

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН
МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

қўлёзма ҳуқуқида

УДК 541.1.138.2;546.185.4;661.635.68.

Ниязметов Азамат Рахматжонович

**ОЛИГОМЕР ИНГИБИТОРЛАР СИНТЕЗИ ВА КОРРОЗИЯГА ҚАРШИ
ЭФФЕКТИВЛИГИ ТАДҚИҚОТИ**

5A140501-кимё (фан йўналишлари бўйича)

**Кимё магистри академик даражасини олиш учун ёзилган
ДИССЕРТАЦИЯ**

**Илмий раҳбар:
к.х.н. Холиқов А.Ж.**

Тошкент-2014 й.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
имени МИРЗО УЛУГБЕКА**

на правах рукописи

УДК 541.138.2; 546.185.4; 661.635.68.

Ниязметов Азамат Рахматжонович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРНЫХ
ИНГИБИТОРОВ**

5A140501-Химия (по отраслям науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

**Научный руководитель:
к.х.н. Холиқов А.Ж.**

Ташкент-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	6
1. 1. Общие вопросы коррозионного разрушения металлов. .	6
1.2. Ингибирование коррозии в различных средах:	10
1.2.1. Ингибирование в нейтральных средах	10
1.2.2. Ингибирование в кислых средах	13
1.3. Олигомерные ингибиторы коррозии металлов	18
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	26
2. 1. Объекты исследования	26
2.1.1. Получение ингибиторов	26
2.1.2. Определение молекулярной массы олигомеров	27
2. 2. Методы коррозионных испытаний	29
2.2.1. Метод поляризационных кривых	29
2.2.3. Гравиметрический метод	31
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	32
3.1. Теоретические квантово-химические исследования	32
3.2. Химическая структура синтезированных ингибиторов	35
3.3. Исследование механизма ингибирования коррозии стали и эффективности разработанных ингибиторов электрохимическими и гравиметрическим методами в модельных системах	38
ВЫВОДЫ	64
ЛИТЕРАТУРА	65

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Значительная часть потерь, связанных с коррозией, приходится на системы водоснабжения и водяного охлаждения, что затрагивает интересы практически всех отраслей промышленности. Эксплуатация оборотных систем предприятий показывает, что эффективность их работы снижается из-за коррозии, биообрастаний и накипеобразования. Солеотложения на поверхности теплообмена приводят к значительному перерасходу топливных и водных ресурсов, коррозия - к преждевременному выходу оборудования из строя. Проблема предотвращения этих нежелательных явлений может быть решена использованием ингибиторов.

Ингибиторы коррозии в настоящее время широко используются и от их успешного применения зависят производственные процессы огромного масштаба. В то же время состав большинства ингибиторов скрыт под условными фирменными названиями, а методы их применения, так же как и механизм действия, остаются в ряде случаев неясными. Размер применения ингибиторов за последнее десятилетие возрос в несколько раз. Здесь же рассматриваются ингибиторы для водных и нефтяных сред, где коррозия вызывается присутствующей в системе влагой. Только в одной этой области вместо нескольких добавок, применявшихся в охлаждающих и котловых водах, создано большое число сложных и весьма эффективных композиций, позволяющих решать проблему защиты от коррозии полиметаллических конструкций, характерных для этой необъятной отрасли промышленности. Кроме того, эти составы разработаны таким образом, чтобы разрешать и другие проблемы, например образование накипи или микробиологические процессы, протекающие одновременно с коррозией и усугубляющие ее.

Цель исследования. Создание олигомерного органического типа ингибиторов, являющихся новым классом соединений эффективной

ингибиторной защиты металлов от коррозии и исследование механизма ингибирования коррозии стали.

Установление физико-химических закономерностей ингибирования коррозии металлов в различных средах синтезированными ингибиторами и оценка влияния на их защитную способность концентрации, температуры и различных фоновых растворов.

Объект и предмет исследования. Ингибиторы олигомерного типа на основе азотсодержащих органических соединений и фосфорной кислоты, установление механизма ингибирования и выявление общих закономерностей, присущих такого рода ингибиторам.

Методы исследования. В работе использованы методы поляризационных кривых, хронопотенциометрии, гравиметрии, криоскопии.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое изучение влияния структуры аминов и солей замещенных фосфорных кислот на эффективность защиты стали. Полученные данные являются определенным вкладом в формирование нового научного направления эффективной ингибиторной защиты металлов, основанной на способности образования самоорганизующихся поверхностных слоев. К настоящему времени такое модифицирование поверхности металлов является мало изученной областью.

Предложен механизм защитного действия ингибиторов олигомерного типа. Определены значения тока и скорости коррозии, степени защиты, коэффициента торможения в зависимости от температуры, состава и концентрации ингибиторов и найдены оптимальные условия, обеспечивающие максимальную защиту. Установлена степень заполнения поверхности электрода, скорость растворения и определены константы адсорбционного равновесия.

Опубликованность результатов. Основные материалы магистерской диссертации отражены в 2 научных статья и 3 тезисах докладов в сборниках республиканских научных конференций.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Основные методы и способы защиты металлов от коррозии

Согласно современным представлениям процесс растворения металлов в кислых средах протекает по электрохимическому механизму, в основе которого лежат как минимум две сопряженные реакции: анодное растворение металла



и катодная реакция восстановления окислителя с ассимиляцией электронов.

Для кислых сред и неокислительных кислот таковым процессом является реакция выделения водорода



К коррозионному процессу, протекающему по электрохимическому механизму можно применить законы электрохимической кинетики, достаточно полно разработанные к настоящему времени. В соответствии с этими законами скорость коррозионного процесса будет определяться скоростями катодного (i_k) и анодного (i_a) процессов[1.];

$$i_k = K_1 C_{\text{ок}}^2 \exp(-azF\phi/RT)$$

$$i_a = K_2 \exp[(1-a)zF\phi/RT]$$

где K_1 и K_2 – константы скоростей катодной и анодной реакций; $C_{\text{ок}}$ – концентрация окислителя; n – порядок катодной реакции; a – коэффициент переноса;

В качестве ингибиторов для нейтральных сред чаще всего применяют неорганические вещества анионного типа. При кислотной коррозии очень часто используют органические вещества, содержащие азот, кислород в виде амина -, имино -, тио -, карбоксильных, карбонильных групп. Интересно отметить, что до сих пор не найдены эффективные ингибиторы для щелочных сред. [2].

Существует много различных методов борьбы с коррозией металлов. Среди них можно выделить четыре основные группы.

Первая группа методов защиты применяется еще на стадии производства металла в процессах его металлургической и механической обработок. Общая теория легирования базируется на трех основных факторах, характеризующие эффективность действия коррозионного элемента, катодной поляризуемости и омическом сопротивлении.

Скорость коррозии можно уменьшить путем создания сплавов, образующих на своей поверхности под действием агрессивной среды слой продуктов коррозии с высокими защитными свойствами. Легирующие компоненты способствуют повышению защитных свойств поверхностного слоя, состоящего из продуктов коррозии и устраняют возможность появления в нем внутренних напряжений, например: легирование конструкционных сталей - молибденом, меди - цинком и алюминием [3].

К достоинствам этого метода относятся следующие возможности: введение любой легирующей добавки в любой металл, точное регулирование толщины легируемого слоя, строгая дозировка добавки и контроль ее качества.

Вторым принципиально отличительным методом увеличения коррозионной стойкости металла является электрохимический. В процессе растворения металла на его поверхности одновременно протекают две электродные реакции: анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. При достаточно длительном контакте металла с агрессивной средой коррозионный процесс стабилизируется и наступает стационарное состояние, характеризующееся равенством скоростей анодной и катодной реакций ($I_a=I_k$) и соответствующим значением потенциала $E_{кор}$, называемым стационарным потенциалом или коррозионным потенциалом. Из условия стационарности следует, что для замедления скорости

растворения металла достаточно снизить скорость хотя бы одной из этих электродных реакций [4].

В случае катодной защиты металл находится в термодинамически устойчивом состоянии и коррозия не может происходить, а в случае анодной защиты коррозия не происходит, потому что металл покрыт пассивирующей пленкой, которая, однако, может разрушаться, что вызывает коррозию.

В настоящее время катодная защита широко распространена при защите от морской и подземной коррозии, где большая часть металлоконструкций, коммуникаций, трубопроводов и судов подлежит защите в том или другом варианте. В качестве растворимых анодов протекторов для защиты черных металлов применяются магниевые сплавы, меньше – сплавы цинка и алюминия. Катодная защита с применением анодов-протекторов имеет свои неудобства, так как требует довольно частой замены расходуемых протекторов, что иногда может стать экономически невыгодным.

Анодная защита применяется для защиты секций химических установок, которые изготовлены из металла, способного пассивироваться в данной среде, например, титан в хлористоводородной среде, низкоуглеродистая сталь в растворах аммиачных удобрений. Способ анодной защиты является перспективным, но требует отработки контроля над режимом поддержания нужного потенциала [4].

Третья группа методов борьбы с коррозией включает обработку коррозионной среды путем введения замедлителей коррозии - ингибиторов. Введение небольших количеств (обычно не более 1%) ингибитора в коррозионную среду может привести к значительному снижению скорости коррозии металлов. Известны случаи, когда коэффициент ингибирования коррозии, равный отношению скоростей коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора достигает значений 10^3 - 10^4 [4].

Известные в настоящее время ингибиторы позволяют защищать почти любой металл в самых разнообразных средах: воздух, агрессивные газы, морская и пресная вода, охлаждающие жидкости, нефтеводяные смеси, кислоты и щелочи [5-6].

Наконец четвертым, наиболее универсальным способом защиты металлов от коррозии является нанесение на поверхность металла покрытий - как металлических, так и неметаллических [7-8].

Известно, что для получения фосфатных пленок пригодны растворы, концентрация фосфорной кислоты в которых не превышает 2-3%. При высоком содержании фосфорной кислоты происходит растворение как ржавчины и окалины, так и металла. Установлено, что фосфатная пленка в растворах фосфорной кислоты образуется аналогично, как и в фосфатирующих растворах через однозамещенные фосфаты железа, марганца и цинка. В результате взаимодействия фосфорной кислоты со сталью (железо, чугун) на ее поверхности появляется пленка из двух- и трех замещенных фосфатов железа, которые растворимы в водной среде. Вследствие легкой окисляемости фосфатов железа (II) фосфатные пленки не обладают высокой защитной способностью [9].

Получены сведения о физико-химических характеристиках оборотной воды Алты-Арыкского НПЗ, продуктах коррозии металлов, накали на стальных трубопроводах, сырья для синтеза ингибиторов. Разработана методика оценки эффективности защиты металлов в ингибированной минерализованной охлаждающей воде теплообменной аппаратуры, изготовлена лабораторная установка. Проведен выбор необходимого местного сырья для синтеза эффективного ингибитора коррозии. По результатам испытаний подобран состав ингибирующей композиции, в максимальной степени обеспечивающей защиту от коррозии углеродной стали и некоторых цветных металлов в этих условиях, г/л: Na_2SiO_3 -10,00 :

натрия полифосфат-1,00:компонент № 1-1,00:компонент № 2-0,010:компонент № 3-до 1,00 [10].

1.2. Ингибирование коррозии в различных средах

1.2.1. Ингибирование коррозии в нейтральных средах

В состав большей части органических ингибиторов входит по крайней мере одна полярная группа с атомом азота, серы, кислорода а в некоторых случаях селена и фосфора.

У алифатических и циклических аминов: чем больше электронная плотность на атоме азота, тем более эффективен ингибитор. Циклические амины – лучшие ингибиторы по сравнению с алифатическими аминами у которых электронная плотность на атоме азоте существенно меньше. В связи с этим особый интерес представляет определение электронной плотности на атоме, являющимся центром реакции, а также установление основных закономерностей ее изменения. Особое значение последнее имеет для ароматических и гетероциклических соединений, поскольку у них электронная плотность на реакционном центре может сильно меняться при введении различных заместителей. Эффективность функционального атома в адсорбционных процессах при равной стабильности соединений изменяется в следующем ряду: селен > сера > азот > кислород, и вследствие чего их соединения легче поляризуются [11].

Исследовано ингибирование коррозии цинка в водных растворах в присутствии полифосфатов. При электрохимических измерениях использовали спектроскопию электрохимического импеданса и циклический вольтамперометрический метод. Показано, что наибольшая эффективность ингибирования достигается при концентрации $ZnCl_2 > 8$ мг/л, $P_2O_5 > 5$ мг/л и соотношении Ca: P_2O_5 -1:3. В отсутствие кальция степень ингибирования уменьшается. Приведены соображения по механизму ингибирования [12].

Синтезированы хлористые N-алкениламмонийные соли на основе триэтиламина. 4-хлорпентена-2 и смеси 2-метил-3-хлорбутен-1 и 3-метил-3-

хлорбутена-1. Подобраны оптимальные условия их получения, доказано строение, и определены основанные физико-химические характеристики синтезированных соединений. Проведены исследования бактерицидной активности четвертичных аммонийных солей в отношении сульфатовосстанавливающих бактерий и испытания их в качестве ингибиторов сероводородной коррозии[13].

Исследована сорбция ионов металлов: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} полисахаридным сорбентом из водных растворов: CdSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 . Определены равновесные характеристики процесса сорбции. Изотермы сорбции ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} в интервале температур 293-363 К свидетельствуют о экзотермическом характере процесса. Экспериментальные данные по сорбции ионов металлов: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} обработаны в рамках модели ТОЗМ и Лэнгмюра: установлено, что сорбция ионов металлов происходит на анионных центрах сорбента по механизму ионного обмена. Проведено модифицирование хлопковой целлюлозы водорастворимым азотсодержащим полимером Полидоном-А и обнаружено, что модифицированный сорбент обладает достаточно высокой сорбционной емкостью[14].

Исследованы коррозионное и электрохимическое поведение Ст.20 в нейтральных сульфатно-хлоридных растворах, имитирующих охлаждающую воду оборотного водоснабжения и сточные воды гальванического производства. Испытания проводились в растворах с общей концентрацией анионов 10 ммоль/л, скорость коррозии Ст.20 в стационарных условиях при температурах 20, 40 и 80⁰С составляет 0,11, 0,15 и 0,48 г/л (среднеквадратичное отклонение 5-7%). Показано, что молибдат Na является слабым ингибитором, однако замена 25% его количество на бихромат повышает действие смеси до 90%. Аналогичным является ингибиторное действие ZnSO_4 (в концентрации 170 г/л неактивен, замена 25% его на триполифосфат повышает защитное действие до 60%) [15].

Ферриты металлов, используемые для пигментирования лакокрасочных материалов, обладают более высоким защитным действием и меньшей токсичностью, чем Pb-, Fe- и другие сурики. Исследованы физико-химические и коррозионно - электрохимические свойства систем Ст.20 - ферриты Zn, Ca и Mg. Установлено, что дисперсность частиц возрастает в ряду $MgFe_2O_4 < ZnFe_2O_4 < CaFe_2O_4$. Наибольшее значение рН водной вытяжки (12,5-13) наблюдается у феррита Ca, облагораживание стационарного потенциала Ст.20 на 100 мВ происходит в водной вытяжке ферритов Ca и Zn. Степень защиты Ст.20 составляет 99,3%, у ферритов Mg и Zn соответственно 73,1 и 33,3%. Обсуждается механизм ингибирующего действия ферритов металлов [16].

Предлагается для предотвращения отложений и коррозии в водных системах производить обработку воды, проводя одновременно окисление, дозирование водорастворимых полимеров, фосфонатов и др. реагентов. Подкисление можно проводить с использованием углекислого газа из любого доступного источника, например, из дымовых газов, минеральных или органических кислот. В качестве водорастворимых полимеров можно использовать фосфаты и полифосфаты. В число используемых для обработки воды реагентов могут входить соли Zn и Se, фосфорсодержащие соединения, силикаты, хроматы, молибдаты, лигносульфонаты, нитриты, танины, органические кислоты, комплексоны, производные бензотриазола и другие ингибиторы коррозии меди, амины и др. Одновременно можно добавлять в воду биоциды, пеногасители и др. реагенты, применяемые в водообработке [17]. Способ заключается в удалении ржавчины химическим травлением, обезжириванием поверхности, фосфатировании и пассивации и промывании ее после каждой операции. Устройство представляет собой линию, состоящую из ванн химической обработки поверхности и промывки [18-19].

В качестве ингибиторов коррозии низкоуглеродистой стали Ст.20 и нержавеющей 12X18H10T в минерализованной воде системы оборотного

водоснабжения с содержанием 4 и 10 г/л изучены триполифосфаты Na, ОЭДФ, ИКБ-4В, С-2Н и Анतिकор П. Показана корреляция данных, полученных методами поляризационного сопротивления, гравиметрии, потенциостатическим методом в ингибированных средах оборотного водоснабжения [20-22].

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение стали 12Х18Н10Т при температуре 90 °С в модельных и промышленных водных растворах, содержащих в г/л: СГ 10-500, Р₂О₅-1000-20000, Р₄-1-60 (рН=2) и определены оптимальные параметры катодной защиты Ст.20 от локальной коррозии. Промышленное внедрение системы катодной защиты технологического оборудования осуществлено на Черкасском ПО “Азот” в производстве диаммония фосфата [23].

1.2.2. Ингибирование коррозии в кислых средах

Проведены исследования по определению совместного действия ингибиторов и поиску их наиболее эффективных смесей. Результаты получены для смеси ингибиторов, относящихся к одной реакционной серии, при их постоянной суммарной концентрации. Чтобы оптимизировать состав ингибиторных смесей необходимо установить все причины отклонения их действия от «аддитивности». Для этого требуются дополнительные исследования и в первую очередь по совместной адсорбции компонентов смесей на поверхность металла [24].

Фосфаты, могут осаждать на поверхности металла пленки, отличающиеся исключительно высоким сопротивлением для переноса электронов. Это весьма благоприятный фактор, так как способствует ослаблению вредного влияния, оказываемого анодными ингибиторами при частичной пассивации электрода [25].

В работе исследовались влияние гидродинамических условий и роль комплексообразователя на защиту стали одним из самых распространенных

фосфорсодержащих комплексонов – оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) [26].

Разработана классификация фторсодержащих ингибиторов изнашивания трибосистем. Проведен анализ механизмов противоизносного и антифрикционного действия фторкомпонентов различной молекулярной массы, технологии синтеза и применения. Установлены общие признаки ингибирующего влияния фторсодержащих компонентов в трибосистемах различного состава, обусловленные подобиями химического строения [27].

Влияние на скорость коррозии углеродистой Ст.20 в 5%-ной НСІ при температурах 30 и 60 °С производных фосфониевой кислоты: гидроксиэтан-1,1-ди (I), этилендиаминтетраметилен-(II), (2-этилгексил)– иминодиметилен-(III), нитрилотриметилен-(IV), диэтилентриаминпентаметиленфосфониевой кислоты (V) изучалось гравиметрическими и электрохимическими методами. I и IV увеличивали коррозию, III снижал коррозию при температуре 30 °С, но увеличивал при температуре 60 °С, II и V ингибировали коррозию как при 30 °С, так и при 60 °С. Как функция времени скорость коррозии в присутствии фосфониевых кислот снижалась при 30 °С, но увеличивалась при 60 °С [28].

Известно, что основу ряда промышленных ингибиторов кислотной коррозии металлов составляют соли ароматических аминов, защитное действие которых обусловлено как положительным зарядом на атоме азота, так и наличием π электронного взаимодействия ароматических систем с металлом. Ингибирующие свойства проявляют также карбонильные соединения и аммониевые соли алкенильными радикалами, адсорбция которых на поверхности металла происходит при участии электронов атома кислорода и кратных связей. Вероятно, при наличии в аммонийной соли одновременно всех указанных адсорбционных центров следуют ожидать возрастания защитного действия ингибитора в растворах кислот [29-30].

Рассмотрена защитная эффективность диметилалкилбензиламмоний-

хлорида (Ст3) в сероводородных (50-500 мг/л H_2S), углекислотных и комплексных (H_2S+CO_2) средах, влияние его на кинетику парциальных электродных реакций и диффузию водорода через стальную мембрану [31].

Известно, что основу большинства промышленных ингибиторов коррозии составляют производные алифатических, ароматических и гетероциклических аминов.

Учитывая сложности при получении чистых продуктов, проявляющих ингибирующие свойства и с целью поиска простого в аппаратном оформлении способа получения ингибиторов коррозии, были проведены испытания технических смесей- реакционных масс, используемых при получении чистых аминотетилных производных сульфид фенолов [32].

В работе исследована защитная эффективность Z сухих и обводненных композиций индивидуальных аминов ($C_{12}H_{25}NH_2$, $C_{16}H_{33}NH_2$) и гомологической смеси RNH_2 , полученный из негидрированных талловых кислот (АТК), и индивидуальными $n-C_7H_{16}$ и $C_6H_5CH_3$ или их фиксированных смесей. Выбор ПАВ обусловлен сходством поведения Ст 3 под пленками этих составов на базе $n-C_7H_{16}$. Нанесение обводненных композиций на поверхности Ст.3 демонстрирует деградацию защитных покрытий под действием атмосферных осадков. Потенциостатические поляризационные измерения (0,5 М азрированный раствор NaCl) проведены на горизонтальном электроде, армированном в эпоксидную смолу и покрытом пленкой защитной композиции толщиной 20- 40 мкм, в предположении образования равномерного покрытия [33].

Были исследованы ароматические сульфоксиды (дифенил- ди - n -толилсульфоксиды), которые также обладают защитными свойствами, несмотря на то, что электронная плотность на атоме серы у них меньше из-за сопряжения.

Исследование диффузии водорода в металлы из водных растворов приводятся достаточно давно. Изучено влияние ряда ингибирующих и

стимулирующих добавок на этот процесс на железе в кислых и щелочных растворах, в том числе сероводорода в сернокислой среде, ионов CN^- и фенола в щелочной. В [34] рассмотрено влияние промоторов наводороживания на проникновение водорода в сталь.

Сернистый газ является стимулятором атмосферной коррозии стали. Кинетика и механизм этого процесса как функция многочисленных факторов: природы металла, относительной влажности воздуха, природы и концентрации катодного деполяризатора (SO_2 , O_2) рассмотрена и обобщена в монографиях. Учитывая высокую агрессивность SO_2 -содержащих атмосфер в области средней и высокой относительной влажности воздуха, необходимо искать методы защиты металлов от атмосферной коррозии в подобных условиях. Одним из них может быть использование ингибированных масляных композиций [35].

Коррозионная активность нефтепромысловых сред часто характеризуется высокой обводненностью добываемой продукции и высокой минерализованностью пластовых и закачиваемых вод. Наибольшая и наименьшая коррозионная активность определяется физико-химическими свойствами отделяемой от нефти водной фазы (рН, температура, солевой состав и т.д.) и присутствием, как сероводород, углекислый газ и кислород.

Высокая агрессивность эксплуатационных сред является одной из основных причин отказов оборудования скважин, его преждевременного выхода из строя. Для его защиты в подобных условиях применяют обычно N-содержащие органические основания (амины, амиды и т.д.) и их соли [36].

Исследовали электрохимическое поведение вращающихся дисковых электродов из низкоуглеродистой стали (0,18%С) при 298 К в аэрированных 0,01-0,05 М растворах Na-солей следующих фосфоновых кислот:

1-гидроксиметилэтиленфосфоновой (НМЕР), нитрилотриэтиленфосфоновой и 1-гидроксиэтан-1, 1-дифосфоновой (НЕДР), используя измерения рН до и после опытов, потенциал коррозии, спектров

электрохимического импеданса и снятие поляризационных кривых. Для растворов гидроксиметилэтиленфосфоновой и 1-гидроксиэтан-1, 1-дифосфоновой кислот рассчитаны критические значения pH, превышение которых необходимо для химической пассивации Fe в присутствии растворенного кислорода. Показано, что изученные соли препятствуют такой пассивации, в т. ч. и при естественных pH растворов выше критических значений pH. Это объяснено комплексообразующим действием добавок, приводящим к растворению пассивной пленки на железе. Питтинговую коррозию они не вызывают [37].

Авторы [38] сравнивали склонность к коррозии нелегированной низкоуглеродистой стали Ст.2 (0,17% C) (1) и низколегированной Ст. (0,07% C) (2) при постоянной малой скорости деформации в растворах NaH_2PO_4 при температурах 20-80 °С. Установлено, что обе стали подвержены коррозии, при этом Ст.1 сильнее, чем Ст.2. Коррозия осуществляется в узком интервале потенциала, соответствующего области активно-пассивного перехода. Характер разрушений, смешанный меж- и транскристаллитный с преобладанием последнего для Ст.2. Склонность к коррозии зависит от температуры и концентрации фосфата, уменьшаясь с ростом температуры. Состав пленки на стали при коррозии $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [38].

Результаты исследований механизма распада в различных средах пероксидифосфата калия позволили подобрать условия использования его в качестве ингибитора эмульсионной полимеризации акрилатных и стирол - акрилатных латексов. Полученные латексы, благодаря наличию в их структуре фосфатных групп обладают улучшенными антикоррозионными свойствами по сравнению с синтезированными с использованием в качестве инициатора солей надсерной кислоты, а также высокой седиментационной устойчивостью, что может быть обусловлено образованием двумерной сетки из водородных связей между фосфатными группами [39].

Кватернизацией 2-ацетилаллилхлоридом пиридина и его α -метил- и γ -бензоилзамещенных, трибутил-, триэтанол- и диметилбензиламинов, N-метилпиридина, хинолина, N,N-диметиланилина и его п-бром- и п-метилзамещенных синтезированы аммонийные соли с выходом 62,5-98% и исследовано их ингибирующее действие при коррозии стали 08КП и цинка в растворах серной кислоты [40].

Изучено ингибирующее действие ряда ароматических (п-броманилин, анилин, п-толудин, п-анизидин) и алифатических (фракции C_{10} - C_{14} и C_{17} - C_{20}) аминов на общую коррозию и наводороживание стали Ст3 в 5 мМ водных растворах HCl, содержащих 6 ммоль/л H_2S . Исследована связь природы замедлителей с кинетикой парциальной электродной реакции, кажущейся энергией активации в интервале температур 20-80 °С. Получены количественные характеристики коэффициента подавления наводороживания и доли атомарного водорода, диффундирующего в металл в общем процессе стока $H_{адс}$. Ряд экспериментально наблюдаемых закономерностей связан с величиной константы Гамета аминов [41-42].

1.3. Олигомерные ингибиторы коррозии металлов

Другой группой ингибиторов этого класса являются не сами полимеры, а гидрофильные мономеры, способные полимеризоваться при адсорбции на поверхности металла. Следствием такой полимеризации может стать снижение растворимости адсорбционного слоя, рост защитного эффекта и необратимость адсорбции. Примерами таких соединений являются производные ацетилена, известные уже с 1940-х годов как ингибиторы коррозии стали в кислотах. Краткий обзор механизма действия этих ингибиторов, начиная с первых опытов с железным порошком, показавших, что ингибирование коррозии в HCl самим ацетиленом вызвано образованием гидрофобной пленки продукта реакции гидрирования и полимеризации, дан в работе [43].

Алифатические ацетиленовые спирты в протонированной форме сами по себе относительно стабильны в кислотах и вступают в различные реакции только в присутствии электроактивной металлической поверхности. В настоящее время не вызывает сомнений, что алкинолы сначала восстанавливаются, затем подвергаются дегидратации и полимеризации, а защитная пленка, образованная ими, состоит из продуктов не только полимеризации, но и других химических превращений. Показано, что склонность алкинолов к электрохимическому восстановлению коррелирует с их способностью полимеризоваться на железе в кислотах. Согласно данным работы [44] ингибирующее действие алкинолов можно усилить, если ацетиленовый водород заменить на галоген. Небольшая анодная поляризация железа в 1 М растворе HCl облегчает формирование хемосорбционного слоя, тогда как катодная ускоряет рост полимерной пленки.

Ароматические ацетиленовые спирты реакционноспособны уже в самой кислоте. Они часто образуют продукты, также являющиеся эффективными ингибиторами, и вступают в дальнейшие реакции, в результате которых сталь покрывается полифенилкетонной защитной пленкой.

В этом аспекте актуальным с точки зрения эффективности в научном и практическом плане является выявление перспективных ингибиторов коррозии, обладающих высокой защитной способностью, что и обусловило интерес к исследованию технологических свойств композиций на основе полимерных четвертичных аммониевых солей, обладающих высокими поверхностно- и катионактивными свойствами в качестве ингибиторов [45].

Оптимизация физических и химических свойств гексаметилентетрамина (ГМТА) может быть проведена по нескольким направлениям: установлено, что ингибирующая способность и адсорбируемость органических соединений изменяются симбатно с увеличением степени заполнения поверхности металла ингибиторами,

ингибирующее действие частиц антикоррозионных веществ возрастает. Важным фактором, влияющим на эффективность ингибиторов, является пространственная конфигурация их молекул, определяющая площадь ингибированной поверхности металлов.

Введение в молекулу ГМТА гидрофобного углеводородного радикала может снизить контакт металла с агрессивной средой. Положительные результаты работ в этом направлении получены для продуктов конденсации алифатических аминов с жирными кислотами [46] .

Исследованные уротропин перхлораты празеодима (Ш), неодима (Ш), гадолина (Ш), тербия (Ш), гольмия (Ш) и лютеция (Ш) в целом являются хорошими ингибиторами электрохимической коррозии. Эти свойства в сочетании с низкой растворимостью делают изученные комплексные соединения перхлоратов редкоземельных элементов с ГМТА весьма ценными при использовании их в качестве новых антикоррозионных веществ.

