

# Модифицированные уплотнения из терморасширенного графита

**М.Ю. Белова**, начальник исследовательско-аналитической лаборатории производства

**И.А. Малкова**, инженер-исследователь исследовательско-аналитической лаборатории производства

**А.С. Колышкин**, инженер-исследователь исследовательско-аналитической лаборатории производства, к.х.н.

**О.Ю. Исаев**, начальник производства (ТРГ ЗАО «Новомет-Пермь»)

**Т.М. Кузинова**, вед. научн. сотр. лаборатории ингибиторов коррозии, к.х.н. (ОАО «ВНИИНефтехим»)

## ◆ Условия эксплуатации, требующие модифицирования изделий из ТРГ

Многие потребители уплотнений в энергетической (в том числе ядерной), химической, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, авиационной, автомобильной, электротехнической и других отраслях промышленности знакомы с такими уплотнительными элементами из терморасширенного графита (ТРГ), как сальниковые кольца, сальниковая набивка, плоские (листовые) прокладки, спирально-навитые прокладки (СНП), уплотнительная лента и др.

Общеизвестны положительные свойства уплотнений ТРГ: термостойкость, стабильность механических свойств и объема в течение всего срока эксплуатации, износостойкость и сопротивление экструдированию, низкий коэффициент трения, химическая инертность, отсутствие токсичности и, кроме всего прочего, доступная стоимость.

Однако, опыт использования уплотнений ТРГ показывает, что в местах их контакта со стальными конструкциями<sup>1</sup> (фланцами, штоками задвижек, валами насосов и т.д.), в том числе во время хранения арматуры и во время остановов оборудования, может развиваться коррозия. Кроме того, существует потребность в уплотнениях, обладающих свойствами ТРГ и, при этом, работоспособных в жестких по отношению к ТРГ условиях.

С целью улучшения определенных свойств, а именно: для снижения коррозионной активности ТРГ по отношению к низколегированным сталям, для повышения стойкости к окислению при температурах выше 550 °С, для снижения коэффициента трения при повышенных температурах, для придания антиадгезионных к сталям и сплавам свойств и др. проводят *модифицирование* материалов и изделий из ТРГ. Модифицированные материалы (фольгу, картон) и изделия (кольца, прокладки, набивки) из ТРГ получают либо введением модифицирующих добавок на различных стадиях технологического процесса, либо нанесением покрытий

<sup>1</sup> — это замечание существенно для узлов, изготовленных из сталей с содержанием Cr менее 17 %.

или смазок. Под модифицирующими добавками, в первую очередь, подразумевают ингибиторы коррозии и ингибиторы окисления. Уместно заметить, что для некоторых ингибирующих добавок обе указанные функции совпадают.

## ◆ Модифицирование ТРГ ингибиторами коррозии

Как известно [1], для *снижения коррозионного поражения* сталей в контакте с уплотнениями ТРГ возможно использование жертвенных анодов (обычно, цинковых) или антикоррозионных (изолирующих и ингибирующих) смазок и покрытий, введение ингибиторов коррозии в рабочую среду или в уплотнение из ТРГ. Наиболее эффективным и удобным в эксплуатации является введение ингибитора в состав уплотнения ТРГ.

В работах [1,2] описаны результаты исследований коррозионного поражения стали 20Х13 в контакте с нейтральной и ингибированной фольгой ТРГ в нейтральных средах (модельных растворах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaCl, технологических водах ТЭЦ, а также в бидистиллированной воде). Как было выявлено, сталь 20Х13, имеющая высокую коррозионную стойкость в нейтральных средах, при контакте с нейтральной фольгой ТРГ подвержена питтинговой коррозии, возникновение которой обусловлено тремя факторами<sup>2</sup>: сдвигом потенциала стали при контакте с ТРГ в анодную область, образованием щелевого зазора между сталью и графитом, а также присутствием в фольге примесей (хлорид-ионов, сульфидной, сульфатной и органической серы и др. [3,4]). Причем, последний из перечисленных факторов имел наибольшее значение в экспериментах, проводимых в чистой слабопроводящей среде (бидистиллированной воде). Введение ингибитора коррозии Н-1 («Новомет-1») [1] в фольгу ТРГ обеспечивало значительное снижение коррозионного поражения стали 20Х13 (защитное действие 80-90 %).

