

УДК 539.61 + 692.53.001.4 : 006.354

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ

© 2014 г. **П. Е. Юдин, А. П. Амосов**

ООО «Научно-производственный центр «Самара»
Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 24.07.13 г., доработана 02.02.14 г., подписана в печать 27.02.14 г.

П. Е. Юдин – ген. директор ООО «НПЦ «Самара» (443022, г. Самара, Гаражный пр-д, 3, литера Б). E-mail: office@npcsamara.ru.

А. П. Амосов – докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, гл. корп.). E-mail: mvm@samgtu.ru, egundor@yandex.ru.

Рассмотрено воздействие 3 %-ного раствора NaCl и сырой нефти при температуре 80 °C в течение 1000 ч на адгезионную прочность и стойкость к прямому удару образцов внутренних лакокрасочных покрытий, используемых для защиты от коррозии нефтегазопроводных труб. Установлено, что применяемые в настоящее время критерии качества на основании РД 05.00-45.21.30-KTN-005-1-05 не являются полными и не могут достоверно оценивать состояние внутренних покрытий. Показана необходимость оценки степени полимеризации покрытия в исходном состоянии и после лабораторного воздействия. Определены основные закономерности уменьшения адгезионной и ударной прочности: для выдержки в 3 %-ном растворе NaCl основной механизм – хемсорбция и деструкция полимерной основы, а в сырой нефти – старение полимерной основы лакокрасочного покрытия.

Ключевые слова: адгезионная прочность, стойкость к прямому удару, выдержка в средах, моделирование эксплуатационных воздействий, внутренние антикоррозионные покрытия, нефтегазопроводные трубы, защита от коррозии, степень полимеризации.

There was considered impact of 3 % solution of NaCl and crude oil at temperature 80 °C during 1000 h on adhesion strength to normal shock of specimens of inner anti-corrosive coatings, used for protection of corrosion of petroleum pipelines. There was defined that used at present criteria of quality analysis on the base of RD 05.00-45.21.30-KTN-005-1-05 does not full and could not reliable assess quality of inner coatings. There were determined the main regularities of decreasing of adhesive strength and impact resistance: for aging in 3 % of NaCl the main mechanism – chemisorption and destruction of polymeric base, and in crude oil – ageing of polymeric base of lacquer coating.

Key words: adhesion strength, resistance to normal shock, aging in medium, modelling of operating impacts, inner anti-corrosive coatings, oil- and gas pipes, protection from corrosion.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день применение внутренних антикоррозионных полимерных покрытий, изготовленных с применением лакокрасочных материалов, является наиболее распространенным методом защиты от коррозии. Однако существует ряд проблем, которые до сих пор не решены, а именно: невозможность проведения внутритрубной диагностики с целью определения остаточного ресурса покрытия, отсутствие единой методики оценки качества и прогноза ресурса. Поскольку при эксплуатации нефтяных трубопроводов лакокрасочные покрытия (ЛКП), применяемые для защиты внутренней поверхности, подвергаются воздействию агрес-

сивных сред, которые вызывают изменение их свойств, существуют методы, позволяющие моделировать данные воздействия и давать оценку качества ЛКП.

К основным параметрам, определяющим защитное действие покрытия, относят адгезионную и механическую прочность, твердость, эластичность, прочность при ударе, водо- и атмосферостойкость и др. Для определения адгезионной и ударной прочности существует ряд нормативно-технических документов и стандартов [1–5], а также методик, которые описываются в отдельных статьях и монографиях [6–10]. К наиболее распространенным относятся испытания путем гидротермальных воздействий в 3 %-ном растворе NaCl и сырой нефти.

Целью настоящей работы являлось установление изменений параметров адгезионной прочности и стойкости к прямому удару исследуемых образцов нефтегазопроводных труб с внутренними покрытиями после гидротермальных воздействий в 3 %-ном растворе NaCl и сырой нефти, а также анализ применимости полученных результатов для оценки свойств антикоррозионных покрытий.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

При реализации гидротермальных воздействий в качестве агрессивных сред были выбраны 3 %-ный раствор NaCl и сырая нефть, поскольку они являются наиболее распространенными при оценке свойств ЛКП. Температура составляла +80 °С, продолжительность – 1000 ч. Условия проведения испытания были более жесткие,

чем в руководящем документе АК «Транснефть» ВНИИСТ РД 05.00-45.21.30-КТН-005-1-05 [11], в котором, например, максимальная температура испытаний составляет 60 °С. Однако критерии оценки качества покрытий в наших экспериментах остались такими же: не допускается снижение адгезионной и ударной прочности более чем на 50 %.

