

В. В. Паршутин\*, Н. С. Шолтоян\*, С. П. Сидельникова\*, Г. Ф. Володина\*,  
А. В. Коваль\*, О. А. Болога\*\*, В. Н. Шофранский\*

## ВЛИЯНИЕ ТИОКАРБОГИДРАЗИДА НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ Ст. 3 В ВОДЕ

\* *Институт прикладной физики АН РМ,*

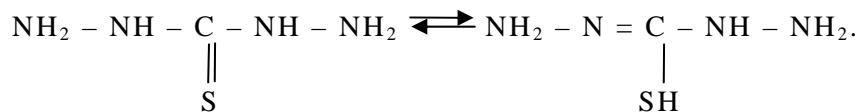
*ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

\*\* *Институт химии АН РМ,*

*ул. Академией, 3, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, [vlad.parshutin40@mail.ru](mailto:vlad.parshutin40@mail.ru)*

Ранее нами было изучено серосодержащее производное гидразина тиосемикарбазид  $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH}_2$  (ТСК) как ингибитор коррозии стали Ст. 3 в водных средах [1]. Он содержит только одну группу  $-\text{NH}-$  и представляет собой однокислотное основание, более слабое, чем гидразин.

Цель данной работы – исследование влияния тиокарбогидразида  $\text{NH}_2\text{-NH-CS-NH-NH}_2$  (ТКГ), имеющего по сравнению с ТСК две симметричные группы  $-\text{NH-NH}_2$ , на коррозию сталей в воде. Отличия в химическом строении определяют различную структуру образуемых комплексных соединений и различное химическое поведение. Так, ТКГ соединяет в себе кислотные и основные свойства, является амфотерным и растворяется в разбавленных основаниях и кислотах. Однако точные измерения кислотности и основности, очевидно, не были сделаны, но известно, что рН чистого раствора ТКГ в свободной от  $\text{CO}_2$  воде составляет 6,95 [2]. Слабые кислотные свойства могут быть обусловлены подвижностью водорода, примыкающего к тиокарбонильной группе, и способностью преобразовываться в изоформу:



Наличие изоформы также может приводить к образованию различных окрашенных комплексов с центральным атомом металла.

ТКГ может вести себя и как двухкислотное основание, образуя дигидрохлориды и моносульфаты, наличие которых устанавливалось титрованием в водных растворах. Однако от свойств карбогидразида химические свойства ТКГ отличны благодаря наличию  $\text{C}=\text{S}$  – группы, которая химически более активна, чем кето-группа  $\text{C}=\text{O}$ .

Таким образом, следует ожидать, что различия в строении и свойствах ТКГ по сравнению с ТСК приведут к отличному от ТСК влиянию на коррозию стали в воде.

### Методика эксперимента

При проведении экспериментов использовали методику, подробно описанную в [1]. Коррозионной средой служила кишиневская водопроводная вода, по химическому составу средне-жесткая или умеренно жесткая. 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 [3] относится к сильноагрессивным средам.

Скорость коррозии определяли гравиметрически. 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 применяли также коэффициент торможения  $\gamma = k/k_1$ , показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора.

Для изучения продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности стали и осевших на дно стакана, проводили элементный химический анализ (на С, Н и N), рентгенофазовый анализ на универсальных дифрактометрах HZG-4В и ДРОН-3М при кобальтовом излучении и инфракрасную спектроскопию на спектрофотометрах Specord-M80 и Spectrum 100-FT-IR, Perkin-Elmer. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродированных образцах, а для

элементного анализа и ИК-спектров использовали соскобы продуктов коррозии, а также сухой осадок продуктов, осевших на дне стакана в процессе коррозии. Наличие продуктов взаимодействия ионов железа с ингибитором и фрагментами его разложения изучали с помощью УФ-спектров поглощения растворов, полученных с использованием спектрофотометра Specord-40.

Влияние тиокарбоната на анодные потенциодинамические зависимости в стационарных условиях и при перемешивании электролита изучали на фоне 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Качественный химический анализ растворов на наличие газов проводили по известным методикам: при определении  $\text{NH}_3$  к 10 мл пробы прибавляли несколько кристалликов сегнетовой соли и 0,5 мл раствора Несслера [4], а при определении  $\text{H}_2\text{S}$  – несколько капель свежеприготовленного раствора нитропруссид натрия и несколько капель 10%-ного раствора едкого натра [5].

Элементный химический анализ осуществляла группа элементарного анализа Института химии АН Молдовы по общепринятым в микроанализе методикам [6]. В частности, для определения углерода и водорода навеску сжигали в кварцевой трубке в атмосфере кислорода с последующим поглощением продуктов окисления, а азота – универсальным методом Дюма со сжиганием в атмосфере двуокиси углерода с последующим сбором продукта химической реакции  $\text{N}_2$  в азотомере.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Была выполнена серия экспериментов по определению весовых потерь при коррозии стали в воде с ингибитором и без него. При коррозии стали в воде без ингибитора вначале наблюдается монотонное убывание скорости коррозии (рис. 1, кривая 1) благодаря постепенному формированию на корродирующей поверхности нерастворимых продуктов коррозии (оксидов и гидроксидов железа), а также осаждению солей (кальцита  $\text{CaCO}_3$  и оксисульфатов железа) и затруднению диффузии компонентов раствора и кислорода через них. После 120 часов испытаний скорость коррозии стали становится практически постоянной, уменьшаясь с 21,0 г/(м<sup>2</sup>·сут) при 8 часах испытаний до 4,6 г/(м<sup>2</sup>·сут). При этом с увеличением продолжительности экспонирования до 48 часов рН для воды без ингибитора растет от 7,5 до 8,5, оставаясь постоянным с дальнейшим увеличением длительности испытаний.

При введении в воду ТКГ внешне процесс коррозии идет, как и при ингибировании коррозии тиосемикарбазидом. Однако проведенный качественный химический анализ показал, что в составе выделяющихся газов находятся  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ . О наличии сероводорода свидетельствовало фиолетовое окрашивание пробы, а о наличии  $\text{NH}_3$  – появление красно-коричневого цвета осадка. Как и в случае использования ТСК, при испытаниях часть продуктов коррозии сползает с образцов на дно сосуда, а при извлечении 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.

