

УДК 620.193.2

Импеданс стали в ингибированном растворе сульфата аммония

Д.Б. Вершок и Н.П. Андреева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект. 31, корп.4.

E-mail: dvershok@mail.ru

Аннотация

Исследовано влияние ингибирования и времени выдержки низкоуглеродистой стали в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на вид спектра электрохимического импеданса. Подобраны эквивалентные электрические схемы (ЭЭС) и проведены расчеты их элементов. Показано, что спектр в чистом растворе описывается модифицированной схемой Мансфелда, а в ингибированном – Рэндлса-Эршлера. Показано, что расчет элементов ЭЭС хорошо сочетается с результатами, полученными методом эллипсометрии.

Поступила в редакцию 08.09.2025 г.; После доработки 08.09.2025 г.; Принята к публикации 08.09.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-87-93](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-87-93)

Введение

Для улучшения урожайности сельскохозяйственных культур часто используют минеральные удобрения [1]. Использование сухих удобрений сопряжено с неравномерностью их распределения в почве, поэтому в настоящее время в большинстве случаев применяют жидкие минеральные удобрения (ЖМУ) в виде концентрированных растворов [2]. В таком виде их можно вводить в почву с помощью систем капельного полива в точных дозировках. Одним из таких ЖМУ является раствор сульфата аммония. Он обеспечивает мгновенное поглощение азота и серы (в виде сульфит-ионов) корнями растений, при этом ионы аммония слабо диффундируют в почву, что снижает потери азота от вымывания [3, 4]. Вместе с тем это удобрение не лишено ряда недостатков. Оно не совместимо с щелочными удобрениями из-за выделения токсичного аммиака и с фосфатными из-за образования нерастворимых фосфатов, которые забивают капельницы. Также раствор сульфата аммония довольно агрессивен по отношению к углеродистым сталям, скорость коррозии может достигать 2,5 мм/год [3].

Для защиты стали от коррозии используют конверсионные (фосфатные) покрытия и/или лакокрасочные материалы, но такой способ не всегда удобен, в частности, для защиты тех же систем капельного полива. Гораздо проще

применить ингибиторы коррозии (ИК), которые вводятся непосредственно в раствор и подавляют его агрессивное воздействие на конструкционные материалы.

При исследованиях коррозионной стойкости металлов в малоагрессивных электролитах наилучших результатов можно добиться прямыми коррозионными испытаниями. Такой метод надежен, но обычно очень длителен, поэтому ищут возможность оценить коррозионную стойкость, а также влияние на нее ИК, электрохимическими методами. В связи с этим в данной работе исследована возможность оценки влияния ингибитора коррозии на импеданс стали в 10% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который является наиболее коррозионно-агрессивным.

Методика эксперимента

Все исследования проводили на низкоуглеродистой стали Ст3 со следующим составом: Fe > 98%; C 0,14–0,22%; Mn 0,4–0,65%; Ni < 0,3%; Cr < 0,3%; Cu < 0,3%; Si 0,05–0,15%; As < 0,08%; S < 0,05%; P < 0,04%; N < 0,008%.

Эллипсометрические исследования проводили на ручном эллипсометре *RR 2000* в ячейке, служащей для одновременного проведения электрохимических и эллипсометрических исследований. Источник излучения – гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda = 640$ нм, угол падения луча света на образец $68,5^\circ$. Измеряемые эллипсометрические углы Δ и Ψ характеризуют состояние поверхности электрода и меняются при наложении потенциала и добавлении ингибитора в раствор. В области малых толщин (≤ 10 нм) для однородных и изотропных пленок справедливо уравнение Друде, связывающее изменения эллипсометрического угла (Δ) и толщину пленки d :

$$d = -\alpha \delta \Delta = -\alpha (\Delta - \Delta_0),$$

где α – коэффициент пропорциональности, Δ_0 – значение угла, относящееся к исходной поверхности, Δ – текущее значение угла. Обычно принимается, что, если $\delta \Delta < 0$, то толщина пленки увеличивается и если $\delta \Delta > 0$ – пленка становится тоньше.