<sup>2</sup> — факторы приведены в порядке убывания их значимости для зарождения процесса коррозионного разрушения поверхности стали в хорошо проводящих средах.

Таблица 1. Скорость коррозии образцов стали 20Х13  
в контакте с ингибированной фольгой ТРГ в 0,01N растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (модельной среде)

Условное наименование ингибитора	Время испытаний, сутки	Средняя скорость коррозии, мг/сутки	Ингибирующий эффект, %
— *	7	0,35	—
Н-1	7	0,03	91
Н-2	7	0,03	91
Н-3	7	0,19	46
Н-10	7	0,02	94
Н-11	7	0,03	91

\* — исходная фольга, образец сравнения в исследуемой серии

Таблица 2. Скорость коррозии образцов стали 20Х13  
в контакте с ингибированной фольгой ТРГ в 0,01N растворе NaCl (модельной среде)

Условное наименование ингибитора	Время испытаний, сутки	Средняя скорость коррозии, мг/сутки	Ингибирующий эффект, %
— *	7	0,45	—
Н-1	7	0,05	89
Н-2	7	0,09	80
Н-3	7	0,23	49
Н-10	7	0,32	29
Н-11	14	0,30	33
Н-12	7	0,15	67
Н-12М	7	0,05	89

\* — исходная фольга, образец сравнения в исследуемой серии

Далее речь пойдет о некоторых наиболее интересных результатах исследований коррозионной активности неингибированной и ингибированной фольги ТРГ в жидких средах и в условиях атмосферной коррозии.

В жидких средах (модельных растворах по [1,2] и бидистилляте) было исследовано более 40 составов ингибиторов коррозии<sup>3</sup>, вводимых различными способами. Столь большое количество составов было исследовано с целью поиска эффективного, технологичного, экологически безопасного<sup>4</sup> и доступного по цене ингибитора. Составы ингибиторов, наиболее полно отвечающие вышеперечисленным требованиям, получили условные наименования Н-1, Н-2 и т.д.

Испытания в жидких средах проводили по методике, описанной в работе [1], оценивая коррозионное поражение стальных образцов гравиметрическим методом<sup>5</sup>. При рассмотрении полученных результатов следует принимать во внимание следующее замечание: ингибитор коррозии считают достаточно эффективным, если величина его ингибирующего эффекта (защитного действия) не менее 60%.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты гравиметрических измерений коррозионного поражения образцов стали 20Х13 в контакте с ингибированной фольгой ТРГ марки ГФ-2 в модельных нейтральных средах. Высокую эффективность в сульфатных средах проявили ингибиторы кор-

розии Н-1, Н-2, Н-10, Н-11; в хлоридных средах — Н-1, Н-2 и Н-12М. Несмотря на то, что эффективность ингибиторов в коррозионно-активных средах с различными анионами может существенно различаться, ингибиторы коррозии Н-1 и Н-2 оказались достаточно универсальными.

Исследования коррозионной активности фольги ТРГ без ингибирующих добавок и фольги ТРГ, содержащей различные ингибирующие добавки в условиях атмосферной коррозии были проведены по методу 1 ГОСТ 9.054<sup>6</sup> [5] (методика, оснастка и результаты исследования подробно описаны в работе [6]). В качестве объектов исследования использовали образцы фольги ТРГ марки ГФ-1 исходной (неингибированной) и ингибированной (содержащей ингибирующие добавки Н-1, Н-2, Н-3). Образцы ингибированных фольг готовили на основе исходной одинаковым способом при одинаковых параметрах процесса введения ингибирующей добавки. Коррозионные испытания фольги ТРГ проводили<sup>7</sup> в контакте с образцами из сталей марок 08Х18Н10Т (аустенитной нержавеющей) и 20Х13 (хромистой нержавеющей). Состояние образцов (долю коррозионного поражения поверхности) оценивали по ГОСТ 9.908 [7].

