

- крытий: формирование структуры, фазового состава и свойств электроэрозионно-стойких покрытий методом электровзрывного напыления. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publ. GmbH & Co. KG, 2012.
6. Жмакин Ю. Д., Романов Д. А., Будовских Е. А. и др. // Пром. энергетика. 2011. № 6. С. 22.
 7. Багаутдинов А. Я., Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2007.
 8. Пат. 2011137788 (РФ). Композиционный электрически взрываемый проводник для электровзрывного напыления покрытий и электровзрывного легирования поверхности металлов и сплавов / Д. А. Романов, Е. А. Будовских, В. Е. Громов. 2013.
 9. Панин В. Е., Панин А. В., Моисеенко Д. Д. и др. // Докл. АН. 2006. Т. 409, № 5. С. 1.
 10. Будовских Е. А., Громов В. Е., Романов Д. А. // Докл. АН. 2013. Т. 449, № 1. С. 25.

УДК 539.61 + 667.64.001.4.006.35414

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ТЕРМОСТАРЕНИЯ И ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ

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

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

Статья поступила в редакцию 09.10.13 г., доработана 12.11.13 г., подписана в печать 27.11.13 г.

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.

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

Рассмотрено влияние циклического изменения температуры (от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и продолжительного (1000 ч) теплового воздействия ($+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) на адгезионную прочность и стойкость к прямому удару лакокрасочных покрытий. Выведены основные закономерности и сделаны практически значимые выводы о нецелесообразности применения данных испытаний для оценки качества внутренних антикоррозионных покрытий нефтегазопроводных труб.

Ключевые слова: термостарение, термоциклирование, лакокрасочные покрытия, адгезионная прочность, стойкость к прямому удару, эпоксидные покрытия, эпоксидно-новолачные покрытия, полиуретановое покрытие.

There was considered influence of cyclical variation of temperature (from $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) and duration (1000 h) of thermal impact ($+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) on adhesive strength and resistance to direct stroke of paint coating. There were concluded the main regularities and made practically meaningful conclusion on uselessness of application of testing data for assessment of inner corrosion-resistant coatings of oil and gas pipes.

Key words: thermal ageing, thermal cycling, paint coatings, adhesive strength, resistance to direct stroke, epoxy coatings, epoxy novolac coatings, polyurethane coatings.

ВВЕДЕНИЕ

Надежность нефтяных трубопроводов с внутренними антикоррозионными полимерными покрытиями (ВАКПП) существенно зависит от их состояния. Известно, что под влиянием условий эксплуатации (таких, как температура, воздействие кислот или щелочей, механический износ и др.) изменяются защитные свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП). Существует ряд нормативных документов [1–3], в которых приводятся различные методы контроля качества внутренних антикоррозионных покрытий. Од-

нако единой методики оценки потребительских свойств на сегодняшний день не существует, в связи с чем необходима выработка определенных и непротиворечивых критериев, характеризующих свойства и качество покрытий [4]. Под воздействием температур в ЛКП проходят сложные процессы, вызывающие изменение их состава, структуры, физико-химических и механических показателей и др. [5]. В нашей предыдущей работе [6] исследовано влияние гидротермальных воздействий, т. е. температуры в жидких средах (3%-ном водном растворе NaCl и сырой нефти), на ударную и адгезионную прочность

