

14

Метод ускоренного испытания ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОКРЫТИЙ ТРУБОПРОВОДОВ

В.К. Скубин,
И.М. Пискарев

Вопрос о прогнозировании срока службы полимерных покрытий нефтегазопроводов при катодной поляризации представляет большой практический интерес.

Катодная поляризация позволяет определить, будет ли покрытие обеспечивать надёжный адгезионный контакт, но не даёт ответа на вопрос, как будет изменяться адгезия при старении покрытия. В связи с этим делаются попытки разработать новые методики прогнозирования.

В работе [1] предложен метод прогнозирования, основанный на измерении силы отрыва «грибка» с приклеенным к нему материалом покрытия для разных времен отслаивания при требуемой температуре. Основой метода является уравнение Аррениуса, связывающее скорость химической реакции с температурой. Здесь следует особо подчеркнуть, что уравнение Аррениуса относится к случаю протекания одной химической реакции. Старение полимера является сложным многостадийным процессом. В суммарное выражение для скорости реакции энергии активации отдельных стадий могут входить с разными знаками [2]. Из-

вестны случаи, когда скорость суммарной реакции оказывается мало зависящей от температуры.

Прочность адгезионного контакта полимерное покрытие – материал трубы определяется свойствами клеевого слоя между металлом и полимером. При старении и разрушении клеевого слоя, прочность адгезионного контакта уменьшается, и, как следствие, может увеличиться скорость катодного отслаивания.

Отслаивание покрытия от металла происходит вследствие статической усталости, обусловленной комплексным воздействием внешней среды. Предложенное в работе [1] испытание при заданной температуре (видимо, повышенной) и разных нагрузках, прикладываемых к покрытию, никак не связано с реальными условиями внешней среды при эксплуатации трубопровода. Полученные в работе [1] зависимости носят чисто формальный характер и не имеют никакой физической основы.

В работе [3] описывается методика прогнозирования ожидаемого срока службы наружного ленточного или экструдированного покрытия нефтегазопроводов по критерию «время до отслаивания от металла при катодной поляризации». Испытания образцов в условиях катодной поляризации проводят в специальной ячейке на двух базах времени при заданной температуре. Отслаивание производят при той же температуре, при которой проводили в ячейке. Полученные экспериментальные данные используют для расчёта ожидаемого срока службы по выбранному критерию. Представленная методика фактически предполагает, что единственным фактором старения покрытия является механическая усталость. При этом не делается никаких попыток связать механические нагрузки, используемые при испытаниях, с фактическими механическими нагрузками, действующими на покрытие в реальных условиях эксплуатации.

Механическая усталость не является единственным фактором старения. Важнейшим фактором старения является термоокислительная деструкция, происходящая под действием всех активных факторов среды, к числу которых кроме механической нагрузки от-

носятся влажность, химический состав среды, с которой контактирует покрытие, наличие кислорода, температура эксплуатации. Поэтому трудно представить, как полученный автором работы [3] результат может быть связан с реальным сроком службы.

Методика прогнозирования срока службы адгезионного соединения, основанная на физически ясных концепциях, сформулирована авторами работ [4, 5]. В этих работах старение покрытия, нанесённого на образец металла трубы, производится в естественных условиях эксплуатации (температура, влажность, химический состав жидкости, с которой контактирует покрытие, реальная механическая нагрузка). Ускорение естественных процессов происходит под действием рентгеновского излучения с определёнными характеристиками. Пересчёт времени старения в данных условиях на время естественного старения происходит по законам подобия, сформулированным в работах [4, 5]. Обеспечив требуемое время старения, можно провести тест на катодное отслаивание и определить, будет ли покрытие отслаиваться после интересующего времени эксплуатации.

Авторами был разработан метод уско-

ренного радиационно-иницированного старения полимерных материалов. Актуальность метода заключается в том, что в настоящее время задача достаточно надежного предсказания стабильности полимеров еще далека от своего решения. Метод защищен авторскими свидетельствами СССР [4, 5] и был использован для испытания долговечности большого числа антикоррозионных пленок и покрытий. Проданы лицензии на способ испытания полимерных материалов зарубежным фирмам Кендалл, Нитто, Фурукава.

