

# Ингибирование коррозии стали Ст. 3 в воде комплексным соединением – хлористый дигидразид семикарбазиддиуксусной кислоты никеля (II) тригидрат

О. А. Болога<sup>а</sup>, \* В. В. Паршутин<sup>б</sup>, Н. С. Шолтоян<sup>б</sup>, А. В. Коваль<sup>б</sup>,  
Н. В. Чернышева<sup>б</sup>, А. В. Вережан<sup>с</sup>, И. И. Булхак<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии АН Молдовы,

ул. Академическая, 3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

<sup>б</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, \*e-mail: [vlad.parshutin40@mail.ru](mailto:vlad.parshutin40@mail.ru)

<sup>с</sup>Технический университет Молдовы,

ул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2004, Республика Молдова

Гравиметрическим, электрохимическим и физико-химическим (рентгенофазовый анализ, УФ- и ИК-спектроскопия) методами изучен процесс коррозии стали Ст. 3 в воде с добавкой хлористого (дигидразид семикарбазиддиуксусной кислоты) никеля (II) тригидрата. Приводятся сравнительные результаты влияния на скорость коррозии комплексного соединения, а также лигандов – дигидразида семикарбазиддиуксусной кислоты и гидразина-1,1-диуксусной кислоты. Установлено существенное подавление коррозии стали за счет адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и комплексообразования ионизированного железа с продуктами распада ингибитора с последующим включением нерастворимых комплексов в покровный защитный слой.

*Ключевые слова:* коррозия, ингибитор, дигидразид семикарбазиддиуксусной кислоты, никель, стационарный потенциал, комплексообразование, покровные слои.

DOI: 10.5281/zenodo.1051278

УДК 620.197.323.669.14

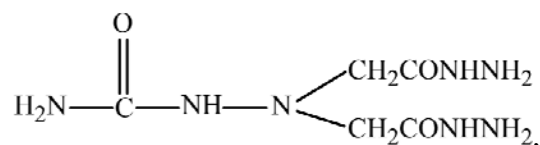
## ВВЕДЕНИЕ

На практике очень часто использование ингибитора является единственно возможным методом защиты от коррозии емких металлоконструкций, в которых вода и водные растворы используются в качестве рабочих жидкостей. Эффективность применения ингибитора зависит от солевого состава воды, меняющегося в зависимости от времени года, местности и природы металла, подвергающегося коррозии. Подбор ингибиторов коррозии, к сожалению, осуществляется только экспериментально.

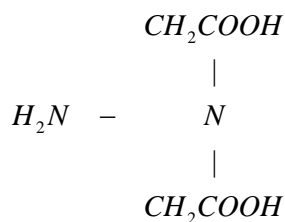
Известно успешное использование для подавления коррозии органических соединений различной структуры и с различным набором функциональных групп [1–6]. Для усиления их действия в состав ингибиторов дополнительно вводят добавки неорганических или органических веществ, благодаря которым они становятся более реакционно-активными. Применяются и гидразинсодержащие ингибиторы, способствующие поглощению кислорода в коррозионной среде и снижающие ее агрессивность [7–12]. Кроме того, еще 30 лет назад показана возможность успешного ингибирования коррозии комплексами «инородного металла» [13]. Пассивация железа таким комплексом

связана с образованием на его поверхности небольших по толщине пленок, отличных от оксидных. Металл находится в них в избытке по сравнению с его содержанием в ингибиторе. В начале формирования пленки происходит по крайней мере частичный распад комплекса, затем освобождающиеся ионы металла образуют с гидроксил-ионами, генерируемыми катодной реакцией, труднорастворимый гидроксид, экранную поверхность, благодаря чему замедляются восстановление кислорода и коррозия.

Цель данной работы – исследование влияния на коррозию сталей в воде одного из таких комплексов, синтезированных в Институте химии АН Молдовы, – хлористого (дигидразид семикарбазиддиуксусной кислоты) никеля (II) тригидрата  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , где Dig – дигидразид семикарбазиддиуксусной кислоты:



и выяснение сходства и отличия в воздействии на коррозионный процесс комплексного соединения и лигандов – Dig и гидразина-1,1-диуксусной кислоты (ГДУК):



#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов использовали методику, подробно описанную в [9–12]. 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 классификации И.Л. Розенфельда [14] относится к сильно агрессивным средам.

Комплексное соединение (в дальнейшем – ингибитор) получили при сливании теплых этанольных растворов хлорида никеля (II) гексагидрата ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и дигидразида семикарбазиддиуксусной кислоты (Dig). По охлаждению сразу выпадал светло-зеленый осадок, который на фильтре промывали несколько раз смесью этанола и эфира. Элементный анализ дает возможность сделать вывод, что полученное вещество имеет состав  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Комплекс плохо растворим в спиртах, эфире, ацетоне. В воде его растворимость чуть выше 2 г/л, поэтому его можно отнести к плохо растворимым веществам (растворимость от 0,1 до 10 г/л). Однако для растворения используемых в работе концентраций комплекса при комнатной температуре достаточно было только перемешивания.

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 с применением ингибитора и без него соответственно. 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. Снятие продуктов коррозии осуществляли в 0,5Н растворе соляной кислоты с добавлением 0,5% уротропина.

Для изучения продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности стали, проводили рентгенофазовый анализ на универсальном дифрактометре ДРОН-3М при кобальтовом излучении и инфракрасную спектроскопию на спектрофотометрах Specord-M80 и Spectrum 100-ST-IR,

Perkin-Elmer. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродированных образцах, а для ИК-спектров использовали соскобы продуктов коррозии. Наличие продуктов взаимодействия ионов железа с фрагментами разложения ингибитора изучали на основе УФ-спектров поглощения растворов, полученных с помощью спектрометра Perkin-Elmer, SUAUVVIS Spectrometer Lombola 25.

Влияние ингибитора на значения стационарного потенциала обесточенного электрода во времени в стационарных условиях изучали как в воде, так и на фоне 0,1н раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Использовали потенциостат ПИ-50-1.1 и стандартную электрохимическую ячейку с плоским электродом (рабочая площадь  $1 \text{ см}^2$ ) и изолированными боковой и задней поверхностями. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем пересчитывали их значения относительно нормального водородного электрода.

Так как в процессе коррозии выделяется аммиак, проводили качественный химический анализ на наличие газа по известной методике [15]: к 10 мл пробы прибавляли несколько кристалликов сегнетовой соли (двойной тартрат калия и натрия,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и 0,5 мл раствора реактива Несслера (тетраиодомеркурат калия,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ). Появившийся желто-коричневый осадок подтверждает, что выделившейся газ – это  $\text{NH}_3$ .

Качественный химический анализ растворов на наличие ионов Fe(II) и Fe(III) осуществляли по известной методике [16]. Ионы Fe(II) при добавлении в раствор 1,10-фенантролина образовывали оранжево-красное окрашивание, что связано с образованием комплексного катиона  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ , а при добавлении сульфосалициловой кислоты ионы железа образуют ряд окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде (5–6) кислота реагирует только с Fe(III) (красное окрашивание), а в слабощелочной ( $7 < \text{pH} < 9$ ) – с ионами Fe(II) и Fe(III) (желтое окрашивание).

