

Металлы и сплавы для газовой индустрии

Металлургия берет свое начало в каменном веке. Самые ранние попытки человека обрабатывать металл датируются историками шестым тысячелетием до нашей эры. Археологические находки, свидетельствующие об этом, были обнаружены на Пиренейском полуострове, на Балканах (в Сербии и Болгарии), в британском Стоунхендже. Свои первые опыты в металлургии древний человек проводил с легкоплавкими металлами: серебром, оловом, а также с железом метеоритного происхождения.

Первое появление изделий из меди археологи относят к VII тысячелетию до н.э. Это были кованные предметы из самородной меди. Затем появляется металлургическая медь и сплавы меди с другими металлами. На протяжении нескольких тысячелетий

в основном из меди и ее сплавов изготавливались различные предметы: орудия труда, оружие, украшения и зеркала, посуда, монеты. Составы древних сплавов весьма разнообразны, в литературе их условно называют бронза. К наиболее ранним относятся мышьяковистые и оловянистые бронзы. Кроме олова и мышьяка в древних сплавах часто присутствует свинец, цинк, сурьма, железо и другие элементы в виде микропримесей, которые попадали в металл с рудой. Технология изготовления различных предметов из металла также претерпела эволюцию. Первые изделия изготавливались холодной ковкой. Затем было освоено литье в открытую и закрытую форму и по выплавляемым моделям. Восковое литье существовало в Египте уже в III тыс. до н.э. На смену холодной ковке пришла горячая ковка, и

использование термообработки для получения специальных свойств металлов.

Что касается железа, то его использование началось намного раньше, чем его производство. Иногда люди находили куски серовато-черного металла, попавшие на Землю с метеоритами — метеоритное железо, использовали их для изготовления оружия: перековывали в кинжалы или наконечники копий. Метеоритное железо, содержащее до 8,5 % никеля, было более прочным и пластичным, чем бронза, и дольше сохраняло остроту лезвия. Более осмысленное использование свойств легирующих элементов относится к эпохе Средневековья, и произошло это на Востоке, славящемся своей высококачественной сталью. Проведенный в XX в. химический анализ стали, из

которой изготовлено японское оружие XI-XIII вв., показал наличие в ее составе молибдена.



Рис. 1. Выплавка железа

Сегодня хорошо известно, что сталь, легированная молибденом, обладает одновременно высокой твердостью, прочностью и вязкостью. Помимо молибдена использовались и другие элементы — фосфор, медь. Из хроник известно, что близ Дамаска существовала гора, состоящая из природного железа с примесями углерода (0,9-1 %) и вольфрамит (8-9 %), а также низким содержанием серы и фосфора. Фактически это была природная быстрорежущая сталь.

Из металла этого месторождения местные мастера отковывали мечи и сабли.

Увидеть железо жидким металлурги смогли только в XIX веке, однако, еще на заре железной металлургии — в начале I тысячелетия до нашей эры — индийские мастера сумели решить проблему получения высокоуглеродистой стали с композитной структурой. Такую сталь называли булатом, но из-за сложности изготовления и отсутствия необходимых материалов в большей части мира эта сталь так и осталась индийским секретом на долгое время.

Ранее основным требованием к материалу была возможность его применения для изготовления орудий труда и оружия. Эти материалы не имели выдающихся свойств и в основном получались случайным образом. Современная промышленность требует от материалов строгого соотношения химических элементов и соответствия требуемым механическим свойствам. Именно этим обеспечивается качество изделий и их долговечность.