Исследования методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) проводили на электроде из стали Ст3, который с помощью эпоксидной смолы монтировали в обойму из полипропилена так, чтобы рабочей поверхностью являлось лишь основание электрода ($S = 0,8 \text{ см}^2$). Электроды зачищали на наждачных бумагах с конечным использованием бумаги №1000; затем их обезжиривали ацетоном. Все эксперименты выполнялись с использованием компьютеризированного электрохимического комплекса «Avtolab». Снятие спектра и расчет величин элементов эквивалентных электрических схем (ЭЭС) осуществлялось с помощью встроенной программы Nova.

Спектры СЭИ получали в диапазоне частот f от 10 кГц до 0,01 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ. Рабочий и вспомогательный электрод, которым служила платиновая сетка, $S_{\text{Pt}} = 20 \text{ см}^2$, располагали в электрохимической ячейке коаксиально. Рабочей средой служили 10% раствор

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ без и с добавкой ингибитора коррозии. Снятие спектра происходило сразу после погружения электрода в раствор, а также после выдержки в нем в течение различного времени.

Результаты и обсуждение

В [5] показано, что применение композиции аминспиртов и органических кислот (ингибитор ДСМК) способно уменьшить скорость коррозии стали в 4–5 раза в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Эти результаты были получены в течение длительных, до 1000 часов, коррозионных испытаний, что слишком долго для оценки ингибиторной защиты. В связи с этим интересно рассмотреть поведение стали на ранних временах выдержки в рабочей среде и можно ли оценить влияние ингибиторной защиты методом СЭИ.

В чистом растворе (Рисунок 1) видно, что при снятии спектра сразу после погружения образца (кривая 0), его годограф представляет собой полукруг, что может соответствовать процессу растворения железа [6]. Низкочастотный наклонный «хвост» может быть связан с неоднородностью поверхности, искажающий диффузионный импеданс. Уже после часовой выдержки можно наблюдать тенденцию к формированию двух полуокружностей. Это может быть связано с осаждением на поверхности электрода продуктов коррозии и образованию покрытия. С помощью эллипсометрии видно (Рисунок 2, кривая 1), что покрытие на образце быстро растет, но уже через 40–50 мин выходит на плато.

