

Н. Я. Лаптев, Л. И. Сушко, Л. А. Жвалевская

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ НА ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ТИОМОЧЕВИНЫ

Тиомочевина и ее производные являются хорошими ингибиторами коррозии железа в кислых растворах [1--4].

В данной работе изучено совместное влияние некоторых анионов и тиомочевины на коррозионное и электрохимическое поведение ст.3 в растворе серной кислоты. Механизм действия добавок на ингибирующее действие тиомочевины мало изучен.

Для коррозионных исследований применялись образцы ст.3 в виде диска диаметром 40,3 мм. В качестве агрессивной среды использовалась 2н H_2SO_4 . Ингибитором коррозии служила тиомочевина квалификации "х.ч." и в концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Защитное действие тиомочевины изучалось в присутствии добавок анионов: CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , I^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, которые вводились в количестве 0,05 г-ион/л.

Коррозионные испытания проводили по ранее описанной методике [5,6]. Потери массы образцов определяли весовым методом. Число независимых параллельных измерений для каждой серии опытов колебалось от 3 до 6. Ошибка весовых измерений не превышала 4%. Опыты проводили при комнатной температуре.

Электрохимические измерения осуществляли на образцах, армированных в эпоксидную смолу, с открытой поверхностью 1 см.² Электродом сравнения служил хлорсеребряный полужелемент. Образцы катодно и анодно поляризовались в гальваностатических условиях после предварительной их выдержки в рабочем растворе в течение 1 ч.

Табл.1. Средняя за 4 ч скорость растворения ст.3 в 2 н H_2SO_4 , содержащей тиомочевину с добавками некоторых анионов ($t = 15^\circ C$)

Состав коррозионной среды	Скорость коррозии, г/м ² ·ч.	Защитное действие ($z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\%$)
H_2SO_4	5,868	-
$H_2SO_4 + (NH_2)_2CS$	1,111	81,0
$H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + Na_2HPO_4$	1,131	80,7
$H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + NaCl$	1,111	81,0
$H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + CH_3COONa$	0,572	90,2
$H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + Na_2CO_3$	1,365	76,7
$H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + NaBr$	0,834	85,8
$H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + KI$	1,100	81,2
$H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + H_2C_2O_4$	0,915	84,4

Как видно из табл. 1, тиомочевина значительно уменьшает скорость растворения металла в серной кислоте. Защитные свойства тиомочевины заметно возрастают в присутствии ионов $C_2O_4^{2-}$, Br^- и особенно CH_3COO^- . Добавка в раствор CH_3COO^- -ионов увеличивает эффект ингибитора почти на 10%. Эффективность ингибитора не изменяется в присутствии ионов HPO_4^{2-} , Cl^- , I^- . Можно также заметить, что ионы CO_3^{2-} несколько снижают защитное действие ингибитора.

Электрохимические измерения показали, что стационарный потенциал стали в 1 н серной кислоте, содержащей тиомочевину и анионы CH_3COO^- , смещается в положительную сторону (рис. 1). Потенциал же металла в присутствии ионов Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} и HPO_4^{2-} несколько смещается в область отрицательных значений. Последнее говорит о некотором разблагораживании металла.