Результаты коррозионных испытаний в условиях атмосферной коррозии приведены в таблицах 3 и 4.

В случае контакта образцов стали марки 20Х13 (табл. 3) с исходной (неингибированной) фольгой ТРГ первые следы коррозии появились в виде черных точек через 2 цикла, через 4 цикла было зафиксировано зарождение питтингов

<sup>3</sup> — в качестве ингибиторов коррозии использовали большей частью неорганические соли, традиционно применяемые для подавления коррозии сталей в нейтральных средах.

<sup>4</sup> — некоторые ингибиторы коррозии (например, хроматы, ванадаты) обладают достаточно высокой токсичностью.

<sup>5</sup> — измеряли потерю массы образца за период испытания с точностью до 10<sup>-5</sup> г.

<sup>6</sup> — испытания, состоящие из 12 циклов для каждой серии образцов, проводили с использованием специальной конструкции, моделирующей реальные условия эксплуатации уплотнений в климатической камере.

<sup>7</sup> — для каждого ингибитора в каждой серии испытаний проводили 3-4 параллельных измерения.

с дальнейшим их развитием до питтингов диаметром от 0,02 до 0,28 мм и глубиной до 0,028 мм.

Образцы стали 20X13 в контакте с фольгой, содержащей ингибитор Н-3, не претерпели никаких коррозионных изменений на протяжении всего периода испытаний. После 12 цикла испытаний было зафиксировано зарождение питтинга на одной из пластин стали 20X13, контактировавшей с фольгой, ингибированной добавкой Н-1, и зарождение и незначительное развитие питтингов на пластинах, находившихся в контакте с фольгой, содержащей ингибитор Н-2.

Несомненно, что для определения реального различия в эффективности ингибиторов следует провести более длительные коррозионные испытания.

Прогнозируемый срок контакта сталей с фольгой, содержащей ингибиторы коррозии Н-1, Н-2, Н-3 до начала коррозионных разрушений в условиях атмосферной коррозии составляет для:

- хромистой нержавеющей стали 20X13 – до 2-х лет;
- аустенитной нержавеющей стали 08X18Н10Т – не менее 3-х лет<sup>8</sup>.

Таблица 3. Коррозионное состояние поверхности образцов стали 20X13, находившихся в контакте с ингибированной фольгой ТРГ в условиях, имитирующих атмосферную коррозию				
Условное наименование ингибитора	Доля коррозионного поражения поверхности, %, после цикла испытаний			
	2	4	8	12
— <sup>1</sup>	0,11	10,00 <sup>2</sup>	16,65 <sup>3</sup>	28,90 <sup>4</sup>
Н-1	0,00	0,00	0,02	0,02 <sup>2</sup>
Н-2	0,015	0,015	0,015 <sup>2</sup>	0,015 <sup>5</sup>
Н-3	0,00	0,00	0,00	0,00

<sup>1</sup> – исходная фольга, образец сравнения в исследуемой серии; <sup>2</sup> – зарождение питтингов; <sup>3</sup> – развитие питтингов; <sup>4</sup> – питтинги диаметром от 0,02 до 0,028 мм; <sup>5</sup> – питтинг на одном образце.

Примечание: 1 цикл соответствует 3 месяцам хранения в условиях ОЖ-4 по ГОСТ 15150 [8].

Таблица 4. Коррозионное состояние поверхности образцов стали 08X18Н10Т, находившихся в контакте с ингибированной фольгой ТРГ в условиях, имитирующих атмосферную коррозию				
Условное наименование ингибитора	Доля коррозионного поражения поверхности, %, после цикла испытаний			
	2	4	8	12
—*	0,00	0,05	0,09	0,70
Н-1	0,00	0,00	0,01	0,05
Н-2	0,00	0,00	0,02	0,12
Н-3	0,00	0,00	0,05	0,10

\* – исходная фольга, образец сравнения в исследуемой серии

Примечание: 1 цикл соответствует 3 месяцам хранения в условиях ОЖ-4 по ГОСТ 15150 [8].

