



УКРАЇНА

(19) UA (11) 33951 (13) A

(51) 6 C23F11/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) ВОЛЬФРАМАТ 1, 2, 3-БЕНЗОТРИАЗОЛІЮ ЯК ІНГІБІТОР МАЛОЦИКЛОВОГО КОРОЗІЙНО-ВТОМНОГО РУЙНУВАННЯ МЕТАЛІВ В НЕЙТРАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

(21) 99052502

(22) 05.05.1999

(24) 15.02.2001

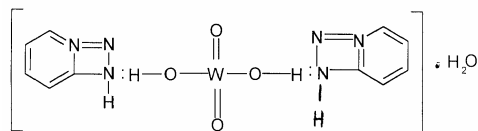
(33) UA

(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.

(72) Врецена Наталія Богданівна, Слободян Звеномира Володимирівна, Маглатюк Людмила Ана-  
толіївна, Жовнірчук Володимир Михайлович(73) Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка  
Національної академії наук України, Державний

університет "Львівська політехніка"

(57) Вольфрамат 1,2,3-бензотриазолію формули:

як інгібітор малоциклового корозійно-втомного  
руйнування металів в нейтральних середовищах.

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

Відомі інгібітори малоциклового корозійно-втомного руйнування сталі в нейтральних середовищах - аналоги по призначенню:

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

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

3) Координаційні сполуки молібдену у 3% розчині хлориду натрію захищають низьколеговані сталі (40Х) від корозійно-втомного руйнування на 90-95%. /Диэтиламинотетрацианомолибдат калия в качестве ингибитора коррозионно-усталостного разрушения углеродистых сталей. Бабей Ю.И., Врецена Н.Б., Клапков М.Д., Слободян З.В., Черняк Б.М., Сидор П.Я. А.С. 1066170 СССР. МКИ С0 11/00, С 23 F 11/08. Опубл. 8.06.83/.

Відомі інгібітори-аналоги по будові:

1) вольфрамат лужного металу у суміші з аліфатичними оксикарбоновими кислотами і водорозчинними полімерами /Пат №3 -1443 Японія,

публ.871202/ є інгібітором корозії металів у гарячій воді.

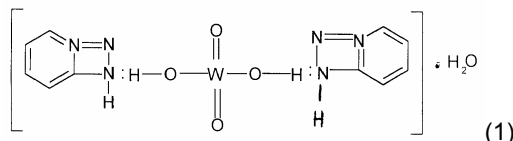
2) паравольфрамат амонію  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$  слабким інгібітором корозії сталі в нейтральних середовищах. /Медведева М.Л., Балшилова Г.М., Курдгеландзе Г.М. О коррозионности активирующих растворов производства новых катализаторов нефтехимических процессов. Защита металлов. №3. т.28. 1992. С.503-504/.

Але ці інгібітори не виявляють достатніх захисних властивостей при корозійно-втомному руйнуванні сталі в нейтральних середовищах.

Відомий вольфрамат натрію є інгібітором корозії середньовуглецевих сталей у нейтральних водних середовищах. /Алцибеева А.П., Левин С.В. Ингибиторы коррозии стали. Л.: 1968. С.158/. Але він малоефективний при малоциклового корозійно-втомному руйнуванні сталі в нейтральних середовищах.

В основу винаходу поставлено завдання - одержати нову сполуку з ряду вольфраматів, яка б виявляла властивості інгібітора малоциклового корозійно-втомного руйнування сталі в нейтральних середовищах.

Поставлене завдання вирішується тим, що вперше синтезовано сполуку - вольфрамат бензотриазолію формули:



(1)

як інгібітор малоциклового корозійно-втомного  
руйнування сталі в нейтральних середовищах.

При використанні цієї сполуки, на поверхні

(19) UA (11) 33951 (13) A

сталі утворюється захисна хемосорбційна плівка, при цьому ушляхетнюється електродний потенціал сталі і гальмуються водночас парціальні катодні та анодні реакції, у т.ч. на ювенільних поверхнях.

В результаті підвищується термін експлуатації сталевих конструкцій, які працюють в умовах одночасної дії корозійно-активних нейтральних середовищ та циклічних механічних навантажень.