Таблица 1. Состав и предназначение объектов лакокрасочных покрытий

Обозначение образца*	Марка ЛКП	Основа	Производитель	Предназначение
Ю6	ТРЭПП-ТР-90	Эпоксидная краска	ООО «Химик», г. Санкт-Петербург	Защита внутренней поверхности труб нефтяного сортамента, транспортирующих водонефтегазовые среды, нефть, нефтепродукты, а также воду промышленного и питьевого назначения
ТМ-1 Т7	ТС3000F	Эпоксидно-новолачное лакокрасочное покрытие	ООО «Хайлонг-Темерсо», г. Екатеринбург	Защита внутренней поверхности насосно-компрессорных труб (НКТ)
Т8	MajorPack MPLAG 14	Эпоксидная краска	ЗАО «Торговый дом НПО», г. Москва	Внутренняя барьерная защита системы от асфальтосмолапарафиновых отложений (АСПО)
Т10	MajorPack MPAG 96	Эпоксидная краска	ЗАО «Торговый дом НПО», г. Москва	Скважины, осложненные основными коррозионными факторами. Комплексная защита НКТ от CO ₂ - и H ₂ S-коррозии, кислотных обработок, АСПО и пр.
Т12	MajorPack MPAG 58	Эпоксидная краска	ЗАО «Торговый дом НПО», г. Москва	Многофакторная защита от основных осложняющих факторов нефтедобычи (солевая коррозия, CO ₂ -коррозия, АСПО и пр.)
Т14	Аргоф	Эпоксидная краска	ООО «Партнер-59», г. Пермь	Внутренние и наружные работы на металлических и неметаллических поверхностях
Т16	PolyPlex-P	Полиуретановая краска	ООО «Плазма», г. Бугульма, Татарстан	Защита внутренней поверхности НКТ
Т17	Алмаз	Эпоксидная краска	ООО «Алмаз», г. Радужный, ХМАО	Защита внутренней поверхности НКТ
У1	П-ЭП-585	Порошковая эпоксидная краска	ЗАО «УлоРТ», г. Нижневартовск, ХМАО	Противокоррозионная защита внутренней и наружной поверхностей труб для транспортировки нефти, а также труб холодного и горячего хозяйственного питьевого водоснабжения Защита от коррозии различных металлоизделий, эксплуатируемых в агрессивных средах, в том числе нефтепромыслового оборудования
ЮК-2	ТРЭПП-ТР	Эпоксидная краска	ООО «Химик», г. Санкт-Петербург	Защита внутренней поверхности труб нефтяного сортамента, транспортирующих водонефтегазовые среды, нефть, нефтепродукты, а также воду промышленного и питьевого назначения

* Маркировка образцов покрытий присвоена организацией, проводившей исследования.

ВАКПП [7, 8] и сделаны выводы о применимости методов на основе этих воздействий для оценки качества покрытий. В настоящей статье рассматривается влияние температурных воздействий в воздушной среде на аналогичные характеристики лакокрасочных покрытий.

Целью работы являлось установление применимости методов статического и циклического воздействий температуры для определения качества внутренних антикоррозионных покрытий трубопроводов.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве объектов исследования использовались известные материалы, применяемые в нефтяной промышленности в течение долгого времени, эксплуатационная надежность которых подтверждена опытом эксплуатации на месторождениях Западной Сибири (марки ТРЭПП-ТР, П-ЭП-585), и новая для этого рынка продукция. Данные по составу лакокрасочных покрытий и их назначению представлены в табл. 1.

Эпоксидные ЛКП обладают высокими адгезионными и механическими свойствами, износостойкостью, стойкостью к минерализованным водным средам, щелочам, слабым растворам кислот и т. п., а модифицированные новолаком, они,

кроме того, приобретают повышенную водо- и кислотостойкость. Полиуретановым покрытиям присущи хорошие адгезионные и электроизоляционные характеристики, высокая износостойкость, а также стойкость к действию воды, бензина, масел и растворителей.

Для образцов приведенных выше марок ЛКП выполнены исследования их адгезионной (σ_a) (методом отрыва грибка в соответствии с ИСО 4624) и ударной ($a_{уд}$) прочности (диаметр бойка 20 мм, груз массой 3 кг в соответствии с ИСО 6272) после длительного теплового воздействия (ТВ) и циклического изменения температуры (ТЦ).

Нагрев производился при умеренно повышенных температурах (60 ± 2 °С) посредством выдержки образцов ЛКП в сушильном шкафу в течение 1000 ч в соответствии со стандартом ИСО 3248 [9].

Циклическое изменение температур осуществлялось в диапазоне от -60 °С до $+60$ °С (± 2 °С) в количестве 15 циклов в соответствии с ГОСТ 27037-86 [10]. В течение одного цикла образцы помещались на 1 ч в сушильный шкаф при заданной величине $t = 60$ °С, затем перемещались на 1 ч в морозильную камеру при -60 °С, после этого выдерживались 15 мин при комнатной температуре и осматривались на наличие разрушений.