Газовая индустрия и криогеника предъявляют к конструкционным материалам — металлам и сплавам целый ряд специальных требований, необходимость соблюдать которые рельефно проявились во время пандемии, потрясавшей нашу планету последние два года. Основной отличительной особенностью терапии от COVID-19 является

широкое использование медицинского кислорода для жизнеобеспечения пациентов со средней и сильной тяжестью протекания болезни. Общая стратегия борьбы с пандемией, помимо массовой вакцинации населения и соблюдения эпидемиологических ограничений, включала резкое расширение больничного коечного фонда с обязательным оснащением каждой койки интенсивной терапии кислородными масками. Если до пандемии кислород применялся только в операционных и в реанимационных отделениях на 10-15 коек в весьма ограниченных количествах, то во время пандемии потребовалось обеспечить кислородом практически всех пациентов всех ковидных отделений крупных больниц, рассчитанных на лечение сотен пациентов. То есть расход кислорода увеличился сразу в 15-20 раз. Вы понимаете масштаб этого вызова? Первое, с чем столкнулись больницы — это ограничение пропускной способности существующей кислородной распределительной системы. Это привело к необходимости экстренной модернизации существующих больничных сетей с повсеместной заменой установленных в доковидную эпоху регуляторов давления на более производительные. Затем пришлось экстренно наращивать мощности больничных источников кислорода: устанавливать все новые и новые баллонные разрядные рампы и газификаторы холодные ►

► криогенные (ГХК). Параллельно с этим промышленность должна была на порядок увеличить производство медицинского кислорода, заправку баллонов медицинским кислородом и его транспортировку в жидком и сжатом газообразном виде от точек производства в медицинские учреждения.

Компания "Мониторинг Вентиль и Фитинг" (MV&F) оказалась на переднем крае этой борьбы с первых дней эпидемии. На рис.2. вы видите сотрудников MV&F в красной зоне больницы в Коммунарке в процессе замены существующего регулятора давления на высокопроизводительный современный регулятор RegO,

буквально в первые дни пандемии.

С начала 2020 года производство MV&F было в мобилизационном режиме переориентировано на производство кислородных разрядных рамп, газовых щитов, контрольно-отключающих коробок, кислородных атмосферных испарителей, кислородных холодных газификаторов.

Что же это за вещество кислород? Почему нужно быть внимательным при подборе материалов для конструирования кислородного оборудования? Кислород при нормальных условиях – газ

без цвета, вкуса и запаха. Кислород является сильным окислителем, поэтому он нашел широкое применение в сварке и резке металлов, медицине, металлургии, пищевой промышленности, в качестве компонента ракетного топлива и т. д. Учитывая окислительные свойства кислорода, необходимо принимать во внимание ограничения по выбору материалов для его хранения и транспортировки. Содержание жировых загрязнений на поверхности кислородного оборудования не должно превышать норм, установленных современными стандартами. Чем больше давление в системе, тем более чистой должна быть поверхность контакта. При проектировании кислородных систем особое внимание необходимо уделить ограничению скорости газа. Чем больше давление в системе, тем меньше должна быть скорость потока.

В период пандемии COVID-19 значительно увеличилась потребность в использовании кислородного оборудования медицинскими учреждениями. При этом участились случаи возгораний и других инцидентов, связанных с нарушением правил эксплуатации и отклонением от рекомендаций по проектированию кислородных систем, выбору скорости газа и материалов, из которых изготовлены элементы.

Среди основных причин аварий выделяют следующие: применение материалов, несовместимых



Рис. 3. Монтаж газового щита MV&F с регуляторами давления RegO в ковидном госпитале в Москве, май 2020 г.



Рис. 4. Контрольно-отключающие коробки и газовый щит MV&F с регуляторами давления RegO перед отправкой в больницу, май 2020 г.

с использованием на кислород при высоком давлении, превышение допустимой скорости течения газа, резкое



Рис. 5. Кислородная разрядная рампа производства ООО «Мониторинг Вентиль и Фитинг»

изменение направления потока, наличие жировых загрязнений и механических включений.

