

Материаловедение

УДК 621.9.016

ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАНЕСЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕФОРМИРУЕМЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

В.С. Муратов, Н.В. Трефилова, Л.В. Журавель

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: muratov@sstu.smr.ru

Исследованы различные варианты деформационно-термического упрочнения деформируемых сплавов алюминия с целью получения высококачественных ионно-плазменных декоративных покрытий различной цветовой гаммы. Ионно-плазменные декоративные покрытия из нитрида титана наносили на изделия из сплавов систем Al-Cu-Mg, Al-Mg, полученные резанием и обработкой давлением. Реализованы различные схемы подстуживания и деформирования образцов. На основе проведенных исследований установлены варианты и параметры деформационной и термической обработки сплавов, обеспечивающие наилучшие показатели качества ионно-плазменных покрытий. Качество покрытий оценивали по толщине покрытия, его пористости, адгезии, однородности цветовой гаммы.

Ключевые слова: деформируемые сплавы алюминия, деформация, термическая обработка, ионно-плазменные покрытия.

Из многочисленных методов нанесения защитных покрытий наиболее широко применяются вакуумно-плазменные и плазмохимические, которые позволяют получать покрытия из разнообразных материалов с высокой адгезией к подложке, износостойкостью, твердостью, коррозионной стойкостью и другими свойствами. Одним из таких методов является вакуумно-дуговое напыление, которое применяется главным образом для увеличения износостойкости изделий, но также с большим успехом применимо и в качестве декоративного покрытия.

Для деформируемых алюминиевых сплавов наиболее важными с точки зрения получения качественных покрытий являются вопросы структурной однородности поверхности и ее шероховатости. Первое обеспечивает однородность свойств покрытий по поверхности изделия, а минимальная шероховатость – адгезионную прочность, стойкость при окислении и абразивном износе. Вместе с тем при одинаковых значениях шероховатости микрогеометрия поверхности после таких финишных операций, как шлифование и полирование, будет зависеть от ее твердости. При механической обработке при низкой твердости поверхности

Владимир Сергеевич Муратов (д.т.н., проф.), заведующий кафедрой «Материаловедение и товарная экспертиза».

Леонид Васильевич Журавель (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Материаловедение и товарная экспертиза».

Наталья Владимировна Трефилова, аспирант.

доля процессов срезания микровыступов будет меньше, чем доля их пластической деформации. Соответственно, будет происходить загиб микровыступов от пластической деформации, а не их срезание. При загибе микровыступов под ними остаются различные загрязнения даже после тщательной очистки поверхности перед нанесением покрытий. Это объясняет снижение качества ионно-плазменных покрытий и наличие микродуг на поверхности после их нанесения. Негативный эффект еще более усиливается при структурной поверхностной неоднородности сплавов алюминия, вызванной легированием несколькими элементами. В этой связи при нанесении декоративных ионно-плазменных покрытий на деформируемые алюминиевые сплавы важными являются вопросы обеспечения однородности структуры поверхности сплавов и повышения ее твердости. Это может быть решено с помощью подбора режимов деформирования изделий, а также за счет их термического упрочнения.

Пластическая деформация алюминиевых сплавов является не только формообразующим, но и структурообразующим способом обработки [1–3]. Метод индентирования является важным методом исследования упругопластических свойств материалов на всех уровнях ниже макроскопического. В литературе [4] описана возможность определения различных прочностных характеристик материала путем обработки экспериментальных диаграмм вдавливания.

Для исследования использовались образцы сплавов 1160, АМг8 в виде пластин толщиной 5 мм. Образцы нагревались в электрической печи до температуры 500 °С и затем локально деформировались стальным коническим индентором. При этом реализованы различные схемы подстуживания и деформирования образцов. Схемы отличались друг от друга как скоростью охлаждения после деформации, так и длительностью подстуживания до и после деформации. Изменялось также и направление измерения твердости на образцах (варьировался угол θ) (рис. 1). Твердость определяли по методу Виккерса при нагрузке 50 Н. После измерения твердости в деформированном состоянии образцы подвергались термической обработке: закалке с различным временем выдержки и естественному старению.