Полученные значения адгезионной и ударной прочности покрытий приведены в табл. 2. Там же

Таблица 2. Результаты определения адгезионной и ударной прочности ЛКП до и после температурных воздействий

Маркировка образца	$\sigma_a^{ср}$, МПа			$a_{уд}^{min}$, Дж		
	Исх. значение	После ТЦ*	После ТВ**	Исх. значение	После ТЦ*	После ТВ**
ТМ-1	11,5±0,6	10,5±0,5	11,7±0,8	12	12	12
Т7	11,0±0,4	10,0±0,5	12,3±0,7	5	4,5	6
Т8	10,9±0,6	8,2±0,5	9,6±0,6	12	12	12
Т10	9,9±0,5	9,2±0,8	9,8±0,6	9	9	9
Т12	9,9±0,5	10,2±0,6	11,4±0,8	–	–	–
Т14	9,4±0,2	4,7±0,7	6,0±0,6	9	9	9
Т16	7,3±0,3	13,6±0,8	8,3±0,6	3	3	3
Т17	0,6±0,9	2,6±1,4	0,4±0,4	–	–	–
У1	18,0±0,5	18,1±0,6	21,9±0,4	15	15	15
ЮК-2	14,9±0,5	11,3±0,4	18,6±0,6	10,5	10,5	10,5
Ю6	14,9±0,7	13,0±0,6	13,2±0,6	10,5	10,5	10,5

*Циклическое изменение температур производилось в диапазоне от -60 °С до $+60$ °С (± 2 °С) в количестве 15 циклов согласно ГОСТ 27037-86.

**Тепловое воздействие осуществлялось при 60 ± 2 °С в течение 1000 ч в соответствии с ИСО 3248.

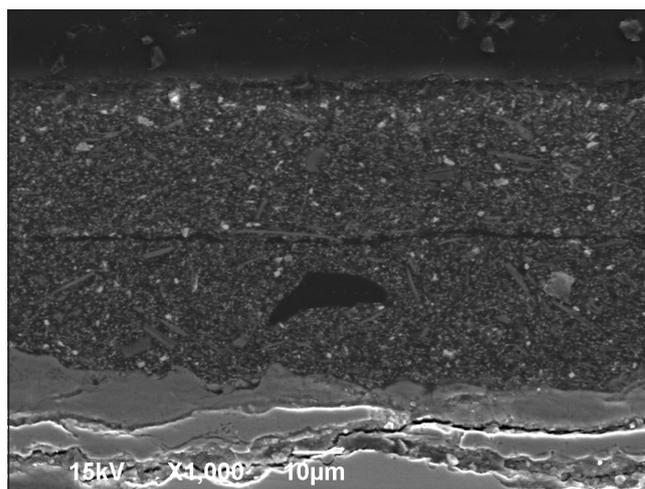
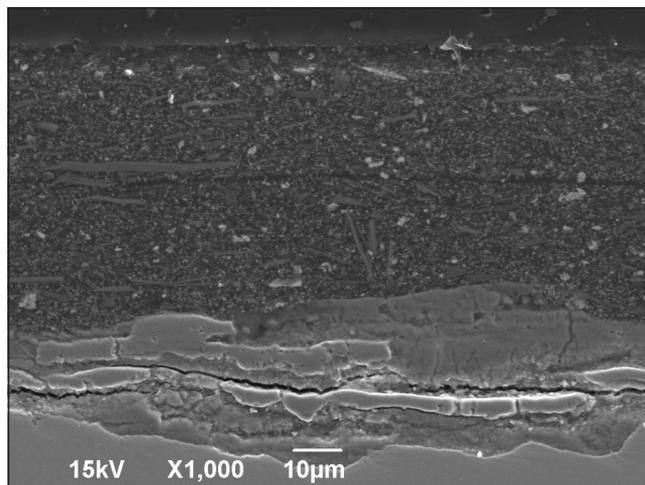
даны средние квадратичные отклонения значений σ_a (для 3 измерений каждой величины). Для энергии прямого удара ошибка измерения принята равной 1,5 Дж (ошибка прибора), поскольку в качестве показателя $a_{уд}$ используется минимальное значение энергии удара, необходимой для разрушения покрытия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных результатов испытаний (см. табл. 2) видно, что исходная адгезионная прочность основной массы покрытий выше 7 МПа, и только один образец (Т17, производитель ООО «Алмаз») обладает крайне малым значением $\sigma_a = 0,6$ МПа. Очевидно, это связано с неудовлетворительно низким качеством данного покрытия. Методами электронной микроскопии установлено присутствие окалины под ЛКП (см. рисунок), что является грубым нарушением технологии окрашивания металлических конструкций (ГОСТ 9.402-2004).

