3PO_4 составляет $110 \pm 10 \text{ мкм}^2 \text{с}^{-1}$, что близко к значению $D_{\text{Fe(III)}} = 120 \text{ мкм}^2 \text{с}^{-1}$ в 1 М H_3PO_4 при 20°C [22].

Представления о свойствах коррозионной среды необходимы для правильного понимания процессов, реализующихся в коррозионной системе на границе раздела фаз агрессивная среда/металл. Наиболее значимая информация о механизме коррозии стали в растворах кислот выявляется в ходе установления особенностей протекания на ней электродных реакций. В 2 М H_3PO_4 форма поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали свойственна для коррозии, протекающей в области потенциалов ее активного растворения (рис. 4, табл. 3). В этой среде наклон катодной поляризации стали (b_c) близок к теоретически предсказываемому для железа значению 0.120 В, но анодная поляризация металла (b_a) выше теоретического значения 0.035 В [14]. Увеличение наклона b_a стали является результатом формирования на ее поверхности слоя шлама, наблюдаемого визуально. Присутствие в растворе кислоты FePO_4 сме-

щает потенциал свободной коррозии стали (E_{cor}) в область более положительных значений, что является результатом растормаживания этой добавкой катодной реакции. Катионы Fe(III) практически не влияют на анодный процесс, но имеет место положительный порядок катодной реакции по их концентрации. По мере роста содержания FePO_4 в коррозионной среде увеличивается коэффициент ускорения катодной реакции. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой зависимости.

Наличие в растворе H_3PO_4 добавок FePO_4 практически не влияет на характер протекания анодной реакции, которая как в отсутствие, так и в присутствии фосфата Fe(III) протекает в соответствии с уравнением (8). Характер катодных ПК указывает на участие Fe(III) в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот ($\text{pH} < 2$) катодная реакция, соответствующая уравнению (9), протекает в области кинетического контроля [23], что подтверждается характером катодных ПК. В присутствии фосфата Fe(III) они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Наблюдаемый предельный ток может быть 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 $C_{\text{Fe(III)}}$, то предельный ток скорее будет результатом диффузионных ограничений по доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Для подтверждения этого предположения требуется исследовать влияние потока электролита на скорость катодной реакции стали, которое обычно проводят с помощью дискового электрода. Изменяя частоту его вращения, регулируют режим течения жидкости вблизи поверхности металла [24, 25].

Для катодного процесса стали, определяемого реакцией (9), протекающей в кинетической области, и реакцией (26), контролируемой диффузией, применимо уравнение:

$$i_c = i_k + i_d, \quad (38)$$

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 потому выражение (38) таково:

$$i_c = i_k + f n^{1/2}. \quad (39)$$

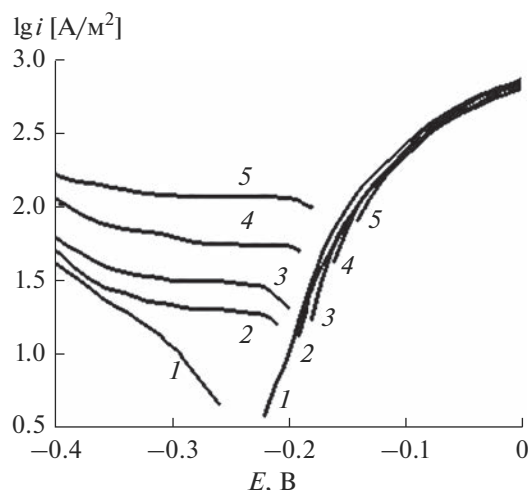


Рис. 4. Поляризационные кривые стали Ст3 в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , М: 1 — 0; 2 — 0.01; 3 — 0.02; 4 — 0.05; 5 — 0.10. Значение $n = 460$ об./мин; $t = 25^\circ\text{C}$.

В 2 М $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{FePO}_4$ экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ имеет линейный вид (рис. 5). Однако в 2 М H_3PO_4 отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что указывает на кинетическую природу реакции (9). В присутствии FePO_4 кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в его отсутствие, что указывает на независимость реакций (9) и (26). Кроме этого ясно, что реакция (9) происходит в кинетической, а реакция (26) — в диффузионной области.