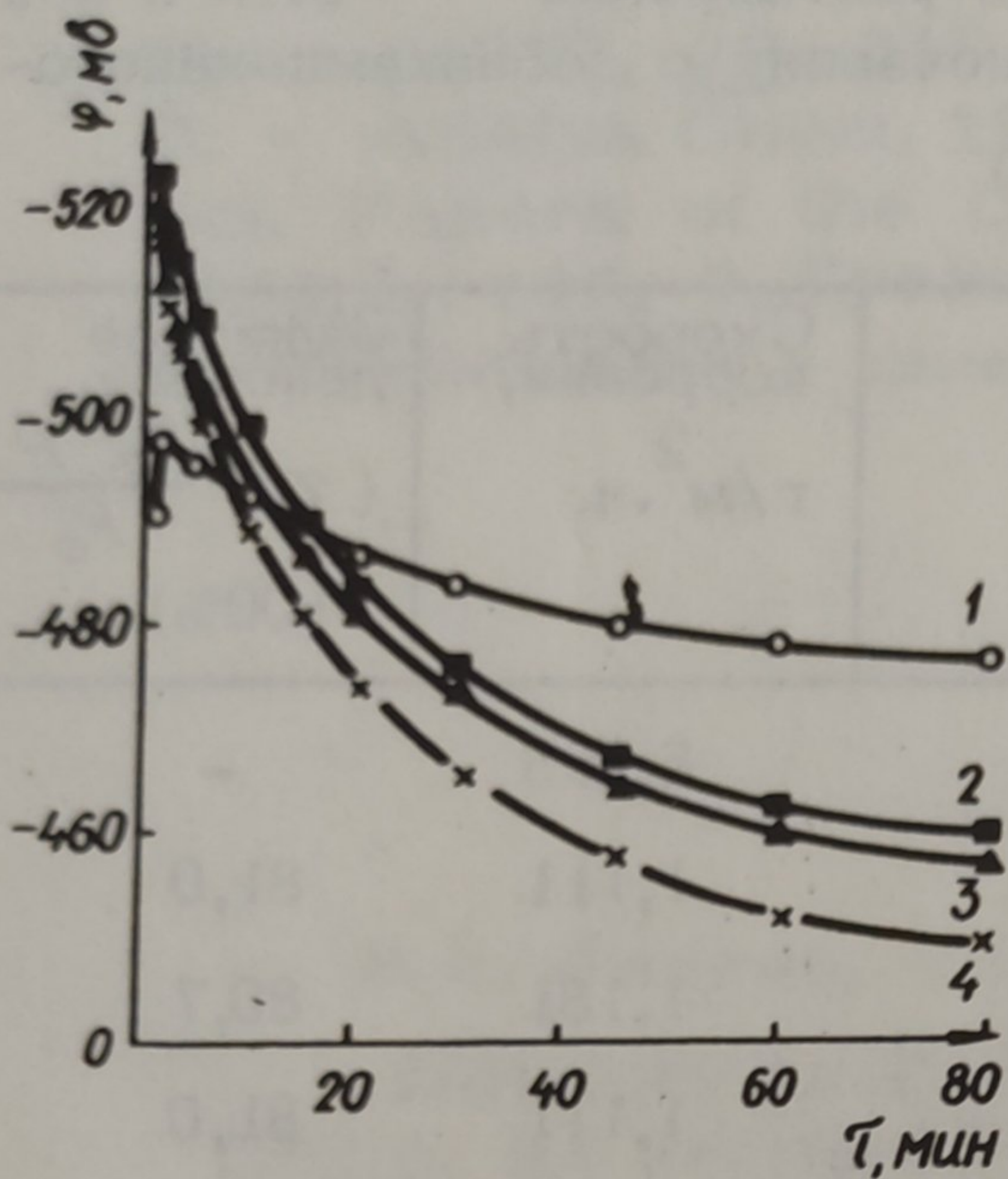


Рис. 1. Изменение потенциала ст. 3 во времени в 1н H_2SO_4 с добавками тиомочевины и анионов:

1 -- H_2SO_4 ; 2 -- $H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + Cl^-$; 3 -- $H_2SO_4 + (NH_2)_2CS$; 4 -- $H_2SO_4 + (NH_2)_2CS + CH_3COO^-$.

