

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ТЕРМОСТАРЕНИЯ И ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ

А.П. Амосов¹, П.Е. Юдин²

1. Самарский государственный технический университет

2. ООО «Научно-производственный центр «Самара»

В данной статье рассмотрено влияние циклического изменения температуры (от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$) и продолжительного (1000 часов) теплового воздействия ($+60^{\circ}\text{C}$) на адгезионную прочность и стойкость к прямому удару лакокрасочных покрытий. Выведены основные закономерности и сделаны практические значимые выводы о нецелесообразности применения данных воздействий для оценки качества внутренних антикоррозионных покрытий.

Ключевые слова: метод термостарения, метод термоциклирования, лакокрасочные покрытия, адгезионная прочность, стойкость к прямому удару, эпоксидные покрытия, эпоксидно-новолачные покрытия, полиуретановое покрытие.

Введение

Надежность нефтяных трубопроводов существенно зависит от состояния лакокрасочного покрытия. Известно, что под влиянием условий эксплуатации (таких как температура, воздействие кислот или щелочей,

механический износ и др.) изменяются защитные свойства покрытий. Существует ряд нормативных документов [1,2,3], в которых приводятся различные методы контроля качества внутренних антикоррозионных покрытий. Несмотря на это, единой методики оценки потребительских свойств на сегодняшний день не существует, в связи с чем необходима выработка определенных и непротиворечивых критериев оценки свойств и качества покрытий [4]. В данной статье рассматривается влияние температуры на такие защитные параметры лакокрасочных покрытий как адгезионная прочность [5] и стойкость к прямому удару [6]. Под воздействием температур в лакокрасочных покрытиях проходят сложные процессы, вызывающие изменение их состава, структуры, физико-химических и механических свойств и др. [7].

Целью статьи является установление применимости методов статического и циклического воздействия температуры для определения качества внутренних антикоррозионных покрытий трубопроводов.

Объекты, методы и результаты

В качестве объектов исследования использовались известные материалы, используемые в нефтяной промышленности в течение долгого времени, эксплуатационная надежность которых подтверждается опытом эксплуатации на месторождениях Западной Сибири (ТРЭПП-ТР, П-ЭП-585), и новая для этого рынка продукция. Данные по составу лакокрасочных покрытий и их предназначение представлены в табл. 1.

(образцам покрытий присвоена маркировка организации проводившей исследования).

Таблица 1

Состав и предназначение объектов лакокрасочных покрытий
предъявляемые заводами-изготовителями

Маркировка	Наименование покрытия	Основа покрытия	Предназначение
Ю6	ТРЭПП-ТР-90	Эпоксидная краска	Защита внутренней поверхности труб нефтяного сортамента, транспортирующих водонефтегазовые среды, нефть, нефтепродукты, а также воду промышленного и питьевого назначения.
ТМ-1, Т7	ТС3000F	Эпоксидно-новолачное лакокрасочное покрытие	Защиты внутренней поверхности НКТ
Т8	MajorPack MPLAG 14	Эпоксидная краска	Обеспечение внутренней барьерной защиты системы от АСПО
Т10	MajorPack MPAG 58	Эпоксидная краска	Обеспечение многофакторной защиты от основных осложняющих факторов нефтедобычи (солевая коррозия, CO ₂ коррозия, АСПО и пр.)
Т12	MajorPack MPAG 96	Эпоксидная краска	Скважины, осложненные основными коррозионными факторами. Комплексная защита НКТ от CO ₂ коррозии, H ₂ S коррозии, кислотных обработок, АСПО и пр.
Т14	Аргоф	Эпоксидная краска	Предназначена для внутренних и наружных работ на металлических и

Маркировка	Наименование покрытия	Основа покрытия	Предназначение
			неметаллических поверхностях
T16	PolyPlex-P	Полиуретановая краска	Защита внутренней поверхности НКТ
T17	Алмаз	Эпоксидная краска	Защита внутренней поверхности НКТ
У1	ПЭП-585	Порошковая эпоксидная краска	Противокоррозионная защита внутренней и наружной поверхности труб для транспортировки нефти и труб холодного и горячего хозяйственного питьевого водоснабжения, а также защита от коррозии различных металлоизделий, эксплуатируемых в агрессивных средах, в том числе нефтепромыслового оборудования
ЮК2	ТРЭПП-ТР	Эпоксидная краска	Защита внутренней поверхности труб нефтяного сортамента, транспортирующих водонефтегазовые среды, нефть, нефтепродукты, а также воду промышленного и питьевого назначения.

Эпоксидные лакокрасочные покрытия обладают хорошими адгезионными и механическими свойствами, износостойкостью, стойкостью к минерализованным водным средам, щелочам, слабым растворам кислот и т.п. Эпоксидные покрытия, модифицированные новолаком, кроме того имеют повышенную водо- и кислотостойкость.

Полиуретановые покрытия обладают хорошими адгезионными и электроизоляционными свойствами, высокой износостойкостью, стойкостью к действию воды, бензина, масел и растворителей [7].

Для образцов приведенных выше марок покрытий проведены исследования их адгезионной (методом отрыва грибка в соответствии с ИСО 4624) и ударной прочности (диаметр бойка 20 мм, груз массой 3 кг в соответствии с ИСО 6272) после длительного теплового воздействия и циклического изменения температур.

Тепловое воздействие производилось при умеренно повышенных температурах (60 ± 2 °С) посредством выдержки образцов покрытий в сушильном шкафу в течение 1000 часов в соответствии со стандартом ИСО 3248 [8].

Циклическое изменение температур производилось в диапазоне от -60°С до +60°С (± 2 °С) в количестве 15 циклов в соответствии с ГОСТ 27037 [9]. В течение одного цикла образцы помещались на 1 час в сушильный шкаф при заданной температуре 60°С, затем перемещались на 1 час в морозильную камеру при -60°С, после этого выдерживались 15 минут при комнатной температуре и осматривались на наличие разрушений.

Полученные значения адгезионной прочности покрытий и их стойкости к прямому удару приведены в табл. 2. Также приведены средние квадратичные отклонения значений адгезионной прочности (для трех измерений каждой величины), для энергии прямого удара ошибка

измерения принята равной 1,5 Дж (ошибка прибора), поскольку в качестве показателя ударной прочности используется минимальное значение энергии удара, необходимой для разрушения покрытия.

Таблица 2

Средние значения адгезионной прочности лакокрасочных покрытий и минимальные значения энергии прямого удара (ударная прочность), приводящего к разрушению покрытия, до и после температурных воздействий

Маркировка образца	Адгезионная прочность, МПа			Ударная прочность, Дж		
	Исходное значение	После ТЦ*	После ТВ**	Исходное значение	После ТЦ*	После ТВ**
ТМ-1	11,5±0,6	10,5±0,5	11,7±0,8	12	12	12
Т7	11,0±0,4	10,0±0,5	12,3±0,7	5	4,5	6
Т8	10,9±0,6	8,2±0,5	9,6±0,6	12	12	12
Т10	9,9±0,5	9,2±0,8	9,8±0,6	9	9	9
Т12	9,9±0,5	10,2±0,6	11,4±0,8	-	-	-
Т14	9,4±0,2	4,7±0,7	6,0±0,6	9	9	9
Т16	7,3±0,3	13,6±0,8	8,3±0,6	3	3	3
Т17	0,6±0,9	2,6±1,4	0,4±0,4	-	-	-
У1	18,0±0,5	18,1±0,6	21,9±0,4	15	15	15
ЮК2	14,9±0,5	11,3±0,4	18,6±0,6	10,5	10,5	10,5
Ю6	14,9±0,7	13,0±0,6	13,2±0,6	10,5	10,5	10,5

* Имеется в виду циклическое изменение температур производилось в диапазоне от -60°С до +60°С (±2°С) в количестве 15 циклов в соответствии с ГОСТ 27037.

** Имеется в виду тепловое воздействие при 60±2 °С в течение 1000 часов в соответствии с ИСО 3248.

Обсуждение результатов

Из полученных результатов видно, что исходная адгезионная прочность основной массы покрытий выше 7 МПа, и покрытие только одного образца (Т17, производитель ОАО «Алмаз») обладает крайне

низкой адгезионной прочностью (0,6 МПа). Очевидно, это связано с неудовлетворительно низким качеством покрытия данного образца. Методами электронной микроскопии (рис. 1) установлено присутствие окалина под покрытием, что является грубым нарушением технологии окрашивания металлических конструкций (ГОСТ 9.402-2004).

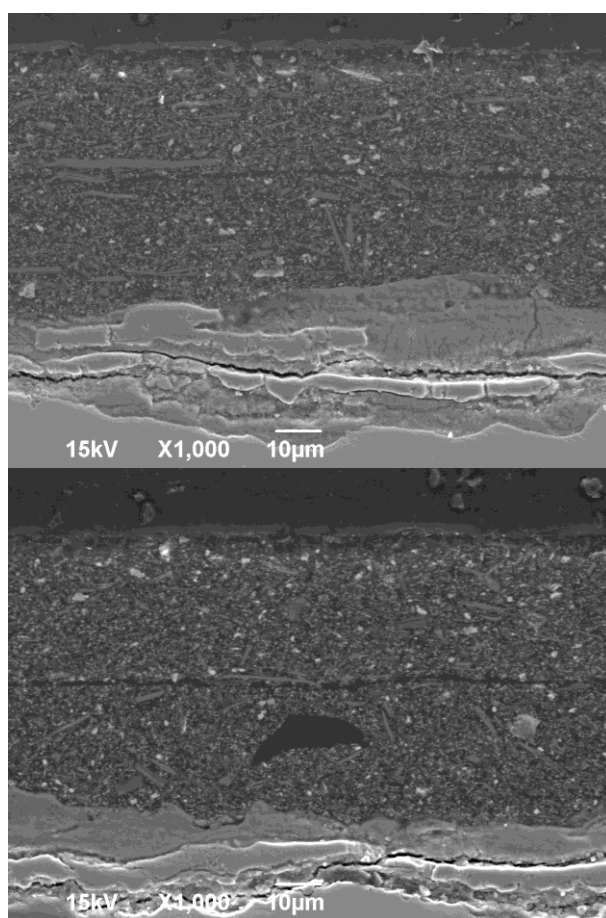


Рис. 1. Электронная микроскопия шлифа продольного сечения поверхности образца Т17. Окалина на границе металл-покрытие.

Значения энергии удара покрытий в исходном состоянии для большинства образцов ≥ 5 Дж. Исключением является покрытие образца Т16 (марка PolyPlex), которое обладает низкой стойкостью к ударным

нагрузкам (3 Дж), видимо, из-за высокой эластичности материала (полиуретан).

Из сравнения значений адгезионной прочности лакокрасочных покрытий до и после тепловых воздействий видно, что ее изменение носит несистематический характер. Так, у покрытий образцов ТМ-1, Т10 и Т17 адгезионная прочность изменяется в пределах ошибки измерения, образцы Т-8, Ю6 проявляют незначительное уменьшение адгезионной прочности – менее 12%, образец Т14 теряет более 36 % исходного значения адгезионной прочности, а образцы Т7, Т12, Т16, У1, ЮК-2, напротив, обнаруживают возрастание адгезионной прочности. Очевидно, различие в поведении образцов покрытий связано с результатами действия различных процессов, протекающих при длительном нагревании покрытий. Основными из них являются химические процессы завершения процесса полимеризации (за счет реакции между свободными функциональными группами) и термического старения полимерной основы материала покрытия. Первый процесс повышает степень сшивки и молекулярную массу полимера, а второй снижает, и в зависимости от того, какой процесс доминирует, происходит соответственно повышение или понижение адгезионной прочности покрытия. Например, для двух различных образцов Т7 и ТМ-1 одной и той же марки покрытия ТС3000F наблюдается либо повышение адгезионной прочности, либо ее сохранение на прежнем уровне. Для определения влияния степени отверждения на результаты

лабораторных воздействий использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии [10] (пробы массой 10 мг, скорость нагрева 16 гр/мин, алюминиевые тигли, атмосфера воздуха, прибор ДСК-500). Установлено, что тепловой эффект завершения реакции полимеризации для покрытия первого образца в 2,7 раза выше. Это говорит о том, что процесс полимеризации основы покрытия первого образца не был завершен в полной мере в процессе производства, и он продолжает протекать во время длительного теплового воздействия, вследствие чего повышается адгезионная прочность.

Аналогичная несистематичность изменения адгезионной прочности происходит при циклическом изменении температуры: для образцов Т12 и У1 адгезионная прочность остается неизменной в пределах ошибки измерения; образцы ТМ-1, Т7 и Т10 обнаруживают незначительное снижение адгезии – в пределах 10%; для образцов Т-8, Т14, ЮК-2, Ю6 понижение адгезии более значительно – в пределах 10-50 %; а для образцов Т16 и Т17 происходит возрастание адгезионной прочности. В данном случае, кроме описанных выше процессов, решающее влияние оказывает процесс развития микротрещин. Образование и развитие трещин происходит вследствие воздействия циклического изменения температуры при наличии внутренних напряжений в материале покрытия. Поэтому в среднем (если исключить сильно выбивающиеся из общей статистики значения для образцов Т16 и Т17) при циклическом изменении

температуры происходит снижение адгезионной прочности покрытий на 14,8%, а при тепловом воздействии – увеличение на 1,6%. Кроме того процесс микрорастрескивания приводит к уменьшению адгезионной прочности тех покрытий (образцы ТМ-1, Т7, ЮК2), адгезия которых возрастает при длительном тепловом воздействии.

Интересно, что на ударную прочность покрытий большинства образцов упомянутые выше процессы не оказывают столь значительного влияния. Исключением является образец Т7, для которого происходит увеличение необходимой для разрушения энергии удара на 20% после теплового воздействия и уменьшение на 10% после циклического изменения температуры. Такое поведение данного образца обусловлено более низкой степенью полимеризации полимерной основы его покрытия по сравнению с другими образцами, покрытыми ЛКМ аналогичной марки.

Таким образом, влияние циклического изменения температуры и теплового воздействия на ударную и адгезионную прочность лакокрасочных покрытий сводиться к следующим закономерностям:

- 1) Изменение адгезионной и ударной прочности покрытия в процессе длительного теплового воздействия и циклического изменения температуры представляет собой результат протекания двух противоположных процессов: полимеризации и деструкции основы покрытия.

2) На адгезионную и ударную прочность в процессе циклического изменения температуры определяющее влияние оказывает процесс развития микротрещин, обусловленный циклическим расширением/сжатием покрытия и разностью коэффициентов линейного расширения материала подложки и покрытия. Эта зависимость осложняется протеканием процесса полимеризации покрытия.

3) Циклическое изменение температуры оказывает более значительное влияние на адгезионную и ударную прочность покрытия, чем длительное тепловое воздействие.

Из выявленных закономерностей можно сделать следующие практически важные выводы:

1) Характеристика относительного снижения адгезионной прочности покрытия после температурных воздействий позволяет оценить его качество и потребительские свойства (стойкость к циклическому изменению температуры и тепловому воздействию) только при условии полного завершения полимеризационных процессов в материале покрытия. В противном случае критерием оценки может служить только величина усилия отрыва покрытия в исходном состоянии. В то же время, степень полимеризации на заводах-изготовителях зачастую не контролируется и далеко не всегда близка к максимальному значению¹.

¹ Степень полимеризации 100% для сшитых полимеров (которыми являются основная масса внутренних покрытий трубопроводов) недостижима, тем не менее, она может достигать определенного порогового значения, по достижении которого процесс полимеризации останавливает [11,12].

Поэтому использование характеристики относительного снижения адгезионной прочности покрытия после температурных воздействий в периодическом контроле качества для готовых изделий теряет свой смысл. Тем не менее, при использовании образцов свидетелей, подготовленных с выполнением условия полного завершения полимеризации, она может применяться в целях определения присущих данной марке покрытия потребительских свойств.

2) Поскольку зависимость ударной прочности от температурных воздействий имеет слабо выраженный характер, она не позволяет оценить качество и потребительские свойства покрытия.

3) Метод испытания теплового воздействия в воздушной среде является избыточным при оценке свойства стойкости покрытия к температурным воздействиям – достаточно использовать метод циклического изменения температуры. Кроме того, последний метод является более экспрессным, охватывает большее количество и диапазон воздействий, показывает результаты действия большего разнообразия процессов и поэтому отличается большей объективностью.

Библиографический список

1. ТУ 1390–003–52534308–2008. Трубы стальные диаметром 89–720 мм с наружным двухслойным полиэтиленовым покрытием и внутренним двухслойным эпоксидным покрытием (ЗАО «УПоРТ»).
2. ТУ 1381–012–00154341–2002. Трубы стальные диаметром 102–530 мм с внутренним защитным покрытием на основе порошковых эпоксидных композиций (ООО «Предприятие Трубопласт»).
3. ТУ 139000–012–01297858–2001. Трубы стальные диаметром 114–720 мм с внутренним изоляционным покрытием на основе эпоксидного материала с высоким сухим остатком (ООО «ЮКОРТ»).
4. Проблемы обеспечения стабильности качества и методы прогнозирования сроков эксплуатации внутренних антикоррозионных покрытий труб и фасонных изделий / П.Е. Юдин, А.В. Александров, А.В. Иоффе // Коррозия ТНГ. – 2012. – май. – С. 12-14.
5. ГОСТ 15140. Материалы лакокрасочные. Метод определения адгезии.
6. ГОСТ 4765. Материалы лакокрасочные Метод определения прочности при ударе.
7. *Протасов В.Н.* Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2007. – 374 с.

8. ГОСТ Р53651-2009 (ИСО 3248:1998). Национальный стандарт Российской Федерации. Материалы лакокрасочные. Метод определения теплового воздействия.

9. ГОСТ 27037-86. Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости к воздействию переменных температур.

10. *Мощенский Ю.В.* Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК – 500 // Приборы и техника эксперимента. – 2003.- №6.- С. 143 – 144.

11. C. Bockenheimer, D. Fata, W. Possart New Aspects of Aging in Epoxy Networks. I. Thermal Aging // J. Appl. Polym. Sci., 91, 361–368, 2004.

12. C. Bockenheimer, D. Fata, W. Possart New Aspects of Aging in Epoxy Networks. II. Hydrothermal Aging // J. Appl. Polym. Sci. 91, 369 –377, 2004.