Диффузионный ток, обусловленный восстановлением Fe(III) на стальном катоде при ламинарном течении жидкости, описывается уравнением [23]:

$$i_d = 0.62 z F C^* D^{2/3} \eta^{-1/6} n^{1/2}. \quad (40)$$

Таблица 3. Значения потенциалов коррозии ($E_{\text{кор}}$) стали Ст3, тафелевых наклонов поляризационных кривых (b_c и b_a), плотностей катодного и анодного токов (i_c и i_a), коэффициентов ускорения катодной и анодной реакций (γ_c^{-1} и γ_a^{-1}), полученные при $E = -0.30$ и -0.10 В соответственно. Значения E приведены в В, i — в А/м^2 , $n = 460$ об./мин; $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{М}$	$E_{\text{кор}}$	b_c	i_c	γ_c^{-1}	b_a	i_a	γ_a^{-1}
0	-0.23	0.125	11.5	—	0.06	262	—
0.01	-0.20	i_{lim}	21.5	1.9	0.06	236	0.90
0.02	-0.19	i_{lim}	31.5	2.7	0.06	227	0.87
0.05	-0.18	i_{lim}	63.1	5.5	0.06	226	0.86
0.10	-0.17	i_{lim}	119	10	0.06	215	0.82

i_{lim} — предельный ток.

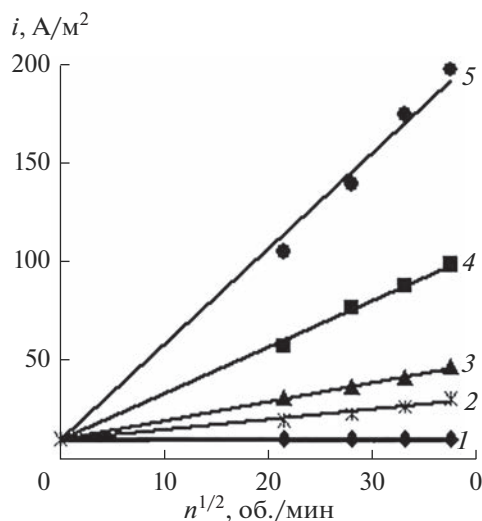


Рис. 5. Зависимость плотности катодного тока от частоты вращения стального диска в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , М: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.10. $E = -0.30$ В, $t = 25^\circ\text{C}$.

Здесь C^* – концентрация Fe(III) в глубине раствора, η – кинематическая вязкость жидкости ($0.011 \text{ см}^2/\text{с}$ [26]), n – угловая скорость вращения стального диска. Используя уравнение (40), представляется возможным рассчитать $D_{\text{Fe(III)}}$ в 2 М H_3PO_4 (табл. 4). Полученные значения $D_{\text{Fe(III)}}$ имеют хорошую сходимость с данными, найденными методом ЦВА (табл. 2). Разница значения $D_{\text{Fe(III)}}$, полученного методом ЦВА на Pt-электрод, и среднего значения той же величины, рассчитанной по результатам измерений на стальном вращающемся диске, не превышает 18%. С нашей точки зрения, более корректные результаты по определению $D_{\text{Fe(III)}}$ дает метод ЦВА. Определение величины $D_{\text{Fe(III)}}$ проведением измерений в реальной коррозионной среде менее точно, поскольку в ней реализуется несколько параллельно протекающих процессов. Более высокие значе-

Таблица 4. Значения постоянных i_k и f в уравнении $i_c = i_k + fn^{1/2}$ при $E = -0.30$ В для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 . Значения i_k в А/м^2 , f в $\text{А мин}^{1/2}/(\text{м}^2 \text{ об.}^{1/2})$, $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{М}$	i_k	f	$D, \text{мкм}^2/\text{с}$
0	10.2	0	—
0.01	10.2	0.50	130 ± 10
0.02	10.2	0.97	
0.05	10.2	2.34	
0.10	10.2	4.84	

ния $D_{\text{Fe(III)}}$, полученные путем измерений на стальном вращающемся диске, во многом обусловлены формированием на поверхности металла пузырьков водорода, выделяющегося при катодных потенциалах. Вероятно эти пузырьки, налипшие на электрод, при его вращении способствуют возникновению у поверхности электрода турбулентных потоков, нарушающих ламинарный режим движения коррозионной среды.

