

В.В. Паршутин*, Н.С. Шолтоян*, С.П. Сидельникова*, Г.Ф. Володина *, О.А. Болога **,
В.Н. Шафранский **, Н.В. Гэрбэлэу **

ВЛИЯНИЕ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ В ВОДЕ

* *Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

** *Институт химии АН РМ,
ул. Академией, 3, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

Известно эффективное использование в качестве ингибиторов коррозии сталей в воде гидразина [1–5] или серосодержащих его производных, например тиомочевины [4, 5]. Целесообразно изучить влияние других производных гидразина на коррозионный процесс сталей в воде. Ранее нами была исследована гидразин-1,1-диуксусная кислота как ингибитор коррозии углеродистой стали Ст.3 в водных средах [6].

Целью данной работы является исследование влияния на коррозию сталей в воде тиосемикарбазида $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH}_2$ (Thsc), представляющего собой одноокислотное основание, более слабое, чем гидразин [7].

Методика

Коррозионные испытания проводили в кишиневской водопроводной воде, химический состав которой с учетом сезонных отклонений соответствовал (мг/л): CO_3^{2-} – 6; HCO_3^- – 98,0; SO_4^{2-} – 204,0; Cl^- – 57,0; Ca^{2+} – 72,5; Mg^{2+} – 19,5. Величина рН изменялась в пределах 7,2–7,6, а общая жесткость равнялась 5,22 ммоль/л при общем солесодержании 457,0 мг/л. Такую воду можно охарактеризовать как средне жесткую или умеренно жесткую [8, 9]. По значению индекса Ланжелье (–0,08) ее состояние близко к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода по квалификации И.Л. Розенфельда [5] относится к сильноагрессивным средам.

Использовали образцы из стали Ст.3 с химическим составом (%): С – 0,2; Мп – 0,65; Si – 0,25; Ст – 0,25; остальное – железо. Коррозионные испытания образцов размером 50x25x3 мм проводили при полном погружении в раствор на одинаковую глубину при доступе воздуха. Их исходную шероховатость задавали шлифованием. Потери от коррозии регистрировали гравиметрически. Содержание кальция и железа в растворе либо в осадке на дне сосуда определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе ААС-1 или фирмы Перкин-Эльмер. Эффект действия ингибитора количественно оценивали по критерию степени защиты, определяемому по формуле $Z = (k - k_1)/k \cdot 100\%$, где k_1 и k – скорости коррозии металла соответственно с применением ингибитора и без него. Степень защиты характеризует полноту подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов использовали также коэффициент торможения $\gamma = k/k_1$, показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора.

Перед опытом образцы тщательно обезжировали венской известью и высушивали фильтровальной бумагой. После испытаний их вынимали и высушивали в эксикаторе над слоем прокаленного CaCl_2 . Боковые поверхности образцов изолировали лаком. Удаление продуктов коррозии осуществляли в 0,5 М растворе соляной кислоты с добавлением 0,5% уротропина.

Фазовый состав продуктов коррозии изучали методом рентгенофазового анализа на универсальных дифрактометрах HZG-4В и ДРОН-3М при кобальтовом излучении. УФ-спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре Specord-40, а ИК-спектры продуктов коррозии – на Specord-M80.

Действие ингибитора на электрохимическое поведение стали оценивали по величине стационарного потенциала и по анодным потенциодинамическим кривым. Использовали потенциостаты П-5827М и ПИ-50-1.1 со скоростью развертки $5 \cdot 10^{-3}$ В/с и стандартную электрохимическую ячейку с плоским электродом (рабочая площадь 1 см^2) с изолированными боковыми и задней поверхностями.

© Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф., Болога О.А., Шафранский В.Н., Гэрбэлэу Н.В., Электронная обработка материалов, 2005, № 5, С. 77–88.

Потенциалы замерыли относительно хлорсеребряного электрода, а затем пересчитывали их значения относительно нормального водородного электрода. Принудительное движение раствора задавали с помощью магнитной мешалки с интенсивностью, соответствующей скорости массопереноса, наблюдаемой на дисковом вращающемся электроде со скоростью вращения до 200 об/мин. Влияние тиосемикарбазида на анодные потенциодинамические зависимости изучали как в воде, так и на фоне 0,1 н раствора Na_2SO_4 во избежание высокой омической составляющей.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Вначале на образцах наблюдали точечную коррозию вдоль рисок от шлифования. Затем она захватывает все большую поверхность. Пузырьки газа на образцах и над ними и затхловатый запах появляются уже в первые сутки экспонирования. Впоследствии число пузырьков увеличивается, а запах усиливается. При испытаниях часть продуктов коррозии сползает с образцов на дно сосуда, а при выемке образцов из стакана с их поверхности смываются продукты коррозии рыжеватого цвета. На поверхности остается темная пленка, увеличивающаяся со временем экспонирования. Раствор постепенно желтеет, тем интенсивнее, чем продолжительнее испытания.

Эксперименты показывают, что при коррозии стали в воде без ингибитора вначале наблюдается монотонное убывание скорости коррозии по параболическому закону (рис. 1, кривая 1). Благодаря постепенному формированию на корродирующей стальной поверхности нерастворимых продуктов окисления (оксидов и гидроксидов железа), а также осаждению солей (кальцита CaCO_3 и сульфатов железа) и затруднению диффузии компонентов раствора через эти отложения скорость коррозии замедляется. После 120 часов испытаний устанавливается динамическое равновесие, количество осадков и их проницаемость стабилизируются, скорость коррозии стали становится практически постоянной, уменьшаясь с 21 г/(м²·сут) при 8 часах испытаний до 4,6 г/(м²·сут). При этом с увеличением продолжительности экспонирования до 48 часов pH раствора растет для чистой воды от значения 7,5 до 8,5, оставаясь постоянным с дальнейшим увеличением длительности испытаний (рис. 2, кривая 1).

