



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42743 (13) C2

(51) 7 C23F11/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**(54) ТРИМОЛІБДАТ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛУ ЯК ІНГІБІТОР КОРОЗІЙНО-ВТОМЛЕНОГО РУЙНУВАННЯ МЕТАЛІВ В НЕЙТРАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

(21) 96062205

(22) 05.06.1996

(24) 15.11.2001

(46) 15.11.2001, Бюл. № 10, 2001 р.

(72) Врецена Наталія Богданівна, Слободян Звенимира Володимирівна, Никифорчин Григорій Володимирович, Сопрунок Надія Григорівна, Дзяна Галина Олексіївна, Завербний Дарій Михайлович

(73) ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", UA, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА НАН УКРАЇНИ, UA

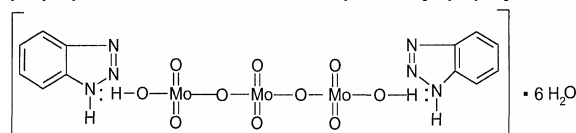
(56) US, 4089796, 16.05.1978.

US, 4149969, 17.04.1979.

US, 5209869, 11.05.1993.

Тумурова Л.В., Квашина Е.В., Мехосева М.В. Защита металлов. - 1990. - Т. 26. № 3. - С. 437-439

(57) Тримолібдат 1,2,3-бензотриазолу формули:



як інгібітор корозійно-втомленого руйнування металів в нейтральних середовищах.

Винахід належить до хімічних засобів захисту металів від корозії, зокрема до інгібіторів корозійно-втомленого руйнування в нейтральних середовищах.

Відомі інгібітори корозійно-втомленого руйнування в нейтральних середовищах - аналоги по призначенню:

1) галогеніди алкілзаміщених піридинія практично повністю захищають сталь 12Х18Н9Т від малоциклової корозійної втоми в розчині 35% $MgCl_2$ (Ткаченко Н.Н., Петров Л.Н., Лискевич І.Ю., Сопрунок Н.Т. Защита стальных деталей от малоциклової коррозійної усталости с помощью ингибиторов // Защита металлов. - 1974. - 10. - № 1. - С. 91-92).

2) Четвертичні піридинові солі є інгібіторами малоциклової корозійної втоми в 35% $MgCl_2$ на сталі 12Х18Н10Т (Ткаченко Н.Н., Клымків Б.Г., Куркурина І.В., Шакман А.К. Ингибиторная защита стали от коррозионноусталостного разрушения в растворах хлорида магния с помощью четвертичных пиридиновых солей // Физ.-хим. механика материалов. - 1977. - № 2. - С. 79-84).

3) Гексаметафосфат натрія підвищує в два рази число циклів до руйнування сталі 08КП в оборотній воді при малоциклової втомі (Балезин С.А. Влияние среды на свойства металлов. Ингибиторы коррозии металлов. - М.: МГПИ. 1979. - С. 3-10).

Відомі інгібітори - аналоги по будові:

1) Полімолібдати фосфорномолібденової кислоти - інгібітори кислотної корозії хромистої сталі

(Мохосоев Н.В., Тимурова Л.В. Квашина Е.В. Ингибирующие свойства молибдофосфатной кислоты при кислотной коррозии хромистой стали // Защита металлов. - 1985. - Т. 2. - № 5. С. 825-827).

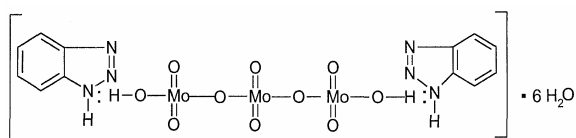
2) Багатокомпонентний інгібітор кислотної корозії нержавіючої сталі, який містить молібдат-і фосфат-іони (Тумурова Л.В. Квашина Е.В. Мохосоев Н.В. Пассивация нержавеющей хромистой стали в присутствии фосфат- и молибдат-ионов // Защита металлов. - 1990. - Т. 26. - № 3. - С. 437-439).

Але вони не проявляють інгібуючих властивостей при корозійно-втомленому руйнуванні металів в нейтральних середовищах.

Відомий молібдат амонію $(NH_4)_2MoO_4$, який у суміші з натрієм азотнокислим є інгібітором атмосферної корозії чорних металів (Ахцибеева А.П., Левин С.В. Ингибиторы коррозии стали. - Л., 1968. - С. 158). Але він не ефективний при корозійно-втомленому руйнуванні металів в нейтральних середовищах.