Сущность метода. Традиционно различают термическое, термоокислительное, фото- и радиационно-химическое разрушение, хемодеструкцию под влиянием агрессивных сред (кислот, щелочей, озона и др.), механодеструкцию, биологическое и микробиологическое разрушение, разрушение полимеров под действием лазерного, космического излучений, пламени и т.д. [6]. Анализируемое в работе радиационно-иницированное старение позволяет моделировать термоокислительную деструкцию материала в конкретных условиях внешней среды (температура, влажность, непосредственный контакт с веществами, влияющими на старение).



15 лет на рынке профессиональной антикоррозионной защиты



Industrial Protective Coatings

Тел./факс: (495) 507-2701
221-0150, 507-2702
www.ipcgroup.ru

Возможность такого моделирования заключается в следующем. Химический процесс разрушения обусловлен широким ассортиментом активных частиц (радикалов, ионов, неустойчивых молекул), инициирующих старение и разнообразными механизмами, ответственными за развитие процесса. Наиболее важны радикальные и радикально-цепные механизмы, они играют ведущую роль в процессах термического, термоокислительного, радиационного, фотохимического разрушений, или механохимической деструкции, а также в процессах, протекающих под влиянием электрических разрядов, лазерного и космического излучений.

Первой стадией традиционно является инициирование старения. Развитие процесса происходит практически независимо от того, какой была природа инициирования. Например, фото- и радиационное старение протекают через те же самые элементарные реакции, что и термическое старение [7]. Поэтому, инициируя образование радикалов с помощью ионизирующего излучения, можно ускорить первую стадию процесса старения, предоставив возможность остальным стадиям протекать так же, как при эксплуатации материала или изделия. Тем самым можно ускорить термоокислительную деструкцию материала и воспроизвести режим старения, определяемый внешней средой (влажность, температура). Условия, необходимые для реализации такого режима инициирования, рассмотрены в работе [8].

Источником ионизирующего излучения может быть рентгеновская трубка или радиоактивный изотоп, обеспечивающие поток рентгеновского излучения с энергией фотонов до 45 кэВ. Конструктивное осуществление способа для старения полимерных материалов (пленок) с использованием рентгеновской трубки в качестве источника излучения рассмотрено в работе [5]. Допустимая мощность поглощенной дозы определяется свойствами материала, подвергаемого старению, и конструкцией образца, а именно скоростью диффузии кислорода вглубь образца, т.к. скорость диффузии должна быть не меньше скорости расходования кислорода в процессе окислительной деструкции в реальных условиях. Характерной особенностью подземной коррозии является большое различие (в десятки тысяч раз) в скорости доставки кислорода к поверхности покрытия подземных тру-

бопроводов в разных почвах.

Сокращение времени испытаний.

За счет ускоренного инициирования полное время достижения определенной степени износа сокращается по сравнению с естественным старением. На основании соотношений, выведенных в работе [4], можно получить отношение времени достижения заданного уровня поврежденности (которая может быть зарегистрирована каким-либо физико-химическим методом) при естественном старении t_0 к времени достижения той же степени поврежденности при ускоренном старении t_k этого же материала покрытия (например полиэтилена)

$$\frac{t_0}{t_k} = \frac{150,0}{\delta} \cdot \sqrt{\frac{\exp\left(-\frac{Ed}{RT}\right)}{P_0}} \quad (1)$$

где δ – толщина слоя материала, подвергающегося старению (мм); $Ed = 40$ кДж/моль – энергия активации диффузии кислорода в ПЭ; $R = 8,314$ Дж/моль.град – газовая постоянная; P_0 – мощность поглощенной дозы (Гр/с), эквивалентная воздействию окружающей среды.

Эта зависимость описывается выражением $t_0/t_k = A/\delta$, где $A = 661,7; 500,0; 399$ и 326 для температур 20, 40, 60 и 80°C соответственно, толщина слоя δ выражена в мм. Отсюда видно, что ускоренное радиационно-иницированное старение наиболее выгодно (по времени ускоренного старения) использовать для тонких слоев материала толщиной порядка миллиметра. Это связано с ограничениями, накладываемыми скоростью диффузии, т.к. с увеличением толщины материала до 5-10мм уменьшается допустимая корректная мощность дозы излучения, позволяющая протекать окислительной деструкции в кинетическом режиме, и тем самым уменьшается максимальная скорость инициирования, которую можно использовать при ускоренных испытаниях.

Зависимость от коэффициента диффузии.

Время ускоренного старения ограничивается скоростью диффузии кислорода в образец. Кислород расходуется в толще образца в процессе термоокислительной деструкции. Чем толще образец, тем медленнее диффузия во внутренние слои и тем меньшая мощность поглощенной дозы излучения может быть использована для искусственного старения. Из-за уменьшения скорости инициирования, пропорциональной мощности дозы, увеличивается полное время старения от 80-100 ча-

сов для тонких слоев материала (порядка 0,1-0,3мм) до 20-30 суток для покрытий толщиной 2-4мм. Для материалов, более проницаемых кислородом, время старения сокращается, т.к. можно использовать большую скорость инициирования. Время диффузии газа t_δ в твердое тело на глубину δ зависит от коэффициента диффузии D . Распределение концентрации диффундируемого газа в твердом теле на расстоянии X от поверхности определяется уравнением диффузии, решение которого для плоского образца дается выражением:

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp\left(-\frac{X_2^2 - X_1^2}{4t_\delta D}\right) \quad (2)$$

где C_1 и C_2 – концентрации диффундирующего вещества на расстоянии X_1 и X_2 от поверхности [9]. Отсюда видно, что одинаковая концентрация диффундирующих частиц будет поддерживаться при условии $t_\delta D = \text{const}$. Для полиэтилена коэффициент диффузии кислорода при комнатной температуре равен $D_{\text{пэ}} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ см²/с. В случае материала с другим коэффициентом диффузии толщина практически равномерно окисляющегося слоя может быть получена из таблицы 4 и полуэмпирического соотношения (2), приведенных в работе [4], с поправкой на коэффициент диффузии $\delta_i = \delta_{\text{пэ}}(D_i/D_{\text{пэ}})$, где индекс i обозначает материал, отличающийся от ПЭ. Энергия активации диффузии кислорода, характеризующая зависимость скорости диффузии от температуры, должна определяться в основном видом диффундирующего газа и мало зависеть от характеристик твердого тела. Скорость диффузии зависит не только от химического состава образца, но и от его конструкции. Например, в пористом материале скорость диффузии будет существенно выше.

Достоверность метода. Достоверность прогнозных оценок, полученных новым методом, была подтверждена двумя способами.

Первый способ. Результаты прогноза, полученные методом радиационно-иницированного старения (метод был разработан более 15 лет назад) для конкретных материалов, сравнивались с реальным сроком службы этих материалов, определенным позже в процессе их эксплуатации. Например, прогнозная оценка срока службы изоляционной полиэтиленовой ленты Нитто-53 при температуре 60°C составила 10 лет, в то время как фактический срок службы при той же температуре составил 10-11 лет. Погрешность метода составила около 10%.

Второй способ. Для нового материала определили прогнозный срок службы. Далее этот материал эксплуатировался в реальных условиях несколько лет. Затем, в процессе эксплуатации отбирали образцы покрытия с трубы этого частично изношенного материала и достаривали их новым методом, определяя оставшийся срок службы. Сумма фактического срока эксплуатации и прогнозной оценки оставшегося срока службы должна равняться прогнозируемому сроку службы, найденному для нового материала.

Рассмотрим конкретный случай. Прогнозный срок службы изоляционной полиэтиленовой ленты Поликен при температуре 80°C равен $T_0 = 5$ лет. Были взяты образцы покрытия с трубы на основе этого материала, прослужившие при 80°C в течение времени $T_1 = 3$ года. Достаривание этого материала дало оставшийся срок службы $T_2 = 2,5$ года. Должно выполняться равенство: $T_0 = T_1 + T_2$. Подставляя численные значения убедимся, что указанное соотношение выполняется с точностью 0,5 года (10%), что является оценкой погрешности метода.

Энергия излучения. Энергия излучения, используемого для иницирования, выбрана таким образом, чтобы

обеспечить отсутствие радиационных эффектов в облучаемом материале. Для органических веществ эта энергия не должна превышать 45 кэВ. Для других материалов возможно использование излучения с большей энергией. Эта энергия накладывает ограничения на толщину испытываемого материала. Излучение поглощается в веществе, и мощность дозы в глубине материала уменьшается. Так как точность метода порядка 10%, можно принять допустимую величину ослабления мощности поглощенной дозы не более 10%. Ослабление зависит от вида (среднего атомного номера) материала и энергетического спектра излучения. Для конкретного источника излучения, примененного в работе [4] – рентгеновской трубки БХВ-8 при ускоряющем напряжении ~45 кВ, такое ослабление осуществляется в слое ПЭ толщиной 5 мм.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА

Старение листового материала. Как следует из приведенных выше оценок, толщина слоя покрытия δ , которое может быть состарено за разумное время при диффузии кислорода

с одной стороны, составляет для ПЭ не более 5 мм. Для листовых материалов из ПЭ, когда диффузия кислорода осуществляется с двух сторон, максимальная толщина листа равняется 2δ и составляет около 10 мм. Таким образом, использование листового материала позволяет в два раза сократить время испытаний. При этом для листа толщиной до 5 мм возможно одностороннее облучение, а при большей толщине (от 5 до 10 мм) из-за ослабления пучка фотонов в веществе следует применять двухстороннее облучение. Возможны два варианта использования метода.

- Старение до появления признаков потери работоспособности материала, достижения уровня критической поврежденности, с целью определения срока службы в данных условиях эксплуатации, влияющих на протекание цепных реакций (влажность, температура).
- Старение в течение времени, эквивалентного требуемому от материала сроку эксплуатации с целью определить его работоспособность в данных условиях в течение заданного времени.

Можно дать оценку времени испытаний. Старение пленки толщиной 1 мм



АНТИКОР-Р КОМПЛЕКС ГРУППА КОМПАНИЙ



ХИМСЕРВИС
CHEMSERVICE

СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ СИСТЕМ ЭХЗ



**КАТОДНАЯ
ЗАЩИТА**
от коррозии

ДИАГНОСТИКА ТРУБОПРОВОДОВ

www.ch-s.ru

ПОКРЫТИЯ

при температуре 20°C, эквивалентное времени эксплуатации 10 лет, будет быстрее, чем при естественном старении в $t_0/t_k = 661,7/0,5 \sim 1300$ раз и займет ~ 70 часов.

Старение покрытий. В качестве примера рассмотрим старение покрытия, нанесенного на металл. В этом случае диффузия кислорода будет осуществляться с одной стороны и толщина покрытия из ПЭ, которое можно состарить, составляет не более 5 мм. При температуре 20°C время испытания покрытия толщиной 1 мм, эквивалентное его эксплуатации в течение 10 лет, сократится по сравнению с естественным старением в $t_0/t_k = 661,7/1 \sim 660$ раз и составит ~ 140 часов. В случае покрытия факторами старения являются: а) окисление материала кислородом, диффундирующим со стороны открытой поверхности и б) окисление, инициируемое материалом, на который нанесено покрытие, например, металл переменной валентности. Радиационно-иницированное старение, в отличие от других методов, более полно воспроизводит фактор (б), т.к. испытания проводятся при температуре эксплуатации и характеристики адгезионного контакта двух материалов при ускоренных испытаниях не меняются.

Старение изделий. При испытании изделий целесообразно вырезать из них образцы, такие, размеры которых будут позволять ускоренно старить материал, и при этом форма образца будет сохранять конструктивные особенности изделия.

Старение пористых материалов, в частности, пенопластов, в значительной степени снимает ограничения на толщину испытываемых образцов, накладываемые поглощением излучения в толще вещества и скоростью диффузии кислорода. Допустимая толщина образцов может достигать 50-100 мм. Метод может быть применен для испытания строительных материалов из пенопласта, т.к. основным процессом старения этих материалов является термоокислительная деструкция. Особенность испытаний крупных изделий и образцов из пенопласта заключается в необходимости создать однородное поле излучения в значительном объеме. Эта задача может быть решена использованием нескольких источников излучения.

При создании легких и высокопрочных изделий используются композитные материалы. Жизнеспособность

связующих материалов в значительной степени определяет жизнеспособность всего изделия. Испытания стойкости тонких слоев связующих, расположенных между тонкими листами основного материала, эффективно могут быть выполнены методом ускоренного радиационно-иницированного старения, т.к. в силу защищенности связующего от каких-либо внешних воздействий основным механизмом старения является термоокислительная деструкция.

Важным преимуществом рассматриваемого метода по сравнению со всеми остальными является возможность проведения ускоренных испытаний в реальных условиях эксплуатации при фактических температурах, не достигая фазовых переходов как при обычном ускоренном старении при повышенных температурах.

Место радиационно-иницированного старения среди других методов ускоренных испытаний материалов. Формулировка задачи прогнозирования срока службы полимерных материалов и пути ее решения даны в работах [10-12]. Задача прогнозирования срока службы полимерных материалов распадается на несколько независимых задач, связанных с различными факторами старения. В отдельную задачу следует выделить климатическое старение, особенностью которого является одновременное воздействие большого числа факторов при меняющейся интенсивности воздействия каждого из них.

Срок службы полимерного материала определяется свойствами материала, условиями эксплуатации и требованиями, к нему предъявляемыми. Существуют два идеализированных пути определения срока службы материала [10].

1) Моделирование условий эксплуатации материала в лаборатории. При этом должна обеспечиваться тождественность условиям его эксплуатации в изделии.

2) Изучение детального механизма всех превращений, протекающих в материале, и расчет по этим данным срока службы материала в любых условиях.

Ни один из этих путей в чистом виде нельзя рекомендовать в качестве реального метода, решающего задачу прогнозирования. На практике приходится пользоваться различными методами и экстраполировать результа-

ты лабораторных испытаний на условия его эксплуатации.

Радиационно-иницированное старение реализует один из возможных подходов, когда задачей ускоренных испытаний ставится не моделирование внешних факторов, а воспроизведение тех изменений характеристик изделий, которые возможны в процессе хранения и эксплуатации. Поэтому предложенный в работах [4, 5] метод следует рассматривать как дополнительную (третью) возможность ускоренного получения информации о поведении материалов в условиях, интересующих потребителя продукции.

ЛИТЕРАТУРА

- Протасов В.Н., Макаренко А.В. Метод прогнозирования срока службы полимерных покрытий нефтегазопроводов при катодной поляризации. Ж. «Территория НЕФТЕГАЗ». М.: №6. 2006 г.
- Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьян А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия. 1986 г. Стр. 252.
- Протасов В.Н. Методика прогнозирования срока службы наружного ленточного или экструдированного покрытия нефтегазопроводов по критерию «время до отслаивания от металла при катодной поляризации». Коррозия. Территория нефтегаз. №1 (6) 2007 г.
- Скубин В.К., Пискарев И.М. АС СССР № 1157937. «Способ определения срока службы изоляционных органических материалов.
- Скубин В.К., Пискарев И.М. АС СССР № 1540472. «Способ определения срока службы изоляционных органических материалов.
6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука. 1988. С. 368.
7. Эмануэль Н.М. // Успехи химии. 1979. Т.48. Вып. 12. С.2113.
8. Пискарев И.М. // Пластические массы. 1995. №6. С. 12.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Госхимиздат. 1963. С. 448.
10. Карпухин О.Н., Гойхман Б.Д., Смехунова Т.П., Смирнов Л.П., Слободяцкая Е.М. // Пластические массы. 1978. №11. С.27.
11. Карпухин О.Н. // успехи химии. 1980. Т. 49. Вып. 8. С. 1523.
12. Гойхман Б.Д., Смехунова Т.П. // Успехи химии. 1980. Т. 49. Вып. 8. С.1554.