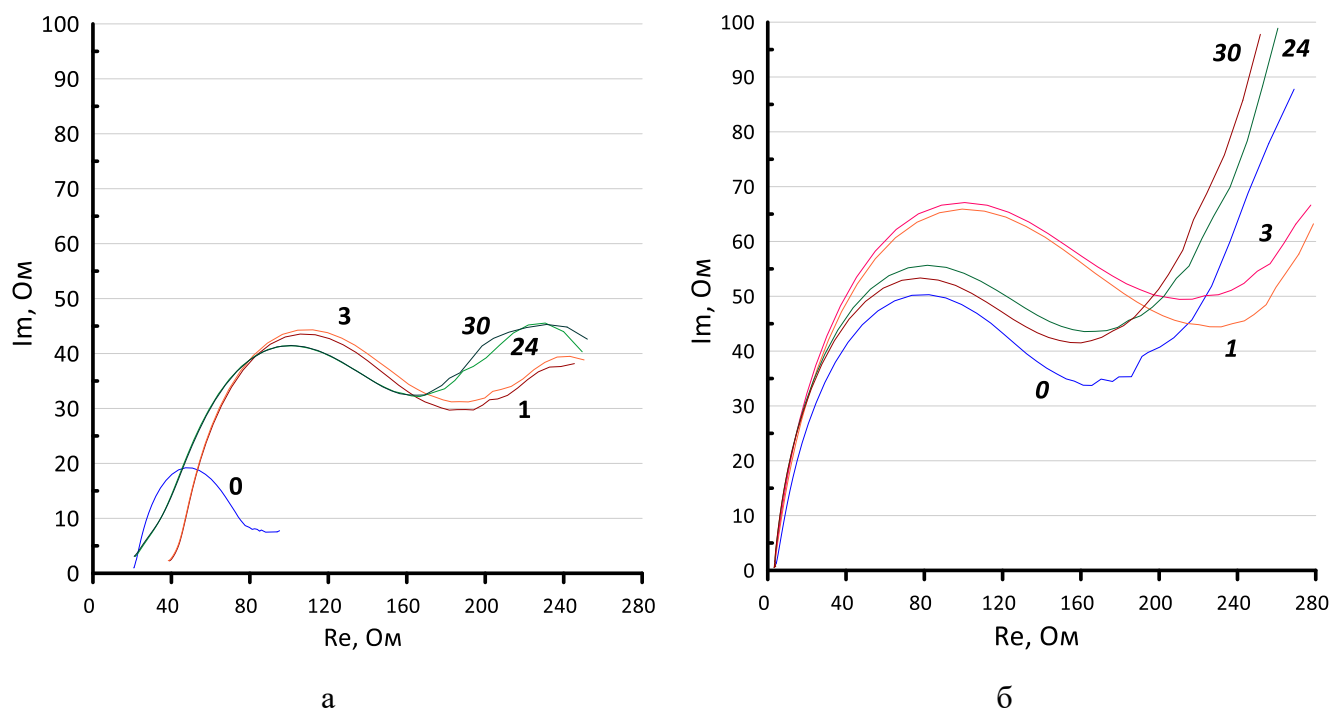


Рисунок 1. Годографы СтЗ в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ без (а) и с добавлением ИК (б). Цифры обозначают время выдержки, в часах.

Эти результаты хорошо согласуются с расчетом элементов ЭЭС (Таблица 1):

суммарное значение сопротивлений возрастает после часовой выдержки и слабо меняется впоследствии. Уменьшение степенного коэффициента при CPE показывает на увеличение неоднородности поверхности, что соответствует её растравливанию и образованию рыхлого покрытия (образцы после окончания эксперимента покрыты черным мажущимся налетом). ЭЭС при этом описывается модифицированной схемой Мансфелда для электрода с покрытием с заменой емкостей на элементы постоянной фазы CPE из-за неоднородности поверхности (Рисунок 3а).