Поверхность труб, соприкасающаяся с кислородом, должна быть очищена от сварных наплывов, шлака, грата, брызг. Раздаточные и наполнительные рампы на рабочее давление свыше 15 МПа должны изготавливаться только из меди и сплавов на ее основе. Особенно важно для обеспечения безопасности использовать на высоком давлении ручные клапаны только из негорючих материалов, таких как латунь или монель. Следует избегать на кислороде высокого давления применения арматуры из нержавеющей стали, так как сталь в кислороде высокого давления горит. Основные

требования к оборудованию, работающему с газообразным кислородом, сформулированы в ГОСТ 12.2.052-81. Рампы разрядные и газовые щиты компании ООО «Мониторинг Вентиль и Фитинг» изготавливаются с учетом требований, указанных выше. ►



Рис. 6. Результат теплового воздействия на арматуру от возгорания при наличии в системе крупных механических примесей



Рис.2. Установка газового щита MV&F с регуляторами давления RegO в ковидном госпитале в Коммунарке, апрель 2020 г.



Рис. 7. Водородная заправочная колонка ООО «Мониторинг Вентиль и Фитинг» для заправки автомобилей с рабочим давлением 350 бар

► Баллоны для перевозки и хранения кислорода изготавливают из высоколегированных или углеродистых марок стали. Всегда следует внимательно относиться к состоянию внутренней поверхности баллонов. Во время пандемии резко увеличился расход кислорода и, соответственно, увеличилась скорость опорожнения баллонов. Это привело к тому, что участились случаи выноса окалины из баллонов с последующими возгораниями окалины в участках трубопроводов или в арматуре с большими скоростями потока. Следует так же обратить внимание, что баллоны с горючими газами нельзя хранить вместе с кислородными баллонами.

Если во время эпидемии медицинский кислород был самым критически важным газом, так как от его применения часто зависели жизни людей, то сейчас, когда эпидемия осталась в прошлом интерес будет прикован к другим газам. В первую очередь нужно выделить водород - самый перспективный, экологически чистый энергоноситель. Водород — самый распространенный элемент во Вселенной. В то же время водород самый экологически чистый из известных накопителей энергии. В результате химической реакции кислорода с водородом выделяется тепловая энергия и образуется вода. Водород не токсичен, содержится в воде, а также в ископаемом углеводородном сырье

(природный газ, нефть), но редко встречается на Земле в виде газа. Водород и топливные элементы, вырабатывающие электрический ток, могут обеспечить нулевые или близкие к нулю выбросы в транспорте, стационарных источниках энергии, а также в портативных энергетических установках.

Сегодня водород приводит в действие стационарные топливные элементы, используется для движения автобусов, грузовой и легковой техники на топливных элементах. Существуют успешные опыты внедрения энергетических установок на тяжелые грузовики, железнодорожные локомотивы, самолеты, корабли.

При выборе материалов для хранения, транспортировки и эксплуатации водорода необходимо учитывать особые свойства этого газа. По истечении некоторого времени работы аппаратов из углеродистых сталей при высоких температурах и под давлением водорода наблюдается изменение поверхности металла и диффузия водорода через металлические стенки аппарата. Явления эти вызваны так называемой водородной коррозией, т. е. разъемлением металла под воздействием водорода. Скорость водородной коррозии стали определяется совместным действием таких факторов, как температура, парциальное давление водорода, химический состав стали, толщины стенки конструкции, а также



Рис. 8. Механизм водородного охрупчивания

напряжений, возникающих в ней. Материалы, поверхность которых насыщена водородом, теряют свою пластичность и прочность. Вредное воздействие водорода на металл проявляется в виде водородной коррозии, флокенов, пузырей, поверхностных трещин, пористостей.

В условиях водородной коррозии в первую очередь происходит взаимодействие водорода с карбидом железа, как менее устойчивым по сравнению с другими карбидными составляющими стали. Связать углерод в смешанные или самостоятельные карбиды других элементов, более устойчивые, чем карбид железа, можно путем легирования хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием,

титаном и некоторыми другими элементами. Степень повышения стойкости стали по отношению к водороду зависит от того, образуют ли легирующие элементы самостоятельные карбиды или растворяются в карбиде железа, стабилизируя его.