Выявление некоторых термодинамических и кинетических параметров исследуемой коррозионной системы позволяет прогнозировать характер коррозии низкоуглеродистой стали. Результаты потенциометрии показывают, что присутствие в коррозионной среде фосфата Fe(III) повышает ее редокс-потенциал и, как следствие, агрессивность в отношении стали. Несмотря на снижение окислительной способности катионов Fe(III) в результате их связывания в комплексы фосфат-анионами, она остается достаточно высокой. Даже при низкой концентрации катионов Fe(III) , равной 0.001 М, значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.323$ В. Наличие в растворе H_3PO_4 соли Fe(III) увеличивает окислительную способность системы. Чем выше содержание Fe(III) , тем заметнее этот эффект. Логично предположить, что увеличение содержания фосфатов Fe(III) в исследуемой агрессивной среде будет негативно сказываться на коррозионной стойкости низкоуглеродистой стали. Кроме этого, коррозия стали в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , протекает через стадии, характеризующиеся как кинетическим контролем, так и с диффузионными ограничениями. Соответственно коррозия сталей в таких системах должна существенно зависеть от характера конвекции агрессивной среды.

Данные предположения подтвердились при изучении коррозии низкоуглеродистой стали в потоке 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , по массопотере металлических образцов (рис. 6).

Так, коррозия низкоуглеродистой стали в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , усиливается при увеличении содержания соли. Во всех исследованных средах наблюдается четкий отклик коррозионного процесса на скорость перемешивания коррозионной среды. Экспериментальная зависимость скорости коррозии низкоуглеродистой стали от частоты вращения пропеллерной мешалки, использованной для создания принудительной конвекции среды, может быть описана уравнением

$$k = k_{\text{ст}} + \lambda w^{1/2}, \quad (41)$$

где $k_{\text{ст}}$ – скорость коррозии низкоуглеродистой стали в статической среде, w – частота вращения мешалки, λ – эмпирический коэффициент (табл. 5). Уравнение (41) формально соответствует выраже-

