ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 5

О СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ СУЛЬФИДОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КИСЛОТНУЮ КОРРОЗИЮ И ХРУПКОСТЬ ЖЕЛЕЗА

З. А. Иофа и Г. Н. Томашова

Действие ингибиторов на скорость коррозии железа в кислых растворах зависит не только от химической природы и строения молекул ингибитора, но в значительной степени от электрохимического состояния поверхности металла: величины и знака заряда поверхности, одновременной адсорбции неорганических ионов и т. д.

Ранее было показано, что некоторые классы органических соединений (азотсодержащие органические основания, алкалоиды и некоторые альдегиды) свое замедляющее действие на коррозию железа в кислых растворах прибретают лишь в присутствии галоидных ионов [1—3].

На практике часто встречаются системы, содержащие сульфиды или сероводород. Последний появляется при наличии серы в металле или в присутствии серы (в низшей степени окисления) в агрессивной среде. Известно, что сероводород является сильным стимулятором коррозии железа [4—7], и присутствие его вызывает хрупкость вследствие наводораживания металла. Однако в присутствии некоторых органических соединений не только исчезает стимулирующее действие сероводорода, но, более того, небольшие концентрации последнего выявляют или в некоторых случаях значительно усиливают защитное действие ряда органических соединений — ингибиторов [2].

Механизм совместного действия сероводорода и органических соединений различных классов в настоящий момент еще не получил исчерпывающего объяснения, несмотря на важность этого вопроса для практики и теории коррозионного процесса.

Экспериментальная часть

Скорость коррозии определялась при $18 \pm 1°$ С по объему выделяющегося водорода и по убыли веса образца (железо «армко» и в отдельных проверочных опытах пластинки «х. ч.» железа «Хильгер») в растворе перегнанной серной кислоты с добавками соответствующих органических веществ.

Рис. 1 иллюстрирует зависимость скорости коррозии ρ ($г/см^2$ *час*) железа в 1 N H_2SO_4 с добавлением сульфокислот жирного ряда от логарифма концентрации Na_2S в растворе: сульфокислоты усиливают коррозионное действие сероводорода, хотя сами они в отсутствие последнего не являются ни стимуляторами, ни ингибиторами коррозии (если они хорошо очищены). Ароматические сульфокислоты также усиливают коррозионное действие сероводорода.

Иная картина наблюдается в присутствии органических оснований. В отличие от органических анионов катионы органических веществ способны полностью предотвращать стимулирующее коррозию действие сероводорода, и, кроме того, последний выявляет или существенно усиливает ингибирующее действие органических оснований. Это следует из рис. 2: органические катионы — сульфат тетрабутиламмония, трибензиламин, наркотин — замедляют коррозию железа; аналогичное действие оказывают и другие азотсодержащие органические основания и алкалоиды. Интересно заметить, что трибензиламин в присутствии даже ничтож-

но малых концентраций Na_2S ($\sim 10^{-6}$ *моль/л*) уменьшает скорость растворения железа в восемь раз; в отсутствие же сероводорода трибензиламин практически не уменьшает коррозии железа.

Увеличение концентрации органического основания при постоянной концентрации сероводорода вызывает усиление ингибирующего эффекта, как это показа-

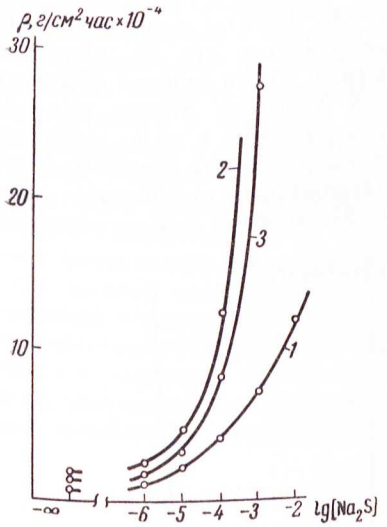

Рис. 1. Зависимость скорости коррозии железа от логарифма концентрации Na_2S: *1* — 1 *N* H_2SO_4; *2* — + 0,01 *моль/л* $C_6H_{13}OSO_3Na$; *3* — + насыщенный $C_{18}H_{37}OSO_3Na$