Качественный анализ на наличие ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в продуктах коррозии, полученных при концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0,5 г/л и в ходе 240 часов испытаний, проводили по методике [17] с помощью диметилглиоксима (реактива Чугаева). Предварительно соскоб растворяли в разбавленной соляной кислоте. Поскольку в продуктах коррозии содержался также  $\text{Fe}^{3+}$ , образующий с  $\text{NH}_4\text{OH}$  (в присутствии которого ведется реакция) красно-бурый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который может замаскировать ало-красную окраску, даваемую  $\text{Ni}^{2+}$  с реактивом. Для отделения иона  $\text{Fe}^{3+}$  на полоску фильтровальной бумаги помещали

каплю раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (наносится на бумагу первым), а потом в центр образовавшегося влажного пятна помещали каплю исследуемого раствора. В результате  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  осаждались в виде труднорастворимых фосфатов. Но первым и поэтому ближе к центру пятна выпадал менее растворимый фосфат  $\text{FePO}_4$ . Фосфат никеля, как более растворимый, осаждался ближе к краям пятна. Таким образом, ионы  $\text{Ni}^{2+}$  оказывались отделены от  $\text{Fe}^{3+}$ . Если потом обработать пятно по периферии аммиачным раствором диметилглиоксима, то на бумаге появится ало-красное пятно, характерное для  $\text{Ni}^{2+}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении комплексного соединения в коррозионную среду скорость коррозии во времени изменяется по тому же закону, что и без соединения (рис. 1). Она падает при 8 часах выдержки, например при концентрации 0,1 г/л с 21 г/(м<sup>2</sup>·сут) до величины 7,6 г/(м<sup>2</sup>·сут). При этом видно, что концентрация ингибитора в исследованных пределах (0,1–0,5 г/л) одинаково влияет на коррозионный процесс (рис. 1, 2 и табл. 1), тогда как добавка Dig при концентрации 0,1–0,25 г/л одинаково снижает скорость коррозии стали, а увеличение концентрации Dig до 0,5 г/л приводит к большему подавлению коррозии. В случае использования  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  независимость скорости коррозии от времени испытаний практически устанавливается после 48 часов, а Dig – ближе к 240 часам, тогда как без ингибитора – после 120 часов выдержки.

В процессе коррозии происходит выделение газообразного аммиака. О его наличии в электролите свидетельствует появление в пробе красно-коричневого осадка. В результате координирования Dig к центральному атому в водных растворах происходят ослабление связи –СН–NH и облегчение ее разрыва вследствие атаки молекулами растворителя. Отсюда и появление производного аммиака – гидразина, а также самого аммиака, что приводит к увеличению pH среды. Однако в нашем случае аммиака недостаточно, чтобы он существенно повлиял на процесс коррозии, ведь хорошо растворимые комплексы  $\text{Fe}^{3+}$  образуются в растворе с высокой концентрацией аммиака [1], только в этом случае затрудняется образование труднорастворимых комплексов, включающихся в покровные слои и снижающих скорость коррозии. В растворах после 8–240 часов испытаний (слабощелочная среда) наблюдали желтое окрашивание при добавлении сульфосалициловой кислоты, свидетельствующее о наличии ионов Fe(II) и Fe(III). Присутствие ионов Fe(II) подтверждается и

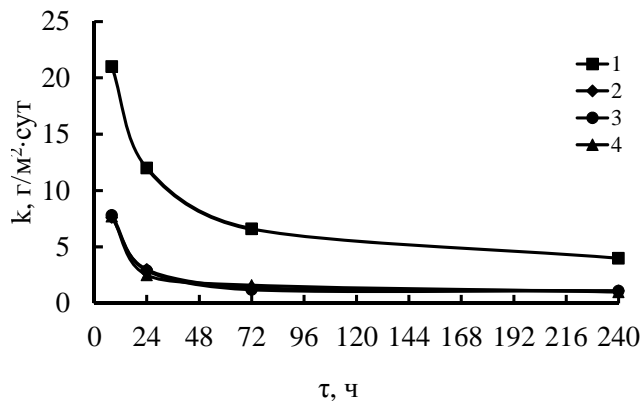
оранжево-красным окрашиванием раствора при добавлении в него 1,10-фенантролина.

С увеличением времени испытаний до 72 часов значение pH воды при коррозии стали возрастает с 7,55 до 8,5, а с последующим ростом времени выдержки оно остается постоянным (рис. 3). Как было показано в [9], в случае использования в качестве ингибитора гидразин-1,1-диуксусной кислоты наблюдается тем большее подкисление среды, чем выше концентрация ингибитора (особенно до начала коррозии), и подщелачивание раствора с увеличением времени испытаний. Однако при добавлении в раствор  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  картина становится более сложной и неоднозначной (рис. 3 и 4). Видно, что при использовании комплекса раствор несколько подщелачивается от pH=7,55 для чистой воды до 7,94 и 7,92 при концентрации 0,1 и 0,25 г/л соответственно и до 7,8 при концентрации 0,5 г/л. При этом подщелачивание наблюдается и с ростом времени испытаний до 24 часов при концентрации ингибитора 0,1 и 0,5 г/л. С последующим увеличением времени выдержки при концентрации 0,1 г/л среда еще подщелачивается, а при концентрации 0,5 г/л – наоборот, подкисляется. Уменьшение величины pH возможно за счет гидролиза комплексного ингибитора, который содержит в своем составе катион слабого основания и анион сильной кислоты. При увеличении концентрации ингибитора от 0,1 до 0,5 г/л величина pH раствора растет до 24 часов испытаний, затем остается практически постоянной (рис. 3). Увеличение pH раствора связано с катодным процессом восстановления кислорода.

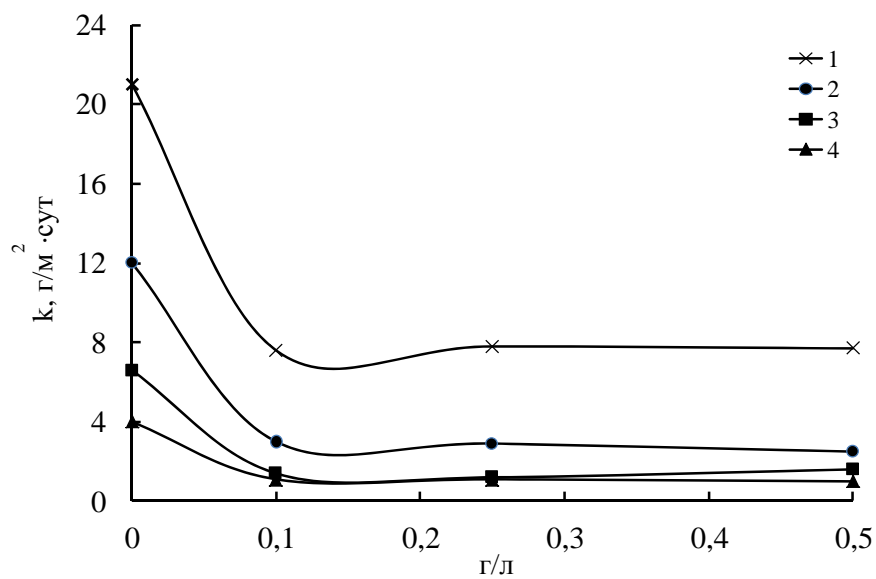
В случае использования в качестве ингибитора Dig в момент погружения образцов в коррозионную среду pH тем больше растет, чем ниже концентрация вещества: с 7,55 для чистой воды до 8,3, 8,08 и 7,96 соответственно при концентрациях 0,1, 0,25 и 0,5 г/л. С увеличением времени испытаний значения pH для концентраций 0,1 и 0,25 г/л практически не изменяются, тогда как при концентрации 0,5 г/л наблюдается некоторое подкисление среды: от 7,98 в момент погружения до 7,49 при 240 часах выдержки.

