

## ВЛИЯНИЕ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ НА КОРРОЗИЮ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

Е.А. Шитикова, Т.П. Дьячкова

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный университет  
им. Г.Р. Державина»

Рецензент Г.Г. Бердникова по представлению С.И. Дворецкого

**Ключевые слова и фразы:** волюмометрическая и гравиметрическая скорости коррозии; коррозия металла; наводороживание; скорость молизации.

**Аннотация:** Представлены результаты коррозионных гравиметрических и волюмометрических испытаний на углеродистой стали Ст3 в кислых хлоридных водных растворах с постоянной ионной силой.

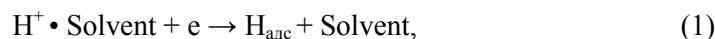
Рассмотрен вопрос, связанный с влиянием природы функциональной группы в молекулах мочевины и тиомочевины на коррозию углеродистой стали в кислых хлоридных средах, содержащих их добавки.

Известно, что при коррозии многих металлов, в частности, железа, сталей и цинка в серной и соляной кислотах, в качестве деполяризатора выступают ионы водорода, то есть коррозия протекает с водородной деполяризацией. Ее характерной особенностью является малая зависимость от гидродинамических условий. В то же время большое влияние на скорость коррозии с водородной деполяризацией оказывает материал катода, состояние поверхности и pH среды.

Основной катодной реакцией в данном случае является реакция выделения водорода (**РВВ**). Согласно классическим представлениям, она состоит из следующих стадий:

1) диффузия сольватированных ионов водорода к поверхности металла;

2) разряд и адсорбция (реакция Фольмера)



где Solvent – молекула растворителя;

---

Шитикова Е.А. – стипендиат Неправительственного экологического фонда им. В.И. Вернадского, студентка 5 курса отделения химии института естествознания ТГУ им. Г.Р. Державина; Дьячкова Т.П. – кандидат химических наук, преподаватель ТГУ им. Г.Р. Державина.

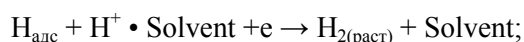
3) растворение и диффузия части атомов в металл



4) рекомбинация адсорбированных атомов водорода (реакция Тафеля)



или электрохимическая десорбция (реакция Гейровского)



5) стадия выделения газа



В настоящей работе изучено влияние добавок мочевины и тиомочевины на коррозию углеродистой стали Ст3 в кислых хлоридных растворах.

Мочевина (карбамид) является диамидом угольной кислоты, ее формула имеет вид  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ .

При нагревании с растворами кислот мочевины гидролизуется

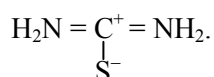


Тиомочевина (тиокарбамид) представляет собой диамид тиоугольной кислоты, ее формула  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ .

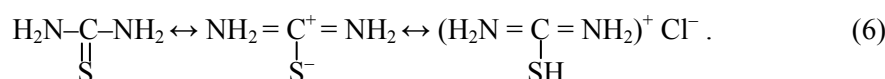
Молекулы мочевины и тиомочевины имеют сходное строение.

Основным отличием является то, что в состав функциональной группы молекулы мочевины (**М**) входит атом кислорода, а в состав функциональной группы молекулы тиомочевины (**ТМ**) входит атом серы. Различия в строении молекул отражаются на свойствах этих веществ.

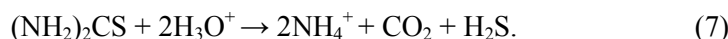
В [2] показано, что в тиомочевине в качестве нуклеофильного (электронодонорного) центра выступает атом серы, а не атом азота. Истинное строение ТМ правильнее выразить биполярной формулой



При взаимодействии с кислотами ТМ образует соли. Следовательно, в растворах соляной кислоты ТМ может находиться в следующем виде



При гидролизе в присутствии кислот ТМ дает  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ :



В кислой среде возможно и непосредственное взаимодействие ТМ с водой



Помимо превращений (7) и (8) возможна реакция



Гидролиз тиомочевины с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  является обратимым процессом, равновесие его достигается за период времени, равный одному часу.

В ряде работ предлагают использовать мочевины и тиомочевину и их производные в качестве ингибиторов кислотной и сероводородной коррозии стали. Согласно [7], в водных средах ТМ в концентрации 0,03... 5,0 ммоль/л замедляет на углеродистой стали катодную и анодную реакции: первую – при низких, вторую – при более высоких концентрациях ТМ. Одновременно добавки ТМ снижают наводороживание стали [8]. Однако, в [9] показано, что введение ТМ в кислые хлоридные среды может вызвать усиление потока диффузии водорода в углеродистую сталь, что может приводить к водородной хрупкости металла.

### Методика эксперимента

Использованы водные растворы состава  $x\text{M HCl} + (1 - x)\text{M LiCl}$ , полученные разбавлением концентрированной соляной кислоты квалификации «х.ч.» до нужной концентрации с последующей оценкой концентрации ионов водорода титрованием щелочью и введением сухого хлористого лития до постоянства ионной силы  $x = 0,1; 0,5; 0,9$ . В растворы вводились добавки мочевины и тиомочевины в виде сухих реактивов квалификации «х.ч.». Их концентрации в растворах варьировали от 0 до 10 ммоль/л. Скорость коррозии углеродистой стали Ст3 в исследуемых средах определялась одновременно в виде двух экспериментальных серий: гравиметрически (по потерям массы образцов) и волюмометрически (по объему выделившегося водорода). Образцы размером примерно  $20 \times 15 \times 3$  мм зачищали наждачной бумагой различных номеров, полировали без привлечения паст, обезжиривали ацетоном и сушили. Объем раствора составлял не менее  $15 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^2$  площади образца. Продолжительность коррозионных испытаний при комнатной температуре составляла два часа.

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась по методике малых выборок с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95.

### Экспериментальные результаты

В условиях коррозии с водородной деполяризацией скорость коррозии, определенная гравиметрически, представляет собой скорость процесса (1) –  $i_k$ . В случае, когда кислородной деполяризацией пренебречь нельзя, гравиметрическая скорость коррозии – это суммарная скорость процессов, протекающих с участием различных деполяризаторов. Даже в случае, когда кислородной деполяризацией можно пренебречь, волюмометрическая скорость коррозии может не совпадать с гравиметрической, поскольку часть адсорбированного атомарного водорода, образовавшегося в результате реакции (1), может диффундировать в глубь металла по (2) со скоростью  $i_n$ . Волюмометрическая скорость коррозии, по сути, представляет собой скорость молизации  $i_m$  адсорбированного атомарного водорода по реакции Тафеля (3). Таким образом, на основании полученных данных,

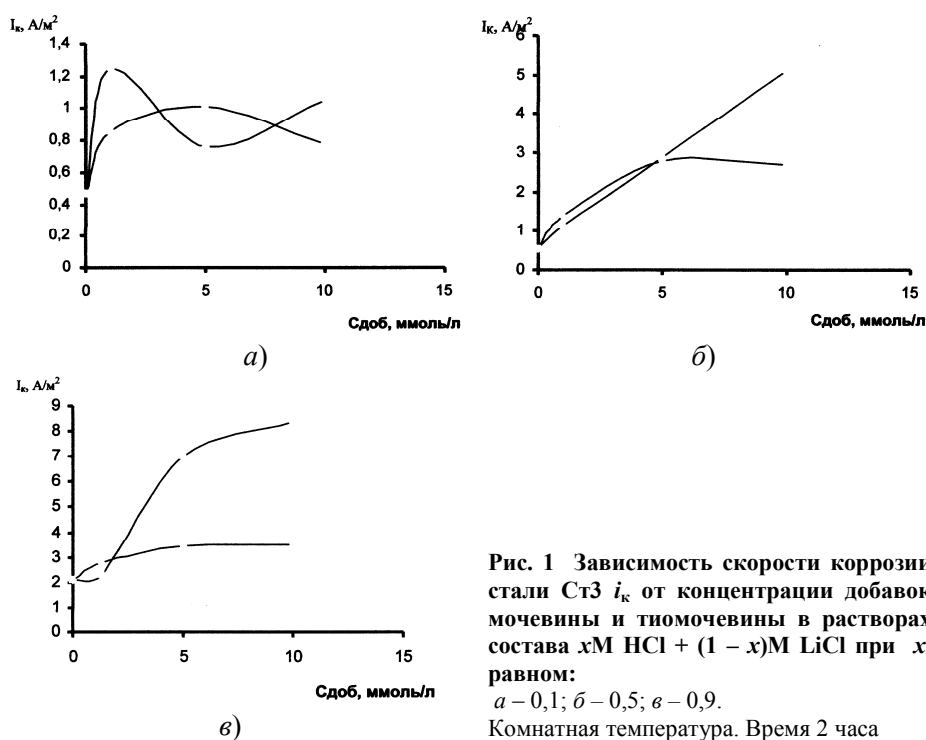
мы можем в достаточной степени достоверно судить о скорости процессов (1) и (3) и о влиянии на них добавок мочевины и тиомочевины.

*Влияние мочевины и тиомочевины на скорость коррозии стали.* Мочевина и тиомочевина стимулируют коррозию стали в исследуемых средах (рис. 1), однако их влияние на характер зависимости  $i_k = f(C_{доб})$  различно и зависит от концентрации кислоты в растворе. При концентрации соляной кислоты 0,1М (см. рис. 1, а) функция  $i_k = f(C_M)$  имеет сложный вид, на ней можно выделить три участка. На первом из них скорость коррозии возрастает и достигает максимума при  $C_M = 1$  мМ; на втором участке  $i_k$  снижается и имеет минимальное значение при  $C_M = 5$  мМ, затем скорость коррозии начинает незначительно возрастать. Тиомочевина влияет на  $i_k$  иначе. Зависимость  $i_k = f(C_{TM})$  проходит через слабо выраженный максимум при  $C_{TM} = 5$  мМ.

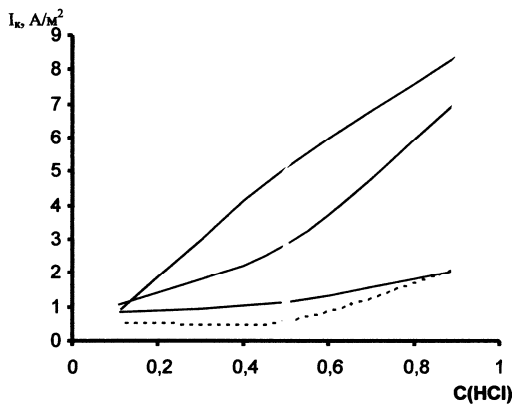
При  $C_{HCl} = 0,5$  и  $0,9$ М  $i_k$  возрастает симбатно концентрации тиомочевины в растворе, а зависимость  $i_k = f(C_M)$  имеет два участка. На первом из них скорость коррозии растет, а на втором – не зависит от концентрации мочевины в растворе.

В присутствии ТМ скорость коррозии стали увеличивается симбатно концентрации кислоты в растворе. Эта зависимость имеет относительно монотонный характер при всех концентрациях тиомочевины (рис. 2).

В растворах с добавками мочевины  $i_k$  также растет с увеличением кислотности среды (рис. 3). Однако наблюдается тенденция к замедлению роста  $i_k$  с повышением концентрации кислоты в растворе при  $C_M = 5 \dots 10$  мМ (см. рис. 3).

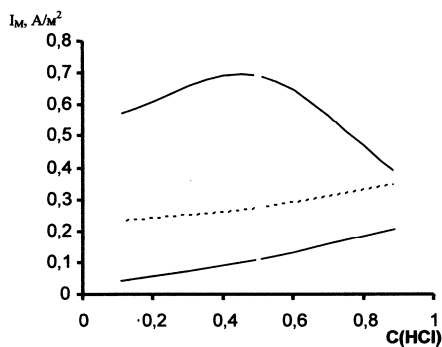
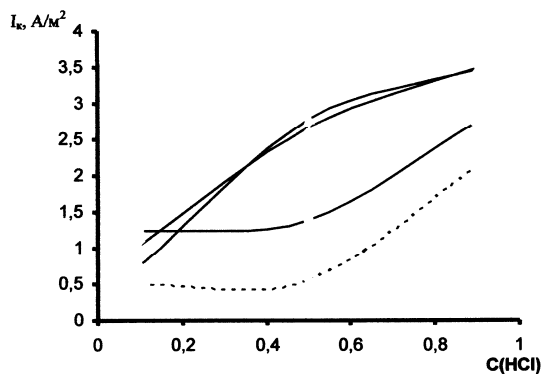


**Рис. 1** Зависимость скорости коррозии стали Ст3  $i_k$  от концентрации добавок мочевины и тиомочевины в растворах состава  $x$ М HCl +  $(1 - x)$ М LiCl при  $x$ , равном:  
 $a - 0,1$ ;  $b - 0,5$ ;  $v - 0,9$ .  
 Комнатная температура. Время 2 часа

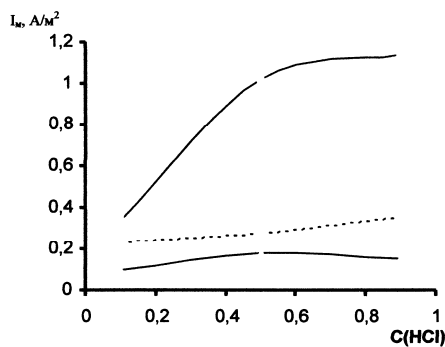


←  
Рис. 2 Зависимость скорости коррозии стали Ст3  $i_k$  от концентрации соляной кислоты в растворах состава  $xM$  HCl +  $(1-x)M$  LiCl при различных концентрациях тиомочевины  $C_{TM}$   
Комнатная температура.  
Время 2 часа

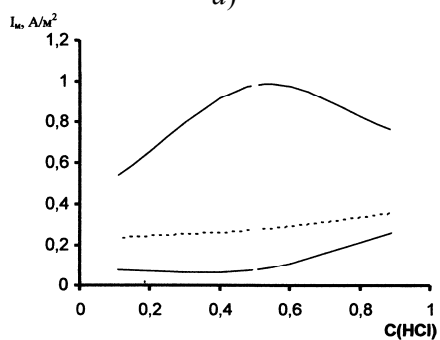
→  
Рис. 3 Зависимость скорости коррозии стали Ст3  $i_k$  от концентрации соляной кислоты в растворах состава  $xM$  HCl +  $(1-x)M$  LiCl при концентрациях мочевины  $C_{TM}$   
Комнатная температура.  
Время 2 часа



а)

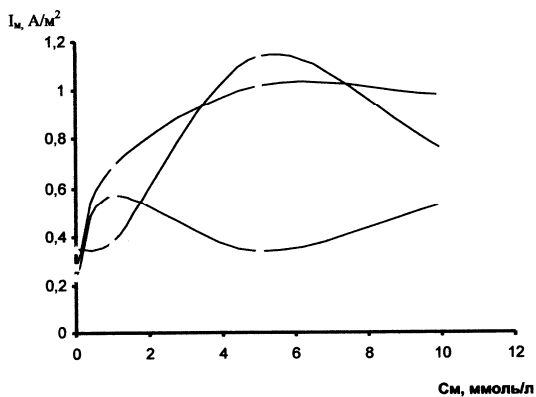


б)



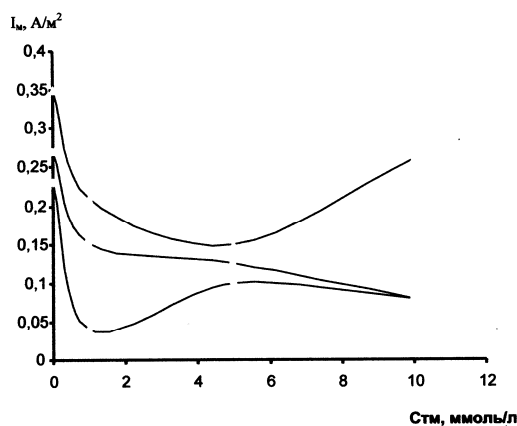
в)

Рис. 4 Зависимость скорости молизации  $i_m$  от концентрации соляной кислоты в растворах состава  $xM$  HCl +  $(1-x)M$  LiCl, моль/л:  
а - 1; б - 5; в - 10.  
Комнатная температура.  
Время 2 часа



←  
Рис. 5 Зависимость скорости молизации  $i_m$  от концентрации мочевины в растворах состава  $xM$  HCl +  $(1-x)M$  LiCl при различных  $x$   
Комнатная температура.  
Время 2 часа

→  
Рис. 6 Зависимость скорости молизации  $i_m$  от концентрации тиомочевины в растворах состава  $xM$  HCl +  $(1-x)M$  LiCl при различных  $x$   
Комнатная температура.  
Время 2 часа



Влияние мочевины и тиомочевины на скорость молизации адсорбированного атомарного водорода. Независимо от концентрации соляной кислоты в растворе тиомочевина замедляет молизацию водорода, а мочевина, напротив, ускоряет ее (рис. 4).

При  $C_m = 1$  и  $10$  ммоль/л, зависимость  $i_m = f(C_m)$  проходит через максимум при концентрации кислоты  $0,5M$  (см. рис. 4, а, б). При концентрации добавок  $5$  мМ  $i_m$  возрастает симбатно  $C_{HCl}$  в присутствии мочевины и проходит через слабо выраженный максимум при концентрации кислоты  $0,5M$  в присутствии тиомочевины (см. рис. 4, б).

При  $C_{HCl}$ , равных  $0,1$  и  $0,5M$ ,  $i_m$  возрастает с увеличением концентрации мочевины в растворе, стремясь к предельному значению (рис. 5). При концентрации кислоты  $0,9M$  зависимость  $i_m = f(C_m)$  проходит через максимум при концентрации мочевины равной  $5$  мМ (см. рис. 5).

Зависимость  $i_m$  от концентрации ТМ, напротив, имеет минимум в растворах с концентрациями  $0,1$  и  $0,9M$  (рис. 6). А при концентрации  $0,5M$  скорость молизации водорода снижается с ростом концентрации тиомочевины (см. рис. 6).

### Обсуждение результатов

Стимулирование коррозии стали мочевиной и тиомочевиной можно объяснить наличием в растворах продуктов их гидролиза. В результате гидролиза мочевины (5) выделяется  $CO_2$ , который увеличивает скорость

коррозии в кислых средах. Однако процесс (5) протекает в незначительной степени, поэтому  $i_k$  в присутствии мочевины также увеличивается мало.

Глубина превращения ТМ по реакциям (7) и (8) более существенна, особенно при  $C_{\text{ТМ}} = 5 \dots 10$  мМ. Продуктом этих реакций является сероводород, который служит дополнительным стимулятором коррозии. Повышение  $i_k$  с ростом концентрации кислоты легко объяснить увеличением концентрации основного деполяризатора (ионов водорода) в растворе.

Снижение скорости молизации адсорбированного атомарного водорода в присутствии ТМ возможно также связано с наличием сероводорода как продукта ее гидролиза в растворе. Сероводород известен как вещество, замедляющее рекомбинацию. В [9] также показано, что ТМ повышает перенапряжение водорода и приводит к смене лимитирующей стадии разряда (1) стадией рекомбинации (3). Протекание процесса (9) также приводит к снижению скорости молизации водорода по (3). Увеличение  $i_m$  в присутствии мочевины можно объяснить снижением энергии молизации адсорбированного атомарного водорода за счет адсорбции мочевины на поверхности металла.

Для установления более точных закономерностей необходимо провести поляризационные измерения в водородной атмосфере, чтобы точно определить значение  $i_k$ . Также необходимо экспериментально определить  $i_n$  в исследуемых средах. Тогда представленные в данной статье результаты получат более детальное обоснование.

### Выводы

1 Мочевина и тиомочевина являются стимуляторами коррозии стали в кислых хлоридных средах.

2 Тиомочевина способствует снижению скорости молизации адсорбированного атомарного водорода, а мочевины, наоборот, увеличению  $i_m$ .

3 Полученные результаты интерпретированы с учетом влияния продуктов гидролиза мочевины и тиомочевины в кислых средах на скорость коррозии стали в целом и на скорость рекомбинации  $H_{\text{адс}}$ .

### Список литературы

1 Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1994. – 588 с.

2 Антропов, Л.И. Ингибиторы коррозии металла / Л.И. Антропов, В.Ф. Панасенко // Итоги науки и техники. – Серия : Коррозия и защита от коррозии. – 1975. – Т.4. – С. 77–93.

3 Антропов, Л.И. Новые ингибиторы коррозии и их применение в промышленности / Л.И. Антропов и др. – Киев, 1972.

4 Решетников, С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С.М. Решетников. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.

5 Вигдорович, В.И. Влияние тиомочевины на кинетику РВВ на железе в этиленгликолевых растворах HCl и диффузию водорода из них через стальную мембрану / В.И. Вигдорович, Т.П. Дьячкова, О.В. Алехина // Вестник ТГУ. – 2003. – №5. – Т.8. – С. 791–796.

6 Антропов, Л.И. / Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых средах // Л.И. Антропов, Г.И. Дремова, В.Ф. Панасенко и др. // Защита металлов. – 1970. – №6. – С. 400.

7 Филько, А.И. Ингибиторы коррозии металлов / А.И. Филько. – М.: Изд-во МГПИ им. В. И. Ленина, 1960. – С. 63.

8 Бомезин, С.А. Коррозия стали Ст3 в кислых средах / С.А. Бомезин, Д.Я. Соловей // Ученые зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 1951. – Т. 63. – С. 151.

9 Алехина, О.В. Влияние природы объемной и поверхностной сольватации и заряда поверхности на кинетику РВВ на железе и диффузию водорода через стальную мембрану в системе  $C_2H_2(OH)_2-H_2O-HCl-(NH_2)_2CS$  // Автореферат ... канд. хим. наук. – Тамбов, 2005. – 20 с.

---

### The Effects of Calurea and Thiourea on the Corrosion of Carbon Steel in Acid Chloride Media

E.A. Shitikova, T.P. Dyachkova

*Tambov State University after G.R. Derzhavin*

**Key words and phrases:** volumetric and gravimetric corrosion velocity; metal corrosion; hydrogenising; velocity of molecule formation from ions.

**Abstract:** The results of corrosive gravimetric and volumetric tests of carbon steel St 3 in acid chloride water solutions with permanent ion force are presented. The issue of the effect of nature of functional group in calurea and thiourea molecules on the carbon steel corrosion in acid chloride media which contain additives is studied.

---

© E.A. Шитикова, Т.П. Дьячкова, 2006