В качестве объектов исследования были выбраны наиболее распространенные марки внутренних антикоррозионных покрытий, имеющих различные номинальные свойства и качество нанесения на стальные подложки. Часть ЛКП, таких как ТРЭПП-ТР, Аргоф, П-ЭП-585, используются в нефтяной промышленности в течение длительного времени, а другие – ТС3000F, Алмаз, PolyPlex-P – только начинают свой путь.

Для исследования были взяты 10 образцов покрытия, девять из которых имеют эпоксидную основу (два из них марки ТС3000F являются модифицированным новолаком производства

Таблица 1. Марки исследуемых покрытий

№ обр.	Основа	Марка ЛКП	Производитель
1 2	Эпоксидная	ТС3000F	ООО «Хайлонг-Темерсо», г. Екатеринбург
3 4	Эпоксидная	Major Pack MPLAG 14 Major Pack MPAG 96	ЗАО «Торговый дом НПО», г. Москва
5 6 7	Эпоксидная	Аргоф Алмаз «П-ЭП-585»	ООО «Партнер-59», г. Пермь ООО «Алмаз», г. Радужный, ХМАО ООО «УПоРТ», г. Нижневартовск
8 9	Эпоксидная	ТРЭПП-ТР ТРЭПП-ТР-90	ООО «Химик», г. Санкт-Петербург
10	Полиуретановая	PolyPlex-P	ООО «Плазма», г. Бугульма

Таблица 2. Результаты определения адгезионной и ударной прочности лакокрасочных покрытий до и после выдержки в агрессивных средах

Марка ЛКП	Обозначение образца	$\sigma_a^{\text{сред}}$, МПа			$a_{\text{уд}}^{\text{min}}$, Дж		
		Исх. значение	После NaCl	После сырой нефти	Исх. значение	После NaCl	После сырой нефти
ТС3000F	ТМ-1	11,0±0,4	9,7±0,3	12,8±0,3	12	12	12
ТС3000F	Т7	11,5±0,6	12,5±0,2	13,0±0,5	5	6	6
Major Pack MPLAG 14	Т8	10,9±0,6	14,8±0,2	10,1±0,0	12	12	12
Major Pack MPAG 96	Т10	9,9±0,5	7,2±0,2	8,5±0,1	9	5,2	9
Аргоф	Т14	9,4±0,2	5,2±0,2	1,9±0,3	9	9	3
PolyPlex-P	Т16	7,3±0,3	0,1±0,0	10,8±0,2	3	3	3
Алмаз	Т17	0,6±0,9	0,2±0,0	1,4±0,2	–	–	–
П-ЭП-585	У1	18,0±0,5	13,7±0,3	–	15	–	–
ТРЭПП-ТР	ЮК-2	14,9±0,5	7,8±0,0	–	10,5	7,2	–
ТРЭПП-ТР-90	Ю6	14,9±0,7	8,4±0,1	–	10,5	7,2	–

Примечание. Выдержка в 3 %-ном растворе NaCl либо в сырой нефти при $t = 80^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ в течение 1000 ч в соответствии с ГОСТ 9.403.

ООО «Хайлонг-Темерсо»), а одно покрытие произведено на полиуретановой основе (PolyPlex-P от ООО «Плазма») (табл. 1).

Для каждого образца проводилось по 3 параллельных испытания по стандартам ISO 4624-2002 [3], ГОСТ 4765-73 [4].

Полученные значения адгезионной (σ_a) и ударной ($a_{уд}$) прочности покрытий приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные показывают, что влияние продолжительного гидротермального воздействия на прочностные свойства покрытия сводятся к реализации следующих возможных случаев.

1. Выдержка в 3 %-ном растворе NaCl приводит к уменьшению адгезионной прочности большей части исследуемых образцов (80 %), у остальных, наоборот, происходит возрастание данного параметра. Причинами уменьшения значений σ_a являются сорбция покрытием коррозионно-активных веществ из окружающей среды, которые затем диффундируют к металлу, и их последующее взаимодействие с материалом подложки [12]. В результате развивается коррозионная деструкция за счет хлорид-ионов, действие которых заключается в увеличении электропроводности среды, повышении степени растворимости продуктов коррозии и уменьшении экранирующих свойств защитной пленки.