В основу винаходу поставлено завдання - одержати нову сполуку з ряду молібдатів, яка проявляла б властивості інгібітора корозійно-втомленого руйнування металів в нейтральних середовищах. Поставлене завдання вирішується тим, що вперше синтезовано сполуку - тримолібдат 1,2,3-бензотриазолу формули:

(19) UA (11) 42743 (13) C2



як інгібітор корозійно-втомленого руйнування металів в нейтральних середовищах.

За рахунок утворення захисної хемосорбційної плівки на поверхні металу гальмуються водночас катодні та анодні реакції. В результаті такої дії інгібітора підвищується строк експлуатації механізмів, які працюють в нейтральних корозійно-небезпечних середовищах.

Для синтезу інгібітора використовувались:
молібдат амонію марки "ЧДА"
1,2,3-бензотріазол марки "ЧДА"
етиловий спирт "ХЧ".

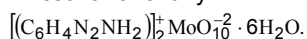
ІЧ-спектри знімалися за методикою розтирання зразка у вазеліновому маслі.

Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі ОД-102 в атмосфері аргону з швидкістю нагрівання 10 град/хв в інтервалі температур 20-800°C.

Приклад 1. Одержання тримолібдату 1,2,3-бензотріазолу

20 г молібдату амонію розчинили в 80 г дистильованої води і пропускали через шар катіоніту КУ-2 до pH=3-4. До розчину молібденової кислоти додавали розчин 10 г 1,2,3-бензотріазолу $C_6H_4N_2NH$ до pH=7. Утворену реакційну суміш залишали на 4 доби. Після кристалізації тверда речовина подрібнювалась та розтиралась до дрібнодисперсного стану. Вихід цільового продукту складав 85% чи 29 г.

Згідно результатів елементного хімічного аналізу склад синтезованої сполуки



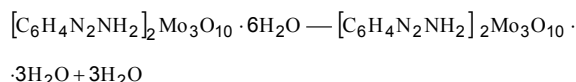
Знайдено %: С - 17,87; Н - 3,00; N - 10,42; Мо - 35,58; H_2O - 6,70.

Розраховано %: С - 18,10; Н - 3,04; N - 10,56; Мо - 36,15; H_2O - 6,79.

В ІЧ-спектрах синтезованої сполуки в області 3000-2900 cm^{-1} спостерігаються смуги поглинання, які віднесені до валентних коливань $\nu(N-H)$. Співставлення цієї області поглинання синтезованого комплексу з вихідним 1,2,3-бензотріазолом свідчить, що ці смуги зміщені в низькочастотну область, а це є доказом координації органічного аміну з молібденом через атом азоту аміногрупи. Водночас відмічається зсув валентних коливань зв'язку $\nu(C-N)$ (1300; 1270; 1220) у високочастотну область порівняно з $\nu(C-N)$ для некоординованого аміну, що є наслідком перерозподілу електронної густини в результаті координації аміну з тримолібденовою кислотою. В спектрі спостерігають також частоту деформаційного коливання N-H $\delta(N-H)$ - 1570 cm^{-1} . Характеристичні коливання молекул води: $\nu(OH)$ - 3400-3500 cm^{-1} ; $\delta(HOH)$ - 1620 cm^{-1} , а також валентні коливання зв'язків Мо-О в тримолібденовму ланцюгу $\nu(Mo-O)$ - 920-895 cm^{-1} .

З дериватограм видно, що термічний розклад тримолібдату 1,2,3-бензотріазолію відбувається у три стадії:

I стадія - процес часткової дегідратації (60°-220°C)

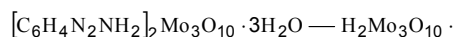


Втрата маси, розрахована по схемі,

складає 6,69%

експериментально визначена 7,00%.

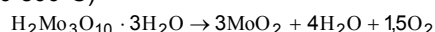
II стадія - відщеплення двох молекул 1,2,3-бензотріазолу (220°-640°C)



Розрахована втрата маси 29,93%

експериментально визначена 30,50%

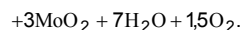
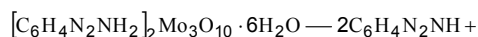
III стадія - деструкція тримолібдатного ланцюга (640-800°C)



Розрахована втрата маси 15,08%

експериментально визначена 15,00%.

Таким чином, термічний розклад тримолібдату 1,2,3-бензотріазолію описується рівнянням



Експериментально визначена втрата маси 52,50% та розрахована 51,80% погоджується задовільно.

Приклад 2. Захисні властивості пропонованої сполуки (I) та молібдату амонію (II) досліджували ваговим методом (ГОСТ 9.08-85 СТ СЭВІ815-84 СТ ЭВ6445-88. Металлы, сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости), визначаючи швидкість корозії (Км) середньовуглецевої сталі 20 в корозійних середовищах: водогінній воді (загальна твердість - 3,8 мг-екв/л, карбонатна 3,2 мг-екв/л, окислювальність - 2,8 O_2 /л, pH=7,26) та 3% розчині хлориду натрію з інгібітором і без нього. Температура випробувань - 298 К. Концентрація інгібіторів в робочому розчині складала 10^{-5} М; 10^{-4} М; 10^{-3} М. Інгібітори вводили в розчин хлориду натрію шляхом розчинення. Розрахунок ефективності захисної дії інгібіторів проводили за формулою

$$Z = \frac{K_M - K_{инг}}{K_M} \cdot 100\%$$

K_M - швидкість корозії в неінгібованому розчині;

$K_{инг}$ - швидкість корозії в інгібованому розчині;

Z - ступінь захисту.

Результати дослідження наведені в табл. 1.

З даних табл. 1 видно, що у діапазоні випробуваних концентрацій ефективність пропонованого інгібітора - сполуки формули (I) є на 26-40% вищою, ніж відомого. В розчині 3%-ного хлориду натрію захисні властивості обох інгібіторів є нижчими, ніж у водогінній воді, що є результатом депасивуючої дії іона Cl^- .

Таким чином, сполука, що пропонується формули (I) є інгібітором корозії середньовуглецевих сталей в нейтральних середовищах.

Приклад 3. Механізм захисної дії сполук (I) та (II) досліджували шляхом зняття поляризаційних кривих та імпедансних вимірювань на зразках із сталі 20 в інгібованих та неінгібованих середовищах. Концентрація інгібіторів - 10^{-3} М. Вимірювання проводили за допомогою потенціостата

П2857 та моста змінного струму Р5021 при частоті сигналу 10 тис. Гц.

Електрод порівняння - насичений хлорсрібний. Поляризаційні криві приведені на фіг. 1, криві диференційної ємності та опору - на фіг. 2.

Як видно з фіг. 1, пропонується інгібітор (I) гальмує як катодну, так і анодну реакцію. Стационарний потенціал корозії зсувається на 180 мВ в сторону менш від'ємних значень. Густина струму зменшується в 2,5 раз. Граничні дифузійні струми зменшуються в 2 рази. Як видно з кривих диференційної ємності та опору (фіг. 2), інгібітор діє за рахунок утворення хемосорбційних плівок.

Приклад 4. Вплив сполук (I) та (II) на довговічність сталі 40Х вивчали шляхом випробувань на установці ІП-2 при жорсткому навантаженні і симетричному згині плоских зразків (460х10х15) мм при частоті навантаження 0,83 Гц в діапазоні амплітуд деформації $\pm \varepsilon = 0,18-0,40\%$. Визначали число циклів до руйнування на повітрі у 3%-ному розчині NaCl та у розчині, інгібованому сполуками (I) та (II), концентрація яких становила 10^{-3} М. Температура випробувань 298 К. Сталь 40Х (хім. склад, %: С - 0,39; Si - 0,21; Mn - 0,59; C₂ - 0,91; Ni - 0,15; Cu - 0,13) гартована від 840°C, відпущена при 180-220°C.

Ступінь захисту сталі від малоциклової корозійної втоми К розраховували за формулою (Карпенко Т.В., Кацов К.Б. Малоциклова усталість

стали в робочих средах. – Наук. думка, 1977. – 109 с):

$$K = \frac{N_{\text{інг}} - N_c}{N_n - N_c} 100\%,$$

де

N_n - кількість циклів до руйнування на повітрі;

N_c - кількість циклів до руйнування у розчині NaCl;

$N_{\text{інг}}$ - кількість циклів до руйнування в інгібованому середовищі при заданому значенні ступеню деформації.

Результати випробувань представлені в табл. 2 та на фіг. 3.

