

УДК 620.193

## Коррозионная стойкость нержавеющей сталей в процессе синтеза калиевой соли гидроксиминоацетоуксусного эфира

К. Р. Таранцева, В. С. Пахомов

Пензенская государственная технологическая академия  
Московский государственный университет инженерной экологии

Статья поступила в редакцию 01.02.2005 г.

Изучена коррозионная стойкость сталей 08X22H6T, 08X21H6M2T, 12X18H10T, 08X18Г8Н2Т в процессе синтеза калиевой соли гидроксиминоацетоуксусного эфира. Установлено, что лучшей сопротивляемостью коррозии в исследованных средах обладает сталь 08X21H6M2T.

**Х**имический синтез калиевой соли гидроксиминоацетоуксусного эфира ( $\alpha$ -ГИАУЭ) является одной из стадий получения цефотаксима — полусинтетического цефалоспоринового антибиотика последнего поколения.

Для разработки рекомендаций по выбору оптимальных конструкционных материалов для аппаратного оформления процесса синтеза  $\alpha$ -ГИАУЭ были проведены исследования по определению коррозионной стойкости нержавеющей сталей, разрешенных к использованию в медицинской промышленности, — 12X18H10T, 08X22H6T, 08X21H6M2T и 08X18Г8Н2Т.

Эти стали обладают достаточными механическими свойствами, хорошими технологическими свойствами (свариваемость, штампуемость и др.) и, в большинстве случаев, удовлетворительной коррозионной стойкостью. В машиностроении накоплен огромный положительный опыт изготовления реакционного и вспомогательного оборудования из данных марок сталей, поэтому они явля-

ются основным конструкционным материалом в химико-фармацевтической отрасли.

### Методика эксперимента

В связи с тем, что промышленные испытания на сегодняшний день не возможны, авторы проводили электрохимические испытания коррозионно-стойких сталей 12X18H10T, 08X22H6T, 08X21H6M2T и 08X18Г8Н2Т в процессе химического синтеза калиевой соли гидроксиминоацетоуксусного эфира. Химический состав сталей, соответствующий ГОСТ 5632—72, приведен в табл. 1. Дополнительную термическую обработку сталей не проводили и изучали их в состоянии поставки.

Химический синтез калиевой соли  $\alpha$ -ГИАУЭ осуществляли в лабораторных условиях в стеклянном реакторе в соответствии с опытно-промышленным регламентом на его получение. Стеклянный реактор плотно закрывали фторопластовой крышкой, в которой закреплялись термометр, электроды, исследуемый образец и воронка для ввода реактивов.

Окислительно-восстановительный потенциал ( $E$ ) и pH реакционной массы, потенциал стали ( $\phi$ ) измеряли ионамерами ЭВ-74. Анодные потенциодинамические кривые снимали на потенциостате П-5827М со скоростью развертки 15 мВ/мин [2, 3].

### 1. Химический состав исследованных сталей

Марка стали	Содержание элементов, % (мас.)										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	S	P	N	Cu
08X22H6T	0,07	0,37	0,72	21,2	5,5	—	0,36	0,02	0,03	—	—
08X21H6M2T	0,07	0,34	0,42	21,3	6,4	2,12	0,23	0,02	0,03	—	—
08X18Г8Н2Т	0,07	0,41	9,40	17,1	2,4	—	0,40	0,02	0,02	—	—
12X18H10T	0,10	0,53	0,87	17,8	9,3	—	0,54	0,02	0,03	—	—

С каждой из исследуемых сталей эксперимент повторялся пять раз. Перед опытом образец зачищали наждачной бумагой, обрабатывали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Отношение площади поверхности образца к объему реакционной массы находилось в пределах от 1:8 до 1:10, т. е. соответствовало промышленным условиям. Степень полноты протекания реакции оценивали с помощью тонкослойной хроматографии на бумаге [1].

Полученные в процессе синтеза полупродукты использовались для снятия анодных потенциодинамических кривых [2, 3]. Их снимали на потенциостате П-5827М (скорость развертки 15 мВ/мин) в электрохимической ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами на образцах, изготовленных в виде флажков с площадью 2 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения насыщенный каломельный. В качестве вспомогательного электрода использовали платину.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

В табл. 2 приведены результаты измерения потенциалов сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т и 08Х18Г8Н2Т в реакционных средах различных стадий процесса химического синтеза калиевой соли гидроксиминоацетоуксусного эфира.

В исходной смеси ледяной уксусной кислоты и ацетоуксусного эфира стационарные потенциалы исследованных сталей имеют близкие значения, находящиеся в пределах 0,25...0,32 В. В процессе дальнейшего химического синтеза калиевой соли гидроксиминоацетоуксусного эфира происходит катодная поляризация всех исследованных сталей.

