

УДК 620.1 + 62-462.3-408.7

АНАЛИЗ ПРИЧИН РАЗРУШЕНИЯ ВНУТРЕННИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕПРОВОДНЫХ И НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ

П.Е. Юдин

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: yudin@nrcsamara.ru

Проведено исследование определения основных механизмов разрушения нефтепроводных и насосно-компрессорных труб с внутренними антикоррозионными покрытиями (ВАКП), эксплуатировавшихся в составах нефтепромысловых трубопроводов. Установлены основные механизмы деструкции. Показано как влияет превышение температуры эксплуатации на характер разрушения ВАКП. Рассмотрены последствия коррозионного и декомпрессионного разрушения, описаны примеры естественного старения полимерной основы. Полученные результаты позволят сформулировать критерии оценки качества труб с внутренними антикоррозионными покрытиями. Показано, что срок реальной эксплуатации до разрушения труб с полимерными покрытиями в два раза ниже, чем регламентированный в нормативной документации, что обусловлено естественным старением полимерной основы.

Ключевые слова: внутреннее антикоррозионное покрытие, старение, деструкция, декомпрессия, коррозия, разрушение.

Актуальность определения основных причин разрушения внутренних антикоррозионных покрытий (ВАКП) нефтепроводных (НПТ) и насосно-компрессорных труб (НКТ) связана с участвовавшими случаями отказов труб с антикоррозионными покрытиями. Поскольку антикоррозионные покрытия прочно и надолго вошли в область нефтедобывающей промышленности, данная задача будет оставаться актуальной долгое время. Применение антикоррозионных покрытий началось в РФ в 90-х годах [1], и с тех пор объемы производства труб с ВАКП увеличиваются с каждым годом. На рынке постоянно появляются новые производители, показатели свойств и стабильность качества выпускаемой продукции которых являются крайне низкими. Участвовавшие случаи отказов обусловлены наложением двух наиболее распространенных факторов: естественным старением и разрушением покрытий, введенных в эксплуатацию более 10 лет назад, и низким качеством покрытий у некоторых производителей, с наработкой на отказ менее года [2]. Кроме того, возможными причинами разрушения могут быть нарушение условий транспортировки, хранения, монтажа и эксплуатации, неправильный подбор системы защиты под условия эксплуатации.

Отсутствие достоверных методов лабораторного контроля качества ВАКП в первую очередь связано с недостатком исследований и отсутствием общей концепции механизмов разрушения антикоррозионных покрытий в условиях эксплуатации нефтяных трубопроводов. На сегодняшний день отсутствует связь «потребитель – производитель – исследователь», при этом цель разработки адекват-

ватной и работоспособной методики оценки качества и потребительских свойств ВАКП может быть достигнута только общими усилиями в кооперации всех трех сторон. Методика должна базироваться на методах, способных моделировать реальные воздействия на трубопроводы в процессе эксплуатации (давление, температура и их перепады, воздействие твердых, жидких и газообразных компонентов транспортируемой среды, присутствие отложений), учитывать возможности технологии производства (методы подготовки поверхности, несения, сушки, условия хранения и транспортировки), использовать минимальный набор современных методов измерения и испытаний ВАКП (достоверных, точных, хорошо воспроизводимых, экономически целесообразных, с адекватной продолжительностью испытаний). В данной работе систематизирован опыт подобного взаимодействия и обсуждаются результаты исследований причин разрушения ВАКП НПТ и НКТ различных производителей, эксплуатировавшихся различными потребителями в различных условиях и режимах.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были использованы патрубки, отобранные от труб с ВАКП на эпоксидной основе, эксплуатация которых производилась на территории Западной Сибири. Марки стали труб, условия эксплуатации и наработки труб на отказ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Информация об объектах исследования

Условное обозначение в данной работе	Марка стали	Типоразмер, мм	Условия эксплуатации					Тип трубопровода	Наработка на отказ, лет
			Объем перекачиваемой жидкости, м ³ /сут	Рабочее давление, МПа	Газовый фактор, м ³ /т	Обводненность, %	Температура эксплуатации, °С		
Ю-2	13ХФА	426x8	23674	4,0	59,1	68,8	0-30	Нефтеcбор	Менее 1
Ю-9	20 А	159x10	1915	1,8	56	44,0	54	Нефтеcбор	6
Ю-47	Нет данных	325x8	12000	1,6	Нет данных	80,0	40	Нефтепровод	5
Ю-8	Ст. 20	426x9	3893	5,5	Нет данных	92,4	20	Нефтеcбор	10
Ю-1	Ст. 20	426x8	23183	1,0	Нет данных	96,3	30	Нефтеcбор	11