На эксплуатационные характеристики покрытия также оказывает влияние степень отверждения полимерной основы – чем она выше, тем выше прочностные свойства. Для частично полимеризованного ЛКП при нагревании выше температуры стеклования происходит полимеризация свободных функциональных групп полимерной основы и, соответственно, выделение тепла. Чем выше тепловой эффект ($Q_{пол}$) этой реакции, тем меньше была степень полимеризации исходного изделия. Для проверки влияния данного фактора проведена дифференциальная сканирующая калориметрия на приборе ДСК-500 [13], результаты которой представлены в табл. 3.

Для образцов Т7 и Т8 величина теплового эффекта полимеризации $Q_{пол} = 12,3$ и $8,97$ Дж/г соответственно, а для покрытий, полностью отвержденных в заводских условиях, данный параметр составляет 3–5 Дж/г, следовательно, можно ут-

Таблица 3. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образцов Т7 и Т8

Образец	Масса обр., мг	$t_{ст}$ °С	$t_{рел}$ °С	$t_{н.пол}-t_{к.пол}$ °С	$Q_{пол}$ Дж/г	$t_{дестр}$ °С
Т7	16,2	62,7	70	74,7–149,6	12,3	238,0
Т8	11,6	56,9	59,5	60,0–96,1 104,8–165	8,97	253,5

Обозначения температур: $t_{ст}$ – стеклования, $t_{рел}$ – релаксации, $t_{н.пол}$ и $t_{к.пол}$ – начала и конца поляризации, $t_{дестр}$ – деструкции.

верждать о неполной полимеризации покрытий Т7 и Т8 после нанесения.

Покрытие Т7 содержит модифицированную новолаком эпоксидную смолу и отверждается в заводских условиях при повышенной температуре (выше 60 °С) с постоянным контролем степени полимеризации. Основой ЛКП изделия Т8 является эпоксидная смола, отверждение которой проходит при температуре выше 80 °С. В случае неполного завершения полимеризации ЛКП продолжение этого процесса становится возможным в ходе хранения, транспортировки или эксплуатации только при нагревании выше 60 °С и 80 °С соответственно. Недостаточно высокая величина $Q_{пол}$ скорее всего связана с неправильной реализацией технологии сушки, а именно: высоким градиентом или большими перепадами температур в сушильной камере либо недостаточным временем пребывания в ней трубы.

Подтверждением данного факта может служить пример доработки технологии сушки на заводе ООО «Темерсо-инжиниринг» (г. Екатеринбург). На данном производстве была высокая отбраковка изделий по параметру ударной прочности ($a_{уд}$), что было связано с недостаточной степенью полимеризации: $Q_{пол} = 12,3$ Дж/г (обр. Т7). После доработки технологии тепловой эффект полимеризации снизился и колебался в диапазоне 3,70–3,82 Дж/г. При этом значение $a_{уд}$ возросло с 3 до 12 Дж (обр. ТМ-1).

2. После выдержки в 3 %-ном растворе NaCl адгезионная прочность у большинства исследуемых изделий снизилась в допустимых пределах, исключение составляют образцы Т16 и Т17, у которых она уменьшилась на 99 и 67 % соответственно. На них после такого воздействия появились многочисленные вздутия и отслоения полимерного слоя (рис. 1 и 2), т. е. при набухании покрытия произошло снижение межмолекулярных взаимодействий в полимере ЛКП, что вызвало уменьшение величины σ_a .

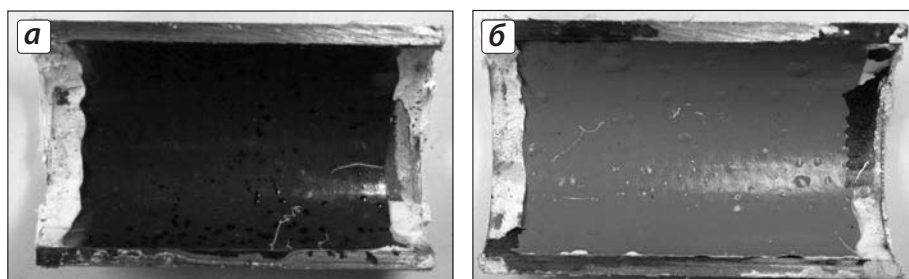


Рис. 1. Внешний вид образцов с покрытиями Т16 (а) и Т17 (б) после выдержки в 3 %-ном растворе NaCl