Из табл. 1 и [9] видно, что Dig,  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и ГДУК по-разному влияют на показатели ингибирования коррозионного процесса стали Ст.3 в воде.

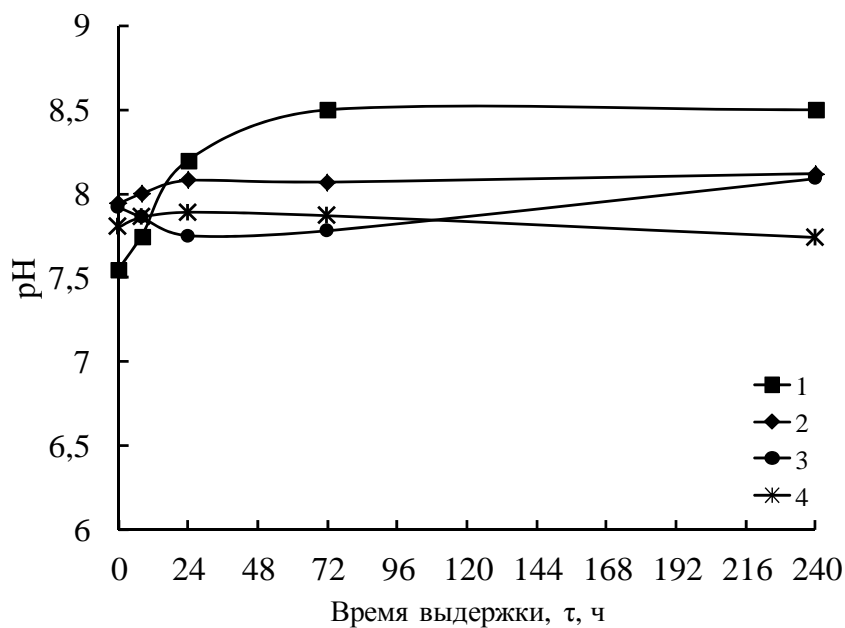
ГДУК больше подавляет коррозию при концентрациях 0,1 и 0,25 г/л и малом времени выдержки. Так, при концентрации 0,1 г/л и 8 часах выдержки коэффициент торможения  $\gamma$  составляет 5,8, а степень защиты  $Z$  – 83,1%, тогда как при использовании той же концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и том же времени



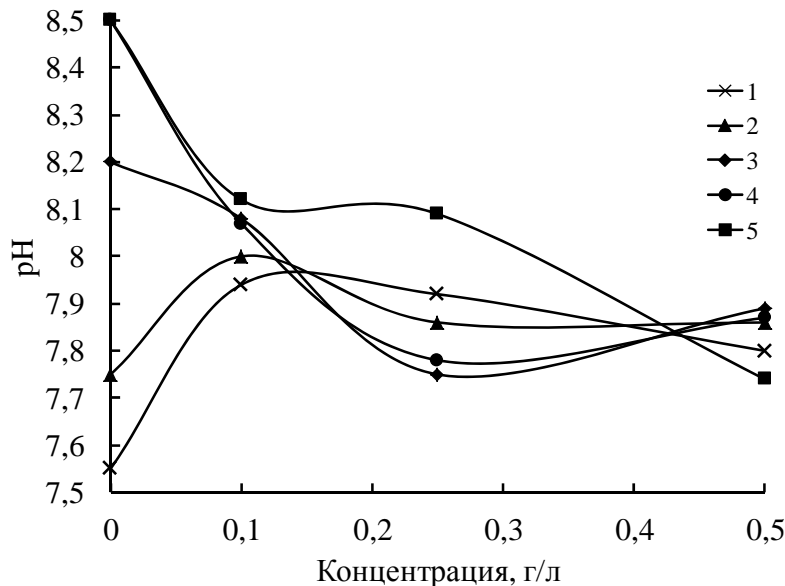
**Рис. 1.** Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.



**Рис. 2.** Влияние концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на скорость коррозии при длительности испытаний, ч: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 72; 4 – 240.



**Рис. 3.** Влияние продолжительности испытаний на pH среды при концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.



**Рис. 4.** Влияние концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на pH среды при длительности испытаний, ч: 1 – 0; 2 – 8; 3 – 24; 4 – 72; 5 – 240.

**Таблица 1.** Влияние концентрации ингибитора и времени испытаний на показатели ингибирования коррозионного процесса стали Ст. 3 в воде с добавками  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и Dig

Концентрация ингибитора, г/л	Время выдержки т, час	Коэффициент торможения $\gamma$		Степень защиты Z, %	
		с добавкой $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	с добавкой Dig	с добавкой $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	с добавкой Dig
0,10	8	2,8	1,5	63,7	33,6
	24	4,0	1,1	74,8	7,7
	72	4,6	2,2	78,2	54,6
	240	3,6	3,5	72,3	71,5
0,25	8	2,7	1,4	63,4	30,4
	24	4,2	1,2	75,9	14,2
	72	5,7	2,1	82,3	52,9
	240	3,8	4,1	73,7	75,8
0,50	8	2,7	2,2	63,4	54,0
	24	4,8	1,7	79,1	41,0
	72	4,1	2,8	75,6	57,1
	240	3,9	4,1	74,4	75,8

выдержки их значения соответственно составляют 2,8 и 63,7%, значительно уступая показателям при использовании ГДУК. Однако при применении ГДУК наблюдается большой перепад показателей в зависимости от времени испытаний, значение  $\gamma$  особенно снижается при 240 часах выдержки. При использовании же  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  перепады значений меньше, а, начиная с концентрации 0,25 г/л, значения  $\gamma$  и Z превышают таковые при использовании ГДУК.

Применение в качестве ингибитора Dig приводит к меньшему подавлению коррозии, чем двух других веществ: коэффициент торможения не превышает 4,1, а степень защиты – 75,8% при концентрациях 0,25 и 0,5 г/л и времени испытаний 240 часов. Однако при этом наблюдается повышение коэффициента торможения  $\gamma$  с ростом времени выдержки.

