

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС  
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**Мирзо Улуғбек номи Ўзбекистон Миллий университети**

Физикавий ва коллоид  
кимё кафедраси

Акбарова Нодира Рустамжон қизи

**БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ**

**Фосфор тутган бирикмалар ва органик тузлар асосидаги  
ингибиторларни олиниши**

Илмий раҳбар:  
к.ф.н. Холиқов А.Ж.

Тошкент-2014 й.

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

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра физической и  
коллоидной химии

Акбарова Нодира Рустамжановна

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

**Получение ингибиторов на основе органических солей и  
фосфорсодержащих соединений**

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

Ташкент-2014 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	6
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	20
2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	20
2.2. МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ .....	21
2.2.2. Метод поляризационных кривых .....	21
2.2.3. Гравиметрический метод .....	24
3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	25
ВЫВОДЫ .....	42
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	43

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Оборудование нефтяных скважин интенсивно корродирует в результате взаимодействия с агрессивными средами. Помимо нефти из пластов поднимается большое количество пластовой воды, содержащей хлориды натрия, магния, кальция, гидрокарбонат натрия. Скорость коррозии в данных условиях может превышать 3 мм в год, что ведет к большим затратам на ремонт оборудования и к нарушению установленных нормативных сроков амортизации. Согласно статистическим данным 17÷20 % общего количества аварий на нефтепромыслах связано с коррозией. В результате таких аварий теряется большое количество и добываемого продукта, и металла. Возможность практического решения задач по защите металлов в некоторых случаях определяет уровень развития целых областей техники. Задача предотвращения коррозии во многих случаях может быть решена использованием ингибиторов. Ингибиторы коррозии используются для создания стойких покрытий и химических соединений, связывающих кислород или другие ионы, служат в качестве добавок в композициях, для создания покрытий в циркулирующих водных системах, в сетях водоснабжения, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в любых энергетических установках, для защиты микроэлектроники и современной военной техники, их вводят в топлива, масла, смазки, строительные материалы. В настоящее время в республику 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.

**Цель исследования.** Создание различных ингибиторов органических эфиров полифосфорной кислоты, являющихся новым классом соединений эффективной ингибиторной защиты металлов от коррозии и исследование механизма ингибирования коррозии стали.

**Объект и предмет исследования.** Ингибиторы на основе органических эфиров полифосфорной кислоты, установление механизма ингибирования и выявление общих закономерностей, присущих такого рода ингибиторам.

**Методы исследования.** В работе использованы методы поляризационных кривых и гравиметрии.

**Научная новизна.** Созданы эффективные и экономически целесообразные ингибиторы коррозии металлов на основе местного сырья, а также отходов и побочных продуктов химического и горно-металлургического производств. 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.

Установлены общие закономерности ингибирования коррозии металлов в пластовой воде с высокой кальциевой жесткостью фосфорсодержащими соединениями органических эфиров полифосфорной кислоты. Выявлена определяющая роль способности этих ингибиторов замедлять скорость катодной реакции на металлах.

Предложен механизм защитного действия ингибиторов органических эфиров полифосфорной кислоты. 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.

**Практическая значимость** Результаты исследований расширяют фундаментальные представления о механизме защитного действия ингибиторов органических эфиров полифосфорной кислоты и способствуют формированию нового направления эффективной ингибиторной защиты металлов.

Разработанные ингибиторы благодаря их низкой токсичности и высокой эффективности имеют хорошие перспективы применения в системах водоснабжения, циркулирующих оборотных водах, а также нефтедобывающей, нефтехимической и газохимической промышленности.

## **1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

Коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования определяется физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением, наличием растворенных газов (сероводорода, углекислого газа, кислорода и т.д.). При больших скоростях движения потока, обеспечивающих интенсивное перемешивание фаз, образуется эмульсионная система типа масло в воде или вода в масле. При их отстаивании происходит разделение на две несмешивающиеся фазы. Во всех случаях коррозионной средой является вода [1].

Наиболее распространенными и проблемными сейчас для нефтяной промышленности сейчас являются: углекислотная коррозия, сероводородная коррозия, водородное охрупчивание и др. [2]. Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов [3].

Азотсодержащие ингибиторы коррозии давно и успешно применяются в нефтедобыче и транспортировке. Наибольшее распространение получили: первичные, вторичные, третичные алифатические, замещенные соединения пиридина, хинолина, имидазолина и четвертичные аммониевые соединения, в том числе, имеющие в своей структуре различные кислородсодержащие группы [4].

Оптимальным решением проблемы обеспечения промышленности эффективными и дешевыми, экологически чистыми ингибиторами коррозии и наводороживания металлов является разработка замедлителей широкого

спектра действия, работающих уже в малых концентрациях. Для удобства введения в коррозионную среду их часто растворяют в смешанных органических растворителях [5], что отнюдь не улучшает экологическую обстановку.

Высокая загрязненность окружающей среды и ужесточение режимов эксплуатации технологического оборудования нефтегазовой отрасли приводят, в частности, к значительному ущербу от коррозии, который в масштабах промышленно развитых стран достигает 10 % от совокупного национального дохода [6].

Исследована защитная эффективность ряда ингибиторов по отношению к углеродистой стали в имитате пластовой воды, насыщенной сероводородом и углекислым газом. Исследуемые ингибиторы, помимо торможения общей коррозии, вызывают снижение диффузии водорода в сталь и способствуют сохранению ею пластических свойств [7].

Электрохимическими и гравиметрическими методами исследовано влияние солей алифатических аминов (ацетатов и хлоридов) на коррозионное поведение стали Ст.20 в растворах с различным содержанием хлорид-ионов. Показано, что с увеличением длины углеводородного радикала увеличивается защитный эффект аминов. Обсуждено влияние времени выдержки образца на защитное действие аминов [8].

В настоящее время водооборотные циклы (ВОЦ) на химических и коксохимических предприятиях эксплуатируются с низкими коэффициентами упаривания оборотной воды. Расчеты показывают, что увеличение коэффициента упаривания с 1,5 до 2,0 позволит уменьшить потребление речной воды на подпитку водооборотного цикла в 3 раза, сброс продувочных вод в 5...7 раз. Учитывая большую мощность оборотных систем водяного охлаждения, такое изменение режима их работы приведет к огромной экономии воды и уменьшению расходов сбрасываемых стоков [9]. Увеличение коэффициента упаривания оборотной воды приводит к пропорциональному увеличению ее солености, щелочности, жесткости,

концентрации взвешенных веществ, органических и неорганических соединений. В результате этого в системе оборотного водоснабжения интенсифицируются процессы биологических обрастаний, нарушается стабильность оборотной воды и повышается ее коррозионная активность. Нарушение стабильности оборотной воды приводит к выделению карбоната кальция из раствора в твердом виде и отложению его на теплообменных поверхностях. В системах оборотного водоснабжения протекают также процессы коррозии теплообменного оборудования и биологических обрастаний. Твердые продукты этих процессов, а также грубодисперсные примеси, вносимые в систему с воздухом (в градирнях) и с добавочной водой, отлагаются на теплообменных поверхностях одновременно с карбонатом кальция, образуя отложения, толщина которых часто достигает нескольких миллиметров. Эти отложения обладают низкой теплопроводностью и существенным образом ухудшают процесс теплопередачи. Вследствие этого снижается производительность технологических установок, ухудшается качество продукта, увеличиваются потери сырья и т. п.

Таким образом, простое увеличение коэффициента упаривания оборотной воды ухудшает тепловой режим работы теплообменного оборудования, увеличивает число остановок его на чистку, сокращает срок службы. Поэтому в практике водоснабжения особую актуальность приобрела проблема сохранения стабильности оборотной воды, уменьшения ее коррозионной активности и склонности к биогенным обрастаниям. В настоящее время наиболее эффективным путем ее решения является обработка оборотной воды ингибиторами коррозии и солеотложения [10].