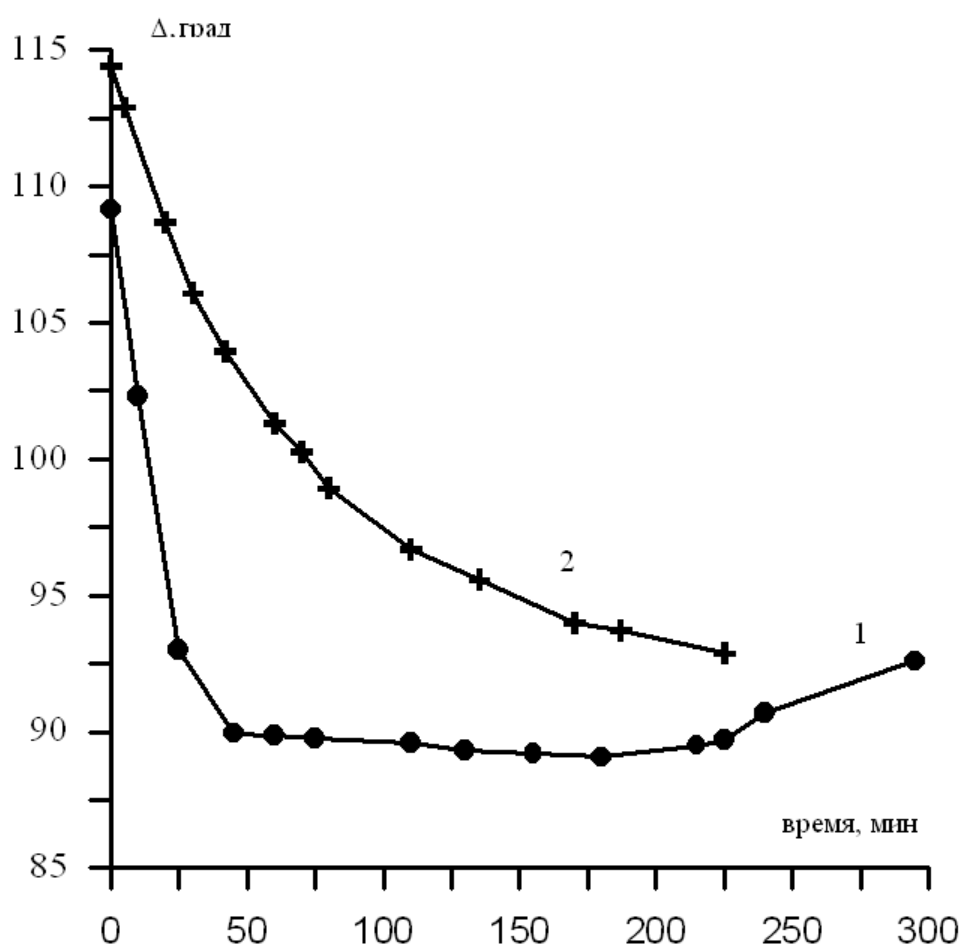


Рисунок 2. Влияние времени выдержки СтЗ в растворе 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ без (1) и с ИК (2) на значение эллипсометрического угла Δ .

Таблица 1. Рассчитанные значения элементов ЭЭС для СтЗ в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ без ИК.

τ , ч	$Q_1 \cdot 10^{-6}$, См с^n	n_1	R_1 , Ом	W , Ом	$Q_2 \cdot 10^{-3}$, См с^n	n_2	R_2 , Ом
0	443	0,722	60,6	0,212	68,3	0,980	10
1	601	0,740	127	0,193	28,5	0,535	100
3	768	0,688	145	0,357	42,6	0,650	100
24	1040	0,625	152	0,243	59,5	0,821	80
30	1140	0,624	153	0,179	74,4	0,894	70

В присутствии ингибитора коррозии наблюдается заметное увеличение диаметра полуокружности уже в первый момент времени (Рисунок 1б, кривая 0).

По эллипсометрическим исследованиям так же, как и для предыдущего случая, происходит рост покрытия (Рисунок 2, кривая 2), но гораздо медленнее. Импедансометрические исследования также подтверждают более медленное, чем без ИК, увеличение значения сопротивления за первый час выдержки в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (от 156 до 201 Ом против от 70,6 до 227 Ом). При этом поверхность остается чистой, скорее всего это растет слой ИК, адсорбирующегося на образце. Годограф описывается более простой ЭЭС Рэндлса-Эршлера (Рисунок 3б). При этом наблюдается увеличение степенного коэффициента n_1 (Таблица 2), что свидетельствует об уменьшении неоднородности поверхности. Через 24 ч омическое сопротивление уменьшается, что может означать деградацию адсорбционного покрытия.

Таблица 2. Рассчитанные значения элементов ЭЭС для Ст3 в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с ИК.

τ , ч	$Q_1 \cdot 10^{-6}$, См с^n	n_1	R_1 , Ом	$W \cdot 10^{-3}$, Ом
0	301	0,735	156	22,9
1	218	0,771	201	22,7
3	193	0,791	197	18,0
24	203	0,823	153	16,9
30	208	0,828	145	17,1