Сталь 08X18Н10Т (табл.4) устойчива к воздействию исходной (неингибированной) фольги ТРГ, поэтому защитный эффект ингибиторов недостаточно нагляден. Тем не менее, следует отметить, что на образцах сравнения, находившихся в контакте с неингибированной фольгой, первые признаки коррозии появились через 4 цикла, в то время как на контактировавших с ингибированными фольгами – через 8 циклов. Коррозия на образцах стали 08X18Н10Т, находившихся в контакте с ингибированными фольгами, проявилась в виде очень мелких точек и составляла настолько малую величину, что можно полагать, что все образцы графитовой фольги, модифицированные введением ингибирующих добавок (Н-1, Н-2, Н-3) близки по своей коррозионной активности.

Металлографические исследования показали отсутствие питтингов на поверхности всех образцов стали 08X18Н10Т, в т.ч. на образцах сравнения (в контакте с неингибированной фольгой).

Коэффициент торможения коррозии стали 08X18Н10Т исследованными ингибиторами находится в интервале от 3,5 до 14.

Следует отметить, что при проведении коррозионных испытаний в жидких нейтральных средах и в условиях атмосферной коррозии некоторые ингибиторы коррозии ТРГ (в первую очередь, Н-1) не только подавляют коррозионное поражение поверхности стали, но и изменяют характер коррозии (переход питтинговой коррозии в равномерную).

#### ◆ Модифицирование ТРГ ингибиторами окисления

Повышения стойкости к окислению (снижения потери массы при окислении) в зависимости от условий эксплуатации (температуры, давления, свойств среды) добиваются нанесением покрытий<sup>9</sup> на уплотнения, оснащением уплотнений обтюраторами, введением в состав ТРГ ингибиторов окисления.

По данным дериватографических исследований [9,10] точкой начала окисления ТРГ на воздухе следует считать температуру 500 °С. С заметной скоростью этот материал начинает окисляться выше 550 °С. Следовательно, при

<sup>8</sup> – на срок более 3-х лет (более 12 циклов) испытания не проводили.

<sup>9</sup> – см. далее антиадгезионные покрытия.

Таблица 5. Потеря массы при окислении (560 °С) ингибированных фольг ТРГ в зависимости от времени прокаливания

Условное наименование ингибитора	Потеря массы при окислении, %, при времени прокаливания, ч				
	1	2	3	4	5
—*	5,0	10,8	15,8	22,2	27,9
Н-1	4,2	8,6	12,5	18,3	21,6
Н-2	1,1	2,1	2,4	3,2	4,7
Н-4	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1
Н-10	5,1	7,9	11,0	14,6	17,5
Н-13	1,7	3,3	5,3	6,3	8,0

\* — исходная фольга, образец сравнения в исследуемой серии

эксплуатации уплотнений ТРГ на воздухе выше 550 °С немаловажное значение приобретает такой параметр, как стойкость к окислению (потеря массы при окислении).

Потеря массы при окислении ТРГ на воздухе при температурах выше 550–600 °С зависит от типа и способа изготовления уплотнения (кольцо, прокладка и т. д.), от плотности материала ТРГ, от конфигурации и размеров уплотнения (контактная площадь поверхности), может зависеть от состава золы<sup>10</sup> [11,12], особенностей процесса интеркалирования и, в случае применения ингибированных образцов, от эффективности ингибитора. В реальных условиях эксплуатации потеря массы уплотнения ТРГ при температурах выше 550 °С (окислении) зависит также от качества уплотняемых поверхностей.

При изучении свойств *ингибиторов окисления* в качестве объектов исследования использовали образцы фольги ТРГ марки ГФ-2 (99,5 % С) исходной (неингибированной) и ингибированной различными добавками (Н-1, Н-2, Н-4 и др.).

Определение потери массы при окислении исследуемых образцов проводили по методике ТУ 5728–001–12058737–2005 [13], изменяя температуру или время прокаливания.

Методику определения потери массы уплотнений ТРГ при окислении [13] разрабатывали, учитывая свойства графита [14], а также свой опыт и опыт зарубежных производителей графитовых материалов и уплотнений [15]. При этом принимали в расчет такие параметры, как объем и скорость нагрева рабочей камеры печи, а также размеры (площадь поверхности и толщина) исследуемого образца и его местоположение в рабочей камере.