Практические и исследовательские данные показывают, что устойчивыми к водородной коррозии при ведении процесса гидрогенизации являются при температурах до 100 °С — углеродистые и все легированные стали, при температурах до 250 °С — хромистые стали с 1% хрома, до 400 °С — хромистые стали с 2,5 — 3,5% хрома, 400 — 500 °С — хромистые стали с 4 — 6% хрома и хромоникелевые стали

(18% хрома и 8 — 9% никеля).

Аппараты, работающие при высоком давлении, следует изготавливать из сталей, обладающих высоким пределом прочности при растяжении и значительным пределом текучести. Материал не должен содержать каких-либо неметаллических или газовых включений.

Для предотвращения водородной коррозии также может применяться защита поверхности изделий слоем материала, устойчивого к коррозии. Один из методов защиты поверхности заключается в нанесении на нержавеющую сталь слоя сверхчистого аморфного кремния толщиной 180-800 нм. Высокая адгезия обеспечивается диффузионным слоем покрытия в момент проникновения в структуру стали. Сульфидные покрытия широко применяются для защиты от коррозии устройств при работе с кислотами, сероводородом, водородом, а также в производстве элементов вакуумных систем, запорно-регулирующей арматуры, микроэлектроники, сосудов для отбора пробы и анализа состава среды. Также, для обеспечения защиты применяют нанесение листовой меди или алюминия.

Следует отметить, что с водородом не совместимы такие материалы, как ПВХ, ПП, ПА, ПВДФ.

Когда мы говорим о газовой индустрии нужно помнить, что получение, хранение, транспортировка и применение промышленных



Рис. 9. Образование снежной «шубы» на корпусе погружной криогенной центробежной насосной установки MV&F для заправки сжиженного природного газа в автомобильные топливные баки

▶ газов невозможно без низких температур, а низкие (криогенные) температуры предъявляют к металлам и сплавам особые требования.

Устройства и агрегаты во многих сферах промышленности требуют применения материалов, способных сохранять высокие показатели прочности и пластичности при экстремально низких температурах. Мы имеем в виду не только установки, работающие в северных регионах с температурой ниже -40°C вплоть до -60°C , но и установки, работающие в нефтехимии, холодильной и криогенной технике, энергетике, а также в научных исследованиях и медицине.

Условием, ограничивающим использование материалов при отрицательных температурах, является резкое снижение пластичности по мере

понижения температуры.

Эксплуатационные характеристики сплавов, работающих при низких температурах, зависят от различных факторов, таких как кристаллическая структура, размер зерна, термическая обработка, наличие включений и примесей. В свою очередь, на характеристики изделий, изготовленных из подобных сплавов, влияет наличие сварных соединений, внутренних напряжений и деформаций.

Низкоуглеродистые стали 09Г2С; 10Г2С1; 03Х21Н21М4ГБ; 05ХН32Т могут быть использованы для изготовления резервуаров для хранения газа при температурах до -70°C . Большинство сплавов алюминия, никеля и титана также подходят для работы в подобных условиях. Алюминиевый сплав 7076-T6 может использоваться при температуре до -128°C для ненагруженных узлов.

При проектировании и изготовлении криогенных установок широкое применение нашли сплавы аустенитного класса. Нержавеющие стали 10Х14Г14Н4Т; 03Х19АГЗН10; 08Х18Н12Б; 10Х17Н13М3Т; 08Х17Н15М3Т; 03Х17Н14М3; 03ХН28МДТ сохраняют отличные показатели прочности и пластичности в условиях криогенных температур до -196°C . Также данные стали обладают стойкостью к образованию любых видов коррозии, в том числе, межкристаллитной. Изделия из них отлично работают в условиях разбавленных кислот, в солевых и

щелочных растворах. Такие стали обладают хорошей свариваемостью, благодаря чему получили широкое распространение.

Многие алюминиевые сплавы, такие как 2024-T6 (Д16); АД31; 7039-T6 и 5456-Н343; обладают превосходной стойкостью к разрушению при -196°C . Другими сплавами, устойчивыми к еще более низким температурам, являются алюминий-магний-медь сплавы серии 5000 (АМг3; АМг5; АМг6); 2219-T87.