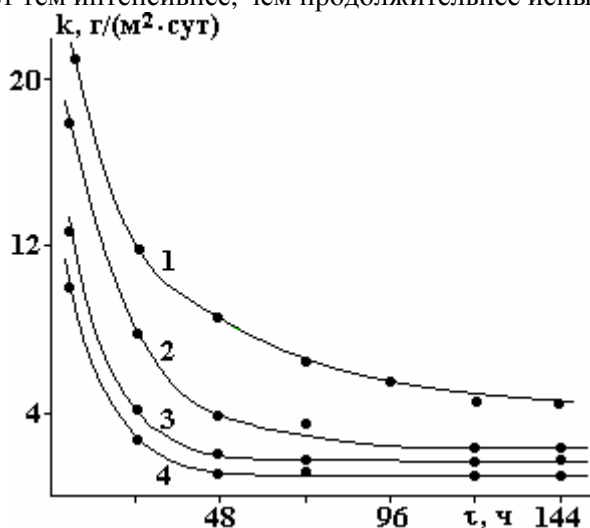


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора, г/л: 1–0; 2–0,1; 3–0,25; 4–0,5

Введение в воду ТКГ, как и ТСК, не меняет характер зависимости скорости коррозии от времени испытаний, но приводит к ее менее значительному уменьшению, чем ТСК (рис. 1, кривые

2–4). Например, с 21,0 г/(м<sup>2</sup>·сут) при 8 часах испытаний и 6,6 г/(м<sup>2</sup>·сут) при 72 часах в воде без ингибитора она уменьшается до 17,89 г/(м<sup>2</sup>·сут) и 2,07 г/(м<sup>2</sup>·сут) соответственно при концентрации ТКГ, равной 0,1 г/л (а с ТСК соответственно 9,52 и 1,4 г/(м<sup>2</sup>·сут)). С увеличением концентрации ингибитора уменьшение скорости коррозии стали еще значительнее (рис. 1, кривые 2–4). При этом наблюдаются различия в действии по сравнению с ТСК ([1] и табл. 1). Так, если в случае с ТСК влияние величины его концентрации видно только до 48 часов испытания образцов (когда устанавливается постоянная скорость коррозии, и на этом участке влияние величин концентраций ингибитора не наблюдается), то при использовании ТКГ при концентрации, равной 0,1 г/л, постоянная скорость устанавливается только к 96 часам, но при больших концентрациях – уже при 48 часах испытаний. Если концентрация ТСК не влияет на величину коррозии на участке независимости скорости коррозии от времени испытаний после 48 часов испытаний, то при введении ТКГ каждой концентрации ингибитора соответствует своя величина скорости коррозии.

При концентрации добавки в 0,1 г/л ТКГ обеспечивает степень защиты стали в 3,7–1,1 раза меньшую, чем ТСК при тех же временах испытаний. Однако с увеличением концентрации до 0,25 г/л такой характер влияния ингибитора сохраняется только при малых временах испытаний, а с увеличением  $\tau$  различия менее заметны. При концентрации ингибитора 0,5 г/л при  $\tau = 48$  часов и более действие ТКГ эффективнее. Характерно, что в случае использования обоих ингибиторов всех исследованных концентраций наблюдается максимум зависимости коэффициента торможения и степени защиты от времени экспонирования образцов. Следует отметить, что максимум действия ТКГ при всех его концентрациях наблюдается при 48 часах испытаний, когда  $\gamma$  достигает значения 7,5 при концентрации 0,5 г/л (против 6,3 для ТСК той же концентрации). Для ТСК максимум защитного действия при концентрации 0,1 и 0,25 г/л наблюдается при 72 часах и только для 0,5 г/л – при 48 часах. Из сказанного следует, что оба ингибитора со временем (после двух-трех суток) расходуются или разлагаются и их действие ослабевает.

Таблица 1. Влияние концентрации ингибитора и времени испытаний на показатели ингибирования коррозионного процесса стали Ст. 3 в воде (числитель – ТКГ, знаменатель – ТСК)

Концентрация ингибитора, г/л	Время испытаний $\tau$ , час	Коэффициент торможения $\gamma$	Степень защиты Z, %
0,1	8	1,2/2,2	14,8/54,7
	24	1,5/4,0	33,3/75,1
	48	2,3/4,1	57,2/75,6
	72	1,9/4,2	47,7/76,3
	144	2,0/3,0	50,7/66,7
0,25	8	1,7/3,4	41,1/70,2
	24	1,9/4,5	65,0/77,9
	48	4,4/4,6	77,1/78,4
	72	4,0/4,9	75,1/79,6
	144	3,1/3,5	68,0/71,4
0,5	8	2,2/4,7	54,3/78,8
	24	4,0/4,9	75,0/79,7
	48	7,5/6,3	86,7/84,1
	72	5,4/5,2	81,5/80,8
	144	5,3/3,5	81,1/71,1

Подобные зависимости от времени испытаний и концентрации ингибитора, как и в случае использования ТСК, наблюдаются и для степени защиты Z (табл. 1). При этом ее минимальное значение составляет всего 14,8% (концентрация ТКГ – 0,1 г/л, время испытаний 8 часов), а максимальное – 86,7% (соответственно 0,5 г/л и 48 часов). Однако для ТСК соответствующие значения Z чаще всего выше, особенно при малых концентрациях. Так, минимальное значение Z, равное 54,7%, наблюдается при концентрации 0,1 г/л и времени выдержки 8 часов. Оно более чем в три раза превышает то, что наблюдается при добавке ТКГ.

Сравнение величин коэффициентов торможения и степени защиты для ТКГ и ТСК в зависимости от концентрации и времени экспонирования позволяет по классификации

Д.С.Робинсона [7] отнести оба ингибитора к «хорошим», тем более что верхние пределы Z близки к значениям «отличный».

Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии показывает, что, как и при использовании ТСК, в присутствии ингибитора на корродирующей поверхности стали через 2–3 суток формируется защитная пленка, в то время как в воде без ингибитора она образуется только после 5 суток. Покровная темная пленка как при ТКГ, так и при ТСК состоит из оксидов и гидроксидов железа. Ее защитное действие, возможно, усиливается в результате адсорбции ингибитора или продуктов его разложения, а также образованием на корродирующей поверхности при больших временах выдержки (как с ТСК) и при добавлении мелкодисперсных осадков, о чем свидетельствует уширение линий дифрактограмм. Обнаружены также кальцит  $\text{CaCO}_3$  и марказит  $\text{FeS}_2$ . Однако, судя по интенсивности линий, марказита в этом случае значительно меньше, чем при использовании ТСК. Дисульфид железа не растворим в воде [8], и его включение в поры оксидно-гидроксидной пленки должно способствовать повышению ее защитной способности. Уменьшение его количества в пленке в присутствии ТКГ по сравнению с ТСК приводит к ослаблению адсорбции ингибитора и продуктов его разложения на корродирующей поверхности стали. Это, возможно, является одной из причин меньшей эффективности ТКГ по сравнению с ТСК.