На фіг. 1 наведено залежність струму корозії від часу експозиції сталі 20:

1 - водогінна вода; 2 - водогінна вода з додатком  $10^{-3}$   $\text{MNa}_2\text{WO}_4$  сполуки (2); 3 - водогінна вода з додатком  $10^{-3}$  М сполуки (1). На фіг. 2 зображено поляризаційні криві в сталі 20: 1 - водогінна вода; 2 - водогінна вода з додатком  $10^{-3}$  М сполуки (2); 3 - водогінна вода з додатком  $10^{-3}$  М сполуки (1). На фіг. 3 криві диференційної ємності сталі 20: 1 - водогінна вода; 2 - водогінна вода з додатком  $10^{-3}$  М сполуки (2); 3 - водогінна вода з додатком  $10^{-3}$  М сполуки (1). На фіг. 4 - криві опору захисних плівок на сталі 20: 1 - водогінна вода; 2 - водогінна вода з додатком  $10^{-3}$  М сполуки (2); 3 - водогінна вода з додатком  $10^{-3}$  М сполуки (1). На фіг. 5 - криві малоциклової корозійної втоми сталі 20: 1 - повітря; 2 - водогінна вода з додатком сполуки (1); 3 - водогінна вода з додатком сполуки (2); 4 - водогінна вода з додатком  $10^{-4}$  М сполуки (1); 5 - водогінна вода.

Для синтезу інгібітора використовувались:

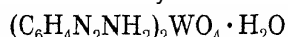
вольфрамат натрію - марки «ЧДА», 1,2,3-бензотриазол - марки «ЧДА», етиловий спирт - марки «ХЧ».

ІЧ-спектри знімали на ЦЕ-10 за методикою розтирання кристалічних зразків у вазеліновому маслі.

Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі ОД-1 в атмосфері аргону із швидкістю нагрівання 10 град/хв в інтервалі температур 20-800 °С.

Приклад 1. Одержання вольфрамату 1,2,3-бензотриазолію. 40 г вольфрамату натрію розчиняли в 160 г дистильованої води і пропускали через шар катіоніту КУ-2 до рН=3 з утворенням вольфрамової кислоти. 30 г 1,2,3-бензотриазолу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$  розчиняли в 50 мл етилового спирту. До розчину вольфрамової кислоти додавали розчин 1,2,3-бензотриазолу до рН=7. Утворений розчин залишали на 4 доби. Після кристалізації тверда речовина подрібнювалась та розтиралась до дрібнодисперсного стану. Вихід цільового продукту становить 55 г або 81%.

Згідно результатів елементного хімічного аналізу склад синтезованої сполуки:



Знайдено, в % С-27,82 Н-1,17 N-16,71 W-35,84  $\text{H}_2\text{O}$ -3,61

Розраховано, в % С-28,46 Н-2,37 N-16,60 W-36,36  $\text{H}_2\text{O}$ -3,56

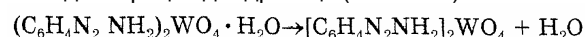
В ІЧ-спектрах синтезованої сполуки в області 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються смуги поглинання, які віднесені до валентних коливань  $\nu$  /NH/. Співставлення цієї області поглинання синтезованого комплексу з вихідним 1,2,3-бензотриазолом, показало, що валентні коливання  $\nu$  /NH/ остатнього зміщені в низькочастотну область. Це свідчить на користь координації органічного аміну з вольфрамом через атом азоту аміногрупи. Валентні коли-

вання зв'язку  $\nu$ /с-м/ (1320, 1280, 1270, 1220  $\text{cm}^{-1}$ ) зсуваються у високочастотну область, порівняно з  $\nu$  /C-N/ некоординованого аміну, що є наслідком перерозподілу електронної густини в результаті координації аміну з вольфрамовою кислотою.

В спектрі спостерігається також частота деформаційного коливання N-H  $\delta$  /N-H/ - 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Характеристичні коливання молекул води:  $\nu$  /OH/ - 3390  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta$  /H-OH/ - 1620  $\text{cm}^{-1}$ ; а також валентні коливання зв'язків W-O:  $\nu$ /W-O/ - 900-1100  $\text{cm}^{-1}$ .

