

По данным Таблицы 3 также можно отметить достаточно высокую адсорбционную способность данного сорбента по отношению к кетонам и другим полярным соединениям, что обусловлено тенденцией к ориентационному и донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами сорбатов.

Проведена оптимизация условий гидро-термального модифицирования силикагеля которые позволяют получить геометрически однородные сорбенты с заданными структурными характеристиками.

Показана возможность эффективного применения исследуемых сорбентов в газовой хроматографии для аналитического разделения предельных, олефиновых, ароматических углеводородов, спиртов, кетонов и других кислородсодержащих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геометрическое модифицирование скелета ксерогелей / Н. В. Акшинская [и др.] // Журн. физ. химии. – 1962. – Т.36. – С. 2277-2280.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии: под ред. Г. В. Лисичкина. – М: Химия, 1986. – 248с.

3. Неймарк И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – М: Наукова думка, 1973. – 201 с.

4. Головня Р. В., Термодинамическая оценка полярности и селективности неподвижных фаз в газовой хроматографии / Р. В. Головня, Т. А. Мишарина // Успехи химии. – 1980. – Т.XLIX. – Вып. 1. – С. 171-191.

Макарычева Александра Игоревна, магистрант кафедры органической химии Томского государственного университета, тел. 89095419417, e-mail: sandra_tsu@mail.ru, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, ХФ ТГУ.

Волкова Юлия Михайловна, магистрант кафедры органической химии Томского государственного университета, тел. 89095407779, e-mail: volkova.j.m@mail.ru, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, ХФ ТГУ

Слизов Юрий Геннадьевич, кандидат химических наук, заслуженный химик РФ, декан химического факультета Томского государственного университета, тел. (3822) 423944, e-mail: decan@xf.tsu.ru, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, ХФ ТГУ.

Рыжова Галина Лазаревна, доктор химических наук, Заслуженный работник высшей школы РФ, Заслуженный профессор Томского государственного университета, тел. (3822) 423944, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, ХФ ТГУ.

УДК 620.193.462.21

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СТАЛИ 12Х15Г9НД В СЕРОВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

О.В. Немыкина, М.В. Давыдкин

Проведены испытания для определения коррозионной стойкости стали 12Х15Г9НД в сероводородной среде при 80°С и комнатной температуре. Для проведения сравнительного анализа применялись образцы без напряжений, с остаточными напряжениями, упругими напряжениями с предварительной термообработкой и без нее. Установлены: склонность данной стали к растрескиванию под напряжением (появление трещин), влияние на скорость коррозии напряжений, термообработки.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, коррозия под напряжением, коррозионное растрескивание.

ВВЕДЕНИЕ

Коррозионная стойкость является одним из ключевых факторов при выборе материалов для аппаратуры химических производств. Прогнозирование скорости коррозии и срока службы аппаратов требует четкого понимания механизма коррозионных процессов, в которых будет работать материал в сочетании с другими воздействиями во время эксплуатации.

Решение вопроса о возможности приме-

нения сталей новых марок, а также сталей, уже используемых, для изготовления оборудования, эксплуатирующегося в новых условиях (превышающих известные пределы допустимых границ по эксплуатации), как и проблема применения новых защитных покрытий, несомненно, являются актуальными в условиях современных химических производств. Однако часто заявляемые характеристики материалов и покрытий не соответствуют требуемому качеству и условиям эксплуатации.

Использование данных по коррозионной стойкости материалов и изменению их состояния, полученных экспериментальным путем при моделировании производственных условий и сред, необходимо для выбора материалов при конструировании оборудования, стойкого против коррозии. Выбор материалов для оборудования опасных производственных объектов химических и нефтехимических производств является очень ответственным мероприятием. Причем очень часто основным вопросом при решении данного вопроса является выбор такого материала, который наряду с дешевой обладал бы достаточной эксплуатационной надежностью с точки зрения механических свойств и коррозионной стойкости. Одним из таких материалов является сталь 12Х15Г9НД, позиционируемая производителем как «80 %-ный аналог» стали 12Х18Н10Т.

Целью представленной работы являлось определение коррозионных свойств стали 12Х15Г9НД.

Задачи, решаемые в работе:

1 - определить стойкость стали 12Х15Г9НД к межкристаллитной коррозии (МКК);

2 - сравнить потенциал коррозии стали 12Х15Г9НД с потенциалами коррозии других сталей – 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т и Ст.3;

3 - определить коррозионную стойкость исследуемой стали в сероводородных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задача 1

На первом этапе определялась стойкость стали 12Х15Г9НД к межкристаллитной коррозии (МКК).