Ступінь захисту сталі 40Х від корозійно-втомного руйнування в 3%-ному розчині NaCl (тут і далі табл. 2) в присутності 10^{-3} М сполуки, що пропонується (I) складає до 93% відповідно – $\pm \varepsilon = 0,27$ та $\pm \varepsilon = 0,18$ (крива 4 на фіг. 3). Для відомої сполуки (II) цей показник становить 40-42% (крива 2). Зниження концентрації сполуки (I) до 10^{-4} М зменшує ефективність захисту: при $\pm \varepsilon = 0,27-0,18$. Показник К становить 60-62% (крива 3) для речовини, що пропонується (I). Для відомої речовини цей показник досягає лише 15% (практично збігається з кривою 1) Природне старіння інгібованих розчинів (витримання 4 тижні в н.у., природня аерація) знижує ефективність сполук незначно.

Таблиця 1

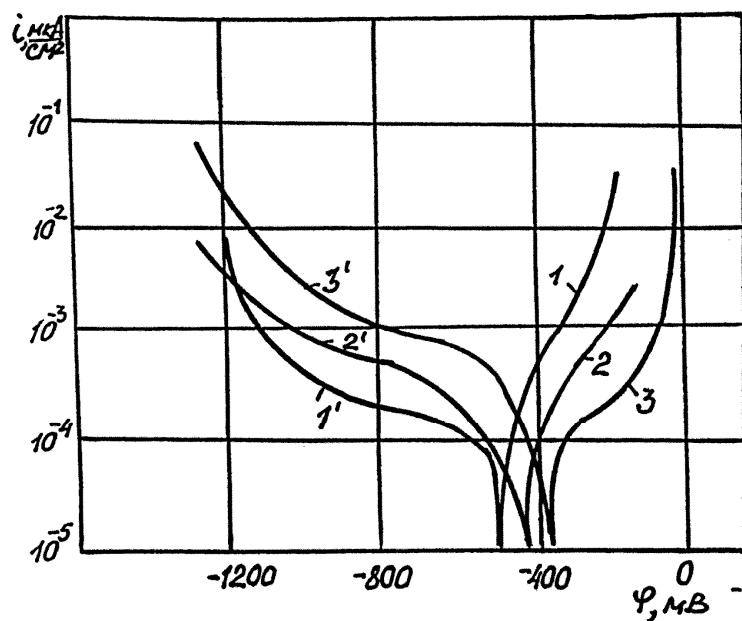
Результати досліджень захисних властивостей інгібіторів

Інгібітори	Концентрація інгібіторів, М	Водогінна вода		3%-ний розчин NaCl	
		$K_m, \text{г/м}^2 \cdot \text{год}$	Z, %	$K_m, \text{г/м}^2 \cdot \text{год}$	Z, %
-	-	$9,1 \cdot 10^{-2}$		$11,7 \cdot 10^{-2}$	
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NH}_2]_2 \cdot \text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I)	10^{-5}	$1,6 \cdot 10^{-2}$	82	$6,4 \cdot 10^{-2}$	45
	10^{-4}	$1,6 \cdot 10^{-2}$	82	$6,2 \cdot 10^{-2}$	47
	10^{-3}	$0,8 \cdot 10^{-2}$	91	$4,7 \cdot 10^{-2}$	60
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (II)	10^{-5}	$5,5 \cdot 10^{-2}$	40	$8,2 \cdot 10^{-2}$	30
	10^{-4}	$4,1 \cdot 10^{-2}$	55	$7,6 \cdot 10^{-2}$	35
	10^{-3}	$3,2 \cdot 10^{-2}$	65	$5,7 \cdot 10^{-2}$	51

Таблиця 2

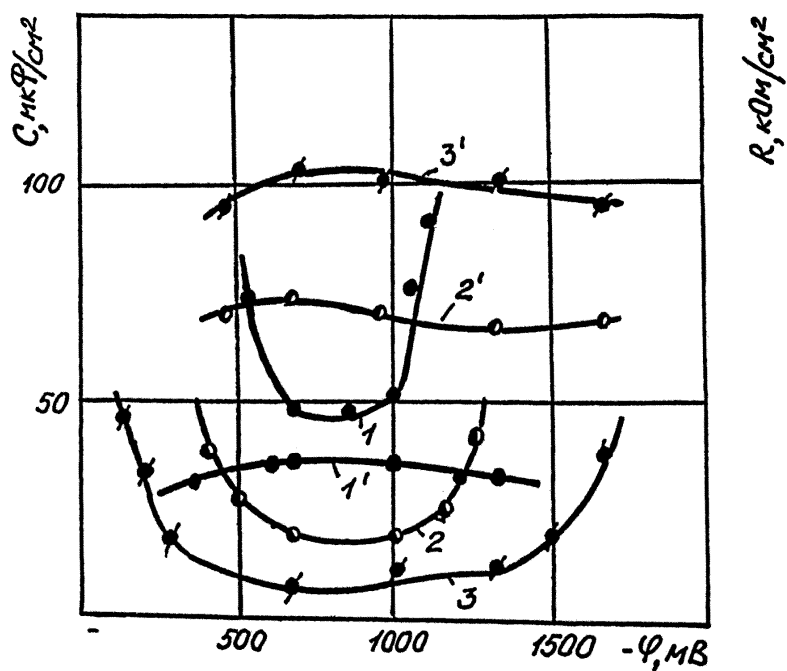
Довговічність і ступінь захисту сталі 40Х від корозійно-втомного руйнування

Середовище	Кон-центр. інгібітор, М	$\pm \varepsilon = 0,27$				$\pm \varepsilon = 0,18$			
		N_n	N_c	$N_{\text{інг}}$	K %	N_n	N_c	$N_{\text{інг}}$	K %
Повітря	-	87000				645000			
3%-ний розчин NaCl	-		26000				220000		
3%-ний розчин NaCl + + сполука (I)	10^{-4}			62000	60			481000	62
	10^{-3}			83000	91			603000	90
3%-ний розчин NaCl + + сполука (II)	10^{-4}			35000	15			284000	15
	10^{-3}			52000	41			388000	40
3%-ний розчин NaCl + + сполука (I) (4 тижн. витримання)	10^{-3}			82000	93			602500	90
3%-ний розчин NaCl + + сполука (II) (4 тижн. витримання)	10^{-3}			51000	42			387000	40



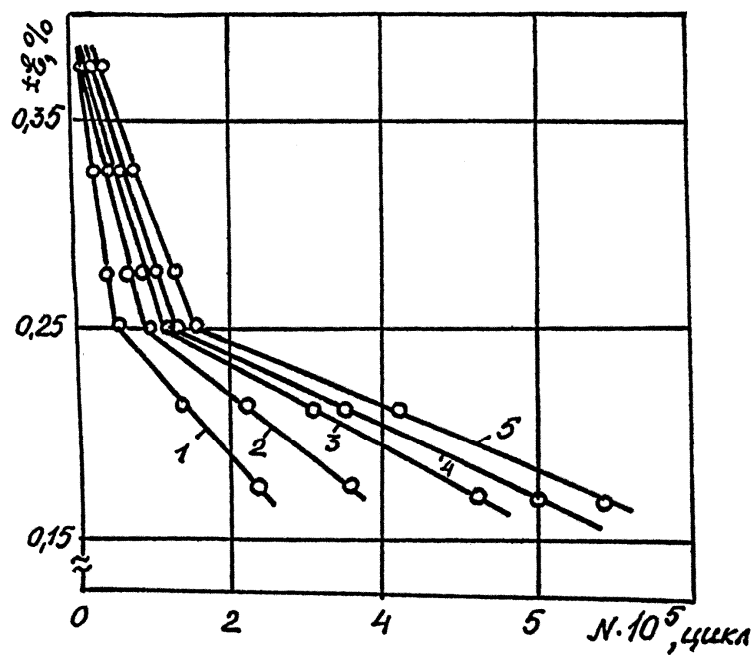
Поляризаційні криві (1-3 – анодні, 1'-3' – катодні) сталі 20 в 3%-ному розчині NaCl 1-1' та із сполуками: 2-2' – формули (II), 3-3' – формули (I)

Фіг. 1



Криві диференційної ємності С (1-3) та опору R (1'-3') сталі 20 в 3%-ному NaCl – 1-1' та із сполуками: 2-2' – формули (II), 3-3' – формули (I)

Фіг. 2



Криві малоциклової корозійної втоми сталі 40X при $\pm\epsilon, \% = 0,18-0,40$:

- 1 – 3% NaCl; та із сполуками;
- 2 – формули (II);
- 3 - формули (I) при конц. 10^{-4} м;
- 4 - формули (I) при конц. 10^{-3} м;
- 5 – повітря

Фіг. 3

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22