

The original article was published in Valve World, November, 2008, vol.13, issue 9. The translation of the original English article was revised by T. Sklyarova, Trade House «Znamya Truda», JSC, St. Petersburg.

Арматура

из металлов для сверхагрессивных сред

D. Gambale

Практически любой известный на сегодняшний день материал, кроме разве что материалов растительного или животного происхождения, так или иначе находит применение в арматуростроении. Арматура – важнейший элемент обеспечения безопасности и надежности технологических процессов, необходимых, чтобы создавать те товары, которыми мы пользуемся повседневно.

Сделать оптимальный выбор материала арматуры для агрессивных сред не так просто. Среди материалов какой-то отдельной группы нечасто можно обнаружить идеальное сочетание долговечности, надежности, доступности, с одной стороны, и материальных затрат, с другой, поэтому всегда приходится искать компромисс между высокой коррозионной стойкостью и низкой стоимостью.

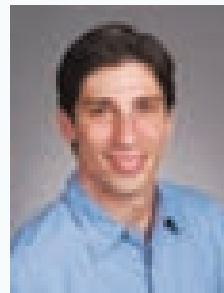
В данной статье поднимаются очень важные и спорные вопросы, возникающие при выборе арматуры для сверхагрессивных сред, то есть, для таких условий эксплуатации, где обычную арматуру (стальную, из нержавеющей стали или футерованную) применять нельзя.

Когда необходима арматура из специальных материалов

В большинстве случаев для защиты от коррозии вполне применима арматура из нержавеющей стали либо футерованная арматура. Однако, есть такие условия эксплуатации, при которых нержавеющая сталь не способна обеспечить требуемый уровень коррозионной стойкости. Футеровка полимерами тоже не дает идеальных решений для всех возможных условий. В таких случаях следует подумать о применении особо стойких к коррозии металлов – как титан, сплавы никеля, цирконий и тантал.

Эти металлы и сплавы обладают гораздо более высокой, чем все остальные, стойкостью к коррозии и механическим воздействиям. И пусть они используются не так широко, как нержавеющая сталь и футеровка, но всё чаще находят свое применение в наиболее тяжелых условиях эксплуатации: в химическом производстве и при органическом синтезе, в нефтегазовой промышленности и при морской добыче углеводородов, в фармацевтике, судостроении и пищевой промышленности.

Существует немало коррозионностойких сплавов и металлов, коммерчески приемлемых для изготовления арматуры. В статье дается подробное сравнение как традиционных, так и новых конструкционных материалов, которые могут пригодиться инженерам. Материалы рассматриваются с точки зрения их коррозионной стойкости, надежности, доступности и стоимости, а также рас-



G-n Gambale тринадцать лет своей профессиональной деятельности посвятил современному материаловедению, созданию новых материалов, способных решать насущные технологические проблемы и удовлетворять требования заказчиков. Он окончил Университет штата Пенсильвания, получив степень бакалавра по специальности инженер-химик, затем получил диплом MBA в Университете штата Делавэр.

После учебы в течение 10 лет работал в W.L. Gore & Associates, занимаясь разработкой и продвижением новых продуктов. Сконцентрировал внимание на композитных материалах, использующих ПТФЭ, и на вопросах обработки поверхностей, господин Gambale провел три года в H.C. Starck, работая руководителем направления по технологии и продуктам из тантала, он также член правления Американского института инженеров-химиков в Бостоне.

В настоящее время G-n Gambale – исполнительный директор Americas of Tantaline Inc. Развитие технологии обработки тантала направлено на создание прочных, долговечных и максимально стойких к коррозии сплавов тантала, которые могут применяться в химической, нефтегазовой и фармацевтической промышленности.

крываются преимущества, возможности и ограничения применения каждого из них.

При выборе арматуры для сверхагрессивных сред зачастую очень трудно найти точный баланс технических характеристик, безопасности и расходов на приобретение, поскольку приходится учитывать огромное количество факторов, влияющих на технологический процесс.