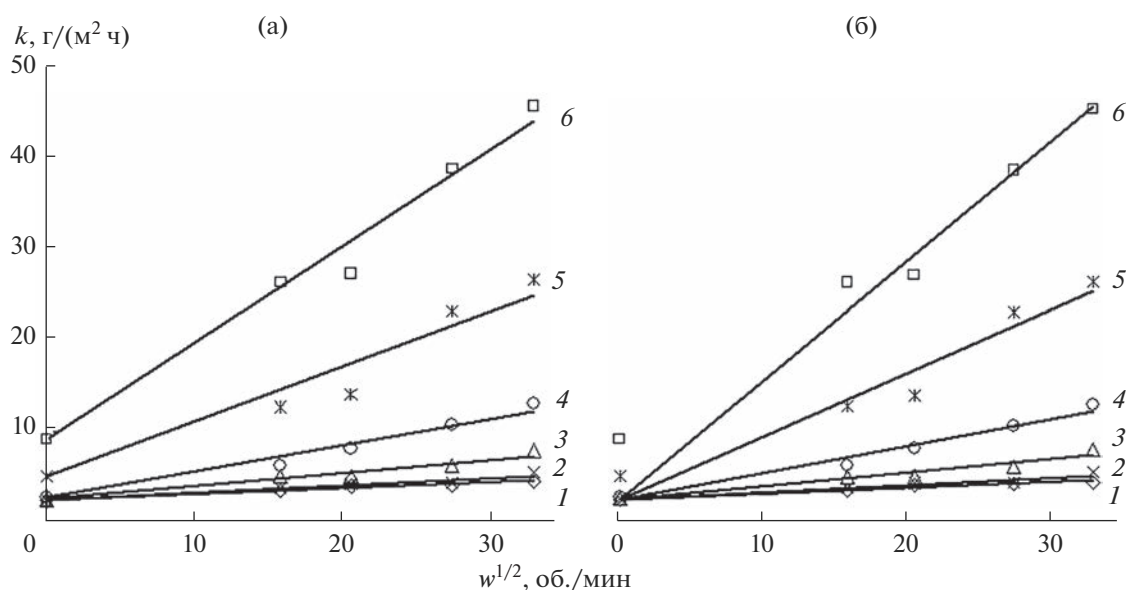


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии стали 08ПС от частоты вращения пропеллерной мешалки в коррозионной среде при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , М: 1 – 0; 2 – 0.005; 3 – 0.01; 4 – 0.02; 5 – 0.05; 6 – 0.10. Результаты представлены как без учета (а), так и с поправкой на естественную конвекцию (б). Продолжительность опытов – 2 ч.

нию (39), характеризующему электродные реакции, протекающие с диффузионным контролем.

При анализе экспериментальных зависимостей необходимо помнить, что согласно закономерностям диффузионной кинетики, в статической среде должна протекать только кинетическая составляющая коррозионного процесса, тогда как диффузионная, вследствие отсутствия движения жидкости, реализована не будет. Соответственно значения $k_{\text{ст}}$, полученные в средах, содержащих FePO_4 , должны быть равны значению $k_{\text{ст}}$ в 2 М H_3PO_4 , где процесс реализуется исключительно в кинетическом режиме. Однако фактические значения $k_{\text{ст}}$, наблюдаемые в средах, содержащих FePO_4 , существенно выше этой величины в 2 М H_3PO_4 . Полученный эффект является результатом естественной конвекции, протекающей

в статической среде. Еще более эффект усиливается из-за обильного выделения пузырьков газообразного водорода в ходе коррозионного процесса на достаточно большой по площади поверхности стали, ибо всплывающие пузырьки водорода будут сильно перемешивать агрессивную среду. Тем не менее, данный эффект, при переходе от статической коррозионной среды к динамической, нивелируется по мере увеличения частоты вращения пропеллерной мешалки. В связи с вышесказанным, полученные результаты эксперимента представлены в двух крайних зависимостях: как без учета, так и с учетом естественных конвекционных процессов. Следует отметить, что в 2 М H_3PO_4 , не содержащей добавки FePO_4 , наблюдается весьма незначительный отклик коррозионного процесса на увеличение скорости по-

Таблица 5. Значения постоянных $k_{\text{ст}}$ ($\text{г}/(\text{м}^2 \text{ч})$) и λ ($\text{г мин}^{1/2}/(\text{м}^2 \text{ч об.}^{1/2})$) в уравнении (41) для коррозии низкоуглеродистой стали 08ПС при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в растворе 2 М H_3PO_4 , содержащем FePO_4

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{М}$	Экспериментальная зависимость		Зависимость с поправкой на естественную конвекцию	
	$k_{\text{ст}}$	λ	$k_{\text{ст}}$	λ
0	2.5	0.065	2.5	0.065
0.005	2.6	0.079	2.5	0.083
0.01	2.7	0.14	2.5	0.15
0.02	2.8	0.29	2.5	0.30
0.05	5.2	0.60	2.5	0.71
0.10	9.2	1.1	2.5	1.3