Также исследованию подвергались патрубки НТК с покрытием на полиуретановой основе, которым была присвоена внутренняя маркировка Т1. Нарботка на отказ составила менее 180 суток, данные по скважине представлены не были. Образец НКТ с ВАКП на эпоксидной основе, которому была присвоена внутренняя маркировка П1, эксплуатировался в составе добывающей скважины в течение 365 суток. Условия эксплуатации: давление на забое – 3,5 МПа, давление на устье – 1,0 МПа, температура на забое – 94 °С. Характеристики добываемого

продукта: обводненность – 42 %, рН – 7,5, газовый фактор – 43 м³/т. Описание внешнего вида исследованных объектов представлено в табл. 2.

Таблица 2

Описание внешнего вида исследованных объектов

Маркировка	Внешний вид покрытия
Ю-2	Вздутия покрытия по всему периметру исследованного патрубка диаметром до 30 мм без нарушения сплошности. Отслоение покрытия от металла трубы до слоя мастики защитной втулки сварного стыка. Под втулкой вздутия и отслоения покрытия отсутствуют. Цвет покрытия – зеленый глянцевый. Покрытие твердое и хрупкое.
Ю-9	Разрушения покрытия аналогичны образцу Ю-2, при этом наблюдается изменения цвета покрытия с зеленого на темно-зеленый. Диаметр вздутий не превышает 10 мм. Покрытие твердое и хрупкое.
Ю-47	Вздутия покрытия в районе протекторной защиты диаметром до 5 мм с нарушением сплошности покрытия. Цвет покрытия – черный матовый. Покрытие твердое и хрупкое.
Ю-8	Многочисленные растрескивания и отслоения покрытия от металла патрубка. Покрытие хрупкое и твердое. Цвет покрытия – черный матовый.
Ю-1	Отдельные вздутия покрытия размером не более 10 мм с потерей сплошности. На отдельных участках покрытие полностью отсутствует. Цвет покрытия – черный глянцевый.
Т1	Повсеместные вздутия и отслоения от металла патрубка, размеры которых превышают 50 мм. Покрытие легко отделяется от патрубка, при этом оно сохраняет эластичные свойства. Цвет покрытия – серый матовый.
П1	Повсеместные вздутия диаметром до 10 мм, других следов деструкции полимерной основы визуальнo не наблюдается. Цвет покрытия – красный глянцевый.

Результаты исследований

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по ГОСТ 9.715-86 (скорость нагрева 16 градусов в минуту, атмосфера воздуха) [3] для исследуемых образцов, а также для заводских образцов покрытия ТРЭПП-ТР представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты дифференциального термического анализа образцов с маркировками Ю-2 и Ю-8

Марка покрытия	Масса пробы, мг	T _{ст.} , °C	T _{дест.} , °C
ТРЭПП-ТР	9,8	60	342
Ю-2	14,6	59	314
Ю-9	23,8	52	324

Из них видно, что температура деструкции (T_{дест.} = 314 и 324 °C) и температура стеклования (T_{ст.} = 59,52 °C) покрытий обеих катушек ниже соответствующих температур, установленных для нового покрытия 342 °C и 60 °C соответственно, что указывает на значительную деструкцию полимерной основы образ-

цов после эксплуатации.

Для более детального изучения причин разрушения покрытий катушек Ю-2 и Ю-9 использовалась методика на основе метода ИК-Фурье-спектроскопии, разработанная ООО «НПЦ «Самара» [4]. В результате установлено, что интенсивность характеристических полос валентных колебаний амильно-эфирных групп (S_d , 1248 см^{-1}) и валентных колебаний бензольных групп (S_n , 1510 см^{-1}) эпоксидного полимера после эксплуатации (для патрубка Ю-2) уменьшается (отношение площадей пиков до деструкции и после деструкции $S_d/S_n = 0,877$ и $0,833$ соответственно). Это свидетельствует о деструкции материала полимера. Увеличение глубины полосы валентных колебаний амидной карбонильной группировки ($1643,8\text{-}1645,5 \text{ см}^{-1}$, $S_d/S_n = 2,205$) также говорит о накоплении продуктов термической деструкции. Появление новых полос поглощения не обнаружено, что исключает варианты химической деструкции эпоксидного полимера [5]. Кроме того, с помощью сканирующей электронной микроскопии установлено присутствие продуктов коррозии металла трубы под покрытием. Характерный для данных объектов пример коррозионного разрушения представлен на рис. 1.

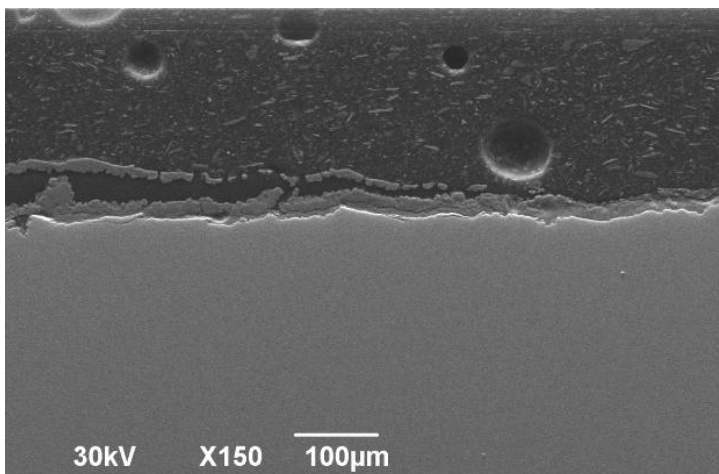
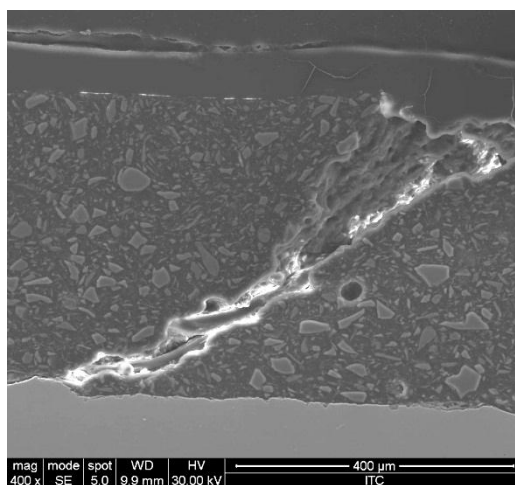


Рис. 1. Фотография изображения, полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии, для поверхности поперечного сечения образца трубы с ВАКП Ю-2

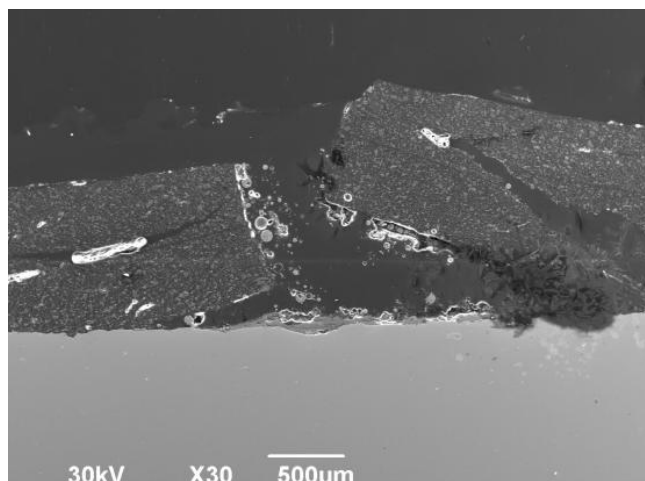
Таким образом, можно полагать, что механизм разрушения ВАКП для образцов с маркировкой Ю-2 и Ю-9 включает в себя деструкцию полимерной основы, которая сопровождается ухудшением прочности (адгезионной и механической) покрытия и увеличением его влаго- и газопроницаемости, а также коррозионные разрушения в результате контакта металла трубы с коррозионно-активными компонентами транспортируемой среды. В то же время большая разница в сроках эксплуатации покрытий образцов Ю-2 (1 год) и Ю-9 (6 лет) указывает на перегрев (выше максимально допустимой температуры $60 \text{ }^\circ\text{C}$) покрытия образца Ю-2 в процессе монтажа либо эксплуатации.

