состояниях - универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А.Галкин, В.В.Лунин //Успехи химии. – 2005. - № 74 (1). – С. 127-135. **5.** Заплетухин Д.Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д.Ю. Заплетухин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика.- 2006. – Том1. №1. – С.27 – 44. **6.** Саид Галлиев Э.Е. Кювета со сверхкритическим флюидом / Э.Е. Саид Галлиев, А. Р. Хохлов // Химия и жизнь. - 2000. - № 2. – С.12 -21. **7.** Писаренко Г.С. Сопротивление материалов. – Киев: Вища школа, 1986. – 693 с.

THE INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE STRESSES OF THE WORKING CHAMBER FOR FLUIDS PRODUCTION

Sukmanov V.A. *(DonNUET)***, Rusanova O.A.** *(DonNU)***, Petrova Y.N., Lagovskiy I.A.**
(DonNUET, Donetsk, Ukraine)

Abstract: *The methodic of calculation of the working chamber for fluids production is considered at ANSYS program. Verification is done based on Lame's formulas. The temperature stresses of working chamber during loading is obtained.*

Key words: *fluids, working chamber, thick-walled cylinder, model, ANSYS, temperature stresses.*

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ НАПРУЖЕНЬ В РОБОЧІЙ КАМЕРІ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ФЛЮЇДІВ

Сукманов В.О. *(ДонНУЕТ),* ***Русанова О.О****. (ДонНУ),* ***Петрова Ю.М., Лаговський І.О.***
(ДонНУЕТ, Донецьк, Україна)

Анотація: *В роботі розроблено методику розрахунку робочої камери для отримання флюїдної води у програмі ANSYS, проведено верифікацію отриманої моделі за формулами Ляме. Отримані температурні напруження у робочій камері в процесі нагріву.*

Ключеві слова: *флюїдна вода, робоча камера, товстостінний циліндр, розрахункова модель, ANSYS, температурні напруження.*

Надійшла до редколегії 13.01.2011.

УДК 620.197.3.547.1.13

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Сулейманова И.Г[1]., Тагирли Г.М., Сулейманов Г.З., Мамедов Г.Н., Шарифов З.З., Кадырова Э.М. *([1]Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт строительных материалов МЧС Азерб. Респуб.,Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева НАНА)*
Тел./факс: 0503153650 E-mail: zahid_sharifov@mail.ru

Аннотация. *Разработан удобный метод синтеза ферроцена и его моноалкил 1,3-диметил, 1,3-дифенилбутильных, диметилкарбинольных и аминометильных производных. Установлены некоторые физико-химические показатели полученных соединений. Приготовленные на основе вышеуказанных металлокомплексов с нефтеполимерными смолами продукты оказались более эффективными антикоррозионными изоляционными материалами для защиты стальных арматур в агрессивной среде.*

Ключевые слова: *композиционные покрытие, ферроцен, коррозия, ингибитор, сталь.*

1. Введение

Известно, что эффективность тех или иных ингибиторов коррозии различных стальных оборудований и конструкционных материалов при прочих равных условиях

зависит от pH коррозионной среды [1]. При этом наиболее простым и экономичным способом борьбы с коррозией является либо добавление в коррозионно-агрессивную среду поверхностно активных веществ (ПАВ), либо изолирование металлов с помощью пленкообразующими смесями состоящими из ПАВ с различными нефтеполимерными материалами [2]. На практике в качестве ПАВ используется обычно как органические с различными функциональными группами, так и O,S,P,N содержащие гетероатомные соединения, такие как спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты, сложные эфиры, (полисульфиды, сульфоксиды, амиды, амины, четвертичные аммониевые соли и др.) [3].

Однако, не все выпускаемые на основе вышеуказанных ПАВ антикоррозионные ингибиторы обладают высокой эффективностью и универсальностью, так как если они тормозят, например, кислотную коррозию металла, не защищая его при этом от других видов коррозии. По этому с целью повышения универсальности и эффективности таких антикоррозионных ингибиторов в их состав вводят нефтеполимерную смолу (НПС) [4].

Тем не менее, в настоящее время потребность к ингибитором комбинированного действия с высокими антикоррозионными показателями очень велика и для создания экономически более выгодных способов получения таких материалов является одним из актуальных задач.

2. Основное содержание и результаты работы

С целью поиска более эффективных, легко доступных и отличающихся по своей универсальностью действия ингибиторов коррозии, в качестве объекта исследования нами выбрано необычной по структуре и активностью по координационной способностью ферроцен $–C_5H_5FeC_5H_5$ (I) и его алкиль (II) и функционально замещенные производные (III, IV).

Так как, находясь в минимальной степени окисления (всего 0,6 доля) атом Fe в ферроценовой молекуле очень легко вступают в различную донорно-акцепторную связь, из за высокого сродства с металлическими поверхностями.

Ферроцен $–C_5H_5FeC_5H_5$ (I), получен по методу [5], позволяющий обеспечить доступность этого ценного сырья. Моноалкил 1,3-диметил, 1,3-дифенилбутилферроцен, получен алкилированием ферроцена с диальфаметильстиролом в углеводородном среде с использованием катализатора КТК-1 [6], функционально замещенные производные, диметилферроценилкарбинол, $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)_2OH$ (III) путем присоединения ацетона к ферроцену в условиях несмешивающихся фаз – петролейный эфир/вода с использованием катализатора протонного типа H_2SO_4 [7], а метиламинферроцен производный $C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH_2$ (IV) получен гидрированием Co_3La интерметаллическим типом катализатора [8] амидоферроцена $C_5H_5FeC_5H_4CONH_2$, в среде диэтиламина. Некоторые физико-химические показатели этих соединений приведены в табл.1.

Таблица 1. Некоторые физико-химические показатели полученных по новой методике ферроцена и его моноалкильных, карбинольных и аминовых производных

Химическая формула	Брутто-формула	Выход, %	$T_{пл(разл.)}$, ^0C	Максимальная растворимость, г/л, при 25^0C			
				H_2O	углево дород	спирт	ТГФ
I. $C_5H_5FeC_5H_5$	$C_{10}H_{10}Fe$	89–91	171–174	0,12	23	14	19
II. $C_5H_5FeC_5H_4C(C_6H_5)-CH_2-C(C_6H_5)CH_3$ (CH$_3$ и CH$_3$)	$C_{28}H_{30}Fe$	84–88	51–52	0,085	31	15	35
III.$C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)_2OH$	$C_{13}H_{16}FeO$	86–90	67–69	3,74	26	17	50
IV. $C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH_2$	$C_{11}H_{13}FeN$	90–94	58–60	4,12	24	16	44

Таким образом, доступность по разработанной технологии как ферроцена, так и его производных создает достаточно надежной базы для приготовления высоко эффективных антикоррозионных изоляционных материалов.

Для выяснения структурных изменений композиции приготовленные на основе ферроцена и его производных (I–IV) НПС был использован ИК-спектральный метод.

Так как этот метод является очень чувствительным к изменению валентных колебаний функциональных групп таких как ν_{OH}, так и ν_{NH2} при их взаимодействии с активными центрами НПС. В качестве НПС для приготовления антикоррозионных изоляционных композиционных материалов была использована смола высокой вязкостью, полученной из продукта пиролиза жидкой фракции C_5 на установке ЭП-300.

Такая смола имела темно-коричневый цвет, температуру размягчения 80–85^{0}C, плотность 1,1–1,2 г/см^3, молекулярная масса 450–600, содержание не растворимых в Уайт спирте остаток 2,6 г/л, вода-следы, растворимость в бензине и его фракциях – высокая и полная.

Исследование показало, что введение в состав с вышеуказанными показателями НПС в пределах от 20 до 50% (масс) OH и NH_2 содержащих металлокомплексов (III, IV) полосы поглощения в ИК-спектре наблюдалось изменение валентных колебаний O–H ν_{OH} 3425–3448 см$^{-1}$, и N–H-связей ν_{NH} 2411–2425 см$^{-1}$ исходными соединениями в область высокой частоты: ν_{OH} 3480–3550 см$^{-1}$ и ν_{NH} 2440–2490 см$^{-1}$.

Так как этот метод является очень чувствительным к изменению валентных колебаний, таких функциональных групп, как ν_{OH}, так и ν_{NH_2}при их взаимодействии с активными центрами НПС.

Так как считается, что типы ПАВ-ингибиторов становятся тогда эффективными, когда он с помощью активными центрами координируют с металлам по донорно-акцепторной связью, образуя промежуточные комплексы обеспечивает торможению дальнейших окислительно-восстановительных процессов, протекающих на поверхности металлов [4].

Изученные таким образом, антикоррозионные изоляционные композиции приготовленные на основе производных ферроцена НПС были исследованы на предмете антикоррозионных эффективностей на стальных АТ-500 марки арматурой применяемых в строительных, конструкционных и др. изделиях. Следует при этом отметить, что арматурные подстлант составляющие являются высокой щелочной средой.

По этому одним из причин разрушения арматур в железо-бетонных изделиях является образование в результате коррозионных процессов ржавчины со сложной структурой, смесью гидратированных оксидов железа.

С целью выявления более оптимальных состав антикоррозионных изоляционных композиций на основе НПС, ферроцена и его производных были приготовлены соответствующие составы при одинаковых мольных соотношениях. Антикоррозионная эффективность полученных образцов определялся как гравиметрическим, так и потенциостатическим методом.

Ржавчину на арматурных образцах сформулировали смачиванием их с раствором NaCl, а для ускорения ее образования, эти образцы регулярно после смачивание выдерживали на воздухе. Затем образующийся таким образом на поверхности слой ржавчины соскабливали и подвергали к рентгенофазовому исследованию [9].

3. Методика эксперимента

Поляризационные характеристик арматурной стали АТ-500 исследовали с помощью импульсного потенциостата марки ПИ-50–1. Поляризационные кривые снимали в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке [10] в 3%

NaCl, сначала без ингибитора, а затем в присутствии ингибитора. Катодные и анодные кривые снимали при квазипотенциостатическом режиме со скоростью развертки потенциала 12 мВ/мин при постоянной температуре t=25^{0}C. Образцы стали предварительно в течение 10–15 мин катодно поляризовали плотностью тока $i_к$=(2–3)·10^{-4} А/см^2 в 1 М HCl с целью снятия воздушно окисленной пленки с поверхности стали, а затем перенесли в раствор хлорида натрия катодного потенциала $E_к$=–1,2В кривые снимали с вышеуказанной скоростью в сторону анодных потенциалов. Электродные потенциалы были приведены против хлорсеребряного электрода сравнения. Стальные образцы для электрохимических измерений с рабочей площадью S≈1 см^2 имели прямоугольную форму и вырезали из одного и того же куска металла. Нерабочая поверхность стали изолировали конифол-парафиновой смесью.

Гравиметрические измерения проводили в динамическом режиме с помощью асинхронного двигателя, вращающейся со скоростью 1270 об/мин. Образцы для гравиметрических измерений с рабочей поверхностью 10 см^2 имели цилиндрическую форму и крепились ротору асинхронного двигателя с помощью резьбы, а затем вводились в электролит с постоянной температурой. Скорость коррозии стальных образцов без покрытия измерили по потери веса по методике описанной в [11], а с покрытием по анализу ионов железа, перешедших в раствор. После окончания опыта для растворения нерастворимых продуктов коррозии в раствор добавили соляную кислоты до значения pH=1 и выпариванием довели его объем до постоянного значения. Анализ растворов проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра фирмы Perkin Elmer, марки AAnalist 300.

Ингибированные растворы с применением ферроцена и ДМФК приготовили растворением 0,01 М этих соединений в 3% NaCl при t=90^{0}C. После энергичного перемешивания нерастворившиеся частицы отфильтровали и анализировали на содержание железа методом ААС. Следует отметить, что результаты анализа по указанному методу, к сожалению не дали воспроизводимые результаты. Полученные данные колеблется для ферроцена в интервале 132–160 мг/л, а для ДМФК, как это не удивительно, 26,54–57,56 мг/л. Известно, что растворимость ферроцена сильно зависит от способа синтеза и содержания примесей в его составе. С другой стороны полагаем, что из-за высокой устойчивости ферроцена он находится в воде в молекулярной форме и при нагревании в пламени пропана часть его сразу переходит в карбид-железа который полностью не атомизируется в пламени и таким образом приводит к разбросу экспериментальных данных

Образцы с покрытием приготовили смачиванием стального образца в полученной смоле в 3 раза, после чего в течения 3 дней высушили на воздухе при комнатной температуре, после которого подвергали коррозионным испытаниям.

4. Экспериментальные результаты

Несмотря на низкой растворимости ферроцена и некоторых его производных в воде нами сделана попытка проверить их ингибирующее свойство в нейтральной среде, т.е. в 3% NaCl. Были приготовлены насыщенные растворы указанных соединений в 3% NaCl способом описанным в методической части. Гравиметрические испытания проводили при t=25^{0}C в динамическом режиме со скоростью вращения образца 1270 об/мин. Полученные результаты приведены в табл.2.

Таблица 2. Результаты испытания ингибирующей способности ферроцена и ДМФК в 3% NaCl

№	Раствор	$C_{инг}$, г/л	Скорость коррозии, K г/м^2·час	Коэффициент торможения, γ	Степень защиты, Z, %	Время испытания, час
1	3% NaCl		2,74	–	–	7
2	3% NaCl+ферроцен	–	0,476	5,76	82,6	8
3	3% NaCl+ДМФК	–	0,310	8,84	88,7	8

Как видно из таблицы то минимальное количество, растворившейся в 3% NaCl способствует значительному уменьшению скорости коррозии стали АТ-500 в 3% NaCl. Коэффициент торможения γ ферроцена и ДМФК составляет 5,76 и 8,84, а степень защиты 82,6 и 88,7% соответственно.

На рис.1 приведены поляризационные кривые арматурной стали в 3% NaCl и в ингибированных растворах насыщенных ферроценом и ДМФК.

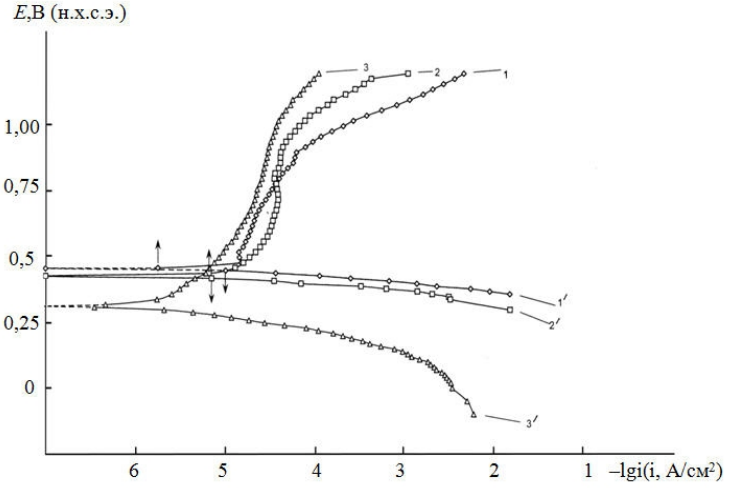

Рис. 1. Поляризационные кривые арматурной стали в 3% NaCl (1,1′) и в ингибированных растворах насыщенных ферроценом (2,2′) и ДМФК (3,3′)

Как видно из рисунка электрохимическое поведение стали АТ-500 в 3% NaCl соответствует поведению углеродистых сталей в нейтральных средах [12], т.е. катодный участок поляризационной кривой состоит из восстановления кислорода и выделения водорода, а анодный полностью состоит из тафелевского участка активного растворения металла (кривые 1,1′). Введение в раствор ферроцена смещает стационарный потенциал стали в положительную сторону примерно на 50 мВ, но при этом увеличивается протяженность катодного участка восстановление кислорода, а процесс выделения водорода смещается в сторону более отрицательных потенциалов, по сравнению с исходной кривой (ср. кр. 2 и кр. 1). Анодная кривая существенных изменений не перетерпывает (ср. кр. 2′ и кр. 1′), т.е. наклон тафелевского участка анодного растворения существенно не изменяется. Значительное влияние на катодное и анодное поведение стали оказывает добавление в раствор ДМФК. Стационарный потенциал $E_{ст}$ при этом значительно смещается в положительную сторону на 0,13 В, скорости и катодных и анодных процессов существенно снижаются, которые указывают на более эффективное ингибирование коррозионных процессов ДМФК. По-видимому существование в молекуле ДМФК функциональной ОН-группы с одной стороны несколько увеличивает его растворимость в воде, а с другой стороны улучшает адсорбционной способности молекулы ДМФК [13].

Как было отмечено выше одним из способов защиты металлов от коррозии является защита их применением лакокрасочных и изоляционных покрытий. Сведения использовании ферроцена и его производных в качестве ПАВ, входящих в состав противокоррозионных покрытий в литературе малочисленны или отсутствуют. Исходя из этого нами сделана попытка изготовить покрытие с использованием указанных соединений вместе с НПС, используемой в качестве пленкообразователья. Состав используемых смесей следующий (в масс.%):

1. пироконденсат (95%)+R–ферроцен (3,6%)+1,4%H_3PO_4
2. пироконденсат (96%)+бензин (2,5%)+1,5%H_3PO_4

R-здесь диальфаметилстирол.

H_3PO_4 была использована в качестве преобразователя ржавчины.

Для изучения взаимодействия приготовленных составов с поверхностной ржавчиной были приготовлены следующие смеси:

1. 10 мл состав №1 + 0,2 г ржавчина

2. 10 мл состав №2 + 0,3 г ржавчина.

Образцы с вышеуказанными покрытиями были испытаны в 3% NaCl при $t=25^0C$ и динамическом режиме в течение 10 суток. Следует отметить, что потеря массы рассчитаны по анализу раствора.как было отмечено выше методом ААС. Результаты испытания приведены в табл. 3.

Таблица 3. Противокоррозионные показатели покрытий в в 3% NaCl при $t=25^0C$

№	Образцы	Скорость коррозии, К г/м^2·час	Коэффициент торможения, γ	Степень защиты, Z, %	Примечание
1	без покрытия	2,74	–	–	$\tau_{исп}$=8 час
2	покрытия №1	$1,55\cdot10^{-2}$	176	99,43	
3	покрытия №2	$1,98\cdot10^{-2}$	140	99,3	

Как видно из результатов табл.3 образцы с покрытиями в 3% NaCl корродируют с очень низкой скоростью и степень защиты обеих покрытий близки и составляет 99,43, 99,30% соответственно. Необходимо отметить, что покрытия на стальных образцах после испытания сохранили свой глянцевый вид, т.е. не подвергались разрушению в результате взаимодействия с агрессивным электролитом. Полагаем, что при увеличении число и время погружения стали на ней можно сформировать более совершенное беспористое покрытие, которое защитил бы сталь более длительное время.

Известно, что сталь покрытой ржавчиной корродирует с более высокой скоростью, чем без нее. Поэтому при нанесении на ржавую поверхность, защитного покрытия, ее предварительно очащают от продуктов коррозии, т.к. в противном случае вода через имеющиеся поры проникая на ржавую поверхность, легко адсорбируется гидроксилами железа и способствует коррозию стали высокой скоростью и в результате ржавчина под покрытием увеличиваясь по объему разрушает нанесенную покрытию. Обычно перед нанесением защитного покрытия поверхность стали обрабатывают преобразователями ржавчины, такими как ортофосфорная, лимонная, щавелевая и т.д. кислотами. Эти кислоты вступая во взаимодействия основными окислами железа образуют комплексные соединения и эти комплексы создают дополнительные защитные покрытия на поверхности, а также выполняют роль грунтовки.

Фазовый и химический состав ржавчины существенно зависит от условий эксплуатации стали, но в основном состоит из гидратированных оксидов железа, таких как α-, β- и γ-FeOOH, магнитит (Fe_3O_4), гематит (α-Fe_2O_3, вюстит (FeO) и некоторые аморфные продукты [11].

С целью определения фазового и химического состава ржавчины, сформированного в наших условиях, а также некоторые вопросы механизма влияния компонентов защитного покрытия исходная ржавчина и вышеуказанные смеси (покрытия+ржавчина) подвергались рентгенофазовому анализу и видно было, что исходная ржавчина в основном состоит из β-, γ-FeOOH, Fe_2O_3, Fe_3O_4 и имеется одна интенсивная линия $FeCl_3\cdot6H_2O$, наличие которой, обусловлена периодическим смачиванием стали в NaCl. Слабая интенсивность линий по-видимому связана аморфной структурой окислов железа, а не низким содержанием этих соединений в составе ржавчины. При смещении ржавчины со смолой, некоторые линии на рентгенограмме исчезают (кр.б,в), либо их интенсивность уменьшается, но увеличивается число линий Fe_3O_4.

Данный эффект, по-видимому, обусловлен несколькими обстоятельствами: продукты коррозии стали или вступает во взаимодействие с компонентами покрытия, образуя новые соединения, или полученный смесь не прозрачна для рентгеновских лучей. Независимо от того, что какой из этих вариантов имеет место в

действительности можно предположить, что ржавчина при этом теряет свого первоначального свойства и не может представлять коррозионной опасности для стали.

5. Заключение

Таким образом, полученные данные дает основание о том, что ферроцен и его производные являются перспективными соединениями для защиты углеродистых сталей от коррозии в агрессивных средах. При этом они могут вступать как ингибиторы коррозии, так и надежные противокоррозионные покрытия.

Список литературы: 1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977, 350 с. **2.** Балезин А.С. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Наука, 1988, 320 с. **3.** Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 167 с. **4.** Думский Ю.В., Беренц А.Д., Козодой Л.В., Мухина Т.Н. Нефтеполимерные смолы. Тематический обзор. Серия нефтехимия и сланцепереработка. М.: ВНИИТЭНефтехим. 1993, с. 94–119. **5.** Сулейманов Г.З., Аскеров Г.Р., Мурадханов Р.М., Абдулазимова Е.А. Способ получения ферроцена. Патент Аз.Р. № I2005, 0092. **6.** Сулейманов Г.З., Литвишков Ю.Н., Кадырова Э.М., Рустамов М.И. и др. //Изв. ВУЗов РФ. Химия и химическая технология. 2005, т.48, №12. С.73–76. **7.** Сулейманов Г.З., Литвишков Ю.Н., Кадырова Э.М. //Азерб. хим. журнал. 2006, №1, с.37–42. **8.** Белецкая И.П., Сулейманов Г.З., Хондожка В.Н., Колобова Н.Е. //Изв. АН СССР, Сер. хим. 1985, №12, с. 2832. **9.** Перевалова Э.Г., Решетова М.Д.,Грнадберг К.И. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983, 544 с. **10.** Гоматов Н.Д., Жук Н.И., Ритов В.А., Веденеева М.А. Лабораторные работы покоррозии и защите металлов. М.: 1961, 239 с. **11.** Кукурс О., Упите А., Хонзак И. и др. Продукты атмосферной коррозии железа и окраска по ржавчине. Рига: Зинатне. 1980,163 с. **12.** Жук Б.Р., Хамылев В.К., Нестеров Б.А. //Докл. АН СССР, 1977. Т. 233. № 5. С. 862. **13.** Фрейман А.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. М.: Химия, 1972. с.358.

ANTICORROSION COMPOSITION COVERINGS ON THE BASIS OF FERROCENE AND ITS FUNCTIONAL SUBSTITUTED DERIVATIVES

I.G.Suleymanova, H.M.Tagirli, G.Z.Suleymanov, G.N.Mamedov, Z.Z.Sharifov, E.M.Gadirova *(Institute of Chemical Problems named after acad.M.F.Nagiyev of ANAS Scientific-research and projecting-constructor Institute of building Materials* **Ошибка! Ошибка связи.** *Ministry of Emergency Situations of Azerbaijan Republic)*

Abstract: *The convenient method was elaborated for the synthesis of ferrocene and its monoalkyl 1,3-dimethyl, 1,3-diphenylbutyl, dimethylcarbinol and aminomethyl derivatives. Some physical-chemical indications of the obtained compounds were carried out. The prepared on base of obtained metalcomplexes with oil polymer resins were proved to be more effective anticorrosion insulation materials for protection of steel armatures at aggressive media.*

Key words: *composition coverings, ferrocen, corrosion, steel.*

Надійшла до редколегії 20.12.2010.