

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВНУТРЕННИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕПРОВОДНЫХ ТРУБ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АВТОКЛАВНОГО ТЕСТА

УДК 539.61+692.53.001.4:006.354

П.Е. Юдин, генеральный директор, e-mail: office@npcsamara.ru; Е.В. Александров, инженер 1-й категории, ООО «Научно-производственный центр «Самара»

В статье приводится методика экспресс-анализа барьерных свойств внутренних антикоррозионных покрытий (ВАКП) нефтепроводных труб. Приводятся результаты практического применения данного метода.

Ключевые слова: автоклавный тест, испытание покрытий, декомпрессия, защита от коррозии.

Для разработки методики в настоящей статье применялся испытательный автоклав, сконструированный и созданный на базе ООО «НПЦ «Самара» (патент № 130878 [1]). Принципиальным отличием устройства данного автоклава от аналогов является способ нагнетания и поддержания давления в системе с помощью жидкостного насоса. Поскольку коррозионно-активные газы не контактируют с деталями насоса, а корпус испытательного сосуда выполнен из коррозионно-стойкого материала, автоклав отличается высокой надежностью. Кроме того, данная конструкция позволяет снизить стоимость устройства на порядок по сравнению с зарубежными аналогами. Автоклав оборудован устройствами автоматического поддержания заданного давления (1–160 атм.) и температуры (25–120 °С) в диапазоне, достаточном для испытания покрытий, используемых в нефтегазовой промышленности. В качестве испытательной среды можно использовать практически любые коррозионно-активные газы (углекислый газ, кислород, сероводород и др., кроме сильных окислителей и кислотных агентов, как, например, хлор и хлороводород) и моделировать самые разнообразные условия эксплуатации антикоррозионных покрытий. Для подтверждения

возможности коррозионного воздействия, осуществляемого в автоклаве, проводились испытания стали марки 13ХФА, химический состав которой представлен в таблице 1, и сравнение

полученных данных с литературными источниками.

Испытания образцов стали 13ХФА показали, что при увеличении давления углекислого газа с 1 атм. до 100 атм.

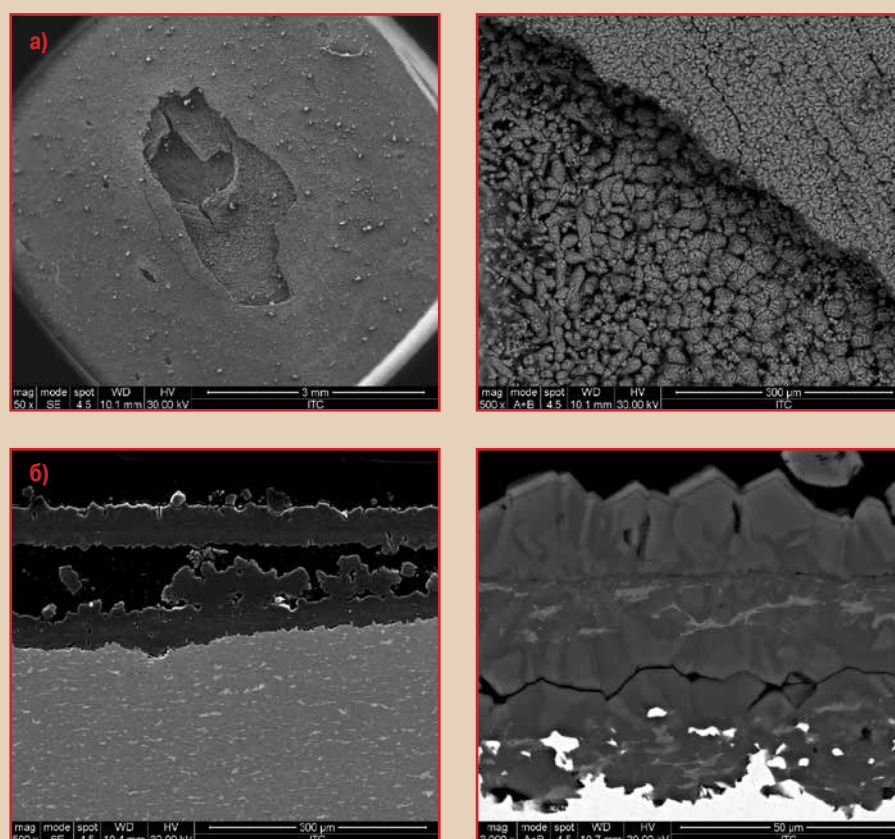


Рис. 1. Полученные с электронного микроскопа изображения поверхности образца (а) и шлифа (б) для стали 13ХФА после выдержки в течение 336 часов при давлении 100 атм., температуре 55 °С, в водном растворе NaCl (3 вес. %) и NaHCO₃ (0,5 вес. %)

скорость коррозии увеличивается на порядок: с $0,5 \pm 0,04$ до $5,5 \pm 0,09$ мм/год. При этом на поверхности металла формируются равномерные рыхлые слои карбонатов, которые в процессе выдержки отслаиваются (рис. 1). Представленные результаты свидетельствуют о том, что получаемые в автоклаве условия испытания близки к реальным скоростям коррозии [2] в действующих трубопроводах, а применение данного метода способно прогнозировать срок эксплуатации. В качестве образцов для испытаний антикоррозионных покрытий использовались фрагменты (сегменты 40×100 мм) стальных труб с внутренними эпоксидно-полимерными покрытиями. Для предотвращения контакта не окрашенной наружной части патрубков и торцов испытательных образцов использовалась антикоррозионная защита с заведомо удовлетворительными барьерными свойствами. Появления продуктов коррозии также следовало бы ожидать и от окрашенных фрагментов стальных труб, но после аналогичной по времени выдержки (336 часов) при температуре 80°C , под покрытием ни одного из образцов никаких следов коррозии обнаружено не было (рис. 2).

Отсутствие коррозионных разрушений под покрытием после выдержки показывает, что оно выполняет свои барьерные (защитные функции) не только при атмосферном, но и при повышенных давлениях, под которыми обычно работают трубопроводы нефтегазового комплекса. Скорость коррозии в данном случае ограничивается скоростью диффузии компонентов среды к стальной подложке и силами адгезии покрытия к стали. Следовательно, распространение коррозионных разрушений с заметной скоростью в данных условиях при непродолжительной выдержке возможно только при непосредственном контакте среды со стальной подложкой. Критичным показателем в данном случае является диэлектрическая сплошность покрытия, определяемая по наличию тока от электрода к подложке через покрытие при заданном приложенном напряжении на единицу толщины покрытия. Образцы, использованные в данной работе, имели диэлектрическую сплошность не менее 5 кВ/мм , которую по результатам автоклавного теста можно охарактеризовать как

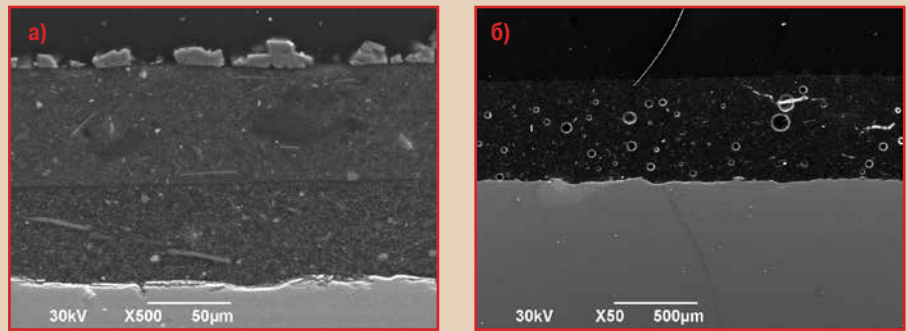


Рис. 2. Полученные с электронного микроскопа изображения поверхности шлифа фрагментов труб с ВАКП после выдержки в течение 336 часов при давлении 100 атм. (50 атм. CO_2), температуре 80°C , в водном растворе NaCl (3 вес. %) и NaHCO_3 (0,5 вес. %)

удовлетворительную. Также следует ожидать, что процесс диффузии компонентов среды через покрытие в условиях высоких давлений должен происходить значительно быстрее, чем при нормальном атмосферном давлении. Известно, что при нормальном давлении влага может проникнуть через покрытие толщиной в

2 мм менее чем за сутки [3], при давлении 100 атм. тот же эффект может быть достигнут в течение нескольких десятков минут. Как следствие – скорость коррозии под покрытием также должна вырасти. Тем не менее даже после двух недельных испытаний какие-либо заметные продукты коррозии не появились. Такое поведение

Таблица 1. Массовое содержание элементов в стали 13ХФА

Содержание элементов, % (масс.)											
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	V	Nb	Ca
0,08	0,27	0,53	0,006	0,003	0,55	0,05	0,042	0,06	0,050	0,02	0,0010

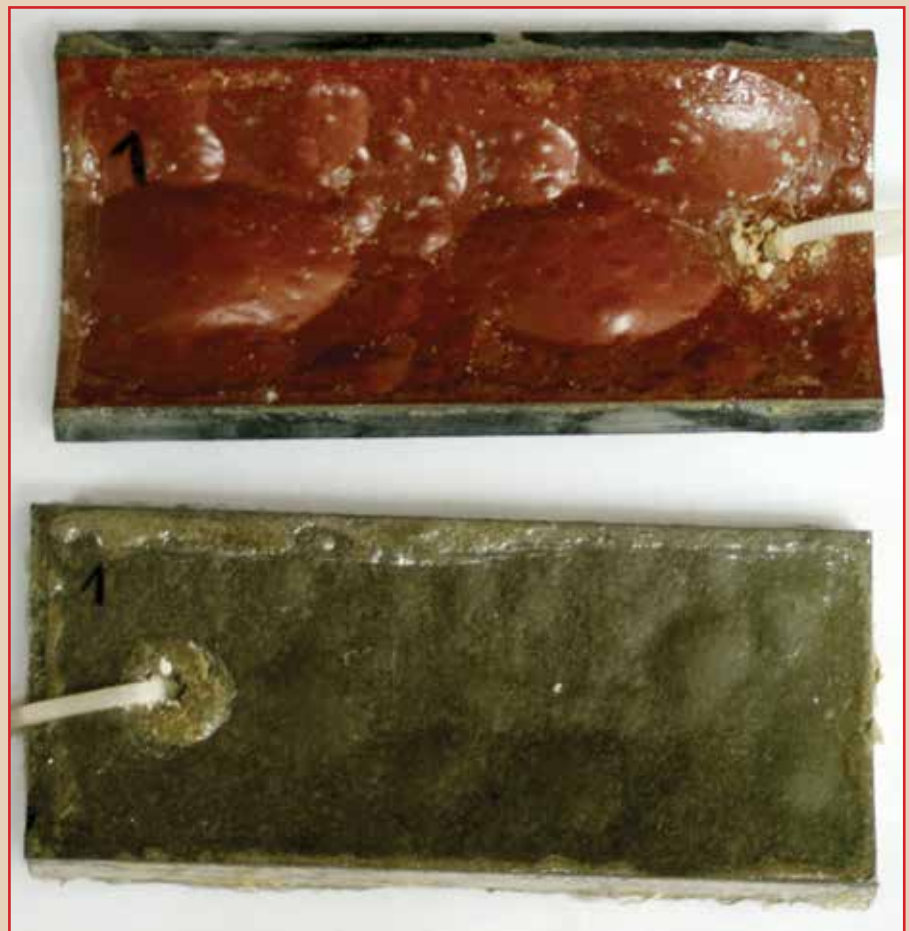


Рис. 3. Внешний вид покрытий после выдержки в автоклаве при температуре 80°C , давлении 100 атм., 1 час в CO_2 -насыщенной среде

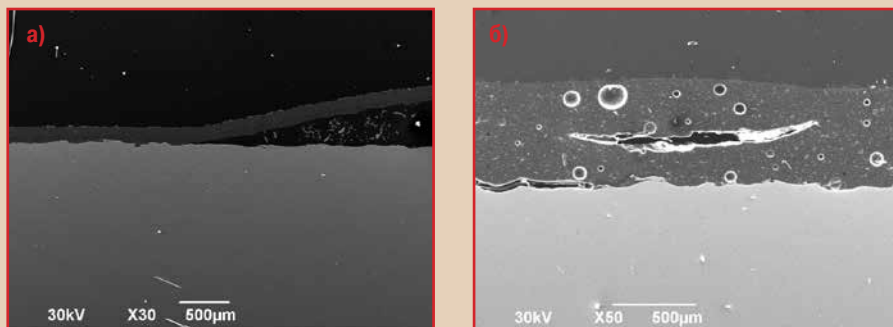


Рис. 4. Полученные с электронного микроскопа изображения поверхности шлифа фрагмента трубы с покрытием с ВАКП после выдержки в течение 1 часа при давлении 100 атм., температуре 80 °С, в водном растворе NaCl (3 вес. %) и NaHCO₃ (0,5 вес. %), (давление CO₂ – 50 атм.) и резком сбросе давления

образцов предсказуемо и согласуется с результатами других испытаний. В ходе исследований было установлено, что выдержка в автоклаве приводит к набуханию покрытий и изменению температуры стеклования. Набухание покрытия приводит к уменьшению температуры стеклования и значительному снижению механической и адгезионной прочности покрытий вследствие пластификации полимерной основы влагой. Так, уже после 3 часов выдержки исследуемых образцов при 80 °С под давлением 100 атм. установлено снижение температуры стеклования покрытий с 60 и 54 °С до 48 и 46 °С соответственно.

В ходе дальнейших исследований определялись изменения свойств покрытия при резком сбросе давления со скоростью 18 атм./с (декомпрессионный взрыв), в то время как описанные выше испытания проводились при медленном сбросе давления, который осуществлялся в течение 4 часов. Последовательным перебором времени выдержки при давлении 100 атм. и температуре 80 °С было установлено, что минимальное время, которое приводит к вздутиям и отслоению покрытия, составляет 1 час (рис. 3.). Вид вздутий в сечении шлифа представлен на рисунке 4.



Рис. 5. Внешний вид покрытий после выдержки в автоклаве при температуре 80 °С, давлении 30 атм., 24 часа в CO₂-насыщенной среде

Для 24-часовой выдержки исследуемых образцов при 80 °С в водном растворе NaCl (3 вес. %) и NaHCO₃ (0,5 вес. %), CO₂-насыщенной среде установлено, что минимальное давление, приводящее к растрескиванию и вздутиям покрытий, составляет около 30 атм. (рис. 5).

Установленное минимальное значение сброса давления в 30 атм. косвенно характеризует адгезионно-когезионную прочность покрытия и может быть использовано для установления принципиальной возможности эксплуатации покрытия наряду с измерением адгезии покрытия и ударной прочности. Преимуществом данного метода перед последними является возможность установления устойчивости покрытия к механическим нагрузкам непосредственно в условиях, близких к эксплуатационным (в трубопроводах также возможны резкие перепады температуры), и не на локальных участках, а сразу по всей окрашенной поверхности образцов. Кроме того, становится возможным выявить области неоднородностей покрытия, обнаруживаемые по вздутиям и отслоениям после автоклавного теста. При необходимости данный метод может быть распространен и на готовую трубную продукцию, то есть, используя резкий сброс давления (с регламентированного значения), можно обнаруживать области некачественной покраски по вздутиям и отслоениям. Например, такие испытания могут проводиться в рамках проверки герметичности трубной продукции (гидроопрессовки).

В то же время установлено, что быстрый сброс давления со 140 атм. до нормального после 48-часовой выдержки исследуемых марок покрытий под давлением сухого азота при комнатной температуре не приводит к их разрушению. Кроме того, вздутия не появляются даже при выдержке под давлением азота (100 атм., в течение 24 часов) при температуре 80 °С в водном растворе NaCl (3 вес. %) и NaHCO₃ (0,5 вес. %). Такое поведение образцов может быть связано с различиями в характере растворимости углекислого газа и азота в водной среде и полимерной основе, которые в различных условиях могут отличаться на несколько порядков [4, 5, 6].

На основании представленных результатов была разработана мето-

дика определения коррозионной и декомпрессионной стойкости. Для подтверждения данной методики проводились испытания трех различных покрытий. Покрытия 2 и 3 имели эпоксидную основу и лак. У покрытия 2 лак был нанесен поверх эпоксидной основы, а у покрытия 3 лак использовался в качестве грунтового слоя. Покрытие 1 имело эпоксидноволокнистую основу. Как видно из рисунка 7, у покрытий 2 и 3 наблюдаются многочисленные вздутия, в то время как у покрытия 1 они отсутствуют. Также у покрытия 1 не произошло изменения адгезионной (в исходном состоянии – 12,3 МПа, после автоклавного теста – 11,8 МПа) и ударной прочности (в исходном состоянии – 12 Дж, после автоклавного теста – 12 Дж), а также диэлектрической сплошности (до и после испытаний покрытие выдерживало испытательное напряжение 5 кВ/мм). Следовательно, представленная методика способна оценивать стойкость покрытий к взрывной декомпрессии.

ВЫВОДЫ:

В результате проведения испытаний двух марок покрытий с использованием специально разработанного автоклава установлена возможность оценки качества нанесения покрытия, его барьерных свойств и устойчивости к физико-химическим воздействиям среды под высоким давлением. Оценка этих свойств покрытия может быть произведена по



Рис. 6. Внешний вид покрытий после выдержки в автоклаве при температуре 80 °С, давлении 100 атм., 48 часов в N₂-насыщенной среде

показателю минимального давления декомпрессионного взрыва, приводящего к разрушению (растрескиваниям, вздутиям и отслоениям) покрытия. Получаемая таким способом характеристика может быть использована для обоснования пригодности к эксплуатации покрытия определенной марки, нанесенного определенным способом, в конкретных условиях,

максимально приближенных к реальным. Подобные тесты могут быть использованы для экспресс-анализа в рамках приемо-сдаточных испытаний, долгосрочных испытаний в рамках периодических и контрольных проверок качества покрытия, а также в рамках исследовательских работ по разработке и конструированию новых видов покрытий.



Рис. 7. а) Покрытие 1, б) Покрытие 2, в) Покрытие 3 после испытания на стойкость к взрывной декомпрессии по методике испытаний согласно Приложению Б

Литература:

1. Патент на полезную модель № 130878. Лабораторный автоклав / Юдин П.Е., Желдак М.В., Петров С.С., Александров Е.В., Манахов А.М. – Опубликовано 10.08.2013. – Бюл. № 22.
2. De Waard C., Williams D.E. // *Corrosion*. – 1975. – V. 31. – N. 5. – P. 177.
3. Luo S., Leisen J., Wong C.P. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – V. 85. – P. 1.
4. Ягубов Э.З. оглы. Разработка принципов обеспечения конструктивной надежности нефтегазопроводных систем на основе коррозионно-стойких композитных труб: Автореф. дис. ...докт. техн. наук: 25.00.19 / Ягубов Эмин Зафар оглы. – Ухта, 2012. – 41 с.
5. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Госхимиздат, 1963. – 536 с.