Для образцов с маркировками Ю-1 и Ю-8 методами ДСК также обнаружена значительная деструкция полимерной основы, о чем свидетельствует низкая температура деструкции (150 и $148 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно). Кроме этого методом электронной микроскопии установлены многочисленные нарушения сплошности

покрытия (трещины до металла трубы), под которыми обнаруживаются следы незначительной коррозии (рис. 2 *а, б*). Предположительно механизм разрушения данного покрытия связан с деструкцией покрытия вследствие его продолжительной эксплуатации (более 10 лет). В результате перепадов температуры и давления «состаренное» покрытие растрескивается и проникающие через трещины компоненты транспортируемой среды вызывают коррозию металла трубы, которая сдерживается адгезионными силами покрытия к подложке. Адгезионная прочность по методу «отрыва грибка» ISO 4624 составляет 8 МПа для Ю-1 и 4 МПа для Ю-8, в обоих случаях характер отрыва когезионный (для нового заводского покрытия Amercoat 2171 минимальная величина адгезионной прочности – около 15 МПа).



а



б

Рис. 2. Фотографии изображения, полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии, для поверхности поперечного сечения образцов труб с ВАКП Ю-1 (*а*) Ю-8 (*б*)

У покрытия образца с маркировкой Ю-47 не наблюдалось значительного снижения температуры стеклования (58 °С) и деструкции (202 °С), а также изменений в ИК-спектре, тем не менее на границе «металл – покрытие» были обнаружены участки с коррозионными язвами под покрытием. В связи с отсутствием значительной деструкции полимерной основы можно предположить, что разрушение металла трубы наступило вследствие диффузии коррозионных агентов через покрытие. В свою очередь появление продуктов коррозии (карбонаты железа) вызвало отслаивание покрытия, что повлекло за собой дальнейшее развитие коррозионных разрушений вглубь металла.

Для образцов с покрытием П1 были обнаружены повсеместные множественные вздутия (рис. 3), а для образцов с покрытием Т1, кроме того, выявлены обширные отслоения. Появление вздутий и отслоений данных покрытий, очевидно, связано с низкой толщиной слоя покрытия – 30-50 и 20-65 мкм соответственно. Также установлено крайне низкое значение адгезии, равное 0,64 МПа по ISO 4624 [6], тогда как для большинства антикоррозионных покрытий оно составляет не менее 10 МПа.

В местах вздутий покрытия Т1 продукты коррозии металла отсутствовали, тогда как под покрытием П1 были обнаружены карбонаты железа. Так как максимально допустимая температура для данных покрытий весьма высока (более 180 °С), срок эксплуатации покрытия П1 составлял 365 суток, а покрытия Т1 – всего несколько месяцев. За такое время даже при значительной диффузии образования продуктов коррозии не происходит. Основной причиной разрушения покрытия П1 явилось вздутие вследствие образования продуктов коррозии.

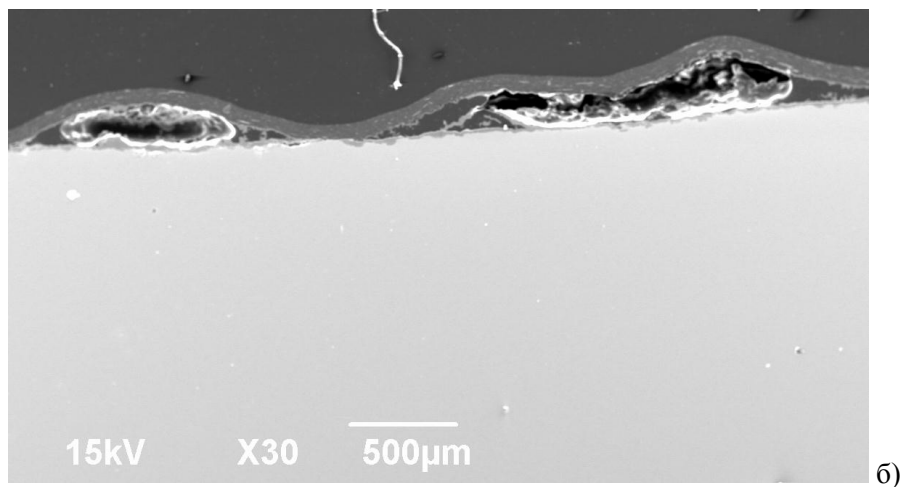


Рис. 3. Фотографии изображения, полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа, для поверхности поперечного сечения образцов труб с ВАКП П1

Для определения скорости диффузии жидкости через покрытие Т1 от нового патрубка НКТ с ВАКП скальпелем отделяется фрагмент покрытия в виде сплошной (не имеющей дефектов) свободной плены средней толщины 40 мкм, затем она герметично приклеивается к основанию испытательной емкости. Емкость наполняется водой до уровня 2.1 м (давление на поверхность плены составило 0.2 атм, для сравнения – рабочее давление НТК составляет около 120-170 атм). К свободной поверхности плены прикладывается фильтровальная бумага, по мо-

менту намокания которой фиксируется время проникновения влаги через покрытие. С помощью данного приспособления установлено, что влага проникает сквозь покрытие уже через 24 часа, что свидетельствует о крайне низких барьерных свойствах покрытия Т1.