2. Потенциалы (φ, мВ) исследованных сталей и показатель (рН) среды на стадиях процесса получения калиевой соли гидроксиминоацетоуксусного эфира

Стадия процесса	Параметр	Марка стали			
		12Х18Н10Т	08Х22Н6Т	08Х22Н6М2Т	08Х18Г8Н2Т
Смесь ледяной уксусной кислоты и ацетоуксусного эфира (исходная смесь)	рН	1,9—1,6	1,9—2,9	2,2—2,7	1,0—1,25
	φ	270—300	250—315	310—340	255—305
Нитрозирование ацетоуксусного эфира нитритом натрия	рН	5,60—5,70	5,35—5,75	5,70—5,80	4,80—5,25
	φ	125—160	140—180	163—190	70—100
Перемешивание (2 ч)	рН	5,85—6,30	5,50—5,80	5,10—5,70	4,85—5,35
	φ	75—125	40—85	120—130	30—70
Выделение α-ГИАУЭ добавлением КСl и последующее перемешивание (0,5 ч)	рН	4,30—5,20	5,00—5,20	4,80—5,20	4,60—4,95
	φ	40—75	0—45	80—120	-30—20
Получение калиевой соли α-ГИАУЭ добавлением КОН и последующее перемешивание (1 ч)	рН	15,00—15,05	15,40—15,50	15,05—15,30	15,25—15,50
	φ	-545—-415	-575—-440	-590—-485	-560—-480

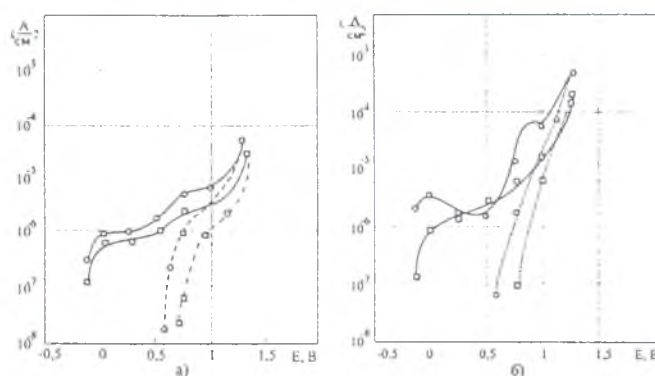


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые (прямой (—) и обратный (---) ход) сталей в растворе α-ГИАУЭ: а — 08Х18Г8Н2Т (○), 12Х18Н10Т (□); б — 08Х21Н6М2Т (○), 08Х22Н6Т (□)

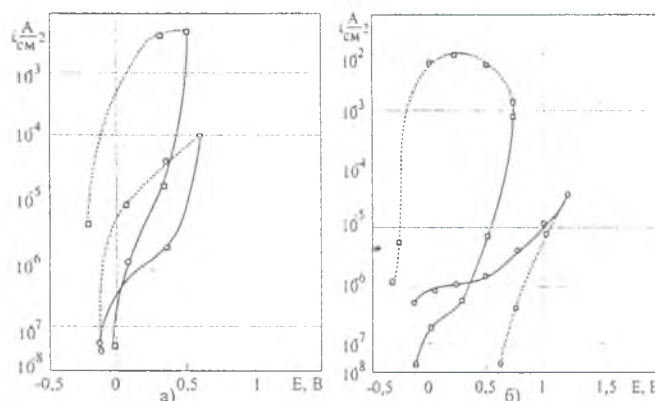


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые (прямой (—) и обратный (---) ход) сталей 08Х18Г8Н2Т (а) и 08Х21Н6М2Т (б): ○ — в суспензии α-ГИАУЭ и КСl; □ — в растворе КСl

Для оценки коррозионной стойкости испытываемых сталей были сняты анодные потенциодинамические кривые на различных стадиях процесса получения калиевой соли α-ГИАУЭ (рис. 1—4).

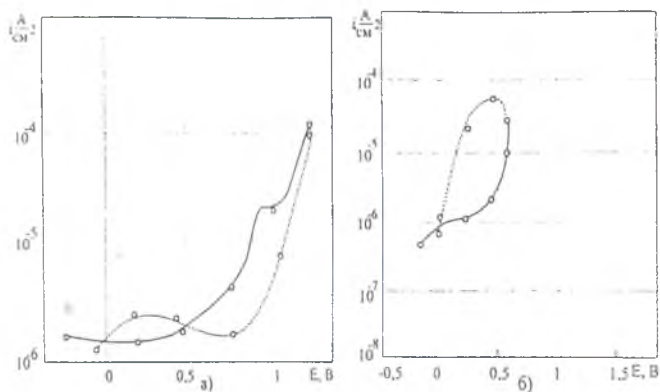


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые (прямой (—) и обратный (---) ход) сталей 08X22H6T (а) и 12X18H10T (б) в суспензии α-ГИАУЭ и КСl