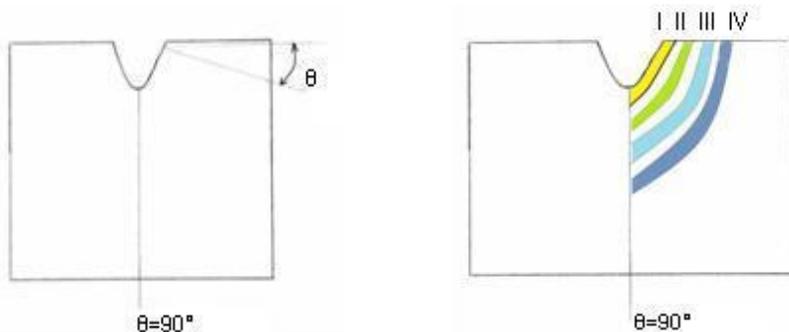


Рис. 1. Направления измерения твердости Рис. 2. Зоны деформационного воздействия

Относительно области внедрения индентора выделим четыре зоны его деформационного воздействия (рис. 2):

- зона I на расстоянии 0 мм (прилегающая к поверхности области внедрения индентора) – зона максимальной деформации;
- зона II на расстоянии 5 мм от поверхности области внедрения индентора – зона промежуточного деформационного воздействия;

- зона III на расстоянии 10 мм от поверхности области внедрения индентора – зона минимального деформационного воздействия;
- зона IV на расстоянии 15 мм – зона отсутствия деформационного воздействия.

Проведенное выделение зон основано на полученном в работе [4] распределении эквивалентной пластической деформации в материале при внедрении конического индентора.

В табл. 1 и 2 приведены результаты определения твердости образцов после деформирования индентором.

Таблица 1

Распределение твердости в образце без термической обработки с охлаждением после деформации на воздухе, МПа

Расстояние от зоны внедрения индентора, мм	Время подстуживания до деформации, с	Направление θ , град				
		0	15	40	55	90
0	0	1050	1100	1120	1100	1250
	5	1000	1000	1000	900	950
	25	900	850	1000	900	900
5	0	950	1070	1117	1112	1200
	5	966	966	1033	775	766
	25	900	975	950	895	1125
10	0	937	1025	1162	1125	1080
	5	850	942	950	862	912
	25	904	900	950	890	962
15	0	926	987	960	950	1000
	5	973	950	917	850	962
	25	926	900	910	875	920

Таблица 2

Распределение твердости в образце без термической обработки с охлаждением после деформации в воде, МПа

Расстояние от зоны внедрения индентора, мм	Время подстуживания, с	Направление θ , град				
		0	15	40	55	90
0	0	1100	1150	1350	1400	1300
	5	1100	1100	1100	1000	1000
	10	1000/970	900/750	900/800	1100/850	1200/950
	60	–/1300	–/1150	–/1300	–/1310	–/1300
5	0	1160	1087	1312	1370	1220
	5	1010	1036	1056	950	940
	10	1080/915	975/937	987/916	920/910	1150/1116
	60	–/1300	–/1233	–/1300	–/1166	–/1200
10	0	1166	1200	1350	1333	1232
	5	867	952	970	916	982
	10	1077/857	937/1110	1005/1140	930/925	1012/962

Расстояние от зоны внедрения индентора, мм	Время подстуживания, с	Направление θ , град				
		0	15	40	55	90
	60	-/1150	-/1250	-/1250	-/1283	-/1250
15	0	-	1050	1325	1300	-
	5	1025	1052	990	1077	1013
	10	1115/883	1012/-	1062/-	930/-	1137/900
	60	-/1137	-	-/1266	-/1162	-/1100

Примечание: в числителе – подстуживание на воздухе проводилось до деформации; в знаменателе – подстуживание на воздухе проводилось после деформации.