В защитной пленке на корродирующей поверхности и осадке со дна сосуда накапливаются также продукты взаимодействия ионизированного железа с ТКГ и компонентами его разложения (как и при добавлении ТСК), о чем свидетельствуют данные элементного химического анализа (табл. 2), а также данные ИК-спектроскопии (рис. 4, 5 и табл. 3–5).

Таблица 2. Влияние времени испытаний на элементный состав продуктов коррозии в воде, содержащей 0,5 г/л ТКГ или 0,5 г/л ТСК

Время испытаний, ч	Элементный состав продуктов коррозии, вес. %		
	С	Н	Н
48	3,0/3,4	3.4/3,2	0.8/1,2
72	Следы/3,3	Следы/2,8	Следы/1,2
120	Следы/2,3	Следы/1,7	Следы/0,8
48*	3,8/2,7	4,0/2,3	10,1/0,9
72*	4,4/6,4	2,1/1,8	10,5/0,9

\*Продукты коррозии со дна стакана. Числитель – ТКГ, знаменатель – ТСК

Интересно проследить влияние ТКГ или ТСК на содержание С, Н и N в продуктах коррозии на поверхности образцов или на дне стакана. Так, если в соскобах с прокорродировавших образцов после 48 часов испытаний их количество сопоставимо, то уже после 72 часов при вводе ТКГ наблюдаются только следы, то при наличии ТСК их содержание было заметно выше. Состав осадка со дна стакана тоже различен. Например, после двух суток экспонирования количество С и Н после введения ТСК было в 1,5–2 раза меньше, чем при введении ТКГ. Однако после трех суток выдержки в воде с ТКГ углерода в ~1,5 раза было меньше, чем при ТСК, количество водорода было сопоставимо, зато азота при введении ТСК примерно на порядок меньше, чем при введении ТКГ. При этом обращает на себя внимание тот факт, что (хотя после 48 часов испытаний при всех концентрациях ТКГ в продуктах коррозии, оставшихся на корродирующей поверхности, компонентов ингибитора уже нет) для каждой концентрации ТКГ устанавливается свой уровень скорости коррозии на участке, где ее величина не зависит от времени выдержки (рис. 1, кривые 2–4).

Все это свидетельствует о том, что различия в химическом строении и химических свойствах определяют также различия в механизме разложения ингибиторов и в их взаимодействии с ионизированным железом и в составе образующихся на корродирующей поверхности, и в растворе соединений, что в свою очередь определяет особенности ТКГ и ТСК как ингибиторов.

Методом УФ-спектроскопии было обнаружено (рис. 2, а, б и [1]), что при введении в воду ТКГ и ТСК образуются разные продукты окислительно-восстановительного процесса деструкции указанных реагентов. Так, в присутствии ТКГ образуются промежуточные продукты, которые поглощают при  $\lambda$  примерно 260 и 280 нм, а с ТСК – при 220 и 240 нм. Величина пиков оптической плотности при введении в раствор с ТКГ несколько ниже наблюдаемых при добавлении ТСК (рис. 2, а, б, 3 и [1]). При концентрации 0,1 г/л ТКГ после трех суток испытаний полосы поглощения сглаживаются, что свидетельствует о разложении образовавшихся продуктов. При концентрации 0,5 г/л ТКГ время образования и разложения продуктов, поглощающих в указанной области, различно. В случае использования ТСК в качестве ингибитора такого явления не наблюдается,

поскольку образуемые продукты более стабильны. Это также подтверждает тот факт, что в коррозионной среде с добавкой разных ингибиторов образуются различные соединения.

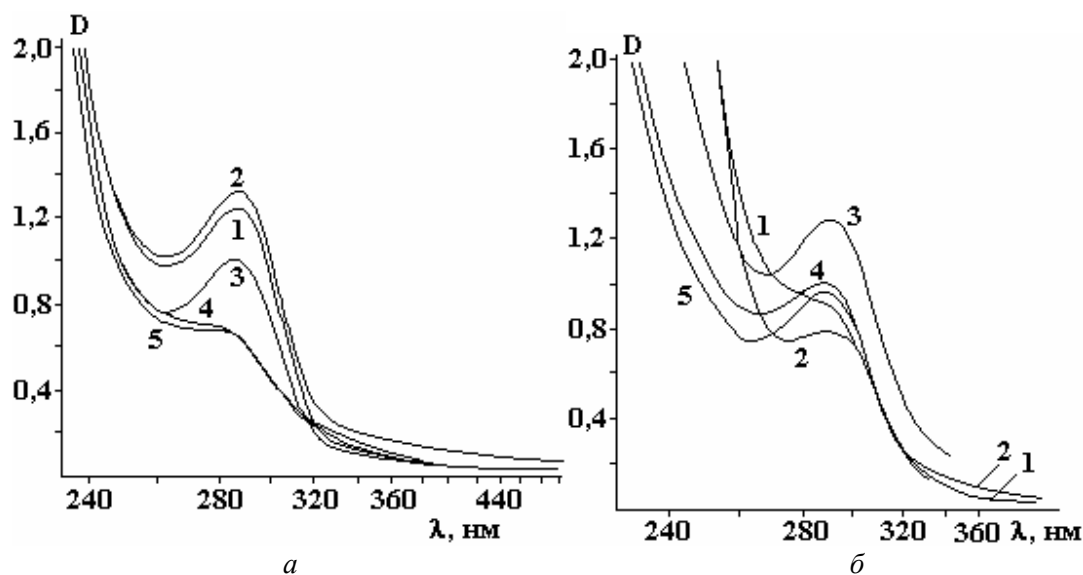


Рис. 2. УФ-спектры поглощения воды с добавкой 0,1 г/л ТКГ(а) и 0,5 г/л(б) при времени коррозии стали Ст.3, ч: 1–0; 2–8; 3–48; 4–72; 5–144

Следует отметить, что максимуму оптической плотности раствора с 0,5 г/л ТКГ, наблюдаемому при 48 часах испытаний, соответствует максимальная степень защиты  $Z$  (рис. 3). Однако при концентрации ТКГ, равной 0,1 г/л, максимум оптической плотности раствора соответствует 8 часам экспонирования.