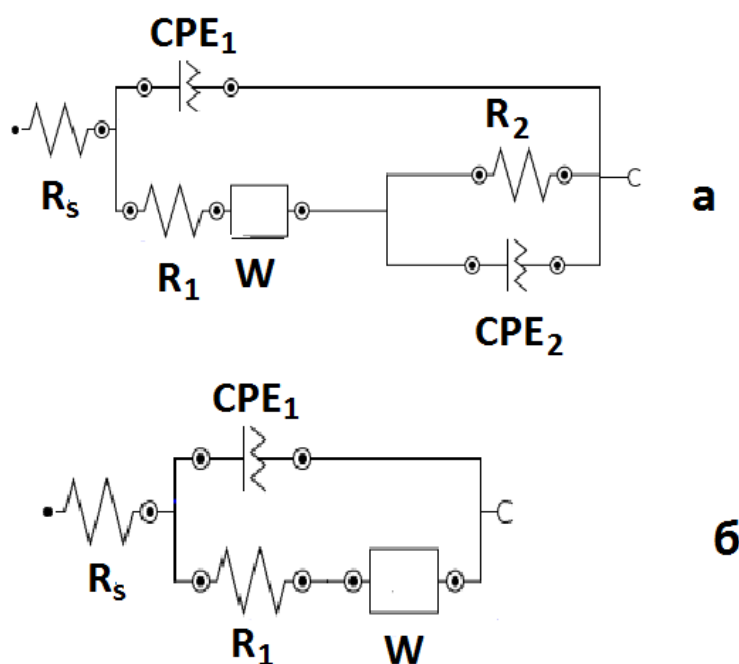


Рисунок 3. ЭЭС для спектров электрохимического импеданса, полученных на Ст3 в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ без (а) и с ингибитором коррозии (б)

Выводы

1. Годографы Ст3 в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ без и с ИК описываются различными ЭЭС: схемой Мансфелда для чистого раствора и схемой Рэндлса-Эршлера для ингибированного.

2. Влияние ингибиторной защиты низкоуглеродистой стали в 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на омическое сопротивление системы можно оценить только в начале эксперимента.

Благодарности / Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Регистрационный номер НИОКРТ: 122012200581-1).

Литература

1. А.Х. Шеуджен, В.Т. Куркаев и Н.С. Котляров, *Агрохимия: Учебное пособие*, Под ред. А.Х. Шеуджена. 2-е изд., перераб. и доп., Майкоп, Афиша, 2006, 1075 с.
2. F.F. Mozheiko, T.N. Potkina and I.I. Goncharik, Effect of inhibitors on corrosion resistance of carbon steel in suspended liquid combined fertilizer, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2008, **81**, no. 9, 1705–1709. doi: [10.1134/S1070427208090437](https://doi.org/10.1134/S1070427208090437)
3. L. Fachikov, D. Ionova and B. Tzaneva, Corrosion of low-carbon steels in aqueous solutions of ammonium sulfate mineral fertilizer, *J. Chem. Technol. Metall.*, 2006, **41**, 21–24.
4. В.А. Милюткин и С.А. Толпекин, Жидкие азотные и азотосеросодержащие удобрения на базе КАС – эффективная альтернатива твердым минеральным удобрениям, *Проблемы современной аграрной науки*, 2020, с. 71–74.
5. Г.Е. Горностаева, Г.В. Редькина и Ю.И. Кузнецов, Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали в растворах сульфата аммония. *Успехи в химии и химической технологии*. 2023, **37**, no. 2(264), 33–35.
6. В.И. Кичигин, Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учебное пособие по спецкурсу. *Перм. гос.ун-т*, Пермь, 2009, 239 с.

Electrochemical impedance of steel in inhibited ammonium sulfate solution

D.B. Vershok and N.P. Andreeva

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia
e-mail: dvershok@mail.ru

Abstract

The effect of inhibition and holding time of low-carbon steel in 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on the appearance of the electrochemical impedance spectrum was studied. Equivalent electrical circuits (EEC) were selected and their elements were calculated. It was shown that the spectrum in a pure solution is described by a modified Mansfeld scheme, and in an inhibited solution – by the Randles-Erschler scheme. It was shown that the calculation of EEC elements is in good agreement with the results obtained by ellipsometry.