

Обзор методов автоклавных испытаний, описанных в зарубежных стандартах



П.Е. Юдин
генеральный директор ООО «НПЦ «Самара»



Ю.М. Марков
к.т.н., доцент кафедры МПМН ФГБОУ ВПО «СамГТУ»



Ж.В. Князева
инженер ООО «НПЦ «Самара», магистрант ФГБОУ ВПО «СамГТУ»

Проведен обзор зарубежных стандартов, посвященных проведению автоклавных исследований. Обобщены основные условия проведения автоклавных тестов (температура, давление, характер сброса давления, продолжительность, испытательная среда). Рассмотрены основные недостатки представленных параметров, имеющие важное значение при разработке методики проведения автоклавных тестов.

Ключевые слова / Keywords

- полимерные антикоррозионные покрытия, автоклавные тесты, испытания, стандарты
- anticorrosive polymer coatings, autoclave tests, tests, standards

Введение

В настоящий момент времени ведется активная работа по разработке отечественного стандарта на испытания внутренних антикоррозионных полимерных покрытий нефтепроводных труб. На заседании рабочей группы каждый раз поднимаются вопросы проведения автоклавных тестов по различным нормативным документам, поэтому целью данной статьи является обзор существующих стандартов, посвященных автоклавным испытаниям. В работе обсуждаются следующие документы: API 5L2-2002 «Практические рекомендации для внутренних покрытий линейных газопроводов, транспортирующих не коррозионно-агрессивные газы», API 5L7-88 «Практические рекомендации для внутренних порошковых полимерных покрытий без праймера линейных трубопроводов», NACE TM0185-2006 «Оценка коррозионных свойств внутренних антикоррозионных полимерных покрытий труб с помощью автоклавного теста», 09-SAMSS-091 «Квалификационные требования к внутренним эпоксидным покрытиям, наносимым в заводских условиях».

Параметры проведения лабораторных автоклавных испытаний

В общем случае методика проведения испытания заключается в выдержке подготовленных образцов в среде

определенного состава (как жидкой, так и газовой фазой) с заданными температурой и давлением в течение установленного времени. Испытания должны проводиться в специальном сосуде (автоклаве), выполненном из коррозионно-стойкой стали и способным выдерживать максимальные рабочие давление и температуру.

При проведении испытаний по рекомендации стандарта API 5L7-88 образцы выдерживаются при температуре 93 °С и давлении 14 МПа в течение 16 часов в газообразной среде 5 % (вес.) водный р-р NaCl или в газовой смеси 0,5 % (объем.) H₂S, 5 % CO₂ и 94,5 % CH₄ с последующим быстрым сбросом давления [1].

Стандартом NACE TM0185-2006 рекомендуется выдержка образцов в течение минимум 16 часов, при заданных температуре и давлении, по достижению которых, автоклав охлаждается до 93 °С, после чего осуществляется медленный сброс давления в течение 15–30 минут [2]. Наиболее типичная испытательная среда для оценки полимерных покрытий должна включать углеводород, воду и газовую фазу [2]. Состав же самой газовой фазы и давление при проведении испытаний в данном стандарте не регламентируется.

Условия проведения испытаний в стандарте 09-SAMSS-091 варьируются в зависимости от испытательной

среды. Так, в среде 5 % (вес.) водного р-ра NaCl и газовой смеси 0,5 % (объем.) H₂S, 5 % CO₂ и 94,5 % CH₄ и в среде 100 % CO₂ испытания проводятся при температуре 95 °С и давлении 20 МПа, а в среде 10 % HCl рекомендуемая температура испытаний составляет 50 °С. Устойчивое состояние (температура/давление) должно поддерживаться минимум в течение 18 часов, после чего нагрев прекращается. Далее необходимо охладить установку до 90 °С и сбросить давление в течение минимум одной и максимум трех минут [3].

Для проведения испытаний стандартом API 5L2-2002 используется водная среда, насыщенная карбонатом кальция CaCO₃ или среда сухого газа азота, при температурах 25±3 °С и 25±6 °С и давлениях 16,5±3,4 МПа и 8,3±0,7 МПа соответственно. Выдержка образцов при данных параметрах проводится в течение 24 часов с последующим быстрым сбросом давления за период не более пяти секунд [4].

Параметры испытаний для удобства сведены в таблице 1.

Обсуждение предоставленных методик автоклавного теста

Общим недостатком всех представленных стандартов является фиксированная температура испытаний. Для защиты от коррозии нефтепроводных, насосно-компрессорных, буровых

труб отечественными и зарубежными производителями выпускается большое количество покрытий для различных условий эксплуатации, а особенно для различных температур транспортируемого флюида. Увеличение температуры зачастую ведет к ускорению коррозии материала, повышению его хрупкости и снижению основных физико-механических свойств в целом. Для большинства нефтепроводов различного сортамента и назначения применение высокотемпературных покрытий (с температурой эксплуатации более 80 °С) нецелесообразно, при этом после испытаний данных покрытий в автоклавах при температуре 80 °С были получены положительные результаты, которые подтверждают использование покрытий на промыслах. Повышение температуры испытаний до 90–95 °С приводит к излишней отбраковке изделий. С другой стороны существуют скважины, температура флюида в которых может превышать 120 °С, следовательно, проведение испытаний при 90–95 °С не позволит сделать необходимых выводов о качестве покрытий.