Без ингибитора пленка на корродирующей поверхности формируется к 120 часам испытаний, а при введении в воду  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  этот процесс завершается уже к 48 часам. Пленка в присутствии ингибитора состоит из кубического оксида  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , небольших количеств оксида  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  и акагениита  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, зафиксированы четкие линии, которые не удалось идентифицировать. Вероятно, они относятся к образовавшимся на поверхности комплексам – результату взаимодействия ионизированного железа с продуктами разложения ингибитора.

Качественный анализ с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева) выявил присутствие ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в продуктах коррозии. Как показано выше, железо входит в состав оксидно-гидроксидной пленки, а также в нерастворимый комплекс, включенный в пленку (табл. 2 и 3).

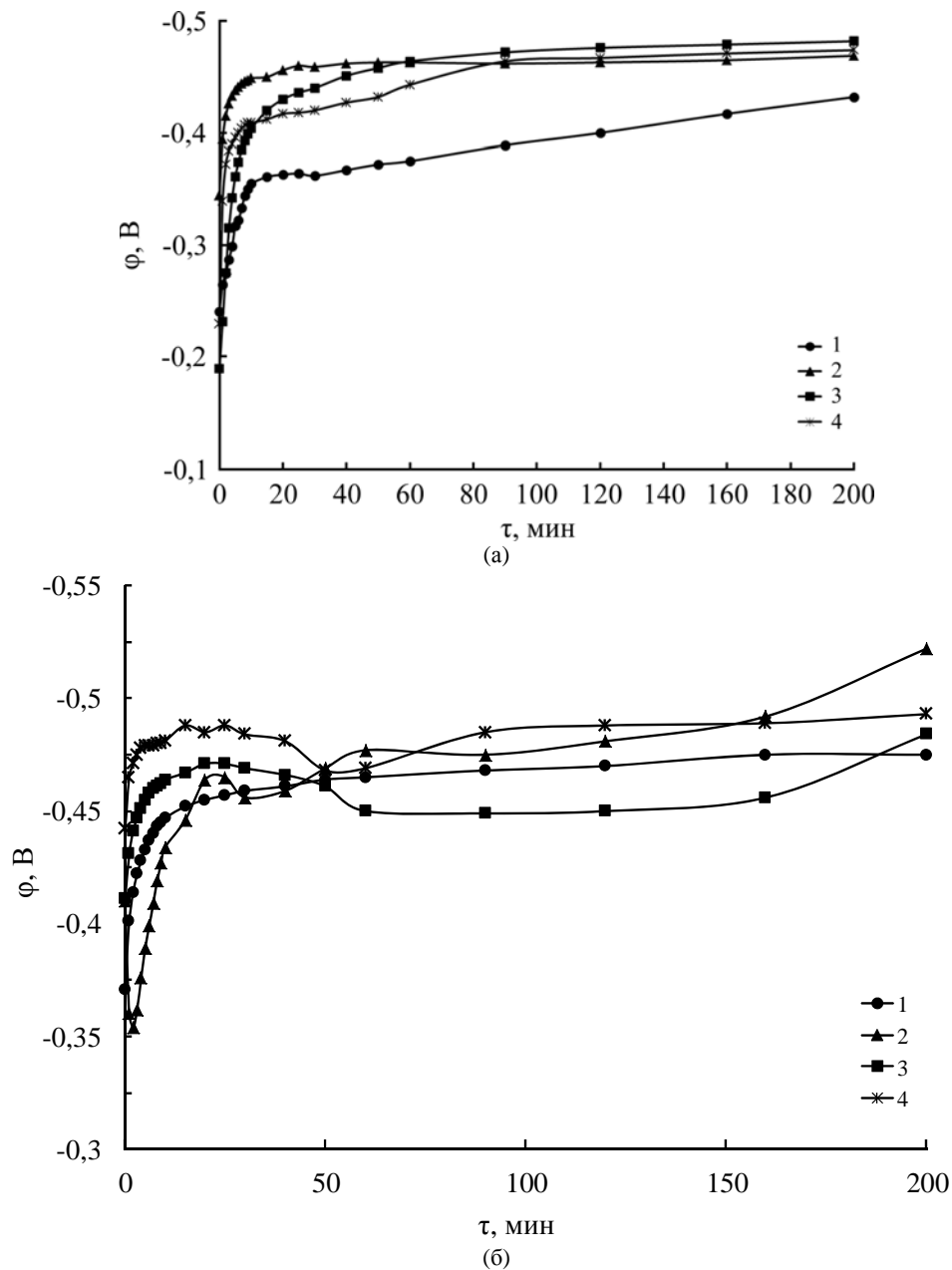
**Таблица 2.** Колебательные частоты (в см<sup>-1</sup>) соскобов с прокорродировавшей поверхности стали Ст.3 при различных временах испытаний и концентрации ингибитора ([NiDig]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)

Проба	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$ CH <sub>3</sub>	$\nu(\text{C-N})$ $\nu(\text{COO}^-)$ $\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{COO}^-)$ $\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C-N})$ (CH <sub>3</sub> )	$\delta(\text{NCN})$	$\nu(\text{CC})$ $\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{Fe-OH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\beta(\text{NH}_2)$
[NiDig]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3150ср.ш* 3071ср.ш		1647с 1602ср	1440сл.ш 1413сл.ш		1194ср	1074сл	952сл		776п	695п
[NiDig]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,1 г/л; 72 ч	3114ш	2825п	1649-1634сл.ш	1464сл.ш	1348ср.ш	1165п	1019ср		802сл		683сл 656сл
[NiDig]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,1 г/л; 240 ч	3095ш	2920сл 2853п	1570ср.ш		1380п 1347п	1142п	1019ср		883сл 815сл	754сл 740сл 716сл	
[NiDig]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,25 г/л; 72 ч	3174ш	2641ср	1619ср.ш	1474сл.ш	1361сл.ш		1019ср			783сл	
[NiDig]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,25 г/л; 240 ч	3098ш	2933п 2825п	1582ср.ш		1356сл	1142сл.ш	1022сс		884сл	799сл 746ср	
[NiDig]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,5 г/л; 72 ч	3122ш	2939сл 2628ср.ш		1488сл.ш	1340ср	1162сл.ш	1016ср				
[NiDig]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,5 г/л; 240 ч	3154ш	2924п	1591с.ш	1400ср		1075сл	1021ср	942- 917сл.ш		739- 704сл.ш	