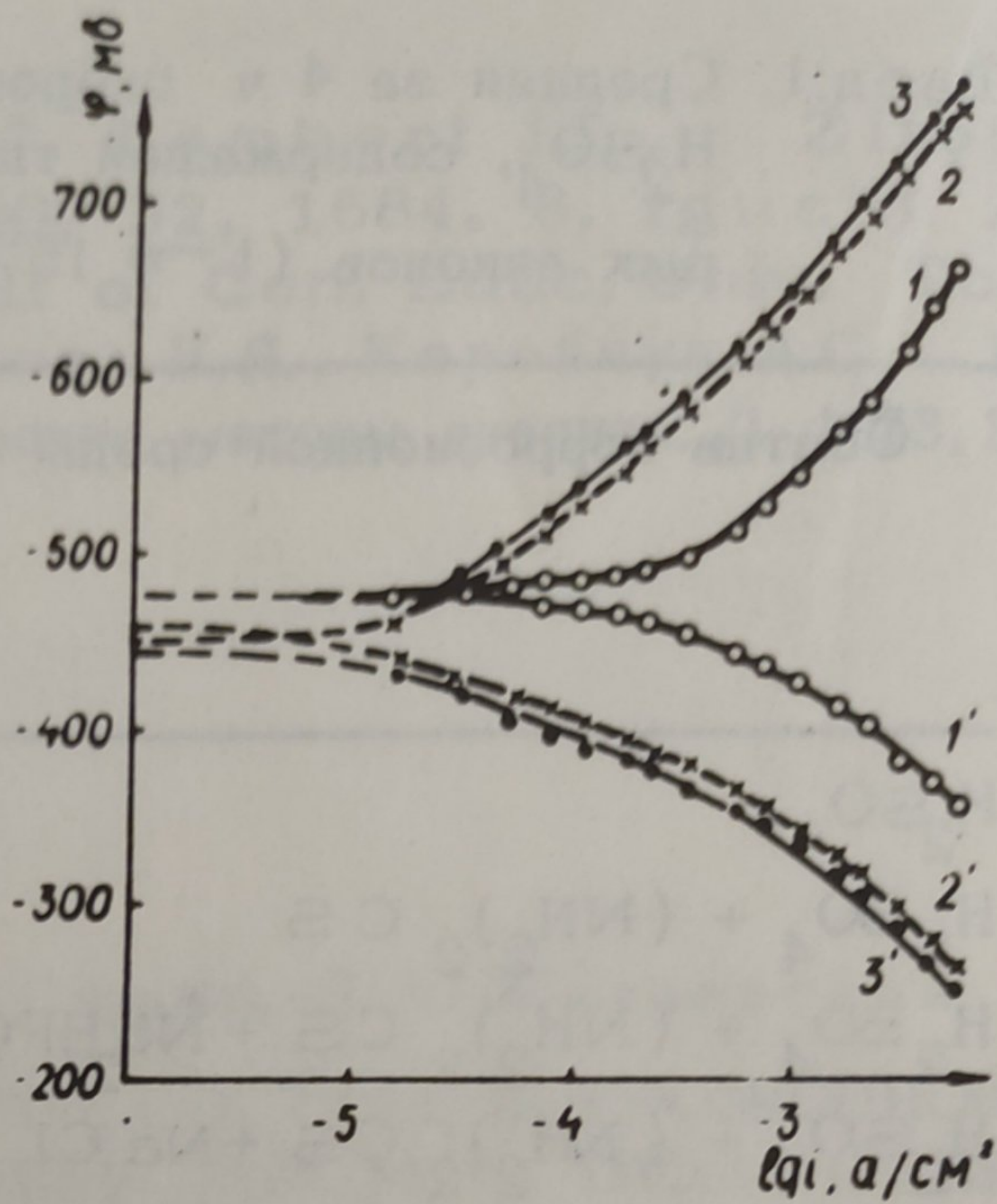
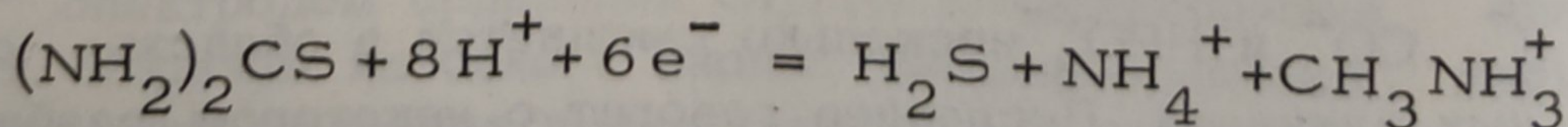


Рис. 2. Кривые катодной и анодной поляризации ст. 3:

1 -- в 1н H_2SO_4 ; 2 -- $+(NH_2)_2CS$; 3 -- $+(NH_2)_2CS + CH_3COONa$.

Как видно из рис. 2, защитное действие тиомочевины с добавками изученных ионов связано с торможением как катодной, так и анодной реакций. Наибольшее смещение кривых катодной и анодной поляризации без заметного изменения их наклона вызывают ионы CH_3COO^- .

Известно [7, 8], что тиомочевина в растворе кислот ведет себя как замедлитель анионного типа. Ее защитное действие связано с появлением сероводорода за счет восстановления тиомочевины в процессе кислотной коррозии железа по схеме [9--11]:



Анионы сероводорода, по-видимому, способствуют адсорбции катионов неразложенных молекул органических соединений. Малый процент восстановления тиомочевины непосредственно у поверхности корродирующего металла все же способен обеспечить количество сероводорода, которое необходимо для образования монослоя хемосорбированных ионов HS^- .

По мнению авторов [10], наличие в растворе ионов HS^- и S^{2-} , способных хемосорбироваться поверхностью металла, может привести к перезарядке поверхности, которая должна препятствовать адсорбции. Поэтому при малых концентрациях тиомочевины ($\sim 10^{-5}$ моль/л) преобладает адсорбция HS^- и S^{2-} , приводящая к образованию прочных связей с атомами железа и облегчающая их переход в раствор.

Увеличение концентрации тиомочевины приводит к росту количества адсорбированных молекул ее на поверхности стали. Связь с поверхностью, по-видимому, осуществляется через атом S за счет сил специфической адсорбции. А так как в молекуле тиомочевины имеются еще две аминогруппы, способные давать связи с поверхностью металла (за счет неподеленных пар электронов атомов азота), возникают затруднения в протекании и катодного, и анодного процессов. При концентрациях 10^{-3} — 10^{-2} моль/л наступает оптимальное соотношение между числом молекул адсорбированной тиомочевины и молекулами продуктов ее распада. Адсорбционная пленка в этом случае имеет наибольшую прочность.

При дальнейшем возрастании концентрации тиомочевины в растворе увеличивается толщина адсорбционного слоя. Однако он становится более проницаем для ионов железа и водорода. Это объясняется тем, что тиомочевина в растворе приобретает отрицательный заряд, и при вхождении в адсорбционный слой большего числа отрицательно заряженных частиц (отрицательно заряжены и ионы HS^- и S^{2-}) проявляются силы взаимного отталкивания, приводящие к разрыхлению адсорбционного слоя и увеличению скорости растворения стали.

Можно полагать, что соадсорбция ацетат-, бромид- и оксалат-ионов с тиомочевинной на поверхности железа приводит к упрочнению защитной пленки.

Л и т е р а т у р а

1. Афанасьев А.С., Сотникова В.И., Пашута Ю.С. — Укр.хим.ж., 1963, 29, 12, 1317. 2. Афанасьев А.С., Сотникова В.И., Пашута Ю.С. Ингибиторы кислотной кор-

розии. Сборник. Киев, 1965. 3. Бесков С.Д., Балезин С.А.
— Уч.зап. МГПИ, 1947, 44, 3. 4. Филько А.И. Ингибиторы
коррозии металлов. Сборник. М., 1960. 5. Спицын В.И., Лап-
тев Н.Я., Балезин С.А.—ДАН СССР, 1967, 174, 143. 6.
Балезин С.А., Лаптев Н.Я., Спицын В.И. Защита метал-
лов, 1967, 3, 753. 7. Глейзер М.М., Жук Н.П., Леоно-
вич Н.Ф. Защита металлов, 1967, 3, 692. 8. Федоров Ю.В.,
Узлюк М.В., Зеленин В.М. Защита металлов, 1970, 6, 311.
9. Makrides A.C., Nackerman N.—Ind. Eng.
Chem., 1955, 44, 1773. 10. Иофа З.А., Хо Нгок-Ба,
Васильева М.К. — ЖФХ, 1965, 39, 2182. 11. Иофа З.А.
Защита металлов, 1970, 6, 5, 491.