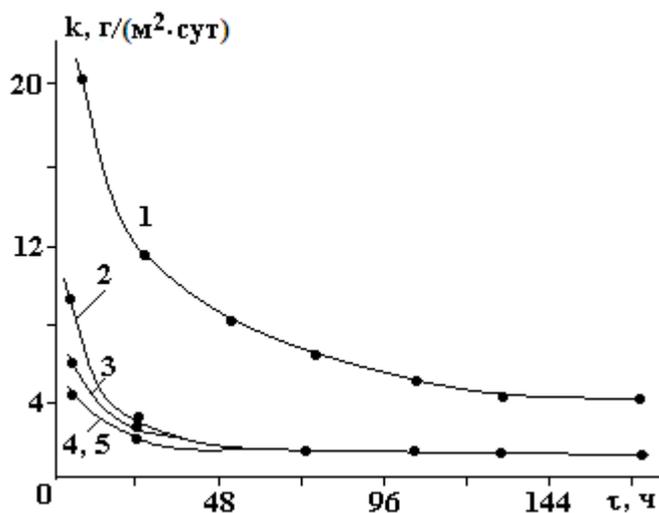


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,4; 4 – 0,45; 5 – 0,5

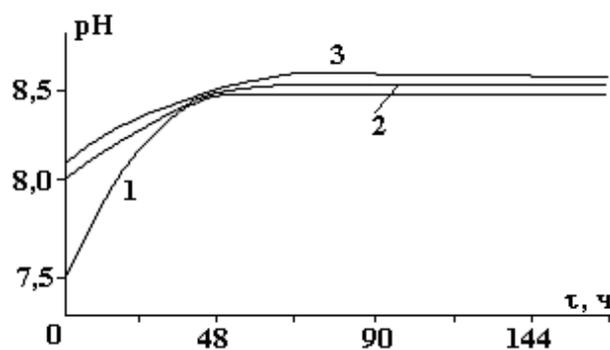


Рис. 2. Влияние продолжительности испытаний на pH среды при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5

Следует отметить, что в этом случае набор продуктов коррозии меньше, чем при натуральных испытаниях погружного электронасоса в скважине [11]. При этом не успевает образоваться магнетит Fe_3O_4 , существенно снижающий скорость коррозии стали. На корродирующей поверхности зафиксированы оксид и гидроксид железа – маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$. Обнаружены следы карбонатных отложений в виде кальцита CaCO_3 и небольшое количество сульфатов. В основном снижение скорости коррозии определяется формированием на корродирующей поверхности пленки маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Внесение в воду Thsc, не меняя характера зависимости скорости коррозии от времени испытаний, приводит к более быстрому (при 48–72 часах экспонирования) установлению динамического равновесия и более значительному уменьшению скорости коррозии. Например, с 21 г/(м²·сут) при 8 часах испытаний и 6,6 г/(м²·сут) при 72 часах в воде без ингибитора до 9,52 г/(м²·сут) и 1,4 г/(м²·сут) соответственно при концентрации ингибитора, равной 0,1 г/л. С увеличением концен-

трации Thsc уменьшение скорости коррозии стали еще значительнее (рис. 1, кривые 2–5). При этом наибольшее влияние концентрации ингибитора отмечается при 8 часах выдержки (рис. 1 и рис. 3, кривая 1), но с увеличением времени испытаний до 72 часов и более это влияние становится все менее значительным (рис. 3, кривые 2–4).

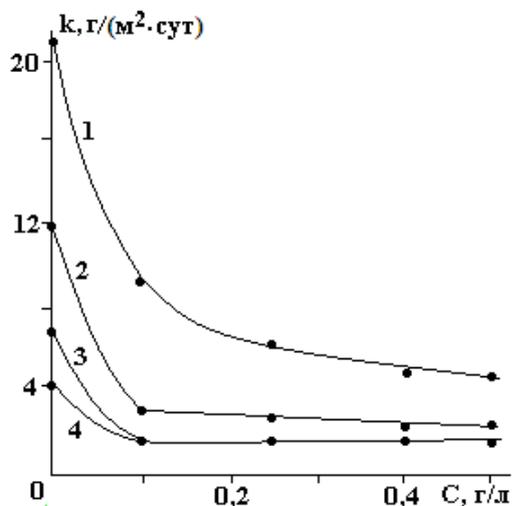


Рис. 3. Влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии при длительности испытаний, ч: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 72; 4 – 168

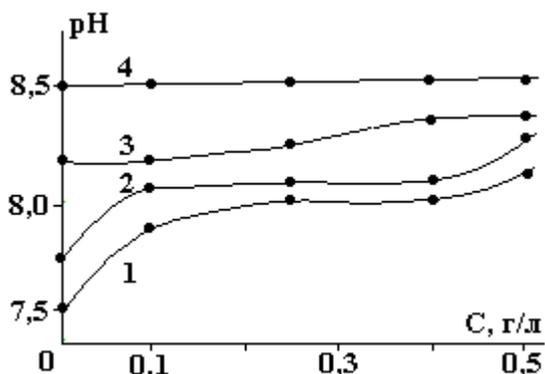


Рис. 4. Влияние концентрации ингибитора на pH среды при длительности испытаний, ч: 1 – 0; 2 – 8; 3 – 24; 4 – 168

Введение ингибитора, являющегося одноокислотным основанием [7], несколько подщелачивает воду, причем тем больше, чем выше его концентрация. Например, со значения pH, равного 7,5 у чистой воды, до величины 8,1 при концентрации Thsc 0,5 г/л. В процессе испытаний в первые 72 часа значения pH увеличиваются, что коррелирует с изменением скорости коррозии стали (рис. 1). При дальнейшем увеличении длительности экспонирования pH остается практически постоянным, оставаясь чуть выше, чем при коррозии в воде без ингибитора (рис. 2).

Изменения pH раствора от концентрации Thsc наиболее значительны при малых временах испытаний (рис. 4). При увеличении времени экспонирования до 168 часов pH среды достигает максимального значения и не зависит от концентрации ингибитора.

Таблица 1. Влияние концентрации ингибитора и времени испытаний на параметры коррозионного процесса стали Ст.3 в воде

Концентрация ингибитора, г/л	Время испытаний τ , ч	Коэффициент торможения γ	Степень защиты Z, %
0,1	8	2,21	54,67
	24	4,02	75,05
	72	4,23	76,33
	168	3,00	66,67
0,25	8	3,35	70,19
	24	4,53	77,94
	72	4,08	79,17
	168	3,21	68,81
0,4	8	4,83	79,29
	24	4,86	79,41
	72	5,74	82,58
	168	3,36	70,24
0,5	8	4,72	78,80
	24	4,93	79,71
	72	5,19	80,75
	168	3,00	66,67

Величина коэффициента торможения γ имеет максимум при 72 часах испытаний (табл. 1). Он наиболее выражен при концентрации Thsc, равной 0,1 г/л: при 8 часах экспонирования γ равен 2,21, в максимуме составляет величину 4,23, а при 168 часах его значение падает до 3,0. Повышение концен-

трации ингибитора приводит к росту величины коэффициента торможения. Так, при концентрации Thsc, равной 0,4 г/л, при 72 часах экспонирования она уже равна 5,74. Следует отметить, что повышение содержания Thsc в среде до 0,5 г/л несколько снижает величину γ .