Таблица 6. Скорости коррозии (k), приращения коррозионных потерь (Δk) и коэффициенты ускорения коррозии (γ^{-1}) стали 08ПС в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 . k и Δk в $\text{г}/(\text{м}^2 \text{ч})$. Продолжительность опытов – 2 ч. $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{М}$	k	Δk^*	γ^{-1*}	Δk^{**}	γ^{-1**}
Статическая среда					
0	2.5	—	—	—	—
0.005	2.6	0.1	1.0	—	—
0.01	2.6	0.1	1.0	—	—
0.02	2.8	0.3	1.1	—	—
0.05	5.2	2.7	2.1	—	—
0.10	9.2	6.7	3.7	—	—
Динамическая среда (250 об./мин)					
0	3.6	—	—	1.1	1.4
0.005	3.8	0.2	1.1	1.2	1.5
0.01	5.1	1.5	1.4	2.5	2.0
0.02	6.3	2.7	1.8	3.5	2.3
0.05	12.8	9.2	3.6	7.6	2.5
0.10	26.5	22.9	7.4	17.3	2.9
Динамическая среда (420 об./мин)					
0	4.1	—	—	1.6	1.6
0.005	4.3	0.2	1.0	1.7	1.7
0.01	5.1	1.0	1.2	2.5	2.0
0.02	8.2	4.1	2.0	5.4	3.0
0.05	14.1	10.0	3.5	8.9	2.7
0.10	27.4	23.3	6.7	18.2	3.0
Динамическая среда (780 об./мин)					
0	4.2	—	—	1.7	1.7
0.005	4.4	0.2	1.0	1.8	1.7
0.01	6.2	2.0	1.5	3.6	2.4
0.02	10.8	6.6	2.6	8.0	3.9
0.05	23.3	19.1	5.5	18.1	4.5
0.10	39.0	34.8	9.3	29.8	4.2
Динамическая среда (1080 об./мин)					
0	4.5	—	—	2.0	1.8
0.005	5.5	1.0	1.2	2.9	2.1
0.01	8.0	3.5	1.8	5.4	3.1
0.02	13.1	8.6	2.9	10.3	4.7
0.05	26.7	22.2	5.9	21.5	5.1
0.10	45.8	41.3	10.0	36.6	5.0

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

** Изменение величины в результате ускорения потока раствора.

тока среды, что является результатом присутствия в среде кислорода воздуха. Такой эффект, однако, весьма незначителен.

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания FePO_4 в агрессивной среде ускоряет коррозию низкоуглеродистой стали (табл. 6). Также в присутствии FePO_4 в рас-

творе фосфорной кислоты коррозия стали протекает более интенсивно при переходе от статической среды к динамической. К примеру, при $C_{\text{Fe(III)}} = 0.1 \text{ М}$ в 2 М растворе H_3PO_4 переход от статического состояния среды к динамическому ($w = 1080 \text{ об./мин}$) сопровождается приращением коррозионных потерь $\Delta k = 36.6 \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ч})$. При этом

скорости коррозии стали в статической среде $k_{st} = 9.2 \text{ г/(м}^2 \text{ ч)}$, что существенно ниже наблюдаемого в динамической среде приращения коррозионных потерь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Коррозия низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 , может реализовываться посредством реакций железа с кислотой и солью Fe(III) . Окислительная способность растворов H_3PO_4 , содержащих FePO_4 , ниже предсказываемой теорией из-за связывания Fe(III) в комплексы фосфат-анионами.

2. В растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, зависимость редокс-потенциала системы от относительного содержания катионов Fe(III) и Fe(II) плохо описывается уравнением Нернста, что обусловлено неэквивалентным комплексообразованием этих катионов с фосфат-анионами.

3. В 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , на стали реализуются три парциальных реакции: анодная ионизация железа, катодное восстановление H^+ и Fe(III) . Две первых реакции характеризуются кинетическим контролем, а последняя — диффузионным. Увеличение концентрации FePO_4 в коррозионной среде ускоряет реакцию его катодного восстановления.

4. В растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 , экспериментальное определение коэффициента диффузии 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.

5. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в потоке раствора H_3PO_4 , полученные по массопотере металлических образцов, находятся в полном соответствии с результатами электрохимических исследований. Отмечено ускоряющее действие FePO_4 на коррозию стали в 2 М H_3PO_4 . Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока исследуемых сред, перемешиваемых пропеллерной 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.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг.): “Химическое сопротивление материа-

лов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузин, А.В., Горичев, И.Г., Шелонцев, В.А., Кузьменко, А.Н., Плахотная, О.Н., Овсянникова, Л.В. Роль комплексообразования при растворении оксидов железа в ортофосфорной кислоте. *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2021. Т. 62. № 6. С. 515. [Kuzin, A.V., Gorichev, I.G., Shelontsev, V.A., Kuzmenko, A.N., Plakhotnaia, O.N., and Ovsyanikova, L.V., The Role of a Complex Formation in the Dissolution of Iron Oxides in Orthophosphoric Acid, *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2021, vol. 76, no. 6, p. 398.] <https://doi.org/10.3103/S0027131421060055>
2. Продан, И.Е., Ещенко, Л.С., Печковский, В.В. Изучение кристаллизации фосфатов железа в системе железо(III)—фосфорная кислота—вода. *Журн. неорганической химии*. 1989. Т. 34. № 7. С. 1860. [Prodan, I.E., Yeshchenko, L.S., and Pechkovsky, V.V., Study of the crystallization of iron phosphates in the system iron(III)—phosphoric acid—water, *Russ. J. Inorg. Chem.*, (in Russian), 1989, vol. 34, no. 7, p. 1860.]
3. Barthel, J. and Deiss, R., The limits of the Pourbaix diagram in the interpretation of the kinetics of corrosion and cathodic protection of underground pipelines, *Mater. and Corros.*, 2021, vol. 72, no. 3, p. 434. <https://doi.org/10.1002/maco.202011977>
4. Huang, H.-H., The Eh-pH Diagram and Its Advances, *Metals*, 2016, vol. 6, no. 1, p. 23. <https://doi.org/10.3390/met6010023>
5. Perry, S.C., Gateman, S.M., Stephens, L.I., Lacasse, R., Schulz, R., and Mauzeroll, J., Pourbaix Diagrams as a Simple Route to First Principles Corrosion Simulation, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 11, p. C3186. <https://doi.org/10.1149/2.0111911jes>
6. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Second English Edition, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, p. 307–321.
7. Wermink, W.N. and Versteeg, G.F., The Oxidation of Fe(II) in Acidic Sulfate Solutions with Air at Elevated Pressures. Part 1. Kinetics above 1 М H_2SO_4 , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, vol. 56, no. 14, p. 3775. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04606>
8. Wermink, W.N. and Versteeg, G.F., The Oxidation of Fe(II) in Acidic Sulfate Solutions with Air at Elevated Pressures. Part 2. Influence of H_2SO_4 and Fe(III), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, vol. 56, no. 14, p. 3789. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04641>
9. Захаров, В.А., Сонгина, О.А., Бектурова, Г.Б. Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем (Обзор). *Журн. аналит. химии*. 1976. Т. 31. № 11. С. 2212. [Zakharov, V.A., Songina, O.A., and Bekturova, G.B., Real potentials of oxidation—re-

