

Влияние тиосемикарбазона пировиноградной кислоты на коррозию стали Ст. 3 в воде

В. В. Паршутин^а, Н. С. Шолтоян^а, Н. В. Чернышева^а, А. В. Коваль^а, Г. Ф. Володина^а,
И. И. Булхак^б, О. А. Болога^б, В. Н. Шофранский^б

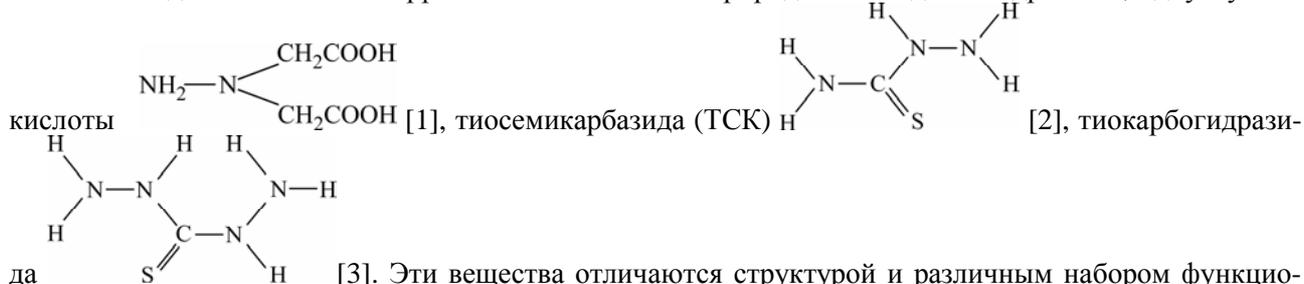
^аИнститут прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

^бИнститут химии АН РМ,
ул. Академией, 3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
vlad.parshutin40@mail.ru

Исследован процесс коррозии стали Ст. 3 в воде с добавками тиосемикарбазона пировиноградной кислоты гравиметрическим, электрохимическим и физико-химическими методами (УФ- и ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ). Показано, что введение добавки ингибитора значительно уменьшает коррозию стали. В зависимости от времени испытаний и концентрации ингибитора скорость коррозии уменьшается до 3,7–6,9 раза, а степень защиты составляет 73,3–85,3%. Предложен механизм ингибирования.

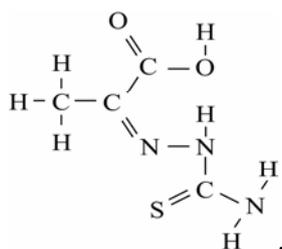
УДК 620.197.323.669.14

В последние годы нами было изучено влияние некоторых гидразинсодержащих координационных соединений на коррозию сталей в природной воде: гидразин-1,1-диуксусной



По имеющимся в литературе [4, 5] сведениям, тиосемикарбазоны проявляют способность к образованию разнообразных по составу, строению и свойствам координационных соединений с металлами. Многие из тиосемикарбазонов и их комплексов с металлами обладают биологическими свойствами. Поскольку они содержат гидразиновые NH-группы и атом серы, как и тиосемикарбазид, не исключено, что в процессе коррозии образуются нерастворимые комплексы железа, которые имеют особенность включаться в покровные слои и усиливать их противокоррозионные свойства.

Цель данной работы – исследование влияния на коррозию сталей в воде тиосемикарбазона пировиноградной кислоты (ТСКПВК):



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении экспериментов использовали методику, подробно описанную в [2, 3]. Коррозионной средой служила кишиневская водопроводная вода по химическому составу среднежесткая или умеренно жесткая. По значению индекса Ланжелье (-0,08) её состояние близко к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода по квалификации И.Л. Розенфельда [6] относится к сильно агрессивным 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 металлов 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, проводили элементный химический анализ (на С, Н, N), рентгенофазовый анализ на универсальном дифрактометре ДРОН-УМ1 при кобальтовом излучении и инфракрасную спектроскопию на спектрофотометрах Spectord-M80 и Spectrum 100-ST-IR, Perkin-Elmer. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродированных образцах, а для элементного анализа и ИК-спектров использовали соскобы продуктов коррозии. Наличие продуктов взаимодействия ионов железа с ингибитором и фрагментами его разложения изучали на основе УФ-спектров поглощения растворов, полученных с помощью спектрофотометра Perkin-Elmer, SUA UV VIS Spectrometer Lambda 25.

Влияние тиосемикарбазона на анодные потенциодинамические зависимости и на значения стационарного потенциала обесточенного электрода во времени в стационарных условиях изучали как в воде, так и на фоне 0,1N раствора Na_2SO_4 . Использовали потенциостат 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) и с изолированными боковой и задней поверхностями. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем пересчитывали их значения относительно нормального водородного электрода.

Качественный химический анализ растворов на наличие газа проводили по известным методикам: при определении NH_3 к 10 мл пробы прибавляли несколько кристалликов сегнетовой соли и 0,5 мл раствора Несслера [7], а при определении H_2S – несколько капель свежеприготовленного раствора нитропрусида натрия и несколько капель 10% раствора едкого натра [8].

Качественный химический анализ растворов на наличие ионов Fe(II) и Fe(III) осуществляли по известной методике [8]. Ионы Fe(II) при добавлении в раствор 1,10-фенантролина образовывали оранжево-красное окрашивание, а при добавлении сульфосалициловой кислоты ионы железа образуют окрашенные комплексные соединения, причем в слабокислой среде кислота реагирует только с Fe(III) (красное окрашивание), а в слабощелочной – с ионами Fe(II) и Fe(III) (желтое окрашивание).

Элементным химическим анализом занималась группа элементного анализа Института химии АН Молдовы по общепринятым в микроанализе методикам [9]. 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 N_2 в азотометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении ингибитора в коррозионную среду скорость коррозии во времени изменяется по тому же закону, что и без него (рис. 1). Она падает при 8 часах выдержки, например при концентрации 0,1 г/л с $21 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ до величины $2,6 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. При этом если в случае тиосемикарбазида концентрация ингибитора сказывалась при выдержке до 48 часов [2], то в случае с ТСКПВК концентрация в изученных пределах не влияла на скорость коррозии стали (рис. 2). При использовании обоих ингибиторов независимость скорости коррозии от времени испытаний устанавливается после 48 часов, а в воде без ингибитора – после 120 часов. Следует отметить, что введение ТСКПВК в воду приводит к большему снижению скорости коррозии, чем введение ТСК, и процесс ингибирования во времени более устойчив (табл. 1).

В растворе ТСКПВК концентрацией 0,1 г/л первый очаг поражения на поверхности стали появляется через 1,5 часа, раствор со временем принимает желто-зеленый цвет. С увеличением концентрации ингибитора время до появления первого очага уменьшается: с 1 часа при концентрации 0,25 г/л и до 20 мин – при 0,5 г/л. При этом раствор соответственно окрашивается в серовато-зеленый

с коричневым оттенком цвет или принимает интенсивную желто-зеленую окраску. При испытании в течение суток на поверхности образца не образуется сплошной пленки продуктов коррозии, поскольку большая их часть смывается в раствор и осажается на дно сосуда. После 72 часов выдержки формируется сплошная пленка продуктов коррозии, остающаяся на поверхности.

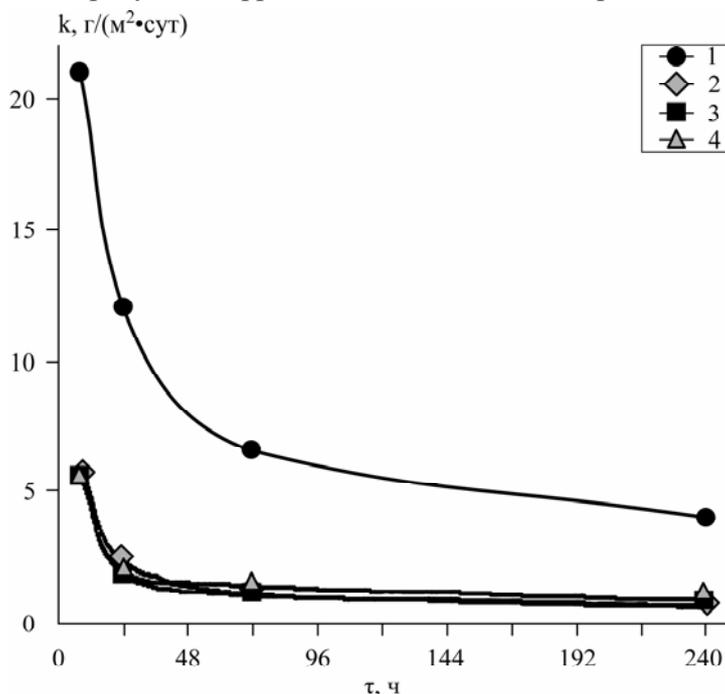


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

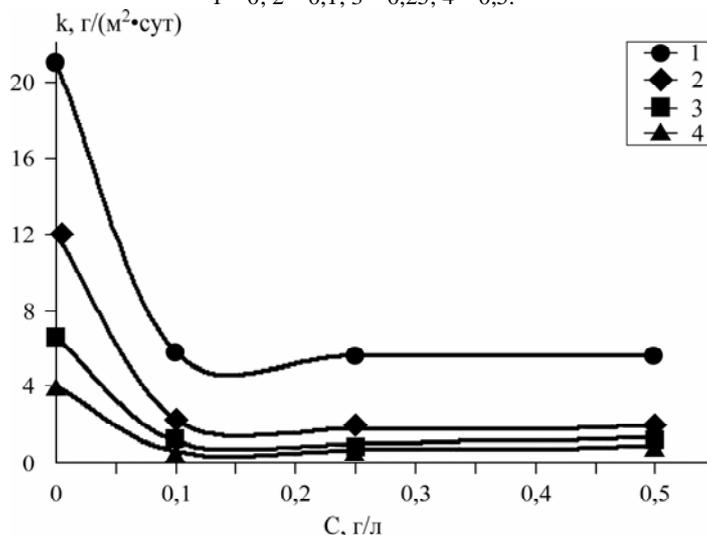


Рис. 2. Влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии при длительности испытаний, ч: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 72; 4 – 240.

В процессе коррозии происходит выделение газов NH_3 и H_2S . О наличии сероводорода свидетельствовало фиолетовое окрашивание пробы, аммиака – появление красно-коричневого осадка. Качественный анализ показал также наличие в растворе ионов Fe(II) и Fe(III) . В растворах после 8–72 часов испытаний при концентрации 0,1–0,5 г/л ТСКПВК в слабокислой среде при добавлении сульфосалициловой кислоты возникало красное окрашивание, свидетельствующее о наличии иона Fe(III) . В растворах после 240 часов испытаний (слабощелочная среда) наблюдали желтое окрашивание при добавлении сульфосалициловой кислоты, что свидетельствует о наличии ионов Fe(II) и Fe(III) . Присутствие ионов Fe(II) подтверждается и оранжево-красным окрашиванием раствора при добавлении в него 1,10-фенантролина.

При введении ТСКПВК в воду раствор подкисляется от pH 7,5 (без ингибитора) до 6,88 при концентрации 0,1 г/л. Было замечено, что чем выше концентрация ингибитора в начале процесса, тем большее подкисление раствора происходит (рис. 3, 4). При увеличении времени испытаний до 72 ча-

сов среда подкисляется, однако с дальнейшим ростом τ раствор подщелачивается тем больше, чем меньше концентрация ингибитора. Например, при концентрации ТСКПВК 0,5 г/л от значения, равного 6 при 72 часах, до 7,05 при 240 часах.

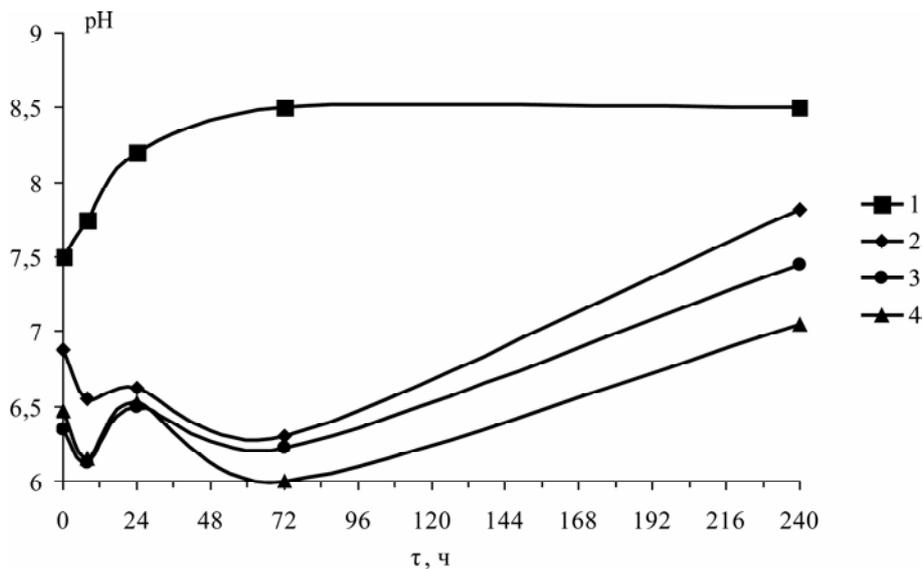


Рис. 3. Влияние продолжительности испытаний на pH среды при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