Можно заметить, что испытания проводятся в различных средах. Например, в стандарте API 5L2-2002 проведение испытаний предусмотрено либо в среде сухого азота, либо в дистиллированной воде, насыщенной карбонатом кальция. В стандартах API 5L7-88, NACE TM0185-2006, 09-SAMSS-091 испытания проводятся в многофазной среде (жидкость + газ), причем газовая фаза может быть как однокомпонентной (в стандарте 09-SAMSS-091 это CO₂ или N₂), так и многокомпонентной (в API 5L7-88 предусмотрено использование такой газовой фазы, как 0,5% H₂S, 5% CO₂,

94,5% CH₄). Однако, в представленных стандартах не регламентируется соотношение жидкой и газовой фазы, что может приводить к различным концентрациям газа в жидкости, где непосредственно происходят основные процессы диффузии. Очевидно, что при малом объеме газа по отношению к воде, его концентрация в жидкой фазе будет невелика, что не позволит в полной мере оценить качество покрытий.

На результаты испытаний также влияет характер сброса давления. Например, в стандартах API 5L7-88, API 5L2-2002 и 09-SAMSS-091 производится быстрый сброс давления (декомпрессия). Быстрая декомпрессия позволяет проводить экспресс-оценку качества покрытия. Ранее [5] было установлено, что при температуре испытаний, превышающей температуру стеклования полимерной основы покрытия, практически в 100% случаев на образцах наблюдаются вздутия и отслоения, однако продукты коррозии на границе «металл – покрытие» не успевают образоваться. Принимая во внимание тот факт, что скорость коррозии для сталей типа 13ХФА при описанных условиях эксплуатации не превышает 10 мм/год, максимальная толщина слоя продуктов коррозии, которая может образоваться, не будет превышать 30 мкм [7]. Поэтому, представленные выше условия испытаний позволяют оценивать стойкость покрытий к быстрой декомпрессии, а также производить косвенную оценку физико-механических свойств, но не позволяют оценивать их коррозионную стойкость, которая должна являться одним из основных критериев оценки применимости покрытий для защиты нефтепроводных труб.

В API 5L2-2002 испытания рекомендуется проводить в водной среде, насыщенной CaCO₃, или в среде сухого газа азота при «комнатной» температуре. Данная методика предназначена для исследования газопроводов и не учитывает специфику эксплуатации труб, предназначенных для транспортировки и добычи нефти.

Заключение

По результатам проведенного обзора был выявлен целый ряд недостатков, предлагаемых методик автоклавного теста. Значительная интенсификация коррозионных разрушений нефтепроводов [8] и увеличение потребления труб с внутренними антикоррозионными покрытиями [6] делают задачу разработки методик автоклавных испытаний крайне актуальными. Попытки создания такого документа описаны в [5], работы в настоящее время продолжаются, однако для разработки такой методики необходимо проведение большого числа экспериментов, поэтому сроки выполнения работ могут быть достаточно длительными. Предлагаем всем желающим принять посильное участие в разработке методики и поделиться Вашими результатами с читателями журнала «Трубопроводный транспорт: теория и практика».

1. API 5L7-88 «Практические рекомендации для внутренних порошковых полимерных покрытий без праймера линейных трубопроводов».
2. NACE TM0185-2006 «Оценка коррозионных свойств внутренних антикоррозионных полимерных покрытий труб с помощью автоклавного теста».
3. 09-SAMSS-091 «Квалификационные требования к внутренним эпоксидным покрытиям, наносимым в заводских условиях».
4. API 5L2-2002 «Практические рекомендации для внутренних покрытий линейных газопроводов, транспортирующих не коррозионно-агрессивные газы».
5. Александров Е.В. Новая методика автоклавного теста для экспресс-анализа антикоррозионных покрытий / Е.В. Александров, П.Е. Юдин, Ж.В. Князева // Трубопроводный транспорт: теория и практика. 2015. № 3. С. 16–24.
6. Ушанов С.М. Российский рынок внутренней изоляции труб нефтяного сортамента и перспективы его развития / С.М. Ушанов, Е.У. Масюткина, В.И. Тихомиров // Территория Нефтегаз. 2005. № 3.
7. Борисенкова Е.А. Закономерности и этапы формирования защитного слоя продуктов углекислотной коррозии на низколегированной трубной стали с 1% хрома 13ХФА / Е.А. Борисенкова, А.Г. Веревкин, Т.А. Борисенкова // Научное развитие в машиностроении. 2015. № 4. С. 8–13.
8. Пышминцев И.Ю. О прогнозировании срока службы труб в сероводородсодержащих средах / И.Ю. Пышминцев, И.Н. Веселов, И.В. Костицина // Территория Нефтегаз. 2006. № 9. С. 28–32.

Таблица 1

Стандарт	Испытательная среда	Температура испытаний, °С	Давление, МПа	Время, час	Характер сброса давления
API 5L7-88	5% водный р-р NaCl; 0,5% H ₂ S, 5% CO ₂ , 94,5% CH ₄	93	14	16	Быстрый
API 5L2-2002	H ₂ O насыщенная CaCO ₃	25 ± 3	16,5 ± 3,4	18	Быстрый (не более 5 с)
	N ₂	25 ± 6	8,3 ± 0,7		
NACE TM0185-2006	Углеводород, вода, газовая фаза	93		16	Медленный (15–30 мин)
09-SAMSS-091	5% водный* р-р NaCl; 3% H ₂ S, 3% CO ₂ , 94% CH ₄	95	20	24	Быстрый (1–3 мин)
	Вода**; 100% CO ₂				
	10% водный р-р HCl; N ₂	50			

* Состав воды (мг/л): Na = 65,00; Ca = 23,00; Mg = 3,00; Cl = 150,00; SO₄ = 100,00; HCO₃ = 300,00.

** Состав воды (мг/л): Na = 2,50; Ca = 600; Mg = 120; Cl = 4,00; SO₄ = 1,0; SO₃ = 200; ph = 6,8–7,2.