Предваряя обсуждение полученных результатов, хотелось бы заметить, что в условиях реальной эксплуатации величина потери массы при окислении уплотнения ТРГ будет значительно меньше, чем величина, полученная в лабораторных условиях для аналогичного уплотнения. Это связано с тем, что в лабораторных испытаниях окисление (выгорание) ТРГ происходит при неограниченном доступе кислорода воздуха, в условиях же реального уплотняемого узла выгорание происходит в щели (при ограниченном доступе кислорода).

Результаты исследования потери массы при окислении при 560 °С ингибированных и неингибированных фольг

<sup>10</sup> — наличие определенных компонентов золы, которые могут катализировать процесс окисления, зависит от состава сопутствующих руд, который, в свою очередь, может изменяться даже в пределах одного месторождения.

в зависимости от времени прокаливания представлены в *таблице 5*. Наилучший результат показал ингибитор Н-4. Высокую стойкость к окислению по сравнению с исходной фольгой проявили образцы, содержащие ингибиторы Н-2 и Н-13.

Следующим этапом исследований был поиск *высокотемпературного ингибитора окисления* ТРГ. В этом исследовании кроме определения потери массы при окислении принимали в расчет дополнительный фактор: ингибитор при температурах выше 560 °С не должен образовывать соединений с уплотняемыми поверхностями и иметь заметной адгезии к ним. Для этого проводили дополнительные испытания, прокаливая ингибированные образцы, зажатые в специально изготовленных фланцах в исследуемом интервале температур.

Изучение стойкости к окислению при температурах выше 550 °С проводили на образцах фольги ТРГ марки ГФ-2 исходных (неингибированных) и ингибированных различными добавками. Некоторые из полученных результатов представлены на *рис. 1*. Кривые потери массы ингибированных образцов в интервале температур 550–700 °С имеют значительно более пологие участки, чем кривая неингибированного образца. Наиболее эффективный ингибитор окисления (Н-6) снижает потерю массы<sup>11</sup> при 650 °С в 19,3 раза, при 700 °С — в 9,4 раза.

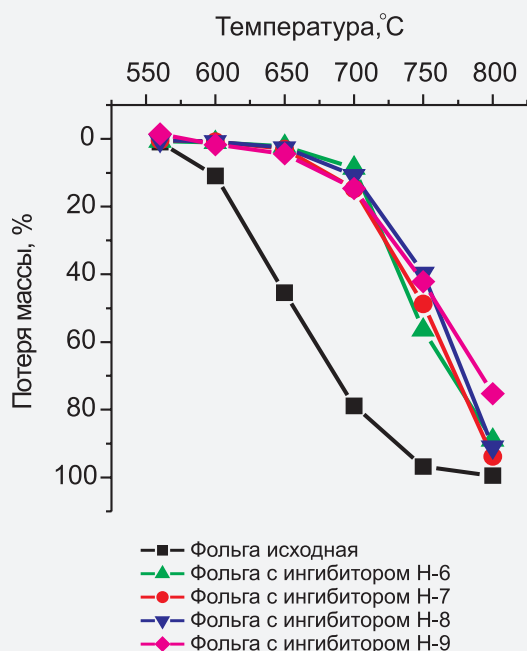
#### ◆ Модифицирование нанесением покрытий на уплотнения ТРГ

В качестве *антиадгезионных покрытий* уплотнений неподвижных разъемных соединений (прокладок) ТРГ в зависимости от состояния уплотняемых поверхностей, свойств среды и др. условий эксплуатации, как правило, используют покрытия из слюд природных (мусковиты, флогопиты, лепидолиты и др.) или синтетических (фторфлогипит и др.), никелевой фольги, фольги из нержавеющей стали, гальванические покрытия (медные, никелевые и др.), иногда — покрытия из некоторых других материалов, в т.ч. наносимые из жидкой фазы (полиорганосилоксаны, фторполимеры и др.). Некоторые из упомянутых покрытий одновременно могут выполнять защитную функцию, повышая стойкость уплотнения к окислению (вплоть до 800 °С).