Кроме того, ввиду низкой адгезии покрытия Т1 к подложке резкие перепады давления способны вызывать обширное отслоение покрытия (декомпрессионный механизм отслаивания), которое и было обнаружено в процессе эксплуатации НКТ с данным покрытием.

Выводы:

1. Одним механизмом разрушения ВАКП НКТ являлось декомпрессионное разрушение, вызванное попаданием газов, растворенных в добываемом флюиде, на границу «металл – покрытие» с последующим отслоением и вздутием покрытия. Нарушения сплошности покрытия при таком виде разрушения не происходит. Другой механизм разрушения ВАКП НКТ связан с низкими барьерными свойствами покрытия, вследствие чего происходят попадание коррозионно-активных компонентов добываемого флюида на границу с металлом, образование продуктов коррозии, вздутие, отслоение и последующее разрушение антикоррозионного покрытия.

2. Основным механизмом разрушения ВАКП нефтепроводных труб являлось совместное воздействие коррозионно-активной среды и температуры перекачиваемого флюида. При превышении температуры происходил переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное с последующей интенсификацией диффузии коррозионно-активных компонентов среды к границе «металл – покрытие». Последующее разрушение происходило за счет увеличения количества продуктов коррозии, что приводило к разрыву адгезионных связей и растрескиванию покрытия. Также для НПТ был обнаружен случай разрушения ВАКП, связанный с низкими барьерными свойствами покрытия. Механизм разрушения идентичен описанному в выводе 1 для НКТ.

3. Был обнаружен случай естественного старения полимерной основы ВАКП за счет продолжительного периода эксплуатации. Такой тип разрушения является характерным для эпоксидных покрытий. При проектировании трубопроводов следует учитывать фактор естественного старения, который примерно в два раза меньше, чем регламентируемый срок эксплуатации в технических условиях.

4. Необходима разработка методов лабораторного воздействия на основе полученных результатов, способного моделировать реальные разрушающие воздействия, встречающиеся при использовании труб с ВАКП для добычи и транспортировки нефти.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сборник докладов межотраслевой конференции «Антикоррозионная защита» [Электронный ресурс]. – 2010. – С. 8-11. – Режим доступа: http://www.intecheco.ru/anticor/doc/doklad_akz2010.pdf
2. Юдин П.Е. 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 Территория Нефтегаз. – 2012. – № 5. – С. 12-14.
3. ГОСТ 9.715-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры. – М.: Издательство стандартов, 1987.
4. Юдин П.Е. Перспективы использования ИК-Фурье спектроскопии и электронной микроско-

- пии в целях идентификации лакокрасочных покрытий / П.Е. Юдин, С.С. Петров, Е.В. Александров, А.А. Акулинин // Территория Нефтегаз. – 2013. – № 3. – С. 26-32.
5. C.S. Chen, B.J. Bulkin, E.M. Pearce New Epoxy Resins. III. Application of Fourier Transform IR to Degradation and Interaction Studies of Epoxy Resins and Their Copolymers // Journal of Applied Polymer Science, V. 28, P. 1077-1091 (1983).
 6. ISO 4624-2002. Краски, лаки и пластиковые покрытия. Испытания на прочность покрытия для определения адгезии. – 2002.

Статья поступила в редакцию 4 декабря 2013 г.

FRACTURE ANALYSIS OF INTERNAL ANTI-CORROSIVE COATINGS OF OIL PIPELINE AND OIL-WELL TUBING

P.E. Yudin

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russia

In this paper an investigation of determination of main mechanisms of destruction of oil pipeline and compressor tubing pipes with internal anticorrosion coatings (IACC) which were used in oilfield compositions of oil pipeline was made. The main mechanisms of destruction were determined. Influence of operating temperature excess on the character of destruction of IACC is shown. The effects of corrosion and decompression destruction were examined, examples of polymer base natural aging. The findings allow to formulate quality criteria of pipes with internal anticorrosion coatings. It is shown in the article that real operation term till the destruction of pipes with internal anticorrosion coatings is twice less than the regulated in normative documents due to polymer base natural aging.

Keywords: *internal anti-corrosion coating, aging, degradation, decompression, corrosion, destruction.*