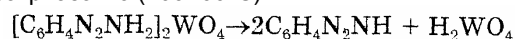
З дериватограми видно, що термічний розклад вольфрамату 1,2,3-бензотриазолію відбувається у три стадії:

1 стадія - процес дегідратації (60-120 °С):



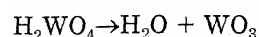
Втрата маси, розрахована за наведеною схемою, складає 3,56%, експериментальне визначена - 3,70%.

2 стадія - відщеплення двох молекул 1,2,3-бензотриазолію (200-500 °С):



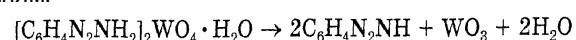
Розрахована втрата маси - 47,04%, експериментальне визначена - 47,80%.

3 стадія - розклад вольфрамової кислоти (500-600 °С):



Розрахована втрата маси - 7,60%, експериментальне - 7,82%.

Таким чином, термічний розклад вольфрамату 1,2,3-бензотриазолію описується сумарним рівнянням:



Експериментально визначена втрата маси - 59,32% та розрахована 58,20% погоджуються задовільно.

Приклад 2. Захисні властивості цієї сполуки (1) та вольфрамату натрію (2) досліджували ваговим методом /ГОСТ 9.08-85 СТ СЭВИ 815-84 Ст 3В6445-88. Металлы, сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости/, визначаючи швидкість корозії (К) середньовуглецевої сталі 20 у корозійних середовищах: водогінній воді (загальна твердість - 3,8 мг-екв/л, карбонатна 3,2 мг-екв/л, окислювальність - 2,8 02 г/л, рН=7,26) та у 3%-ному розчині NaCl з інгібіторами та без них. Температура випробувань 298°К. Концентрація інгібіторів в робочому середовищі складала  $10^{-5}$ М;  $10^{-4}$ М;  $10^{-3}$ М. Інгібітори вводили в середовище шляхом розчинення. Розрахунок ефективності захисної дії інгібіторів здійснювали за формулами:

$$\gamma = \frac{K_m}{K_{\text{mg}}} \quad (1); \quad Z = \frac{K_m - K_{\text{mg}}}{K_m} \cdot 100\% \quad (2)$$

де:  $K_m$  - швидкість корозії в неінгібованому розчині;

$K_{\text{mg}}$  - швидкість корозії в інгібованому розчині;

$\gamma$  - коефіцієнт гальмування корозії;

$Z$  - ступінь захисту від корозії, %. Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Із даних таблиці 1 видно, що у діапазоні випробуваних концентрацій ефективність даного інгібітора, - сполуки формули (I) є в 1,5-2,0 рази вищою, ніж відомого формули (II). В розчині 3%-хлориду натрію захисні властивості обох інгібіторів

є нижчими, ніж у водогінній воді, що є наслідком депасивуючої дії іонів Cl.

Таким чином, сполука, формули (1) є інгібітором корозії середньовуглецевих сталей в нейтральних середовищах.

Приклад 3. Зміну захисних властивостей сполуки, (формули 1) та вольфрамату натрію (формули 2) в залежності від часу випробувань досліджували методом поляризаційного опору на установці УК-2 в інгібованих та неінгібованих середовищах. Зразки із сталі 20. Концентрація інгібіторів  $10^{-3}$ М. Залежність струмів корозії від часу випробувань приведені на фіг. 1.

Як видно з фіг.1, ця сполука, (1) знижує струми корозії у всьому часовому діапазоні випробувань. Особливо показовою є різке зменшення струму корозії в перші 20хв випробувань (в 4 рази), що вказує на хемосорбційну природу захисної дії інгібітора (1). Сполука формули (2) знижує струми корозії в цьому часовому інтервалі в 2 рази.

Приклад 4. Механізм захисної дії сполук (1) та (2) досліджували поляризаційними та імпедансними вимірюваннями на зразках із сталі 20 в інгібованих та неінгібованих середовищах. Концентрація інгібіторів -  $10^{-3}$ М. Вимірювання проводили за допомогою потенціостата ГОВ 5 7 та моста змінного струму Р5021 при частоті сигналу 10 тис. Гц. Електрод порівняння - насичений хлорсрібний. Поляризаційні криві приведені на фіг.2, криві диференційної ємності на фіг. 3.