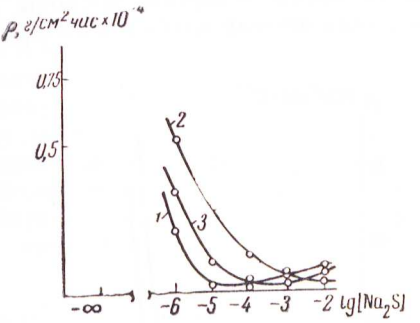

Рис. 2. Зависимость скорости коррозии железа от логарифма концентрации Na_2S в 1 *N* H_2SO_4: *1* — +0,001 *моль/л* $(C_6H_5CH_2)_3N$; *2* — + 0,001 *N* $N(C_4H_9)_4^+$; *3* — +0,0005 *моль/л* наркотина

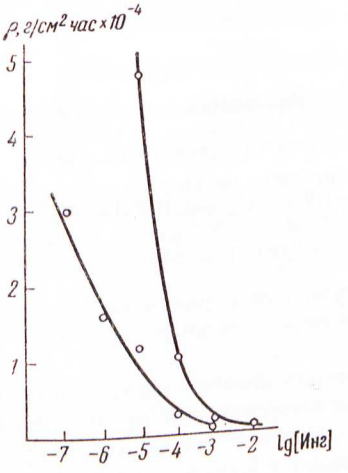

Рис. 3. Зависимость скорости коррозии железа в *1* *N* H_2SO_4 + +0,001 *N* Na_2S от логарифма концентрации прибавленного органического основания: *1* — + $(C_6H_5CH_2)_3N$; *2* — + $N(C_4H_9)_4^+$

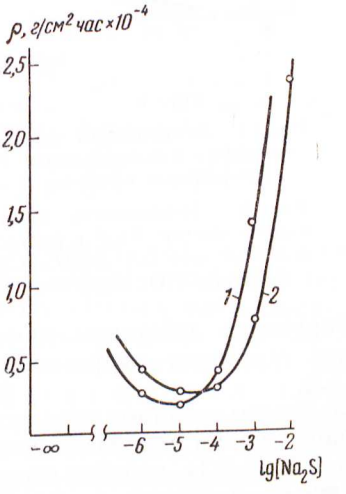

Рис. 4. Зависимость скорости коррозии железа в 8 *N* H_2SO_4 от логарифма концентрации Na_2S: *1* — + $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* $(C_6H_5CH_2)_3N$; *2* — +0,001 *N* $N(C_4H_9)_4^+$

но на рис. 3. Достаточно уже 10^{-7} *моль/л* трибензиламина добавить к раствору 1 *N* H_2SO_4, содержащему 10^{-3} *N* Na_2S, чтобы полностью предотвратить коррозионное действие сероводорода.

Скорость коррозии в изучаемых системах в одних случаях возрастала со временем, в других она уменьшалась. Для приведенных кривых

и табл. 1 использованы средние значения скорости коррозии, устанавливающиеся через определенный промежуток времени после начала коррозии.

В концентрационных растворах кислоты ($8N$ H_2SO_4) при увеличении концентрации сероводорода промотирующее действие его на ингибитор ослабевает, и коррозия начинает возрастать (рис. 4): на кривых образуется минимум, лежащий примерно при 10^{-4} N Na_2S (см. также рис. 2).