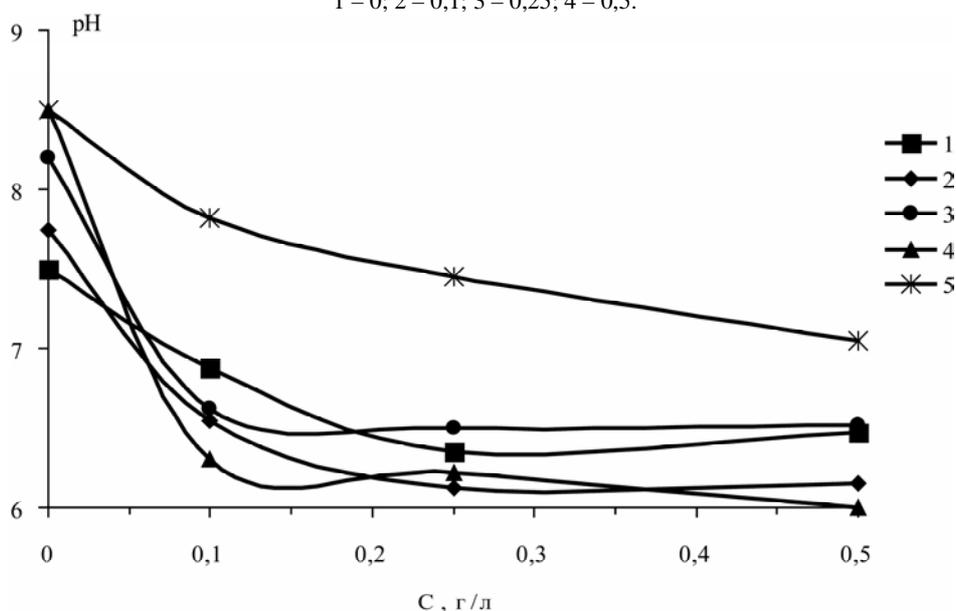


Рис. 4. Влияние концентрации ингибитора на pH среды при длительности испытаний, ч: 1 – 0; 2 – 8; 3 – 24; 4 – 72; 5 – 240.

При использовании в качестве ингибитора ТСК (одноосновного основания) наблюдается иная картина [2]. Во-первых, раствор подщелачивается, и тем больше, чем больше концентрация ингибитора. Однако после 48 часов испытаний величина pH остается практически постоянной. Во-вторых, время до появления первого очага поражения увеличивается: например, 2 часа при 0,1 г/л, 3 часа при 0,25 г/л, 3,5 часа при 0,5 г/л.

Из табл. 1 видно, что подавление коррозионного процесса при добавлении в воду ТСКПВК существеннее, чем при добавлении ТСК, при всех длительностях испытаний, и подавление коррозии во времени идет устойчивее.

Так, например, минимальный коэффициент торможения в случае добавки 0,1 г/л ТСК и длительности испытаний 8 часов составляет 2,21 (при степени защиты всего 54,7%), тогда как в случае добавки ТСКПВК эти показатели почти вдвое выше – 4,0 и 75,1% соответственно. Максимальное подавление коррозии при вводе в воду ТСКПВК наблюдается при концентрации 0,25 г/л и длительности испытаний 24 часа: $\gamma = 6,9$ при $Z = 85,3\%$, тогда как при добавлении ТСК они соответственно равны 4,93 и 79,7% при концентрации 0,5 г/л и той же длительности.

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

Концентрация ингибитора, г/л	Время испытаний t , ч	Коэффициент торможения γ	Степень защиты Z , %
0,1	8	4,0/2,21	75,1/54,7
	24	5,3/4,02	81,0/75,1
	72	6,0/4,23	83,2/76,3
	240	6,5/3,0	84,7/66,7
0,25	8	3,8/3,35	73,6/70,8
	24	6,9/4,53	85,3/77,9
	72	6,5/4,08	84,5/79,2
	240	6,0/3,21	83,3/68,8
0,5	8	3,7/4,72	73,3/78,8
	24	6,4/4,93	84,3/79,7
	72	4,6/5,19	78,2/80,8
	240	4,2/3,0	79,0/66,7

Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии при использовании обоих ингибиторов показывает сходство, но видны и различия. В обоих случаях пленка на корродирующей поверхности формируется после 48–72 часов испытаний, в то время как в воде это происходит после 120 часов. Пленка в присутствии ингибиторов состоит из кубического оксида γ -Fe₂O₃, небольших количеств оксида α -Fe₂O₃, лепидокрокита γ -FeOOH и акагениита β -Fe₂O₃·H₂O. Обнаружены также следы кальцита CaCO₃ и зафиксированы линии, соответствующие марказиту FeS₂. Дисульфид железа нерастворим в воде, и его осаждение в порах оксидно-гидроксидной пленки способствует уменьшению скорости коррозии стали. Однако, когда ингибитором служит ТСКПВК, наблюдаемые пики дисульфида слабее, а скорость коррозии меньше, чем при использовании ТСК. Объяснение этого факта требует дополнительных исследований. Одновременно наблюдались четкие сильные линии, идентифицировать которые пока не удалось.

В защитной пленке накапливаются продукты взаимодействия ионизированного железа с ТСКПВК и компонентами его разложения, о чем свидетельствуют данные химического анализа (табл. 2).

Таблица 2. Результаты химических анализов по содержанию элементов (в вес. %)

Материал	C	H	N	S	Fe
ТСКПВК (расчетный)	29,8	4,37	26,07	19,89	–
Соскоб при концентрации 0,5 г/л и 240 часах испытаний	20,9	3,0	12,89	11,78	14,20
Комплекс Fe(II) (расчетный)	24,25	4,06	21,38	16,23	14,16
Комплекс Fe(II) (опытный)	24,59	3,46	21,38	16,49	14,17
Комплекс Fe(III) (расчетный)	24,47	3,59	25,08	15,7	14,22
Комплекс Fe(III) (опытный)	24,71	3,8	24,93	15,4	14,14

Из таблицы видно, что состав этих продуктов близок к составу комплексов двух- или трехвалентного железа с ТСКПВК, которые, должно быть, формируются на поверхности в процессе коррозии. При этом необходимо отметить, что в случае с добавкой ТСК содержание углерода, азота и водорода в несколько раз превышает таковое в продуктах коррозии при добавке ТСКПВК [2]. Все это свидетельствует о том, что различия в химическом строении и свойствах определяют также различия в механизме разложения ингибиторов и всех взаимодействий с ионизированным железом и в составе образующихся на корродирующей поверхности и в растворе соединений, что в свою очередь определяет и особенности этих веществ как ингибиторов. Это подтверждает и сравнение свойств ТСК и тиокарбогидразида как ингибиторов [2, 3].

УФ-спектры поглощения растворов, содержащих ТСКПВК, отличаются от спектров растворов с ТСК (рис. 5, [2]). На спектрах с ТСК четко видны минимум оптической плотности при $\lambda = 220$ нм и максимум при $\lambda = 240$ нм для всех концентраций ингибитора. Для большинства длительностей испытаний спектры отличаются незначительно, поскольку образуемые продукты более стабильны. Только для выдержки в течение 72 часов оптическая плотность растворов резко возрастает. При использовании ТСКПВК есть два максимума оптической плотности – при $\lambda \sim 215$ нм и $\lambda \sim 250$ нм и минимум при $\lambda \sim 230$ нм. Однако они не так ярко выражены и медленно сглаживаются с увеличением времени выдержки образцов. Это свидетельствует о разложении образовавшихся ранее продуктов. УФ-спектры в основном имеют тенденцию значительно смещаться к меньшим значениям

оптической плотности с ростом времени выдержки, хотя однозначной зависимости не наблюдается. Так, при концентрациях 0,1 и 0,25 г/л оптическая плотность при $\tau = 72$ часа больше, чем при $\tau = 24$ часа (рис. 5). А при концентрации ТСКПВК, равной 0,5 г/л, оптическая плотность раствора при $\tau = 72$ часа выше, чем при всех остальных выдержках.

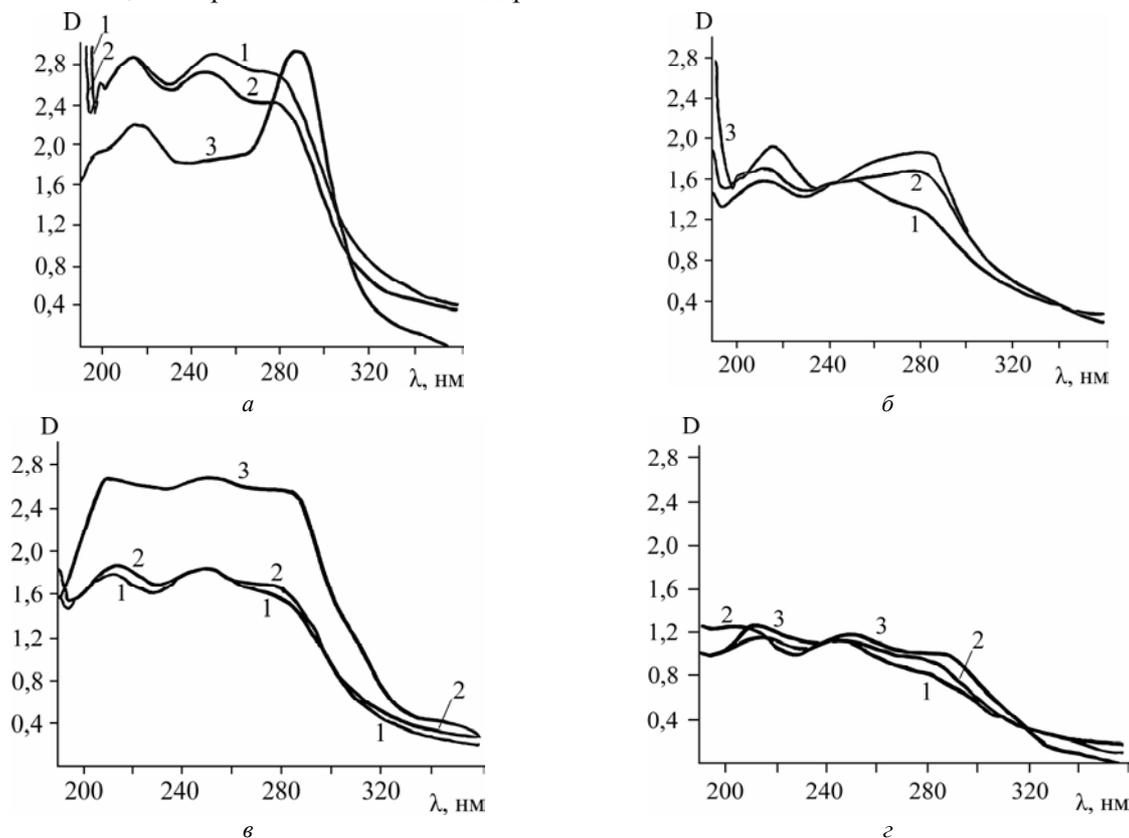


Рис. 5. УФ-спектры поглощения коррозионной среды с ТСКПВК, г/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5 при временах испытаний, ч: а – 8; б – 24; в – 72; г – 240.

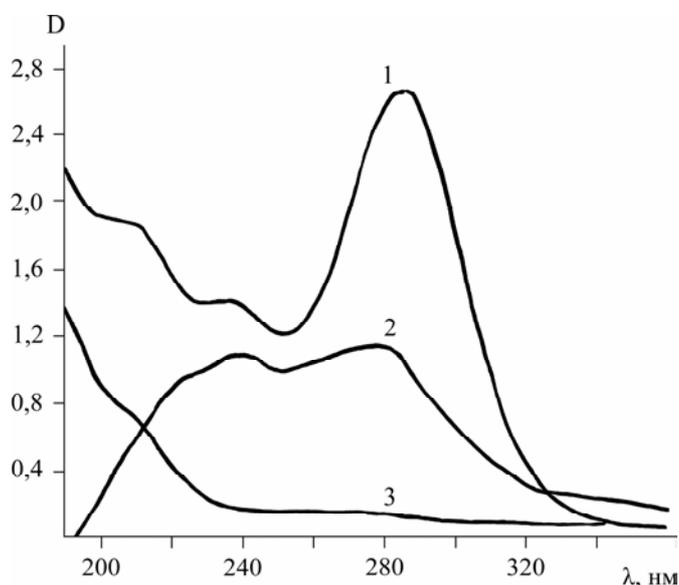


Рис. 6. УФ-спектры поглощения воды с ТСКПВК (1), комплекса ТСКПВК с Fe(II) (2), комплекса ТСКПВК с Fe(III) (3).

Вид УФ-спектров скорее всего свидетельствует об образовании в растворе в процессе коррозии комплекса двухвалентного железа с ингибитором (рис. 5 и 6, кривая 2). Комплекса Fe(III) в растворах мы не наблюдали. Поскольку в нашем случае в основном устанавливается слабкокислая среда, то согласно [10] в растворе должен образовываться комплекс Fe(II), тогда как комплекс Fe(III) образуется только в щелочной среде. Сам ТСКПВК не успевает ни разложиться, ни провзаимодействовать с ионами Fe(II) при 8 часах выдержки, о чем свидетельствует вид кривых (рис. 5,а). Следует обратить внимание на то, что УФ-спектры оптической плотности при концентрациях 0,1 и 0,25 г/л очень близки, что говорит об одинаковых процессах, происходящих при этом в коррозионной среде.

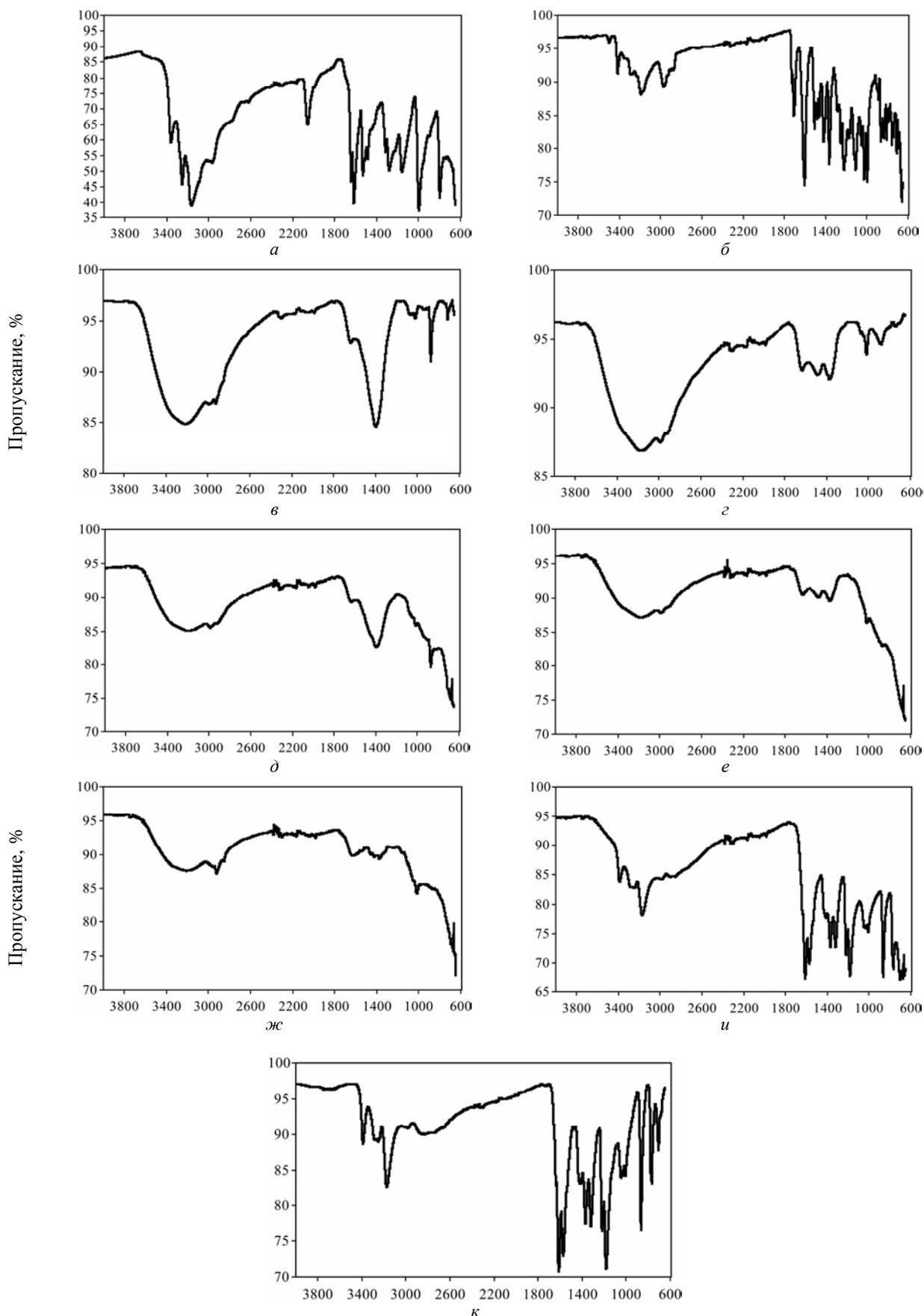


Рис. 7. ИК-спектры поглощения тиосемикарбазида (а), ТСКПВК (б) и соскобов продуктов коррозии на стали Ст. 3: 0,1 г/л ТСКПВК при 72 часах выдержки (в) и при 240 часах (г); 0,25 г/л ТСКПВК при 72 часах (д) и при 240 часах (е); 0,5 г/л ТСКПВК при 72 часах (ж) и при 240 часах (и) и комплекса Fe(II) (к).

Если сравнивать спектры для каждого значения времени выдержки образцов в среде в зависимости от концентрации ТСКПВК, то видно, что существенные отличия в них наблюдаются до

72 часов испытаний. А при $\tau = 240$ часам спектры практически накладываются один на другой, что свидетельствует о том, что в результате распада ингибитора на фрагменты и взаимодействия их с ионизированным железом в растворе образуются одни и те же соединения.

Изучение ИК-спектров продуктов коррозии (рис. 7, табл. 3) и анализ литературы [10–13] также позволяют сделать некоторые выводы об их составе. В табл. 3 представлены колебательные и деформационные частоты, которые в той или иной мере характеризуют эффекты, наблюдаемые в процессе коррозии стали. Видно, что значения частот $\nu(\text{NH})$ ингибитора во всех исследованных образцах лежат в пределах $3400\text{--}3175\text{ см}^{-1}$ (не исключено и присутствие молекул воды), что указывает на наличие в продуктах коррозии группы NH_2 или NH . Интересно то, что до выдержки в 240 часов и концентрации ТСКПВК 0,5 г/л во всех остальных образцах процесс протекает по одинаковому механизму, за исключением того, что при 72 часах выдержки он менее интенсивен, а при 240 часах – более. Во всех случаях колебательные и деформационные частоты присутствуют, что указывает на наличие фрагментов промотора R-CH_3 (~ 2990 , ~ 2920 , $\sim 2850\text{ см}^{-1}$).

Что касается полосы $\nu(\text{C=O})$ кислотной группы в исходном промоторе $\nu(\text{COO}^-)=1708\text{ см}^{-1}$, то она во всех образцах расщепляется и сдвигается в низкочастотную область на ~ 40 и $\sim 120\text{ см}^{-1}$. Это объясняется бидентатной координацией атомов COO^- -группы к атомам Fe(II) . При малом времени процесса коррозии, по-видимому, COO^- группа связывается с железом монодентатно.

Частоты $\nu(\text{C=N})$ при 1531 и 1418 см^{-1} изменяют своё положение в спектрах, следовательно, координация некоторых фрагментов $\text{-N-C}_2\text{H}_5\text{-O-}$ протекает через атом азота (Fe-N).

В ИК-спектрах наблюдается также координация некоторых фрагментов промотора S=CN_2 через атом серы: полосы $\nu(\text{C=S})$ при ~ 1220 и $\sim 800\text{ см}^{-1}$ смещаются на $\sim 60\text{ см}^{-1}$. В образцах соскобов наблюдаются частоты $\nu(\text{Fe-OH})\sim 900\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Fe-O})$ при 700 см^{-1} , что говорит о взаимодействии иона железа с фрагментами промотора или с ним самим. С увеличением концентрации ингибитора и времени выдержки образца взаимодействие ионов железа с ТСКПВК или его фрагментами усиливается, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полос поглощения.

Исходя из полученных данных (табл. 3 и рис. 7) и выявленных эффектов, приходим к выводу, что в процессе коррозии стали в водной среде с ТСКПВК ингибитор частично или полностью подвергается деструкции, его фрагменты координируются на стали. Самым интересным фактом является то, что после 240 часов выдержки в воде, содержащей 0,5 г/л ТСКПВК, происходят глубокая деструкция промотора и формирование на поверхности продуктов взаимодействия ионизированного железа с промотором, в результате чего образуется координационное соединение Fe(II) – Fe -тиосемикарбазонат пировиноградной кислоты (комплекс Fe(II) с ТСКПВК). При сравнении спектров соскоба и специально приготовленного комплекса видна их идентичность до мельчайших полос поглощения (рис. 7, и,к). Тем самым впервые доказано образование на поверхности при коррозии нерастворимого комплекса.

Если сравнивать ИК-спектры ТСК [2], ТСКПВК (табл. 3) и продуктов коррозии, то видны и общие, и существенные отличия, определяемые их разной структурой и химическим составом. Общее в том, что в спектрах обоих ингибиторов и продуктов коррозии присутствуют полосы поглощения, соответствующие наличию связи $\nu(\text{NH})$. А также частоты, соответствующие связям $\nu(\text{CN})$ и $\delta(\text{NCN})$.

Полос $\nu(\text{COO}^-)$, конечно, нет в самом ТСК, но они наблюдаются в растворе ТСКПВК только при 24 и 48 часах выдержки ($\sim 1780\text{ см}^{-1}$), при больших временах их нет. Хотя эти полосы присутствуют в самом ТСКПВК (1727 и 1708 см^{-1}), в продуктах коррозии они появляются только при концентрации 0,1 г/л и времени выдержки 240 часов ($\sim 1790\text{ см}^{-1}$), в других случаях их нет.

Полосы $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CN})$ выявлены при введении обоих ингибиторов. Однако в спектрах самого ТСКПВК появляются полосы $\nu(\text{COO}^-)$ и $\delta(\text{CH}_3)$, отсутствующие в спектрах ТСК. Появляются также полосы поглощения, соответствующие $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$ и $\delta(\text{SCN})$.

Поляризационные измерения показали, что введение ТСКПВК в воду сдвигает значения стационарного потенциала в отрицательную сторону (рис. 8,а). Максимальное разблагораживание потенциала происходит в первые 20 минут выдержки. При этом чем больше концентрация ТСКПВК, тем отрицательнее потенциал в момент погружения образца в среду и тем меньшее разблагораживание потенциала происходит со временем. Так, при содержании ингибитора 0,1 г/л стационарный потенциал от значения -244 мВ за 20 минут сдвигается в отрицательную сторону до -363 мВ , тогда как при 0,5 г/л – от -416 мВ до -439 мВ . При выдержке до 300 минут потенциал медленно разблагораживается до -453 мВ и -450 мВ соответственно. С дальнейшим увеличением выдержки до 2880 минут он продолжает разблагораживаться до -479 мВ при концентрации ТСКПВК 0,1 г/л, но несколько сдвигается в положительную сторону до значения -428 мВ при концентрации 0,5 г/л.

Таблица 3. Колебательные частоты (в см⁻¹) соскобов с прокорродировавшей поверхности стали Ст. 3 при различном времени испытаний и концентрации ингибитора

Проба	$\nu_{as}(NH)$	$\nu_s(NH)$	$\nu(CH)$ CH ₃	$\nu(COO^-)$ R-COOH	$\delta(NH_2)$ $\nu(C=N)$ $\nu(COO^-)$	$\nu(C=N)$ $\delta(NH_2)$	$\nu(COO^-)$ $\delta(CH_3)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C-N)$ $\delta(CN_3)$	$\delta(NCN)$ $\nu(C=S)$	$\nu(CC)$ $\nu(CN)$ $\delta(SCN)$	$\nu(CN)$ $\delta(NCN)$	$\delta(Fe-OH)$	$\delta(NH_2)$ $\nu(C=S)$	$\beta(NH_2)$ $\nu(Fe-O)$
Тиосеми-карбазид	3360 _{сп*} 3255 _{сп}	3165 _с	3004 _п 2971 _{сп} 2801 _п	-	1642 _{сп} 1617 _с	1531 _с	1485 _{сп}	1445 _п	1379 _п 1315 _{сп}	1159 _с	-	997 _с 955 _п		798 _с	-
ТСКПВК	3418 _{сп} 3294 _{сп}	3192 _{сп}	2972 _{сп} 2800 _п	1727 _{сл} 1708 _{сп}	1604 _с	1506 _{сп}	1479 _{сп} 1462 _{сп}	1418 _с	1365 _с	1220 _с 1169 _{сп}	1108 _с 1049 _{сп}	1025 _с 995 _с 900 _п		787 _{сл} 755 _{сл} 743 _{сл}	710 _{сп}
0,1 г/л 72 ч	3420 _п	3217 _с	2989 _{сп} 2923 _{сп}	1793 _{сл}	1636 _{сп}	-	-	1407 _{сп} 1394 _с	1381 _{сп}	1165 _п	1076 _{сл} 1067 _{сл} 1051 _{сл}	1019 _п 935 _с	871 _{сп}		711 _{сл}
0,1 г/л 240 ч	3420 _п	3161 _с	2989 _{сп} 2920 _{сп}		1630 _{сп}		1491 _{сп} 1470 _п		1376 _{сп}	1170 _п	1070 _п 1050 _п	1019 _{сл}	892 _{сл} 879 _{сл}	734 _{сл}	710 _п
0,25 г/л 72 ч	3420 _п	3200 _с	2989 _{сп} 2923 _{сл}		1637 _{сп}		-	1403 _п 1395 _с	1381 _п	1168 _п	1075 _{сл} 1066 _{сл} 1049 _{сл}	1019 _{сл} 931 _{сл} 917 _{сл}	871 _{сп}		711 _{сп}
0,25 г/л 240 ч	3420 _п	3175 _с	2989 _{сп} 2920 _п		1637 _{сп} 1630 _{сп}		1490 _с 1475 _{сп}	1393 _п	1375 _{сп}	1172 _{сл}		1019 _{сп}	899 _{сп} 878 _{сп}		710 _п
0,5 г/л 72 ч	3420 _п	3210 _с	2980 _п 2922 _{сп} 2854 _{сл}		1640 _п 1630 _{сп}		-	1424 _{сп}	1376 _{сп}	1161 _{сл}	1050 _п 1020 _с	985 _п	900 _п 895 _п	743 _{сл} 701 _{сл}	701 _{сл}
0,5 г/л 240 ч	3398 _{сп}	3254 _{сп} 3174 _с	2989 _{сп} 2901 _{сп}		1611 _с 1572 _с		1480 _п 1465 _{сп}	1416 _{сп}	1369 _{сп} 1322 _{сп}	1219 _{сп} 1183 _с	1044 _{сп} 1029 _{сп}	1009 _{сп}	865 _с	775 _п 767 _{сп}	707 _{сп}
Комплекс Fe(II)	3390 _{сп} 3281 _{сп}	3253 _{сп} 3175 _с	2988 _{сп} 2825 _{сп}		1611 _с 1571 _с		1487 _{сл} 1468 _{сл}	1416 _{сп}	1368 _с 1320 _с	1182 _с	1045 _{сп} 1028 _{сл}	1008 _{сп}	865 _с	775 _п 767 _{сп}	706 _{сп}

* п – перегиб между полосами поглощения; с – сильная интенсивность полосы поглощения; сп – средняя; сл – слабая; ш – широкая; as – асимметричная полоса поглощения; s – симметричная полоса поглощения.

В 0,1N растворе Na_2SO_4 стационарный потенциал значительно отрицательнее даже без введения ТСКПВК. Например, в момент погружения образца в среду потенциал в воде равен -240 мВ, а в растворе Na_2SO_4 уже -371 мВ. С добавлением в раствор ТСКПВК наблюдается примерно такая же картина, как и в воде (рис. 8,б), только значения потенциалов более отрицательные, и основное разблагораживание потенциала происходит за более короткое время.

Так, стационарный потенциал при концентрации ТСКПВК 0,1 г/л в момент погружения равен -417 мВ, а через 10 минут выдержки сдвигается в отрицательную сторону до значения -447 мВ, а при концентрации 0,5 г/л – от -456 до -465 мВ. С увеличением времени выдержки до 300 минут потенциал продолжает разблагораживаться до -477 и -494 мВ соответственно. С дальнейшим увеличением времени испытаний потенциал медленно смещается в отрицательную сторону, достигая значений -505 и -509 мВ соответственно.

Если рассматривать изменение потенциала в зависимости от времени выдержки, то видно, что в момент погружения образца в воду с ТСКПВК его потенциал при концентрации 0,1 г/л почти равен таковому в чистой воде (рис. 9,а): -240 и -244 мВ соответственно. С увеличением концентрации ТСКПВК до 0,5 г/л потенциал разблагораживается до значения -416 мВ. С увеличением времени испытаний потенциал сдвигается в основном в отрицательную сторону. Однако при концентрации ТСКПВК, равной 0,1 г/л, с увеличением выдержки начинает расти пик тем больший, чем больше время испытаний.

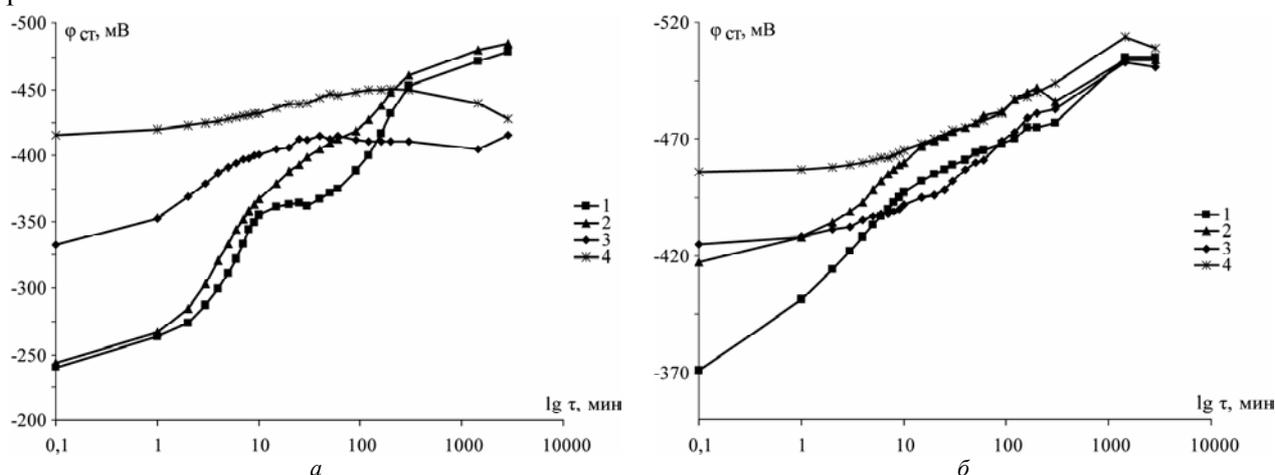


Рис. 8. Влияние времени испытаний на значения стационарного потенциала в воде (а) и 0,1N растворе Na_2SO_4 (б) при концентрации ТСКПВК, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

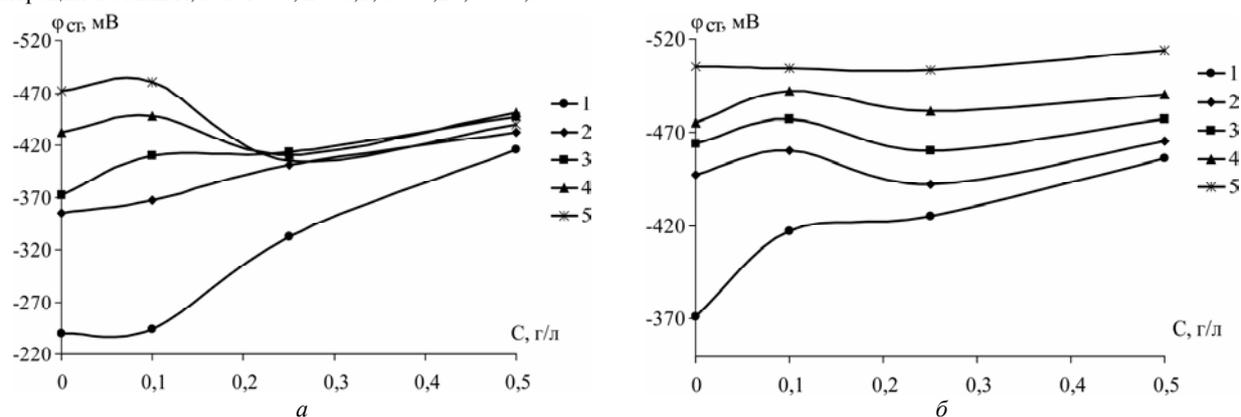


Рис. 9. Влияние концентрации ТСКПВК на значение стационарного потенциала в воде (а) и 0,1N раствора Na_2SO_4 (б) при времени испытаний, мин: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 200; 5 – 1440.

В 0,1N растворе Na_2SO_4 картина до 200 минут испытаний близка к той, которая наблюдается в воде с добавкой ингибитора (рис. 9,б). Только при 1440 и 2880 минутах испытаний наблюдаются независимость потенциала от концентрации до 0,25 г/л и незначительный сдвиг потенциала в отрицательную сторону при концентрации ТСКПВК 0,5 г/л.

Анодные потенциодинамические кривые, снятые на фоне 0,1N Na_2SO_4 (рис. 10), показывают, что введение ТСКПВК в раствор приводит к затруднению анодного процесса тем большему, чем выше концентрация ингибитора. При этом сдвиг кривых в положительную сторону больший, чем при использовании тиосемикарбазида [2]. Тем самым ход поляризационных кривых отражает адсорбционные свойства ингибитора (в начальный момент) в зависимости от его концентрации.

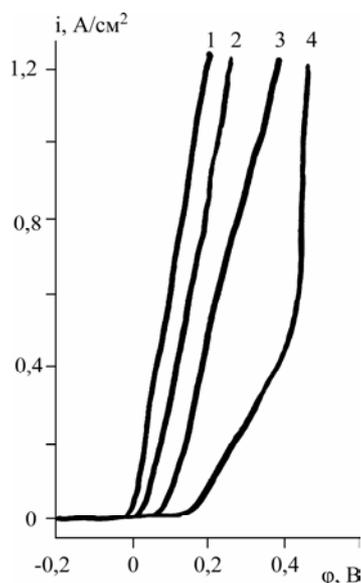


Рис. 10. Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст. 3 в 0,1N растворе Na_2SO_4 в зависимости от концентрации ТСКПКВ, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что присутствие ТСКПКВ сложным образом влияет на процесс коррозии стали. Видно, что увеличение концентрации добавки приводит к уменьшению времени появления очагов коррозии в начальный момент испытаний, что вместе со смещением потенциала в отрицательную сторону свидетельствует об увеличении скорости анодного процесса. В последующем потенциал стабилизируется за счет взаимодействия ионов Fe^{2+} с ингибитором и образования на поверхности стали труднорастворимого комплекса. С формированием пленки затрудняется диффузия кислорода к поверхности, в результате чего увеличивается поляризация его катодного восстановления и ионизация металла замедляется. В процессе коррозии происходят также разложение ингибитора на фрагменты, выделение газов NH_3 и H_2S , взаимодействие последнего с ионами железа, что приводит к образованию марказита, тоже включающегося в покровную пленку и тормозящего процесс коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что введение в воду ТСКПКВ приводит к существенному снижению скорости коррозии стали в воде.
2. Установлено, что стационарный потенциал первоначально смещается в отрицательную сторону, а по мере образования покровной пленки стабилизируется.
3. Методом ИК-спектроскопии показано, что при коррозии стали в воде в присутствии ТСКПКВ на корродирующей поверхности формируется покровная пленка, содержащая малорастворимый комплекс двухвалентного железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паршутин 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. *ЭОМ*. 2002, (2), 84–92.
2. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П. и др. Влияние тиосемикарбазида на коррозию стали в воде. *ЭОМ*. 2005, (5), 77–88.
3. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П. и др. Влияние тиокарбогидразида на коррозию стали Ст. 3 в воде. *ЭОМ*. 2009, (3), 49–61.
4. Китаев Ю.П., Бузыкин Б. И. *Гидразоны*. М.: Наука, 1974.
5. Антосяк Б.Я., Биюшкин В.Н., Чапурина Л.Ф. Малиновский Т.И. Кристаллическая и молекулярная структура гидрата тиосемикарбазона пировиноградной кислоты. *ДАН СССР*. 1992, **327**(2), 219–222.
6. Розенфельд И. Л. *Ингибиторы коррозии*. М.: Химия, 1977.
7. Лурье Ю.Ю. *Унифицированные методы анализа вод*. М.: Химия, 1971.
8. Лурье Ю.Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. М.: Химия, 1984.
9. Климова В.А. *Основные микрометоды анализа органических соединений*. М.: Химия, 1967.
10. Аблов А.В., Гэрбэлзу Н.В. Координационные соединения хрома и железа с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты. *ЖНХ*. 1970, **15**(7), 1854–1859.
11. Беллами Л. *Новые данные по инфракрасным спектрам сложных молекул*. М.: Мир, 1971.

12. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. М.: Мир, 1970.
13. Накамото К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1966.

Поступила 22.03.12
После доработки 04.04.12

Summary

The process of corrosion of steel St-3 (according to Russian GOST 14959-79 in water with thiosemicarbazone of pyruvic acid additives has been tested by gravimetric, electrochemical and physicochemical methods (UV- and IR-spectroscopy, X-ray analysis). It is shown that addition of thiosemicarbazone of pyruvic acid in water significantly reduces the steel corrosion. The corrosion rate decreases 3.7–6.9 times and the protection degree increases to 73.3–85.3%, depending on the testing time and inhibitor concentration. A mechanism of inhibition is proposed.
