

УДК 678.643:621.774:622

Ю.В. Прыкина¹, e-mail: PрыкинаJ@rosniti.ru; В.Ю. Силин¹, e-mail: Silin@rosniti.ru; Т.С. Силина¹, e-mail: Silina@rosniti.ru;

М.М. Мельников¹, e-mail: Melnikov@rosniti.ru

¹ ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности» (ОАО «РосНИТИ») (Челябинск, Россия).

ПРЕЦИЗИОННОСТЬ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОЩАДИ ОТСЛАИВАНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

При производстве труб с наружным защитным покрытием одним из важных технических показателей, характеризующих качество сформированного покрытия, является площадь отслаивания при катодной поляризации. В статье приведены результаты сравнения мер прецизионности и трудоемкости двух методов определения площади отслаивания покрытия при катодной поляризации. Установлено, что площадь отслаивания покрытия, рассчитанная по методу, разработанному специалистами ОАО «РосНИТИ», характеризуется меньшими значениями стандартного отклонения повторяемости и воспроизводимости, чем при использовании общепринятого метода.

Ключевые слова: катодная поляризация, площадь отслаивания покрытия, критерий Кохрена, критерий Граббса, меры прецизионности, воспроизводимость, повторяемость.

Для определения площади отслаивания покрытия при катодной поляризации наиболее часто используются стандарты [1–6]. Специалистами ОАО «РосНИТИ» разработан графический метод определения площади отслаивания покрытия при катодной поляризации, подробно описанный в [7]. Целью разработки данного метода явилось не только повышение точности определения площади отслаивания покрытия, но и отказ от трудоемких операций, снижение влияния человеческого фактора.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОЩАДИ ОТСЛАИВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В соответствии с методами, изложенными в [3, 5], вычисляется не площадь отслаивания покрытия, а длина участка отслаивания покрытия (нарушения адгезии с металлической подложкой) по восьми

произвольно выбранным радиальным надрезам. В стандарте [6] метод оценки площади отслаивания покрытия не регламентируется. Поэтому в данной статье методы оценки площади отслаивания покрытия, изложенные в указанных стандартах, не рассматриваются. Однако стоит отметить, что при использовании метода радиальных надрезов для примерного расчета площади отслаивания покрытия можно построить многоугольник по длинам отслаивания или окружность по среднему значению радиуса отслаивания (рис. 1).

Методы определения площади отслаивания покрытия при катодной поляризации в [1, 2, 4] подобны, однако имеют ряд отличительных особенностей как в части подготовки к проведению испытания, так и в методах оценки площади отслаивания.

После испытаний по [1, 2, 4] отслоившийся участок покрытия удаля-

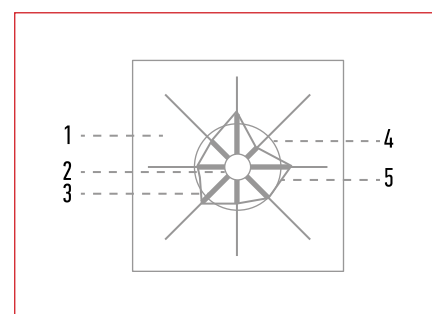


Рис. 1. Пример определения площади отслаивания покрытия методом радиальных надрезов: 1 – испытанный образец; 2 – искусственный дефект в покрытии; 3 – радиальные надрезы в покрытии (тонкие линии – вне площади отслаивания); 4 – окружность, построенная по среднему значению радиуса отслаивания; 5 – многоугольник, построенный по длинам отслаивания

ют, осторожно поддевая и срезая покрытие скальпелем. Площадь отслоившегося участка вычисляют методом взвешивания, переводя его на кальку, затем на плотную бумагу с известной массой единицы площади.

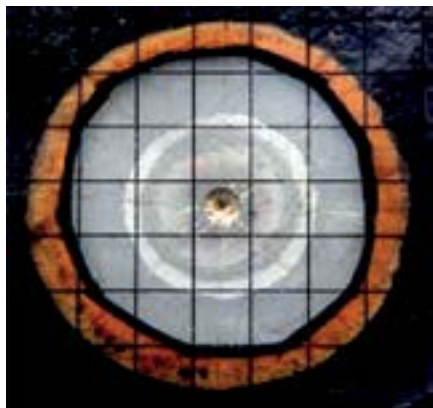


Рис. 2. Испытанный образец с «островным» участком отслаивания покрытия

Далее площадь отслаивания покрытия вычисляют по формуле [1]:

$$S = \frac{m}{m'}, \quad (1)$$

где m – масса бумаги площадью, равной площади отслаивания, г; m' – масса 1 см² бумаги, г/см².

За величину площади отслаивания покрытия при катодной поляризации принимают среднее арифметическое значение результатов измерений на трех образцах по [1] и [2] и на шести – по [4].

Данный метод является достаточно трудоемким и включает следующие операции:

- 1) перевод области отслоившегося участка покрытия на кальку (что особенно сложно при испытании покрытий толщиной 2 мм и более);
- 2) вырезание из кальки переведенной области отслоившегося участка покрытия;
- 3) перевод области отслоившегося участка покрытия с кальки на бумагу;
- 4) вырезание из бумаги переведенной области отслоившегося участка покрытия;
- 5) вырезание в бумаге круга, равного площади искусственного дефекта в покрытии;
- 6) вычисление массы единицы площади бумаги (для чего необходимо изначально расчертить лист бумаги на квадраты площадью 1 см², вырезать 10 квадратов по диагонали листа и вычислить среднее арифметическое значение).

Последнюю операцию следует производить для каждого нового используемого листа бумаги с целью снижения погрешности. Однако определенную погрешность вносит каждая операция, что влияет на достоверность результатов испытаний.

Особенно трудоемко использование данного метода при «островном» отслаивании покрытия (рис. 2).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОЩАДИ ОТСЛАИВАНИЯ ПОКРЫТИЯ ПО МЕТОДУ ОАО «РОСНИТИ»

В основе метода лежит получение растрового изображения образца с отслоенным покрытием высокой четкости, последующей обработкой изображения на персональном компьютере с использованием графического редактора Paint.NET.

В растровой графике цифровые изображения состоят из пикселей – наименьших логических элементов изображения. Для определения соотношения количества пикселей изображения, соответствующих 1 см² площади отслаивания, на образец с отслоенным покрытием перед фотосъемкой накладывается прозрачная пленка с нанесенной размерной сеткой ячейкой 1 см².

Фотосъемку образца проводят с помощью фотоаппарата. Датчик изображения фотоаппарата должен содержать не менее 8×10^6 эффективных пикселей. Фотоаппарат устанавливают таким образом, чтобы ось его объектива располагалась под углом $(90 \pm 10)^\circ$ к поверхности образца. При фотосъемке необходимо сфокусировать объектив фотоаппарата на централь-

ной области образца. При этом на образец должно приходиться не менее 40 % площади снимка.

С помощью графического редактора на полученном изображении образца строят элемент пересчета ($S_{э.п.}$) путем закрашивания области, ограниченной линиями размерной сетки, цветом, отличающимся от цветов основного изображения. При помощи инструмента автоматического выделения области с одинаковым цветом автоматически рассчитывается число пикселей, содержащихся в элементе пересчета.

Участок площади отслаивания покрытия ($S_{y.o.}$) закрашивают цветом, отличающимся от основных цветов изображения. Вычисляют количество пикселей, содержащихся в участке отслаивания, при помощи инструмента автоматического выделения области с одинаковым цветом.

Площадь отслаивания покрытия определяют по формуле:

$$S_{отс} = \frac{S_{y.o.}}{S_{э.п.}} \cdot S_{деф}, \quad (2)$$

где $S_{отс}$ – площадь отслаивания покрытия, см²; $S_{y.o.}$ – площадь участка отслаивания, см²; $S_{э.п.}$ – элемент пересчета, кв. пиксель; $S_{деф}$ – площадь искусственного дефекта в покрытии, см².

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОЩАДИ ОТСЛАИВАНИЯ ПОКРЫТИЯ

Для сравнения прецизионности методов определения площади отслаивания покрытия при катод-

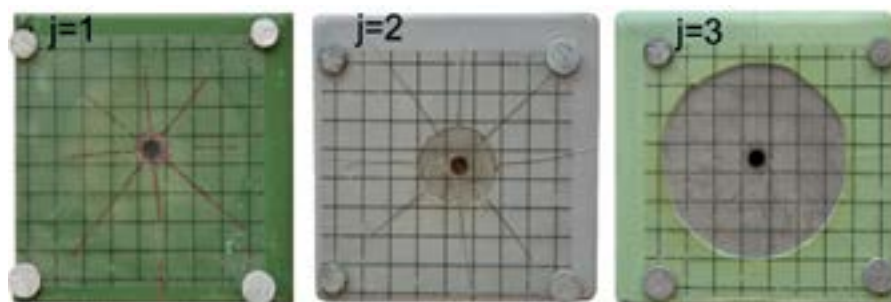


Рис. 3. Образцы с отслоенным покрытием после испытания при катодной поляризации

Таблица 1. Площадь отслаивания покрытия по методам 1 и 2

Специалист, <i>i</i>	Номер измерения, <i>n</i>	Площадь отслаивания покрытия, см ²					
		По методу 1			По методу 2		
		<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3
1	1	0,997	5,705	34,343	0,985	5,754	33,925
	2	0,962	5,769	34,355	0,976	5,782	33,788
	3	0,988	5,927	34,300	0,965	5,785	33,789
2	1	1,025	5,392	35,623	1,013	5,869	33,850
	2	1,088	5,563	34,819	1,027	5,834	33,813
	3	1,050	5,469	33,743	1,016	5,858	33,908
3	1	1,145	5,895	35,415	1,107	5,760	34,281
	2	1,044	5,668	35,175	1,119	5,734	34,296
	3	1,176	5,773	36,637	1,101	5,748	34,343а

Таблица 2. Средние значения площади отслаивания покрытия, определенные по методам 1 и 2

Специалист <i>i</i>	Среднее значение площади отслаивания покрытия \bar{y}_{ip} , см ²					
	По методу 1			По методу 2		
	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3
1	0,982	5,800	34,333	0,975	5,774	33,834
2	1,054	5,475	34,728	1,019	5,854	33,857
3	1,122	5,779	35,742	1,109	5,747	34,306

Таблица 3. Стандартные отклонения значений площади отслаивания покрытия, определенных по методам 1 и 2

Специалист, <i>i</i>	Стандартное отклонение площади отслаивания покрытия s_{ip} , см ²					
	По методу 1			По методу 2		
	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3
1	0,018	0,114	0,029	0,010	0,017	0,079
2	0,032	0,086	0,943	0,007	0,018	0,048
3	0,069	0,114	0,784	0,009	0,013	0,032

ной поляризации, приведенных в [1, 2, 4] (метод 1) и разработанного в ОАО «РосНИТИ» (метод 2), на базе испытательной лаборатории ОАО «РосНИТИ» в 2016 г. были проведены испытания по определению площади отслаивания покрытия трех типов:

- 1) покрытие А (образец *j* = 1);
- 2) покрытие Б (образец *j* = 2);
- 3) покрытие В (образец *j* = 3).

Образцы после испытаний, с наложенной размерной сеткой ячейкой 1 см², представлены на рис. 3.

Оценка площади отслаивания покрытия проводилась по двум методам.

Статистическая обработка осуществлялась в соответствии с [8].

В эксперименте принимали участие три специалиста (*i* = 1, *i* = 2, *i* = 3), определявшие площадь отслаивания покрытия при катодной поляризации независимо друг от друга, поэтому расхождения между полученными значениями приняты за межлабораторные. Каждый специалист выполнил по три измерения (*n* = 1, *n* = 2, *n* = 3) на каждом из трех образцов.

Значения площади отслаивания покрытия при катодной поляризации, определенные по методам 1 и 2, представлены в табл. 1. Средние значения площади отслаивания покрытия, определенные по методам 1 и 2, представлены в табл. 2. Стандартные отклонения значений

площади отслаивания покрытия, определенных по методам 1 и 2, представлены в табл. 3.

Расхождения значений площади отслаивания покрытия, определенных каждым специалистом, приняты за внутрилабораторные. Учитывая, что все стандартные отклонения значений площади отслаивания покрытия получены в результате одинакового количества измерений, для выявления статистических выбросов и принятия решения о проведении дополнительных измерений был использован критерий Кохрена.

При указанном количестве измерений и числе специалистов критические значения для критерия

Таблица 4. Значения критерия Граббса для средних значений площади отслаивания покрытия, определенных по методам 1 и 2

Образец j	Единое нижнее крайнее значение критерия Граббса		Единое верхнее крайнее значение критерия Граббса	
	По методу 1	По методу 2	По методу 1	По методу 2
1	1,009	0,869	0,990	1,093
2	1,153	0,803	0,634	1,120
3	0,827	0,620	1,111	1,154

Таблица 5. Расчетные значения \hat{m}_j , s_r и s_{Rj} для площадей отслаивания покрытия, определенных по методам 1 и 2

Образец j	Среднее значение площади отслаивания покрытия по всем специалистам \hat{m}_j , см ²		Стандартное отклонение повторяемости s_r , см ²		Стандартное отклонение воспроизводимости s_{Rj} , см ²	
	По методу 1	По методу 2	По методу 1	По методу 2	По методу 1	По методу 2
1	1,053	1,034	0,026	0,005	0,026	0,005
2	5,685	5,792	0,061	0,009	0,061	0,009
3	34,934	33,999	0,409	0,033	0,409	0,033

Кохрена равны 0,871 для 5%-го уровня значимости и 0,942 – для 1%-го уровня.

Результаты расчетов критерия Кохрена по методу 1:

1) для образца $j = 1$ наибольшее значение $s = 0,069$ получено специалистом $i = 3$. При этом $\Sigma_s^2 = 0,00611$; критерий Кохрена равен 0,779;

2) для образца $j = 2$ наибольшее значение $s = 0,114$ получено двумя специалистами $i = 1, i = 3$. При этом $\Sigma_s^2 = 0,03339$; критерий Кохрена равен 0,389;

3) для образца $j = 3$ наибольшее значение $s = 0,943$ получено специалистом $i = 2$. При этом $\Sigma_s^2 = 1,50475$; критерий Кохрена равен 0,591.

Результаты расчетов критерия Кохрена по методу 2:

1) для образца $j = 1$ наибольшее значение $s = 0,010$ получено специалистом $i = 1$. При этом $\Sigma_s^2 = 0,00023$; критерий Кохрена равен 0,435;

2) для образца $j = 2$ наибольшее значение $s = 0,114$ получено специалистом $i = 2$. При этом $\Sigma_s^2 = 0,00078$; критерий Кохрена равен 0,414;

3) для образца $j = 3$ наибольшее значение $s = 0,079$ получено специалистом $i = 1$. При этом $\Sigma_s^2 = 0,00957$; критерий Кохрена равен 0,652.

Поскольку все расчетные значения критерия Кохрена меньше 5%-го критического значения, все значения площади отслаивания покрытия приняты корректными, ни одно значение не является ква-

зивыбросом или выбросом, следовательно, проведения повторных измерений не требуется.

Для анализа расхождения результатов межлабораторных испытаний был применен критерий Граббса. Расчетные значения критерия Граббса для средних значений площади отслаивания покрытия, определенных по методам 1 и 2, представлены в табл. 4.

Критическое значение критерия Граббса для 1%-го и 5%-го уровней значимости равно 1,155. Поскольку полученные значения критерия Граббса не превышают критического, все средние значения площади отслаивания покрытия можно принять корректными, ни одно значение не является квазивыбросом или выбросом.

Значения мер прецизионности (стандартного отклонения повторяемости s_r и стандартного отклонения воспроизводимости s_{Rj}) для результатов, полученных по методам 1 и 2, представлены в табл. 5.

Расхождения между стандартным отклонением повторяемости s_r и стандартным отклонением воспроизводимости s_{Rj} отсутствуют, поскольку вследствие ограниченности выборки разница между ними, а именно расчетное значение межлабораторной дисперсии, отрицательна, и ее следует принять равной нулю [8, п. 7.4.5.4].

В качестве показателей прецизионности использовались средние значения стандартных отклонений повторяемости s_r и воспроизводимости s_{Rj} . Для значений площади отслаивания покрытия, определенных по методу 1, $s_r = s_R = 0,165$, для определенных по методу 2 – $s_r = s_R = 0,165$.

В табл. 6 представлены отклонения от средних значений площади катодного отслаивания покрытия, определенных по методам 1 и 2.

ВЫВОДЫ

1. Определение площади отслаивания покрытия методом наложения бумаги (метод 1) является более трудоемким и продолжительным процессом. Среднее время определения площади отслаивания покрытия на одном образце составляет 30 мин. Кроме того, большое количество последовательных операций вносит погрешность, влияющую на достоверность результатов.

2. Определение площади отслаивания покрытия графическим методом (метод 2) менее трудоемко и более производительнее. Среднее время определения площади отслаивания покрытия на одном образце составляет 10 мин, а минимизированное количество операций позволяет снизить влияние человеческого фактора и повысить достоверность результатов.

Таблица 6. Отклонение от среднего значения площади отслаивания покрытия, определенное по методам 1 и 2

Специалист <i>i</i>	Номер измерения <i>l</i>	По методу 1			По методу 2		
		Образец <i>j</i>			Образец <i>j</i>		
		1	2	3	1	2	3
1	1	1,53	1,64	0,03	1,03	0,35	0,27
	2	2,04	0,53	0,06	0,10	0,14	0,14
	3	0,61	2,19	0,10	1,03	0,19	0,13
	Максимальное значение отклонения, %	2,04	2,19	0,10	1,03	0,35	0,27
2	1	2,75	1,52	2,58	0,59	0,26	0,02
	2	3,23	1,61	0,26	0,79	0,34	0,13
	3	0,38	0,11	2,84	0,29	0,07	0,15
	Максимальное значение отклонения, %	3,23	1,61	2,84	0,79	0,34	0,15
3	1	2,05	2,01	0,91	0,18	0,23	0,07
	2	6,95	1,92	1,59	0,90	0,23	0,03
	3	4,81	0,10	2,50	0,72	0,02	0,11
	Максимальное значение отклонения, %	6,95	2,01	2,50	0,90	0,23	0,11

Таблица 7. Прецизионность измерений

Метод	Стандартное отклонение повторяемости s_r	Стандартное отклонение воспроизводимости s_R
1	0,165	0,165
2	0,016	0,016

3. Прецизионность измерений, выраженная в см², имеет значения, представленные в табл. 7.

Значения стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости площади отслаивания покрытия, определенных по методу 2, значительно меньше значений, определенных по методу 1.

4. С увеличением площади отслаивания покрытия прецизионность измерений по методу 2 возрастает по сравнению с методом 1.

Отношения стандартных отклонений повторяемости

$$\frac{s_{rj}(\text{метод 1})}{s_{rj}(\text{метод 2})}$$

и воспроизводимости

$$\frac{s_{Rj}(\text{метод 1})}{s_{Rj}(\text{метод 2})}$$

составляет: 5,20 – для образца $j = 1$; 6,78 – для образца $j = 2$; 12,39 – для образца $j = 3$.

5. Наименьшее отклонение от среднего значения площади отслаивания покрытия получается при использовании метода 2, причем с увеличением площади отслаивания отклонение от среднего значения уменьшается.

6. Применение критериев Кохрена и Граббса показало, что определенные площади отслаивания покрытия по методам 1 и 2 не приводит к статистическим выбросам или квазивыбросам.

7. Полученные значения стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости могут быть применены для определения площади отслаивания покрытия в диапазоне 1,034–33,999 см².

Литература:

- ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии [Электронный источник]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/gost-r-51164-98> (дата обращения: 30.07.2018).
- ГОСТ 9.602-2005. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии [Электронный источник]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200042293> (дата обращения: 30.07.2018).
- CSA Z245.20 Series-14. Plant-Applied External Coatings for Steel Pipe. Mississauga: Canadian standards association, 2014. 202 p.
- NF A49-711:1992. Steel Tubes – External Coating with Three Polypropylene Layers Coating – Application by Extrusion. La Plaine Saint-Denis: Association Francaise de Normalisation, 1992. 38 p.
- DIN 30670:2012-04. Polyethylene Coatings of Steel Pipes and Fittings – Requirements and Testings. Berlin: German Institute for Standardisation, 2012. 39 p.
- ASTM G8-96 (2010). Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings. West Conshohocken: ASTM International, 2010. 9 p.
- Жуков М.В., Прыкина Ю.В., Гатауллина И.М. и др. Анализ методов определения площади отслаивания защитного покрытия при катодной поляризации, приведенных в стандартах: ГОСТ Р 51164-98; ГОСТ 9.602-2005; CAN/CSA Z.245.20-10; CAN/CSA Z.245.21-10; NF A 49-711 // Территория «Нефтегаз». 2011. № 2. С. 30-35.
- ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность, правильность и прецизионность методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений [Электронный источник]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200029976> (дата обращения: 30.07.2018).