Изучение ИК-спектров продуктов коррозии (рис. 4, 5 и табл. 3, 4) и анализ литературы [9–14] также позволяют сделать некоторые выводы об их составе. Подтверждено, что при коррозии стали в воде в присутствии кислорода воздуха на ее поверхности образуется слой оксидогидроксидных соединений типа  $\text{FeO}(\text{OH})$  или же  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а также наблюдаются следы кальцита  $\text{CaCO}_3$ . Раствор остается прозрачным и практически бесцветным, а на дне стакана скапливается рыжий рыхлый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

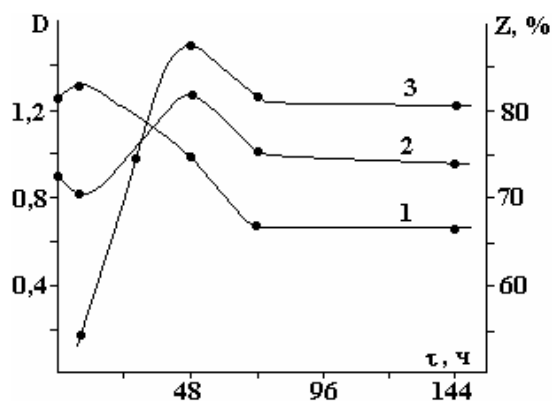


Рис.3. Влияние времени испытаний на интенсивность поглощения коррозионной среды (1– вода + 0,1 г/л ТКГ; 2– вода + 0,5 г/л ТКГ) в максимуме кривой поглощения и степень защиты при 0,5 г/л ТКГ(3)

В воде с добавкой ТКГ процесс формирования покровных слоев ускоряется, по сравнению с коррозией без ингибитора, состав и консистенция соскобов другие, часть продуктов коррозии оседает на дно (но это уже не  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), раствор становится коричневым, на корродирующей поверхности выделяется газ, о составе которого сказано выше. В спектрах соскобов продуктов коррозии в присутствии ТКГ наблюдаются полосы оксидных и гидроксидных продуктов, как это имело место и в отсутствие протора. Однако появляются и новые продукты взаимодействия металла с ингибитором

или его компонентами. Химический анализ соскобов и осадков указывает на элементный состав 10С-25Н-1N. По-видимому, почти весь азот выделился из ТКГ в составе газа (так как в ТКГ  $nC:mN=1:4$ ). Процессы коррозии, происходящие на поверхности стали (вероятно, каталитические), идут с разложением молекул ТКГ на компоненты, которые образуют комплексы с ионами железа, остающиеся на поверхности образца и частично оседающие на дно сосуда. Об этом более полно можно судить по результатам анализа ИК-спектров соскобов и высушенных осадков. С увеличением концентрации ТКГ с 0,1 до 0,25 г/л раствора процесс ускоряется, судя по массе соскобов и осадков, образцы покрываются более плотной пленкой, достигающей максимальной толщины при добавлении 0,5 г/л ТКГ.

В ИК-спектрах максимумы полос поглощения, показывающие наличие  $FeO(OH)$ -  $Fe(OH)_3$ , увеличивают своё значение, кроме того, появляется ряд полос, которые могут соответствовать комплексам железа с фрагментами разрушающейся молекулы ТКГ. Природа этих комплексов еще требует дальнейшего изучения, однако имеющиеся данные [9–14] позволяют заключить, что в ИК-спектрах продуктов частичного разрушения ингибитора и комплексообразования с ионами железа наблюдаются частоты, относящиеся к  $\nu$  ( $C=N$ ),  $\nu$  ( $C-N$ ),  $\nu$  ( $C-O$ ),  $\nu$  ( $Fe-O$ ), указывающие на присутствие таковых групп в образовавшихся продуктах. Интересно отметить на ИК-спектрах два факта: а) появление полос  $\nu$  ( $C-H$ ) при  $\sim 2930$  и  $2860\text{ см}^{-1}$ , а также при  $\sim 1460$  и  $1380\text{ см}^{-1}$ , относящихся, как известно, к  $CH_2$ - или  $CH_3$ -группам; б) появление интенсивной полосы  $\nu$  ( $C\equiv N$ ) при  $\sim 2050\text{ см}^{-1}$ , что может быть объяснено появлением такого продукта разложения, как  $N\equiv C-R$ , или даже образованием  $NCS^-$ -ионов. Такие процессы, по нашим данным [1], наблюдались и при использовании ТСК в качестве ингибитора.

Полоса при частоте  $\sim 2050\text{ см}^{-1}$  со средней интенсивностью, свидетельствующая о наличии молекул или групп ( $R-CN$ ,  $R-NCS$  и др., а также ионов  $NCS^-$ ), проявляется только в спектрах осадков на дне сосуда и полностью отсутствует в ИК-спектрах соскобов с корродирующей поверхности (тогда как при ТСК эта полоса присутствует в ИК-спектрах соскобов [1]). Следовательно, ТКГ разлагается на какие-то растворимые в воде компоненты, скорее всего на ионы  $NCS^-$ .

На ИК-спектрах соскобов и осадков, видно, что: а) в ИК-спектрах соскобов видны новые полосы абсорбции  $\nu$  ( $OH$ ) ( $Fe-OH$ )  $\approx 3440\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu$  ( $C=S$ )  $\approx 1030\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu$  ( $M-O$ ) и  $\nu$  ( $Fe-S$ )  $\approx 460\text{ см}^{-1}$  и отсутствуют полосы поглощения исходного промотора ТКГ:  $\nu_{as}(NH_2) \approx 3320\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(NH_2) \approx 3285\text{ см}^{-1}$ ;  $\delta(NCS) \approx 683\text{ см}^{-1}$  и  $\nu$  ( $C=S$ )  $\approx 596\text{ см}^{-1}$ . Отмеченные изменения указывают на образование фрагментов  $Fe-OH$ , групп  $N\equiv C-S$  или  $R-C\equiv N$  и связей  $M-O(N)$  или  $M-S$ . Отсутствие полос  $\nu$  ( $NH$ ) в области  $3320\text{--}3285\text{ см}^{-1}$  связано с разрывом водородных связей  $NH\cdots O$  или  $NH\cdots S$ , а исчезновение полос с максимумами при  $683, 596\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, обязано продуктам деструкции молекулы ТКГ.

В ИК-спектрах осадков появляются полоса поглощения  $\nu$  ( $NH$ ) или  $\nu$  ( $OH$ ) при  $\approx 3550\text{ см}^{-1}$ , а также полоса средней интенсивности  $\nu$  ( $C\equiv N$ )  $\approx 2050\text{ см}^{-1}$ . При этом почти полностью исчезают полосы при частотах  $\approx 1287, 1007$  и  $927\text{ см}^{-1}$ , указывающие на фрагмент молекулы ТКГ.

При высокой концентрации ТКГ (0,5 г/л) в воде полос поглощения остатков ТКГ [ $\nu(NH_2)$ ,  $\delta(NH_2)$ ,  $\nu(C=N)$ ,  $\nu$  ( $C=S$ ),  $\delta(NCS)$ ] в ИК-спектрах содержится меньше или они даже полностью исчезают. Состав соскобов с прокорродировавших образцов включает смесь  $Fe_2O_3$ - $FeO(OH)$  с небольшими примесями остатков фрагментов ТКГ ( $NH_3$  или  $R-NH_2$ ), вероятно, некоторое количество  $Fe-S-R$  или  $Fe-N-R$ . Судя по интенсивности отдельных полос поглощения, процесс заканчивается при 48-72 часах.

Сопоставление ИК-спектров соскобов продуктов коррозии при введении ТКГ или ТСК (табл. 3–5 и рис. 4) дает возможность увидеть определенные различия. В частности, значение частот поглощения  $\nu(FeOH)$  при наличии в среде ТКГ отличается на  $\sim 150\text{ см}^{-1}$  по сравнению с водой с ТСК. Полоса поглощения  $\nu(C\equiv N)$  от  $NCS^-$ -ионов при наличии ТКГ для всех соскобов с поверхности образцов не обнаруживается, но наблюдается в ИК-спектрах продуктов, осевших на дно стакана, а при добавлении ТСК выявляется только после 120 часов испытаний. При добавлении ТСК обнаруживается связь  $\nu(C=O)$  от кислотной группы  $RCOOH$ , образовавшейся при коррозии, которая в воде с ТКГ не обнаруживается ни в осадках, ни в соскобах. При наличии ТКГ совместная полоса поглощения  $\nu(C=S) + \nu(C=N)$  наблюдается при частоте  $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ , в то время как у ТСК она обнаруживается только в непрореагировавшем продукте. Значение частоты деформационного колебания  $\delta(Me-OH)$  при ТСК отмечено во всех образцах, тогда как при ТКГ этой частоты ( $\sim 860\text{ см}^{-1}$ ) не наблюдается. Также в случае ТКГ полоса  $\nu(Fe-S)$  проявляется при всех временах испытаний слабее, чем при наличии ТСК, а при ТСК сильно проявляется полоса при  $\sim 450\text{ см}^{-1}$ , в то время как для ТКГ более слабые полосы обнаружены при частотах в интервале  $\sim 400 - 490\text{ см}^{-1}$ .

Таблица 3. Данные ИК-спектров ( $\text{см}^{-1}$ ) соскобов с прокорродировавшей поверхности стали Ст. 3 при концентрации ТКГ 0,5 г/л при различных временах испытаний

Проба	$\nu(\text{OH})$ FeOH	$\nu(\text{NH}_2)$ ТКГ	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ NCS <sup>-</sup> R-NCS	$\delta(\text{OH})$ $\delta(\text{NH}_2)$ ТКГ	$\nu(\text{C}=\text{N})$ $\delta(\text{NH}_2)$ ТКГ	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{C}-\text{N})$ $\delta(\text{NCN})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\delta(\text{NCN})$ $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CC})$ $\nu(\text{C}-\text{N})$ $\delta(\text{NCN})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$ $\delta(\text{NCS})$ $\rho(\text{CH})$	$\nu(\text{CS})$ $\nu(\text{FeN})$ $\nu(\text{Fe}-\text{S})$	$\nu(\text{CN})$ $\nu(\text{CS})$ $\delta(\text{NCS})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$ $\nu(\text{Fe}-\text{N})$ $\nu(\text{Fe}-\text{S})$
ТКГ	-	3320ср 3285ср 3220ср 3170ср	-	1640ср 1620ср	1525сл 1490п	1285с	1140с	1075ср	1007с 927с	755с	683с	596с	-
8 часов	3420сл	3150сл	-	1700п 1590ср	?	1300п 1260п	1135ср	1065ср	1015п 960сл	740п	705ср	?	400ср 450ср 490п
48 часов	3410ср	3160ср	-	1700п 1590ср	?	1300п	1140ср	1065ср	1030п 960ср	750п	703ср	?	400п 460ср 490п
72 часа	3450с	3160с	-	? 1590с	?	1300п	1140с	1070ср	1030ср 960с	750п	710с	?	400ср 460с 490п
144 часа	3420с	3150ср	-	? 1595с	?	1300п	1140с	1065ср	1020ср 960с	760п	710с	?	400ср 460с 490п

\* Здесь и далее: п – перегиб между полосами поглощения,  
с – сильная интенсивность полосы поглощения,  
ср – средняя,  
сл – слабая.

Таблица 4. Данные ИК-спектров ( $\text{см}^{-1}$ ) осадков на дне сосуда с прородированной поверхности стали Ст. 3 при различных временах испытаний

Проба	$\nu$ (OH) Fe-OH	TKГ $\nu$ (NH <sub>2</sub> )	$\nu$ (C≡N) NCS <sup>-</sup> R-NCS R-SCN	$\delta$ (OH) $\delta$ (NH <sub>2</sub> ) TKГ FeOH	$\nu$ (C=N) $\delta$ (NH <sub>2</sub> ) $\nu$ (C=S) TKГ	$\nu$ (C-N) $\delta$ (NCN) $\nu$ (C=S) TKГ	$\nu$ (C-N) $\nu$ (C=S) $\delta$ (NCN) TKГ	$\nu$ (C=S) $\nu$ (CN)	$\nu$ (CC) $\nu$ (CN) $\rho$ (NH)	$\delta$ (NCS) $\nu$ (CS) $\rho$ (NH)	$\nu$ (Fe-N) $\nu$ (Fe-O) $\nu$ (Fe-S) $\nu$ (C=S)	$\nu$ (CN) $\nu$ (CS) $\delta$ (NCS) TKГ	$\nu$ (Fe-N) $\nu$ (Fe-O) $\nu$ (Fe-S)
TKГ	-	3320ср 3285ср 3220ср 3170ср	-	1640ср 1620ср	1525сл 1490п	1287с	1140с	1075ср	1007с 927с	755с	683ср	596с	-
TKГ 0,5г/л 8 часов	3560ср 3410с	3180ср	2045сл	1670п 1615ср	?	1300сл	1140с	1115сл	970сл	750п 710ср	660ср	598сл	400с
TKГ 0,5г/л 48 часов	3555ср 3410с	3220ср	2050ср	1680п 1615ср	1540п	1300сл	1135с	1110с	970п	750п 710ср	660ср	598ср	460с
TKГ 0,5г/л 72 часа	3555ср 3410с	3200ср	2050ср	1660п 1625ср	1540п	1300сл	1135с	1115с	970сл	750п 710ср	665ср	598ср	460с
TKГ 0,1г/л 144 часа	3555ср 3420с	3200ср	2065ср	1660п 1620ср	1540сл	1300сл	1135с	1115с	970ср	750п 710ср	665ср	598ср	460с



Таблица 5. ИК-спектры ( $\text{см}^{-1}$ ) соскобов с прородированной поверхности стали Ст.3 без ТСК, а также при 0,5 г/л ТСК

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

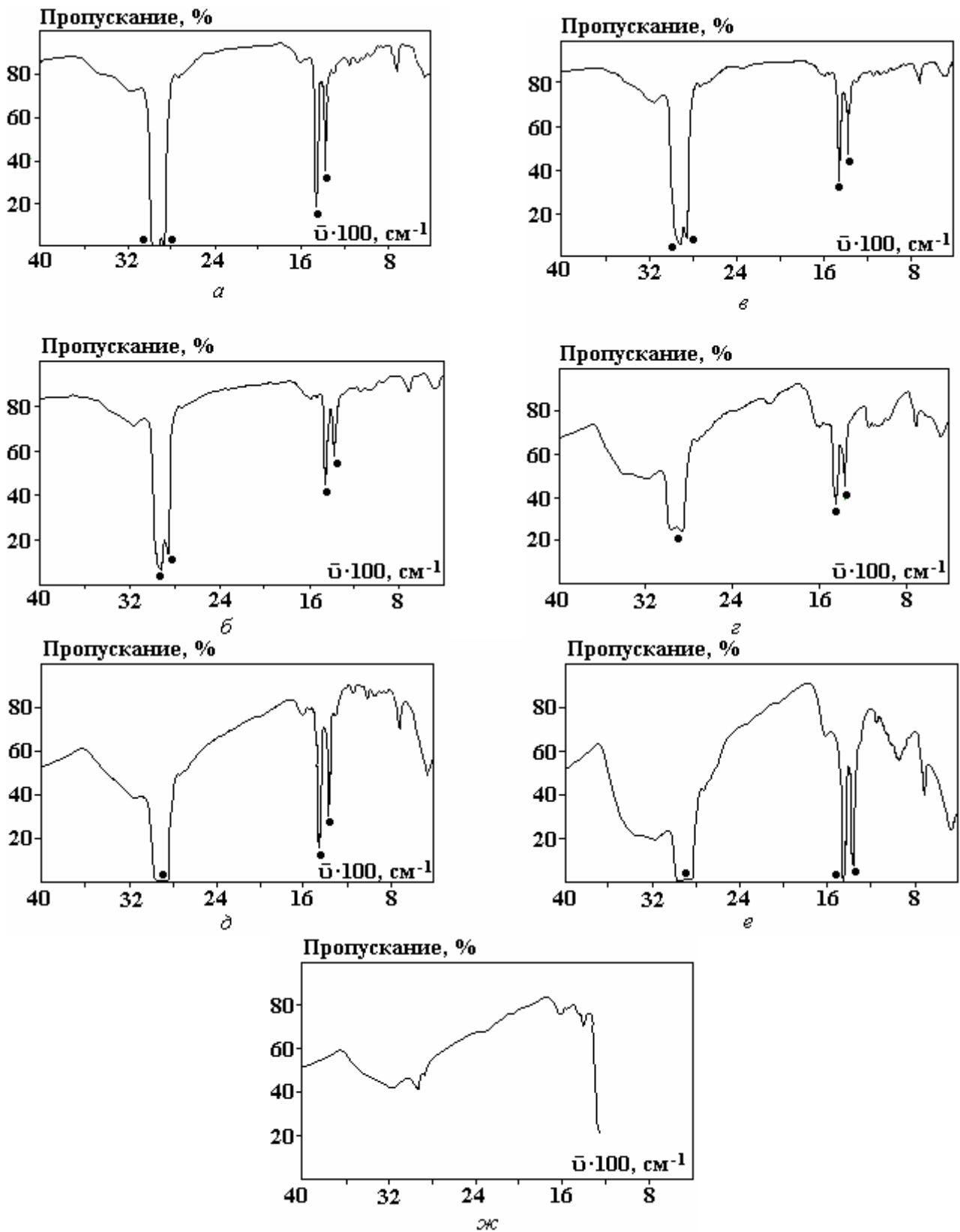


Рис. 4. ИК-спектры поглощения соскобов продуктов коррозии на стали Ст.3 в воде с добавкой 0,25 г/л ТКГ при временах выдержки, час: а-8; б-48; в-72; г-72 (черный соскоб); д-144; е-144 (рыжий соскоб); ж-144. В вазелиновом (а-е) и фторированном (ж) масле. Звездочкой здесь и на других рисунках отмечены полосы поглощения вазелинового масла

Поляризационные измерения показали, что стационарный потенциал стали в водопроводной воде в момент погружения образца в среду равен  $-160$  мВ (рис. 6). За первые 10 минут он сдвигается в отрицательную сторону до  $-310$  мВ, а за 120 минут достигает  $-430$  мВ. При дальнейшем

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

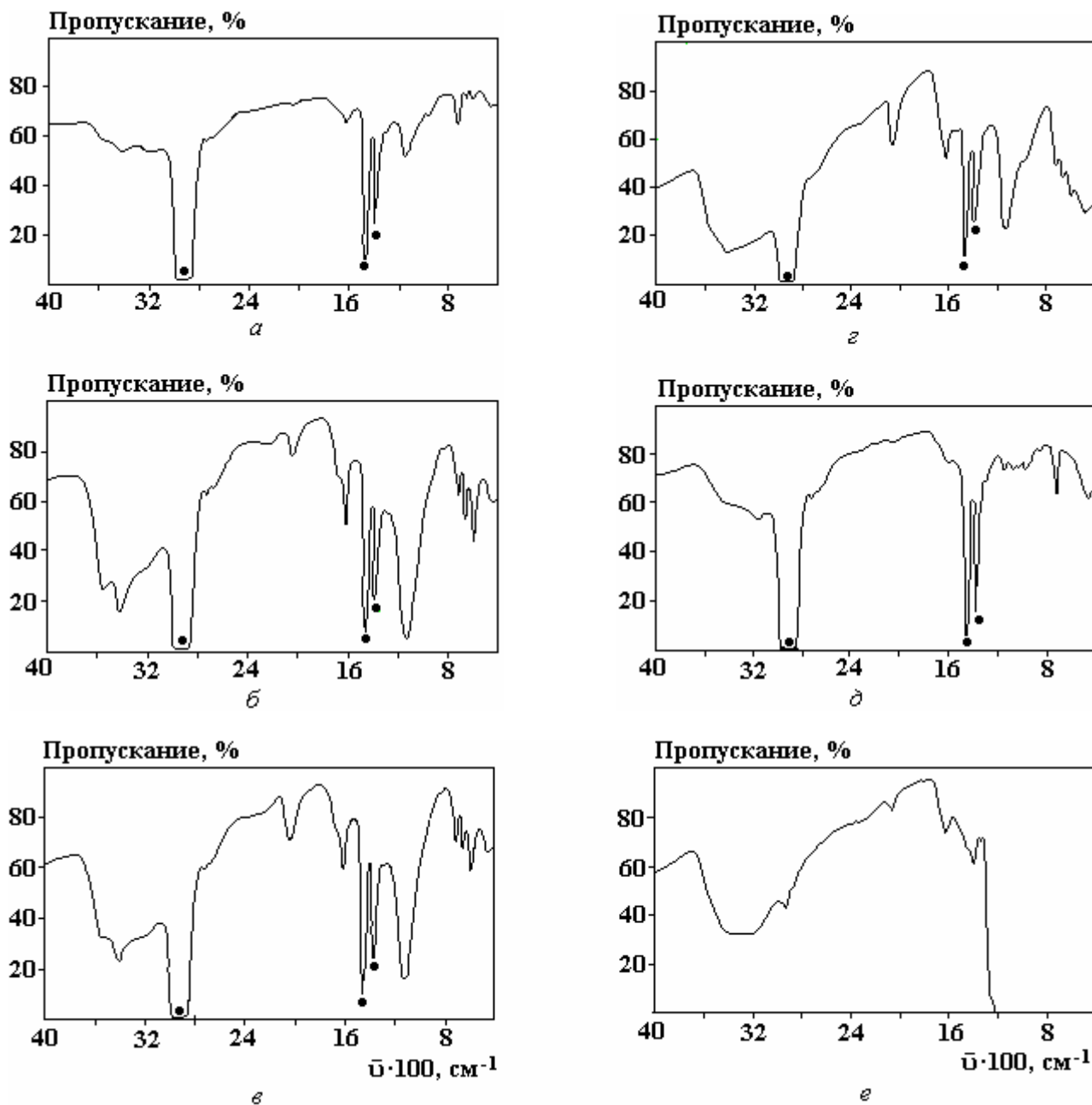


Рис. 5. ИК-спектры поглощения осадка со дна стакана после коррозии на стали Ст.3 в воде с добавкой 0,5 г/л ТКГ (а-г) и 0,1 г/л (д, е) в вазелиновом (а-д) и фторированном (е) масле при временах выдержки, час: а-8; б-48; в-72; г, д, е-144

С добавлением в воду ТКГ стационарный потенциал сдвигается в положительную сторону тем больше, чем ниже концентрация ингибитора, тогда как в случае с ТСК [1] наблюдается обратный эффект. Однако уже через 10 минут значения стационарных потенциалов стали, снятых в воде при различных концентрациях ингибитора, практически становятся одинаковыми. Наиболее существенное разблагораживание потенциала наблюдается при концентрации ТКГ, равной 0,125 г/л: с – 180 мВ в момент погружения образца в раствор до –420 мВ за 120 минут выдержки.

На рис. 6 показано влияние концентрации ингибитора на значения  $\varphi_{ст}$  при различных временах выдержки. При концентрации ТКГ до 0,25 г/л в момент погружения образца в раствор  $\varphi_{ст}$  резко сдвигается в отрицательную сторону. При увеличении концентрации (до 0,5 г/л) он изменяется меньше. При времени выдержки до 10 минут  $\varphi_{ст}$  резко облагораживается при содержании 0,125 г/л ТКГ, достигая значения  $-405$  мВ, несколько сдвигается в отрицательную сторону при 0,25 г/л ( $-410$  мВ) и облагораживается при 0,5 г/л на 15 мВ, принимая значение в  $-395$  мВ. При 50 минутах выдержки у  $\varphi_{ст}$  наблюдается небольшой пик при содержании ТКГ, равном 0,25 г/л. При экспонировании в течение 1440 минут (24 часа) уже наблюдается постепенное облагораживание  $\varphi_{ст}$  (с  $-450$  до  $-360$  мВ) с ростом концентрации ингибитора.

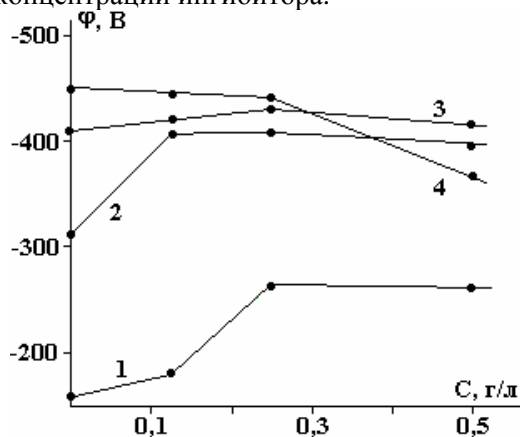


Рис. 6. Стационарные потенциалы стали Ст.3 в зависимости от концентрации ингибитора ТКГ через мин: 1-0; 2-10; 3-50; 4-1440

Анодные потенциодинамические кривые, снятые на фоне 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 7,а и б), показывают неоднозначное влияние концентрации ингибитора на их ход. В стационарном режиме (рис. 7,а), кроме участка от значений потенциала 0,0 до 0,350 В, увеличение концентрации ТКГ приводит к более существенному ограничению протекания анодного процесса. При этом одна и та же величина плотности тока в случае использования ТКГ достигается при более отрицательных значениях потенциала, чем в случае ТСК, который более замедляет анодный процесс.