Из анализа полученных данных, представленных в табл. 1, установлено следующее. В случае, когда термическая обработка образцов отсутствует, охлаждение после деформации на воздухе без подстуживания позволяет получить в I зоне деформационного воздействия твердость выше, чем в IV зоне (на 110 – 250 МПа), при этом максимальная твердость наблюдается при $\theta = 90$ градусов (1250 МПа). Также выявлено влияние подстуживания в отсутствие термической обработки: эффект упрочнения от деформации снижается при времени подстуживания 5 сек до 30 – 80 МПа, а при $\theta = 90$ градусов – до 0. При времени подстуживания, равном 25 сек, упрочнение от деформации при большинстве θ отсутствует.

При отсутствии термической обработки с охлаждением образца после деформации в воде (табл. 2), выявлено, что твердость в I зоне по сравнению с IV выше на 25 – 100 МПа, при этом максимально высокие значения зафиксированы при $\theta = 55 – 90$ градусов.

Твердость в I зоне также возросла по сравнению с охлаждением на воздухе на 50 – 300 МПа, максимальное значение наблюдается при $\theta = 55 – 90$ градусах.

При введении подстуживания после деформации на воздухе перед охлаждением в воде замечено, что в I зоне при времени подстуживания 10 сек твердость снижается на 30 – 250 МПа, причем максимальное снижение установлено при $\theta = 55 – 90$ градусов в сравнении с подстуживанием до деформации. При этом в IV зоне при времени подстуживания 10 сек твердость снижается на 232 – 237 МПа при сравнении с подстуживанием до деформации. При увеличении времени подстуживания до 60 сек твердость либо не изменяется, либо незначительно снижается (I зона при сравнении с отсутствием подстуживания и $\theta = 15 – 90$ градусов).

Если анализировать промежуточные зоны деформационного воздействия II и III, то при охлаждении после деформации на воздухе при отсутствии подстуживания во второй зоне твердость выше при сравнении с IV зоной на величину до ~ 200 МПа. Максимально высокое значение наблюдается при $\theta = 90$ градусов (1200 МПа). При рассмотрении III зоны в сравнении с IV твердость выше на величину до 175 МПа, при этом наибольшие значения прироста установлены при $\theta = 40 – 90$ градусов (175 МПа).

При введении в данный режим подстуживания до деформации установлено, что при времени подстуживания 5 сек прирост твердости снижается до ~ 100 МПа ($\theta = 40^\circ$), а при $\theta = 55 – 90$ градусов твердость становится даже ниже, чем в сплаве без деформации. При времени подстуживания 25 сек прирост твердости уменьшается до 40 МПа.

В случае охлаждения образцов после деформации в воде твердость во второй зоне возрастает на 17 – 250 МПа, при этом твердость в третьей зоне также может

увеличиться на ~ 200 МПа. При добавлении подстуживания после деформации на воздухе перед охлаждением в воде во второй зоне при времени подстуживания 10 сек твердость снижается на 10 – 165 МПа. Максимально низкое значение наблюдается при $\theta = 0$ градусов по сравнению с подстуживанием до деформации. В III зоне при времени подстуживания 10 сек твердость снижается на 5 – 200 МПа, а максимально низкое значение твердости установлено при $\theta = 0$ градусов по сравнению с подстуживанием до деформации. При времени подстуживания 60 сек (III зона) твердость либо практически не изменяется, либо снижается не столь значительно.

При термообработке деформированных индентором образцов установлено, что в IV зоне с увеличением времени закалки с 5 до 25 мин твердость растет при охлаждении как на воздухе, так и в воде.

При рассмотрении влияния термообработки на I зону выявлено, что при режиме без подстуживания при охлаждении на воздухе с увеличением времени закалки с 5 до 25 мин твердость увеличивается на 50 – 80 МПа, кроме $\theta = 90$ градусов. При охлаждении в воде при увеличении времени закалки с 5 до 25 мин твердость возрастает на 20 – 150 МПа, кроме $\theta = 40 - 90$ градусов.

В результате пластической деформации индентором (сплав АМг8) происходит дробление зерен (рис. 3), возникает их ориентированный характер. При пластической деформации происходит зарождение дислокаций и их перемещение по плоскостям скольжения. При этом образуется дислокационная ячеистая структура с высокой плотностью дислокаций. Именно за счет высокой плотности дислокаций и реализуется повышенная твердость исследованных сплавов.