Подобные зависимости от времени испытаний и концентрации ингибитора наблюдаются и для степени защиты Z (табл. 1). При этом ее минимальное значение составляет 54,67% (концентрация Thsc 0,1 г/л, время испытаний 8 часов), а максимальное – 82,58% (соответственно 0,4 г/л и 72 часа). Это позволяет по классификации Д.С.Робинсона [10] отнести ингибитор к «хорошим», тем более что верхний предел Z близок к значениям «отличный».

Рентгенофазовый анализ показывает, что через 48–72 часа в присутствии ингибитора на корродирующей поверхности формируется защитная пленка, в то время как в воде без Thsc она образуется через 120 часов. Пленка в присутствии Thsc состоит из кубического оксида γ -Fe₂O₃, небольших количеств оксида α -Fe₂O₃, лепидокрокита γ -FeOOH и акагениита β -Fe₂O₃·H₂O. Защитное действие этой пленки, возможно, усиливается адсорбцией ингибитора или продуктов его разложения, а также формированием на корродирующей поверхности мелкодисперсных осадков при больших временах выдержки, о чем свидетельствует уширение линий дифрактограмм. Обнаружены также следы кальцита CaCO₃ и зафиксированы четкие сильные линии $d = 3,39, 2,69, 2,48, 2,37$ и $1,74$, которые, вероятнее всего, соответствуют марказиту FeS₂. Известно, что дисульфид железа не растворим в воде [12], поэтому его осаждение в порах оксидно-гидроксидной пленки должно способствовать уменьшению скорости коррозии стали.

Количество прокорродировавшего железа Fe_{общ} во времени (по результатам атомно-абсорбционного анализа растворенных в кислоте осадков) возрастает линейно от 37,3 мг/л при 24 часах до 105 мг/л при 288 часах (табл. 2). При этом в самой коррозионной среде его (Fe_{р-р}) остается очень мало (порядка 0,1 мг/л) независимо от времени экспонирования. Основное количество ионизированного железа включается либо в защитные слои, формируемые на корродирующей поверхности стали (Fe_{пов}), либо в осадок, осаждающийся на дно стакана (Fe_{ос}). Следует отметить, что к 72 часам испытаний большая его часть остается в поверхностной защитной пленке, но с увеличением времени экспонирования до 120 часов и более преобладает его переход в осадок. Как и в случае ингибирования коррозии стали глюконатом [13] или бороглюконатом кальция [14], наблюдается убывание содержания кальция в среде со временем экспонирования. Характер этого процесса примерно одинаков. Он происходит в основном за 48–72 часа (уменьшение до 20%). С последующим увеличением времени испытаний содержание кальция в растворе остается практически постоянным.

Таблица 2. Влияние времени испытаний на параметры коррозионного процесса в воде + 0,5 г/л Thsc

Время испытаний τ , ч	Количество железа, мг/л				Fe _{пов} /Fe _{ос}	Fe _{общ} /Fe _{пов}	Fe _{общ} /Fe _{ос}	Ca, мг/л
	прокорродировавшего всего, Fe _{общ}	в поверхностной пленке, Fe _{пов}	в осадке на дне сосуда, Fe _{ос}	в растворе, Fe _{р-р}				
0	–	–	–	0,02	–	–	–	75,5
24	37,3	29,32	7,87	0,113	3,73	1,28	4,74	68,5
48	50,0	35,20	14,67	0,12	2,40	1,42	3,41	62,6
72	58,3	37,44	20,73	0,13	1,81	1,56	2,81	61,7
120	87,7	39,40	48,17	0,13	0,82	2,23	1,82	61,7
288	105,0	40,87	64,0	0,133	0,64	2,57	1,64	58,8

В защитной пленке и осадке на дне сосуда накапливаются также и продукты взаимодействия ионизированного железа с Thsc и компонентами его разложения, о чем свидетельствуют данные химического анализа (табл. 3). Содержание углерода несколько уменьшается после 72 часов испытаний, а после 120 часов – резко возрастает, достигая при 37 сутках экспонирования величины 8,66%. Относительно высокий рост содержания углерода в продуктах коррозии, по-видимому, объясняется, с одной стороны, включением в них продуктов взаимодействия железа с Thsc и компонентами его разложения, а с другой – за счет осаждения кальцита CaCO₃ в результате взаимодействия в растворе Ca²⁺ с имеющимся в воде ионом HCO₃⁻.

Таблица 3. Влияние времени испытаний на состав продуктов коррозии в воде, содержащей 0,5 г/л Thsc (* отмечены продукты коррозии в осадке на дне сосуда)

Время испытаний, сут	Состав продуктов коррозии, вес. %		
	C	H	N
3	3,28	2,78	1,20
5	2,25	1,69	0,81
7	6,20	1,75	0,5
37	8,66	1,84	нет
5*	2,25	1,64	0,81
7*	7,08	1,48	0,81

Содержание водорода в защитной пленке имеет максимум при 72 часах испытаний (2,78%), снижается до 1,69% при 120 часах, а с последующим ростом времени экспонирования очень медленно увеличивается. Содержание азота невелико (0,81%) при 72 и 120 часах испытаний, а при последующем увеличении времени выдержки он вообще не обнаруживается в продуктах коррозии. Следует отметить близкий химический состав покровных слоев на стали и осадков, осевших на дно стакана (при одинаковых временах экспонирования).

Изучение УФ-спектров поглощения коррозионной среды с Thsc показывает, что в ней до 72 часов испытаний идет процесс накопления соединений, приводящий к росту интенсивности поглощения УФ раствором (рис. 5 и 6). Однако с последующим увеличением времени экспонирования оптическая плотность среды снижается до значений, практически соответствующих раствору, содержащему воду и 0,5 г/л Thsc, в котором сталь еще не корродировала. Следует отметить тот факт, что максимуму оптической плотности раствора, наблюдаемому при 72 часах испытаний, соответствует максимальная величина степени защиты Z (рис. 6).