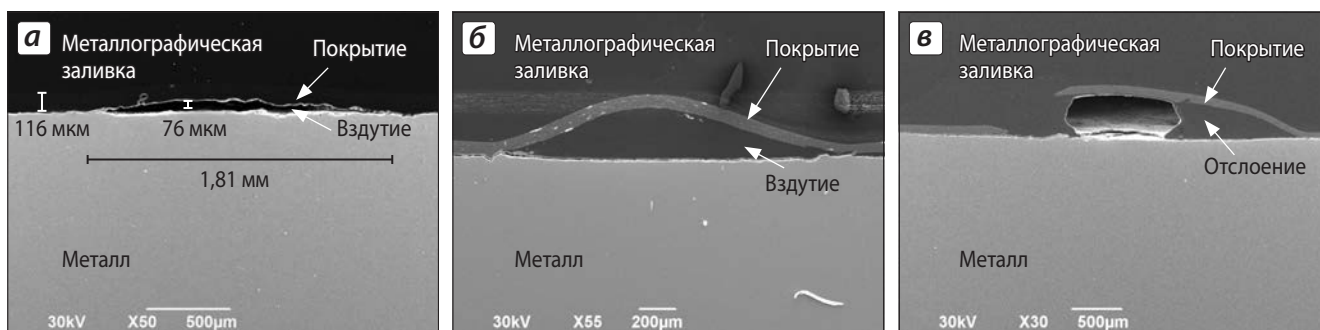


Рис. 2. Внешний вид вздутий и отслоений покрытий Т16 (а) и Т17 (б, в) в сечении шлифа

3. Выдержка в сырой нефти привела к противоположным результатам изменения адгезионной прочности. Для большей части (60 %) исследуемых изделий она повысилась. При этом увеличение σ_a у образцов ТМ-1, Т7, Т12 и Т17 также обусловливается недостаточной степенью отверждения лакокрасочного покрытия, как и в случае с 3 %-ным раствором NaCl. Отверждение покрытия Т16 в заводских условиях происходит за счет влаги, содержащейся в воздухе или другой контактирующей среде, и полимеризация ее основы продолжается после изготовления в процессе хранения, транспортировки и эксплуатации. Эта специфика данного ЛКП и обуславливает высокую величину теплового эффекта реакции полимеризации, которая составляет 13,7 Дж/г (для полностью полимеризованных покрытий $Q_{\text{пол}} < 5$ Дж/г).

В отличие от 3 %-ного раствора NaCl сырая нефть является неполярной средой и практически не реагирует с металлами, следовательно, коррозионного разрушения не происходит. Уменьшение адгезионной прочности после выдержки в нефти происходит за счет старения полимерной основы лакокрасочного покрытия под действием среды при повышенной температуре, а также вследствие адсорбции и набухания. Причем у большинства исследуемых объектов снижение значений σ_a не превысило допустимых пределов, кроме образца

Т14 (σ_a упало на 80 %). На нем в результате взаимодействия с компонентами сырой нефти появились вздутия. Из результатов оптической микроскопии установлено, что в этих местах покрытие разрушилось, и испытательная среда стала контактировать с металлической подложкой. Данный факт говорит о недопустимо низких защитных свойствах данной марки ЛКП по отношению к компонентам сырой нефти (по критериям оценки качества ВНИИСТ РД 05.00-45.21.30-КТН-005-1-05 [11]).

4. Выдержка в 3 %-ном растворе NaCl привела к уменьшению ударной прочности у 37,5 % исследуемых образцов, а к увеличению – у 12,5 %. Так, для изделий с ЛКП марок Т10, ЮК-2 и Ю6 после такого воздействия стойкость к прямому удару снизилась, что, видимо, связано с разрушением полимерной основы. А у покрытия Т7 произошло увеличение этого параметра. Данный образец изначально обладал низкой ударной прочностью ($a_{\text{уд}} < 5$ Дж), что может быть связано с нарушением технологии нанесения и сушки ЛКП. Об этом также свидетельствует высокое значение экзотермической реакции полимеризации ($Q_{\text{пол}} = 12,3$ Дж/г), установленное методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

5. После выдержки в сырой нефти ударная прочность ЛКП изменяется незначительно. Для

объекта Т14 произошло уменьшение $a_{уд}$ до недопустимо малого значения (на 67 %), что, видимо, связано с неудовлетворительным качеством покрытия. Увеличение стойкости к прямому удару для ЛКП образца Т7, как и в случае с 3 %-ным раствором NaCl, обуславливается увеличением степени его отверждения после выдержки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, после выдержки образцов лакокрасочных покрытий в среде 3 %-ного раствора NaCl и сырой нефти наблюдаются противоположные тенденции по изменению значений адгезионной прочности по сравнению с исходными значениями. Из выявленных закономерностей можно сделать следующие практически важные выводы.