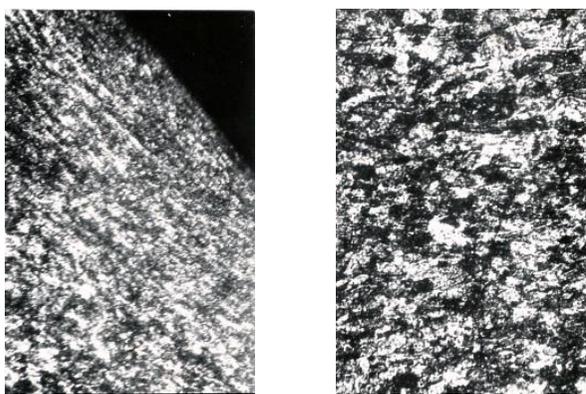


Рис. 3. Микроструктура сплава АМг 8 (x200):
a – в зоне I; *б* – в зоне IV

Измерения микротвердости сплава АМг8 показали, что наибольшая твердость наблюдается в зоне I и составляет 1100 МПа при охлаждении образца в воде. Во II и III зонах значения микротвердости одинаковы ~ 900 МПа. При охлаждении образца на воздухе в I зоне максимальное значение микротвердости составило 1050 МПа, а во II и III зонах выявлено значение микротвердости порядка 1000 МПа. В зоне отсутствия деформационного воздействия микротвердость составляет 860 МПа для охлаждения на воздухе и 950 МПа для охлаждения в воде.

Установлено формирование макро- и микронапряжений в зонах деформации образцов, значения которых представлены в табл. 3.

Таким образом, твердость сплава 1160 может варьироваться в достаточно широких пределах в зависимости от режимов деформационно-термической обработки. Это подтверждается и исследованиями сплава АМг8. В связи с этим следует ожидать, что различный уровень твердости создает неидентичные условия шлифования и полирования поверхности, что предопределяет разброс и по качеству ионно-плазменных покрытий. В качестве приемов, обеспечивающих повышенный уровень твердости, могут использоваться: интенсивная пластическая деформация, ускоренное охлаждение после деформации, отсутствие поджуживания до и после деформирования, термическая обработка с определенными временными параметрами, установленными с учетом предшествующей деформационной обработки.

Дополнительно исследовано влияние различных вариантов термической обработки сплава 1160 на твердость, шероховатость поверхности и параметры наносимых покрытий из нитрида титана.

Таблица 3

Макро- и микронапряжения в образцах сплава АМг 8

Состояние материала	Плоскость отражения	Угол отражения рентгеновских лучей, θ	Макронапряжения σ , МПа	Ширина линии, В, мм	Микронапряжения $\sigma_{\text{м}}$, МПа
После отжига	(311)	46,825		11	
Зоны деформации (I и II, $\theta=90^\circ$) при охлаждении на воздухе	(311)	46,725	344	13	186
После отжига	222	49,600		11	
Зоны деформации (I и II, $\theta=90^\circ$) при охлаждении в воде	222	49,450	468	13	168

Проанализированы варианты термической обработки: свежезакаленное состояние; закалка + старение; кратные заковки + старение. При этом исследованы варианты с естественным и искусственным старением. Оптимальный вариант и параметры термической обработки устанавливали из условия получения минимальной шероховатости и максимальной твердости поверхности. Шероховатость поверхности определяли на профилометре с цифровым отсчетом и индуктивным преобразователем модели 296. После термической обработки и полирования поверхности образцов микротвердость поверхности измеряли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 0,49 Н.

В качестве оптимальных вариантов термической обработки установлены: 4-кратная закалка при 490–500 °С + искусственное старение при 115 °С в течение 150 мин; 3-кратная закалка + естественное старение в течение 4 суток. Эти варианты обеспечивают одинаковые и наибольшие значения микротвердости (1100 МПа) и минимальную шероховатость ($R_a = 0,08 - 0,1$ мкм).

Нанесение ионно-плазменных покрытий выполнялось на модернизированной вакуумной установке ННВ-6.6 И1 по методу КИБ. Перед нанесением покрытий образцы подвергались ультразвуковой очистке в моющем водном растворе и в бензине БР-1 с последующей сушкой и протиркой спиртом. После нагрева в

сушильном шкафу до температуры 150–200 °С в течение 10 мин образцы помещались в вакуумную камеру.

Для сравнения оценивали состояние покрытия TiN, нанесенного на образцы без их термической обработки (в состоянии поставки). Покрытие имело большое количество следов микродуг при практически том же уровне остальных параметров.

Это позволяет рекомендовать предложенные режимы термической обработки деформируемых алюминиевых сплавов систем Al–Cu–Mg и Al–Mg для получения качественных декоративных ионно-плазменных покрытий на изделиях из этих сплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Бродова И.Г., Пилюгин В.П., Антонова О.В. Фазовые и структурные превращения в алюминиевом сплаве АМц при разных методах интенсивной пластической деформации // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113. – № 2. – С. 181-186.
2. Муратов В.С., Морозова Е.А., Дворова Н.В., Закопец О.И. Совершенствование технологий получения литых и деформируемых заготовок из алюминиевых сплавов // Матер. 4-й Всероссийской научно-технической конф. – Самара, 2012. – С. 237-243.
3. Муратов В.С., Дворова Н.В., Хамин О.Н. Влияние структурного состояния деформируемых сплавов алюминия на качество ионно-плазменных покрытий // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов. – Магнитогорск, 2012. – С. 179-180.
4. Смирнов С.В., Экземплярова Е.О. Влияние радиуса скругления вершины индентора на напряженно-деформированное состояние при внедрении индентора в упругопластический материал // Физическая мезомеханика. – 2009. – № 6. – С. 73-78.

Статья поступила в редакцию 13 января 2014 г.

PROVIDING HIGH-QUALITY APPLICATION OF ION-PLASMA COATINGS ON WROUGHT ALUMINUM ALLOYS

V.S. Muratov, N.V. Trefilova, L.V. Guravel

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

In work various variants of thermal hardening of deformable alloys of aluminium with the purpose of reception of high-quality ionic-plasma decorative coverings of various color scale were investigated. Ion plasma decorative coverings from nitride of the titan put on products from alloys of systems Al-Cu-Mg, Al-Mg, received by cutting and processing by pressure. Implemented various schemes podstuzhivaniya and deformation patterns. On the basis of the lead researches it is established variants and parameters of thermal processing of the alloys providing the best parameters of quality of ionic-plasma coverings. Quality of coverings estimated on thickness of a covering, its porosity, adhesion, uniformity of color scale.

Keywords: *deformable alloys of aluminium, deformation, heat treatment, ionic-plasma coverings.*

*Vladimir S. Muratov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.
Nataliya V. Trefilova, Postgraduate Student.
Leonid V. Guravel (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.*

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 визуалью 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.

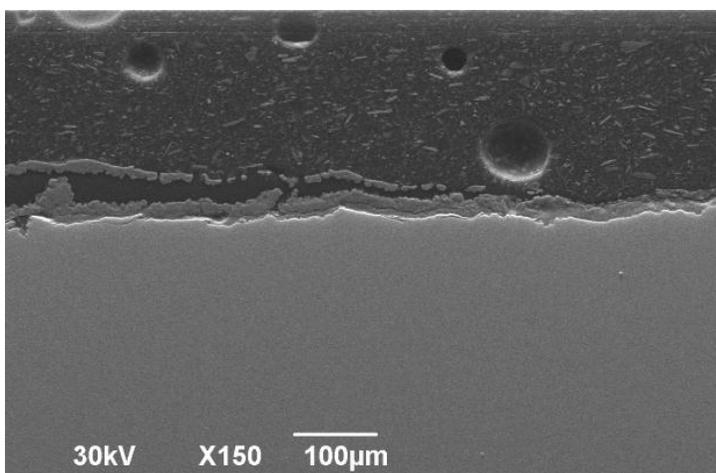
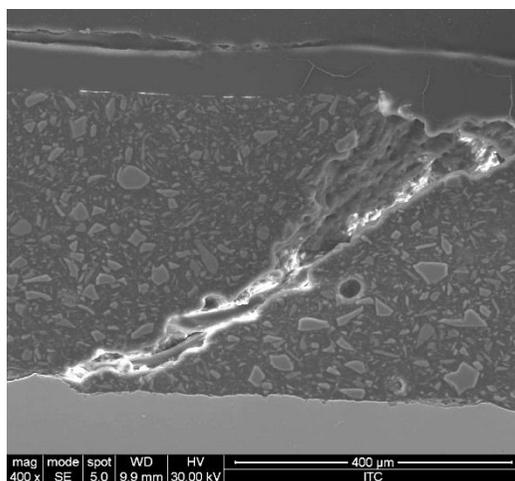


Рис. 1. Фотография изображения, полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии, для поверхности поперечного сечения образца трубы с ВАКП Ю-2

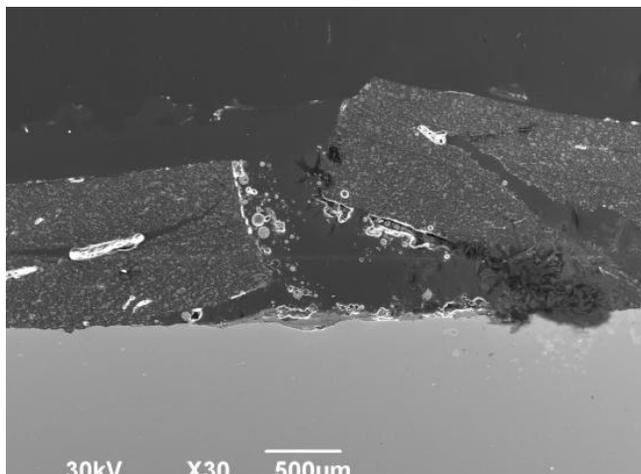
Таким образом, можно полагать, что механизм разрушения ВАКП для образцов с маркировкой Ю-2 и Ю-9 включает в себя деструкцию полимерной основы, которая сопровождается ухудшением прочности (адгезионной и механической) покрытия и увеличением его влаго- и газопроницаемости, а также коррозионные разрушения 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.

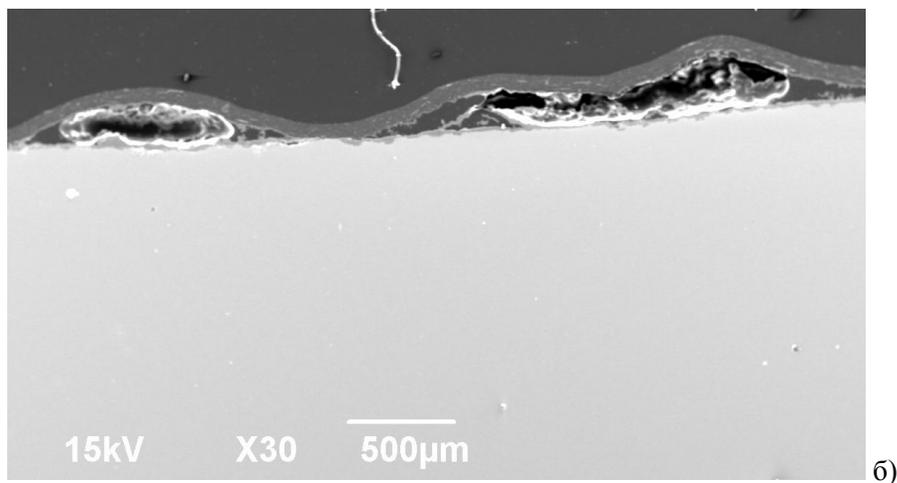


Рис. 3. Фотографии изображения, полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа, для поверхности поперечного сечения образцов труб с ВАКП П1

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.