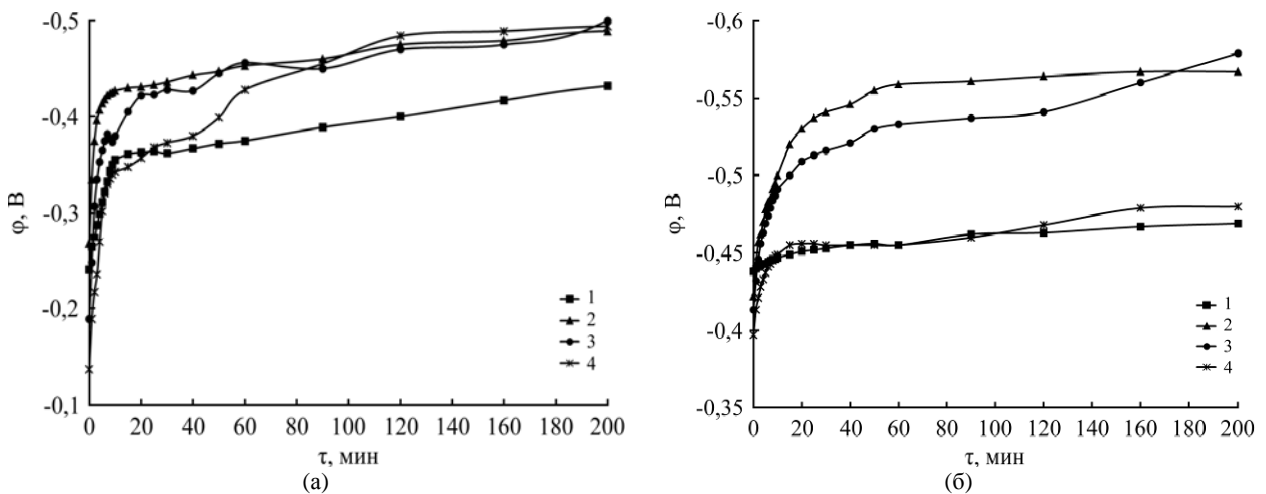
\* п – перегиб,  
с – сильная,  
ср – средняя,  
сл – слабая,  
ш – широкая.

**Таблица 3.** Колебательные частоты (в см<sup>-1</sup>) соскобов с прокорродировавшей поверхности стали Ст.3 при различных временах испытаний и концентрации ингибитора (Dig )

Проба	$\nu_{as}(NH)$	$\nu(CH)$ CH <sub>3</sub>	$\nu(C-N)$ $\delta(NH_2)$	$\nu C-N$ $\delta(NH_2)$	$\delta(CN)$	$\nu(C-N)$	$\nu(CC)$ $\nu(C-N)$	$\nu(C-N)$ $\delta NHN)$	$\delta(Fe-OH)$	$\delta(NH_2)$	$\beta(NH_2)$ $\nu(Fe-O)$
Dig	3403сл 3344ср 3321ср 3252ср	2988с 2973сл 2901ср	1685с 1656с	1532ср	1444ср	1394ср 1380ср	1076ср 1066ср 1057ср	990с	929сл 912ср	740ср	
Dig, 0,1 г/л; 72 ч	3301ш	2945п 2817п 2284ср	1636ср 1610ср					989сл.ш	837с	738сл	711сл
Dig, 0,1 г/л; 240 ч	3297ш	2818сл 1551сл 2284сл	1628ср.ш				1014сл		835ср 837ср		691сл
Dig, 0,25 г/л; 72 ч	3251ш		1617ср						860ср 851ср	800п	681ср
Dig, 0,25 г/л; 240 ч	3317ш	2931ср 2479ср 2284с 2208ср	1654сл					988	858ср 836ср	715сл	672сл
Dig, 0,5 г/л; 72 ч	3327ш 3222п	2989ср 2972п 2901п	1639ср 1611ср			1394	1066 1057		846с		
Dig, 0,5 г/л; 240 ч	3322ш	2279 сл.ш	1634ср 1610ср		1433сл				858ср 839ср		711сл 685ср
Осадок из р-ра + 0,5 г/л; 240 ч	3221ш		1632ср.ш 1589ср.ш			1390		942			711сл.ш 704сл.ш

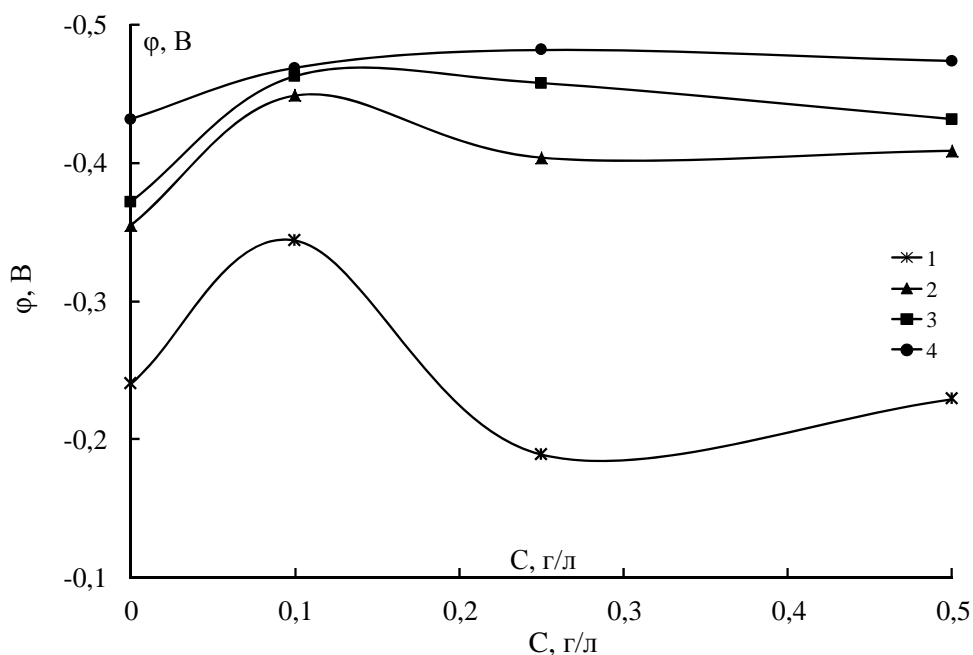


**Рис. 5.** Влияние времени испытаний на значения стационарного потенциала в воде (а) и в 0,1 н растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (б) при концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

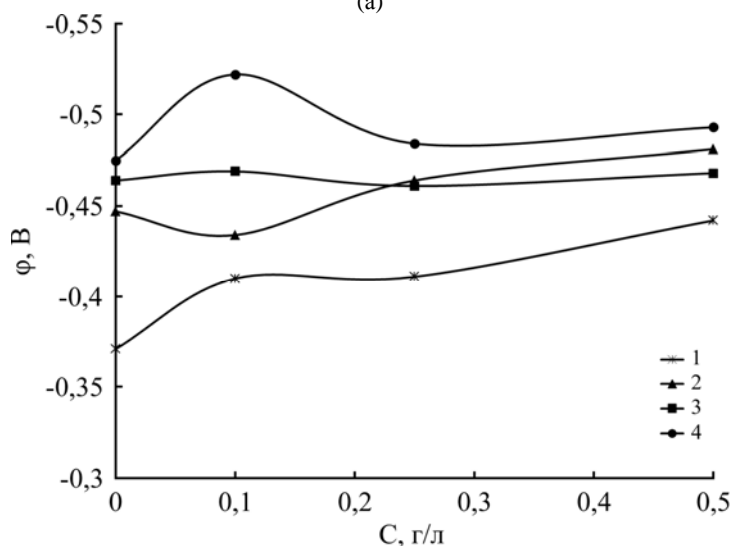


**Рис. 6.** Влияние времени испытаний на значения стационарного потенциала в воде (а) и в 0,1 н растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (б) при концентрации Dig, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.





(a)



(б)

**Рис. 7.** Влияние концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на значения стационарного потенциала в водопроводной воде (а) и в 0,1 н растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (б) при времени испытаний, мин: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 200.

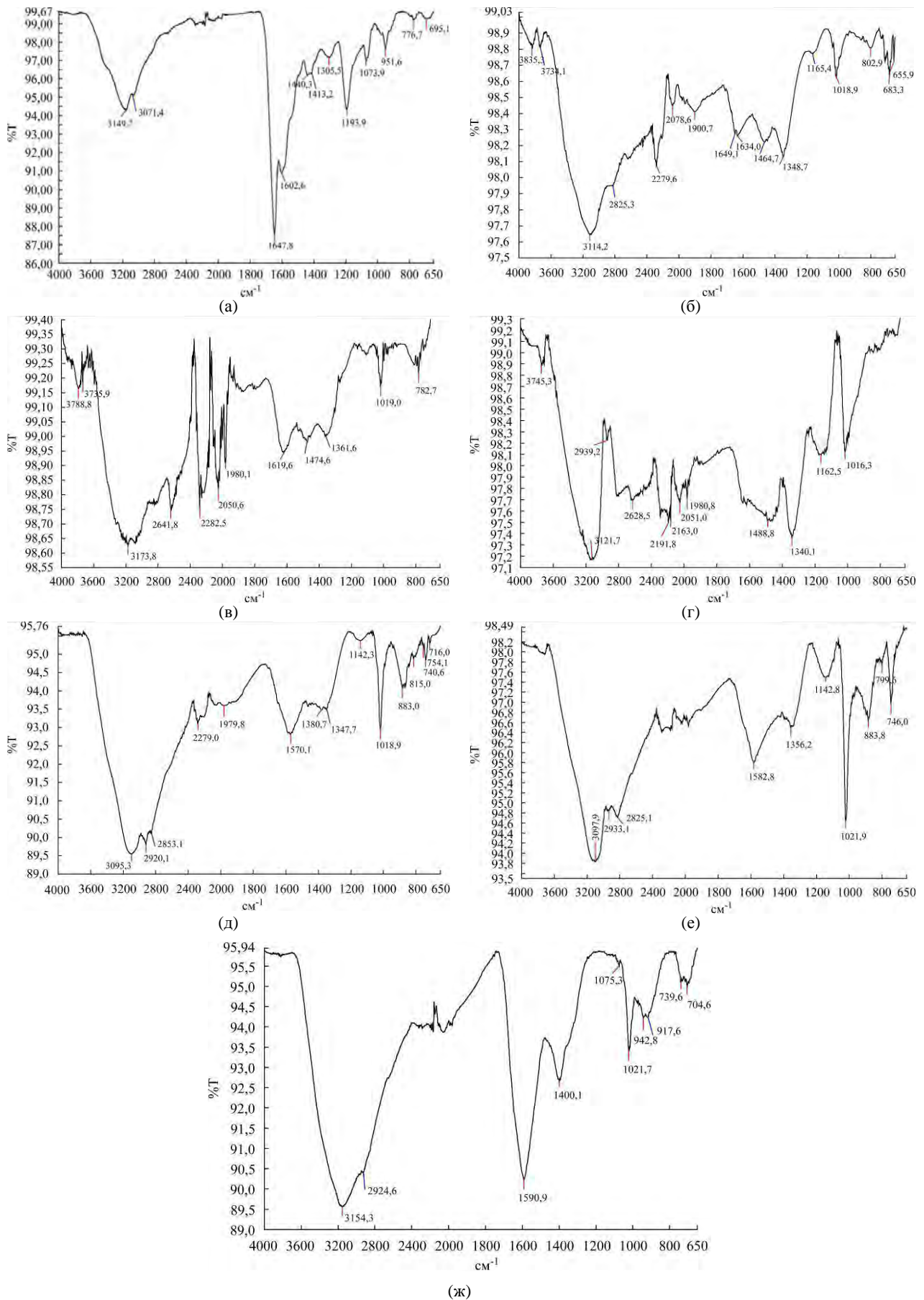
Освобождающиеся ионы  $\text{Ni}^{2+}$  образуют с гидроксидами, генерируемыми катодной реакцией, труднорастворимый гидроксид  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , который вместе с продуктами, содержащими ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , экранирует поверхность, замедляет восстановление кислорода и коррозию стали [13].

Поляризационные измерения показали, что с добавлением  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в воду стационарный потенциал стали тем больше сдвигается в отрицательную сторону, чем меньше его концентрация (рис. 5–7). В первые 10 минут происходит максимальное смещение потенциала в отрицательную сторону (благодаря адсорбции ингибитора на поверхности), а после 60 минут выдержки значения потенциала уже не зависят от времени испытаний и для всех трех концен-

траций ингибитора становятся очень близкими. Сдвиг потенциала в отрицательную сторону свидетельствует о том, что  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  является ингибитором катодного действия, замедляя катодную реакцию восстановления кислорода  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ , что приводит к подщелачиванию коррозионной среды.

При добавке в воду Dig наблюдается подобная зависимость стационарного потенциала от времени испытаний, что говорит о принадлежности Dig к ингибиторам катодного действия. Однако наблюдаются большие перепады значений потенциалов (рис. 6а, б).

С изменением концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в момент погружения образца стационарный потенциал проходит через максимум (наиболее



**Рис. 8.** ИК-спектры поглощения [NiDig]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O и соскобов продуктов коррозии на стали Ст. 3: (а) – чистый [NiDig]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O; (б) – 0,1 г/л при 72 часах выдержки; (в) – 0,25 г/л при 72 часах выдержки; (г) – 0,5 г/л при 72 часах выдержки; (д) – 0,1 г/л при 240 часах выдержки; (е) – 0,25 г/л при 240 часах выдержки; (ж) – 0,5 г/л при 240 часах выдержки.

отрицательный) при концентрации ингибитора 0,1 г/л и минимум (наиболее положительный) при 0,25 г/л (рис. 7а). Подобные зависимости наблюдаются в первые 15 минут экспонирования, затем стационарный потенциал практически не меняется с ростом концентрации вещества. Однако следует отметить, что в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  добавка лиганда Dig в количестве 0,1–0,25 г/л приводит к большему сдвигу потенциала в отрицательную сторону, чем в воде.

Следует отметить, что при коррозии в воде с добавкой ГДУК [9] наблюдаются совершенно другие зависимости: потенциал сдвигается в положительную сторону и тем больше, чем выше концентрация ингибитора. Но с ростом времени экспонирования его значения смещаются в отрицательную сторону, особенно при концентрации ГДУК, равной 0,5 г/л. По этой и ряду других причин был сделан вывод о том, что ГДУК (в отличие от  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) является ингибитором анодного действия.