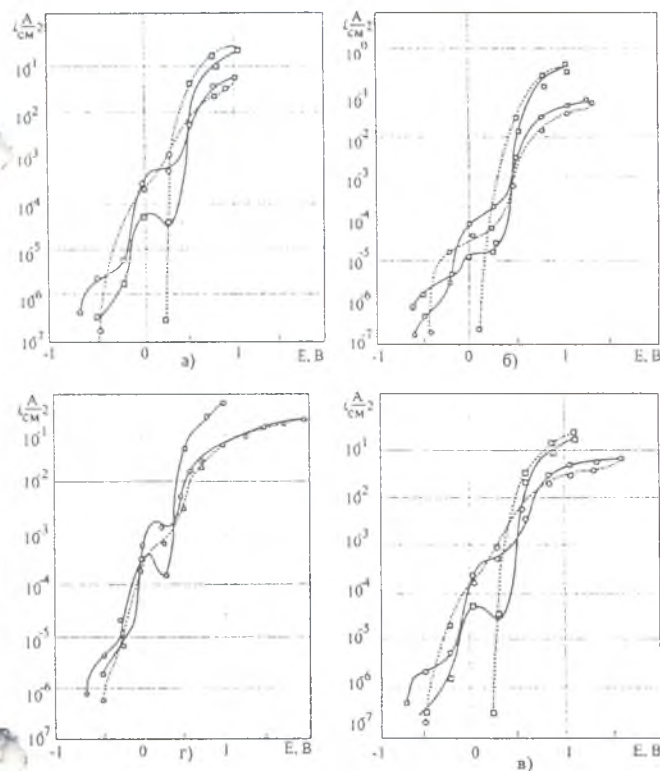


Рис. 4. Анодные потенциодинамические кривые (прямой (—) и обратный (---) ход) сталей 12X18H10T (а), 08X18Г8Н2Т (б), 08X22H6Т (в) и 08X21H6M2Т (г):  
○ — в растворе калиевой соли α-ГИАУЭ; □ — в растворе КОН

Из их анализа следует, что в растворе гидроксииминоацетоуксусного эфира все исследованные стали находятся в состоянии устойчивой пассивности, о чем свидетельствуют кривые обратного хода (см. рис. 1). Потенциалы коррозии сталей находятся в пассивной области. Скорость коррозии их невелика и плотность тока коррозии не превышает  $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>.

В суспензии гидроксииминоацетоуксусного эфира и хлористого калия (стадия выделения α-ГИАУЭ) сталь 08X18Г8Н2Т (см. рис. 2,а) подвер-

жена питтинговой коррозии. Сталь 08X21H6M2Т находится в состоянии пассивности во всей области рабочих потенциалов (см. рис. 2,б). Для сталей марок 12X18H10Т и 08X22H6Т характерно состояние неустойчивой пассивности, так как их потенциалы в данной среде находятся выше потенциала репассивации и ниже потенциала питтингообразования (см. рис. 3) и при нарушении пассивной пленки на них может идти процесс питтингообразования. В растворе калиевой соли α-ГИАУЭ все исследованные стали корродируют с небольшими скоростями (см. рис. 4), плотность тока  $\leq 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>.

Для оценки ингибирующего воздействия органических соединений, используемых и образующихся в процессе синтеза калиевой соли гидроксииминоацетоуксусного эфира, на коррозионную стойкость сталей 12X18H10Т, 08X22H6Т, 08X21H6M2Т и 08X18Г8Н2Т были сняты их анодные потенциодинамические кривые в 20 %-ном растворе КСl (применяемом для выделения α-ГИАУЭ из суспензии) и в растворе КОН с рН 15,3—15,5 (см. рис. 4).

Скорость коррозии всех исследованных сталей в растворе КСl выше, чем в том же растворе в присутствии гидроксииминоацетоуксусного эфира, который, таким образом, снижая скорость коррозии, выступает в качестве своеобразного ингибитора. Все стали подвержены питтинговой коррозии. Скорость коррозии сталей 12X18H10Т, 08X22H6Т, 08X21H6M2Т и 08X18Г8Н2Т в растворе КОН несколько меньше, чем в растворе калиевой соли α-ГИАУЭ. По-видимому, присутствие последней затрудняет доступ растворенного кислорода к поверхности и восстановление пассивной пленки.

### Выводы

1. Наилучшей сопротивляемостью коррозии в исследованных средах обладает сталь 08X21H6M2Т, легирование которой молибденом повышает ее стойкость в средах, содержащих ионы хлора.

2. Для снижения количества продуктов коррозии в лекарственных средствах необходимо расширить перечень конструкционных материалов, главным образом, сплавов, разрешенных к использованию в медицинской промышленности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кибардин С. А., Макаров К. А. Тонкослойная хроматография в органической химии. М.: Химия, 1978. 124 с.
2. Фокин М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
3. Фрейман Л. И., Флис Я., Пражак М. и др. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей сталей на стойкость против питтинговой коррозии. Электрохимические испытания // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 2. С. 179—195.