Однако, соединения редкоземельных элементов достаточно дороги и это существенно ограничивает применение уротропин-перхлоратов редкоземельных элементов в качестве ингибиторов коррозии при разработке коррозионностойких лакокрасочных покрытий. Поэтому была исследована возможность использования этих веществ в качестве малых добавок к наиболее распространенным неорганическим пигментам и, таким образом, создания корковых пигментов, содержащих внешнюю оболочку из уротропин перхлоратов редкоземельных элементов (0,5 - 1% от массы пигмента), полученную осаждением ингибитора на наполнитель— неорганический пигмент. С этой целью в качестве наполнителей были использованы следующие синтетические пигменты: диоксид титана, красный и желтый железоксидные пигменты. Несмотря на более высокую стоимость диоксида титана по сравнению с другими белыми пигментами, в расчете на получаемое лакокрасочное покрытие применение этого пигмента

оказывается экономичнее других. Рутильная форма диоксида титана обеспечивает длительный срок службы покрытия в атмосферных условиях в то время как анатазную форму, цинковые белила или поток можно применять только в лакокрасочных материалах, предназначенных для окраски внутри помещений, а свинцовые белила—токсичны.

Природные железооксидные пигменты (охра, сиена, сурик, мумия, умбра) в отличие от синтетических аналогов имеют непостоянный состав, а значить и свойства, что значительно препятствует синтезу керновых пигментов на их основе. Синтетические железооксидные пигменты обладают высокой укрывистостью, красящей способностью, атмосферо- и светостойкостью, нетоксичны, относительно недороги и могут применяться в сочетании с любыми пленкообразователями [46].

Послойным анодным растворением получены концентрационные профили катодно выделяемого водорода по глубине стали X18H10, корродирующей в водно-солевой среде в присутствии СРБ. Предложенная аппроксимация экспериментально найденного распределения водорода гауссовой функцией повысила точность определения интегральноводородосодержания при поверхностного слоя (глубиной до 80 мкм). Результаты определения эффективности защитного от коррозии и наводороживания стали действия исследованных органических соединений сопоставлены с данными квантово-химического расчета, выполненного для изолированных молекул ингибиторов методом МПДП. Полученные данные указывают в случаях коррозии и адсорбции катодного водорода [47].

Изучено влияние ряда ингибиторов катодного типа на скорость коррозии стали в имитате пластовой воды М1 при различной концентрации сероводорода (50-1000 мг/л) без и в атмосфере углекислого газа(1 атм.). Проведены гравиметрические и электрохимические измерения без и в присутствии ингибиторов (200мг/л) [48].

Следует отметить, что для сложных органических аминов, имеющих дополнительные поверхностно – активные группы, наряду с Ψ_1 - эффектом характерны и другие E_{Me-H} – эффекты. Введение различных функциональных групп в ароматические амины и пиридины увеличивает эффективность этих веществ в качестве ингибиторов. Влияние дополнительных групп, вводимых в основную цепь алифатических аминов, невелико. Наличие непредельных связей в углеводородной цепи амина повышает и его адсорбируемость и его защитные свойства. В случае четвертичных солей аммония можно допустить только один путь воздействия на электродные процессы – электростатическую адсорбцию и появление Ψ_1 - эффекта. В тех случаях, когда четвертичные аммониевые соли в качестве одного из заместителей содержат радикал с кратной углеводородной связью имеется возможность взаимодействия за счет специфических сил [49].

Гексаметилентетрамин (ГМТА) и смеси на его основе хорошо известны как ингибиторы коррозии в кислых средах, контактные ингибиторы атмосферной коррозии черных и цветных металлов. Существенным недостатком ГМТА является его высокая растворимость в воде [50].

Эффективность солей оксиэтилированных аминов обусловлена образованием на поверхности металла двухслойной защитной пленки, состоящей из сорбированного и мицеллярного слоев. Первый слой обладает «армирующим» эффектом за счет внедрения ингибитора в структуру рыхлых продуктов коррозии на поверхности металла и закрепления их там. Второй, создавая плотную молекулярную упаковку, гидрофобизирует поверхность [51].

На примере различных азотсодержащих соединений показано, что при привлечении экспериментальных или оценочных данных по давлению насыщенного пара и минимальной защитной концентрации ингибитора в водном растворе можно успешно прогнозировать их эффективность в паровой фазе [52].

Испытаны различные серосодержащие производные циклогексана, полученные на основе γ -хлорэфиров и калийэтилксантогената, в качестве ингибиторов сероводородной коррозии стали марки ст.3 в условиях, имитирующих условия эксплуатации нефтяных и газоконденсатных скважин. Установлено, что среди этих соединений - 1-октоксиэтил-1-ксантогенил-циклогексан обладает наибольшей эффективностью. Защитный эффект в двухфазной системе электролит-углеводород в присутствии сероводорода составляет 89%, а в его отсутствии -94,1% [53].

Проблема разработки универсальных ингибиторов коррозии ненова, но, тем не менее, ею руководствуются многие исследователи. Дело в том, что добавки, способные одновременно тормозить сероводородную и углекислотную коррозию, наводороживание конструкционных металлических материалов и обладающие целым рядом других полезных свойств, могут резко повысить технологичность наработки и применения ингибиторов [54].

Изучена скорость коррозии двухфазной ($\alpha + \beta$) латуни Л62 в атмосферных условиях, как функция содержания SO_2 в газовой фазе (0,5 – 5,48 об %) влажности воздуха, природы растворителя- основы в защитной масляной пленке (рапсовое масло, дизельное топливо и осветленное карбамидом отработанное моторное масло) и концентрации пушечной смазки (2 – 40 масс.%) как ингибирующей присадки. Была изучена защитная эффективность масляных композиций на основе товарных масел промышленного И -20А и трансформаторного ТМ, содержащих присадки ИФХАН – 29А или КОСЖК, по отношению к коррозии латуни в атмосфере, содержащей значительные концентрации SO_2 [55].

Ароматические ацетиленовые спирты реакционно-способны уже в самой кислоте. Они часто образуют продукты, также являющиеся эффективными ингибиторами, и вступают в дальнейшие реакции, в

результате которых сталь покрывается полифенилкетонной защитной пленкой.

В этом аспекте актуальным с точки зрения эффективности в научном и практическом плане является выявление перспективных ингибиторов коррозии, обладающих высокой защитной способностью, что и обусловило интерес к исследованию технологических свойств композиций на основе полимерных четвертичных аммониевых солей, обладающих высокими поверхностно - и катионактивными свойствами, в качестве ингибиторов [56].

Применение минеральных пигментов в составе лакокрасочных материалов придает им декоративные свойства и защищает полимеры от деструкции. Твердые частицы неорганических пигментов структурируют и армируют лакокрасочные покрытия, увеличивая их прочность, твердость, водо- и атмосферостойкость. Многие неорганические пигменты и наполнители существенно влияют на антикоррозионные свойства полимерных материалов, химически защищают металлы от коррозии. Поэтому их использование — один из основных путей получения коррозионно-стойких покрытий [57].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что олигомеры и композиции фосфорной кислоты замедляют коррозионный процесс даже в случае прокорродированных поверхностей. Помимо предотвращения коррозии олигомеры снижают концентрацию адсорбированного на стали атомарного водорода, что уменьшает коррозионную хрупкость металла. Это показывает перспективность использования данных соединений в создании антикоррозионных ингибиторов. В настоящее время в нашей республике не производятся ингибиторы коррозии металлов, в страну импортируются ингибиторы Российского и Германского производств и потребность в них огромна, особенно в химической, электрохимической, нефте-химической, газовой промышленности, в сетях водоснабжения и циркулирующих водах. В связи

с этим, разработка различных ингибиторов коррозии металлов является очень актуальной проблемой. Поэтому целью настоящей диссертационной работы было создание многокомпонентных ингибиторов олигомерного типа, являющихся новым классом соединений эффективной ингибиторной защиты металлов от коррозии, исследование механизма ингибирования коррозии стали.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Получение ингибиторов

Формирование фракций I–II в составе продуктов значительно зависит от температуры реакции. При этом вначале конденсируется со образованием гексаметиленаминотиокарбамида, содержание которого с повышением температуры от 120 до 130°C увеличивается и при 140°C в системе почти полностью протекает поликонденсация с возникновением олигомерной однородной фракции (I–II). Другая, не менее важная цель введения нитрильных групп в состав олигомеров – блокировка части активных водородных атомов аминных групп.

В результате реакций конденсации первичных продуктов взаимодействия карбамид и тиокарбамида с гексаметилендиамином в слабокислых средах образуются олигомеры, строение которых может быть различным

I – гексаметиленаминотиокарбонид - (ГМАТК)

II – гексаметиленаминодитиокарбонид – (ГМАДТК)

I – гексаметиленаминокарбонид – (ГМАК)

II – гексаметиленаминодикарбонид – (ГМАДК)

Синтезированные олигомеры в разбавленных растворах в нейтральной, слабо кислых и слабо щелочных средах при обычных температурах имеют линейную структуру со степенью полимеризации от 6 до 10, т.е. они являются олигомерами с молекулярной массой около 980-1700.

2.1.2. Определение молекулярной массы олигомеров

В криоскопических измерениях используется дифференциальный термометр Бекмана, который предварительно должен быть настроен на используемый интервал температур. Следует учитывать, что при

неосторожном обращении с термометром Бекмана может произойти падение капельки ртути в верхний резервуар термометра и его настройку придётся производить заново. Для точных измерений необходимо, чтобы охлаждение исследуемой жидкости происходило как можно медленнее. Для этого служит воздушная прослойка между внешней и внутренней пробирками. При проведении опыта исследуемую жидкость необходимо постоянно перемешивать для её равномерного охлаждения.

По полученному значению понижения температуры кристаллизации раствора вычисляют молекулярную массу растворённого вещества:

$$M = K \frac{1000 \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta t_{кр}}$$

где: K – криоскопическая константа воды ($K=1.86$); g_1 – масса растворителя; g_2 – масса растворённого вещества.

Используя полученное и истинное значения молекулярной массы рассчитывают относительную погрешность ее определения и сравнивают ее с предельной погрешностью по методу [58].

Таблица 1

Физические константы и результаты анализа олигомеров

№	Олигомер	Молекулярная масса	Формула (элементарного звена)
1	ГМАТК	1470	$C_7N_3SH_{17}$

2	ГМАДТК	1360	$C_8N_4S_2H_{17}$
3	ГМАК	1590	$C_7N_3OH_{17}$
4	ГМАДК	1680	$C_8N_4O_2H_{17}$

Объектами исследования явились синтезированные ингибиторы ГМАТК, ГМАДТК, ГМАК, ГМАДК при различных концентрациях, температурах и средах. Исследования коррозионного поведения стали (Ст.20) проводили на образцах в форме пластин. Действие солевой среды и ингибиторов на коррозионное поведение стальных (Ст.20) образцов определяли методами поляризационного сопротивления, поляризационных кривых и гравиметрически по убыли массы образца после коррозионных испытаний. Были исследованы электрохимическим методом ингибиторы и на прокорродировавшей стальной поверхности.

2.2. Методы исследования коррозии

2.2.1. Метод поляризационных кривых

Поляризационные кривые стального электрода в различных средах в присутствии различных двухкомпонентных ингибиторов при различных температурах и соотношениях изучены на потенциостате ПИ-50.1.1 с программатором ПР-8 и потенциометром ПДА-1. При проведении экспериментов площадь рабочего электрода подбирали исходя из возможностей потенциостата и максимальных токов в области активного растворения стали. Перед опытом электроды активно зачищали тонкой наждачной бумагой, затем обезжиривали поверхность этиловым спиртом и многократно промывали дистиллированной водой. Выводы электродов присоединяли к соответствующим клеммам потенциостата и прибор приводили в рабочее состояние. Стационарный потенциал рабочего электрода фиксировали с помощью катодного вольтметра. Для записи зависимости анодного или катодного токов от потенциала в режиме автоматической развертки потенциала с помощью программатора ПР-8 устанавливали соответствующую программу. Включали соединенный с потенциостатом двухкоординатный потенциометр ПДА-1. Подбирали необходимые диапазоны тока (ось x) и потенциала (ось y) таким образом, чтобы уместить всю кривую на лист самописца. Начальное положение пера самописца устанавливали ручками установки нуля. На программаторе устанавливали значение стационарного потенциала и потенциостат приводили в режим включенной ячейки. В условиях, когда на электрод накладывается потенциал, соответствующий стационарному состоянию, ток через ячейку должен отсутствовать. Это можно проверить амперметром, подключенным к потенциостату, а также по отсутствию отклонения пера самописца в направлении координатных.

После проведения указанных подготовительных работ включали развертку потенциала и самописец начинал записывать i_c , E- кривую.

Для определения (указанной) стационарной скорости растворителя металла (коррозионного тока) записывали катодную и анодную поляризационные кривые вблизи стационарного потенциала.

На основании данных поляризационных измерений вблизи стационарного потенциала с помощью линейной электрополяции полученных кривых определяли коррозионный ток и угол наклона поляризационных кривых выделения водорода и растворения металла.

Таким образом определяли скорость растворения металла (коррозионный ток) i_c^{\cdot} , которому соответствует стационарный потенциал $E_{ст}$, а также коррозионный ток i_c , в присутствии ингибиторов, которому соответствует стационарный потенциал $E_{ст}$ и сопоставляя найденные таким образом значения коррозионного тока в различных средах и ингибированных растворах, оценивали эффективность ингибиторов – пленкообразователей и пассиваторов; на основе формул (2, 3) находили значения коэффициента торможения γ и рассчитывали степень защиты Z %.

$$\text{Коэффициент торможения } \gamma = \frac{i_c^{\cdot}}{i_c} \quad (1); \text{ степень защиты } Z = \frac{i_c - i_c^{\cdot}}{i_c} 100\% \quad (2).$$

i_c и i_c^{\cdot} – токи коррозии соответственно в отсутствии и присутствии ингибитора.

Диффузию водорода через стальную мембрану площадью $3,63 \text{ см}^2$ и толщиной 300 мкм при катодной поляризации изучали по методике Кардаш Н.В. и Батракова В.В. [59] в двухкамерной ячейке типа Деванатхана [60], выполненной из стекла «Пирекс» в отсутствие принудительной деаэрации. Рассчитывалось среднее значение тока проникновения водорода i_H за время опыта (0,5 часа). Рабочая площадь мембраны составляла $\sim 40\%$ от общей площади, что исключает влияние краевого эффекта на диффузию водорода.

В качестве ингибиторов использовали азот и фосфор содержащие соединения, которые вводили в количестве 50 мг/л . Скорость коррозии стали

в рабочих растворах определяли путем экстраполяции линейных участков поляризационных кривых на потенциал коррозии.

2.2.2. Гравиметрический метод

Также были проведены экспериментальные работы по определению скорости коррозии стального электрода в различных средах в присутствии исследованных ингибиторов при их различных концентрациях и соотношениях в определенном температурном интервале гравиметрическим методом. После выдержки образцов в течение 320 ч продукты коррозии удаляли скальпелем и гравиметрические определяли скорость коррозии (K) и коррозионные потери (X), относящиеся к холостому опыту (коррозия в без ингибиторном растворе).

$$K = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10000}{S \cdot \tau_1} [\text{г} / \text{м}^2 \cdot \text{сут}] \quad (3),$$

$$X = \frac{K_{\text{инг.}}}{K_0} \cdot 100, \quad Z = 100 - X, \% \quad (4),$$

где: m_1 -масса металлической пластины до выдержки, г; m_2 -масса металлической пластины после выдержки, г; S -площадь металлической пластины, м^2 ; τ_1 -время выдержки, сут.

Защитный эффект ингибитора рассчитывали по формулам 2 и 4.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Теоретические квантово-химические исследования

Квантово-химические характеристики позволяют дать объяснение любым экспериментальным данным о реакционной способности и физико-химических свойств органических соединений.

Однако, для реализации этих возможностей необходимо иметь мощные электронновчислительные машины и современные пакеты программ [61-62].

Благодаря быстрому развитию за последние годы квантовой химии были разработаны достаточно эффективные полуэмпирические и не эмпирические варианты метода изучения квантово-химических характеристик молекулы, представляющих интерес, особенно физической химии. С их помощью можно установить определяющие факторы, направление и относительный выход продуктов взаимодействия, а также получить информацию, недоступную для эксперимента. В большинстве прикладных квантово-химических работ приходится вычислять геометрию органических соединений и их композиций. Также расчеты проводятся как для стабильных молекул, так и для короткоживущих – промежуточных интермедиатов и переходных состояний. Эти данные позволяют получать интересную информацию об их строении и поэтому представляют самостоятельный интерес с точки зрения физико-химиков. Кроме того, знание геометрии молекулы необходимо для вычисления теплот образования, тепловых эффектов и энергий активации реакций. Возникает вопрос о точности вычисления геометрии органических соединений приближенными методами квантовой химии. Надо отметить, что сделать это на основе сравнения с экспериментом удастся только для достаточно стабильных молекул.

Исходя из этого были исследованы электронная плотность и распределение зарядов в молекулах соединений: ГМАТК, ГМАДТК, ГМАК, ГМАДК и определены их 3D структуры полуэмперическим квантово-химическим методом AM1 [63].

В качестве примера приведены результаты изучения геометрии и электронного строения, а также 3D структуры - ГМАК.

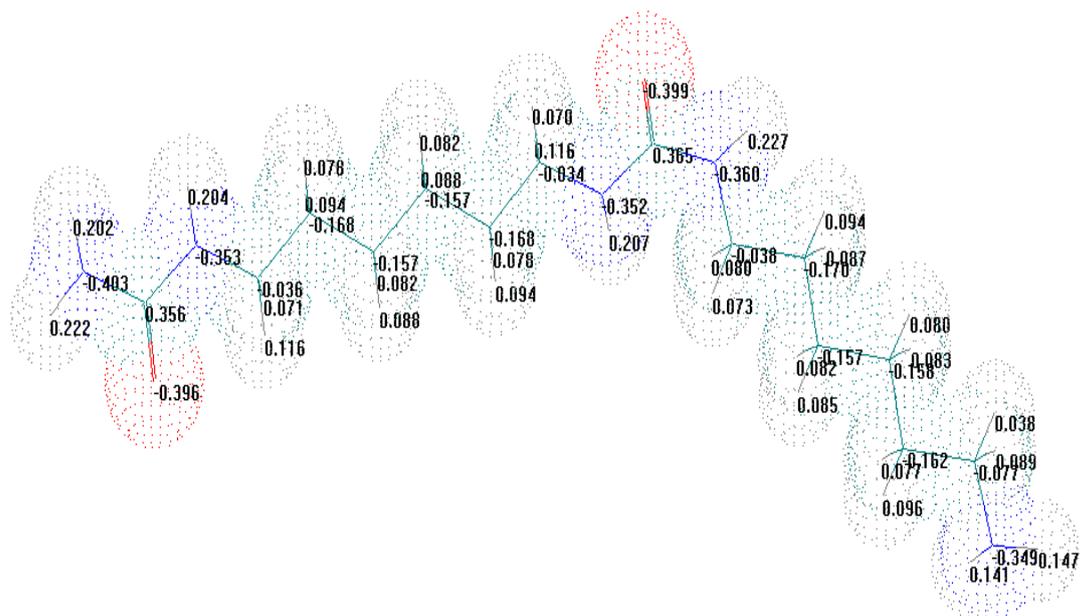


Рис.1. Распределение электронной плотности и зарядов в молекуле ГМАК

На рис.1 приведено распределение зарядов в молекуле ГМАК. При этом наблюдается, что атомы аминных групп имеют наиболее отрицательные заряды: -0,403; -0,363; -0,349 и -0,360. За счет этого они могут вступать в реакции замещения с различными положительно заряженными группами. Данная молекула имеет кислотные свойства и при диссоциации образует протоны и комплексные анионы и при коррозии металлической поверхности образует соединения (их накрывает) с положительно заряженными атомами металлов (в основном с железом). Они также за счет их плотного объема накрывают определенную поверхность металлических конструкций. Вышесказанные явления обуславливают ингибирующие свойства данного ингибитора при кислотной коррозии металлической поверхности.

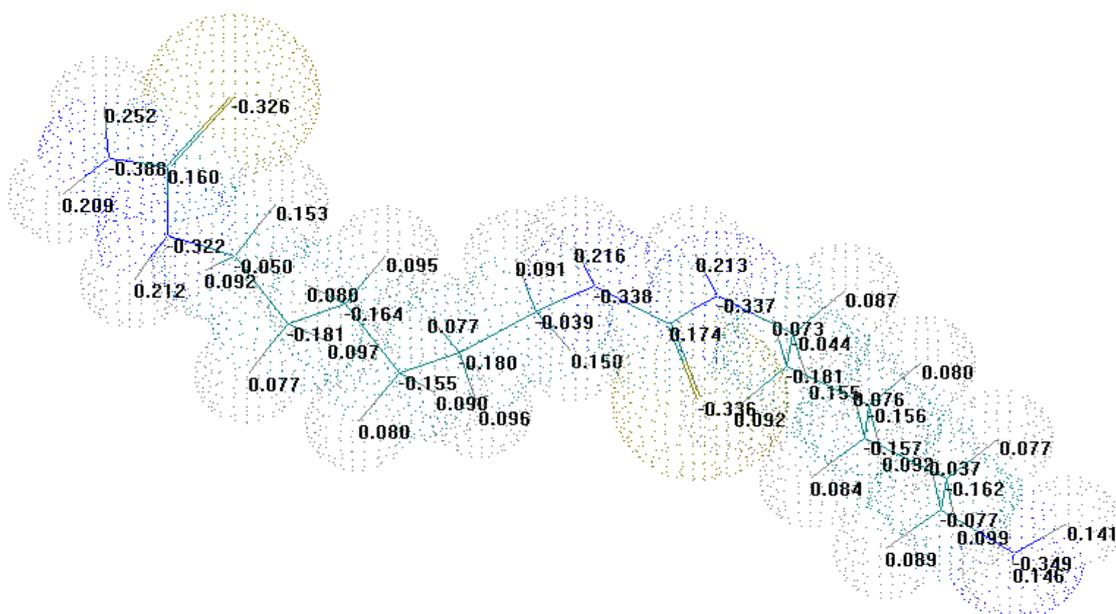


Рис.2. Распределение электронной плотности и зарядов в молекуле ГМАТК

На рис.2 приведено распределение зарядов в молекуле ГМАТК. При этом наблюдается, что азоты аминных групп имеют наиболее отрицательные заряды: $-0,388$; и $-0,349$. За счет этого они могут вступать в реакции замещения с различными катионами металлов или положительно заряженными группами.

3.2. Химическая структура синтезированных ингибиторов

Карбонид, тиокарбонид и гексаметилендиамин (ГМДА) благодаря присутствию аминогрупп являются сильными основаниями, способными связывать даже слабые кислоты. В литературе строение карбонид или тиокарбонида описывают как комплексное соединение, в котором положительный заряд делокализован на атомах азота, анион хлора связан электростатически. Однако существует и другое представление, в котором положительный заряд в молекуле карбонид или тиокарбонида локализован на атоме азота, о чем говорит отсутствие полос поглощения в ИК-спектре карбонида амминной области ($3440-3346\text{ см}^{-1}$) и тиокарбонида в аминной области ($3379-3275\text{ см}^{-1}$).

Поэтому можно предположить, что поликонденсация ГМДА и карбонид или тиокарбонида представляет собой реакцию нуклеофильного замещения. Взаимодействие данных мономеров начинается с атаки неподеленной электронной пары азота ГМДА на положительный азот карбонида или тиокарбонида, с последующим переносом протона от аминогруппы ГМДА на одну из аминогрупп карбонида или тиокарбонида выделением аммиака.

На ИК-спектре полученного соединения (рис.3) присутствует 1252 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям группа $=N-CS-N=$. Сдвиг данной полосы в низкочастотную область обусловлен межмолекулярным взаимодействием в твердом состоянии. Полоса при 1120 см^{-1} соответствует группе $-CS$; $2930, 2860, 1490\text{ см}^{-1}$ метиленовые группы, ряд полос при $1360-1100\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям $-C-N$ групп. ИК-спектры синтезированных соединений взяты на спектрометре Систем 2000 Фурье.

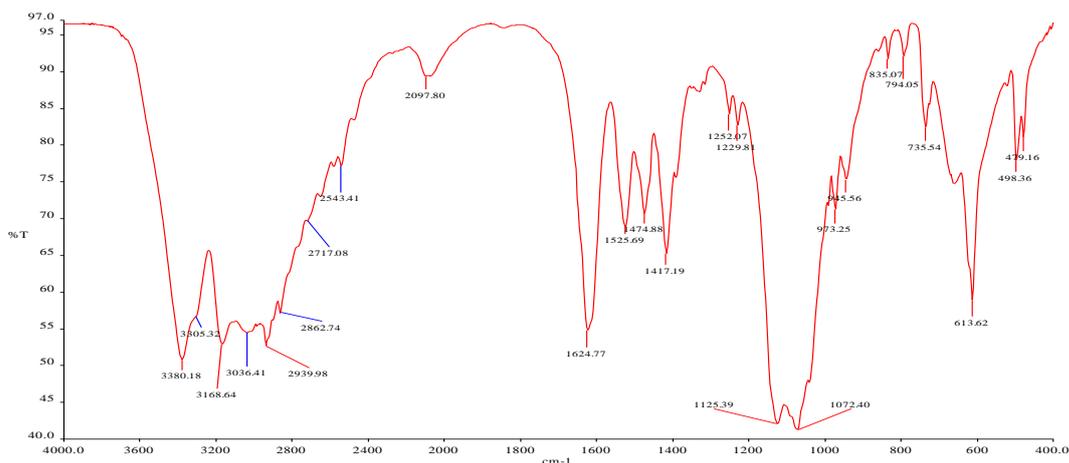


Рис.3. ИК-спектры полученного ингибитора на основе тиокарбамидов.

На ИК-спектре полученного соединения (рис.4) присутствует 1661 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы $-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$. Сдвиг данной полосы в низкочастотную область обусловлен межмолекулярным взаимодействием в твердом состоянии. Полоса при 3431 см^{-1} соответствует группе $-\text{CO}-\text{NH}_2$; $2930, 2860, 1490\text{ см}^{-1}$ метиленовые группы, ряд полос при $1360-1100\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям $-\text{C}-\text{N}$ групп.

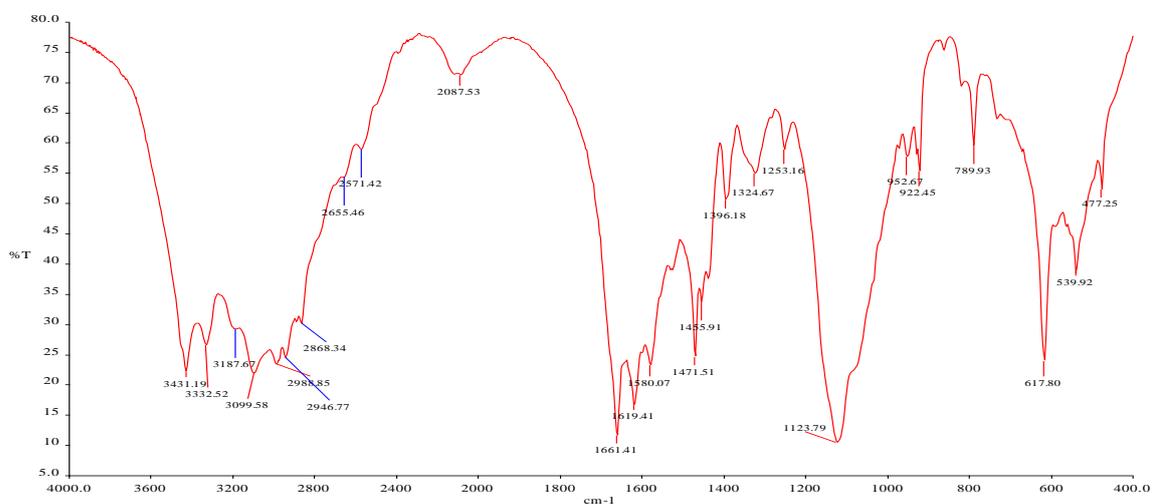


Рис.4. ИК-спектры полученного ингибитора на основе карбамидов.

Элементный состав синтезированных новых олигомеров приведен в таб 2.

Таблица 2.

Элементный состав синтезированных олигомеров

№	Образец	Молекулярная масса	Формула (элементарного звена)	Элементный состав в звено, %				
				N	C	H	S	O
1	ГМАТК	158	$C_7N_2SH_{14}$	17,72	53,16	8,86	20,25	-
2	ГМАДТК	217	$C_8N_3S_2H_{15}$	19,35	44,23	6,91	29,49	-
3	ГМАК	142	$C_7N_2OH_{14}$	19,71	59,15	9,85	-	11,26
4	ГМАДК	185	$C_8N_3O_2H_{15}$	22,70	51,89	8,11	-	17,29

Таким образом, в результате поликонденсации карбомида и тиокарбомида с ГМДА получен новый олигомер. На примере образования ГМАК было показано, что реакция поликонденсации ГМДА и карбамида, в которой аминогруппа ГМДА замещает аминогруппу карбомида, представляет собой реакцию трансминирования, протекающую по механизму нуклеофильного замещения.

3.3. Исследование механизма ингибирования коррозии стали и эффективности ингибиторов электрохимическими и гравиметрическими методами в модельных системах

В простейшем случае коррозию металлов с образованием их растворимых продуктов (т.е. ионов Me^{n+}) принято называть процессом растворения металлов. Образование ионов металла из его атомов, например, в кислом растворе электролита можно представить совокупностью реакций:



в которой электроны освобождаются, и



(3.3.1) и затем присоединяются к ионам водорода, на металле одновременно протекают две реакции – анодная (3.3.1) и катодная (3.3.2).

Перенос электронов осуществляется на поверхности металла, а перемещение ионов — в электролите. Явления, которые при этом происходят, изображены на рис. 5. При протекании электрохимического процесса анодный и катодный потенциалы E_a и E_k выравниваются и принимают значение потенциала $E_{ст}$. Этот потенциал называют стационарным или смешанным (компромиссным).

При $E_{ст}$ соблюдается равенство катодного и анодного токов, т.е.

$$i_a = i_k = i_{кор} \quad (3.3.3),$$

где $i_{кор}$ — скорость коррозии или саморастворения металла.

Если бы при этом электродные процессы не протекали, то потенциалы электродов сравнялись бы и наступила полная поляризация.

Рис.5. Зависимость скоростей реакций разряда деполяризатора (1) и ионизации металла (2)

В действительности анодные и катодные процессы продолжают протекать. Присутствие в растворе деполяризаторов обеспечивает протекание реакций,

в результате которых образуется H_2 или OH^- . Таким образом, если из двух реакций противоположного направления, одновременно протекающих на металле в отсутствие внешнего тока, одна является реакцией растворения, а другая - реакцией восстановления какого-либо окислительного компонента раствора, например, ионов водорода, то это и есть коррозионный процесс.

Под коррозией, таким образом, понимают самопроизвольный процесс, идущий на металле в условиях, когда металл погружен в раствор и ток от внешнего источника через него не проходит.

Изучать процессы коррозии можно и при наложении внешнего тока. Для получения информации о скорости коррозии нужно пропускать через металл ток (поляризовать его) и использовать принцип построения поляризационных кривых.

Если электрод подключить к отрицательному полюсу источника тока, то его потенциал сдвигается в отрицательную сторону. Подключение электрода к положительному полюсу дает возможность сдвигать потенциал в положительную сторону. Если фиксировать при этом одновременно значения тока и потенциала, то можно получить катодную и анодную поляризационные кривые.

В соответствии с принятым при рассмотрении коррозионных процессов правилом знаков анодное направление реакции рассматривается как прямое и анодный ток — как положительный, а катодный ток — как отрицательный. Суммирование токов приводит к получению величины внешнего тока, протекающего через электрод и фиксируемого приборами при измерениях. При одновременном протекании на электроде катодного и анодного процессов со скоростями соответственно i_k и i_a внешний ток имеет знак тока, большего по абсолютной величине. Так, при $i_k > i_a$ внешний ток $i_{вн}$ отрицателен и по абсолютной величине равен $i_k - i_a$.

Если токи различного направления сильно различаются друг от друга, внешний ток практически совпадает с большим из них. Так, при $i_k \gg i_a$

внешний ток $i_{вн} = i_a - i_k$ практически равен i_a , т. к. током i_k в последнем равенстве можно пренебречь.

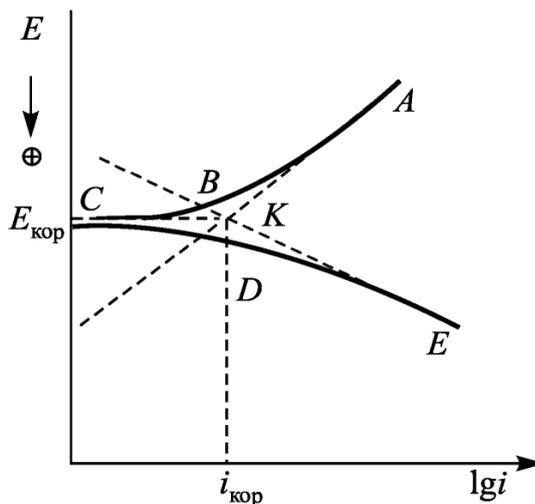


Рис.6. Катодная (CBA) и анодная (CDE) поляризационные кривые, измеренные на металле при протекании на нем реакций выделения водорода и растворения металла

На рис.6 приведены поляризационные катодная (CBA) и анодная (CDE) кривые выделения H_2 и растворения металла. Для определения тока коррозии следует проэкстраполировать линейные участки кривых CBA и CDE до пересечения их друг с другом в точке K. Соответствующие этой точке потенциал $E_{кор}$ и плотность тока $i_{кор}$ называются потенциалом коррозии и скоростью коррозии. Потенциал коррозии часто называют также стационарным или коррозионным потенциалом. Иногда применяют термин потенциал свободной коррозии. Прямые AK и KE выражают зависимость от потенциала истинных скоростей парциальных процессов выделения водорода и растворения металла.

В данной работе изучены поляризационные кривые стального электрода в фоновых растворах (Ф-1 и Ф-2) в присутствии ГМАТК, ГМАДТК, ГМАК, ГМАДК, при различных температурах и концентрациях.

На рис. 7-8 приведены поляризационные кривые стального электрода в 50 мг/л растворах различных ингибиторов и средах.

По отношению к низкоуглеродистой стали Ст.20 смесь всех синтезированных и двухкомпонентных ингибиторов оказывается более эффективной в кислых средах, чем в слабо щелочных средах. На это указывают поляризационные кривые стали, представленные на рис. 7-8. Как и в случае рассмотренных выше ингибиторов, этот ингибитор преимущественно подавляя анодное растворение стали, замедляет значительно и катодную реакцию, протекающую на ее поверхности.

Результаты расчетов значений скорости коррозии и степени защиты при различных температурах и концентрациях приведены в таблицах 3-7. Как видно из них, наиболее значительные результаты в кислых средах получены в присутствии 30-100 мг/л растворов ГМАТК, ГМАДТК, ГМАК, ГМАДК и фосфорной кислоты. На поляризационных кривых, которых приведены на рис. 7-8, значения степени защиты изменяются в пределах от 76,25 до 99,27 % (табл. 3,5).

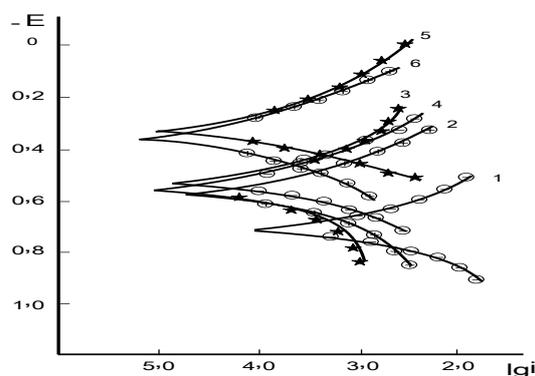


Рис.7. Поляризационные кривые стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1), в присутствии 50 мг/л растворов ингибиторов, ГМДА (2); ГМАТК (3); ГМАДТК (4); ГМАТК+H₃PO₄ (5); ГМАДТК+H₃PO₄ (4) при 50⁰С

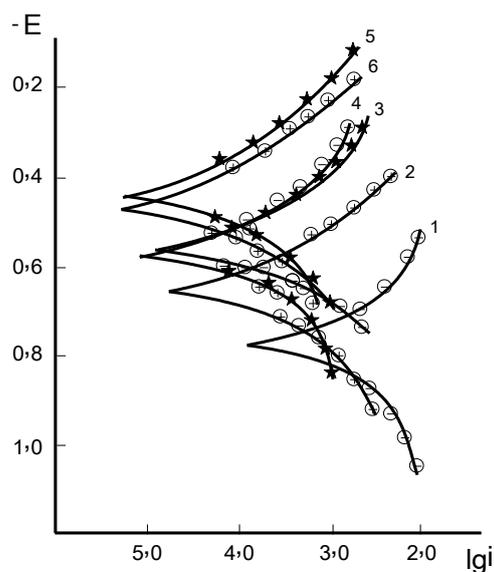


Рис.8. Поляризационные кривые стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1), в присутствии 50 мг/л растворов ингибиторов, ГМДА (2); ГМАТК (3); ГМАДТК (4); ГМАТК+Н₃РО₄ (5); ГМАДТК+Н₃РО₄ (6) при 80⁰С

Значения параметров γ и Z (табл.5) показывают, что наиболее эффективное ингибирование коррозии наблюдается при концентрации 70 мг/л ГМАДК+ Н₃РО₄ и температуре 50⁰С.

Органические и неорганические двухкомпонентные ингибиторы в слабо щелочных средах при всех изученных температурах и концентрациях мало эффективны и принимают значения степени защиты от 30,00 до 77,34 % (табл. 6-8).

Величина потенциала коррозии E постоянна относительно нормального водородного электрода в фоновом растворе Ф-1 и составляет -0,690 В при температуре 50⁰С (рис.8). При добавлении к нему ГМАК + Н₃РО₄ значение потенциала коррозии увеличивается до -0,420 В, наблюдается смещение поляризационных кривых на 270 мВ (рис.8), а при добавления ГМАТК + Н₃РО₄ на 100 мВ (рис.8) в сторону более

положительных значений, характеризую преимущественно торможение скорости анодной реакции. Такой эффект можно объяснить образованием на стали тонкой защитной пленки на основе двухкомпонентных ингибиторов, которые блокируют поверхность стали и тормозят скорость коррозионного разрушения. Одновременно с изменением потенциала коррозии наблюдается уменьшение тока коррозии, что указывает на смешанный механизм действия ингибитора.

Таблица 3

Результаты электрохимического определения степени защитного действия ингибиторов в фоновом растворе Ф-1 (рН=3,27) при 20мг/л

Ингибитор	t, °С	C _{инг.} , мг/л	-E _{ст} , В	$i_{с}$, мА/см ²	γ	Z, %
Ф-1	50	0	0,690	472,16	–	–
ГМДА		20	0,620	331,45	1,42	29,80
ТИОКАРБОМИД			0,600	347,27	1,36	26,45

КАРБОМИД			0,590	340,05	1,39	27,98
H ₃ PO ₄			0,570	327,86	1,44	30,56
ГМАТК + H ₃ PO ₄			0,590	112,14	4,21	76,25
ГМАДТК + H ₃ PO ₄			0,530	110,76	4,26	76,54
ГМАК + H ₃ PO ₄			0,420	81,58	5,79	82,72
ГМАДК + H ₃ PO ₄			0,490	74,32	6,35	84,26
ГМАТК			0,580	331,03	1,43	29,89
ГМАДТК			0,580	329,33	1,43	30,25
ГМАК			0,570	330,56	1,43	29,99
ГМАДК			0,550	314,22	1,50	33,45
НАЛКО			0,530	69,92	6,75	85,19

Таблица 4

Результаты электрохимического определения степени защитного действия ингибиторов в фоновом растворе Ф-1 (рН=3,27) при 50мг/л

Ингибитор	t, °C	C _{инг.} , мг/л	-E _{ст} , В	i _с , мА/см ²	γ	Z, %
Ф-1		0	0,690	472,16	—	—
ГМДА	50	50	0,670	280,55	1,68	40,58

ТИОКАРБОМИД			0,640	305,72	1,54	35,25
КАРБОМИД			0,650	319,36	1,47	32,36
H ₃ PO ₄			0,660	257,04	1,83	45,56
ГМАТК + H ₃ PO ₄			0,580	11,47	41,16	97,57
ГМАДТК + H ₃ PO ₄			0,570	13,08	36,09	97,23
ГМАК + H ₃ PO ₄			0,545	5,28	89,28	98,88
ГМАДК + H ₃ PO ₄			0,510	8,16	57,80	98,27
ГМАТК			0,590	224,37	2,10	52,48
ГМАДТК			0,630	211,43	2,23	55,22
ГМАК			0,590	215,39	2,19	54,38
ГМАДК			0,480	199,34	2,37	57,78
НАЛКО			0,530	4,53	104,23	99,04

Таблица 5

Результаты электрохимического определения степени защитного действия ингибиторов в фоновом растворе Ф-1 (рН=3,27) при различных концентрациях

Ингибитор	t, °C	C _{инг.} , мг/л	-E _{ст.} , В	i _{с.} , мА/см ²	γ	Z, %
Ф-1	50	0	0,690	472,16	—	—

ГМАТК +H ₃ PO ₄		70	0,590	17,42	27,10	96,31
ГМАДТК+ H ₃ PO ₄			0,530	13,26	35,61	97,19
ГМАК + H ₃ PO ₄			0,420	4,34	108,79	99,08
ГМАДК+ H ₃ PO ₄			0,490	3,44	137,25	99,27
NALKO			0,425	2,08	227,00	99,56
ГМАТК +H ₃ PO ₄		100	0,580	7,74	61,00	98,36
ГМАДТК + H ₃ PO ₄			0,570	6,75	69,95	98,57
ГМАК + H ₃ PO ₄			0,545	10,29	45,88	97,82
ГМАДК + H ₃ PO ₄			0,510	5,28	89,29	98,88
NALKO			0,630	4,57	103,31	99,03

Таблица 6

Результаты электрохимического определения степени защитного действия ингибиторов в фоновом растворе Ф-2 (рН=8,63) при 20мг/л

Ингибитор	t, °С	C _{инг.} , мг/л	-E _{ст} , В	i _с , мА/см ²	γ	Z, %
Ф-2	50	0	0,820	607,53	–	–
ГМДА		20	0,760	396,65	1,53	34,71
ТИОКАРБОМИД			0,780	415,06	1,46	31,68
КАРБОМИД			0,750	403,64	1,50	33,56
H ₃ PO ₄			0,750	264,57	2,29	56,45
ГМАТК +H ₃ PO ₄			0,740	169,32	3,59	72,13
ГМАДТК + H ₃ PO ₄			0,730	157,47	3,36	74,08
ГМАК + H ₃ PO ₄			0,610	150,30	4,04	75,26
ГМАДК + H ₃ PO ₄			0,570	162,39	3,74	73,27
ГМАТК			0,740	306,25	1,98	49,59
ГМАДТК			0,760	289,43	2,09	52,36
ГМАК			0,730	292,28	2,08	51,89
ГМАДК			0,750	277,88	2,18	54,26
NALCO			0,560	140,40	4,32	76,89

Таблица 7

Результаты электрохимического определения степени защитного действия ингибиторов в фоновом растворе Ф-2 (рН=8,63) при 50мг/л

Ингибитор	t, °С	C _{инг.} , мг/л	-E _{ст} , В	i _с , мА/см ²	γ	Z, %
Ф-2	50	50	0,820	607,53	–	–
ГМДА			0,760	385,29	1,57	36,58
ТИОКАРБОМИД			0,780	401,64	1,51	33,89
КАРБОМИД			0,750	425,33	1,43	29,99
H ₃ PO ₄			0,750	243,68	2,49	59,89
ГМАТК +H ₃ PO ₄			0,520	144,11	4,22	76,28
ГМАДТК + H ₃ PO ₄			0,590	151,34	4,01	75,09
ГМАК + H ₃ PO ₄			0,560	137,67	4,41	77,34
ГМАДК + H ₃ PO ₄			0,610	148,12	4,10	75,62
ГМАТК			0,730	302,18	2,01	50,26
ГМАДТК			0,765	310,02	1,95	48,97
ГМАК			0,745	291,49	2,08	52,02
ГМАДК			0,750	302,00	2,01	50,09
NALKO			0,550	128,25	4,73	78,89

Таблица 8

Результаты электрохимического определения степени защитного действия ингибиторов в фоновом растворе Ф-2 (рН=8,63) при различных концентрациях

Ингибитор	t, °С	C _{инг.} , мг/л	-E _{ст} , В	i _с , мА/см ²	γ	Z, %
Ф-2	50	0	0,820	607,53	–	–
ГМАТК + Н ₃ Р ₀ ₄		70	0,720	162,69	3,73	73,22
ГМАДТК + Н ₃ Р ₀ ₄			0,680	150,80	4,03	75,17
ГМАК + Н ₃ Р ₀ ₄			0,710	143,68	4,23	76,35
ГМАДК + Н ₃ Р ₀ ₄			0,670	155,77	3,90	74,36
NALKO			0,711	129,71	4,68	78,65
ГМАТК + Н ₃ Р ₀ ₄			100	0,620	137,48	4,42
ГМАДТК + Н ₃ Р ₀ ₄		0,590		144,71	4,19	76,18
ГМАК + Н ₃ Р ₀ ₄		0,540		131,04	4,64	78,43
ГМАДК + Н ₃ Р ₀ ₄		0,600		141,49	4,29	76,71
NALKO		0,550		110,02	5,52	81,89

Отметим, что само по себе повышение величины скорости коррозии с ростом температуры не может служить доказательством того, что в ходе эксперимента увеличивалась доля активной поверхности металла. Достаточно высокие скорости коррозии могут наблюдаться в некоторых случаях и из пассивного состояния [64]. Между тем, информация о состоянии поверхности стали в ходе коррозионных испытаний очень важна, т.к. пассиваторы эффективны только в случае низких скоростей коррозии из пассивного состояния. Однозначно судить о состоянии поверхности образцов можно по величине электродного потенциала. В связи с этим параллельно коррозионным были проведены хронопотенциометрические измерения.

Измерения потенциала электрода во времени в различных фоновых растворах в зависимости от температурных условий и в присутствии добавок ионов CO^- и NH_2^- показали, что без каких-либо внешних воздействий со временем потенциал стали имеет тенденцию к облагораживанию (рис. 9 а, б).

Таким образом, имеется выраженная тенденция к переходу стали в пассивное состояние, но для теории и практики эксплуатации оборудования из Ст.20 в фоновых (Ф-1 и Ф-2) растворах необходимо выяснить насколько такое состояние устойчиво. С целью выяснения влияния добавок различных олигомерных ингибиторов на устойчивость и глубину пассивного состояния Ст.20 в фоновом растворе проведены измерения потенциала электрода во времени—через каждый 5 минут в течение 30 минут экспозиций образца в агрессивной среде. Согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 9 а и 10 а, наибольшим облагораживающим действием на коррозионный потенциал стали при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в первые 5 минут испытаний обладают ингибиторы. Добавка $\text{ГМАК}+\text{H}_3\text{PO}_4$ слабо активизирует поверхность сплава, а ГМАК слабо пассивируют ее.

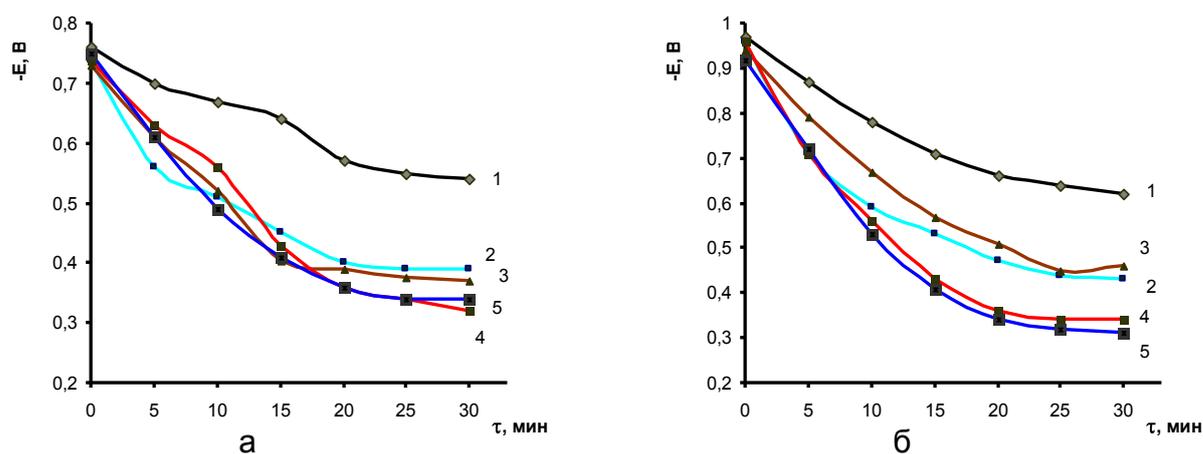


Рис. 9. Хронопотенциометрические кривые стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1); в присутствии ингибиторов: ГМАК(2); ГМАДК (3); ГМАК+ H_3PO_4 (4); ГМАДК+ H_3PO_4 (5); $C=30$ мг/л (а) и 70 мг/л (б):

время экспозиции 30 мин.; $T=50^{\circ}\text{C}$

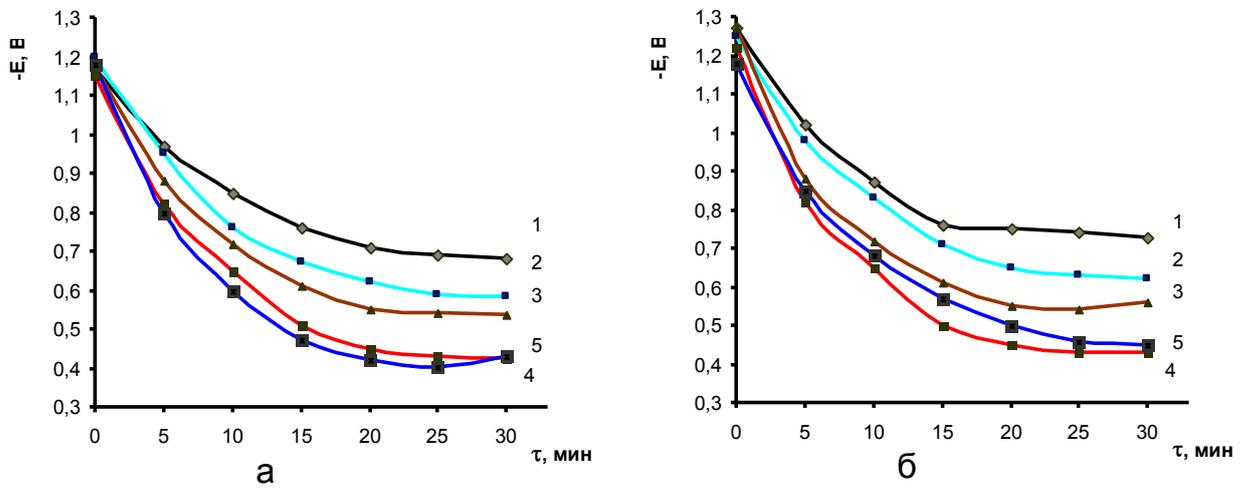


Рис 10. Хронопотенциометрические кривые стального электрода в фоновом растворе Ф-2 (1); в присутствии ингибиторов: ГМАК (2); ГМАДК (3) ; ГМАК+ H_3PO_4 (4) ; ГМАДК + H_3PO_4 (5); $C=30$ мг/л (а) и 70 мг/л (б): время экспозиции 30 мин; $T=50^{\circ}\text{C}$

Постоянное значение коррозионного потенциала электрода устанавливается уже после 30 минут экспозиции в исследуемом растворе. Длительные хронопотенциометрические испытания в течение 0,5 часов свидетельствуют о сохранении основных тенденций зависимости $-E-\tau$ в течение всего эксперимента. Лучшие защитные свойства проявляют композиции из ГМАК и ГМАДК, которые оказывают слабый ингибирующий эффект. С изменением температуры агрессивной среды до 50°C качественная картина влияния добавок ингибиторов на значения коррозионного потенциала в начальный момент времени не меняется (рис. 9 б, 10 б). Отметим весьма слабую зависимость потенциала электрода от времени в течение 0,5 часов испытаний. Наилучшими эффективными ингибиторами являются ГМАК+ H_3PO_4 и ГМАДК+ H_3PO_4 .

Таким образом, в работе впервые показано, что введение в электролиты олигомерных соединений приводит к снижению скорости разряда протонов и ионизации металла не только в активационной области, но и в области предельных токов. Снижение же предельных токов однозначно указывает на появление дополнительных диффузионных ограничений, связанных с образованием фазовых поверхностных слоев, что в свою очередь приводит к выводу о необходимости пересмотра корректности и применимости существующих адсорбционных теорий ингибиторной защиты металлов от коррозии. По степени снижения предельных токов разряда протонов и катодного восстановления кислорода можно судить как о степени защиты металлов от коррозионного разрушения, так и о механизме такой защиты.

Синтезированы различные ингибиторы на основе азот, кислород и серосодержащих соединений и исследовано их ингибирующее действие на поверхности стали. Полученный защитный эффект при применении ингибиторов коррозии составил около 99,27%.

Основываясь на литературных данных [65] и проведенных экспериментах можно утверждать, что предполагаемые реакции, вызывающие коррозию металла и его защиту, заключаются в следующем:

Механизм Бокриса:

1. $\text{Fe} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{FeOH} + \text{e}^-$
2. $\text{FeOH} \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{e}^-$
3. $\text{FeOH}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$
4. $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

В этой схеме лимитирующие стадии 2 а промежуточным каталитическим комплексом является FeOH^+ .

Эта схема наиболее правдоподобна, так как в первой стадии участвуют молекулы H_2O , а не OH^- , что более вероятно для водных и кислых сред.

Экспериментальные данные получены в различных фоновых растворах. Также получены величины коэффициента торможения (γ) и степени защиты (Z), определенные гравиметрическим методом.

В табл. 9-12 представлены результаты определения скорости коррозии Ст.20 в ингибированных различных концентрациях и средах при $T=50-80$ °С; $\tau=180, 360$ ч, полученные гравиметрическим методом.

Результаты гравиметрических исследований и расчетов значений скорости коррозии и степени защиты смешанными ингибиторами на основе азот и фосфорсодержащих соединений при различных температурах и фонах приведены в таблицах 9-12. Как видно из них наиболее значительные результаты получены в присутствии 100 мг/л растворов ГМАК+ H_3PO_4 : снижение скорости коррозии стали по сравнению с фоном (Ф-1) составляет 209,37 раз ($\gamma=209,37$), что соответствует степени защиты 99,52% (табл. 9). При температуре в раствор ГМАК + H_3PO_4 скорость коррозии стали уменьшается в 205,52 раза ($\gamma= 205,52$), степень защиты стали возрастает в 99,51% (табл.10).

В работе [66] приведены результаты по изучению механизма и защитного действия ингибиторов на основе синтезированных азот–фосфорсодержащие соединения солей фосфаткарбомида (ИКМ-2) и солей монофосфат меламина (ОИКМ-3). Оптимальная концентрация ингибиторов в нейтральной и сильноокислых средах без перемешивания -20 мг/л, значения степеней защиты при 25 °С составляют 94,37 и 97,65%.

Защитные свойства веществ, содержащих в своем составе атомы азота и серы, как правило, возрастают по мере увеличения взаимодействия d-электронов железа с неподеленными парами электронов данных атомов и это сказывается на ингибирующей активности этих соединений [67-69].

Таким образом, при переходе к другим условиям ведения процесса изменяется структура ингибитора или стационарного потенциала металла.

За счет изменения состава раствора или наложения внешней поляризации может изменяться характер адсорбции и, следовательно, характер и эффективность действия ингибиторов на основе фосфор- и азотсодержащих соединений [70].

Таблица 9

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты углеродистой стали ингибитором ГМАК+Н₃РО₄ при 50⁰С

Фоны	С _{инг} , мг/л	180 часов		360 часов	
		К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z, %
(рН=3,27)	0	182,36	-	157,03	
	20	31,58	82,68	26,21	83,31
	30	20,57	88,72	14,81	90,57
	50	8,88	95,13	7,82	95,02
	70	2,06	98,87	1,30	99,17
	100	0,66	99,64	0,75	99,52
Водопроводная вода (рН=6,43)	0	57,31	-	49,24	-
	20	5,66	90,12	4,29	91,27
	30	3,00	94,76	2,07	95,80
	50	2,79	95,13	1,98	95,98
	70	2,62	95,42	1,80	96,34

	100	2,37	95,87	1,61	96,73
(pH=8,63)	0	117,27	-	94,83	-
	20	14,27	87,83	11,34	88,04
	30	10,49	91,05	7,24	92,36
	50	9,59	91,82	5,77	93,91
	70	8,53	92,73	5,95	93,72
	100	7,78	93,37	5,65	94,04

Таблица 10

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты углеродистой стали ингибитором ГМАК+H₃PO₄ при 80⁰С

Фоны	C _{инг} , мг/л	180 часов		360 часов	
		K, г/(м ² сут)	Z, %	K, г/(м ² сут)	Z, %
(pH=3,27)	0	216,09	-	172,64	-
	20	35,26	83,68	28,81	83,31
	30	25,43	88,23	16,28	90,57
	50	10,52	95,13	8,42	95,12
	70	2,57	98,81	1,09	99,37
	100	1,21	99,44	0,84	99,51
Водопроводная вода (pH=6,43)	0	64,72	-	52,63	-
	20	10,89	83,16	6,93	86,82
	30	5,58	91,37	3,61	93,14
	50	5,27	91,86	3,17	93,97
	70	5,03	92,22	3,14	94,03
	100	4,96	92,34	2,78	94,71
(pH=8,63)	0	131,73	-	103,07	-
	20	20,73	84,26	15,46	85,00
	30	16,93	87,15	8,50	91,75
	50	13,08	90,07	8,26	91,98
	70	12,66	90,39	7,69	92,53
	100	10,86	91,75	7,27	92,94

Установлено, что среди синтезированных соединений имеются эффективные ингибиторы коррозии в кислых и водных средах, причем наиболее эффективен ингибитор ГМАК+H₃PO₄.

Из приведенных в табл. 11 результатов лабораторных испытаний следует, что ингибитор ГМАК+Н₃РО₄ при концентрации 70 мг/л ($\tau=360$ ч, $T=50^{\circ}\text{C}$) обладает выраженным защитным действием в сернокислом травильном растворе. Значения защитного эффекта составляют более 98%, что соответствует ГОСТ 9.505-86 и дает возможность его промышленного применения.

Ингибиторы ГМАДК и ГМАДК+Н₃РО₄ проявляют при 15 суточных испытаниях и концентрации 70 мг/л высокий защитный эффект при температуре 80⁰С. ГМАТК+Н₃РО₄ проявляет высокий защитный эффект в кислых средах при температуре 80⁰С (табл.11).

Гравиметрические коррозионные исследования показали (табл.12), что в стационарных условиях добавление 20 мг/л раствора ГМАДК приводит к снижению скорости коррозии стали по сравнению с фоном (Ф-1) в 21,55 раза, что соответствует степени защиты 95,36%. При добавлении в раствор ГМАДК+Н₃РО₄ скорость коррозии стали уменьшается в 50,62 раза, степень защиты стали – 98,02%.

В результате проведенных исследований были выявлены наиболее эффективные ингибиторы ГМАК+Н₃РО₄ и ГМАТК+Н₃РО₄, введение которых позволило снизить коррозионную агрессивности Ф-1 и защитить Ст.20 от коррозионного разрушения на 97-99%. Оптимальная концентрация данных ингибиторов, при которой был достигнут удовлетворительный защитный эффект, составила 70 мг/л (табл.12).

Таблица 11

Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов ($C_{\text{инг.}}=70$ мг/л) в фоновом растворе 5% Na_2SO_4 + 3% H_2SO_4 (рН=3,27) при различных температурах

Ингибиторы	Т, °С	180 часов			360 часов		
		К, г/(м ² сут)	γ	Z, %	К, г/(м ² су т)	γ	Z, %
Фон-1	50	182,36	-	-	157,03	-	-
ГМАТК		19,64	9,28	89,23	13,70	11,46	91,27
ГМАДТК		2,33	78,26	98,72	3,81	41,21	97,57
ГМАК		10,63	17,15	94,17	5,48	28,65	96,51
ГМАДК		5,78	31,55	96,83	6,68	23,51	95,74
ГМАТК+H ₃ PO ₄		5,92	30,80	96,75	4,30	36,51	97,26
ГМАДТК+H ₃ PO ₄		6,82	26,74	96,26	4,63	33,91	97,05
ГМАК+H ₃ PO ₄		6,96	26,20	96,18	2,73	57,52	98,26
ГМАДК+H ₃ PO ₄		5,05	36,31	97,23	3,58	43,86	97,72
NALKO		4,12	44,26	97,74	1,91	82,21	98,78
Фон -1	80	216,09	-	-	172,64	-	-
ГМАТК		26,94	8,02	87,53	18,06	9,55	89,54
ГМАДТК		22,79	9,48	89,45	14,39	11,99	91,66
ГМАК		10,43	20,71	95,17	7,19	24,01	95,83
ГМАДК		10,54	20,50	95,12	6,33	27,27	96,33
ГМАТК+H ₃ PO ₄		6,91	31,27	96,80	3,74	46,16	97,83
ГМАДТК+H ₃ PO ₄		5,68	38,04	97,37	4,47	38,62	97,41
ГМАК+H ₃ PO ₄		4,32	50,02	98,00	3,16	54,63	98,17
ГМАДК+H ₃ PO ₄		3,37	64,12	98,44	2,19	78,83	98,73
NALKO		2,35	91,95	98,91	1,81	95,38	98,95

Таблица 12

Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов ($T=80^{\circ}\text{C}$) в фоновом растворе 5% Na_2SO_4 + 3% H_2SO_4 ($\text{pH}=3,27$) при различных концентрациях

Ингибиторы	С, мг/л	360 часов			720 часов		
		К, г/(м ² сут)	γ	Z, %	К, г/(м ² с ут)	γ	Z, %
Фон-1	0	216,09	-		172,64	-	-
ГМАТК	50	14,97	14,43	93,07	8,28	20,85	95,20
ГМАДТК		7,67	28,17	96,45	4,73	36,49	97,26
ГМАК		11,38	18,98	94,73	4,78	36,11	97,23
ГМАДК		14,15	15,27	93,45	8,01	21,55	95,36
ГМАТК+ H_3PO_4		4,95	43,65	97,71	3,09	55,87	98,21
ГМАДТК+ H_3PO_4		6,76	31,96	96,87	4,79	36,04	97,22
ГМАК+ H_3PO_4		14,95	14,45	93,08	11,60	14,88	93,28
ГМАДК+ H_3PO_4		4,71	45,87	97,82	3,41	50,62	98,02
NALKO		3,69	58,56	98,29	1,62	106,56	99,06
ГМАТК		70	31,53	6,85	85,41	21,46	8,05
ГМАДТК	23,77		9,09	89,00	15,93	10,83	90,77
ГМАК	20,46		10,56	90,53	14,64	11,79	91,52
ГМАДК	10,55		20,49	95,12	4,61	37,45	97,33
ГМАТК+ H_3PO_4	4,75		45,45	97,80	2,00	86,21	98,84
ГМАДТК+ H_3PO_4	5,81		37,17	97,31	3,47	49,75	97,99
ГМАК+ H_3PO_4	3,72		58,14	98,28	3,12	55,25	98,19
ГМАДК+ H_3PO_4	3,95		54,64	98,17	2,54	68,03	98,53
NALKO	2,29		94,34	98,94	1,47	117,65	99,15

Защитное действие различных ингибиторов в фоновых растворах (Ф-1) при различных температурах [зависимость $Z=f(T)$] проходит через максимум (рис. 10-11). При кислых средах повышение значений концентраций приводит к уменьшению Z кроме ГМАК+H₃PO₄, ГМАТК+H₃PO₄ и NALKO где кривая проходит через максимум (рис. 10).

На рис. 10 представлены зависимости защитного эффекта от концентраций рабочего фонового раствора и типа ингибитора. При добавлении ингибиторов с увеличением концентраций от 50 до 100 мг/л ход кривых проходит через неглубокий максимум. Для олигомерных +H₃PO₄, ГМАТК+H₃PO₄ и NALKO к повышенным Z (рис.11). Слабо кислые среды качественно изменяют картинку (рис.11). Для всех ингибиторов зависимость проходит через максимум при $T=80$ °С.

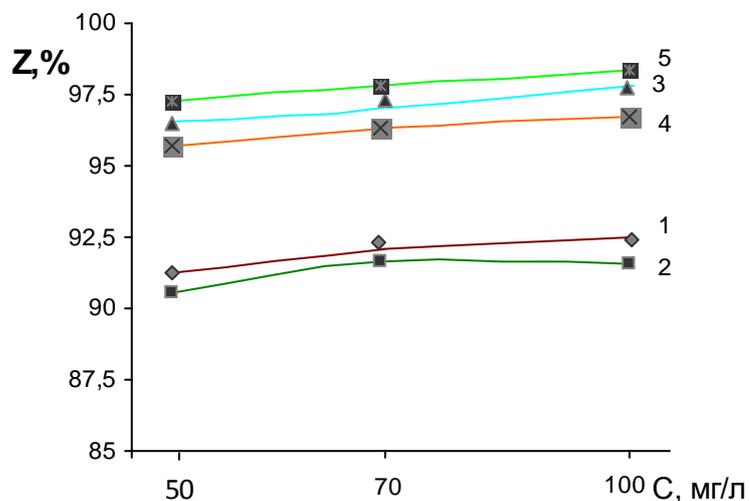


Рис.10. Зависимость степени защиты ингибиторов от концентраций в кислых средах в присутствии ингибиторов: ГМАК (1); ГМАТК (2); ГМАК+H₃PO₄ (3); ГМАТК+H₃PO₄ (4); NALKO (5). $T=50$ °С.

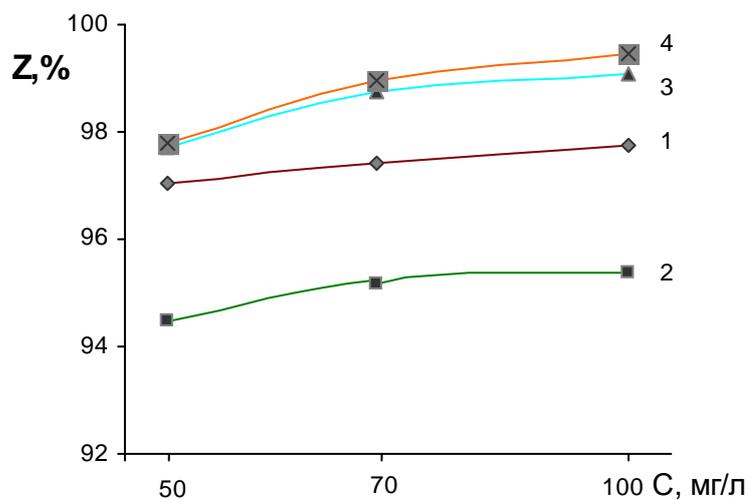


Рис.11. Зависимость степени защиты ингибиторов от температуры в слабокислых средах в присутствии ингибиторов: ГМАК (1); ГМАТК (2); ГМАК+Н₃РО₄ (3); ГМАТК+Н₃РО₄ (4). Т=80 °С.

Механизм парциальных электродных реакций на поверхности стали, покрытой олигомерными ингибиторами, одинаковый, поскольку зависит только от природы металла и среды погружения. Если рассматривать защитное действие аминов как результат их адсорбции на поверхность Ст.20 за счет донорно-акцепторного взаимодействия, тогда зависимость Z от природы ингибитора обусловлена не одинаковым средством RNH_2 к стали. Рост сродства амина к металлу, например, в результате донорно-акцепторного взаимодействия, должен увеличивать защитное действие и снижать влияние природы растворителя.

Донорно-акцепторные взаимодействия аминов с металлом возможны за счет неподеленной электронной пары азота. Однако, дробный отрицательный заряд атома азота $-\overset{\delta}{N}$ = аминогруппы $\sim \text{const}$, т.е. не зависит от n_c . При равном $-\overset{\delta}{N}$ = различия Z могут быть вызваны не одинаковой степенью заполнения поверхности стали молекулами RNH_2 . Группа RNH_2 с позиций локальных взаимодействий связана с особенностями микрорельефа

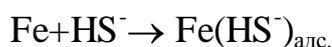
поверхности адсорбента и с константой распределения адсорбата между контактирующими фазами.

Таким образом, введение азот и фосфорсодержащих ингибиторов в среду показало их высокую эффективность во всех рассмотренных условиях, причем скорость коррозии практически снижается до равных значений. Это указывает на высокую адсорбционную способность ингибиторов на металле, независимо от характера образованных фосфорсодержащих олигомерных пленок.

Механизм противокоррозионной защиты ингибиторов заключается в том, что фосфорсодержащие олигомерные соли при протекании процесса коррозии в фоновых средах в случае присутствия ионов Fe^{3+} образуют комплексные и малорастворимые соединения.

Если в среде присутствует сероводород, а он может находиться в форме HS^- или S^{2-} , на поверхности железа образуется смесь сульфидов сложного состава (Fe_xS_y), а также адсорбированные на железе анионы HS^- .

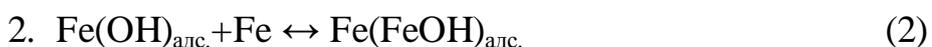
В структуре синтезированных нами соединений, присутствует положительно заряженный катион, а адсорбированные на железе анионы HS^- выполняют роль анионных мостиков, облегчая адсорбцию катионов на железе. В результате взаимодействия с органическими катионами промежуточного комплекса, образованного по реакции



возникает относительно прочный комплекс, условно обозначенный $Fe(HS^-)_n^+$, который не способен поставлять протоны для катодного процесса, и отчасти, затрудняет анодную реакцию. Таким образом, синтезированные соединения ингибируют коррозию в сероводородной среде.

Предложено множество схем процесса анодного растворения железа с участием гидроксид ионов. В качестве примера приведем каталитический механизм К.Хойслера для кислых сред (при этом сделано допущение, что

концентрация ионов OH^- у поверхности металла выше, чем в объеме раствора):



Стадия (2) в этой цепочке реакций является быстрой и в результате образуется промежуточный комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс.}}$, являющийся катализатором процесса растворения, а стадия (3) – лимитирующая.

Учитывая, что в структуре синтезированных нами соединений, присутствует отрицательно заряженный анион, можно предположить, что в рассматриваемой системе идет конкурентная адсорбция гидроксид ионов и анионов ингибирующего соединения. В результате этой реакции на поверхности металла образуются фосфор содержащие анионы ингибитора, которые блокируют образование катализатора коррозии комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс.}}$, тем самым затрудняется протекание реакции анодного растворения металла.

Таким образом, на основе проведенных электрохимических и гравиметрических исследований можно заключить, что наиболее эффективными в изученных средах являются азот- и фосфор - содержащие ингибиторы на основе различных аминосодержащих соединений и фосфорной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. На основе проведенных электрохимических, коррозионных, хронопотенциометрических и гравиметрических исследований и определения таких параметров как ток коррозии, стационарный потенциал, скорость коррозии, степень защиты и степень заполнения поверхности были установлены ингибирующие свойства разработанных ингибиторов оптимальная температура и концентрация.

2. Методами АМ1 были рассчитаны энергетические, электронные характеристики электронодонорных и электроноакцепторных молекул различных ингибиторов. На основе полученных данных предложен предполагаемый механизм ингибирования коррозии металлов.

3. Водорастворимый двухкомпонентный ингибитор ГМАК + H_3PO_4 подавляет коррозию углеродистой стали в средах с $\text{pH}=3.27$ с величиной $Z=99,56$ при концентрации ингибитора 70мг/л . С увеличением $\text{pH}=8,63$ защитное действие падает до $73,27\%$.

4. Показано, что присутствующая в структуре органических соединений активная группировка обеспечивает хемосорбцию молекул ингибитора на поверхности металла за счет образования комплексных соединений с ионами железа (II) и (III).

5. Установлено, что синтезированные органические соединения относятся к ингибиторам коррозии адсорбционного типа, адсорбируясь на поверхности металла образуют адсорбционную пленку, которая предотвращает коррозионные разрушения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. С. Иванов. Ингибиторы коррозии металлов. –М:металлургия, 1986. –С.11
2. Курбанов Ф.К. Исследование и разработка высокотемпературных ингибиторов коррозии на основе ацетиленовых соединений: Автореф. дис... докт. хим. наук. –М.: МГУ, 1989. -21 с.
3. Рачев Х., Стефанова. Справочник по коррозии: Пер. с болг. /Под. ред Исаева Н.И. –М: «Мир», 1982. -520 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. и др.; Практикум по электрохимии. -М.: Высшая школа, 1991. -288 с.
5. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов: Справочник. -Л.: Химия, 1968. -262 с.
6. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. –Киев: Техника, 1981. -182 с.
7. Розенфельд И.А., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. -М.: Химия, 1980. -200 с.
8. Четфилд Х.В. Лакокрасочные покрытия. -М.: Химия, 1968. -640 с.
9. Хаин И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. -Л.: Химия, 1973. -310 с.
- 10.Шамшиев С., Гуро В.П., Штырлов П.Ю., Ахмедов М.Э., Хамидов В.Н. Ингибиторы коррозии стали для защиты теплообменного оборудования системы оборотного водоснабжения АНПЗ // Узб. хим. журн. –Ташкент, 2004. -№ 3. -С. 60-65.
- 11.Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Кривеицова Е.Н., Бокарева Л.В. Влияние природы органических аминов и температуры на коррозию и наводороживание углеродистой стали в слабокислых сероводород-содержащих средах // Химия и химическая технология. –Иваново, 2002. - № 5 (45). -С. 46-50.

12. Rangel C.M., DeDamborenea J., DeSa A.I., Simplicion M.H. Применение солей цинка полифосфатов в качестве ингибиторов коррозии цинка в нейтральных водных растворах // Защита металлов. 1992. -№ 3, -С.207-212.
13. Е.В. Нафикова. В.И. Левашова. Синтез четвертичных аммонийных солей и исследование их активности в качестве ингибиторов микробиологической коррозии нефтепромыслового оборудования // Башкирский химический журнал. 2012. том 19. -№ 3. -С.17-21
14. Сионихина А.Н., Никифорова Т.Е. Сорбция ионов тяжёлых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном // технические науки-фундаментальные исследования, 2011. -№ 12. -С.773-776
15. Пикельный А.Я., Пикельная А.Е. // Конгр. Защита-92. Москва. 6-11 сент. 1992. Расшир. тез. докл. Т.2. -М., 1992, -С.116.
16. Лепесов К.К., Гурьева Л.Н., Васильева Л.С. Коррозионно-электрохимические свойства в системе сталь-ферриты щелочноземельных металлов. Конгр. Защита –92. Тез. докл. –М., 1992. -С.158.
17. Патент 90870057, Method for controlling deposits and corrosion in water treatment applications. Thevissen Peter, Denac N.V. Оpubл. 16.10.91.
18. Перехрест Н.А., Пименова К.Н., Литовченко В.Д. Образование фосфатных покрытий на сплавах алюминия // Журн. приклад. хим. –Москва, 1992. -№5 (65). -С.1163-1166.
19. Пат. 152615. ПИР. 28.06.1991. Способ и устройство для химической обработки металлических поверхностей. “Polmo”. -№264948.
20. Черемухин В.А., Кузнецова О.В. Влияние смеси ингибиторов на малоцикловую усталость металлических материалов в водооборотных циклах химических производств // Хим. промышленность. –Москва, 1992. -№3. -С.179-182.
21. Тыр С.Г., Бобошко З.А., Глушко И.Д. Защита металлов. 1993. -№1 (29). -С.158-160.

22. Nykyforsihyn G.M., Sopriynyuk N.G., Lubenets V.I. Композиция для защиты системы оборотного водоснабжения от коррозии, солеотложения и биоповреждений // 12 th Scand. Corros. Consr. 1992.-С.571-573.
23. Нихаенко Ю.Я., Омельченко С.А., Новицкий В.С., Кузуб В.С., Гнездилова В.И., Ковалинская Е.К. Электрохимическая защита от локальной коррозии стали 12Х18Н10Т в фосфорсодержащей воде // Конгр. Защита-92.6-11 сентября 1992. –Москва, 1992. –С. 107-108.
24. Холиков А.Ж. Влияние двухкомпонентных ингибиторов на коррозию стали в различных средах // Все материалы. Энциклопедический справочник. Москва. 2009. -№ 8. –С. 21-27.
25. Дорохова Е.А., Креис И.Б., Буркитбаева Б.Д. Адсорбция полифосфатов на стальном электроде // Вестник Каз. НУ. Сер. химия. 2002. -№5. –С.109-113.
26. Кузнецов Ю. И., Попков Ю. А. Защита от коррозии черных металлов в морской воде фосфонатами // Журн.приклад. хим. –Москва, 1990. №5. –С. 1042-1049.
27. Г. Н. Горбацевич. Классификация фторсодержащих ингибиторов изнашивания: механизм действия и технология применения//наука-производству.-нефтехимический комплекс. 2009. №3.-С. 56-60
28. Nowath T., Kalman E., Kytgan Ay., Rauseher A. Investigation of phosphoric acids // Budapest, 21-25 Oct., 1991, Vol. 1. Budapest [1991]. -С. 84-89.
29. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.Ф., Томина Е.В. Защита стали от сероводородной коррозии четвертичными аммонийными солями // Коррозия: материалы и защита. 2005. -№6. -С. 18-21.
30. Писаненко Д.А., Погребоева И.С. Синтез и антикоррозионные свойства четвертичных аммониевых солей на основе 2-ацетилаллилхлорида. // Журн.приклад. хим.–Москва, 2002. -№8 (74). -С. 1274-1277.

31. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Раева Л.А. Диметилалкилбензиламмонийхлорид как универсальный ингибитор коррозии и наводороживания углеродистой стали Ст.3 в средах, содержащих H_2S и CO_2 // Химия и химическая технология. –Иваново, 2008. -№ 3 (51). -С. 77-82.
32. Юсубов Н.Н., Мамедова З.А., Гасымов Р.А., Алиева Э.Ч. Исследование технической смеси продуктов этилирования и аминометилирования алкенилфенолов в качестве ингибиторов кислотной коррозии // Химия и химическая технология. –Иваново, 2006. -№ 2 (49). -С. 95-97.
33. Таныгина Е. Д., Локтионов Н.В., Привалова А.Ю. Защитное действие алифатических аминов как функций природы неполярного растворителя // «Проблемы и защита металлов» Сборник научных работ. -Тамбов, -2007. -С. 209-215.
34. Цыганкова Л.Е., Косьяненко Е.С. Изучение влияния ингибитора коррозии на закономерности катодного выделения и диффузии водорода в сталь в кислых сульфатных растворах // «Проблемы коррозии защиты металлов» Сборник научных работ. –Тамбов, 2007. –С. 52-69.
35. Шель Н.В., Осетров А. Ю. Атмосферная коррозия углеродистой стали под пленкой масляной композиции очищенного отработанного моторного масла и присадки ИФХАН -29 А в условиях больших равновесных концентраций SO_2 // «Проблемы коррозии защиты металлов» Сборник научных работ. –Тамбов, 2007. –С. 121-126.
36. Цыганкова Л.Е., Фоменков О.А., Комарова О.В. Защита углеродистой стали рядом ингибиторов в имитате пластовой воды насыщенной H_2S и CO_2 // Конденсированные среды и межфазные границы. -2008. -№ 4 (10). -С. 287-
37. Veres A., Reinhard G., Kalmon E. Chemical passivation offerries materials inpresens of salts of phosphoric acids // J. Corros. –Britain.1992.№ 2 (27). -С. 147-150.

38. Кушнаренко В.М., Павлов С.И., Филиппов Г.Л. Моделирование коррозионного состояния технологических систем // Защита металлов. –Москва, 1992. -№ 5 (28). -С. 801-805.
39. Булыгин А.М., Зуйков А.В. Фосфорсодержащие водо-дисперсионные пленкообразователи с улучшенными антикоррозионными свойствами // Санкт–Петербург. Дом. Науч –техн. Семина. –СПБ. 1992. -С. 20-22.
40. Писаненко Д.А., Погребова И.С. Синтез и антикоррозионные свойства четвертичных аммониевых солей на основе 2-ацетилаллилхлорида // Журн.приклад. хим. –Москва, 2002. -№ 8 (75). -С. 1274-1277.
41. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Кривеицова Е.Н., Бокарева Л.В. Влияние природы органических аминов и температуры на коррозию и наводороживание углеродистой стали в слабокислых сероводородсодержащих средах // Химия и химическая технология. –Иваново, 2002. -№ 5 (45). -С. 46-50.
42. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Зарапина И.В., Шель Н.В. Взаимосвязь кинетика восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в растворах системы $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl-C_2H_5N$ // Химия и химическая технология. –Иваново, 2006.-№6 (49). -С.93-99.
43. Frenier W.W., Growcock F.B. In Reviewson Corrosion Inhibitor Scienceand Technology. (EdsA.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. II-10-1.
44. Lendvay-Gyorik G., Meszaros G., Lengyel B. In Proceeding softhe 9 th European Symposiumon Corrosion Inhibitors // Ferrara University. Ferrara. 2000. -№ 2. -P. 725.
45. Салиджанова Н.С., Баратов Я.Ш. Технологические свойства композиций на основе полимерных аммониевых четвертичных солей в качестве ингибиторов коррозии // Композиционные материалы. –Ташкент, 2005. -№ 3.-С.28-29.

46. Иванов Е.С., Иванов С.С. Ингибиторы коррозии металлов. –М.: Знание, 1980. -240 с.
47. Г.С. Белоглазов, С.М. Белоглазов. Защита от коррозии и наводороживания стали органическими ингибиторами:экспериментальные и квантово-химические исследования//Вестник Балтийского федерального университета им.И.Канта. 2013. Вып. 1.-С. 30-38
- 48.О.А. Фоменков, О.В.Комарова. Влияние ингибиторов на скорость коррозии стали в имитате пластовой воды//Вестник ТГУ, т.14, вып.1, 2009.- С.102-105
- 49.Маклецов В.Г. Исследование ингибирующего действия ПАВ при кислотной коррозии фанмета // Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. -2010. -№.2. –С.3-10.
50. Медовой О.В., Морозов С.М., Индейкин Е.А. Антикоррозионные пигменты на основе комплексов гексаметилентетрамина с перхлоратами некоторых лантаноидов // Лакокрасочные материалы и их применение. –М. 2005. -№ 3.-С.3-6.
51. Цыганкова Л.Е., Румянцев Ф.А. Ингибирование коррозии меди оксиэтилированными аминами // «Проблемы коррозии защиты металлов» Сб. науч. работ. –Тамбов, 2007. –С. 200-208.
- 52.Агрес Э.М. Прогнозирование эффективности летучих ингибиторов атмосферной коррозии // Журн. приклад. хим. –М. 1993. -№ 5 (66). -С. 1044-1047.
- 53.Гаджиев М.М., Байрамов М.Р., Мирзоева М.Р., Гусейнова Р.А., Джавадов М.А. Серосодержащие производные циклогексана в качестве ингибиторов коррозии // Химия и хим. техн. —Иваново, -2007. -№ 6 (50). –С. 109-111.
- 54.Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Защита углеродистой стали от коррозии ингибиторами полимерного типа // Энциклопедия инженера-химика. –М. -2008. -№5. –С. 32-36.

55. Шель Н.В., Четырина О.Г. Защита латуни от коррозии масляными композициями в атмосфере, содержащей SO_2 // Конденсированные среды и межфазные границы. -Тамбов, -2009. -№ 1 (11). –С 73-77.
56. Салиджанова Н.С., Баратов Я.Ш. Технологические свойства композиций на основе полимерных аммониевых четвертичных солей в качестве ингибиторов коррозии // Комп. материалы. –Ташкент, 2005. -№ 3.-С.28-29.
57. Индейкин Е.А. и др. Пигментирование лакокрасочных материалов. –Л.: Химия, 1986. -160. с.
58. Ильина В.В., Осмоловская Н.А., Зиненко Т.Н. «Полимеры. Основы процессов переработки полимеров». Часть 1. Учебно-метод. пособие/ Санкт –Петербург, 2011. -48 с.
59. Гаджиев М.М., Байрамов М.Р., Мирзоева М.Р., Гусейнова Р.А. Джавадов М.А. Изучение ингибирующих свойств ксантогеновых эфиров циклогексана // Химия и хим. техн. -2006. -№11 (49). -С. 40-42.
60. Филиппов Г.А., Кукушкин А.Н., Балаян Р.С., Неумин В.М., Симановский А.А., Чемпик Э., Калпакчиев З., Захариев Х., Генчева С. Обобщение опыта защиты от атмосферной коррозии энергооборудования АЭС и ТЭС путем его консервации по ODA (ODACON) –технологии // Общие вопросы электроэнергетики. -2005. -№ 8. –С. 6-14.
61. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. –Москва, 2001. – С. 128-129.
62. Эллинджер М.Ю. Исследование возбужденных состояний органических соединений. –Казань. –С. 2-14 (www/Chemmed.ru. Eandex. Direct).
63. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических методов в квантово-химических расчетах. –Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. -150 с.
64. Филимонов Е.В., Щербаков А.И. Ингибиторная защита нержавеющей стали в кислой среде неорганическими окислителями // Коррозия: материалы, защита. –М. 2003. -№ 5. -С. 21-25.

65. Угрюмов О.В., Варанавская О.А., Хлебников В.Н., Иванов В.А., Васюков С.И., Романов Г.В., Ившин Я.В., Кайдриков Р.А., Харлампики Х.Э., Шакиров Ф.Ш. Ингибиторы коррозии марки СНПХ.2 ингибитор на основе фосфор-, азотсодержащих соединений для защиты нефтепромыслового оборудования // Защита металлов. –Москва, 2007. -№ 1 (43). –С. 94-102.
66. Эшмаматова Н.Б., Асилбекова Ж.А., Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Защитные свойства ингибиторов коррозии на основе фосфорсодержащих соединений. Межд. науч. техн. конф. «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья», 5-7 мая 2011 г. Ташкент, -С. 66-68.
67. Холиков А. Ж., Эшмаматова Н.Б., Бегматова Г.А., Акбаров Х. И., Тиллаев Р.С. Механизм ингибиторного действия композиций на основе различных полифосфатов и некоторых полиэлектролитов. Вестник НУУз., №4., 2010 г., -С. 25-31.
68. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Защитные свойства ингибиторов коррозии металлов на основе фосфор и азотсодержащих соединений. Материалы Респ. научн.техн. конф. 12-14 мая 2011 г. Навоий, -С. 179-180
69. Холиков А.Ж., Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Рашидова К.Х. Защитные свойства ингибиторов коррозии металлов на основе фосфор и азотсодержащих соединений. Материалы 1-ой Межд. Российско-Казахстанской конф. по химии и хим. техн. «Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов», 2011г. Москва, -С.208-211.
70. Чиркунов А.А. «Ингибирование коррозии стали в нейтральных водных средах водорастовимыми полимерами и композициями на их основе» // Автореф. дис. канд. хим. наук. –М.: -2007. -27 с.