Определение стойкости стали 12Х15Г9НД к МКК проводилось согласно ГОСТ 6032 Метод А (Приложение Е) в течении 15 часов в растворе серной кислоты и сульфата меди (метод Монипени-Штрауса).

Образцы изготавливались согласно требованию ГОСТа:

- толщина – 5 мм;
- ширина - 10мм;
- длина - 50мм.

Образцы (3 шт.) помещались в колбу Эрленмера с обратным холодильником, наполненную медной стружкой. В колбу заливался раствор серной кислоты и медного купороса. После закипания раствора начинался отсчет времени испытаний. После испытаний образцы подвергались исследованию на изгиб под углом 90° и обследовались с целью выявления трещин (визуально). Также обследовались

контрольные образцы данной стали, которые не подвергались кипячению.

В ходе испытаний на МКК стали 12Х15Г9НД по ГОСТ 6032 после изгиба на 90° ни на одном образце не обнаружены трещины, что говорит о стойкости данной стали к межкристаллитной коррозии.

Задача 2

На втором этапе снимались поляризационные кривые сталей 12Х15Г9НД, 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т и Ст.3 в 3 % растворе NaCl. Для чего изготавливались цилиндрические образцы и запрессовывались во фторопласт. Перед испытанием образцы шлифовали наждачной бумагой, промывали дистиллированной водой, обезжировали спиртом и протирали фильтровальной бумагой. Поляризационные кривые снимались на потенциостате IPC-ProMF при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод, вспомогательного – платиновый. В качестве рабочего электрода использовались образцы указанных выше сталей.

В ходе испытания получены поляризационные кривые (рис. 1):

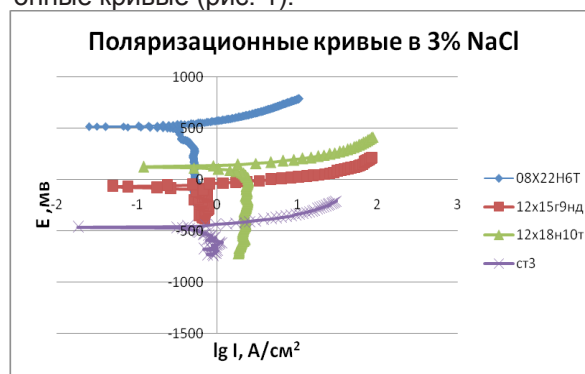


Рисунок 1 - Поляризационные кривые в 3 % растворе NaCl

Потенциалы приведены по шкале нормального водородного электрода. Из полученных кривых видно, что в целом потенциал коррозии стали 12Х15Г9НД отрицательнее, чем у стали 12Х18Н10Т на 190 мВ. Такая разница может отразиться на коррозионной стойкости стали в средах, вызывающих электрохимическую коррозию. Потенциал коррозии 12Х15Г9НД относительно Ст.3 положительнее, что для аустенитных сталей закономерно.

Задача 3

Испытание стали 12Х15Г9НД и 06ХН28МДТ в растворе насыщенном сероводородом при 25 и 80 °С.

Образцы изготавливались из пластин тол-

СМЕЖНЫЕ ОБЛАСТИ

щиной 2 мм. Размеры образцов 15x80 мм. Для испытания были приготовлены различные образцы: без напряжений (пластинки), с остаточными напряжениями (U-образные) и с упругими напряжениями (U-образные вставленные в пазы оргстекла) Рис.3. Для изготовления образцов с напряжением, пластинки изгибали на трубе диаметром 25 мм, так, чтобы боковые стороны были параллельны друг другу и расстояние между ними было порядка 25 мм. Таким образом, получались U-образные образцы с остаточными напряжениями. Часть из этих образцов испытывалась в таком виде, а часть вставлялась в пазы пластины из органического стекла. Расстояние между пазами – 20 мм. Таким образом, получались образцы с упругими напряжениями. Помимо этого были изготовлены образцы из стали 12Х15ГНД, предварительно подвергнутые термообработке: закалке в воде при температуре 1100 °С и из стали 06ХН28МДТ – закалка в воде при 1050 оС. Образцы помещались в колбы с водным раствором сероводорода. В одну колбу помещались образцы одной марки.

Сероводород получали нагреванием смеси серы и парафина при 175 оС. Дистиллированную воду, предварительно продегазированную азотом в течении 30 мин., насыщали сероводородом. Концентрацию H₂S определяли йодометрическим титрованием. Исходная концентрация р-ра сероводорода 1,93 г/л. Исследования проводились в вытяжном шкафу, образцы помещались в колбы с обратными холодильниками, которые нагревали до 80 оС, температура регулировалась при помощи автотрансформатора. Для сравнения аналогичные образцы держали в растворе сероводорода при 25 оС. Раствор в колбах периодически (раз в 4 часа) с помощью резиновых шлангов насыщали сероводородом. Общее время испытаний 60 часов. Контроль за изменением внешнего вида образцов велся через каждые 2 часа при помощи лупы Польди увеличение 25х, скорость коррозии определялась при помощи взвешивания перед испытаниями и после. Результаты представлены в таблице:

№ образца	Исходное состояние образца и условия испытаний	Изменение веса образца (Δm), г	Визуальные наблюдения
Образцы из стали 12Х15Г9НД			
1	Без напряжений, 25 °С	0,0006	Хаотично расположенные язвочки (8 шт.) диаметром 0,1 – 0,15 мм. Потемнел в пазах оргстекла в течение 2 часов
2	С остаточными напряжениями, 25 °С	0,0005	Хаотично расположенные язвочки (3 - 4 шт.) диаметром 0,1 – 0,15 мм. Потемнел в пазах оргстекла в течение 2 часов
3	С упругими напряжениями, 25 °С	0,0026	Хаотично расположенные язвочки (3 - 4 шт.) диаметром 0,1 – 0,15 мм. Потемнел в пазах оргстекла в течение 2 часов
4	Без напряжений, 80 °С	0,0064	На образце – тонкая коричневая пленка, осадок коричневый с оттенком розового цвета.
5	С остаточными напряжениями, 80 °С	0	Хлопьевидный осадок коричневого цвета
6	С упругими напряжениями, 80 °С	0,0002	Хлопьевидный осадок коричневого цвета
7	Без напряжений, термообработанный, 80 °С	0,035	Потемнел весь в течение 2-х часов в целом без изменений. Осадок коричневый с розовым оттенком
8	С остаточными напряжениями, термообработанный 80 °С	0,0066	На образце пленка светло-коричневая, местами черная. Хлопьевидный осадок коричневого цвета
9	С упругими напряжениями, термообработанный, 80 °С	0,0093	Со всех сторон коррозия светло коричневая местами черная, в области изгибов имеются микротрещины (шириной <0,04мм) и одна большая сплошная трещина (ширина 0,3мм) Хлопьевидный осадок коричневого цвета.

СМЕЖНЫЕ ОБЛАСТИ

Продолжение Таблицы

Образцы из стали 06ХН28МДТ			
10	Без напряжений, 80 °С	0	Несколько (3-4) язвочек 0,1 мм. В остальном без видимых изменений.
11	С остаточными напряжениями, 80 °С	0,0001	Несколько (2-3) язвочек 0,05мм. В остальном без видимых изменений
12	С упругими напряжениями, 80 °С	0,0011	Несколько (2-3) язвочек 0,05мм. В остальном без видимых изменений
13	Без напряжений, 80 °С	0,0002	Потемнение образца в пазах оргстекла в течение 2-х часов. Несколько (2-3) язвочек 0,05мм. В целом без видимых изменений.
14	С остаточными напряжениями, 80 °С	0,0001	Без видимых изменений.
15	С упругими напряжениями, 80 °С	0,0001	Без видимых изменений..
16	С остаточными напряжениями, термообработанный, 80 °С	0,0024	Потемнел весь в течение 2-х часов. Большое количество язвочек 0,1- 1,5 мм. На дне колбы образовался осадок коричневого цвета.
17	С упругими напряжениями, термообработанный, 80 °С	0,0004	Несколько (3-5) язвочек 0,05мм в течении первых 24 часов с внутренней и внешней стороны образца. В целом без видимых изменений.
18	Без напряжений, термообработанный, 80 °С	0,0004	Большое количество язвочек 0,1-0,5мм в области изгиба

Масса образцов в процессе испытаний изменилась незначительно. По-видимому, это связано с тем, что коррозия носила локальный характер (питинговая коррозия и коррозионное растрескивание). Из-за незначительного изменения массы скорость коррозии не рассчитывалась.

Осадок, образовавшийся на дне, присутствовал лишь в тех колбах, в которых находились термообработанные образцы стали 12Х15Г9НД, а также неочищенный образец ЭИ-943, причем с розоватым оттенком (только образцы 12Х15Г9НД) возможно из-за сульфида марганца, который имеет розовый цвет.

Интересна разница внешнего вида между образцами испытанными при 25 оС и при 80 оС. Образцы из стали 12Х15Г9НД и из стали 06ХН28МДТ, испытанные при 25оС были подвержены питинговой коррозии, в отличие от образцов, испытанных при 80 оС. Однако какие-то выводы сделать вряд ли удастся, так как растворимость сероводорода (даже с учетом периодического насыщения) при 80 оС отличается примерно в три раза по сравнению с растворимостью при 25 оС. Определить концентрацию сероводорода в горячем растворе было проблематично - приходилось ждать, когда раствор, взятый для анализа, остынет. В итоге концентрация сероводорода была на по-

рядок меньше – 0,293 г/л. Концентрация сероводорода при 25 оС оставалась в среднем постоянной – 1,5 г/л. Вернее всего концентрация сероводорода при 80 оС была незначительной или механизм коррозии отличался от механизма коррозии при 25 оС.

Интересно, что термообработанные образцы 06ХН28МДТ без напряжений были подвержены питинговой коррозии, причем большое количество язвочек было рассредоточено по всему образцу. На образце с остаточными напряжениями – их количество было незначительным, а на образце с упругими напряжениями их было много и сосредоточены они были в области изгиба.

Термообработанный образец из стали 12Х15Г9НД с упругими напряжениями растрескался. Возможно, это говорит о склонности данной стали к сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением. Термообработка образцов толщиной 2 мм и при выдержке их 10 мин. могла сказаться негативно на результатах испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены испытания стали 12Х15Г9НД на стойкость к МКК. В ходе испытания установлена её коррозионная стойкость.

Получены поляризационные кривые ста-

лей 12X18H10T, 12X15Г9НД, 06ХН28МДТ и Ст.3. Потенциал коррозии стали 12X15Г9НД отрицательнее, чем у аустенитных сталей типа 12X18H10T и аустенитно-ферритных сталей типа 08X22H6T и положительнее, чем у углеродистых сталей типа Ст.3.

Проведены испытания стали 12X15Г9НД и 06ХН28МДТ на стойкость к сероводородной коррозии при 25 оС и при температуре 80 оС, без обработки и в термообработанном состоянии, с учетом наличия остаточных и упругих напряжений. В результате проведенных испытаний установлено, что результат коррозионного воздействия различен и зависит от исходного состояния и условий испытаний. Для оценки стойкости стали 12X15Г9НД к сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением, необходимо испытать данную сталь по методике NACE TM 177 при 25 оС. При повышенных температурах для проведения испытаний обеспечить постоянную концентрацию сероводорода в растворе за счет

повышения давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 9.901.1-89 «Общие требования к методам испытаний на коррозионное растрескивание»
2. Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. Физико-химические основы электрохимии: учебник / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
3. Юхневич Р., Богданович В. / Под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1980. – 224 с.

Немыкина Ольга Владимировна, к.х.н., доцент, аспирант каф. ХТНВиМ, зав. каф. ХТНВиМ ФГБОУ «Иркутский государственный технический университет», 8 (3952) 40-54-97, htnv@istu.edu.

Давыдкин Максим Валерьевич, ФГБОУ «Иркутский государственный технический университет», 8 3952 405497, htnv@istu.edu.

КАСКАДНАЯ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕЗИЛАМИДА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ГЛИОКСАЛЕМ

А.Э. Паромов, С.В. Сысолятин

Изучена каскадная кислотнo-катализируемая конденсация мезиламида с формальдегидом и глиоксалем. Получен ряд продуктов конденсации.

Ключевые слова: мезиламид, формальдегид, глиоксаль, кислотный катализ, гетероциклы, N, N'-ди(метансульфонил)-метилendiамин, N,N-бис(метилсульфонамидометил)-метансульфонамид, 1,3,5-трис(метансульфонил)гекса-гидро-1,3,5-триазин, 2,3,5,6-тетрагидрокси-1,4-бис-метил-сульфонил-пиперазин, 2-(метилсульфонамидо)уксусная кислота, 1,1,2,2-тетраakis(метансульфонил)этан.

Как известно, взаимодействие аминов и амидов с альдегидами даёт широкое разнообразие продуктов, которое зависит от природы радикала, условий синтеза и соотношения реагентов. В приведённой работе исследуется процесс кислотнo-катализируемой каскадной

конденсации мезиламида с формальдегидом и глиоксалем, главной целью которого является получение гетероциклических продуктов. Механизм кислотнo-катализируемой конденсации представлен ниже [1,2]:

