

УДК 539.1; 620.1; 62-93  
DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-780-783

## МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ВНУТРЕННИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

© Ж.В. Князева<sup>1,2)</sup>, П.Е. Юдин<sup>2)</sup>, С.С. Петров<sup>2)</sup>, А.В. Максимук<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Самарский государственный технический университет, г. Самара, Российская Федерация, e-mail: Knyazeva@npcsamara.ru

<sup>2)</sup> ООО «Научно-производственный центр «Самара», г. Самара, Российская Федерация, e-mail: office@npcsamara.ru

Исследованы основные механизмы разрушений внутренних антикоррозионных покрытий нефтепромысловых трубопроводов в процессе эксплуатации. На основании многочисленных экспериментов различных марок антикоррозионных покрытий были сформулированы методики проведения испытаний на определение стойкости к декомпрессионному отслаиванию и к воздействию коррозионно-активных сред, которые отражают все необходимые для проведения испытаний параметры, а именно: давление, температура, испытательная среда, время выдержки.

*Ключевые слова:* антикоррозионное покрытие; трубопровод; автоклавный тест; декомпрессия.

В настоящее время использование антикоррозионных покрытий является актуальным в разных областях промышленности. Наибольшее значение антикоррозионная защита имеет в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли, поскольку ремонт и замена вышедшего из строя оборудования несет достаточно большие затраты. В связи с этим возникает необходимость в установлении причин разрушения и возможности использования того или иного типа антикоррозионных покрытий в различных условиях эксплуатации.

Как известно, основными видами возможных разрушений в процессе эксплуатации являются декомпрессионное отслаивание, разрушение вследствие образования под покрытием продуктов коррозии и естественное старение полимерной основы [1]. Рассмотрим основные процессы, связанные с данными механизмами разрушения.

1. Диффузия газа и декомпрессионные разрушения при перепадах давления. Любое внутреннее лакокрасочное покрытие трубопровода в той или иной степени является проницаемым для транспортируемой газовой или жидкой среды вследствие длительного воздействия внутреннего давления. Проникновение газов через покрытие может происходить по механизму либо гидродинамического течения по границам раздела связующего и наполнителя, либо диффузионной проницаемости. В первом случае происходит установление потока газа через сквозные капилляры, во втором протекают процессы поверхностной диффузии – сорбции газа полимерной основой покрытия, объемная диффузия молекул газа через толщу материала и их выделение с противоположной стороны. Процесс набухания полимера газом происходит по-разному в зависимости от фазового состояния полимера [2]: а) в высокоэластическом состоянии уже при небольшом давлении существуют перестановки молекул газа и сегментов цепи полимера, в результате чего с заметной скоростью может сорбироваться значительное количество газа;

б) в стеклообразном состоянии обмен между молекулами газа и сегментами цепи полимера затруднен, и молекулы газа могут проникать только в незначительном количестве в микропустоты полимерной основы.

Присутствие сорбированных газов может ухудшать механические свойства покрытий и вызывать коррозию металла трубы, а также приводить к катастрофическим разрушениям покрытия вследствие «декомпрессионного отслаивания» [3]. Последнее явление происходит в результате быстрой декомпрессии сжатого газа, заключенного в поровой структуре внутреннего покрытия, сопровождающееся многократным расширением сжатого объема газа. В практике по исследованию причин выхода из строя внутренних антикоррозионных покрытий нефтегазовых трубопроводов установлен ряд случаев, связанных с действием «декомпрессионного отслаивания». Это явление хорошо изучено для уплотнительных резиновых изделий трубопроводов [2], в то время как для внутренних антикоррозионных покрытий магистральных, сборных и добывающих газонефтепроводов существует явный дефицит публикаций в данной области.

2. Для рассмотрения механизма коррозионного разрушения проводились исследования, на первом этапе которых производилось сравнение скорости коррозии образцов из низколегированных сталей без антикоррозионного покрытия в идентичных средах при температуре 60 °С, без избыточного давления и с избыточным давлением в системе 10 МПа. Установлено, что скорость общей коррозии при этом возрастает примерно в 10 раз, что связано с увеличением растворимости коррозионно-активных газов и согласуется с результатами, представленными в [4–5].

3. Старение материала в жидкой среде имеет свои особенности для полимерных покрытий [6–9]. В первую очередь, деструкция основы происходит в объеме полимерного материала за счет реакций полимерных цепей с компонентами среды (гидролиз, ацидолиз и др.)

или свободными радикалами или ионами. Во-вторых, пластификация полимерной основы приводит к значительному снижению ее температуры стеклования. С протеканием деструкции у жесткоцепных полимеров происходит уменьшение длины полимерных цепей и увеличение их гибкости (за счет снижения плотности сшивки), в результате с течением времени возрастает степень набухания покрытия на их основе. У гибкоцепных полимеров происходит вымывание деструктурированных фрагментов полимерных цепей и уменьшение массы материала [10]. Как следствие, старение материала приводит к снижению механических и барьерных свойств покрытия [11]. Набухание покрытия и перепады температуры приводят к возникновению механических напряжений как внутри покрытия, так и на границе металл–покрытие, что может привести к разрыву адгезионных связей между полимерной основой покрытия и подложкой [12], механической деструкции покрытия и его растрескиванию [11]. Исследование динамики этого процесса показало, что в первые часы выдержки происходит диффузия жидкости к границе металл–покрытие и резкое снижение адгезионной прочности [13].

Для изучения описанных выше процессов и явлений, установления качества покрытия, а также пригодности определенной конструкции антикоррозионной защиты к конкретным условиям эксплуатации возникает необходимость в их лабораторном моделировании. Из всего многообразия методов оценки барьерных свойств внутренних антикоррозионных покрытий проведение автоклавных тестов позволяет наиболее полно и достоверно моделировать реальные условия эксплуатации нефтепроводных и насосно-компрессорных труб и, как следствие, производить оценку барьерных свойств покрытий и прогнозировать сроки безаварийной эксплуатации труб с покрытием в заданных условиях эксплуатации.

На сегодняшний день существует всего несколько стандартов, посвященных проведению автоклавных тестов, обзор которых выявил множество недостатков, касающихся условий проведения экспериментов [14].

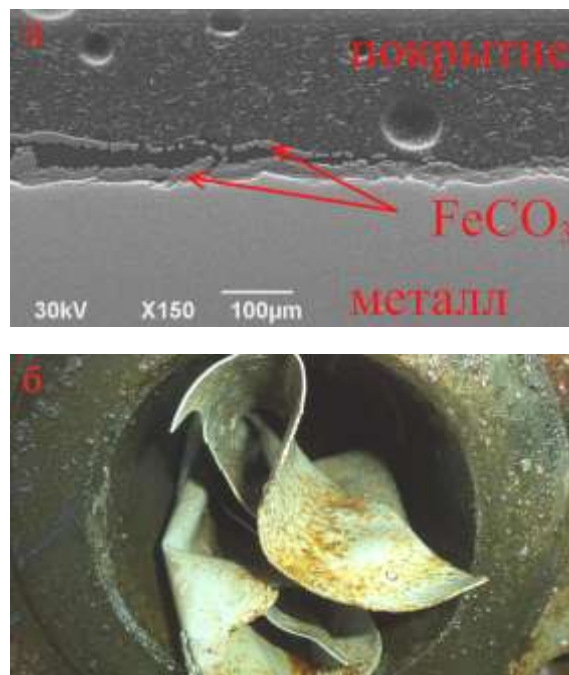


**Рис. 1.** Разрушения покрытия по декомпрессионному механизму а) ПЭП 7150, температура 110 °С; б) 3М Scotchkote 6258, температура 120 °С; в) INFRALIT EP 8074-00, температура 100 °С

Многочисленные испытания различных систем антикоррозионных покрытий на стойкость к механизму декомпрессионного отслаивания позволили разработать методику определения стойкости внутренних полимерных покрытий нефтепроводных и насосно-компрессорных труб к взрывной декомпрессии [15]. Сущность представленной методики заключается в выдержке образцов антикоррозионного покрытия, в среде 3%-го раствора NaCl в воде, насыщенного газом CO<sub>2</sub> в течение 24 ч при фиксированном значении давления 10 МПа и варьируемой температуре, с последующим быстрым сбросом давления (не менее 2 МПа/с). Наиболее показательные виды декомпрессионного разрушения покрытий после проведения автоклавного теста представлены на рис. 1.

Моделирование процессов коррозионного разрушения, продемонстрированного на рис. 2, и естественного старения полимерной основы требуют большего времени выдержки в модельной среде. Для этих целей так же был проведен ряд исследований, в ходе которых решались следующие вопросы: необходимость расчета концентраций растворенных газов в жидкой фазе, необходимое время выдержки, выбор испытательной среды. В конечном итоге для формирования максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации были определены необходимые параметры и требования к методике определения стойкости покрытий к агрессивным/эксплуатационным средам.

Выдержка образцов в данном случае осуществляется в течение 10 суток в среде 3%-го раствора NaCl в воде с фиксированными значениями концентраций растворенных газов в жидкой фазе (значения концентраций H<sub>2</sub>S ~ 2500 ppm, CO<sub>2</sub> ~ 14000 ppm), а так же температуры, давления и соотношением жидкой и газовой фазы.



**Рис. 2.** Разрушение внутреннего антикоррозионного покрытия труб после эксплуатации а) вследствие образования продуктов коррозии под покрытием; б) вследствие декомпрессионного отслаивания покрытия

Произведенный по результатам проведения лабораторных автоклавных тестов прогноз о возможности использования определенного типа покрытия в тех или иных условиях хорошо сопоставим с реальными эксплуатационными данными. Наиболее показательным примером подобного сравнения является покрытие нефтесборного трубопровода  $\varnothing 89 \times 5$  мм INFRALIT EP 8074-00 после эксплуатации в течение 2 лет (рис. 2б) и после проведения лабораторных автоклавных тестов в течение 24 ч (рис. 1в).

Таким образом, методики, сформулированные в результате проведения масштабных научно-исследовательских работ, включающих как теоретические обзоры, так и многочисленные эксперименты, с последующей выработкой рекомендаций по проведению автоклавных тестов, позволяют наиболее полно и достоверно смоделировать возможные механизмы разрушения антикоррозионного покрытия, а так же оценить барьерные свойства антикоррозионных покрытий после воздействия автоклавного теста в наиболее приближенных к реальным условиям эксплуатации.

Проведение испытаний по предложенным методам может использоваться: 1) для подбора покрытия под конкретные рабочие параметры трубопровода; 2) для установления границ применимости конкретного покрытия; 3) для контроля качества готового покрытия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдин П.Е. Анализ причин разрушения внутренних антикоррозионных покрытий нефтепроводных и насосно-компрессорных труб

- // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки. 2014. № 1. С. 202.
2. Акопян Л.А., Злотников М.Н., Румянцев Б.В. и др. Получение резин, стойких к взрывной декомпрессии, с использованием углерода детонационного синтеза // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 722.
  3. Ягубов Э.З. Разработка принципов обеспечения конструктивной надежности нефтегазопроводных систем на основе коррозионно-стойких композитных труб: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Ухта, 2012. 41 с.
  4. De Waard C., Milliams D.E. Carbonic Acid Corrosion of Steel // Corrosion. 1975. V. 31. № 5. P. 177.
  5. Юдин П.Е., Александров Е.В. Разработка экспресс-метода оценки качества внутренних антикоррозионных покрытий нефтепроводных труб с использованием автоклавного теста // Коррозия ТНГ. 2014. С. 103.
  6. Fata D., Possart W. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. P. 2726.
  7. Luoma G.A., Rowland R.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 5777.
  8. De'Nive B., Shanahan M.E.R. // Polymer. 1993. V. 34. P. 5099.
  9. Xiao G.Z., Delamar M., Shanahan M.E.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. P. 449.
  10. Soles C.L., Chang F.T., Bolan B.A. et al. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1998. V. 36. P. 3035.
  11. Carfagna C., Mastroradi P., Nicolais L. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 2239.
  12. Luo S., Leisen J., Wong C.P. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. P. 1.
  13. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
  14. Юдин П.Е., Марков Ю.М., Князева Ж.В. Обзор методов автоклавных испытаний, описанных в зарубежных стандартах // Трубопроводный транспорт: теория и практика. 2015. № 4 (50). С. 60.
  15. Александров Е.В., Юдин П.Е., Князева Ж.В. Новая методика автоклавного теста для экспресс-анализа антикоррозионных покрытий // Трубопроводный транспорт: теория и практика. 2015. № 3. С. 60.

Поступила в редакцию 10 апреля 2016 г.

UDC 539.1; 620.1; 62-93  
DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-780-783

### THE MECHANISM OF DESTRUCTION OF INTERNAL ANTI-CORROSION COATINGS OILFIELD PIPELINES

© Z.V. Knyazeva<sup>1,2</sup>, P.E. Yudin<sup>2</sup>, S.S. Petrov<sup>2</sup>, A.V. Maksimuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>) Samara State Technical University, Samara, Russian Federation, e-mail: knyazeva@npcsamara.ru

<sup>2</sup>) LLC "Scientific and Production Centre "Samara", Samara, Russian Federation, e-mail: office@npcsamara.ru

The basic destruction mechanisms of internal anticorrosive coatings of oilfield pipelines during their operation are studied. Based on numerous experiments of various brands of anticorrosive coatings, were formulated testing methods to determine peel decompression resistance and resistance to action of corrosive environments, which reflect all the necessary test parameters, namely: pressure, temperature, test environment, exposure time.

*Key words:* anti-corrosion coating; pipeline; autoclave test; decompression.

#### REFERENCES

1. Yudin P.E. Analiz prichin razrusheniya vnutrennikh antikorrozionnykh pokrytiy nefteprovodnykh i nasosno-kompressornykh trub. *Vestnik of Samara State Technical University. Technical Sciences Series*, 2014, no. 1, p. 202.
2. Akopyan L.A., Zlotnikov M.N., Romyantsev B.V. et al. Poluchenie rezin, stoykikh k vzryvnoy dekompressii, s ispol'zovaniem ugleroda detonatsionnogo sinteza. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46, no. 4, p. 722.
3. Yagubov E.Z. *Razrabotka printsipov obespecheniya konstruktivnoy nadezhnosti neftegazoprovodnykh sistem na osnove korrozionnos-toykikh kompozitnykh trub*. Avtoreferat dissertatsii ... doktora tekhnicheskikh nauk. Ukhta, 2012. 41 p.

4. De Waard C., Milliams D.E. Carbonic Acid Corrosion of Steel. *Corrosion*, 1975, vol. 31, no. 5, p. 177.
5. Yudin P.E., Aleksandrov E.V. Razrabotka ekspress-metoda otsenki kachestva vnutrennikh antikorrozionnykh pokrytiy nefteprovodnykh trub s ispol'zovaniem avtoklavnogo testa. *Korroziya territorii "Neftegaz" – Territorija NEFTEGAS (oil and gas territory) journal*, 2014, p. 103.
6. Fata D., Possart W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, vol. 99, p. 2726.
7. Luoma G.A., Rowland R.D. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, vol. 32, p. 5777.
8. De'NPve B., Shanahan M.E.R. *Polymer*, 1993, vol. 34, p. 5099.
9. Xiao G. Z., Delamar M., Shanahan M.E.R. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, vol. 65, p. 449.
10. Soles C.L., Chang F.T., Bolan B.A. et al. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 1998, vol. 36, p. 3035.
11. Carfagna C., Mastronardi P., Nicolais L. *J. Mater. Sci.*, 1982, vol. 17, p. 2239.
12. Luo S., Leisen J., Wong C.P. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, vol. 85, p. 1.
13. Chalykh A.E. *Diffuziya v polimernykh sistemakh*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 312 p.
14. Yudin P.E., Markov Yu.M., Knyazeva Zh.V. Obzor metodov avtoklavnykh ispytaniy, opisannykh v zarubezhnykh standartakh. *Pipeline Transport: Theory and Practice*, 2015, no. 4 (50), p. 60.
15. Aleksandrov E.V., Yudin P.E., Knyazeva Zh.V. Novaya metodika avtoklavnogo testa dlya ekspress-analiza antikorrozionnykh pokrytiy. *Pipeline Transport: Theory and Practice*, 2015, no. 3, p. 60.

Received 10 April 2016

Князева Жанна Валерьевна, Самарский государственный технический университет, ООО «Научно-производственный центр «Самара», г. Самара, Российская Федерация, магистрант, инженер, e-mail: Knyazeva@npcsamara.ru  
Knyazeva Zhanna Valerevna, Samara State Technical University, LLC "Research and Production Centre "Samara", Samara, Russian Federation, Graduate Student, Engineer, e-mail: Knyazeva@npcsamara.ru

Юдин Павел Евгеньевич, ООО «Научно-производственный центр «Самара», г. Самара, Российская Федерация, директор по науке, e-mail: yudin@npcsamara.ru.  
Yudin Pavel Evgenevich, LLC "Research and Production Centre "Samara", Samara, Russian Federation, Director for Science, e-mail: yudin@npcsamara.ru.

Петров Сергей Степанович, ООО «Научно-производственный центр «Самара», г. Самара, Российская Федерация, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: Petrov@npcsamara.ru  
Petrov Sergey Stepanovich, LLC "Research and Production Centre "Samara", Samara, Russian Federation, Candidate of Physics and Mathematics, Leading Research Worker, e-mail: Petrov@npcsamara.ru

Максимук Андрей Викторович, ООО «Научно-производственный центр «Самара», г. Самара, Российская Федерация, управляющий, e-mail: Maximuk@npcsamara.ru  
Maksimuk Andrey Viktorovich, LLC "Research and Production Centre "Samara", Samara, Russian Federation, Manager, e-mail: Max-imuk@npcsamara.ru