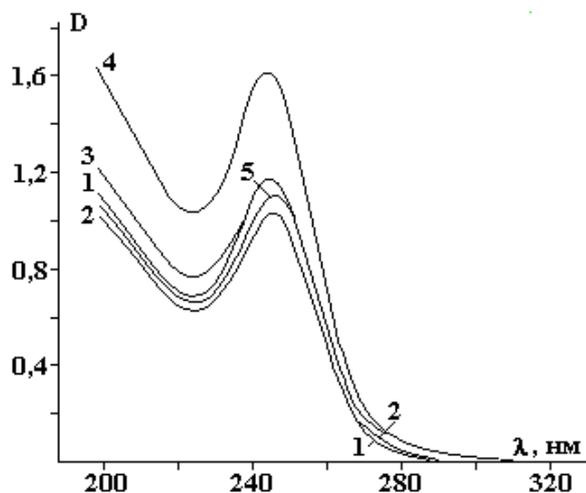


Рис. 5. УФ-спектры поглощения воды с добавкой 0,5 г/л Thsc при времени коррозии стали Ст.3, ч: 1-0; 2-24; 3-48; 4-72; 5-288

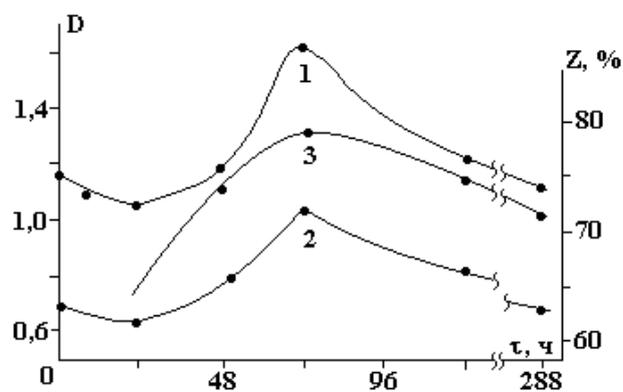


Рис. 6. Влияние времени испытаний на интенсивность поглощения коррозионной среды (вода +0,5 г/л Thsc) в максимуме кривой поглощения (1) и ее минимуме (2) (см. рисунок 5) и степени защиты (3)

Если к продуктам коррозии, собранным после 72 часов экспонирования, долить раствор соляной кислоты, то они частично растворятся и на спектре поглощения появляется полоса (333 нм), характерная для FeCl₃. Полоса 235 нм, характерная для раствора воды с Thsc, при этом отсутствует. Однако надо иметь в виду, что остается еще часть продуктов коррозии, не растворившихся в HCl.

Изучение ИК-спектров продуктов коррозии (рис. 7-9 и табл. 4) и анализ литературы [15-18] позволяют сделать некоторые выводы об их составе. При коррозии стали в воде в присутствии кислорода воздуха на ее поверхности, как показывает химический анализ, образуется слой оксидо-гидроксидных веществ с некоторыми следами кальцита CaCO₃. Полосы поглощения в ИК-спектрах соскоба с образца подтверждают данный вывод: ν(OH) ≈ 3400 и 3150 см⁻¹, δ(H₂O) = 1600-1630 см⁻¹, ρ(H₂O) = 940-950 см⁻¹ и др. Полоса δ(MeOH) = 1130-1150 см⁻¹, по-видимому, сигнализирует о наличии гидроксидов железа, например FeO(OH) или же Fe₂O₃·nH₂O. Об этом же свидетельствуют и полосы поглощения с максимумом при ~850 и 700 см⁻¹. Раствор остается прозрачным и практически бесцветным, а на дне стакана наблюдается рыжий осадок Fe(OH)₃.

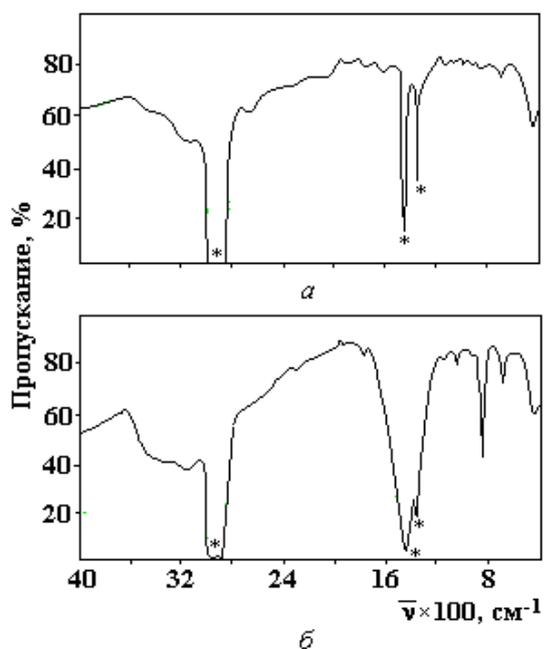


Рис. 7. ИК-спектры поглощения продуктов коррозии на стали Ст.3 в вазелиновом масле: а – в чистой воде; б – вода + 0,5 г/л Thsc. Время выдержки 40 суток. Звездочкой здесь и на других рисунках отмечены полосы поглощения вазелинового масла

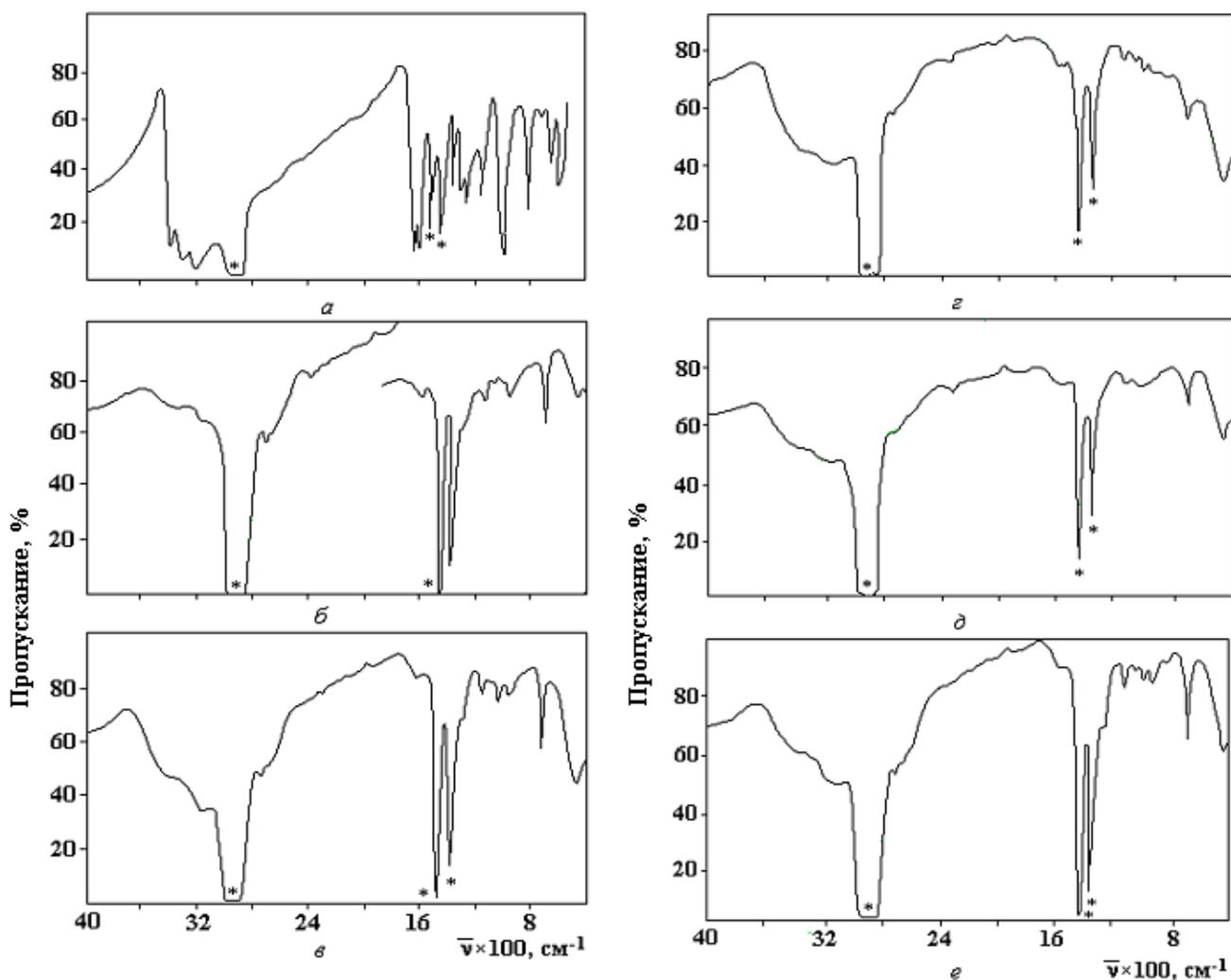


Рис.8. ИК-спектры поглощения в вазелиновом масле тиосемикарбазида (а) и продуктов коррозии стали Ст.3 в воде с добавкой 0,5 г/л Thsc при временах выдержки, час: б – 24; в – 48; г – 72; д – 120; е – 286

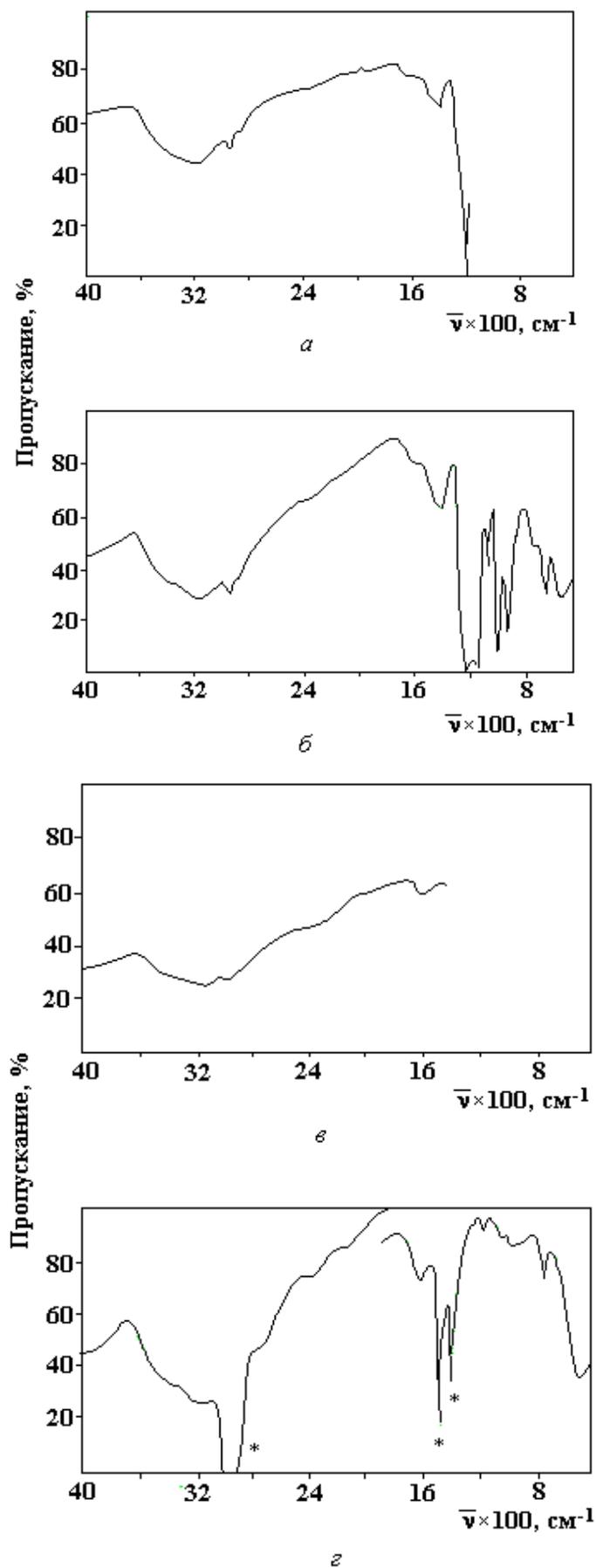


Рис. 9. ИК-спектры поглощения во фторированном (а – в) и вазелиновом масле (г) продуктов коррозии стали Ст.3 в воде + 0,5 г/л Thsc (а,б) и осадка со дна стакана (в,г) при времени выдержки, час: а – 48; б, в, г – 168

