

В.Н. Протасов, научный руководитель, НТЦ «Качество-Покрытие-Нефтегаз»

О НЕДОПУСТИМОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ТРУБ И СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ ТРУБОПРОВОДОВ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ, РЕКОМЕНДУЕМЫХ ГОСТ 18299-72 «МАТЕРИАЛЫ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ, ОТНОСИТЕЛЬНОГО УДЛИНЕНИЯ ПРИ РАЗРЫВЕ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ»

В отечественных стандартах и корпоративных нормативных документах, содержащих технические требования к защитному полимерному покрытию труб, указывается, что при контроле механических свойств покрытия труб должны применяться методы, приведенные в ГОСТ 18299-72 «Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости», что недопустимо.

В ГОСТ 18299-72 приводятся методы контроля механических свойств свободных пленок, сформированных из лакокрасочных материалов, не покрытий металла из этих материалов. Механические свойства полимерного покрытия стали могут существенно отличаться от механических свойств свободной полимерной пленки.

Одна из особенностей полимерного покрытия – неоднородность его структуры и свойств по толщине, что обусловлено многослойностью покрытия, различием материалов, используемых для получения отдельных слоев, более интенсивным окислением верхнего слоя в процессе формирования покрытия при повышенных температурах, неравномерным испарением растворителя из объема пленки, влиянием поверхности металла на структуру и свойства прилегающих слоев.

Прочность полимерного покрытия ослабляется внутренними напряжениями, возникающими в покрытии в процессе его формирования. Различают усадочные и термические внутренние напряжения. Усадочные образуются в результате усадки лакокрасочного материала при структурировании полимерной пленки. Термические напряжения возникают в покрытии, сформированном при повышенных температурах, вследствие разницы коэффициентов линейного расширения металла и полимера.

Внутренние напряжения в полимерных покрытиях – преимущественно напряжения растяжения. Значение их может быть столь большим, что происходит самопроизвольное растрескивание и отслаивание покрытия при отсутствии внешних воздействий.

Внутренние напряжения распределяются в объеме полимерной пленки неравномерно. Наибольшие напряжения создаются в слое, прилегающем к поверхности металла. По мере удаления от нее они убывают.

Прочность полимерного покрытия в значительной степени связана с его толщиной. С увеличением толщины прочность снижается. Тесную связь прочности покрытия с его толщиной объясняют в основном двумя причинами.

Одна из них – возрастание усадки в процессе пленкообразования вследствие испарения растворителя, содержащегося в лакокрасочном материале. Это обуславливает рост остаточных напряжений и, следовательно, снижение прочности.

Другая причина – проявление масштабного фактора. Согласно статистическим теориям прочности, уменьшение прочности материала с увеличением его объема объясняется тем, что в больших образцах вероятность наличия наиболее опасных дефектов или наиболее опасных напряжений второго рода больше, чем в малых.

Графики зависимости прочности полимерного покрытия и свободной полимерной пленки из того же материала при контактном нагружении от их толщины показывают, что они имеют разный качественный характер. Существенно могут отличаться значения прочности свободной пленки и покрытия стали при одной и той же толщине. Это убедительно свидетельствует о недопустимости использования ГОСТ 18299-72 при периодическом контроле механических свойств полимерных покрытий труб и необходимости разработки соответствующих методов.

Ключевые слова: полимерные покрытия труб, механические свойства покрытия, контактная прочность пленки, контактная прочность покрытия, расчет контактной прочности.

Согласно техническим требованиям к наружным и внутренним защитным полимерным покрытиям труб и соединительных деталей магистральных и промысловых трубопроводов, содержащимся в действующих отечественных национальных и корпоративных стандартах ГОСТ Р 51164-98 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии» (разработан АО «ВНИИСТ», ООО «ВНИИГАЗ», ОАО «ИПТЭР»), ГОСТ Р 53384-2009 «Трубы стальные и чугунные с защитными покрытиями. Технические требования (разработан ОАО «РосНИТИ»), ГОСТ 9.602-2005 «Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии» (разработан Академией коммунального хозяйства имени Панфилова),

СТО Газпром 2-2.1-249-2008 «Магистральные трубопроводы», СТО ВНИИСТ 7.2-312-0.005-2014 «Покрытия лакокрасочные для антикоррозионной защиты внутренней поверхности труб и соединительных деталей нефтепромысловых трубопроводов. Технические требования», механические свойства наружных и внутренних покрытий труб (прочность и относительное удлинение при разрыве) должны контролироваться по ГОСТ 18299-72 «Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости».

Автор статьи просит читателей обратить внимание на название этого стандарта. К материалам лакокрасочным относятся грунтовки, шпатлевки, эмали, краски.

О каких механических свойствах этих материалов может идти речь? Из содержания данного стандарта следует, что нужно контролировать пленки из лакокрасочных материалов. Кто-то скажет, что автор статьи придирается к словам. Но это же государственный нормативный документ, и он требует грамотных формулировок. Следовательно, обсуждаемый стандарт должен называться «Пленки из лакокрасочных материалов. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости». Но это мелочи. Более важно обратить внимание специалистов, разрабатывающих технические требования к механическим свойствам полимерных покрытий труб и соединительных деталей, на недопустимость подмены требуемых

механических свойств покрытия механическими свойствами пленки из материалов покрытия.

Механические свойства полимерного покрытия стали могут существенно отличаться от механических свойств свободной полимерной пленки.

Одна из особенностей полимерного покрытия – неоднородность его структуры и свойств по толщине, что обусловлено многослойностью покрытия, различием материалов, используемых для получения отдельных слоев, более интенсивным окислением верхнего слоя в процессе формирования покрытия при повышенных температурах, неравномерным испарением растворителя из объема пленки, влиянием поверхности металла на структуру и свойства прилегающих слоев.

Структурная неоднородность наиболее сильно проявляется у покрытий из кристаллических полимеров. В нижнем тонком слое, прилегающем к поверхности металла, подвижность молекул настолько затруднена из-за фиксирующего действия твердой поверхности, что кристаллизация этого слоя практически невозможна [2]. Максимальные сферолиты обычно находятся в средней части пленки. По мере приближения к поверхности покрытия и границе раздела «полимер – металл» они вырождаются или видоизменяются, что вызывает соответствующее изменение механических свойств по толщине покрытия.

Прочность полимерного покрытия ослабляется внутренними напряжениями, возникающими в покрытии в процессе его формирования. Различают усадочные и термические внутренние напряжения. Усадочные образуются в результате усадки лакокрасочного материала при структурировании полимерной пленки. Термические напряжения возникают в покрытии, сформированном при повышенных температурах, вследствие разницы коэффициентов линейного расширения металла и полимера.

Внутренние напряжения в полимерных покрытиях – преимущественно напряжения растяжения. Значение их может быть столь большим, что происходит самопроизвольное растрескивание и отслаивание покрытия при отсутствии внешних механических воздействий.

Наибольшие внутренние напряжения возникают в покрытиях с высоким модулем упругости. С ростом степени кристалличности полимерной пленки внутренние напряжения увеличиваются. Введение пластификаторов в состав лакокрасочного материала способствует значительному уменьшению внутренних напряжений вследствие снижения модуля упругости полимерной пленки.

Наполнители и пигменты оказывают различное влияние на внутренние напряжения в покрытиях. Характер их влияния определяется природой наполнителя и его концентрацией в пленкообразующем материале.

Наполнители, обладающие коэффициентом линейного расширения, близким к коэффициенту изолируемого металла, позволяют снизить термические напряжения. В то же время при введении наполнителя возрастает модуль упругости покрытия, что способствует увеличению внутренних напряжений. Наполнители вызывают положительный эффект в том случае, если при их введении коэффициент линейного расширения полимерной пленки снижается более интенсивно по сравнению с ростом ее модуля упругости.

Присутствие летучих растворителей в составе лакокрасочного материала способствует росту усадочных напряжений в покрытии. Существенное влияние на внутренние напряжения оказывают условия формирования покрытия. В покрытиях, сформированных при более низких температурах, внутренние напряжения меньше.

Скорость охлаждения оказывает различное влияние на внутренние напряжения. У покрытий из

аморфных полимеров увеличение скорости охлаждения вызывает возрастание внутренних напряжений в связи с уменьшением времени релаксации. Наоборот, у покрытий из кристаллических полимеров с увеличением скорости охлаждения внутренние напряжения значительно снижаются, что обусловлено уменьшением степени кристалличности полимера. Охлаждение покрытий в пластифицирующих средах способствует снижению внутренних напряжений. Внутренние напряжения распределяются в объеме полимерной пленки неравномерно. Наибольшие напряжения создаются в слое, прилегающем к поверхности металла. По мере удаления от нее они убывают.

Для снижения внутренних напряжений в покрытиях на основе жестких высокомолекулярных полимеров целесообразно применять грунтующий слой из эластичных материалов, что способствует релаксации напряжений во всем объеме покрытия. Релаксирующий эффект возрастает с увеличением толщины и эластичности материала грунтующего слоя. Прочность полимерного покрытия в значительной степени связана с его толщиной. С увеличением толщины прочность снижается. Тесную связь прочности покрытия с его толщиной объясняют в основном двумя причинами.

Одна из них – возрастание усадки в процессе пленкообразования вследствие испарения растворителя, содержащегося в лакокрасочном материале. Это обуславливает рост остаточных напряжений и, следовательно, снижение прочности.

Другая причина – проявление масштабного фактора. Согласно статистическим теориям прочности, уменьшение прочности материала с увеличением его объема объясняется тем, что в больших образцах вероятность наличия наиболее опасных дефектов или наиболее опасных напряжений второго рода больше, чем в малых.

Установлена следующая связь между прочностью и масштабным фактором для материалов, не имеющих анизотропии прочностных свойств [1]:

$$\sigma_n = a/V^{1/n}$$

где σ_n – наиболее вероятностная прочность; a – постоянная, зависящая от свойств материала и характера напряженного состояния; V – объем образца; n – постоянная, учитывающая характер распределения дефектов.

На рисунке представлены графики зависимости прочности при контактном нагружении покрытия и свободной полимерной пленки от их толщины.

Графики имеют различный качественный характер. С увеличением толщины полимерного слоя до определенного значения прочность покрытия уменьшается, а затем стабилизируется, стремясь к некоторому пределу.

Прочность свободной полимерной пленки из того же материала практически не изменяется в исследованном диапазоне реальных толщин покрытия, что свидетельствует о слабом проявлении масштабного фактора, связанного с возрастанием вероятности наличия опасных дефектов в объеме материала.

Использованные для формирования исследованных покрытий и свободных полимерных пленок порошковые лакокрасочные и полимерные материалы не содержат растворителей, усадка их незначительна. Поэтому возникающие при структурировании покрытия остаточные напряжения малы и практически не изменяются при увеличении толщины полимерного слоя (в эпоксидном покрытии $\sigma_{вн} = 5,5$ МПа, в полиамидном $\sigma_{вн} = 4,0$ МПа и из полиэтилена высокого давления $\sigma_{вн} = 2,52$ МПа). Следовательно, недостаточно объяснять снижение прочности покрытия с ростом его толщины только увеличением числа дефектов в объеме полимерного слоя или возрастанием усадочных напряжений.

Значительную роль играет ориентирующее действие сил адгезии на полимерный слой, снижающееся по мере увеличения его толщины. Поскольку прочность полимерных материалов тесно связана с их деформационными свойствами, то ограничение деформации покрытия силами адгезии должно оказывать существенное влияние на прочность полимерного слоя.

В тонкослойных покрытиях силы адгезии затрудняют рост трещин, возникающих в местах концентрации напряжений, локализуют их развитие. С увеличением толщины покрытия влияние сил адгезии на деформацию полимерного слоя уменьшается, что обуславливает снижение прочности.

Интенсивность снижения прочности с ростом толщины полимерного слоя, ее абсолютное значение и максимальная толщина покрытия, выше которой прочность стабилизируется, в большой степени зависят от модуля упругости покрытия. С возрастанием модуля упругости прочность покрытия и интенсивность ее снижения при увеличении толщины полимерного слоя повышаются (рис.). При этом в более широком диапазоне толщин проявляется влияние сил адгезии на деформацию, а следовательно, на прочность покрытия.

Существует определенная так называемая равновесная толщина покрытия, выше которой степень влияния адгезии на деформацию полимерного слоя стабилизируется и прочность покрытия сохраняет постоянное значение, оставаясь при этом выше прочности свободной полимерной пленки из того же материала. У покрытия из эпоксидной порошковой краски эта толщина покрытия приблизительно равна $6 \cdot 10^{-4}$ м, из пентапласта – $5 \cdot 10^{-4}$ м и из полиэтилена высокого давления – $2,5 \cdot 10^{-4}$ м, что хорошо согласуется с соотношением их модулей упругости.

Зависимость прочности покрытия при контактном нагружении от толщины полимерного слоя при толщинах меньше равновесной может быть представлена выражением

$$\sigma_{сж\text{пк}} = k_{пк} (E_{пл}/E_0)^{a_{пк}} (\delta_{рпк}/\delta_{пк})^{1/2},$$

где $k_{пк}$, E_0 , $a_{пк}$ – постоянные ($k_{пк} = 1$ МПа; $E_0 = 1$ МПа; $a_{пк} = 0,85$); $\delta_{пк}$ – фактическая толщина покрытия; $\delta_{рпк}$ – равновесная толщина покрытия; $E_{пл}$ – модуль упругости свободной полимерной пленки из материала покрытия.

Равновесная толщина покрытия, в свою очередь, зависит от модуля упругости и может быть определена по формуле

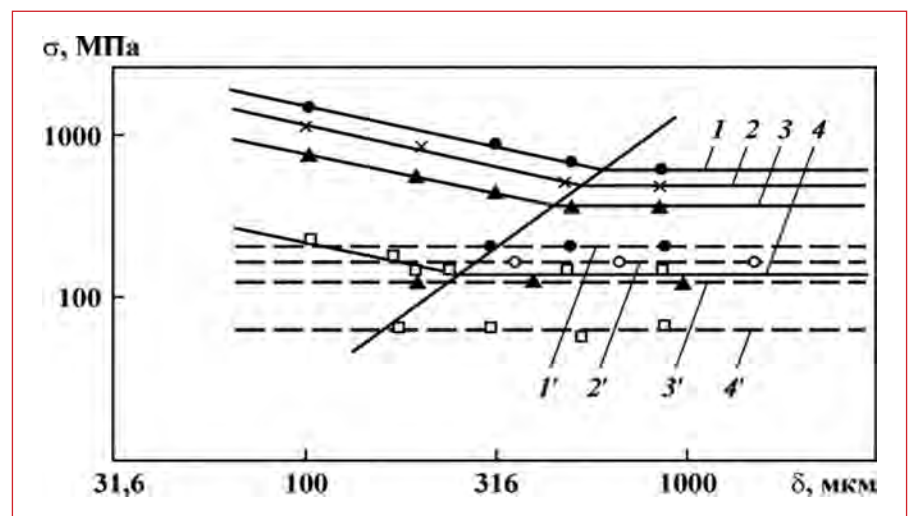


Рис. Зависимость прочности покрытия стали (1–4) и пленки (1'–4') при контактном нагружении от их толщины: 1, 1' – эпоксидная порошковая краска; 2, 2' – пентапласт порошковый; 3, 3' – полиамид порошковый; 4, 4' – полиэтилен высокого давления порошковый

Таблица. Расчетные и экспериментальные значения разрушающего напряжения для покрытий и свободных пленок при различной толщине полимерного слоя

Материал покрытия	Толщина полимерного слоя, $\delta \cdot 10^6$, м	Предел прочности покрытия при сжатии, МПа		Предел прочности пленки при сжатии, МПа		Равновесная толщина покрытия, $\delta_{р.пк} \cdot 10^6$, м
		$\sigma_{сж.пк.расч}$	$\sigma_{сж.пк.экс}$	$\sigma_{сж.пл.расч}$	$\sigma_{сж.пл.экс}$	
Эпоксид	100	1563	1600	218	240	612,5
	300	902	900	218	230	612,5
	500	699	700	218	220	612,5
	700	631	635	218	200	612,5
	50	1601	1500	177,3	–	529,0
Пентапласт	100	1132	1150	177,3	–	529,0
	200	800	800	177,3	–	529,0
	300	653	700	177,3	–	529,0
	500	506	600	177,3	–	529,0
Полиамид	100	823	800	144,3	–	457,7
	200	582	520	144,3	138	457,7
	300	475	400	144,3	130	457,7
	400	411	390	144,3	135	457,7
	500	385	350	144,3	132	457,7
ПЭВД	110	230	225	63,4	–	457,7
	200	162	161	63,4	62,5	457,7
	300	143,6	145	63,4	62	457,7
	550	143,6	140	63,4	63	457,7

$$\delta_{р.пк} = k_p (E_{пл}/E_o)^{1/2},$$

где $k_p = 13,5 \cdot 10^{-6}$ м – постоянная. При толщинах, больших равновесной, для определения прочности покрытия можно использовать выражение

$$\sigma_{сж.пк} = k_{пк} (E_{пл}/E_o)^{a_{пк}},$$

а для свободной полимерной пленки –

$$\sigma_{сж.пл} = k_{пк} (E_{пл}/E_o)^{a_{пл}},$$

где $a_{пл} = 0,71$ – постоянная. В таблице приведены расчетные и экспериментальные значения $\sigma_{сж.пк}$, $\sigma_{сж.пл}$ и $\delta_{р.пк}$, свидетельствующие об адекватности предложенных формул.

Изучение зоны разрушения покрытий при контактном нагружении показало, что механизм разрушения существенно зависит от структуры и механических свойств покрытия.

Возможны три различных типа разрушения.

У покрытий из пространственно-сшитых жестких полимеров, имеющих более высокий модуль упругости по сравнению с термопластами, в частности у эпоксидных, происходит преимущественно хрупкое разрушение полимерного слоя в виде трещин; при этом покрытие сохраняет адгезию.

У покрытий из термопластов наблюдаются два различных типа разрушения.

При контактных нагрузках, вызывающих развитие пластических деформаций, в покрытии возникают плоскости сдвига, обуславливающие образование отдельных слоев по сечению покрытия и их относительное перемещение.

Если у материала покрытия прочность полимерного слоя ниже значения напряжения, вызывающего сдвиг образующихся слоев, то происходит расслоение и нарушение сплошности покрытия. В этом слу-

чае разрушение имеет вид отслаивающихся чешуек. Рассмотренный вид разрушения наблюдается у полиамидного покрытия.

Если же когезионная прочность полимерного слоя выше значения напряжения, вызывающего сдвиг его отдельных слоев, а касательные напряжения на границе раздела «полимерный слой – металл» больше адгезионной прочности на сдвиг, то происходит отслаивание покрытия от поверхности металла и его последующее разрушение как свободной полимерной пленки, прочность которой ниже, чем прочность покрытия. Этот тип разрушения характерен, в частности, для пентапластового покрытия.

Приведенные данные убедительно показывают, что недопустимо оценивать механические свойства покрытия труб и соединительных деталей из конкретных материалов на свободных пленках из тех же материалов и использовать для контроля качества полимерных покрытий трубной продукции ГОСТ 18299-72 «Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости».

Не менее важными являются следующие вопросы: какие прочностные и деформационные свойства полимерного покрытия элементов трубопроводов необходимо контролировать, по каким показателям, только ли в исходном состоянии покрытия или и после конкретных внешних воздействий, какими методами и на соответствие каким нормам?

Этим вопросам будет посвящена следующая статья.

Цель данной статьи убедить потребителей магистральных и промышленных трубопроводов из элементов с полимерными покрытиями в следующем:

- необходимо квалифицированно переработать действующие национальные и корпоративные стандарты, определяющие технические требования к этим покрытиям. Ведь технические требования к покры-

тию определяют его требуемое качество. Если сформулированное в технических требованиях качество покрытия не соответствует его назначению, покрытие, отвечающее этим требованиям, не сможет выполнять свои функции в заданных условиях применения в течение нормативного срока службы с требуемой эффективностью, надежностью, безопасностью и технологичностью.

- квалифицированная переработка технических требований к полимерным покрытиям трубной продукции невозможна без привлечения квалифицированных кадров, владеющих методологией разработки технических требований к качеству поверхности трубной продукцией, определяемому функциями, выполняемыми этой продукцией у потребителя, видами внешнего воздействия на нее на

стадиях ее хранения, транспортирования, монтажа, эксплуатации, технического обслуживания и ремонта, регламентированным сроком ее службы. Технические требования к качеству поверхности трубной продукции, т.е. к физико-химическим и механическим свойствам поверхностного слоя и микрогеометрии поверхности, определяют технические требования к ее защитному покрытию. Подобное содержание технических требований определяет необходимость при их разработке профессиональных знаний в области строительства и эксплуатации трубопроводов. Недопустимо создавать в отраслевых институтах, как это делается в настоящее время, подразделение по защитным покрытиям любых объектов. Защитными покрытиями элементов трубопроводов, включая защит-

ные покрытия соединений этих элементов, должно заниматься подразделение по трубопроводам, защитными покрытиями элементов скважинных трубных колонн - подразделение по скважинному оборудованию, а защитными покрытиями резервуаров - подразделение по соответствующим сооружениям. Возглавлять эти подразделения должны не материаледы, т.е. технологи по лакокрасочным материалам или переработке пластмасс или по коррозии металлов, а специалисты по направлению деятельности указанных подразделений. По мнению автора данной статьи, для успешного решения поставленной задачи необходимо объединить потенциал ученых Национального исследовательского университета нефти и газа имени И.М.Губкина и ведущих специалистов НИПИ и НТЦ нефтяных компаний.

Литература:

1. Протасов В.Н. Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли. М.: Недра, 2007. 374 с.

ВНИМАНИЕ!

Открыта подписка на журналы «ТЕРРИТОРИЯ «НЕФТЕГАЗ» и «КОРРОЗИЯ «ТЕРРИТОРИИ «НЕФТЕГАЗ»!
Журналы можно получать в России и в любой стране мира.
Подписка оформляется с любого месяца!

ОФОРМИТЬ ПОДПИСКУ ВЫ МОЖЕТЕ:

- в редакции – по адресу 142784, г. Москва, Киевское ш., БП «Румянцево», корп. Б, под. 5, эт. 5, оф. 505Б, издательство «Камелот Пабблишинг», редакция журнала «Территория «НЕФТЕГАЗ», Тел./факс: +7 (495) 240-54-57, e-mail: info@neftegas.info
- по каталогу Роспечати – подписной индекс 36129

СТОИМОСТЬ ПОДПИСКИ

по России:

(в электронной или печатной версии на выбор)

для стран СНГ:

(в печатной версии)

1 номер любого журнала	1800 руб.	2200 руб.
6 номеров ТНГ	10800 руб.	13200 руб.
12 номеров ТНГ	21600 руб.	26400 руб.
15 номеров ТНГ+КТНГ	27000 руб.	33000 руб.

