

В.В. Белоусов, к.х.н., руководитель лаборатории защитных покрытий, ЗАО «ЗМ Россия»

ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЕ – ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕЛОСТНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Полиэтиленовые покрытия находят преобладающее применение в качестве антикоррозионного защитного покрытия трубопроводов нефти и газа в России.

СТАНДАРТНАЯ ТРЕХСЛОЙНАЯ СИСТЕМА ПОКРЫТИЯ ВКЛЮЧАЕТ В СЕБЯ:

- внутренний эпоксидный слой, обеспечивающий барьерные свойства по отношению к кислороду и адгезию к металлу;
- слой полиэтиленового компаунда с привитыми группами малеинового ангидрида, обеспечивающий связь между эпоксидной и полиэтиленовыми частями системы;
- внешний слой полиэтилена, обеспечивающий высокие барьерные свойства по отношению к воде, а также стойкость к механическим воздействиям (рис. 1).

Ряд российских и международных стандартов определяют требования к качественным характеристикам данной системы покрытия, и первые в качестве одной из ключевых характеристик выделяют стойкость покрытия к термоциклированию.

Обычно требование к покрытию в результате теста термоциклирования определено как отсутствие отслаивания (рис. 2) после воздействия 10 циклов охлаждения до -50 или -60 °С, чередующихся с выдержкой в воде при 20 или 25 °С. Методика испытания определена СТО Газпром 2-2.2-130-2007 и ГОСТ 31448-2012, на который ссылается спецификация Транснефть ОТТ-25.220.60-КТН-103-15. Необходимо отметить, что требование обеих спецификаций допускает краевое отслаивание в 2 мм.

Действительно, ввиду многослойности системы покрытия есть существенный риск относительно

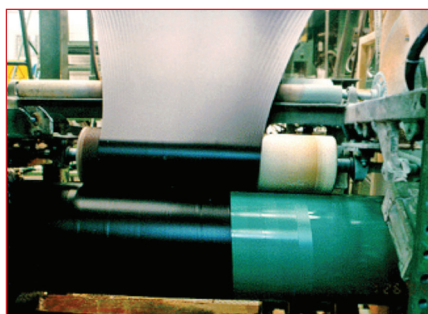


Рис. 1. Трехслойная система ПЭ-изоляции



Рис. 2. Примеры неудовлетворительного результата теста термоциклирования

сохранения ее целостности при циклических изменениях температуры ввиду значительной разницы коэффициентов теплового расширения металла, эпоксидного покрытия и полиэтилена (табл.), а также формирования внутренних напряжений в полиэтиленовом слое системы покрытия. Воздействие данных факторов увеличивается из-за частичной кристаллизации полиэтилена в процессе его нанесения.

Есть много примеров спонтанного отслаивания полиэтилена по краям трубы в процессе ее хранения и даже примеры полного отслаивания покрытия от металла при эксплуатации [1] (рис. 3). Данные

наблюдения приводят к предположению, что остаточные напряжения, формируемые в процессе нанесения, в какой-то момент превышают прочность адгезионных связей покрытия. Действительно, если посмотреть шире, то кроме напряжений из-за сильного объемного сжатия полиэтиленовой части (рис. 4) объяснение отслаивания может заключаться в не отвечающей требованиям и нестабильной формуле эпоксидного покрытия, а также в нарушении требований к качеству подготовки поверхности и процесса нанесения покрытия. Для большинства описанных случаев отслоения покрытия от металла именно чистота и температура металлической поверхности при нанесении покрытия приводятся в качестве основных причин несоответствия [1], поэтому можно сделать вывод, что термоциклирование оценивает в первую очередь качество самого процесса нанесения покрытия. Низкая исходная адгезия к металлической поверхности, а также деградирующее воздействие воды на этапе выдержки трубного образца при комнатной температуре приводят к уменьшению адгезионной прочности и разрушению связей с поверхностью остаточным напряжением полиэтиленового слоя. Ряд теоретических работ [1, 2] с помощью численного моделирования методом конечных элементов подтверждает наличие указанного механизма отслаивания. Расчеты показывают, что уровень напряжения в краевой зоне трехслойной

Таблица. Коэффициенты теплового расширения компонентов трехслойной ПЭ-изоляции

Составляющие трехслойной системы	Коэффициент теплового расширения, °С ⁻¹
Сталь	1,1 x 10 ⁻⁵
Эпоксидное покрытие	2,4 x 10 ⁻⁵
Адгезив	3,1 x 10 ⁻⁴
Полиэтилен	1,75 x 10 ⁻⁴



Рис. 3. Пример отслаивания трехслойной ПЭ-изоляции в эксплуатации

изоляции в четыре раза больше напряжений в однослойной эпоксидной системе [2]. При этом максимальное напряжение сдвига в плоскости покрытия характерно для фаски, выполненной под углом 90° (до 50 МПа при толщине ПЭ 6 мм). Уменьшение угла фаски покрытия в два раза приводит к снижению напряжения сдвига в 2–3 раза в зависимости от толщины полиэтиленового слоя [1]. В свою очередь тепловое расширение и степень кристаллизации полиэтилена определяются его маркой, температурой, режимом экструдирования, напряжением сдвига, размером фильеры, ее расположением относительно поверхности трубы, интенсивностью охлаждения. Большие напряжения и усадка полиэтилена будут наблюдаться при более высоких температурах материала, меньшем диаметре трубы, более интенсивном охлаждении.

Указанные напряжения полиэтиленового слоя компенсируются формированием в краевой области фаски под углом не более 30°

и обеспечением качества процесса нанесения, нацеленным на максимальный уровень адгезии к металлической подложке. Действительно, исходная адгезия эпоксидного покрытия к стальной поверхности методом отрыва грибка может быть выше 55 МПа, и обычно отрыв происходит по клею [1]. Способность эпоксидного покрытия обеспечивать такой высокий уровень адгезии определяется условиями его нанесения. Лучшее растекание расплава, большая степень развитости поверхности (высота профиля, количество пиков на единицу ее площади), минимальный уровень не связанной с поверхностью пыли, малое содержание солей на поверхности, более высокая температура металлической поверхности будут обеспечивать лучшие значения исходной адгезии, а также способность ее сохранения при воздействии температуры и коррозионных агентов.

Дополнительным влияющим на результат термоциклирования фактором с точки зрения подготовки поверхности является толщина, равномерность слоя и соблюдение других технологических требований к обработке поверхности хроматирующим раствором. Влияние данного фактора может быть объяснено формированием дополнительного слоя в системе изоляции, проявляющего индивидуальные физико-механические свойства. Также, как показывает практика, на результат испытания может повлиять подготовка образцов к испыта-



Рис. 4. Пример усадки полиэтилена при 150 °С: сверху – исходный образец; снизу – выдержанный при повышенной температуре

нию. Рекомендуется не допускать их перегрева и резкого охлаждения в момент выреза из трубы. Таким образом, результат теста термоциклирования является комплексной характеристикой, определяемой множеством факторов, но в большинстве случаев именно корректностью процесса изоляции. Соблюдение технологии нанесения, рекомендаций производителей изоляционных материалов с целью обеспечения высокой адгезии к стали и снижению напряжений в полиэтиленовом слое обеспечит успешное прохождение теста термоциклирования.



ЗАО «3М Россия»
121614, г. Москва,
ул. Крылатская, д. 17/3,
БЦ «Крылатские Холмы»
Тел.: +7 (495) 784-74-74 (многоканальный)
Факс: +7 (495) 784-74-75
<http://www.3MRussia.ru/ispd>

на правах рекламы

Литература:

1. Chang B., Sue H.J., Wong D., Kehr A., Pham H., Siegmund A., Snider W., Jiang H., Browning B., Mallozzi M., Guo S. Integrity of 3LPE pipeline coatings – residual stresses and adhesion degradation. Materials of 7th International Pipeline Conference, Calgary, 2008.
2. Legge E. et al. Computational Materials Science, 48 (2010), 360–365.