Як видно з фіг.2, інгібітор (I), гальмує як катодну, так і анодну реакції. Стаціонарний потенціал корозії зсувається на 350 мВ в сторону менш від'ємних значень. Струм корозії зсувається від  $9 \cdot 10^{-5}$  А/см до  $6 \cdot 10^{-5}$  А/см, тобто в 15 раз. Граничний дифузійний струм зменшується в 1,4 рази. Як видно з кривих диференційної ємності та опору (фіг.3,4), інгібітор ( $10^{-3}$  М) знижує мінімум диференційної ємності порівняно з неінгібованим середовищем в 8 разів. Опір захисних плівок при цьому зростає в 1,5-2,0 рази.

Приклад 5. Вплив сполук (1) та (2) на довговічність сталі 40 Х вивчали шляхом випробувань на установці ІП-2 при жорсткому навантаженні і симетричному згині плоских зразків (460x10x15) мм при частоті навантаження 0,83 Гц в діапазоні амплітуд деформації  $\pm \epsilon = 0,18-0,40\%$ . Визначали число циклів до руйнування на повітрі, у воді та у розчині, інгібованому сполуками (I) та (II), концентрація яких становила  $10^{-3}$ М. Температура випробувань - 298°К. Сталь 40Х (хімічний склад, %: С - 0,39; Si - 0,21; Mn - 0,59; Cr - 0,9; Nb - 0,15; Cu - 0,13) гартована від 840°С, відпущена при 180-220°С.

Ступінь захисту сталі від малоциклового корозійного руйнування розраховували за формулою (Г.В.Карпенко, К.Б.Кацов. Малоцикловая усталость стали в рабочих средах. Наукова думка, 1977. 109 с.) при двох значеннях  $\epsilon$ :

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

де:  $N_n$  - кількість циклів до руйнування на повітрі;

$N_c$  - кількість циклів до руйнування у воді;

$N_{\text{нг}}$  - кількість циклів до руйнування в інгібованому середовищі при заданому значенні ступеня деформації  $\epsilon$ .

Результати випробувань представлені в таблиці 2 та на фіг.5.

Ступінь захисту сталі 40Х від малоциклового корозійно-втомного руйнування у воді (тут і далі табл.2) в присутності  $10^{-3}$ М сполуки (1), складає 93% відповідно при  $\pm \epsilon = 0,2\%$  та  $\pm \epsilon = 0,32\%$  (крива 4, фіг.5). Для відомої сполуки цей показник становить 56 - 62% (крива 2). Зниження концентрації сполуки (I) до  $10^{-4}$ М зменшує ефективність захисту до 60 - 63% (крива 3). Для відомої речовини цей показник досягає лише 35 - 40%. Природне старіння інгібованих розчинів (витримування 4 тижні, н.у., природна аерація) знижує ефективність сполук незначно (табл. 2).

Таблиця 1

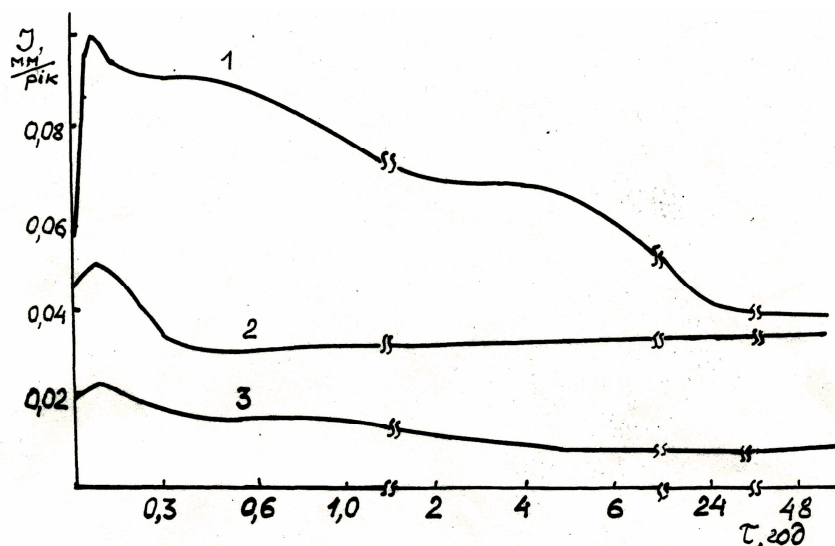
Результати досліджень захисних властивостей інгібіторів

Інгібітори	Концентрація, М	Водогінна вода			3% розчин NaCl		
		Км, г/м <sup>2</sup> год	$\gamma$	Z, %	Км, г/м <sup>2</sup> год	$\gamma$	Z, %
-		$10,1 \cdot 10^{-2}$	-	-	$11,7 \cdot 10^{-2}$	-	-
(1)	$10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	11	91	$2,1 \cdot 10^{-2}$	5,6	82
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NH}_2]_2\text{W}_0_4\text{-H}_2\text{O}$	$10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	14	93	$1,7 \cdot 10^{-2}$	6,8	85
	$10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	25	96	$1,1 \cdot 10^{-2}$	10,6	90
(2)	$10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	6,7	85	$6,2 \cdot 10^{-2}$	1,8	47
$\text{Na}_2\text{W}_0_4$	$10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	9	89	$4,7 \cdot 10^{-2}$	2,4	60
	$10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	12	92	$2,3 \cdot 10^{-2}$	5	80

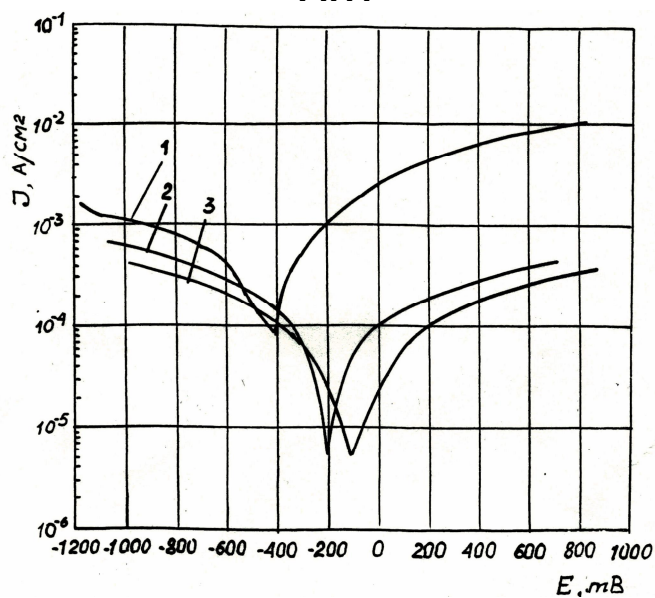
Таблиця 2

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

Середовище	Концентрація, М	$\pm \epsilon = 0,3\%$				$\pm \epsilon = 0,2\%$			
		Nn, 10 <sup>3</sup> цикл	Nc, 10 <sup>3</sup> цикл	Ning, 10 <sup>3</sup> цикл	K, %	Nc, 10 <sup>4</sup> цикл	Nc, 10 <sup>4</sup> цикл	Ning, 10 <sup>4</sup> цикл	K, %
Повітря	-	87				65			
Вода	-		32				26		
Вода + сполука (1)	10 <sup>-4</sup>			64	58			48	56
	10 <sup>-3</sup>			84	94			62	92
Вода + сполука (2)	10 <sup>-4</sup>			42	20			35	23
	10 <sup>-3</sup>			56	43			50	61
Вода + сполука (1), витрим. 4 тижні	10 <sup>-3</sup>			82	90			60	87
Вода + сполука (2), витрим. 4 тижні	10 <sup>-3</sup>			56	43			50	61



Фіг.1



Фіг.2

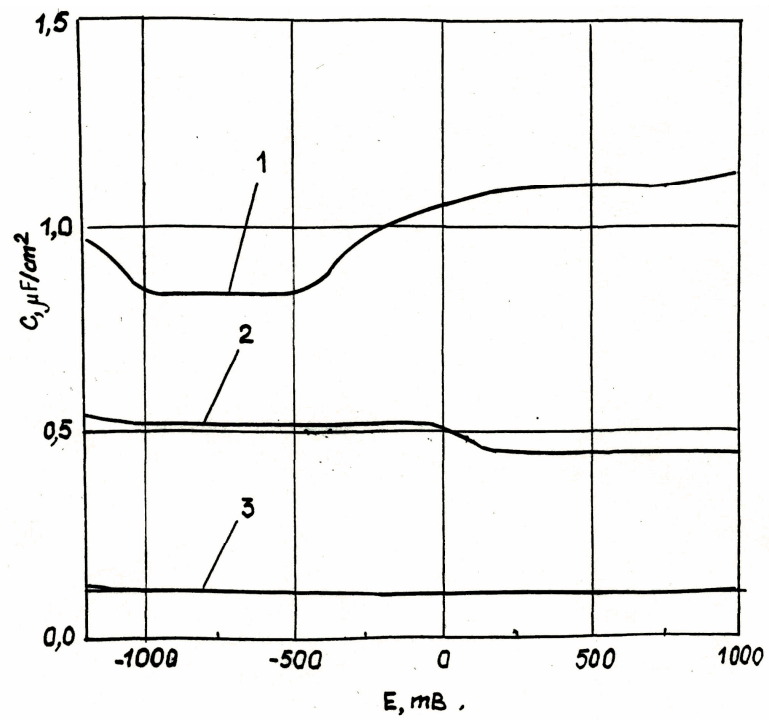


Fig.3

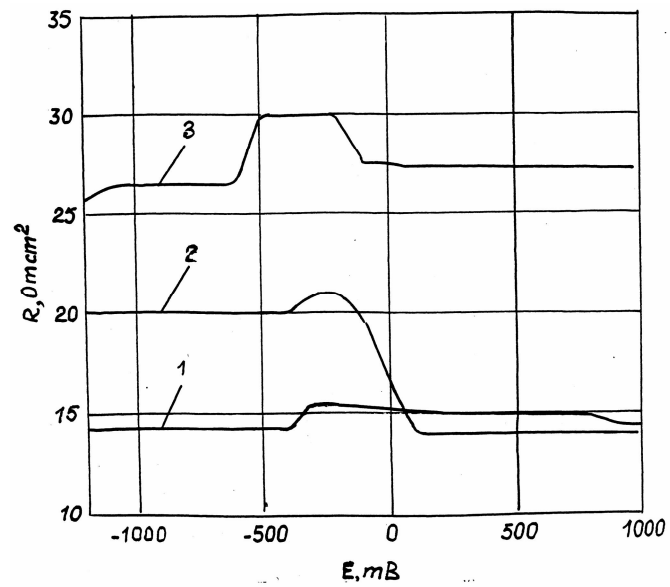


Fig.4

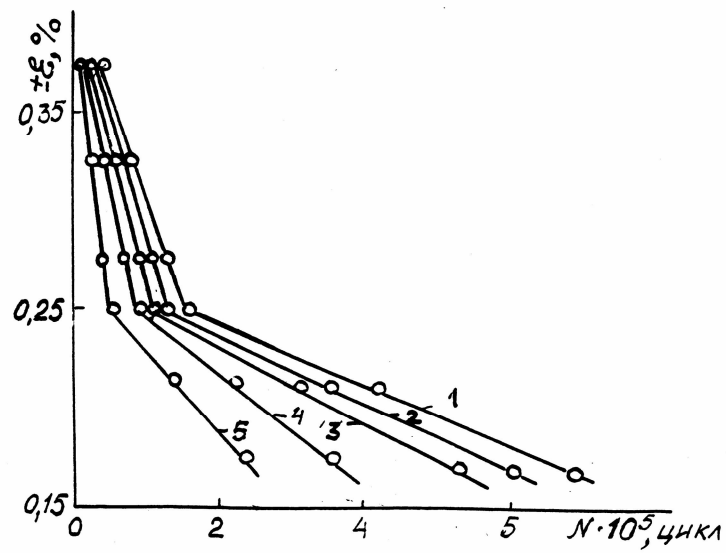


Fig.5

---

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

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 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

---