В 0,1 н растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  отмечаются практически подобные зависимости стационарного потенциала от времени экспонирования и концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и Dig (рис. 5б и 6б).

Изучение ИК-спектров самих ингибиторов, продуктов коррозии и анализ литературы [18–27] позволяют сделать выводы об их составе и течении коррозионного процесса. В ИК-спектрах Dig и его комплексного соединения  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в области 3070–3400  $\text{см}^{-1}$  проявляются сложные и широкие полосы поглощения, отвечающие преимущественно колебаниям OH,  $\text{NH}_2$ , и NH групп (табл. 2 и 3, рис. 8). Сравнивая спектры свободного Dig и его комплекса, можно сделать вывод о наличии связи  $\text{Me} \leftarrow \text{NH}$  [23], так как полоса валентных колебаний связей NH-аминогруппы в комплексе смещена в длинноволновую область по сравнению с их положением в спектре свободного дигидразида. Наблюдается и некоторое понижение деформационных колебаний группы  $\text{NH}_2$ , что подтвердило бы координацию лиганда с центральным атомом комплексного соединения через атом азота аминогруппы дигидразидной ветви, так как конечный атом азота является наиболее нуклеофильным атомом вдоль цепочки  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NH}_2$  [28]. Смещение полос интервала 1600–1700  $\text{см}^{-1}$  дает возможность предположить, что атом кислорода карбонильных групп также координирован к атому никеля [21, 22, 24]. Это подтверждает тот факт, что лиганд действительно координирован к центральному атому комплекса, а не просто ассоциирует с хлоридом никеля.

При рассмотрении ИК-спектров соскобов и сравнении их со спектром ингибитора

$[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  видно, что они содержат много общих полос поглощения, некоторые из них отличаются по интенсивности. Однако наблюдаются и определенные отличия между спектрами соединений, а также между спектрами соскобов, полученных в разных условиях: как во времени испытаний, так и при различных концентрациях вещества. Это позволяет предположить, что на корродирующей поверхности стали протекают сложные процессы, включающие превращения самих ингибиторов и комплексобразование с участием ионизированных ионов железа, ингибиторов и продуктов их распада.

В ИК-спектрах продуктов коррозии сложные полосы поглощения в области 3600–2800  $\text{см}^{-1}$ , где проявляются  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{CH})$ , уширяются и становятся более интенсивными по сравнению со спектром  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , что связано, вероятно, с увеличением концентрации компонентов, содержащих гидроксильные группы, и неравнозначностью последних в продуктах коррозии. Из-за сложности полос поглощения в области 3600–2800  $\text{см}^{-1}$  в спектрах продуктов коррозии, а также в результате взаимодействия ингибитора с продуктами коррозии не было возможности идентифицировать полосы поглощения для остальных ( $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{CH})$ ) колебаний.

Доказательством взаимодействия ингибитора с продуктами коррозии является факт исчезновения в спектрах продуктов коррозии сильной полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , которая в спектре  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  проявляется при 1649  $\text{см}^{-1}$ . Наиболее вероятно, что невозможность идентификации полос поглощения  $\nu(\text{NH}_2)$  и  $\nu(\text{NH})$ , а также исчезновение полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в спектрах продуктов коррозии по сравнению со спектром ингибитора связаны с тем, что последний не просто адсорбируется на корродирующей поверхности металла, а претерпевает существенные превращения, главное из которых состоит в образовании новых комплексов с участием ионизированного железа, ингибитора (через  $\text{NH}_2$ , NH и  $\text{C}=\text{O}$  группы) и продуктов его распада с последующим включением нерастворимых комплексов в покровный защитный слой. Полученные результаты представляют большой интерес для исследования процесса коррозии стали, но для полного их объяснения требуется дальнейшее комплексное и всестороннее их изучение.

Обращает на себя внимание факт появления в ИК-спектрах соскобов при введении в среду  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  новых полос поглощения  $\text{CH}_3$  и  $\text{COO}^-$  (табл. 2), что свидетельствует о разрушении комплекса в процессе коррозии.