Органические соединения, находящиеся в растворе в виде нейтральных молекул, например, органические кислоты и спирты жирного ряда, в чистом растворе серной кислоты при стационарном потенциале саморастворения железа слабо адсорбируются [2,8], поэтому они не обладают

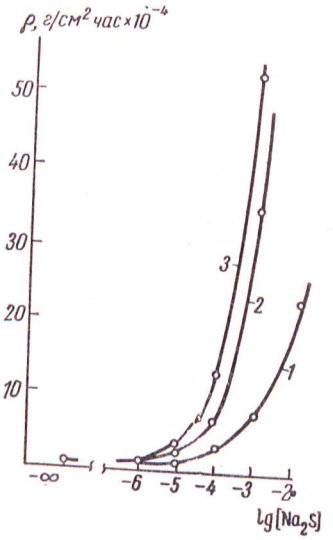

Рис. 5

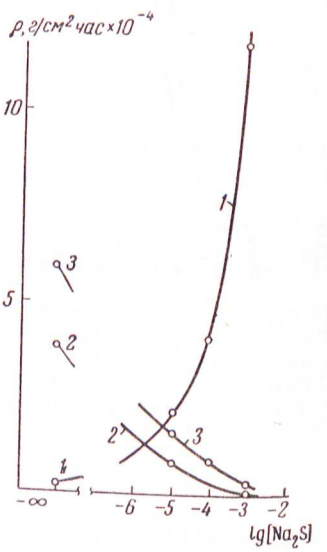

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости коррозии железа в 1 N H_2SO_4 от логарифма концентрации Na_2S (кривая — *1*); *2* — + насыщенная капроновая кислота; *3* — + насыщенный гексиловый спирт

Рис. 6. Зависимость скорости коррозии железа от логарифма концентрации Na_2S в растворе: *1* — 1N H_2SO_4 + CH_3CH_2CHO; *2* — 8 N H_2SO_4 + 0,1 *моль/л* CH_3CH_2CHO; *3* — 1 N H_2SO_4 + 0,1 *моль/л* $CH_3(CH_3)_2CHO$ (ординату следует уменьшить в 10 раз для кривой *3*)

ингибирующим действием, но их присутствие в растворе кислоты в ряде случаев усиливает коррозионное действие сероводорода, что видно из рис. 5.

Альдегиды жирного ряда оказывают различное действие в зависимости от концентрации серной кислоты. Свежеперегнанный пропионовый альдегид в 1 N H_2SO_4, подобно спиртам и кислотам, усиливает коррозионное действие сероводорода, а в 8 N H_2SO_4, как и в случае аминов, пропионовый альдегид в присутствии сероводорода замедляет коррозионный процесс (рис. 6). Масляный альдегид в чистом растворе серной кислоты является слабым ингибитором, однако в присутствии сероводорода приобретает сильно выраженное ингибирующее действие. Свежеперегнанный энантовый альдегид ($CH_3(CH_2)_5CHO$) полностью останавливает коррозию железа как в чистой H_2SO_4, так и в кислоте, содержащей сероводород. Так, в 1 N и в 8 N H_2SO_4 + 10^{-3} N Na_2S + насыщенный энантол за 30 суток железная пластинка не потеряла в весе, и водорода за это время не выделилось. Извлеченная из этого раствора пластинка в течение 1 месяца не растворялась и в чистой неингибированной кислоте. В случае же аминов ингибирование не сохраняется после перенесения пластинки в чистую кислоту.

Было исследовано влияние на коррозию железа серусодержащих органических соединений: α-тиофенкарбоновой кислоты, дибензилсульфоксида, тиомочевины и некоторых ее производных (дифенилтиомочевины, аллилфенилтиомочевины). Все эти соединения в присутствии железа, растворяющегося в кислоте, разлагаются с образованием сероводорода, обнаруживаемого по запаху или при помощи соответствующих реактивов. Действие каждого из них проявляется по-разному [9—13] в зависимости от прочности и строения молекул серусодержащего соединения, от его растворимости и концентрации кислоты, в которой происходит коррозия железа. Сильное замедляющее действие на кислотную коррозию железа оказывают добавки аллилфенилтиомочевины, дифенилтиомочевины и дибензилсульфоксида [14]. В присутствии дифенилтиомочевины наблюдается длительный индукционный период (около 40 час.), в течение которого железо совершенно не корродирует. Тиомочевина в сравнительно больших концентрациях (0,1 *моль/л*) является стимулятором коррозии и не способна предотвратить ускоряющее действие сероводорода, добавляемого к раствору; однако в малых концентрациях (0,01 *моль/л*) тиомочевина устраняет стимулирующее действие сероводорода при концентрации последнего, равной 10^{-3} N (см. табл. 1).

Таблица 1

H_2SO_4	Ингибитор	$[H_2S]$ норм	ρ, *г/см²час*
1 N	0	0	$1{,}5\cdot10^{-4}$
	α-Тиофенкарбоновая кистота	0	$1{,}6\cdot10^{-4}$
	» »	0,001	$2{,}3\cdot10^{-3}$
	Тиомочевина 0,1 *моль/л*	0	$2{,}1\cdot10^{-4}$
	» 0,1 *моль/л*	0,001	$4{,}5\cdot10^{-4}$
	» 0,01 *моль/л*	0	$2{,}6\cdot10^{-5}$
	» 0,01 *моль/л*	0,001	$5{,}5\cdot10^{-5}$
	Дифенилтиомочевина, насыщенная	0	$1{,}4\cdot10^{-5}$
	» »	0,001	$1{,}9\cdot10^{-5}$
	Аллилфенилтиомочевина $4\cdot10^{-4}$ *моль/л*	0	Не раств.
	» $4\cdot10^{-4}$ *моль/л*	0,001	» »
8 N	Аллилфенилтиомочевина	0	$1{,}1\cdot10^{-4}$
	»	10^{-5}	$0{,}6\cdot10^{-4}$
	»	10^{-3}	$10\cdot10^{-4}$

Тиофенкарбоновая кислота не влияет на скорость коррозии железа в чистой 1 N H_2SO_4, однако увеличивает стимулирующее действие сероводорода. Добавление 10^{-3} N сульфида к раствору дифенил- или аллилфенилтиомочевины в 1 N H_2SO_4 не уменьшает ингибирующего эффекта этих органических добавок, но в 8 N H_2SO_4 существенно снижает этот эффект.

Исследование водородной хрупкости. Скорость наводораживания и появление хрупкости железа в растворе кислоты с соответствующими добавками исследовались по методу Д. В. Алексеева и М.Н. Полукарова [15] определением времени до разрыва стальной проволоки (диаметром 0,2 *мм*), находящейся под грузом весом в 1 *кг* при катодной поляризации (i = 0,01 *А/см²*). Опыты проводились в 1N H_2SO_4; проволока содержала 0,05% углерода, остальных примесей — меньше 0,05%. Средние результаты проведенных опытов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует вывод, что органические азотсодержащие основания, являющиеся ингибиторами в присутствии сероводорода, наряду с замедлением коррозии, способны предотвращать появление хрупкости железа и стали при травлении их в кислоте, содержащей сероводород. Аналогичным действием обладают энантол, некоторые производные тиомочевины. Добавки, не способные уменьшить коррозионное действие сероводорода, как-то сульфокислоты, спирты и органические кислоты, не препятствуют и наводораживанию железа. Подобные же результаты

Таблица 2

Органическое соединение	$[H_2S]$ норм.	Время до разрыва
Без добавки	0	> 6 час.
» »	0,001	2—3 мин.
Трибензиламин 0,001 *моль/л*	0	> 5 час.
» 0,001 *моль/л*	0,001	5 час.
$C_6H_{13}OSO_3Na$	0	6 час.
$C_6H_{13}OSO_3Na$	0,001	1,5—2 мин.
Гексиловый спирт	0	3 час.
» »	0,001	2 мин.
» »	0,001	12 мин.

были получены при исследовании хрупкости по числу изгибов до разлома железных пластинок, подвергавшихся поляризации ($i = 0{,}01$ А/см^2) в соответствующих растворах в течение 15 мин.

Обсуждение результатов

Стимулирующее коррозию действие сероводорода изучалось многими исследователями: В. А. Кириицкий и Н. А. Голубев [6] объясняют это действие образованием островков FeS, которые создают местные гальванические элементы; Хор и Эванс [10,7] — адсорбцией сульфидов на анодных участках; Макрайдес и Хаккерман [9] — каталитической реакцией, состоящей из образования FeS и разложения его кислотой на H_2S и Fe^{2+}; В. А. Кузнецов и З. А. Иофа [16] — адсорбцией HS^--ионов и установлением отрицательного ψ_1-потенциала, наличие которого ускоряет катодную и анодную реакции.

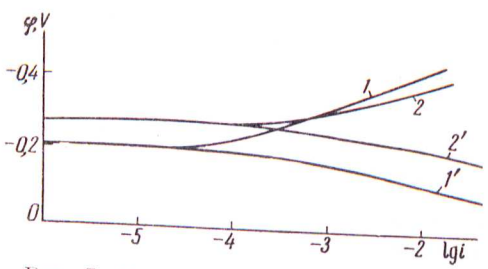

Рис. 7. Кривые поляризации железного электрода: *1* — 1 *N* H_2SO_4; *2* — + 0,001 *N* Na_2S

А. М. Филько [17] объясняет совместное действие сероводорода и аминов увеличением адсорбции амина в присутствии ионов HS^- и упрочнением связи последних с атомами железа. Эти представления в настоящее время нельзя признать достаточными для объяснения наблюдаемых явлений.

Стимулирующее действие сероводорода на скорость растворения железа надо, по-видимому, объяснить каталитическим ускорением реакции ионизации железа адсорбированными HS^--ионами, подобно ускорению этого процесса по Б. Н. Кабанову и Д. Лейкис [18] адсорбированными OH^--ионами при увеличении pH раствора. При адсорбции сульфид-ионов из кислых растворов образуется прочно связанный с железом нефазовый хемосорбированный слой [19]. Такая связь атомов железа с серой может уменьшить прочность связи атомов железа между собой, что также может способствовать их переходу в раствор.

Как видно из поляризационных кривых рис. 7, сероводород ускоряет анодный процесс ионизации железа значительно сильнее, чем катодный процесс. Так, при $\varphi = -0{,}2$ V анодный процесс ускоряется в 32 раза, а катодный при $\varphi = -0{,}3$ V — в 2 раза (рис. 7).

Ускорение катодного процесса, как ранее предполагалось [16], может быть связано с установлением отрицательного φ_1-потенциала.

На основании измерений адсорбции HS^--ионов можно сделать предположение, что хемосорбированная сера, подобно адсорбированным галоид-

ным ионам [2], образует на поверхности железа диполи из атомов железа и серы, отрицательные концы которых ориентированы в сторону раствора. Это должно привести к смещению нулевой точки железа в сторону более положительных потенциалов. Следовательно, в присутствии сероводорода при стационарном потенциале поверхность железа приобретает менее положительный или отрицательный заряд. Смещение стационарного потенциала в присутствии сероводорода в сторону отрицательных потенциалов усиливает этот эффект.

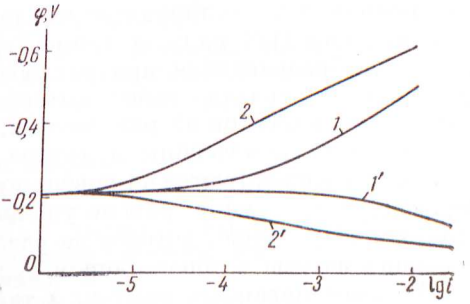

Рис. 8. Кривые поляризации железного электрода в 1 N H_2SO_4: *1* — + 0,001 N $(C_6H_5CH_2)_3$; *2* —+ 0,001N $(C_6H_5CH_2)_3$ + 0,001 N Na_2S

Образование поверхностных диполей из Fe и S, ориентированных отрицательным концом в сторону раствора, как и приобретенный менее положительный заряд поверхности, должны способствовать адсорбции органических катионов. Действительно, опыты показали существенное замедление коррозии при добавлении сероводорода к кислому раствору органического основания. Адсорбция органических катионов обусловливает появление положительного ϕ_1-потенциала, действие которого проявляется в торможении катодного и анодного процессов. При заполнении поверхности адсорбированными молекулами органического соединения помимо эффекта, связанного с появлением положительного ϕ_1-потенциала, замедление электрохимических реакций может быть связано также с изменением строения двойного электрического слоя.

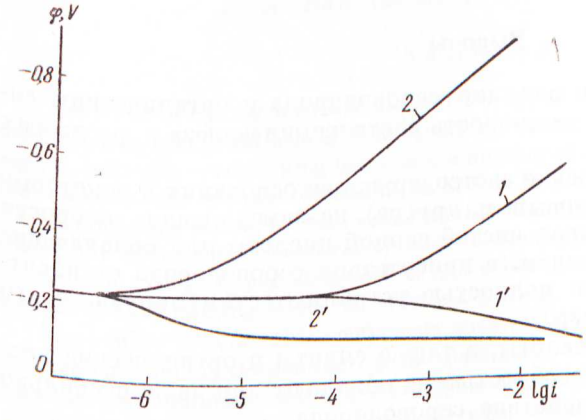

Рис. 9. Кривые поляризации железного электрода в 1 N H_2SO_4: *1* — 0,1 *моль/л* $CH_3(CH_2)_2CHO$; *2* — 0,1 *моль/л* $CH_3(CH_2)_2CHO$ + 0,001 N Na_2S

Образование на поверхности указанных выше диполей затрудняет адсорбцию сульфокислот, поэтому последние не устраняют стимулирующее коррозию действие сероводорода. Аналогично, по-видимому, затрудняется адсорбция молекул органических кислот и спиртов.

В свете вышеизложенного получает объяснение действие и других исследованных нами органических соединений.

Молекулы альдегидов в кислых растворах, по-видимому, способны присоединять протон, переходить в положительно заряженный ион и адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности железа. Поэтому их ингибирующее действие, как и в случае азотсодержащих оснований, сильно возрастает от добавления сероводорода к раствору. В соответствии с вышесказанным, как видно из поляризационных кривых рис. 7—9, в присутствии H_2S происходит более сильное повышение водородного перенапряжения. Остается открытой причина отсутствия ингибирующего действия у пропионового альдегида в более разбавленной 1 N серной кислоте в присутствии Na_2S.

Производные тиомочевины и другие серусодержащие органические соединения, как известно [9], могут действовать в кислых растворах как стимуляторы и как ингибиторы коррозии железа, в зависимости от концентрации H_2S, появляющегося у поверхности вследствие разложения этих соединений. Концентрированные растворы тиомочевины (0,1 N и выше), разлагаясь, выделяют H_2S в высоких концентрациях и в этом случае проявляют стимулирующее действие. В разбавленных растворах (0,01N) концентрация H_2S мала, и тиомочевина становится ингибитором. Сероводород, образующийся при разложении молекул серусодержащих соединений, как указано выше, способствует адсорбции неразложившихся молекул и продуктов их разложения. Можно было бы предположить, что производные тиомочевины и другие серусодержащие органические соединения адсорбируются на поверхности железа независимо от адсорбции сероводорода, однако нам не удалось пока найти серусодержащее органическое соединение, которое не разлагалось бы при потенциале саморастворения железа с образованием сульфидов.

Из вышеописанных опытов, а также из результатов ранее проведенных исследований необходимо сделать вывод, что органические соединения могут действовать как ингибиторы в растворах кислот только в том случае, когда поверхность металла способна их адсорбировать. Эта способность создается в основном хемосорбцией неорганических анионов, например галоидных ионов, ионов HS^- и CNS^-, которые должны быть введены в раствор или появиться вследствие диссоциации или разложения органического соединения.

Необходимо отметить, однако, что галоидные анионы, влияние которых на коррозию в присутствии органических оснований во многом сходно с влиянием ионов HS^-, сами по себе (в особенности ионы J^-) не стимулируют, а замедляют коррозию железа [1—3]. Причина этого различия остается пока неясной.

Выводы

1. Исследовано совместное влияние сероводорода и органических соединений различных классов на скорость растворения железа в растворах серной кислоты.

2. Показано, что органические азотсодержащие основания и некоторые альдегиды (масляный, энантовый и другие), не замедляющие скорости растворения железа в растворах чистой серной кислоты или обладающие слабым ингибирующим действием, в присутствии сероводорода становятся сильными ингибиторами и полностью устраняют стимулирующее его действие на коррозию железа.

3. Органические сульфокислоты, а также спирты и органические кислоты жирных рядов этой способностью не обладают или даже несколько усиливают стимулирующее действие сероводорода.

4. Соединения, содержащие серу, например производные тиомочевины, бензилсульфоксид, разлагающиеся при растворении железа в кислоте с выделением сероводорода, являются сильными ингибиторами кислотной коррозии железа.

5. Показано, что органические соединения, приобретающие в присутствии сероводорода сильное ингибирующее действие, предотвращают наводораживание и появление хрупкости железа, вызываемые сероводородом.

6. Результаты опытов, исследование поляризационных кривых, снятых в этих системах, а также измерения адсорбции серы на железе позволили составить предварительное представление о механизме указанного выше совместного действия органических соединений и сероводорода на коррозию железа в кислых растворах.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая и К. Шарифов, Докл. АН СССР, **84**, 543, 1952.
2. З. А. Иофа, Вестн. МГУ, № 2, 139, 1956.
3. С. Д. Бесков, Уч. зап. МГПИ, **63**, 129, 1951.
4. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии металлов, 1945.
5. Н. Д. Томашов и А. З. Федотова, Исследование по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 4, 125, 1955.
6. В. А. Карницкий и Н. А. Голубев, Ж. прикл. химии, 8, 864, 1935.
7. Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941.
8. Э. О. Аязян, Докл. АН СССР, **100**, 473, 1955.
9. A. Makrides, N. Hackerman, Industr. and Engng Chem., **47**, 1773, 1955.
10. T. Hoar, Iron a. Steel Industr., **10**, 340, 1937.
11. J. Else, H. Fischer, J. Electrochem. Soc., **99**, 259, 1952.
12. A. Makrides, Industr. and Engng Chem., **46**, 523, 1954.
13. С. А. Балезин и С. К. Новиков, Уч. зап. МГПИ, **44**, 62, 1947.
14. М. Смяловский, Работы по механизму выделения водорода на железном катоде, 4-е совещание по электрохимии, Москва.
15. Д. В. Алексеев и М. Н. Полукаров, Бюлл. Польской Академии наук, **111**, 37, 1956.
16. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Ж. физ. химии, **31**, 201, 1947.
17. А. М. Филько, Уч. зап. МГПИ, вып. 6. 27, 1957.
18. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, Докл. АН СССР, 58, 1685, 1947; Ж. физ. химии, **22**, 513, 1948.
19. З. А. Иофа, Докл. АН СССР, **119**, 971, 1958.

THE JOINT ACTION OF SULFIDES AND ORGANIC COMPOUNDS ON THE ACID CORROSION AND BRITTLENESS OF IRON

Z. A. Iofa and *G. N. Tomashova* (*Moscow*)

Summary

The effect of hydrogen sulfide and various types of organic compounds on the rate of dissolution of iron in sulfuric acid solutions has been investigated. It has been shown that organic nitrogen – containing bases and a number of aldehydes (butyric, enanthic, etc.), that do not retard the rate of dissolution of iron in pure sulfuric acid solutions or possess a weak inhibiting action, become strong inhibitors in the presence of hydrogen sulfide, thus completely obviating its accelerating effect on the corrosion of iron.

Organic sulfoacids and also alcohols and acids of the aliphatic series, on the contrary, enhance the stimulating action of hydrogen sulfide.

Some sulfur – containing compounds, such as derivatives of thiourea and benzylsulfoxide decomposing in the acid during the dissolution of iron with the formation of hydrogen sulfide are inhibitors of the acid corrosion of iron.

Organic compounds becoming endowed with strong inhibiting properties in the presence of hydrogen sulfide have been shown to prevent charging of the metal with hydrogen and brittleness caused by hydrogen sulfide.