Наиболее оптимальным вариантом покрытия для *снижения коэффициента трения* сальниковых уплотне-

<sup>11</sup> — в лабораторных условиях при неограниченном доступе воздуха, в реальном уплотнительном узле снижение потери массы ингибированного уплотнения будет более значительным.

Рис. 1. Потеря массы при окислении при температурах выше 550 °С ингибированных и неингибированных фольг ТРГ



ний ТРГ при повышенных температурах (выше 450-500 °С) является покрытие из тонкодисперсного нитрида бора высокой чистоты (BN по СВС-технологии). По данным «General Electric»<sup>12</sup> коэффициенты трения графита и дисульфида молибдена (MoS<sub>2</sub>) незначительно снижаются в интервале температур от 0 до 300 °С, после чего происходит их увеличение (особенно резкое, начиная с 450 °С), в то время, как коэффициент трения нитрида бора вплоть до 600 °С претерпевает лишь несущественные изменения.

#### ◆ Заключение

Эффективность модифицирования уплотнений из терморасширенного графита была подтверждена лабораторными и опытно-промышленными испытаниями. Модифицирование позволяет расширить сферу применения уплотнений ТРГ, увеличить межремонтный период и срок их эксплуатации в целом, применять приводы меньшей мощности, обеспечивать сохранность уплотняемых поверхностей, и т.д.

<sup>12</sup> — Данные с сайта данной компании (прим. ред.)

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Коррозия стали 20Х13 в контакте с уплотнениями из терморасширенного графита и пути ее снижения / В.И.Кичигин, И.В.Петухов, М.Ю.Калашикова, О.Ю.Исаев // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2003. Вып. 9. С. 122-128.
2. Коррозия стали 20Х13 в контакте с терморасширенным графитом в нейтральных средах / В.И.Кичигин, И.В.Петухов, М.Ю.Калашикова, О.Ю.Исаев // Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Материалы четвертой международной школы-семинара. Ижевск: Издательский Дом «Удмуртский университет», 2003. С. 35-41.
3. Серосодержащие соединения в терморасширенном графите / М.Ю.Калашикова, Л.А.Мошева, В.И.Карманов // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Сборник тезисов докладов 2ой Международной конференции Российского углеродного общества. М.: Престорк, 2003. С. 116.
4. Примесные соединения в терморасширенном графите / М.Ю.Калашикова, В.Я.Беккер, Н.В.Бородулина, В.И.Карманов // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2002. Вып. 8. С. 127-133.
5. ГОСТ 9.054-75. ЕСЗКС. Материалы консервационные. Масла, смазки и нефтяные ингибированные тонкопленочные покрытия. Методы ускоренных испытаний защитных свойств.
6. М.Ю. Белова, О.Ю. Исаев, Т.М. Кузинова // Коррозионная активность фольги ТРГ в условиях атмосферной коррозии / Коррозия: материалы, защита. 2006. В печати.
7. ГОСТ 9.908. ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.
8. ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнение для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.
9. Анализ дериватограмм окисленного и вспученного графита / К.Е.Махорин, Н.Н.Заяц, С.С.Дончак и др. // Химическая технология. 1990. № 3. С. 44-47.
10. Калашикова М.Ю. Дериватографическое исследование изделий из терморасширенного графита / Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2001. Вып. № 7. С. 82-91.
11. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 256 с.
12. Калашикова М.Ю. Факторы, влияющие на степень окисления изделий из терморасширенного графита / Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2002. Вып. № 8. С. 109-113.
13. ТУ 5728-001-12058737-2005. Кольца уплотнительные из терморасширенного графита. Комплекты колец. Введ. 01.03.2005. Пермь, 2005.
14. Уокер, Русинко, Остин. Реакции углерода с газами // Реакции углерода с газами. Пер. с англ. и франц.. М.: Изд-во Инстр. лит., 1963. С. 9-125.
15. ASTM C 1179-91. Standard Test Method for Oxidation Mass Loss of Manufactured Carbon and Graphite Materials in Air.