Первоначальный выбор, для хоть какой-то защиты от коррозии, падает на нержавеющие стали. С точки зрения механических свойств – выбор превосходен, но коррозионная стойкость нержавеющих сталей ограничена, особенно при взаимодействии с концентрированными кислотами при повышенной температуре. Когда возникает необходимость в дополнительной защите от коррозии, конструкторы направляют свои взоры на полимерные материалы. Допустим, покрытия из фторполимеров сочетают в себе прекрасную коррозионную стойкость ПТФЭ и механическую прочность нержавеющей стали. Такие полимерные покрытия пригодны во многих случаях, когда необходима усиленная защита от коррозии, но и они, как и любой другой материал, не решают проблемы полностью. Полимерным покрытиям весьма нелегко в противостоянии коррозии при повышенных температурах (свыше 200 °C), когда механическая целостность



полимера и металла может нарушиться, подвергая риску работоспособность клапана. Особенно трудно становится, если высока не только температура, но и давление, вдобавок расход среды велик, или в ней содержатся абразивные частицы. В некоторых случаях пористая структура полимеров может привести к диффузии агрессивных газов сквозь покрытия или к загрязнению арматуры, что особенно критично в серийном фармацевтическом производстве. Там, где арматура из обычной нержавеющей стали или футерованная арматура не может обеспечить должный уровень защиты от коррозии, нужно применять еще более коррозионностойкие материалы.

В целом, арматура из таких металлов и сплавов имеет высокую механическую прочность, проявляет великолепную стойкость к коррозии и отвечает требованиям надежности применительно к большинству технологических процессов. Оправданность использования данных сплавов зависит от тяжести условий эксплуатации. Прежде чем остановить свой выбор на том или ином конструкционном материале, разработчик арматуры должен учесть следующее:

- Предполагаемый срок службы;
- Надежность (включая экономические последствия возможной аварии);
- Доступность и сроки поставки;
- Стоимость материала.

Срок службы арматуры для агрессивных сред

Скорость коррозии – вот единственный и самый важный критерий для оценки срока службы арматуры и возможности использования в ней тех или иных металлов, будь то титан, сплавы никеля, цирконий или тантал. Для сравнения на *рис. 1* приведена относительная коррозионная стойкость различных металлов по отношению к серной кислоте (H_2SO_4), а на *рис. 2* – к соляной кислоте (HCl). Как правило, коррозионная стойкость оценивается из расчета скорости коррозии 0,005 дюймов в год, однако следует помнить, что для арматуры такая скорость может оказаться весьма существенной и достаточно быстро привести к утечкам.

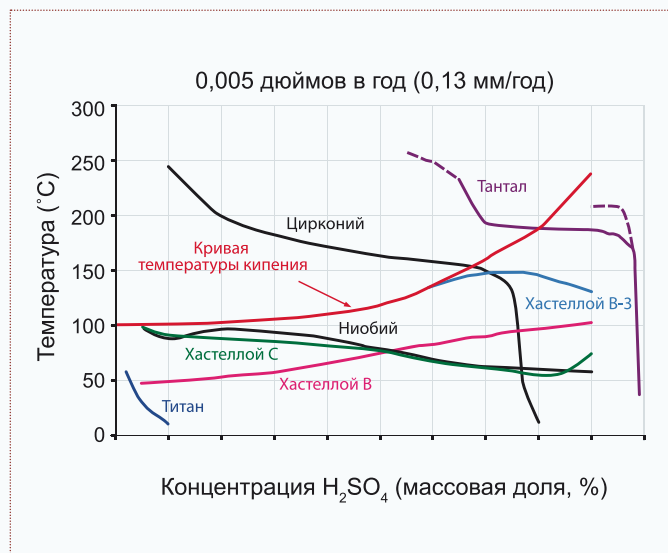


Рис. 1. Коррозионная стойкость металлов к серной кислоте (H_2SO_4)

Как видно из диаграмм, в обоих случаях самая высокая коррозионная стойкость у тантала, за ним следует цирконий, далее идут никелевые сплавы (хастеллой – «Hastelloy®» – общеизвестная торговая марка фирмы-производителя Haynes International) и титан.

Тантал¹ имеет очень прочную оксидную пленку, что придает ему чрезвычайно высокую коррозионную стойкость, на сегодняшний день единственную в своем роде. Тантал практически инертен к большинству окислителей и восстановителей, кроме олеума, плавиковой кислоты и горячих щелочей, и в этом отношении сравним со стеклом. Если тантал рассматривать только с точки зрения коррозионной стойкости, то его выбор идеален. Однако, проблема в запредельной стоимости, которую приобретет арматура, даже если она всего лишь плакирована танталом. Поэтому о тантале, по крайней мере, в его традиционных формах, говорят лишь в тех случаях, когда невозможно использовать никакие другие материалы.