Увеличение коэффициента упаривания оборотной воды и применение для этой цели ингибиторов коррозии и солеотложения в системах оборотного водоснабжения с открытыми охлаждающими элементами (градирнями) связано с двумя негативными моментами.

Первый – это появление компонентов ингибитора в оборотной воде, выводимой из системы для стабилизации минерального состава оборотной воды. Эта вода называется продувочной и сбрасывается в ливневую канализацию промышленного предприятия. Второй негативный момент связан с выбросом капельной влаги в атмосферу промышленной площадки из градирен ВОЦ, следовательно, с дополнительным загрязнением атмосферного воздуха.

Поэтому ингибиторы, применяемые в системах оборотного водоснабжения, наряду с высокой эффективностью защиты теплообменного оборудования от коррозии и отложений солей жесткости должны обладать низкой токсичностью [11].

В отсутствие фосфонатов коррозия углеродистой стали в нейтральных средах имеет преимущественно язвенный или питтинговый характер. При введении в водную среду фосфонатов процесс коррозии становится равномерным [12].

Технология производства антифризов с применением пакета присадок на основе композиции солей карбоновых кислот получила название карбоксилатной технологии, а сами жидкости–жидкости нового поколения. Повышенные эксплуатационные характеристики карбоксилатных охлаждающих жидкостей получены благодаря использованию тщательно подобранной синергетической комбинации органических ингибиторов [13].

Гравиметрическим методом изучена коррозия металлофторопластовых образцов в водно - нейтральных средах с применением ингибиторов (хроматы, силикаты, нитриты, фосфаты). Лучшими ингибиторами коррозии являются нитрит натрия и двухзамещенный фосфат натрия [14].

В электролитах с полифосфатными комплексами  $M(II)$ ,  $M(III)$ , (ПКМ) при напряжении искрения на алюминии, его сплавах и титане сформированы анодные покрытия, содержащие компоненты электролита. Элементный состав покрытий зависит от концентрации полифосфатного комплекса и величины молярного отношения  $n = [\text{полифосфат}] / [\text{катион } M]$  в электролите.

Возможный механизм встраивания компонентов электролита в покрытия – термолиз в около пробойных областях гидратированных полифосфатов металлов, осаждающихся на анод. Однако, фазовый состав покрытий не определен.

Работа [15] посвящена исследованию фазового состава анодно-искровых покрытий на основе сплавов алюминия, содержащи фосфор (V), магний, марганец (II) или цинк.

Приводится новый состав покрытий на основе нерастворимых солей для защиты металлических поверхностей. На основе экспериментальных данных установлено, что данный состав защищает поверхность металлов на 99,5% [16].

Кватернизацией 2-ацетилалилхлоридом пиридина и его  $\alpha$ -метил- и  $\gamma$ -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 [17].

Разработаны композиции для ингибирования коррозии металлов с использованием нетехнологического сырья химического и коксохимического производств. Изучено ингибирующее действие разработанных композиций в растворах кислот и средах, содержащих сероводород [18].

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 стал 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 [19-20].

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 [21] 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 [22].

Для повышения антикоррозионных свойств неорганических пигментов в них вводят добавки различных веществ, являющихся хорошими ингибиторами коррозии. В этом направлении особенно эффективно использование так называемых оболочковых или керновых

неорганических пигментов. В них ингибирующие вещества образуют внешнюю оболочку частицы пигмента, которая формируется при осаждении ингибитора на наполнитель — ядро, например на такие пигменты, как красный и желтый железоксид, диоксид титана рутильные модификации и другие.

Соединения, содержащие редкоземельные металлы, недавно были предложены в качестве альтернативы для применяемых ингибиторов содержащих хромовокислые и азотнокислые ионы. Соли редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности лантаноидов, привлекательны для такого использования благодаря их низкой токсичности и безопасности для человека [23].

– использование эффекта внутримолекулярного синергизма, когда в молекулу ингибитора вводят функциональные группы с гетероатомами, например азота и кислорода. В этом случае молекулы ингибитора адсорбируются разными атомами, что приводит к уменьшению сил отталкивания между молекулами на поверхности металла и способствует образованию более плотной пленки.

Эти два направления предполагают получение производных ГМТА с применением методик органического синтеза—сложного и дорогого процесса;

-использование композиции с неорганическими ингибиторами. Известны композиции уротропина с KI и  $\text{NaNO}_2$ . Однако их применение ограничено в связи с высокой восстановительной способностью ионов I<sup>-</sup> и  $\text{NO}_2^-$ . Кроме того, защитная концентрация  $\text{NaNO}_2$  сильно зависит от pH раствора, температуры, содержания ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Хорошими защитными свойствами обладают хроматы, силикаты, фосфаты. Но разработка и применение композиций с их использованием сдерживается высокой токсичностью хроматов, низкой стабильностью силикатов и фосфатов в водном растворе [24].

С использованием методов математического планирования эксперимента разработана и предложена к промышленному внедрению высокоэффективная многокомпонентная ингибирующая композиция, получаемая модифицированием отходов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана [25].

Таким образом, исследованные уротропин перхлораты празеодима (III), неодима (III), гадолина (III), тербия (III), гольмия (III) и лютеция (III) 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 железоксидные пигменты (охра, сиена, сурик, мумия, умбра) в отличие от синтетических аналогов имеют непостоянный состав, а значит и свойства, что значительно препятствует синтезу керновых пигментов на их основе. Синтетические железоксидные пигменты обладают высокой укрывистостью, красящей способностью, атмосферо- и светостойкостью, нетоксичны, относительно недороги и могут применяться в сочетании с любыми пленкообразователями [25].

Таким образом, применение стали X18H10T для изготовления оборудования контактирующего с горячими растворами ортофосфорной кислоты, может быть оправдано лишь при условии применения дополнительных мер защиты. Целью данной работы явилось изучение поведения пассивного сплава нержавеющей хромоникелевой стали X18H10T в фосфорнокислом растворе в зависимости от температурных условий, а также оценка возможности применения в этих средах ионов меди (II) и нитрат-ионов в качестве пассиваторов [26].

Авторами [27] проведена оценка солюбилизующей и эмульгирующей способности алкановых растворов гомологических смесей азот и кислородсодержащих поверхностно-активных веществ. Изучено влияние поглощенной композициями воды на их защитную эффективность. Исследовано влияние экстрагированных водой компонентов противокоррозионных композиций на кинетику парциальных электродных реакций на стали.

Результаты исследований свидетельствуют, что в окислительно-восстановительном процессе, протекающем на границе металл-раствор, добавление в среду ингибитора ЮБ-1 привело к смещению потенциала в сторону положительного значения на 0,11 В (от -0,61 до -0,51), что, видимо, обусловлено протеканием немало эффективной катодной реакции растворения металла [28]. Это характерно для нейтральных и слабокислых

сред в контакте с железом. Ингибитор приводит к торможению общего коррозионного процесса за счет замедления катодной реакции ( $V_k=0,72$  В), протекающей с диффузным торможением в области потенциалов 0,6-0,9 В в результате адсорбции ингибитора на катодных участках металла. Уменьшение коррозии с добавлением ингибитора вызвано, в основном, с развитием катодной реакции, поэтому ингибитор ЮБ-1 можно отнести к катодному типу.

Опытно-промышленные испытания разработанного ингибитора кислотной коррозии ЮБ-1 в сравнении с уже существующими ингибиторами отечественных и зарубежных марок показали положительные результаты - защитный эффект составил 92-95% [29-31].

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 [32].

Провести границу между ингибиторами адсорбционного и комплексобразующего типа нелегко, так как механизм ингибирования одними и теми же соединениями может быть разным в зависимости от природы защищаемого металла и pH среды. Вместе с тем часто с учетом комплексобразования можно объяснить ингибирование коррозии, непонятное в рамках адсорбционной теории. Примером может служить антагонизм действия двух депассиваторов, обнаруженный впервые на

никеле, а затем и на других металлах и сплавах. Так, в растворах агрессивного капроната натрия ( $C_5H_{11}COONa$ )  $E_{pit}$  никеля перестает зависеть от концентрации активатора при концентрации первого аниона  $c_{an,1} > c_c$ . казалось бы, введение в относительно концентрированный (0,05 M) раствор  $C_5H_{11}COONa$  всего  $10^{-8}$  моль  $л^{-1}$  менее агрессивного в этих условиях NaCl не должно влиять на  $E_{pit}$ , однако он повышается, т.е. депассивация никеля затрудняется. При столь низкой концентрации ионов хлора ( $C_{Cl}$ ) NaCl не активировать никель, а при отношении  $C_{an,1}/C_{Cl} = 5 \cdot 10^6$  адсорбционное вытеснение капроната хлоридом невозможно. С увеличением  $C_{Cl}$  вплоть до 0,1 моль  $л^{-1}$  ингибирующий эффект очевиден, так как  $E_{pit}$  в индивидуальных растворах обоих активаторов ниже, чем в смешанных. Влияние низких концентраций  $Cl^-$  можно объяснить тем, что хлор, несмотря на то что не способен вытеснить капронат, может препятствовать гидратации комплекса, замещая в нем более слабый нуклеофил–воду. Изменение состава комплекса, по-видимому, сопровождается уменьшением его растворимости, и это может привести к смене лимитирующей стадии депассивации и к блокировке части активных центров, вследствие чего  $E_{pit}$  увеличится. По мере повышения содержания ионов хлора ингибирующий эффект возрастает до тех пор, пока они не становятся способными вытеснить капронат. В этом случае депассивация ингибируется капронатом, пока  $C_{Cl}$  не окажется достаточно высокой для полного вытеснения  $C_5H_{11}COO^-$ , и  $E_{pit}$  не станет таким же, как в чисто хлоридных растворах. Подобный эффект наблюдали и с другими карбоксилатами  $RCOO^-$ , где  $R = C_nH_{2n+1}$  ( $n=1-9$ ),  $HC \equiv C$ ,  $CClH_2$ ,  $CF_3$ . ингибирующий эффект  $Cl^-$  увеличивается с ростом гидрофобности заместителя, выраженной через его  $f$ -константу,

$\Delta E = E_{(an+Cl)pit} - E_{(an)pit} = 0,05 + 0,17 f$ , что не противоречит предложенному объяснению столь необычного эффекта ингибирования.

Среди ингибиторов комплексобразующего типа можно выделить две основные группы. В первую входят гетероциклические соединения,

способные образовывать в водных растворах нерастворимые комплексы с медью, цинком и другими металлами. Во вторую группу входят комплексоны и их комплексы с катионами металлов.

Среди ингибиторов первой группы выделяются своей эффективностью широко применяемые азолы (имидазолы, триазолы, диазолы и т.п.). Для защиты от коррозии меди и ее сплавов азолы, в первую очередь бензотриазол и его производные, практически не имеют конкурентов. В последние годы их стали применять для защиты электронной аппаратуры, в охлаждающих системах (разработаны ингибиторы, устойчивые к воздействию хлора) и рассолах, для модификации конверсионных покрытий на меди, стали, цинке и серебре [33].

Таким образом, механизм защитного действия металлов различными комплексонатами связан не только с адсорбцией, но и с поверхностными реакциями электрофильного замещения катионов-комплексобразователей, осаждением труднорастворимых гидроксидов и образованием гетеро- и полонуклеарных комплексов. Неудивительно, что зависимость их эффективности от химического состава часто довольно сложна. Так, концентрация комплексонатного ингибитора, при которой он проявляет защитные свойства, зависит от константы его устойчивости: при одинаковой природе катиона-комплексобразователя, например для комплексов цинка, она повышается с увеличением константы устойчивости, поскольку снижается возможность образования гидроксида цинка. При варьировании катиона-комплексобразователя и постоянстве природы комплексона наблюдалась экстремальная зависимость эффективности ингибитора от произведения растворимости гидроксида, образующегося при электрофильном замещении. Защитные свойства фосфонатов двухвалентных металлов улучшаются с уменьшением растворимости их гидроксидов и ростом устойчивости комплексонатов до тех пор, пока значения их констант устойчивости не превысят значений, соответствующих фосфонатам железа (II). Механизм защиты более устойчивыми комплексонатами также связан с

электрофильным замещением ионов двухвалентного металла, но, по-видимому, за счет образования более устойчивых комплексонов железа (III) [34].

Приводится новый состав покрытий на основе нерастворимых солей для защиты металлических поверхностей. На основе экспериментальных данных установлено, что данный состав защищает поверхность металлов на 99,5% [35].

Изучена адсорбционная способность непротонированных молекул  $C_{16}H_{33}NH_2$  на поверхности углеродистой стали из нанесенной на металл масляной пленки. Показано, что адсорбция гексадециламина описывается изотермой Темкина. Защитное действие  $C_{16}H_{33}NH_2$  как ингибитора коррозии обусловлено блокировкой поверхности стали [36].

Представлены данные по разработке высокоэффективных ингибиторов сероводородной коррозии, повышая эффективность уже исследованных ингибиторов, созданием композиций. Была исследована защитная способность ряда веществ, среди которых в качестве индивидуальных компонентов для создания смесей были выбраны дифенилгуанидин, широко применяющийся как ускоритель серной вулканизации и аналитический реагент, четвертичных аммонийных соединений, а также ЛИК и амин для установления возможности создания двухфазного ингибитора [37].

Таким образом, часть исследованных форм ингибиторов проявляет высокую защитную эффективность в комбинированных средах. На их основе целесообразно наработать товарные формы для проведения производственных испытаний в условиях защиты от коррозии углеродистой стали в пластовых водах нефтедобывающих предприятий, содержащих значительные количества  $H_2S$  и  $CO_2$  [38-39].

В работе [40] продолжены исследования последовательной адсорбции компонентов смесевых ингибиторов, состоящего из солей ароматических аминокислот – мифенамината (МЕФН) –  $NaOOC-C_6H_4-NHC_6H_3(CH_3)_2$  и фенилундеканата натрия  $C_6H_5(CH_2)_{10}COONa$  (ФУН) на поверхности

окисленного железа различными методами: эллипсометрическим и ИК-спектроскопии. Проведены коррозионные испытания во влажной атмосфере для сравнения защитных свойств ультратонких адсорбционных пленок на окисленном железе, полученных различными методами. При адсорбции ФУН на окисленном железе образуется его комплекс с железом. Изменения в ИК-спектрах при адсорбции анионов МЕФН на поверхности, покрытой слоем ФУН, указывают на то, что в присутствии анионов ФУН происходят изменения и в адсорбции анионов МЕФН на поверхности.

К наиболее эффективным ингибиторам сетей водоснабжения можно отнести композиции, являющиеся отходами фосфатного производства. Они обладают эффектом действия и в последствии, (что свидетельствует не только о физической адсорбции, но и о хемосорбции ингибитора) используются в малых дозах и нетоксичны [41-44].

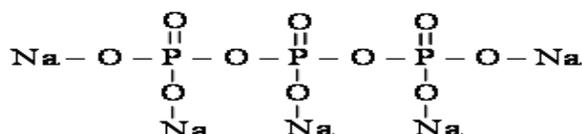
Таким образом, анализ литературных данных показывает, что фосфорсодержащие соединения замедляют коррозионный процесс даже в случае прокорродированных поверхностей. Это показывает перспективность использования данных соединений в создании антикоррозионных ингибиторов. В настоящее время в нашей республике 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 фосфорсодержащих ингибиторов полимерного типа, являющихся новым классом соединений эффективной ингибиторной защиты металлов от коррозии и исследование механизма ингибирования коррозии металлов.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

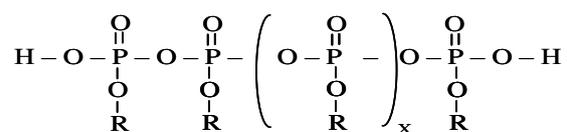
### 2.1. Объекты исследования

Объектами исследования явились различные органические эфиры полифосфорной кислоты, при различных температурах и концентрациях. Исследования коррозионного поведения стали проводили на образцах в форме пластин. Действие фоновых растворов и ингибиторов на коррозионное поведение различных металлических образцов определяли методами поляризационного поляризационных кривых и гравиметрически по убыли массы образца после коррозионных испытаний. Были исследованы электрохимическим методом ингибиторы и на прокорродировавшей металлической поверхности.

Полифосфаты щелочных металлов (неорганические полифосфаты) – это анионные ингибиторы, соли фосфорной кислоты. Наиболее распространен гексаметафосфат натрия (ГМФН)  $(\text{NaPO}_3)_6$ , бесцветные прозрачные пластинки, и триполифосфат натрия (ТПФН) – белый порошок.



Органические эфиры полифосфорной кислоты с общей формулой:



где R-алкильный радикал, обычно с C2-C5.

Эти соединения можно рассматривать как неорганические полифосфаты, в которых остатки металла замещены на алкильные радикалы.

- ТПФН – триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
- ИК-1 - этиловый эфир полифосфорной кислоты  $(\text{R}-\text{C}_2\text{H}_5)$
- ИК-2 - пропиловый эфир полифосфорной кислоты  $(\text{R}-\text{C}_3\text{H}_7)$
- ИК-3 - бутиловый эфир полифосфорной кислоты  $(\text{R}-\text{C}_4\text{H}_9)$

- ИК-4 - пентилловый эфир полифосфорной кислоты ( $R-C_5H_{11}$ )

## **2.2. Методы коррозионных испытаний**

### **2.2.1. Метод поляризационных кривых**

Поляризационные кривые стального электрода в различных средах в присутствии различных ингибиторов на основе органических эфиров полифосфорной кислоты при различных температурах и концентрациях снимали 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 обезжировали 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 тока 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 растворения металла (коррозийного 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 (коррозионной ток)  $i_c$ , которой 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 пассиватора; на основе формул (1, 2) находили значения коэффициента торможения  $\gamma$  и рассчитывали степень защиты  $Z$  %.

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

$i_c$  и  $i_c$  – токи коррозии соответственно в отсутствии и присутствии ингибитора.

Исследования проведены в фоновых растворах состава 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ф-1, pH=3,27) и 3% NaCl+3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ф-2, pH=1,25) при различных температурах. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистилляте. Электроды изготовлены из Ст.20 состава, %: Fe=98,36; C=0,24; Mn=0,60; Si=0,27; P=0,035; S=0,05; Ni=0,23; Cu=0,25. Диффузию водорода через стальную мембрану площадью 3,63 см<sup>2</sup> и толщиной 300 мкм при катодной поляризации изучали по методике Кардаш Н.В. и Батракова В.В. [45] в двухкамерной ячейке типа Деванатхана [46], выполненной из

стекла «Пирекс», в отсутствие принудительной деаэрации. Рассчитывалось среднее значение тока проникновения водорода  $i_n$  за время опыта (0,5 часа). Рабочая площадь мембраны составляла  $\sim 40\%$  от общей площади, что исключает влияние краевого эффекта на диффузию водорода.

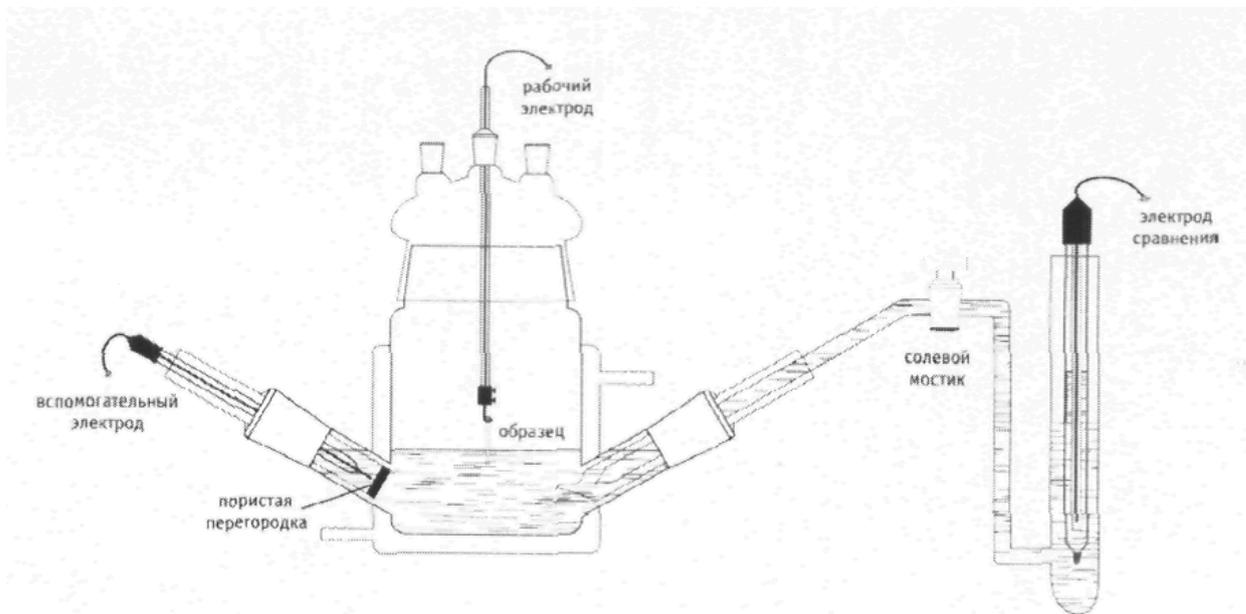


Рис.1. Схематическое изображение электрохимической ячейки

Перед выполнением задачи сначала аккуратно моют стеклянные части ячейки водопроводной водой и тщательно ополаскивают их дистиллированной водой. Собирают ячейку (рис. 1) и заполняют ее наполовину раствором, состав которого дан в соответствующем варианте задачи. Примыкающий к центральной части ячейки капилляр солевого мостика заполняют до крана рабочим раствором, а часть, примыкающую к сосуду электрода сравнения, насыщенным раствором хлорида калия. В сосуд солевого мостика помещают хлорсеребряный электрод сравнения. Исследуемый образец закрепляют в держателе рабочего электрода так, чтобы он был погружен в раствор на 2–3 мм.

В качестве ингибиторов использовали фосфорсодержащие соединения, которые вводили в количестве 10 мг/л. Скорость коррозии стали в рабочих растворах определяли путем экстраполяции линейных участков поляризационных кривых на потенциал коррозии.

Защитный эффект ингибитора рассчитывали по формулам 2 и 3.

### 2.2.3. 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 10 и 20 сут. продукты коррозии удаляли скальпелем и гравиметрически определяли скорость коррозии ( $K$ ) и коррозионные потери ( $X$ ), относящиеся к холостому опыту (коррозия в без ингибиторном растворе).

$$K = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10000}{S \cdot \tau_1} [\text{г} / \text{м}^2 \cdot \text{сут}] \quad (4),$$

$$X = \frac{K_{\text{инг.}}}{K_0} \cdot 100, \quad Z = 100 - X, \% \quad (5),$$

где:  $m_1$ -масса металлической пластины до выдержки, г;  $m_2$ -ее масса после выдержки, г;  $S$ -площадь пластины,  $\text{м}^2$ ;  $\tau_1$ -время выдержки, сут.

### 3.2. Исследование эффективности разработанных ингибиторов электрохимическими и гравиметрическим методами в кислых средах

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



(3.2.1) и затем присоединяются к ионам водорода, на металле одновременно протекают две реакции – анодная (3.2.1) и катодная (3.2.2).

Перенос электронов осуществляется на поверхности металла, а перемещение ионов — в электролите. Явления, которые при этом происходят, изображены на рис. 2. 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.

$$i_a = i_k = i_{кор} \quad (3.2.3),$$

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

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

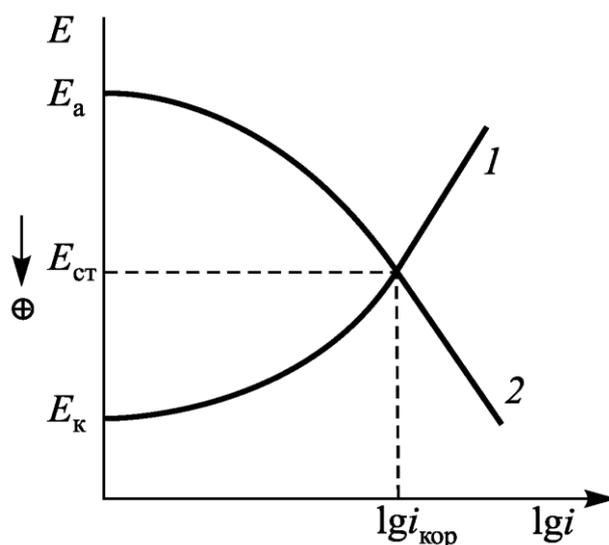


Рис.2. Зависимость скоростей реакций разряда депольризатора (1) и ионизации металла (2)

В действительности анодные и катодные процессы продолжаютя. Присутствие в растворе депольризаторов обеспечивает протекание реакций, в результате которых образуется  $H_2$  или  $OH^-$ . Таким образом, если из двух реакций противоположенного 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.

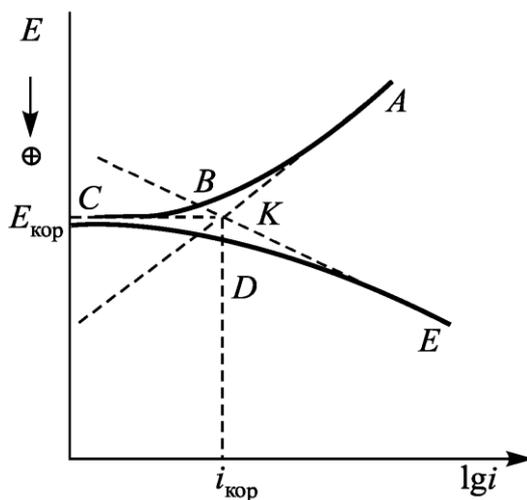


Рис.3. Катодная (CBA) и анодная (CDE) поляризационные кривые, измеренные на металле при протекании на нем реакций выделения водорода и растворения металла

На рис.3 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 АК и КЕ 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 ТПФН, ИК-1, ИК-2, ИК-3 и ИК-4 при различных температурах и концентрациях.

На рис. 4-5 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 слабо кислых средах, чем в сильно кислых средах. На это указывают поляризационные кривые стали, представленные на рис. 4-5. 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 1-2. Как видно из них, наиболее значительные результаты в кислых средах получены в присутствии 30-100 мг/л растворов ТПФН, ИК-1, ИК-2, ИК-3 и ИК-4. На поляризационных кривых, которых приведены на рис. 4-5, значения степени защиты изменяются в пределах от 96,31 до 99,56 % (табл. 1).

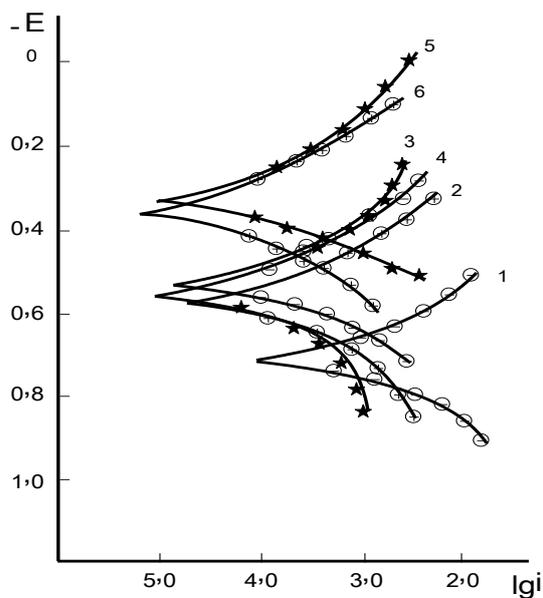


Рис.4. Поляризационные кривые стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1), в присутствии 50 мг/л растворов ингибиторов, ТПФН (2); ИК-1 (3); ИК-2 (4); ИК-3 (5); ИК-4 (6); при температуре 25<sup>0</sup>С

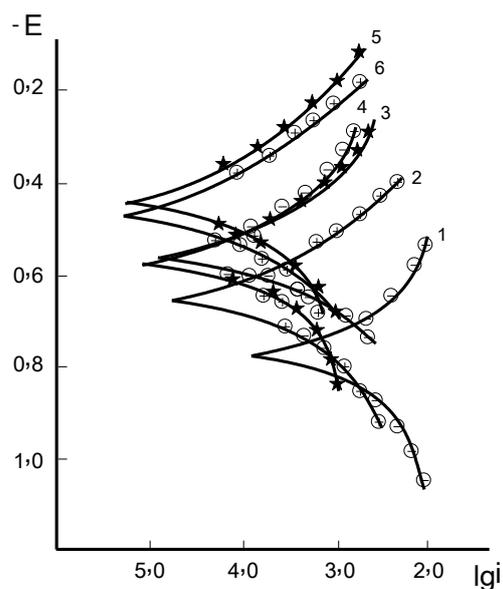


Рис.5. Поляризационные кривые стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1), в присутствии 70 мг/л растворов ингибиторов, ТПФН (2); ИК-1 (3); ИК-2 (4); ИК-3 (5); ИК-4 (6); при температуре 50<sup>0</sup>С

Значения параметров  $\gamma$  и  $Z$  (табл.5) показывают, что наиболее эффективное ингибирование коррозии наблюдается при концентрации 70 мг/л ИК-4 и температуре 50 °С.

Органические ингибиторы в сильно кислых средах при всех изученных температурах и концентрациях мало эффективны и принимают значения степени защиты от 31,68 до 75,26 % (табл. 2).

Величина потенциала коррозии  $E$  постоянна относительно нормального водородного электрода в фоновом растворе Ф-1 и составляет -0,690 В при температуре 50 °С (рис.4). При добавлении к нему ИК-2 значение потенциала коррозии увеличивается до -0,420 В, наблюдается смещение поляризационных кривых на 270 мВ (рис.4), а при добавления ИК-4 на 265 мВ (рис.4) в сторону более положительных значений, характеризуя преимущественно торможение скорости анодной реакции. Такой эффект можно объяснить образованием на стали тонкой защитной пленки на основе различных органические эфиры полифосфорной кислоты, 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 1

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

Ингибитор	t, °С	C <sub>инг.</sub> , мг/л	-E <sub>ст</sub> , В	$i_c$ , мА/см <sup>2</sup>	γ	Z, %
Ф-1	50	0	0,690	472,16	–	–
ТПФН		70	0,590	17,42	27,10	96,31
ИК-1			0,530	13,26	35,61	97,19
ИК-2			0,420	4,34	108,79	99,08
ИК-3			0,490	3,44	137,25	99,27
ИК-4			0,425	2,08	227,00	99,56
NALKO			0,420	2,00	230,00	99,59
ТПФН			100	0,580	7,74	61,00
ИК-1		0,570		6,75	69,95	98,57
ИК-2		0,545		10,29	45,88	97,82
ИК-3		0,510		5,28	89,29	98,88
ИК-4		0,500		5,28	91,29	99,00
NALKO		0,630		4,57	103,31	99,03

Результаты электрохимического определения степени защитного действия ингибиторов в фоновом растворе Ф-2 (рН=1,25) при различных концентрациях

Ингибитор	t, °С	C <sub>инг.</sub> , мг/л	-E <sub>ст</sub> , В	i <sub>с</sub> , мА/см <sup>2</sup>	γ	Z, %
Ф-2	50	0	0,820	607,53	–	–
ТПФН		70	0,760	396,65	1,53	34,71
ИК-1			0,780	415,06	1,46	31,68
ИК-2			0,750	403,64	1,50	33,56
ИК-3			0,750	386,08	1,57	36,45
ИК-4			0,740	169,32	3,59	72,13
NALKO			0,730	157,47	3,36	74,08
ТПФН			100	0,610	150,30	4,04
ИК-1		0,570		162,39	3,74	73,27
ИК-2		0,740		306,25	1,98	49,59
ИК-3		0,760		289,43	2,09	52,36
ИК-4		0,730		292,28	2,08	51,89
NALKO		0,560		140,40	4,32	76,89

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 [47]. 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 (рис. 6 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 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. 6 а, наибольшим облагораживающим действием на коррозионный потенциал стали при 50 °С в первые 5 минут испытаний обладают ингибиторы. Добавка ИК-1 слабо активизирует поверхность сплава, а ИК-4 слабо пассивируют ее.

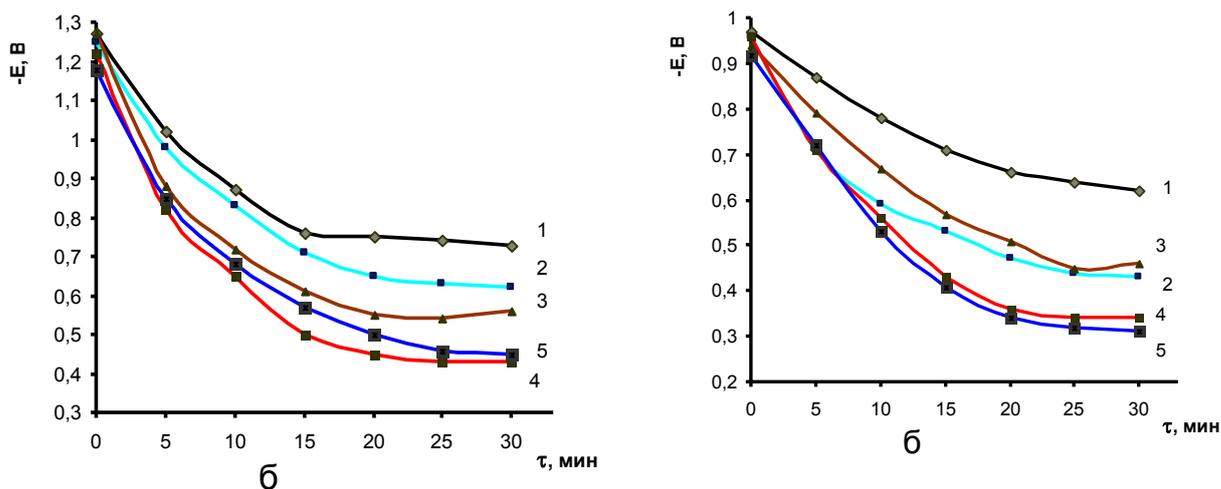


Рис.6. Хронопотенциометрические кривые стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1); в присутствии ингибиторов: ИК-1 (2); ИК-2 (3); ИК-3 (4); ИК-4 (5);  $C=50$  мг/л (а) и  $70$  мг/л (б): время экспозиции  $30$  мин.;  $T=50$  °С

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 ТПФН и ИК-1 оказывают слабый ингибирующий эффект. С изменением температуры агрессивной среды до  $50^{\circ}\text{C}$  качественная картина влияния добавок ингибиторов на значения коррозионного потенциала в начальный момент времени не меняется (рис. 6 б). Отметим весьма слабую зависимость потенциала электрода от времени в течение  $0,5$  часов испытаний. Наилучшими эффективными ингибиторами являются ИК-3 и ИК-4.

Таким образом, в работе впервые показано, что введение в электролиты полифосфорной 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 и серосодержащих солей и исследовано их ингибирующее действие на поверхности стали. Полученный защитный эффект при применении ингибиторов коррозии составил около 99,56%.

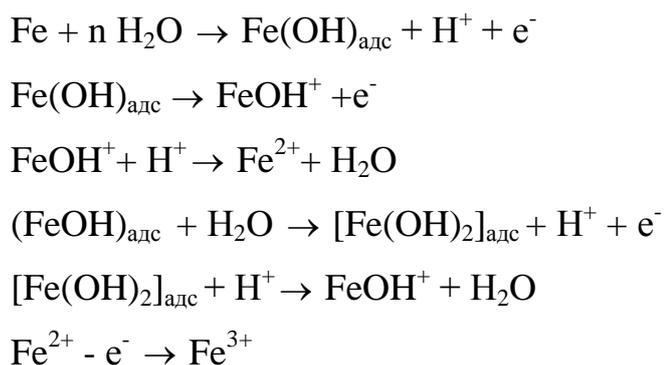
Основываясь на литературных данных [48-49] и проведённых экспериментах можно утверждать, что предполагаемые реакции, вызывающие коррозию металла и его защиту, заключаются в следующем:

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 и 3, а промежуточным каталитическим комплексом является  $\text{FeOH}^+$ .

Механизм Колотыркина –Флориановича:



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

Синергетический эффект некоторых органических соединений связывают с образованием продуктов разложения, одним из которых является органический катион, а другим- анион.

Сущность этого эффекта заключается в том, что в молекулу ингибитора вводят одну или две функциональные группы с гетероатомом, отличающихся по величине и знаку заряда от имеющихся в молекуле. В этом случае одна группа может вести себя подобно катиону, другая – подобно аниону. При адсорбции такого вещества на металле часть его адсорбируется по одной группе (например, по амино – группе), а другая часть - по другой (например, по окси – группе). Это приводит к уменьшению сил отталкивания и образованию более плотной пленки ингибитора. По такому механизму действует, например, ингибитор ИК-4, высокая эффективность которого связана с внутримолекулярным синергизмом.

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

В табл. 3-5 представлены результаты определения скорости коррозии Ст.20 в ингибированных различных концентрациях и средах при  $T=50-80$  °С;  $\tau=10, 20$  сутки, полученные гравиметрическим методом.

Результаты гравиметрических исследований и расчетов значений скорости коррозии и степени защиты ингибиторы на основе фосфорсодержащих соединений ИК-1, ИК-2, ИК-3 и ИК-4 при различных температурах и фонах приведены в таблицах 3-5. Как видно из них наиболее значительные результаты получены в присутствии 50 мг/л растворов ИК-4: снижение скорости коррозии стали по сравнению с фоном (Ф-2) составляет 3,03 раз ( $\gamma = 3,03$ ), что соответствует степени защиты 99,15%. При добавлении в раствор ИК-1 скорость коррозии стали уменьшается в 10,83 раза ( $\gamma= 10,83$ ), степень защиты стали возрастает в 90,77% (табл.11).

Таблица 3

Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ) в фоновом растворе Ф-1 ( $\text{pH}=3,27$ ) при различных концентрациях

Ингибиторы	С, мг/л	10 суток			20 суток		
		К, г/(м <sup>2</sup> сут)	$\gamma$	Z, %	К, г/(м <sup>2</sup> сут)	$\gamma$	Z, %
Фон	0	421,68	-	-	356,03	-	-
ТПФН	10	71,39	5,91	83,07	52,69	6,76	85,20
ИК-1		57,14	7,38	86,45	45,36	7,85	87,26
ИК-2		64,39	6,55	84,73	45,47	7,83	87,23
ИК-3		27,62	15,27	93,45	16,52	21,55	95,36
ИК-4		9,66	43,67	97,71	6,37	55,87	98,21
ТПФН	30	13,20	31,95	96,87	9,90	35,97	97,22
ИК-1		29,18	14,45	93,08	23,93	14,88	93,28
ИК-2		9,19	45,87	97,82	7,05	50,51	98,02
ИК-3		7,21	58,48	98,29	3,35	106,38	99,06
ИК-4		4,47	94,34	98,94	3,03	117,65	99,15
ТПФН	50	61,52	6,85	85,41	44,25	8,05	87,57
ИК-1		46,38	9,09	89,00	32,86	10,83	90,77
ИК-2		39,93	10,56	90,53	30,19	11,79	91,52
ИК-3		20,58	20,49	95,12	9,51	37,45	97,33
ИК-4		9,28	45,45	97,80	4,13	86,21	98,84
ТПФН	70	11,34	37,17	97,31	7,16	49,75	97,99
ИК-1		24,12	17,48	94,28	20,76	17,15	94,17
ИК-2		7,72	54,64	98,17	5,23	68,03	98,53
ИК-3		4,47	94,34	98,94	3,03	117,65	99,15
ИК-4		9,28	45,45	97,80	4,13	86,21	98,84

Таблица 4

Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ) в фоновом растворе Ф-1 ( $\text{pH}=3,27$ ) при различных концентрациях

Ингибиторы	С, мг/л	10 суток			20 суток		
		К, г/(м <sup>2</sup> сут)	$\gamma$	Z, %	К, г/(м <sup>2</sup> сут)	$\gamma$	Z, %
Фон	0	272,43	-	-	243,72	-	-
ТПФН	10	14,98	18,18	94,50	13,31	18,32	94,54
ИК-1		38,11	7,15	86,01	39,92	6,11	83,62
ИК-2		29,50	9,23	89,17	44,65	5,46	81,68
ИК-3		12,91	21,10	95,26	9,75	25,00	96,00
ИК-4		5,97	45,66	97,81	4,27	57,14	98,25
ТПФН	30	7,36	37,04	97,30	6,17	39,53	97,47
ИК-1		18,88	14,43	91,07	18,20	13,69	92,76
ИК-2		3,51	77,52	98,71	2,27	107,53	99,17
ИК-3		2,85	94,31	98,64	1,39	170,44	99,54
ИК-4		5,90	45,66	97,81	4,27	57,14	98,25
ТПФН	50	7,36	37,04	97,30	6,17	39,53	97,47
ИК-1		18,88	14,43	91,07	18,20	13,69	92,76
ИК-2		3,51	77,52	98,71	2,27	107,53	98,72
ИК-3		2,85	94,31	98,64	1,39	174,44	99,56
ИК-4		2,84	93,84	98,15	1,38	169,59	99,04
ТПФН	70	5,87	45,43	97,32	4,25	56,86	97,76
ИК-1		7,32	36,86	96,82	6,14	39,33	96,99
ИК-2		18,79	14,36	90,62	18,11	13,62	92,30
ИК-3		3,49	77,13	98,22	2,26	107,00	98,23
ИК-4		2,84	93,84	98,15	1,38	173,57	99,06

Таблица 5

Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ) в фоновом растворе Ф-2 ( $\text{pH}=1,25$ ) при различных концентрациях

Ингибитор	$t, ^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{инг.}}, \text{мг/л}$	$K, \text{г}/(\text{м}^2\text{сут})$	$\gamma$	$Z, \%$
Ф-2	50	0	600,50	–	–
ТПФН		70	389,65	1,53	35,11
ИК-1			410,06	1,46	31,71
ИК-2			408,64	1,50	31,95
ИК-3			323,08	1,57	46,20
ИК-4			96,32	3,59	83,96
NALKO			88,47	3,36	85,27
ТПФН			100	120,30	4,04
ИК-1		115,39		3,74	80,78
ИК-2		116,25		1,98	80,64
ИК-3		93,43		2,09	84,44
ИК-4		85,28		2,08	85,80
NALKO		89,40		4,32	85,11

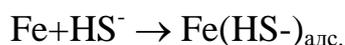
Защитные свойства веществ, содержащих в своем составе атомы азота и серы, как правило, возрастают по мере увеличения взаимодействия d-электронов железа с неподеленными парами электронов данных атомов и это сказывается на ингибирующей активности этих соединений [50-52].

Таким образом, введение 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 ИК-4 на металле, независимо от характера образованных фосфорсодержащих пленок.

Механизм противокоррозионной защиты ингибиторов заключается в том, что фосфор-содержащие эфиры при протекании процесса коррозии в фоновых средах в случае присутствия ионов  $Fe^{3+}$  образуют комплексные соединения 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  $HS^-$ .

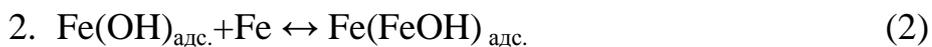
В структуре синтезированных нами соединений, присутствует положительно заряженный катион, а адсорбированные на железе анионы  $HS^-$  выполняют роль анионных мостиков, облегчая адсорбцию катионов на железе. В результате взаимодействия с органическими катионами промежуточного комплекса, образованного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



возникает относительно прочный комплекс, условно обозначенный  $Fe(HS^-)_{адс.}$ , 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

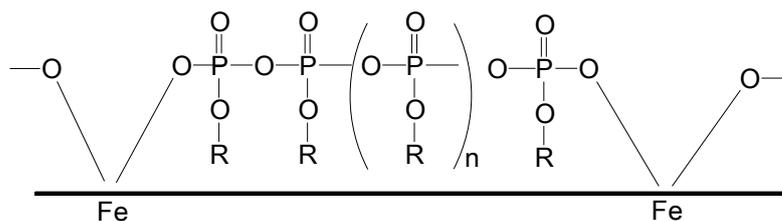
концентрация ионов  $\text{OH}^-$  у поверхности металла выше, чем в объеме раствора):



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 образуется фосфор содержащие анионы ингибитора, которые блокируют образование катализатора коррозии-комплекса  $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс.}}$  тем самым затрудняется протекание реакции анодного растворения металла.

Органические эфиры полифосфорной кислоты действуют как анионные ингибиторы на поверхности металла. Кроме того, они тормозят анодный процесс растворения из-за образования защитных пленок, представляющих собой труднорастворимые продукты взаимодействия ингибитора с ионами переходящего в раствор металла. Так, например, Органические эфиры полифосфорной кислоты, адсорбируясь на поверхности стали, образует с ионами железа (II) экранирующие пленки:



Таким образом, на основе проведенных электрохимических и гравиметрических исследований можно заключить, что наиболее эффективными в изученных средах являются фосфор–содержащие ингибиторы на основе различных органических эфиров полифосфорной кислоты.

### **Выводы**

1. Исследованы различные эфиры триполифосфат натрия. Изучены ингибирующие свойства триполифосфат натрия и его эфиров с различными органическими солями.
2. Показано влияние длины алкильного радикала на ингибирующие свойства эфиров триполифосфат натрия. Изучено влияния концентрации ингибиторов, рН среды и температуры на защитные свойства.
3. Высокая эффективность торможения коррозии стали в слабокислых средах является следствием формирования защитной пленки органических эфиров полифосфорной кислоты на поверхности металла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В.Семенович. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336с.
2. Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Тезисы докладов / Отв.ред. С.М.Решетников, Л.Л.Макарова. Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2001, 140с.
3. Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Материалы четвертой международной школы-семинара / Отв.ред. С.М.Решетников, Л.Л.Макарова. Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2003, 132с.
4. Khaled K.F. Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions // *Electrochimica Acta*. – 2005.
5. Вигдорович В.И., Синюткина С.Е. Универсальный ингибитор коррозии и наводороживания углеродистой стали Ст.3. в средах, содержащих  $H_2S$  и  $CO_2$ . Вестник ТГТУ. 2008. Т14. №1. –С. 128-139.
6. Исламутдинова А.А., Гайдукова И.В. Получения и защитные свойства ингибиторов коррозии на основе бор-, азотсодержащих соединений. Журнал В мире научных открытий, 2010. №4, Часть 6. -С. 23-24.
7. 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. 2009.Том.10. №4. – С. 287-292.
8. М.А. Плетнёв, А.И. Захаров, С.М. Решетников. Влияние алифатических аминов на коррозию стали в нейтральных средах. Вестник Удмуртского университета. 2008. Вып. 2. –С. 12-18.
9. Павлухина Л.Д. Ракчеева Л.В. и др. Обработка оборотной воды в системе водооборота в ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования: Доклады, тезисы конференции. – М., 2003. – С. 57–61.

- 10.Талалай А.В., Шукайло Б.Н., Коломиец П.В. Стабилизационная обработка оборотной и теплофикационной воды и удаление отложений с поверхностей нагрева и охлаждения. // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования: Доклады, тезисы конференции. – М., 2003. –С.55–56.
- 11.Гаврилов Н.Б. Высокоэффективные комплексные программы реагентной обработки оборотных охлаждающих циклов на основе отечественных реагентов // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования: Доклады, тезисы конференции. – М., 2003. –С. 49–54.
- 12.E.S. Beardwood. Anti-scale and corrosion inhibitor. Canadian Patent №1340659, Int. Cl. C02F 5/14, 1999.
13. Башкирцева Н.Ю., Сладовская О.Ю., Башкирцев А.А., Чупахина С.А., Садрутдинов Н.Т., Овчинникова Ю.С, Новое поколение охлаждающих жидкостей с использованием ингибиторов коррозии на карбоксилатной основе. Международная юбилейная научно-практическая конференция «Передовые технологии и перспективы развития». Казань, 24-26 июля 2008 г., -С. 128.
- 14.Зуб В.Я., Бережницкая О.С., Мазруенко Е. А.. Синтез  $\beta$ -дикетонантных комплексов Cu (II) и Cu (I) с гидразином и трифенилфосфином как прекурсоров для CVD синтеза металлических медных пленок // Укр. хим. журн. –Киев, 2001. -№ 8 (67). -С. 75-79.
- 15.Богута Д.Л., Руднев В.С., Яровая Т.П., Кайдалова Т.А., Гордиенко П.С. О составе анодно-искровых покрытий, формируемых на сплавах алюминия в электролитах с полифосфатными комплексами металлов // Журн. приклад. хим. –Москва, 2002. -№ 10 (78). -С. 1639-1642.
- 16.Жуманиязов М.Ж., Юлдашев Н.Х., Дюсебеков Б.Д., Ходжаев О.Ф. Антикоррозионные свойства покрытий на основе фосфатов // Узб. хим. журн. –Ташкент, 2003. -№ 2. -С. 47-51.

17. 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.
18. Таджиходжаев З.А. Эффективное использование в нетехнологического сырья производств при получении ингибирующих композиций // Журн. приклад. хим. –Москва, 2003. -№ 3 (76). -С. 411-413.
19. 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.
20. 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.
21. Lendvay-Gyorik G., Meszaros G., Lengyel B. In Proceedings of the 9 th European Symposium on Corrosion Inhibitors // Ferrara University. Ferrara. 2000. -№ 2. -P. 725.
22. 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.
23. Blin F. et.al. Forsyth. Interaction of rare earth cinnamate corrosion inhibitors with mild steel. Eurocorr, EFC, Budapest, 2003.
24. Медовой О.В., Морозов С.М., Индейкин Е.А. Антикоррозионные пигменты на основе комплексов гексаметилентетрамина с перхлоратами некоторых лантаноидов // Лакокрасочные материалов и их применение. –Москва, 2005. -№ 3. -С. 3-6.

25. А. И. Габитов, Л. З. Рольник. Разработка оптимального состава высокоэффективной многокомпонентной ингибирующей композиции методами математического планирования эксперимента // Башкирский химический журнал. 2009. Том 16. № 3. –С. 113-115.
26. Бердникова Г.Г., Филиппова Л.Ю. Влияние нитрат-ионов и ионов меди (II) на коррозионную стойкость нержавеющей стали X18H10T в фосфорнокислых растворах // «ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ» Сборник научных работ. –Тамбов, 2007. –С. 78-88.
27. 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.
28. Вигдорович В.И., Шубина А.Г., Попова И.Е., Протасов А.С. Оценка интегральной токсичности водных растворов ингибиторов коррозии сери «ЭМ» // Вестник Удмур. универ. 2006. -№8. –С. 13-20.
29. Вигдорович В.И., Аленкин А.В., Федоров В.А. Влияние ингибитора ЭМ9 на диффузию водорода через стальную мембрану и сохранение механических свойств стали // Химия и химическая технология. –Иваново, 2006. -№ 4 (49). -С. 101-104.
30. Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д., Соловьева Н.Е., Таныгин А.Ю. Защитная эффективность и адсорбция амидов высших карбоновых кислот на стали Ст.3 из композиций на основе неполярных растворителей // Химия и химическая технология. –Иваново, 2004. -№ 3 (47). -С. 125-131.
31. Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И. Защита металлов и сплавов от коррозии ингибиторами полимерного типа // Тезисы докладов Международной конференции. «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». Материалы конференции. –Москва, ВИАМ. 2007. –С. 151-152.
32. 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.
- 33.Lan-kun C., Dong-shu Z., Hong-fan Z., Hao Z. J. China Univ. Sei. Technology. 2002. -№ 28. –Р. 263.
- 34.Help M., Cateforis E. Electrochim. Acta. 2001. № 46. –Р. 3801.
- 35.Жуманиязов М.Ж., Юлдашев Н.Х., Дюсебеков Б.Д., Ходжаев О.Ф. Анतिकоррозионные свойства покрытий на основе фосфатов // Узб. хим. журн. –Ташкент, 2003. -№ 2. -С. 47-51.
- 36.Габелко Н.В., Вигдорович В.И. Адсорбция гексадециламина на углеродистой стали из масляной фазы // Химия и химическая технология. –Иваново, 2003. -№ 2 (49). -С. 88-90.
37. Беляева Е. В. Химико-технологическая защита установок переработки нефти с использованием ингибиторов сероводородной коррозии. Автореф. дис. канд. хим. наук. – Ангарск: -2007. -20 с.
- 38.Вигдорович В.И., Закурнаев С.А. Защитная эффективность ряда ингибиторов типа «АМДОР» в сероводородных средах. Химия и химическая технология. –Иваново, 2008. -№ 1 (51). -С. 68-71.
- 39.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.
- 40.Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П., Соколова Н. П., Булгакова Р. А., Горбунов А. М. О конструировании структуры адсорбционных пленок анионов мефенаминовой и фенилундекановой кислот на пассивном железе. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2007. -№ 4 (43). -С. 339-345.
- 41.Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи химии. 2004. -№ 1 (73). -С. 79-93.

42. Дорохова Е.А., Буркитбаева Б.Д., Мельситова И.Б., Ахметов Т.З. Электрохимическое поведение стали С 75 в растворах оборотной воды при разных температурах // Вестник Каз. НУ. Сер. химич. 2001. -№ 1 (21). -С. 85-91.
43. Дорохова Е.А. Ингибирования полифосфатами процессов коррозии и наводороживания стали. Автореф. дис.... канд. хим. наук. -Алма-Аты: Каз.НУ, 2002. -30 с.
44. Дорохова Е.А., Креис И.В., Буркитбаева Б.Д. Адсорбция полифосфатов на стальном электроде // Вестник Каз. НУ. Сер. химич. 2002. -№5. -С. 109-113.
45. Химическая энциклопедия.-М: Советская Энциклопедия / 1990. Т. 2. -633-634 с.
46. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Защита металлов. –Москва, 1995. -№ 4 (91). -С. 441-444.
47. 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 и защиты металлов» Сб. науч. работ. –Тамбов, 2007. –С. 52-69.
48. Филимонов Е.В., Щербаков А.И. Ингибиторная защита нержавеющей стали в кислой среде неорганическими окислителями // Коррозия: материалы, защита. –М. 2003. -№ 5. -С. 21-25.
49. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. –М.: Металлургия, 1986, -175 с.
50. Угрюмов О.В., Варанавская О.А., Хлебников В.Н., Иванов В.А., Васюков С.И., Романов Г.В., Ившин Я.В., Кайдриков Р.А., Харлампиди 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.
51. 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.

52.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.

53.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.