Почти все сплавы на основе никеля устойчивы к эксплуатации при температуре -196°C . Титановые сплавы,



Рис. 10. Атмосферный испаритель высокого давления производства ООО «Мониторинг Вентиль и Фитинг»

такие как 5Al-2; 5Sn-Ti (BT5-1); 6Al-4V-Ti (BT6) и 8Al-2Сb-1Ta-TiY (ЛАМш77-2-0.05); также могут применяться в криогенных установках, но при условии, что из них будут удалены такие примеси, как кислород, азот, углерод и железо. Такие примеси могут вызывать охрупчивание сплава.

Температуры ниже -253°C представляют большой интерес для промышленности, поскольку они соответствуют температуре, при которой происходит ожижение водорода — газа с огромным потенциалом применения в транспорте и промышленности.

Среди сталей для использования при таких температурах подходят высоколегированные аустенитные нержавеющие стали 08Х18Н10 (АISI304); 08Х18Н10Т; 03Х18Н11 (АISI304L); 02Х18Н11-ВО; 12Х18Н9Т; 12Х18Н10Т (АISI321); 08Х17Н13М2Т; 10Х17Н13М2Т; 20Х23Н18. Алюминиевые сплавы, используемые при соответствующих температурах, относятся к сериям 2000 и 5000 или к сплаву 6061-T6. В частности, сварные швы на изделиях из сплава 2219-T87 продемонстрировали отличную устойчивость к разрушению, в то время как 5052-Н38 и 5083-1138 обладают высокой трещиностойкостью. То же самое относится к материалам Монель, К-Монель, гальванический никель и никелевые сплавы Inconel X, Inconel 718, Репй 41 и Hastelloy B.

Компания ООО «Мониторинг Вентиль и Фитинг» производит криогенные атмосферные испарители среднего и высокого давления. Теплообмен осуществляется через профили с большой удельной площадью поверхности, выполненные из сплава 6061-T6. Для испарителей высокого давления (рабочее давление от 10 до 60 МПа) применяются биметаллические трубы с наружным оребрением.

Медные сплавы в криогенной технике обычно используются в контакте с жидким водородом и гелием. Латунь Л68 применяется при изготовлении различных трубопроводов, сеток, прокладок, работающих в диапазоне температур 20-520К. Магние-вые сплавы при данных температурах становятся хрупкими, но могут применяться в слабонагруженных конструкциях.

В установках, где в качестве рабочей среды выступает жидкий гелий (-270°C), разрешается использовать аустенитные стальные сплавы, латуни Л63; Л68; ЛС59-1; ЛО62-1; бронзы БрАЖМцЮ-3-1,5; БрКМцЗ-1; БрБ2; а также алюминиевые сплавы 6061-T6; А5; А6; АД0; АД1; АМц; АМг3; АМг5. На Рис 11. представлен испаритель жидкого гелия MV&F большой производительности.

Что касается титановых сплавов, при сверхнизких температурах можно использовать сплавы Ti45A и 5Al-2,5Sn-Ti с возможностью применения сварных соединений.



Рис. 11. Атмосферный испаритель жидкого гелия производства ООО «Мониторинг Вентиль и Фитинг» из сплава 6061-T6

Если у Вас возникают вопросы о применимости металлов и сплавов на кислороде, водороде при низких или сверхнизких температурах, Вы всегда можете обратиться за помощью и консультацией к специалистам компании ООО «Мониторинг Вентиль и Фитинг». Если Вам потребуются аппараты и установки для работы в газовой промышленности, обращайтесь. Мы предлагаем баллоны и моноблоки для хранения и транспортировки кислорода, аргона, азота, воздуха, углекислого газа, водорода, гелия; криогенные сосуды и емкости; насосные установки; испарители, а также продукцию для распределения газов и жидкостей. 

АВТОР СТАТЬИ

Морозов Дмитрий,
инженер-конструктор
ООО «Мониторинг Вентиль и Фитинг»