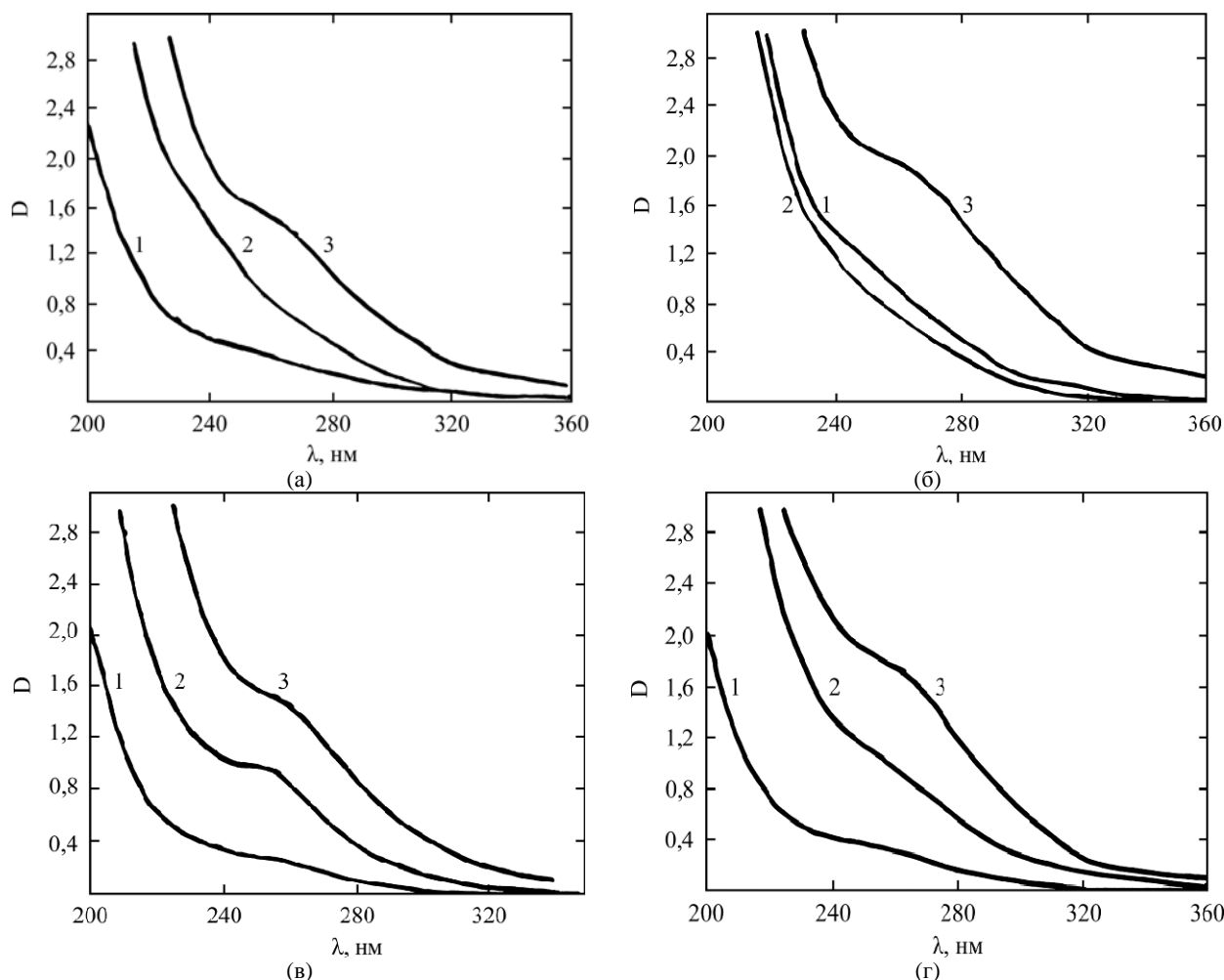


Рис. 9. УФ-спектры поглощения коррозионной среды с  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , г/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5 при времени их испытаний, ч: (а) – 8; (б) – 24; (в) – 72; (г) – 240.

На разных стадиях процесса в зависимости от создавшихся условий, по-видимому, образуются разные продукты распада ингибиторов, которые способны взаимодействовать с ионами железа, связывая их в новый нерастворимый комплекс, включающийся в поверхностную пленку, и усиливая ее защитные свойства. Причем существенные изменения полос в спектрах никелевого комплекса заметны больше, чем в самом дигидразиде.

УФ-спектры поглощения растворов, содержащих  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , представлены на рис. 9. На нем видно, что характер изменения оптической плотности в зависимости от концентрации ингибитора практически одинаков для времени испытаний от 8 до 240 часов. Минимальная оптическая плотность наблюдается при содержании вещества, равном 0,1 г/л, и возрастает с увеличением его концентрации.

При этом точка перегиба кривой оптической плотности смещается в сторону более длинных волн с ростом концентрации  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , что особенно заметно при 240 часах выдержки.

#### ВЫВОДЫ

1. Показано, что введение в среду хлористого (дигидразида семикарбазиддиуксусной кислоты)

никеля (II) тригидрата обеспечивает падение скорости коррозии стали Ст. 3 до 5,7 раза.

2. Установлено, что комплекс  $[\text{NiDig}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и лиганд Dig являются ингибиторами катодного действия, которые, адсорбируясь на поверхности стали, сдвигают стационарный потенциал в отрицательную сторону и увеличивают перенапряжение восстановления кислорода  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ .

3. Методом ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом показано, что при коррозии стали в воде в присутствии ингибитора на корродирующей поверхности формируется пористая оксидно-гидроксидная покровная пленка, в состав которой включены трудно-растворимые комплексы, образующиеся в результате взаимодействия ионизированного железа с продуктами разложения ингибитора, а также  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и усиливающие защитные свойства пленки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П., Соломатин А.А. *Коррозия: материалы, защита*. 2007, (10), 20–25.
2. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В. *Коррозия: материалы, защита*. 2008, (4), 41–48.

3. Bureman Phillip E., Jonson Donald A., Grattan David A. *Method of inhibiting corrosion on ferrous metal surfaces in contact with nitrogen fertilizer solutions*. Canadian Patent № 2636859, issued July 07, 2006.
4. Есенин В.Н., Чижов Е.Б., Вижанков Е.М. *Ингибитор коррозии для низкозамерзающих охлаждающих жидкостей*. Патент России № 2393271. Оpubл. 27. 06. 2010.
5. Кузнецов Ю.И. *Коррозия: материалы, защита*. 2016, (3), 25–40.
6. Телегди Ю. *Коррозия: материалы, защита*. 2017, (4), 22–25.
7. Байрамов Г.И. *Коррозия: материалы, защита*. 2010, (4), 27–30.
8. Shams El Din, Arain R. A. *Corros Sci*. 1989, **29**(4), 445–453.
9. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П. и др. *ЭОМ*. 2002, **38**(2), 84–92.
10. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П. и др. *ЭОМ*. 2005, **41**(5), 77–88.
11. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П. и др. *ЭОМ*. 2009, **45**(3), 49–61.
12. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Чернышева Н.В. и др. *ЭОМ*. 2012, **48**(6), 80–91.
13. Кузнецов Ю.И. *Защита металлов*. 1990, **26**(6), 954–964.
14. Розенфельд И.Л. *Ингибиторы коррозии*. М.: Химия, 1977.
15. Лурье Ю.Ю. *Унифицированные методы анализа вод*. М.: Химия, 1971.
16. Лурье Ю.Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. М.: Химия, 1984.
17. Алексеев В.Н. *Курс качественного химического полумикроанализа*. М.: Госхимиздат, 1958.
18. Тарасевич Б.Н. *Инфракрасные спектры основных классов органических соединений*. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012.
19. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. *Определение строения органических соединений*. М.: Мир, 2006.
20. Харитонов Ю.А., Мачхошвили Р.И., Гоева Л.В. *Координационная химия*. 1975, **1**(11), 1449–1457.
21. Харитонов Ю.А., Мачхошвили Р.И., Гоева Л.В., Щелоков Р.И. *Координационная химия*. 1975, **1**(3), 333–341.
22. Харитонов Ю.А., Мачхошвили Р.И., Гогоришвили П.В., Шамилишвили О.Х. *ЖНХ*. 1972, **17**(11), 2992–2995.
23. Aggarwal R.C., Narang K.K. *Inorg Chem Acta*. 1973, **1**, 651–652.
24. Беллами Л. *Новые данные по инфракрасным спектрам сложных молекул*. М.: Мир, 1971.
25. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. М.: Мир, 1970.
26. Накамото К. *Инфракрасные и рамановские спектры неорганических и органических координационных соединений*. М.: Мир, 1991.
27. *Общая органическая химия. Карбоновые кислоты и их производные*. М.: Химия, 1983. Т. 4. 727 с.
28. Бурилов В.А., Латынова Л.З., Мостовая О.А. и др. *Современные физико-химические методы исследования в органической химии*. Казань: Казанский университет, 2014.

Поступила 22.03.17

После доработки

### Summary

Gravimetric, electrochemical and physicochemical (the X-ray phase analysis, UV- and IR-spectroscopy) methods were applied to study the process of corrosion of St. 3 steel of in water with addition of chloride (dihydrazide of semicarbazodiacetic acid) nickel (II) of a trihydrate. Comparative investigation of the influence of a complex compound and the mentioned ligands on the corrosion rate has been performed. It was found that there is an essential suppression of the steel corrosion due to the adsorption of the inhibitor on a corrosive surface and to the complex formations of the ionized iron with products of disintegration of the inhibitor, with the subsequent inclusion of insoluble complexes in an integumentary protective layer.

*Keywords:* corrosion, inhibitor, dihydrazide semicarbazodiacetic acid, nickel, stationary potential, complex formation, integumentary layers.