- duction systems (Overview), *J. Analyt. Chem.*, (in Russian), 1976, vol. 31, no. 11, p. 2212.]
10. Кеше, Г. *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы.* / Пер. с нем. под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. 400 с. [Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und Aktuelle Probleme* (in German), Berlin, Springer, 1979.]
 11. Антропов, Л.И. *Теоретическая электрохимия.* М.: Высш. школа, 1965. С. 348–380. [Antropov, L.I. *Theoretical Electrochemistry* (in Russian), Moscow, Vyssh. Shkola, 1965, p. 348–380.]
 12. Bockris, J.O'M., Drazic, D., and Despic, A.R., The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, *Electrochim. Acta*, 1961, vol. 4, no. 2–4, p. 325. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
 13. Катревич, А.Н., Флорианович, Г.М., Колотыркин, Я.М. Выяснение кинетических параметров реакции активного растворения железа в растворах фосфатов. *Защита металлов.* 1974. Т. 10. № 4. С. 369. [Katrevich, A.N., Florianovich, G.M., and Kolotyркин, Ya.M., Elucidation of the kinetic parameters of the reaction of active dissolution of iron in phosphate solutions, *Prot. Met.*, (in Russian), 1974, vol. 10, no. 4, p. 369.]
 14. Решетников, С.М., Макарова, Л.Л. Кинетика и механизм катодных и анодных процессов, определяющих кислотную коррозию металлов в области активного растворения. *Окислительно-восстановительные и адсорбционные процессы на поверхности твердых металлов. Межвуз. сб.* Ижевск: Удмурт. гос. ун-т, 1979. С. 25–49. [Reshetnikov, S.M. and Makarova, L.L., Kinetics and mechanism of cathodic and anodic processes that determine acid corrosion of metals in the area of active dissolution, *Redox and adsorption processes on the surface of solid metals* (in Russian), Udmurt State University, Izhevsk, 1979, p. 25–49.]
 15. Авдеев, Я.Г., Андреева, Т.Э. Особенности механизма коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах кислот, содержащих соли Fe(III). *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 6. С. 875. [Avdeev, Ya.G. and Andreeva, T.E. Characteristics of the Mechanism of Corrosion of Low-Carbon Steels in Acid Solutions Containing Fe(III) Salts, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2021, vol. 95, no. 6, p. 1128.] <https://doi.org/10.1134/S0036024421060029> <https://doi.org/10.31857/S0044453721060029>
 16. Авдеев, Я.Г., Андреева, Т.Э. Особенности механизма коррозии сталей в ингибированных растворах кислот, содержащих соли железа(III). *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 2. С. 281. DOI [Avdeev, Ya.G. and Andreeva, T.E., Mechanism of Steel Corrosion in Inhibited Acid Solutions Containing Iron(III) Salts, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2022, vol. 96, no. 2, p. 423.] <https://doi.org/10.1134/S0036024422020030> <https://doi.org/10.31857/S0044453722020030>
 17. Avdeev, Ya.G., Andreeva, T.E., Panova, A.V., and Kuznetsov, Yu.I., Effect of anionic composition of solutions of mineral acids containing Fe(III) on their oxidizing properties, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, vol. 8, no. 1, p. 139. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-12>
 18. Лурье, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия, 1971. С. 255–265. [Lurie, Yu.Yu., *Spravochnik po analiticheskoy khimii* (Handbook of Analytical Chemistry) (in Russian), Moscow, Khimiya, 1971, p. 255–265.]
 19. Kim, M.S., Kim, C.H., and Sohn, Y.S., Complex Formation Between Ferric Ion and Phosphoric Acid, *J. Korean Chem. Soc.*, 1975, vol. 19, no. 5, p. 325.
 20. Филатова, Н.Л., Вендило, А.Г., Санду, Р.А. Исследование химических форм железа(III) в растворах ортофосфорной кислоты методом электронной адсорбционной спектроскопии. *Журн. неорганической химии.* 2012. Т. 57. № 9. С. 1355. [Filatova, L.N., Vendilo, A.G., and Sandu, R.A., Chemical Forms of Iron(III) in Solutions of Orthophosphoric Acid as Probed by Electronic Absorption Spectroscopy, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 9, p. 1272.] <https://doi.org/10.1134/S0036023612090057>
 21. Плэмбек, Дж. *Электрохимические методы анализа.* Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с. [Plambeck, J.A. *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, N.Y., Wiley, 1982.]
 22. Belqat, B., Laghzizil, A., Elkacimi, K., Bouhaouss, A., and Belcadi, S., Fluoride effect on the electrochemical behaviour of the Fe(III)/Fe(II) system in $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HF}$, *J. Fluorine Chem.*, 2000, vol. 105, p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00256-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00256-6)
 23. Плесков, Ю.В., Филиновский, В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод.* М: Наука, 1972. 344 с. [Pleskov, Yu.V. and Filinovskii, V.Yu., *The Rotating Disk Electrode*, Consultants Bureau, N.Y., 1976.]
 24. Du, C., Tan, Q., Yin, G., and Zhang, J., Rotating Disk Electrode Method, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 171–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7>
 25. Jia, Z., Yin, G., and Zhang, J., Rotating Ring-Disk Electrode Method, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 199–229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9>
 26. Xing, W., Yin, M., Lv, Q., Hu, Y., Liu, C., and Zhang, J., Oxygen solubility, diffusion coefficient, and solution viscosity, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00001-X>