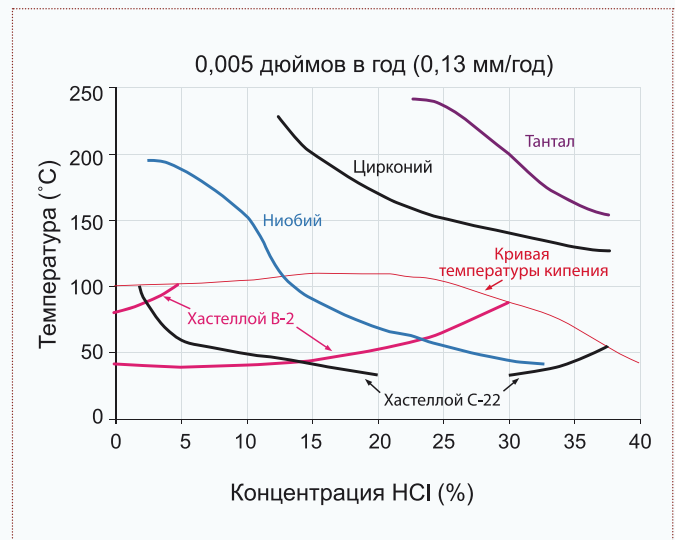


Рис. 2. Коррозионная стойкость металлов к соляной кислоте (HCl)

Последние разработки в области технологий использования тантала позволяют проводить поверхностное легирование деталей арматуры (а также фитингов, инструмента и другого технологического оборудования). Технология обработки поверхности, известная под названием «Tantaline», основана на процессе химического осаждения из газовой фазы², при котором на обрабатываемой поверхности наращивается тонкий, равномерный, про-

¹ Тантал (Ta) – металл серо-стального цвета с синеватым оттенком. 73-й элемент таблицы Менделеева. Открыт в 1802 г. шведским химиком Экебергом; назван по имени героя древнегреческой мифологии Тантала, осужденного на вечную жажду. Такой выбор названия был связан с трудностями, возникшими при растворении оксида нового элемента в кислотах. Из-за этого долго не удавалось найти технологии его производства. Промышленное производство тантала началось только в 1922 г. в США

² CVD – относительно новый технологический процесс, в котором, в отличие от подобной ему вакуумной металлизации (физического осаждения), происходят химические реакции с участием осаждаемого вещества. Заметим, что тантал, имеющий очень высокую температуру кипения, часто используется при вакуумной металлизации как раз в качестве «сковородки», на которой испаряется осаждаемый металл, поэтому сам не может служить агентом в процессе физического осаждения (прим. ред.)

чный слой чистого тантала. В итоге достигается великолепная коррозионная стойкость арматуры при уже не столь чрезмерной стоимости. В то же время, подобный вариант не проходит для суспензий и сред, содержащих твердые частицы, которые могут привести к механической эрозии и абразивному износу поверхности.

Коррозионная стойкость сплавов *циркония* – отменная, эти сплавы выдерживают воздействие многих органических кислот, растворов солей, концентрированных щелочей и некоторых расплавов солей. В химических процессах используются два основных сплава циркония: марка 702 – так называемый «чистый цирконий», и марка 705 – цирконий, легированный 2,0-3,0% ниобия. Коррозионная стойкость Zr 702 выше, чем сплава Zr 705, однако Zr 705, благодаря содержанию ниобия [5], имеет лучшие прочностные свойства.

Естественная природная формация циркония, с плотной, стабильной, способной к самовосстановлению оксидной плёнкой на поверхности, придает нелегированному цирконию превосходную стойкость к органическим кислотам и к большинству щелочных растворов вплоть до точки их кипения. При всех достоинствах циркония, он, тем не менее, подвержен коррозии под воздействием ионов фторидов, влажного хлора, царской водки, серной кислоты с концентрацией выше 80% и хлоридов железа или меди.[1]

Титан используется в виде множества различных сплавов, среди которых наилучшей стойкостью к коррозии обладают титан-7, 11 (содержание палладия 0,15%) и 12 (содержит 0,3% Mo и 0,8% Ni). Титан и его сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью к таким средам, как морская вода, хлор и органические хлориды. Но титан начинает быстро терять стойкость к коррозии при повышении температуры и разъедается морской водой при температуре свыше 110 °С.[1]

Сплавы *никеля* вполне обычны при изготовлении арматуры для агрессивных сред, они подходят для многих кислот, солей и щелочей. Наибольшей коррозионной стойкостью обладают сплавы никеля марок С-22, С-276 и В-2. Слабость никелевых сплавов выявляется, когда в рабочей среде есть примеси и загрязнения. Скажем, при идеальных условиях сплав В-2 прекрасно выдерживает воздействие чистых деаэрированных кислот H_2SO_4 и HCl , но очень быстро изнашивается в присутствии окисляющих примесей, таких как кислород или ионы окиси железа. Кроме того, следует принимать во внимание наличие хлоридов (Cl^-), поскольку они, как правило, ускоряют коррозионное разрушение. [4]