Таблица 4. ИК-спектры (см^{-1}) соскобов с прокорродировавшей поверхности стали Ст.3 без Thsc, а также при 0,5 г/л Thsc

Проба	$\nu(\text{NH})$ Thsc $\nu(\text{OH})$ H_2O	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ обертон	$\nu(\text{C}=\text{O})$ RCOOH обертон	$\delta(\text{NH}_2)$ Thsc $\delta(\text{H}_2\text{O})$ H_2O	$\nu(\text{C}-\text{N})$ $\delta(\text{NH}_2)$ Thsc	$\nu(\text{C}-\text{N})$ Thsc $\delta(\text{OH})$ H_2O	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{NCN})$ Thsc	$\delta(\text{MeOH})$ $\rho(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CN})$ $\delta(\text{NCN})$	$\delta(\text{MeOH})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$ $\rho(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$ $\nu(\text{M}-\text{N})$ $\nu(\text{FeS})$
Тиосеми-карбазид	3400 с 3280 с 3180 с	–	–	1630 с	1545 с	1345 ср 1295 с	1170 с 805 с	–	1000 с	–	–	–
Сталь + + H_2O + O_2 120 часов	3420 п 3150 с	2060 ср	–	1600 сл	1550 сл	1300 ср	–	1135 ср 950 ср	998 ср	860 ср	700 сл	450 с
Сталь + Thsc + H_2O + O_2 24 часа	3400 п 3150 с	–	1776 п	1600 сл	1540 сл	1300 ср	–	1140 ср 950 ср	1100 сл	845 с	705 ср	450 ср
37 часов	3400 п 3150 сл	–	1780 сл	1600 п	1540 сл		–	1150 сл 950 сл	1000 сл	870 сл	700 с	450 ср
48 часов	3400 п 3150 сл	–	1780 сл	1600 п	1540 сл	1345 ср 1300 ср	–	1130 ср 945 ср	995 ср	860 сл	700 с	450 с
72 часа	3420 п 3150 с	–	–	1630 ср	1550 сл	1350 п 1300 п	–	1135 ср 1000 ср	1000 ср	870 сл	700 с	450 с
120 часов	3400 п 3150 ср	2150 ср 2060 ср	–	1630 ср	1550 сл	1350 п 1300 п	–	1140 сл 950 ср	997 сл	870 сл	700 с	450 с
288 часов	3400 п 3150 ср	–	–	1610 ср	1550 сл	1350 п 1300 сл	–	1135 ср 940 сл	940 сл	860 сл	700 с	450 с

При введении в воду 0,5 г/л Thsc процесс коррозии заметно замедляется. При этом образующаяся на корродирующей поверхности стали пленка более плотная и темная, состав ее усложняется из-за включения продуктов разложения и окисления ингибитора, а также различных их комплексов с ионами железа. Опыты проводили во времени (24, 37, 48, 72, 120, 288 часов) с анализом как соскобов продуктов коррозии с образца, так и сухих остатков со дна стакана после испарения жидкой фазы. В спектрах соскобов Thsc как таковой отсутствует, однако присутствуют его фрагменты: $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NCN})$ и др., вплоть до появления полосы поглощения при ~ 2150 или 2060 см^{-1} , которые могут быть отнесены к $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, то есть к образованному в процессе коррозии соединению типа $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$ или $\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$. По виду полосы поглощения вряд ли это поглощение может быть отнесено к какому-либо обертону.

Появление в первые часы экспонирования (24–48 часов) полосы поглощения в области $1770\text{--}1780 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к появлению следов кислоты R-COOH, которая со временем превращается в другие продукты. В спектрах соскобов продуктов коррозии в присутствии Thsc наблюдаются и полосы оксидных и гидроксидных продуктов, как это имело место и в отсутствие промотора (Thsc).

Следует отметить, что во времени коррозия стали в присутствии Thsc проходит в несколько раз медленнее, судя по массе соскобов и интенсивности соответствующих полос поглощения. Тем самым данные спектрального анализа подтверждают и промотирующую способность Thsc.

Интересно, что на ИК-спектрах продуктов коррозии, осевших на дно стакана, отмечены те же частоты, что и у защитных слоев на стали. Это свидетельствует о схожести их химического состава и о тождественном механизме их образования.

Таблица 5. Влияние времени испытаний и концентрации Thsc на значения стационарного потенциала ($\varphi_{\text{ст}}$, мВ) в водопроводной воде

τ , мин	Концентрация Thsc, г/л			
	0	0,125	0,25	0,5
0	-385	-300	-300	-165
1	-400	-315	-310	-185
2	-410	-330	-330	-220
3	-430	-345	-360	-260
4	-450	-355	-365	-280
5	-465	-360	-375	-290
6	–	-365	-380	-300
7	–	-370	-385	-310
8	–	–	-388	-315
9	-470	-375	-390	-325
10	-475	-380	-390	-330
15	-480	-388	-400	-350
20	-485	-420	-405	-360
25	-490	-425	-410	-368
30	-495	-430	-415	-375
40	-498	-430	-420	-380
50	-500	-435	-430	-385
60	-500	-440	-470	-395
90	-502	-445	-490	-400
120	-502	-455	-490	-410
160	-505	-455	-485	-425
200	-505	-455	-450	-428
300	-510	-460	-450	-430
1440	-510	-500	-500	-440
2880		-500	-500	-450

Изучение анодного поведения стали в водной среде в присутствии Thsc и без него показало, что стационарный потенциал стали в водопроводной воде в момент погружения образца в среду равен -385 мВ (табл. 5 и рис. 10). За первые 10 мин он сдвигается в отрицательную сторону на 85 мВ до значения, равного -470 мВ, а за 300 мин он медленно разлагается еще на 35 мВ до значения

-505 мВ. При дальнейшем увеличении времени выдержки он практически остается постоянным. Таким образом, основное разблагораживание потенциала происходит очень быстро, когда фазовые превращения на корродирующей поверхности еще не успевают произойти. Формирование защитной пленки продуктов коррозии, замедляющей процесс ионизации металла и состоящей прежде всего из маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (как указано выше), завершается только к 120 часам экспонирования (рис. 1, кривая 1). Однако это уже практически не влияет на величину потенциала.

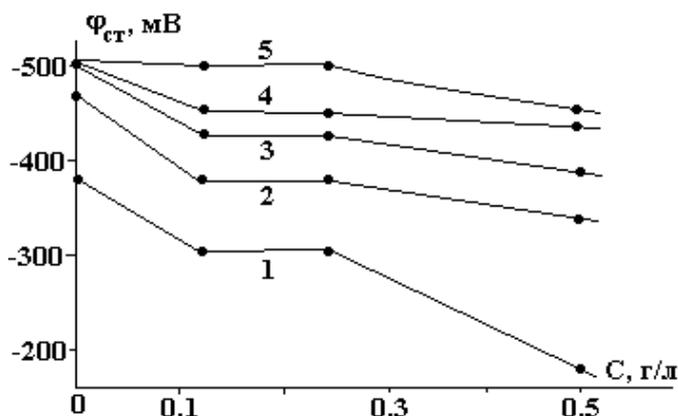


Рис.10. Влияние концентрации Thsc на значение $\varphi_{ст}$ при времени испытаний, мин: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 300; 5 – 1440

С добавлением в воду Thsc стационарный потенциал стали сдвигается в положительную сторону тем больше, чем выше концентрация ингибитора (рис. 10, табл. 5). Но с ростом времени экспонирования его значения сдвигаются в отрицательную сторону. При этом если при концентрации, равной 0,125 и 0,25 г/л, активирование в основном заканчивается примерно за то же время, что и в воде, то при большем содержании ингибитора оно идет значительно быстрее. Следует отметить близкие значения $\varphi_{ст}$ во времени при этих концентрациях Thsc. Наиболее существенное разблагораживание потенциала наблюдается при концентрации Thsc, равной 0,5 г/л: с -165 мВ в момент погружения образца в раствор до -410 мВ за 120 мин выдержки.

Данные, приведенные на рис. 10, характеризуют влияние концентрации ингибитора на значения $\varphi_{ст}$ при различных временах экспонирования. Видно, что с увеличением содержания Thsc он сдвигается в положительную сторону. Это особенно заметно при малых временных выдержках. Так, в момент погружения образца в среду $\varphi_{ст}$ от величины -385 мВ в чистой воде облагораживается до значения -165 мВ в воде с содержанием Thsc, равным 0,5 г/л. При этом, чем больше время испытаний, тем меньше степень облагораживания потенциала.

Анодные потенциодинамические кривые, снятые в водопроводной воде (рис. 11,а и б), показывают сложную зависимость их хода от величины добавки ингибитора. В стационарном режиме (рис. 11,а) при значениях потенциалов от -0,3 до 0,0 В добавка Thsc в 0,125 г/л вызывает наибольшую активацию анодного растворения. Однако дальнейшее увеличение концентрации Thsc неоднозначно воздействует на анодный процесс растворения стали, активируя его при содержании ингибитора 0,5 г/л и затрудняя при 0,25 г/л.

С разверткой потенциала в положительную сторону ток анодного растворения нарастает с большей скоростью, чем без ингибитора. Однако с увеличением его концентрации ограничения протекания анодного процесса усиливаются. Перемешивание раствора не меняет характера зависимости $i - \varphi$ от концентрации Thsc, но она выявляется четче и одни и те же значения тока достигаются при более положительных потенциалах, чем в стационарном режиме, что, вероятно, связано с ускорением подвода реагентов к растворяющейся поверхности электрода.

Поляризационные зависимости, снятые на фоне 0,1 н Na₂SO₄, однозначно показывают ингибирующее действие добавки Thsc на анодный процесс растворения стали, тем большее, чем выше его концентрация (рис. 12,а и б). Однако даже в стационарном режиме те же токи, что и при снятии зависимости $i - \varphi$ в чистой воде и с добавкой Thsc, достигаются при более положительных потенциалах. Подобное явление было отмечено и при выявлении влияния концентрации бороглюконата кальция на анодное растворение стали (в качестве фона там был использован 0,5 М раствор ацетата натрия) [14].

При перемешивании раствора в присутствии Na₂SO₄ влияние подвода электролита к поверхности электрода на замедление процесса ионизации более существенно, чем при снятии поляризационных кривых в воде без фона (с Thsc и без него).

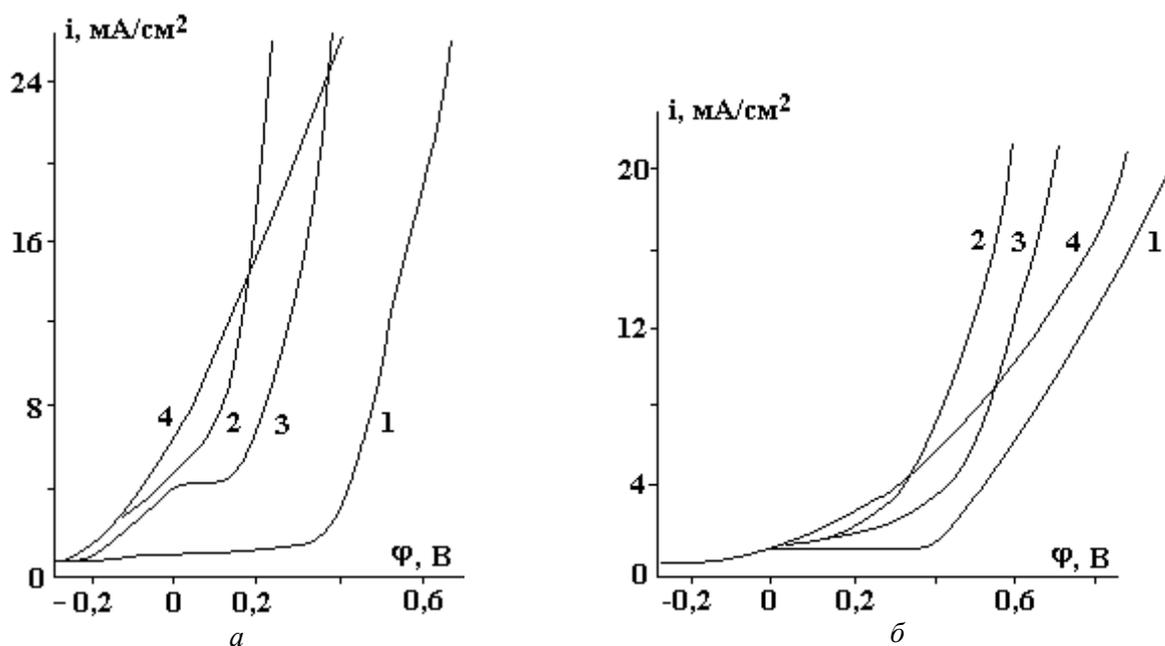


Рис.11. Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст.3 в водопроводной воде в зависимости от концентрации Thsc (г/л): 1 – 0; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5 (а – стационарный процесс, б – с перемешиванием)

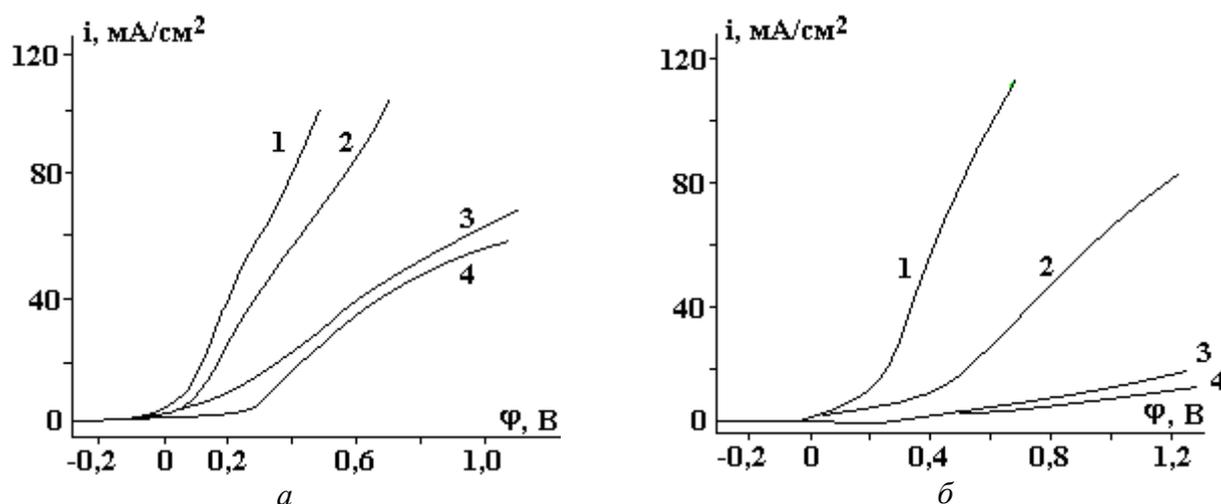


Рис. 12. Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст.3 в 0,1 н растворе Na_2SO_4 в зависимости от концентрации Thsc (г/л): 1 – 0; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5 (а – стационарный процесс, б – с перемешиванием)

Анализируя вышеизложенное и литературные данные, можно высказать некоторые предположения о механизме ингибирования коррозии стали в воде с тиосемикарбазидом, который по химическим свойствам напоминает тиомочевину [19, 20].

Коррозия стали в этих условиях протекает следующим образом. Сталь начинает корродировать. Растворение поверхности сопровождается адсорбцией ингибитора на ее активных участках. Стационарный потенциал растворения стали в начальный момент сдвигается в отрицательную сторону как в присутствии, так и в отсутствие ингибитора. Однако выход на постоянное значение потенциала в присутствии Thsc происходит быстрее. Наличие ингибитора затрудняет процесс ионизации, сдвигая стационарный потенциал в положительную сторону. Наряду с этим при определенных условиях возможно разложение ингибитора с образованием различных продуктов, в том числе и тиомочевины, которая в щелочной среде разлагается с выделением H_2S , NH_3 и CO_2 [5]. Одновременно с участием кислорода воздуха тиомочевина подвергается гидролизу и окислению с образованием мочевины и других продуктов [20]. Идет окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , образование на корродирующей поверхности пленки из оксидов и гидроксидов железа и взаимодействие ионов железа с фрагментами Thsc с образованием нерастворимых комплексов и включение последних в покровные слои. Одновременно

с этим при взаимодействии ионов железа с сероводородом образуется марказит (дисульфид железа) и тоже включается в состав покровной пленки, повышая, с одной стороны, ее защитные свойства, а с другой – увеличивая адсорбцию ингибитора на корродирующей поверхности [5]. Этот процесс заканчивается к 72 часам экспонирования, когда достигаются максимальные защита от коррозии Z и оптическая плотность среды и стабилизируется величина pH. При дальнейшем увеличении времени испытаний устанавливается динамическое равновесие и ионизация металла происходит на минимальном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая очистка теплоэнергетического оборудования / Под ред. Т.Х. Маргуловой. М., 1969.
2. Маргулова Т.Х. Применение комплексов в теплоэнергетике. М., 1973.
3. Путилова И.Н., Балезин И.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. М., 1958.
4. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л., 1968.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977.
6. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П. и др. Гидразин-1,1-диуксусная кислота как ингибитор коррозии углеродистой стали Ст.3 в водных средах // Электронная обработка материалов. 2003. № 2. С. 84–92.
7. Химическая энциклопедия. Т. 4. М., 1965. С.787–789.
8. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. Л., 1988.
9. Аلكин О.А. Основы гидрохимии. М., 1970.
10. Робинсон Д.С. Ингибиторы коррозии. М., 1983.
11. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С. Коррозия сталей в модельных средах, природных и технических водах // Электронная обработка материалов. 1998. № 5–6. С. 32–52.
12. Железа сульфиды // Химическая энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 137.
13. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С., Андреева Л.Н. и др. Ингибирование глюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде // Электронная обработка материалов. 1999. № 1. С. 43–55.
14. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. II. Динамика изменения состава коррозионной среды. Анодное поведение стали // Там же. 1999. № 6. С. 40–47.
15. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
16. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
17. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971.
18. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
19. Тиосемикарбазид // Химическая энциклопедия. 1967. Т. 5. С. 166.
20. Тиомочевина // Там же. С. 158–159.

Поступила 25.02.05

Summary

The process of steel st.3 corrosion in water with additives of tiosemicarbazide has been tested by gravimetric, electrochemical and physico-chemical (UV- and IR spectroscopy, X-Ray data, atomic absorptive spectroscopy) methods. It was shown that addition of tiosemicarbazide in water effectively protected steel against corrosion. The corrosion rate was 2.2–5.7 times slower and degree of protection increased up to 55.0–82.6 %.