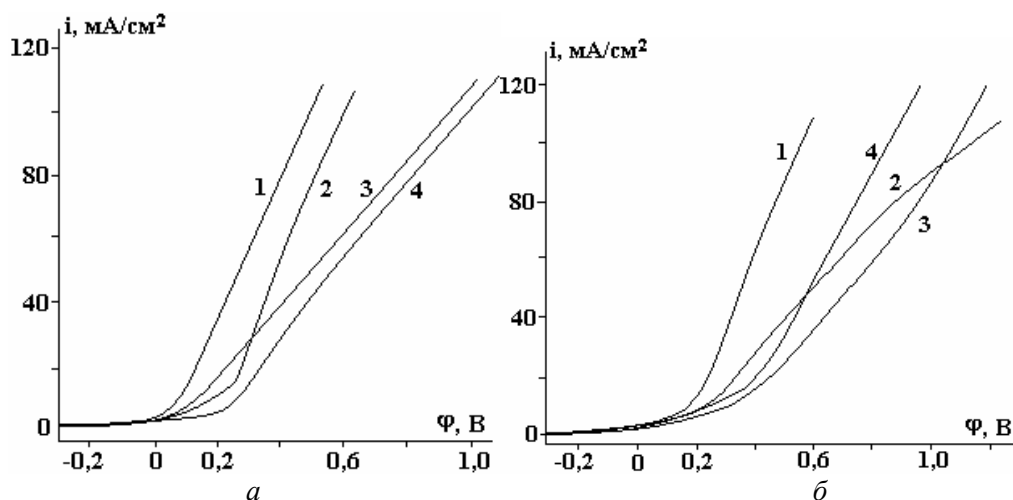


Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст.3 в 0,1 н. растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в зависимости от концентрации ТКГ, г/л: 1-0; 2-0,125; 3-0,25; 4-0,5 (а – стационарный процесс, б – с перемешиванием)

Перемешивание раствора усиливает ингибирующее влияние добавки ТКГ на анодный процесс растворения стали (рис. 7,б). В этом случае определенная величина плотности тока достигается при более положительных потенциалах, чем без перемешивания, что объясняется улучшением доставки ингибитора к корродирующей поверхности. Однако при этом следует отметить, что если увеличение концентрации ТКГ от 0,125 до 0,25 г/л приводит к замедлению анодной реакции, то при 0,5 г/л наблюдается некоторое смещение поляризационной кривой в сторону более отрицательных потенциалов. Это указывает на сложное влияние концентрации добавки ТКГ на анодный процесс. При этом, как и без перемешивания, при одних и тех же значениях потенциалов достигаемые токи выше, чем в случае использования ТСК [1].

Анализируя вышеизложенное и литературные данные, можно высказать некоторые предположения о механизме ингибирования коррозии стали в воде ТКГ. Он во многом схож с механизмом ингибирования ТСК [1]: по-видимому, он включает адсорбцию ингибитора на активных участках корродирующей поверхности, ионизацию железа, разложение ингибитора и взаимодействие его, а также продуктов его разложения с двух- и трехвалентным железом. Однако из-за различия химического строения и состава ТКГ и ТСК в процессе коррозии образуются различные продукты разложения, которые по-разному взаимодействуют с ионизированным железом, образуя различные соединения, включаемые в покровные слои или растворимые в воде. Это в определенной степени подтверждается данными УФ- и ИК-спектроскопии. И в том и в другом случае на корродирующей поверхности выделяются газы, судя по качественному химическому анализу –  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Но поскольку атомная доля серы в ТКГ меньше, чем в ТСК, то в случае ТКГ меньше выделяется сероводорода и, следовательно, в меньшей степени образуется марказит  $\text{FeS}_2$  в результате взаимодействия сероводорода с ионизированным железом. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Поэтому меньшее количество марказита включается в покровные слои, что уменьшает защитные свойства пленки, одновременно ослабляя адсорбцию ингибитора и продуктов его разложения на корродирующей поверхности стали. Это может быть одной из причин более слабого ингибирования коррозии тиокарбонгидразидом, чем тиосемикарбазидом. Другой предполагаемой причиной может быть образование комплексных соединений, включаемых в покровные слои, но обладающих меньшей защитной способностью, чем при ингибировании ТСК. Однако для подтверждения необходимы дополнительные исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Паришутин В. В., Шолтоян Н.С.* Коррозия сталей в модельных средах, природных и технических водах // Электронная обработка материалов. 1998. № 5–6. С. 32–52.
2. *Kurzer F., Wilkinson M.* The chemistry of carbonylhydrazide and thiocarbonylhydrazide // Chemical review. 1970. V. 1. P. 111–149.
3. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1977.
4. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия. 1971.
5. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984.
6. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1967.
7. *Робинсон Д. С.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1983.
8. Железа сульфиды // Химическая энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 137.
9. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир. 1963.
10. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971.
11. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Химия. 1970.
12. *Cambell M. J. M.* Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 15. P. 279–319.
13. *Hadzi D.* Infrared Adsorption Bands Associated with the NH Group Part Some Secondary Thioamides and N-Methyltoluene-p-sulphonamide // J. Chem. Soc. 1957. V. 15. P. 847–851.
14. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.

Поступила 31.12.08  
После переработки 30.03.09

#### Summary

The process of corrosion st.3 steel in water with thiocarbonylhydrazide additives had been tested by gravimetric, electrochemical and physics-chemical (UV- and IR-spectroscopy, XR-structure analysis) methods. It was shown that thiocarbonylhydrazide additives in water decreased the steel corrosion. The corrosion rate decreased time 1.2-7.5 times and protection degree increased to 55-87% depending on testing and of the inhibitor concentration. Mechanism of inhibitor action was proposed.