Надежность арматуры и экономические последствия выхода её из строя

Итак, какова же цена поломки клапана? Обычно она куда больше стоимости самого клапана, ведь нужно учесть и возможные убытки из-за загрязнения производимой продукции, из-за простоя, затраты на обеспечение безопасности и техническое обслуживание вышедшего из строя клапана. То есть, на больших производствах дополнительные расходы для достижения более высокого уровня антикоррозионной защиты

легко окупаются за счет отсутствия ущерба из-за поломок и протечек. А вот для лабораторий и опытного мелкосерийного производства, где объем выпуска продукции не стоит во главе угла, а оборудование всегда доступно для обслуживания, экономически более оправданным подходом может оказаться частая плановая замена клапанов.

Доступность и сроки поставки

На выполнение заказа на арматуру из особо коррозионностойких металлов – Ti, сплавов Ni, Zr и Ta – порой может потребоваться от 12 до 24 недель. Одна из причин столь долгого срока поставки в том, что почти вся подобная арматура делается под заказ, из-за очень высокой цены её невыгодно запасать на складах сети продаж. Но для многих производственных предприятий не вполне оптимальна система поставок, в которой бремя расходов по содержанию запасов переложено на конечного пользователя.

Чтобы при нынешнем состоянии рынка получить арматуру из особо стойких к коррозии металлов в значительно более короткие сроки, следует обратиться к услугам по обработке металлических поверхностей на условиях подряда. Существуют производственные компании, которые могут, взяв обычную арматуру из нержавеющей стали, нанести на ее поверхность танталовый сплав, чем поднять ее характеристики до соответствующего уровня. Поскольку при этом используется стандартный клапан из нержавеющей стали, затраты времени на получение такой арматуры составят от 3 до 6 недель.

Стоимость материала

Арматура из особо стойких к коррозии металлов, как правило, предназначена только для условий эксплуатации, действительно требующих наличия столь высоких характеристик, поскольку цена такой арматуры будет значительно выше, чем арматуры из нержавеющей стали 316 марки или даже футерованной арматуры. Цены на металлы постоянно колеблются, но по последним прикидкам арматура из особо стойких к коррозии металлов обойдется примерно в 4,5-10 раз дороже подобной арматуры из стали-316 (рис. 3).



Рис. 3. Сравнение стоимости специальных материалов и нержавеющей стали



Исключение – тантал, который, как видно из приведенного графика, лидирует по цене с большим отрывом – он в 50 и более раз дороже стали 316. Однако, благодаря последним достижениям в технологии нанесения танталовых покрытий арматура, обработанная подобным образом, оказалась внизу графика, имея цену даже ниже, чем арматура из никелевых сплавов.

Заключение

Достижения современного материаловедения помогают разработчикам в выборе компромиссного решения. Создавая новые композиции, разработчики всегда стараются взять самые лучшие свойства различных материалов и объединить их в одном продукте. Например, согласно данной статье, превосходную коррозионную стойкость тантала можно скомбинировать с прочностью и доступностью нержавеющей стали, нанося тантал на ее поверхность. Мы получим арматуру с высокой стойкостью к коррозии, которую можно приобрести быстро и по конкурентной цене.

Ни один материал, ни один композит не сможет решить всех проблем в борьбе с коррозией. И только создавая новые материалы, можно одержать над ней победу... Ну, или хотя бы удержать ее под контролем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Справочник инженера-коррозиониста, Pierre R Roberge, McGraw Hill, 2000.*
2. *Коррозия, тома 1 и 2, L.L. Sheir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Butterworth Heinemann, 1994.*
3. *Справочник по металлам: Коррозия. Коррозия сплавов на основе никеля, in. Metals Park, Ohio, ASM International, 1987, pp. 641–657.*
4. *Справочник инженера-коррозиониста, Pierre R Roberge, McGraw Hill, 2000, pp. 676-678.*
5. *ATI Wah Chang Allegheny Technologies, Применение циркония в среде серной кислоты. Техническая информация, 2003, pp. 3.*

*Впервые статья была опубликована в журнале «Valve World» в ноябре 2008 г., №13, с. 9.
Статья переведена Т. Склярской, ЗАО «ТД «Знамя труда»*