Рассмотренные методы выдержки в NaCl и сырой нефти отличаются механизмом взаимодействия среды с лакокрасочным покрытием изделий. 3 %-ный раствор NaCl является химически активной средой для исследуемых образцов, а сырая нефть, наоборот, – физически активной. Уменьшение значений адгезионной и ударной прочности изучаемых образцов после выдержки в 3 %-ном растворе NaCl происходит за счет хемосорбции и деструкции полимерной основы ЛКП, а после воздействия сырой нефти – за счет старения полимерной основы лакокрасочного покрытия под действием среды при повышенной температуре вследствие адсорбции и набухания.

Гидротермальные испытания образцов окрашенных изделий в 3 %-ном растворе NaCl и сырой нефти показали противоположные результаты по изменению адгезионной прочности. В случае ее уменьшения полученные данные позволяют оценить качество и потребительские характеристики (барьерные свойства) ЛКП. Но увеличение адгезионной прочности после выдержки в среде не дает реальной оценки их качества и эксплуатационных свойств в связи с недостаточным контролем степени отверждения полимерной основы лакокрасочных покрытий на заводах-изготовителях. Необходим контроль степени полимеризации ЛКП на производстве.

Увеличение значений адгезионной и ударной прочности исследуемых образцов после выдержки в 3 %-ном растворе NaCl и сырой нефти проис-

ходит за счет недостаточной степени отверждения лакокрасочных покрытий.

Поскольку выдержка в 3 %-ном растворе NaCl и сырой нефти приводит к противоположным результатам, для комплексной оценки потребительских свойств необходимо проводить данные исследования совместно.

Общепринятые на настоящий момент времени критерии контроля качества покрытий после лабораторных воздействий (снижение исходных показателей не более чем на 50 %) являются недостаточными. Как видно из представленных результатов, даже при незначительном снижении адгезии может происходить деструкция полимера с потерей барьерных свойств. Для достоверной оценки потребительских свойств, кроме изложенных в РД 05.00-45.21.30-КТН-005-1-05 методов контроля, необходимо производить комплекс исследований, включающий:

- определение сплошности покрытия;
- электронную и/или оптическую микроскопию для выявления вздутий, растрескиваний и других нарушений сплошности;
- дифференциальную сканирующую калориметрию для оценки степени полимеризации покрытия в исходном состоянии и после лабораторного воздействия.

Требуется разработка нормативной документации, отвечающей критериям необходимости и достаточности и включающей все методы контроля и лабораторных воздействий, способных более достоверно оценить комплекс потребительских свойств и срок эксплуатации нефтегазопроводных труб с внутренними антикоррозионными лакокрасочными покрытиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9.403-80. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1980.
2. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. М.: Изд-во стандартов, 1978.
3. ISO 4624-2002. Краски, лаки и пластиковые покрытия. Испытания на прочность покрытия для определения адгезии. 2002.
4. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. М.: Изд-во стандартов, 1973.
5. ГОСТ 9.409-88. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию нефтепродуктов. М.: Изд-во стандартов, 1988.

6. Санжаровский А. Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974.
7. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978.
8. Плугатырь В. И. Повышение адгезионной прочности и ресурса эпоксифенольных лакокрасочных покрытий нефтегазового оборудования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский гос. нефтяной техн. ун-т, 2004.
9. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988.
10. Bockenheimer C., Fata D., Possart W. New Aspects of Aging in Epoxy Networks. II. Hydrothermal Aging. Saarbruecken, Germany: Saarland University, 2004.
11. РД-05.00-45.21.30-КТН-005-1-05. Правила антикоррозионной защиты резервуаров. М.: ОАО «АК «Транснефть», 2005.
12. Чмутов К. В. Сорбция. М.: «Первая Образцовая типография им. А.А. Жданова», 1957.
13. Мощенский Ю. В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.

Уважаемые авторы и читатели!

Предлагаем вам подписаться на журнал

«Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия»

Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогам АО «Роспечать» (индекс **80752**) и АПР, т. 1 (индекс **44337**), а также непосредственно в редакции

Журнал выходит 4 раза в год

Стоимость подписки на II полугодие 2014 г. составляет **2400** руб.

Справки по тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru