

УДК 620.193:62-93

В.Н. Протасов¹, e-mail: protasov1935@rambler.ru; **А.М. Козлов¹**; **Д.Ю. Дедков¹**

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (Москва, Россия).

О механизме образования пузырей и вздутий на поверхности полимерных покрытий элементов нефтепромысловых трубопроводов и колонн труб в скважинах и методике контроля сопротивления покрытий образованию этих дефектов

В статье представлены результаты исследований влияния состава газожидкостной среды, ее температуры и общего давления, парциального давления различных газов в газожидкостной среде на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия нефтепромысловых трубопроводов и колонн насосно-компрессорных труб из стальных элементов. Исследования были проведены специалистами лаборатории конструирования полимерных покрытий нефтегазового оборудования и сооружений РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в целях оценки объективности применяемых в отрасли методик контроля внешнего вида внутренних эпоксидных покрытий стальной трубной продукции, в частности разработанной в ООО «НПЦ «Самара» методики автоклавного теста для экспресс-анализа сопротивления антикоррозионных покрытий образованию пузырей и вздутий, предусматривающей проведение автоклавных испытаний покрытия в газожидкостной среде при повышенных значениях температуры и давления в течение 24 и 240 ч с последующим быстрым и медленным сбросом давления.

В ходе исследований установлено, что снижение скорости сброса давления с 5,0 до 0,005 МПа/с при исходном общем давлении модельной газожидкостной среды 4,0 МПа не влияет на образование пузырей и вздутий на поверхности покрытия и на диэлектрическую сплошность покрытия. В то же время на образование пузырей и вздутий на поверхности покрытия и их растрескивание существенное влияние оказывают общее давление и температура газожидкостной смеси, парциальное давление CO₂ при температуре до 100 °С и водяной пар при температуре более 100 °С. Исследования также показали, что продолжительность исследований 24 и 240 ч недостаточна: покрытия, успешно прошедшие испытания на сопротивление образованию пузырей и вздутий в течение 24 и 1000 ч, не прошли аналогичные испытания, длившиеся 70 сут.

Кроме того, по мнению авторов статьи, не соответствует действительности представление специалистов ООО «НПЦ «Самара» об основной причине образования пузырей и вздутий на поверхности покрытия. По заключению авторов статьи, взрывная декомпрессия (высокая скорость сброса давления) не вызывает образования подобных дефектов – они имеют «осмотическую» природу. При этом осмотическое вспучивание эпоксидных покрытий отдельных производителей стальной трубной продукции в большинстве случаев объясняется наличием в материале покрытия водорастворимых веществ и нарушением технологии нанесения покрытия, в частности наличием водорастворимых веществ на подготовленной к окраске поверхности металла, адсорбцией влаги на этой поверхности в связи с повышенной влажностью окружающей атмосферы или сжатого воздуха, используемого для струйно-абразивной очистки окрашиваемой поверхности или удаления пыли с поверхности после ее струйно-абразивной очистки.

Анализ результатов исследования, проведенного в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, позволил также разработать представленные в статье рекомендации составов модельных газожидкостных сред для периодических испытаний внутренних эпоксидных покрытий на сопротивление осмотическому вспучиванию и режимов испытаний в этих средах.

Ключевые слова: нефтепромысловый трубопровод, колонна насосно-компрессорных труб, внутреннее эпоксидное покрытие, пузырь, локальное вздутие, газожидкостная среда, давление, повышенная температура, оксид углерода, водяной пар, декомпрессия, осмотическое вздутие, влияние скорости сброса давления, режим периодических испытаний.

.....

V.N. Protasov¹, e-mail: protasov1935@rambler.ru; **A.M. Kozlov¹**; **D.Yu. Dedkov¹**

¹ Federal State Autonomous Educational Institution for Higher Education “Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)” (Moscow, Russia).

On the Mechanism of Blistering and Bubbling on the Surface of Polymer Coatings of Oil-Field Pipeline Elements and Borehole Pipe Strings and on the Checking Technique for Coatings to Resist these Defects Formation

The article presents the findings on the effects of gas-liquid medium, its temperature and overall pressure, partial pressure of gasses in gas-liquid medium on the appearance and dielectric continuity of inner epoxy coatings for oil-field pipelines and steel elements in tubing strings. The studies have been conducted by the experts from the Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University) polymer coating design laboratory for oil and gas facilities to assess the objective character of the industry-applied checking techniques for the appearance of inner epoxy coatings of steel tubular goods, in particular the high-pressure steam (autoclave) test procedure developed at Research and Development Center "Samara" for the rapid resistance analysis of anti-corrosion coatings to blistering and bubbling. The procedure includes autoclave tests of coatings in gas-liquid medium at increased temperatures and pressures within 24 and 240 hours with subsequent quick and slow depressurization. The studies have proved the depressurization-rate reduction from 5.0 to 0.005 MPa/sec at 4.0 MPa initial overall pressure of model gas-liquid medium to have no effect on blistering and bubbling of the coating surface and dielectric continuity of the coating. Yet, the formation of blisters and bubbles on the coating surface and their cracking greatly depend on the gas-liquid overall pressure and temperature, CO₂ partial pressure at the temperature of max. 100 °C and steam at the temperature of over 100 °C. The studies have also shown that the testing periods of 24 and 240 hours are not sufficient since coatings successfully tested for the resistance to blistering and bubbling during 24 and 1000 hours have failed similar 70 days' tests. Besides, according to the authors, the idea of Research and Development Center "Samara" experts on the principal cause of coating surface blistering and bubbling does not represent the facts. The authors conclude that explosive decompression (high rate of depressurization) does not cause such defects – they are of osmotic nature. In addition, osmotic blistering on epoxy coatings of certain steel pipe producers is mainly explained by the presence of water-soluble substances in the coating composition and breakdown in the coating process, in particular the presence of water-soluble matters on the metal surface ready for painting, moisture adsorption on this very surface due to increased humidity of the environment or compressed air used for liquid blasting or post-blasting dust cleaning of the surface to be painted. The data analysis of the study carried out at the Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University) has made it possible to develop the recommendations given in the article on the model gas-liquid media compositions for periodic anti-osmotic blistering tests of inner epoxy coatings and testing conditions in these media.

Keywords: oil-field pipeline, tubing string, inner epoxy coating, bubble, local blister, gas-liquid medium, pressure, increased temperature, carbon oxide, steam, decompression, osmotic blister, depressurization-rate effect, mode of periodic tests.

Специалистам в области внутренней противокоррозионной защиты с помощью эпоксидных покрытий стальных элементов нефтепромысловых трубопроводов (НПТ) и колонн насосно-компрессорных труб (НКТ) в скважинах известно, что в процессе эксплуатации на поверхности этих покрытий часто возникают пузыри и локальные вздутия, нарушающие противокоррозионное действие покрытий. По мнению специалистов ООО «НПЦ «Самара», причиной образования пузырей и вздутий на поверхности покрытия является быстрый сброс давления транспортируемой газожидкостной среды – взрывная декомпрессия [1].

Предложенная ООО «НПЦ «Самара» методика автоклавного теста для экспресс-анализа сопротивления внутренних эпоксидных покрытий сталь-

ной трубной продукции образованию пузырей и вздутий при быстром и медленном сбросе давления внесена в технические требования к внутренним эпоксидным покрытиям стальных труб и соединительных деталей, разработанные ООО «БашНИПнефть» и ОАО «РосНИТИ». Данная методика предусматривает выдержку покрытия в течение 24 ч в автоклавной установке при повышенных значениях температуры и давления в модельной газожидкостной среде (жидкая фаза – 5%-ный водный раствор NaCl; газовая фаза – 5,0 МПа CO₂ + 3,0 МПа N₂) с последующим быстрым сбросом давления продолжительностью не более 5 с (взрывная декомпрессия). Дополнительно внесена в те же технические требования методика контроля внешнего вида покрытия после выдержки 240 ч в автоклавной

установке при повышенных значениях температуры и давления в модельной газожидкостной среде (жидкая фаза – 5%-ный водный раствор NaCl; газовая фаза – 5,0 МПа CO₂ + 10,0 МПа N₂) с последующим медленным сбросом давления продолжительностью не менее 30 мин.

Для оценки объективности предложенных методик контроля качества внутренних эпоксидных покрытий стальной трубной продукции в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина были проведены исследования влияния состава газожидкостной среды, ее температуры и общего давления, парциального давления различных газов в газожидкостной среде на внешний вид и диэлектрическую сплошность покрытия. В качестве жидкой фазы был использован 5%-ный водный раствор NaCl. В качестве газо-

Ссылка для цитирования (for citation):

Протасов В.Н., Козлов А.М., Дедков Д.Ю. О механизме образования пузырей и вздутий на поверхности полимерных покрытий элементов нефтепромысловых трубопроводов и колонн труб в скважинах и методике контроля сопротивления покрытий образованию этих дефектов // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2019. № 1–2. С. 42–51.

Protasov V.N., Kozlov A.M., Dedkov D.Yu. On the Mechanism of Blistering and Bubbling on the Surface of Polymer Coatings of Oil-Field Pipeline Elements and Borehole Pipe Strings and on the Checking Technique for Coatings to Resist these Defects Formation. Territorija "NEFTEGAS" = Oil and Gas Territory, 2019, No. 1–2, P. 42–51. (In Russian)

Таблица 1. Влияние температуры при испытаниях в автоклавной установке в модельной газожидкостной среде в течение 24 ч на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа I стальной трубной продукции

Table 1. The temperature effect on the appearance and dielectric continuity of the type I inner epoxy coating of steel tubular goods while carrying 24 hours testing in model gas-liquid medium in the autoclave room

Парциальное давление CO ₂ , МПа CO ₂ partial pressure, MPa	Общее давление, создаваемое азотом, МПа Nitrogen total pressure, MPa	Температура, °С Temperature, °C	Скорость сброса давления, МПа/с Vent rate, MPa/s	Внешний вид покрытия External appearance of the coating	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity
3,0	4,0	30	5,0	Отсутствие пузырей и вздутий No bubbles and blisters	Отсутствие пробоя при напряжении 5,0 кВ/мм No breakdown when voltage is 5.0 kV/mm
		50			
		60			
		70		Пузыри, вздутия Bubbles, blisters	Пробой при напряжении 5,0 кВ/мм Breakdown when voltage is 5.0 kV/mm
		80			
		100			

Таблица 2. Влияние скорости сброса давления при испытаниях в автоклавной установке в модельной газожидкостной среде в течение 24 ч на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа I стальной трубной продукции

Table 2. The pressurization-rate effect on the appearance and dielectric continuity of the type I inner epoxy coating of steel tubular goods while carrying 24 hours testing in model gas-liquid medium in the autoclave room

Парциальное давление CO ₂ , МПа CO ₂ partial pressure, MPa	Общее давление, создаваемое азотом, МПа Nitrogen total pressure, MPa	Температура, °С Temperature, °C	Скорость сброса давления, МПа/с Vent rate, MPa/s	Внешний вид покрытия External appearance of the coating	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity
3,0	4,0	100	5,0	Пузыри, вздутия Bubbles, blisters	Пробой при напряжении 5,0 кВ/мм Breakdown when voltage is 5.0 kV/mm
			0,178		
			0,005		

вой фазы использовали смесь диоксида углерода и азота или смесь водяного пара с азотом при их разном парциальном давлении. Были испытаны два типа внутренних эпоксидных покрытий трубной продукции, используемых ПАО «НК «Роснефть»: тип I – однослойное покрытие из жидкого безрастворительного эпоксидного материала; тип II – двухслойное покрытие с грунтовочным слоем из жидкого эпоксифенольного праймера и покрывным слоем из эпоксидной порошковой краски.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ОДНОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ЖИДКОГО БЕЗРАСТВОРИТЕЛЬНОГО ЭПОКСИДНОГО МАТЕРИАЛА И ДВУХСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ С ГРУНТОВОЧНЫМ СЛОЕМ ИЗ ЖИДКОГО ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО ПРАЙМЕРА И ПОКРЫВНЫМ СЛОЕМ ИЗ ЭПОКСИДНОЙ ПОРОШКОВОЙ КРАСКИ

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния температуры при испытаниях в автоклавной установке в течение 24 ч в модельной газожидкостной среде (жидкая фаза – 5%-ный

водный раствор NaCl; газовая фаза – CO₂ + N₂) на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа I стальной трубной продукции. Исследование показало, что на возникновение пузырей на поверхности покрытия и нарушение его диэлектрической сплошности вследствие растрескивания этих пузырей при испытаниях в автоклавной установке в газожидкостной среде существенное влияние оказывает температура.

В табл. 2 представлены результаты исследования влияния скорости сброса давления при испытаниях в автоклавной установке в течение 24 ч в модельной газожидкостной среде (жидкая фаза – 5%-ный водный раствор NaCl; газовая фаза – CO₂ + N₂) на внешний вид и диэлектрическую сплошность покрытия типа I стальной трубной продукции. Из таблицы понятно, что уменьшение скорости сброса давления с 5,0 до 0,005 МПа/с при исходном общем давлении модельной газожидкостной среды 4,0 МПа не влияет на возникновение пузырей на поверхности покрытия и нарушение его диэлектрической

сплошности вследствие растрескивания этих пузырей.

В табл. 3 сведены результаты исследования влияния парциального давления CO₂ в модельной газожидкостной среде (жидкая фаза – 5%-ный водный раствор NaCl; газовая фаза – CO₂ + N₂) при испытаниях в автоклавной установке в течение 24 ч на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа I стальной трубной продукции. Результаты исследования свидетельствуют о том, что величина парциального давления CO₂ оказывает существенное влияние на возникновение пузырей на поверхности покрытия и нарушение его диэлектрической сплошности вследствие растрескивания этих пузырей. При парциальном давлении CO₂, равном 0, отсутствуют пузыри на поверхности покрытия и сохраняется его диэлектрическая сплошность. При парциальном давлении CO₂, равном 0,1 МПа, возникают мелкие пузыри и небольшие вздутия, но их разрыв не происходит и диэлектрическая сплошность покрытия сохраняется. При парциальном давлении CO₂, равном 3,0 МПа, возникают



1-4
ОКТАБРЯ
2019



IX ПЕТЕРБУРГСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГАЗОВЫЙ ФОРУМ

ПРИЗНАННАЯ ПЛОЩАДКА ДЛЯ ДИСКУССИИ
О РАЗВИТИИ МИРОВОЙ ГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

Таблица 3. Влияние парциального давления CO₂ при испытаниях в автоклавной установке в модельной газожидкостной среде в течение 24 ч на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа I стальной трубной продукции

Table 3. The CO₂ partial pressure on the appearance and dielectric continuity of the type I inner epoxy coating of steel tubular goods while carrying 24 hours testing in model gas-liquid medium in the autoclave room

Парциальное давление CO ₂ , МПа CO ₂ partial pressure, MPa	Общее давление, создаваемое азотом, МПа Nitrogen total pressure, MPa	Температура, °С Temperature, °C	Скорость сброса давления, МПа/с Vent rate, MPa/s	Внешний вид покрытия External appearance of the coating	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity
0,0	4,0	100	5,0	Отсутствие пузырей и вздутий No bubbles and blisters	Отсутствие пробоя No breakdown voltage
0,1				Пузыри, вздутия Bubbles, blisters	
3,0					Пробой при напряжении 5,0 кВ/мм Breakdown when voltage is 5.0 kV/mm

Таблица 4. Влияние общего давления при испытаниях в автоклавной установке в модельной газожидкостной среде в течение 24 ч на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа I стальной трубной продукции

Table 4. The overall pressure effect on the appearance and dielectric continuity of the type I inner epoxy coating of steel tubular goods while carrying 24 hours testing in model gas-liquid medium in the autoclave room

Парциальное давление CO ₂ , МПа CO ₂ partial pressure, MPa	Общее давление, создаваемое азотом, МПа Nitrogen total pressure, MPa	Температура, °С Temperature, °C	Скорость сброса давления, МПа/с Vent rate, MPa/s	Внешний вид покрытия External appearance of the coating	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity
0	5,0	120	5,0	Отсутствие пузырей и вздутий No bubbles and blisters	Отсутствие пробоя No breakdown voltage
	7,0			Пузыри и вздутия Bubbles and blisters	Пробой при напряжении 5,0 кВ/мм Breakdown when voltage is 5.0 kV/mm

Таблица 5. Влияние температуры при испытаниях в автоклавной установке в модельной газожидкостной среде в течение 24 ч на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа II стальной трубной продукции

Table 5. The temperature effect on the appearance and dielectric continuity of the type II inner epoxy coating of steel tubular goods while carrying 24 hours testing in model gas-liquid medium in the autoclave room

Парциальное давление CO ₂ , МПа CO ₂ partial pressure, MPa	Общее давление, создаваемое азотом, МПа Nitrogen total pressure, MPa	Температура, °С Temperature, °C	Скорость сброса давления, МПа/с Vent rate, MPa/s	Внешний вид покрытия External appearance of the coating	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity
2,0	6,0	80	0,5	Отсутствие пузырей и вздутий No bubbles and blisters	Отсутствие пробоя при напряжении 5,0 кВ/мм No breakdown when voltage is 5.0 kV/mm
		110		Пузыри, вздутия Bubbles, blisters	Пробой при напряжении 5,0 кВ/мм Breakdown when voltage is 5.0 kV/mm

крупные пузыри и вздутия. Образующиеся пузыри растрескиваются, что приводит к нарушению диэлектрической сплошности покрытия.

В табл. 4 приведены результаты исследования влияния общего давления при испытаниях в автоклавной установке в течение 24 ч в модельной газожидкостной среде, не содержащей CO₂ (жидкая фаза – 5%-ный водный раствор

NaCl; газовая фаза – пар водяной + N₂), на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа I стальной трубной продукции. По результатам исследования можно сделать вывод, что величина общего давления газожидкостной среды оказывает существенное влияние на возникновение пузырей на поверхности покрытия и нарушение его диэлек-

трической сплошности вследствие их растрескивания. При этом с увеличением общего давления газожидкостной среды вероятность появления пузырей на поверхности покрытия и нарушения диэлектрической сплошности покрытия вследствие их растрескивания возрастает.

Результаты испытаний внутреннего однослойного эпоксидного покрытия типа I

на основе жидкого безрастворительного эпоксидного материала в течение 24 ч в автоклавной установке в модельной газожижкостной среде, моделирующей продукцию, транспортируемую по нефтепромышленным трубопроводам и колоннам НКТ в скважинах, позволили сделать следующие выводы:

- снижение скорости сброса давления с 5,0 до 0,005 МПа/с при исходном общем давлении модельной газожижкостной среды 4,0 МПа не оказывает влияния на образование пузырей и вздутий на поверхности покрытия и на диэлектрическую сплошность покрытия;
- существенное влияние на образование пузырей и вздутий на поверхности покрытия и их растрескивание оказывают парциальное давление CO_2 в газожижкостной смеси, общее давление и температура газожижкостной смеси.

Аналогичные испытания в течение 24 ч в автоклавной установке в той же газожижкостной среде прошло внутреннее двухслойное эпоксидное покрытие типа II с грунтовочным слоем из эпокси-

сифенольного праймера и покрывным слоем из эпоксидной порошковой краски. Результаты испытаний представлены в табл. 5–7, причем они полностью согласуются с выводами, касающимися результатов испытаний покрытия типа I (табл. 1–4).

В целях проверки достаточности проведения рекомендованных ООО «НПЦ «Самара» ускоренных испытаний внутреннего эпоксидного покрытия стальной трубной продукции в автоклавной установке в газожижкостной среде в течение 24 или 240 ч при заданных значениях температуры и давления при контроле внешнего вида покрытия были проведены сравнительные испытания в тех же условиях покрытий типов I и II, успешно прошедших испытания в течение 24 ч (табл. 8). Данные табл. 8 свидетельствуют о том, что продолжительность испытаний 24 и 1000 ч (40 сут) внутренних эпоксидных покрытий трубной продукции в автоклавной установке в модельной газожижкостной среде недостаточна для обоснованного заключения о том, что испытан-

ное внутреннее эпоксидное покрытие стальной трубной продукции обладает сопротивлением осмотическому вспухиванию, т. е. образованию пузырей и локальных отслоений от поверхности стали, и сохраняет диэлектрическую сплошность в течение расчетного срока службы.

Покрытия типов I и II, успешно прошедшие испытания на сопротивление образованию пузырей и вздутий в течение 24 и 1000 ч, не прошли аналогичные испытания продолжительностью 70 сут.

Таким образом, результаты исследований говорят о том, что продолжительность испытаний внутренних эпоксидных покрытий стальной трубной продукции в газожижкостных средах при повышенных значениях температуры, общего давления, парциального давления отдельных компонентов газовой фазы для последующей оценки внешнего вида, диэлектрической сплошности и адгезии этих покрытий должна составлять не менее 70 сут.

neftegaz.gubkin.ru

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

22-25
АПРЕЛЯ



МЕЖДУНАРОДНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
НЕФТЬ И ГАЗ 2019



INTERNATIONAL YOUTH
SCIENTIFIC CONFERENCE
OIL AND GAS 2019

#НЕФТЬиГАЗ2019
#OilandGAS2019



Более
400
организаций

Более
800
научных
докладов

Более
2000
участников



Таблица 6. Влияние скорости сброса давления при испытаниях в автоклавной установке в модельной газожидкостной среде в течение 24 ч на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа II стальной трубной продукции

Table 6. The pressurization-rate effect on the appearance and dielectric continuity of the type II inner epoxy coating of steel tubular goods while carrying 24 hours testing in model gas-liquid medium in the autoclave room

Парциальное давление CO ₂ , МПа CO ₂ partial pressure, MPa	Общее давление, создаваемое азотом, МПа Nitrogen total pressure, MPa	Температура, °С Temperature, °C	Скорость сброса давления, МПа/с Vent rate, MPa/s	Внешний вид покрытия External appearance of the coating	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity
2,0	10,0	80	0,3	Отсутствие пузырей и вздутий No bubbles and blisters	Отсутствие пробоя при напряжении 5,0 кВ/мм No breakdown when voltage is 5.0 kV/mm
			0,5		Пробой при напряжении 5,0 кВ/мм Breakdown when voltage is 5.0 kV/mm

Таблица 7. Влияние общего давления при испытаниях в автоклавной установке в модельной газожидкостной среде в течение 24 ч на внешний вид и диэлектрическую сплошность внутреннего эпоксидного покрытия типа II стальной трубной продукции

Table 7. The overall pressure effect on the appearance and dielectric continuity of the type II inner epoxy coating of steel tubular goods while carrying 24 hours testing in model gas-liquid medium in the autoclave room

Парциальное давление CO ₂ , МПа CO ₂ partial pressure, MPa	Общее давление, создаваемое азотом, МПа Nitrogen total pressure, MPa	Температура, °С Temperature, °C	Скорость сброса давления, МПа/с Vent rate, MPa/s	Внешний вид покрытия External appearance of the coating	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity
2,0	3,0	110	0,5	Отсутствие пузырей и вздутий No bubbles and blisters	Отсутствие пробоя при напряжении 5,0 кВ/мм No breakdown when voltage is 5.0 kV/mm
	4,0				
	5,0				
	6,0			Пузыри, вздутия Bubbles, blisters	Пробой при напряжении 5,0 кВ/мм Breakdown when voltage is 5.0 kV/mm

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПУЗЫРЕЙ И ЛОКАЛЬНЫХ ОТСЛОЕНИЙ ВНУТРЕННИХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ СТАЛЬНОЙ ТРУБНОЙ ПРОДУКЦИИ ОТ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ

Результаты проведенных РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина испытаний внутренних эпоксидных покрытий стальной трубной продукции в модельной газожидкостной среде при повышенных значениях температуры и давления убедительно показали, что взрывная декомпрессия (высокая скорость сброса давления) не является причиной образования на поверхности покрытия пузырей и вздутий. Подобные дефекты имеют «осмотическую» природу.

Осмоз – это односторонняя диффузия воды через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Эпоксидное покрытие представляет собой полупроницаемую мембрану.

Концентрация раствора, находящегося со стороны внешней поверхности по-

крытия, всегда меньше, чем на границе контакта с металлом.

В результате создается осмотическое давление – избыточное гидростатическое давление на раствор с большей концентрацией, отделенный от раствора с меньшей концентрацией полупроницаемой мембраной, в результате чего прекращается диффузия раствора с меньшей концентрацией через мембрану (осмос) и происходит вспучивание покрытия (blistering) – явный признак разрушения отдельных адгезионных или когезионных связей. Согласно закону Вант-Гоффа величина осмотического давления $P_{осм}$ определяется выражением:

$$P_{осм} = i \cdot C_m \cdot R \cdot T, \quad (1)$$

где i – изотонический коэффициент; C_m – молярная концентрация раствора, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К.

Осмозическое проникновение влаги ускоряется, если в покрытии или на

поверхности металла под покрытием находятся водорастворимые вещества.

Молекулы воды, благодаря их малому размеру, быстро проникают в полимерный слой, растворяют эти вещества, в результате чего в пленке и под пленкой создаются микрообъемы раствора электролита с большей концентрацией по сравнению с концентрацией на поверхности покрытия. При этом смесь «вода – газ (пар)» находится в равновесном состоянии как в объеме раствора, воздействующего на покрытие, так и в покрытии. С увеличением разницы концентраций осмотическое давление возрастает, вследствие чего происходит отрыв пленки от поверхности металла, и под пленкой образуются пузыри, наполненные раствором. Впоследствии пузыри лопаются, и на обнаженном металле развивается местная коррозия в виде питтингов. Диаметр пузырей зависит от адгезии и физико-химических свойств полимерного слоя. С увеличением адгезии вероятность образования пузырей уменьшается. Чем больше

Таблица 8. Влияние времени испытаний внутренних эпоксидных покрытий типов I и II стальной трубной продукции в автоклавной установке в модельной газожидкостной среде при заданных значениях температуры и давления на внешний вид и диэлектрическую сплошность этих покрытий
 Table 8. The effect of the testing period of the types I and II inner epoxy coatings of steel tubular goods in the autoclave unit in model gas-liquid medium at specified temperatures and pressures on the appearance and dielectric continuity of these coatings

№ No.	Характеристики среды Environmental characteristic			Продолжительность автоклавных испытаний Autoclave test period										
				24 ч 24 hours		40, 70 и 100 сут 40, 70 and 100 days								
	Давление CO ₂ , МПа CO ₂ pressure, МПа	Общее давление, создаваемое N ₂ , МПа N ₂ total pressure, МПа	Температура, °С Temperature, °С	Скорость сброса давления, МПа/с Vent rate, МПа/s	Внешний вид External appearance	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity	Внешний вид External appearance	Диэлектрическая сплошность Dielectric continuity						
1	2	6	60	5,0	Отсутствие пузырей No bubbles	Отсутствие пробоя No breakdown voltage	-							
2														
3				0,01	-			Отсутствие пузырей после 40 сут No bubbles after 40 days	Отсутствие пробоя No breakdown voltage					
4														
5										Пузыри, вздутия после 70 сут Bubbles, blisters after 70 days	Пробой Breakdown voltage			
6														
7			80	0,01	-			Отсутствие пузырей после 40 сут No bubbles after 40 days	Отсутствие пробоя No breakdown voltage					
8														
9										Пузыри после 70 сут Bubbles after 70 days				
10														
11														
12														
13			120	0,01	-				Отсутствие пробоя No breakdown voltage					
14														
15														
16														
17	3	120								0,01	-			Отсутствие пробоя No breakdown voltage
18														
19			Пузыри после 100 сут Bubbles after 100 days											
20														
21														
22														
23	5,0	Отсутствие пузырей No bubbles	Отсутствие пробоя No breakdown voltage	-										
24														
25														
26														

проницаемость покрытия, тем меньше число и размеры пузырей.

Результаты испытаний, приведенные в табл. 1–8, свидетельствуют о том, что вспучивание покрытия происходит при температурах испытаний как выше, так и менее 100 °С, при наличии диоксида углерода в газожидкостной среде.

В первом случае при сбросе внешнего давления вода в порах покрытия и на разделе фаз «металл – покрытие» не успевает пройти через покрытие обратно в объем газожидкостной смеси и вскипает, что приводит к образованию водяного пара. Покрытие не может противостоять увеличивающемуся в объеме водяному пару и вспучивается (при нахождении воды в порах покрытия) или отслаивается (при нахождении воды на границе раздела «покрытие – металл»). Во втором случае при воздействии на покрытие газожидкостной смеси, содержащей диоксид углерода, происходит растворение диоксида углерода в воде (этот газ хорошо растворяется в воде), что обеспечивает его быстрое проникновение в растворенном состоянии в объем покрытия и на границу раздела «покрытие – металл». Следует отметить, что давление азота в данном случае не играет определяющей роли, поскольку азот значительно хуже растворяется в воде, чем диоксид углерода.

При сбросе внешнего давления диоксид углерода может выделяться из водного раствора как в порах покрытия, так и на границе «покрытие – металл», что вызывает вспучивание и отслоение покрытия.

С увеличением температуры и давления возрастает скорость диффузии молекул воды через покрытие, и за меньшее время под покрытием создается осмотическое давление. Поэтому для проявления осмоса достаточно 24 ч выдержки в водной среде. При качественной подготовке изолируемой поверхности стальной трубной продукции исходная адгезионная прочность большинства используемых эпоксидных покрытий достаточно высока и практически не изменяется в водной среде через 24 ч, что обеспечивает их высокое сопротивление разрушению при действии осмотического давления. Осмотическое вспучивание эпоксидных

покрытий отдельных производителей стальной трубной продукции через 24 ч в большинстве случаев объясняется наличием в материале покрытия водорастворимых веществ и нарушением технологии нанесения покрытия, в частности наличием водорастворимых веществ на подготовленной к окраске поверхности металла, адсорбцией влаги на этой поверхности в связи с повышенной влажностью окружающей атмосферы или сжатого воздуха, используемого для струйно-абразивной очистки окрашиваемой поверхности или удаления пыли с поверхности после ее струйно-абразивной очистки. Это приводит к низкой адгезии покрытия к стали и образованию внутренних пор в полимерном слое, следствием чего является последующее осмотическое вспучивание покрытия.

Адгезионная прочность покрытия в газожидкостной среде, определяющая его сопротивление осмотическому вспучиванию, существенно зависит от исходной энергии адгезионных связей материала покрытия с поверхностью стали, уровня сохранения этой энергии при сорбционном взаимодействии покрытия с газожидкостной средой при повышенной температуре, количества адгезионных связей покрытия с изолированной поверхностью стали.

С увеличением шероховатости поверхности стали должна возрастать площадь фактического контакта материала покрытия с этой поверхностью, вследствие чего должно увеличиваться количество адгезионных связей при условии, что реологические характеристики материала покрытия обеспечивают его капиллярное проникновение в микронеровности поверхности стали и обеспечивают их полное смачивание. Во многих случаях нормированная шероховатость окрашиваемой поверхности стали не учитывает фактические реологические характеристики используемого материала покрытия. В результате материал покрытия не проникает на всю глубину микронеровностей поверхности и не обеспечивает их полное смачивание. На отдельных участках изолированной поверхности стали отсутствует контакт с материалом покрытия, что определяет

отсутствие адгезионных связей между ними. Образующиеся на границе «покрытие – сталь» пустоты заполняются абсорбируемой покрытием влагой, вызывающей последующее осмотическое вспучивание покрытия.

Отсутствие осмотического вспучивания покрытия через 24 ч испытаний в газожидкостной среде не означает, что оно не произойдет в тех же условиях спустя более длительный срок.

При длительном контакте эпоксидных покрытий с водной средой при повышенной температуре может происходить значительное снижение их адгезионной прочности, что вызывает отслаивание покрытия под действием осмотического давления. В результате на поверхности покрытия образуются пузыри и вздутия, происходит их последующее растрескивание, что подтверждают данные табл. 8.

ВЫВОДЫ

Проведенные испытания внутренних однослойных покрытий из жидких безрастворительных эпоксидных материалов (тип I) и двухслойных покрытий на основе порошковых эпоксидных материалов (тип II) показали, что уменьшение скорости сброса давления с 5,0 МПа/с (высокая скорость декомпрессии – взрывная декомпрессия) до 0,005 МПа/с (низкая скорость декомпрессии) при исходном давлении модельной газожидкостной среды 6,0 МПа не оказывает влияния на образование пузырей и вздутий на поверхности покрытия и на диэлектрическую сплошность покрытия. Но это не значит, что продолжительность снижения давления газожидкостной среды на покрытие, определяемая исходной величиной этого давления и скоростью его снижения, не влияет на сопротивление покрытия осмотическому вспучиванию. При длительности снижения давления более 1 ч вода и газ в порах покрытия и на разделе фаз «металл – покрытие» успевают пройти через покрытие обратно в объем газожидкостной смеси, и осмотическое вздутие покрытия не происходит. Подобное длительное снижение давления в промышленных трубопроводах и колоннах НКТ из стальных элементов с внутренним эпоксидным покрытием

не происходит. При аварийных отказах промысловых трубопроводов и колонн НКТ при сбросе в них давления для технического обслуживания или технологических операций продолжительность падения рабочего давления соответствует исследованному диапазону скоростей уменьшения давления от 5,0 до 0,005 МПа/с.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2 и 8, уменьшение скорости падения давления в указанном диапазоне не влияет на сопротивление покрытия осмотическому вспучиванию.

Результаты испытаний, проведенных в лаборатории конструирования поли-

мерных покрытий нефтегазового оборудования и сооружений РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, позволили рекомендовать следующие режимы периодических испытаний внутренних эпоксидных покрытий на сопротивление осмотическому вспучиванию в модельной газожидкостной среде:

- при испытаниях при температуре до 100 °С используется модельная газожидкостная среда (жидкая фаза – 5%-ный водный раствор NaCl; газовая фаза – CO₂ при парциальном давлении 3,0 МПа и N₂, обеспечивающем максимальное рабочее давление при эксплуатации стальной трубной продукции

с внутренним эпоксидным покрытием), продолжительность испытаний составляет 70 сут с последующим сбросом давления до нулевого значения;

- при испытаниях при температуре более 100 °С используется модельная газожидкостная среда (жидкая фаза – 5%-ный водный раствор NaCl; газовая фаза – N₂, обеспечивающий максимальное рабочее давление при эксплуатации стальной трубной продукции с внутренним эпоксидным покрытием), продолжительность испытаний также составляет 70 сут с последующим сбросом давления до нулевого значения.

Литература:

1. Александров Е.В., Юдин П.Е., Князева Ж.В. Новая методика автоклавного теста для экспресс-анализа антикоррозионных покрытий // Трубопроводный транспорт: теория и практика. 2015. № 3 (49). С. 3–11.
2. Протасов В.Н. Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли. М.: Недра, 2007. 373 с.

References:

1. Aleksandrov E.V., Yudin P.Yu., Knyazeva Zh.V. The New Technique of Autoclave Test for the Rapid Analysis of Anticorrosion Coatings. Truboprovodnyy transport: teoriya i praktika = Pipeline Transport: Theory And Practice, 2015, No. 3 (49), P. 3–11. (In Russian)
2. Protasov V.N. The Theory and Practice in Application of Polymeric Covers to Equipment and Building Constructions in Oil and Gas Industry. Moscow, Nedra, 2007, 373 p. (In Russian)

МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



МИРОВОЙ
НЕФТЯНОЙ
СОВЕТ



РОССИЙСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
КОМИТЕТ МНС

FUTURE LEADERS FORUM 2019

6-Й ФОРУМ БУДУЩИХ ЛИДЕРОВ
МИРОВОГО НЕФТЯНОГО СОВЕТА

www.flf-russia.com

23-28 ИЮНЯ 2019
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