Значения энергии удара покрытий в исходном состоянии для большинства образцов превышают 5 Дж. Исключением является ЛКП Т16 (марка PolyPlex-P), которое обладает низкой стойкостью к ударным нагрузкам ($a_{уд} = 3$ Дж), по-видимому, из-за высокой эластичности материала (полиуретан).

Из сравнения значений адгезионной прочности ЛКП до и после тепловых воздействий видно, что ее изменение носит несистематический характер. Так, у покрытий ТМ-1, Т10 и Т17 величина σ_a изменяется в пределах ошибки измерения, у образцов Т-8, Ю6 она снижается незначительно (менее 12 %), Т14 теряет более 36 % от исходного значения адгезионной прочности, а у образцов Т7, Т12, Т16, У1 и ЮК-2, напротив, обнаружено ее возрастание. Очевидно, различие в поведении ЛКП связано с результатами действия различных реакций, протекающих при их длительном нагревании. Основными из них являются химические процессы завершения полимеризации (за счет реакции между свободными функциональными группами) и термического старения полимерной основы материала покрытия. Первый – повышает степень сшивки и молекулярную массу полимера, а второй – их снижает, и в зависимости от того, какой процесс доминирует, происходит со-



Электронные микрофотографии шлифа продольного сечения поверхности образца Т17

Окалина на границе металл–покрытие

ответственно увеличение или уменьшение адгезионной прочности покрытия. Например, для двух различных образцов Т7 и ТМ-1 одной и той же марки покрытия ТС3000F наблюдается либо повышение этой величины, либо ее сохранение на прежнем уровне.

Для определения влияния степени отверждения на результаты лабораторных воздействий использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии [11] (пробы массой 10 мг, скорость нагрева 16 °С/мин, алюминиевые тигли, атмосфера воздуха, прибор ДСК-500). Установлено, что тепловой эффект завершения реакции полимеризации для покрытия первого образца (Т7) в 2,7 раза выше. Это говорит о том, что процесс полимеризации его основы не был завершен в полной мере в ходе производства, и он продол-

жает протекать во время длительного теплового воздействия, вследствие чего повышается адгезионная прочность.

Аналогичная несистематичность изменения величины σ_a происходит и при циклическом изменении температуры. Для образцов Т12 и У1 она остается неизменной в пределах ошибки измерения; у покрытий ТМ-1, Т7 и Т10 наблюдалось ее незначительное снижение $\sim 10\%$, для Т-8, Т14, ЮК-2 и Ю6 уменьшение адгезии составило 10–50%, а для образцов Т16 и Т17 произошло возрастание этого параметра.

В данном случае, кроме описанных выше процессов, решающее влияние оказывают образование и развитие микротрещин, которые происходят вследствие воздействия циклического изменения температуры при наличии внутренних напряжений в материале ЛКП. Поэтому в среднем (если исключить сильно выбивающиеся из общей статистики значения σ_a для образцов Т16 и Т17) при циклическом изменении температуры происходит снижение адгезионной прочности покрытий на 14,8%, а при тепловом воздействии – ее увеличение на 1,6%. Кроме того, процесс микрорастрескивания приводит к уменьшению σ_a тех покрытий (обр. ТМ-1, Т7 и ЮК2), адгезия которых возрастает при длительном тепловом воздействии.

Интересно отметить, что на ударную прочность ЛКП большинства образцов упомянутые выше процессы не оказывают столь значительного влияния. Исключением является Т7, для которого происходит увеличение необходимой для разрушения энергии удара на 20% после теплового воздействия и ее уменьшение на 10% после циклического изменения температуры. Такое поведение данного образца обусловлено более низкой степенью полимеризации полимерной основы его покрытия по сравнению с другими ЛКП аналогичной марки.

Таким образом, влияние циклического изменения температуры и теплового воздействия на ударную и адгезионную прочность лакокрасочных покрытий сводится к следующим закономерностям.

1. Изменение адгезионной и ударной прочности покрытия в процессе длительного теплового воздействия и циклического изменения температуры представляет собой результат протекания двух противоположных процессов: полимеризации и деструкции основы ЛКП.

2. На адгезионную и ударную прочность при циклическом изменении температуры определяющее влияние оказывает процесс развития микротрещин, обусловленный циклическим расширением/сжатием ЛКП и разностью коэффициентов линейного расширения материала подложки и покрытия. Эта зависимость осложняется протеканием реакции полимеризации покрытия.

3. Циклическое изменение температуры оказывает более значительное влияние на адгезионную и ударную прочность покрытия, чем длительное тепловое воздействие.

ВЫВОДЫ

Из выявленных закономерностей можно сделать следующие практически важные выводы:

1. Характеристика относительного снижения адгезионной прочности покрытия после температурных воздействий позволяет оценить его качество и потребительские свойства (стойкость к циклическому изменению температуры и тепловому воздействию) только при условии полного завершения полимеризационных процессов в материале ЛКП. В противном случае критерием оценки может служить только величина усилия отрыва покрытия в исходном состоянии. В то же время степень полимеризации на заводах-изготовителях зачастую не контролируется и далеко не всегда близка к максимальному значению¹. Поэтому использование характеристики относительного снижения адгезионной прочности покрытия после температурных воздействий в периодическом контроле качества для изделий теряет свой смысл. Тем не менее при использовании образцов-свидетелей, подготовленных с выполнением условия полного завершения полимеризации, она может применяться в целях определения присущих данной марке ЛКП потребительских свойств.

2. Поскольку зависимость ударной прочности от температурных воздействий имеет слабо выраженный характер, этот показатель не может использоваться для оценки качества и потребительских свойств покрытия.

¹ 100%-ная степень полимеризации для сшитых полимеров (которыми являются основная масса внутренних покрытий трубопроводов) невозможна, тем не менее она может достигать определенного порогового значения, при котором процесс полимеризации останавливается [12].

3. Испытание статическим тепловым воздействием в воздушной среде менее информативно по сравнению с методом циклического изменения температуры, который является более экспрессным, охватывает большее количество и широкий диапазон воздействий разнообразных процессов и поэтому отличается большей объективностью. Но следует отметить, что в случае применения гидротермальных воздействий рассмотренные методы температурных воздействий на воздухе не дают дополнительной информации и являются избыточными.

ЛИТЕРАТУРА

1. ТУ 1390-003-52534308-2008. Трубы стальные диаметром 89–720 мм с наружным двухслойным полиэтиленовым покрытием и внутренним двухслойным эпоксидным покрытием. Нижневартовск: ЗАО «УпоРТ», 2008.
2. ТУ 1381-012-00154341-2002. Трубы стальные диаметром 102–530 мм с внутренним защитным покрытием на основе порошковых эпоксидных композиций. Екатеринбург: ООО «Предприятие Трубопласт», 2002.
3. ТУ 139000-012-01297858-2001. Трубы стальные диаметром 114–720 мм с внутренним изоляционным покрытием на основе эпоксидного материала с высоким сухим остатком. Нефтеюганск: ООО «ЮКОРТ», 2001.
4. Юдин П. Е., Александров А. В., Иоффе А. В. // Коррозия ТНГ. 2012. Май. С. 12–14.
5. Протасов В. Н. Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли. М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2007.
6. Юдин П. Е., Амосов А. П. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 2. С. 63–68.
7. ISO 4624-2002. Краски и лаки. Определение адгезии методом отрыва.
8. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. М.: Изд-во стандартов, 1973.
9. ГОСТ Р 53651-2009 (ИСО 3248:1998). Материалы лакокрасочные. Метод определения теплового воздействия. М.: Изд-во стандартов, 2009.
10. ГОСТ 27037-86. Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости к воздействию переменных температур. М.: Изд-во стандартов, 1986.
11. Мощенский Ю. В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143–144.
12. Bockenheimer C., Fata D., Possart W. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 91. P. 361–377.

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 I полугодие 2015 г. составляет **2600** руб.

Справки по тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru