

ПОЛИМЕРНЫЕ ГАЗОПРОВОДЫ СЛУЖАТ ДОЛГО

О.В.Кузнецова, В.И.Сергеев, Е.В.Калугина, Т.Л.Горбунова, И.П.Сафронова, В.В.Коврига

Результаты исследования состава и структуры трубы ПЭВП после 38 лет эксплуатации

Предметом исследования были отрезки трубы черного цвета от газопровода, идущего к пионерскому лагерю «Чайка» Советского района Саратовской области. Газопровод построен в 1969 году, образцы извлечены 7 мая 2007 года представителями «СаратовзапсибНИИпроект-2000».

Для исследования представлены два объекта:

1. Отрезок трубы
2. Отрезок элемента трубы в месте сварного соединения.

Подготовка образцов:

С помощью микротомы готовили срезы с наружной и внутренней поверхности труб. Для получения пробы из средней зоны трубы высверливали внутренний слой.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Perkin Elmer Pyris 6 DSC исследовали следующие параметры:

1. Индукционный период окисления трубы (ГОСТ Р 50838-95). Метод заключается в оценке поглощения кислорода (изменении теплового потока) как функции времени в среде кислорода в изотермических условиях (200°C). Навеска образца (срез с трубы в количестве не менее 15 мг) помещается в печь и нагревается со скоростью 20 град/мин в токе азота до температуры 200°C, затем газ-носитель переключается на кислород, и этот момент фиксируется как «начало эксперимента». Интервал времени до начала экзотермического пика является «индукционным периодом окисления» (ИПО).

2. Температуры плавления и кристаллизации и степень кристалличности оценивали при динамическом нагревании и охлаждении образца со скоростью 20 град/мин в токе азота. Степень кристалличности рассчитывали из энтальпии плавления, принимая, что ПЭ со 100% степенью кристалличности характеризуется энтальпией плавления 293 Дж/г.

3. Скорость кристаллизации оценивали по изотерме кристаллизации, которую фиксировали при температуре 120°C в токе азота.

С помощью системы в варианте «on-line ТГА-Фурье-ИК» с обогреваемой газовой кюветой исследовали термостабильность и состав летучих продуктов образцов трубы.

В качестве термоанализатора использованы термовесы Piris Diamond TGA/DTA фирмы Perkin Elmer, в качестве анализатора летучих продуктов – Фурье-ИК-спектрометр Thermo Electron Avatar 370, оснащенный обогреваемой газовой кюветой Smart Performer, которая подсоединяется к ТГА обогреваемой линией.

Анализ проводили в токе аргона, скорость нагрева 10°C/мин в интервале температур 20-900°C, температура соединительной линии 200°C, температура кюветы 250°C.

Идентификацию состава летучих продуктов проводили с помощью банка данных ИК-спектра прибора Avatar 370.

Методом высокотемпературной ГПХ (гель-проникающей хроматографии) исследовали молекулярно-массовое распределение образцов труб.

Измерения проводили на высокотемпературном жидкостном хроматографе Waters 150C с рефрактометрическим детектором при 140°C, колонке Styragel HT 6E 300x7,8 мм, в качестве элюента использовали 1,2,4-трихлорбензол.

Таблица 1. Изменение степени кристалличности и термостабильности по толщине трубы

Образец трубы	№ образца по толщине	Индукционный период окисления при 180°C, мин.	*Энтальпия плавления, Дж/г	**Степень кристалличности, %	Температура плавления (по вершине пика), °C	Температура кристаллизации (по вершине пика) °C
цельная	1. наружный слой	5,584	197,754	67,5	131,2	113,0
	2. промежуточный (средний) слой	4,811	199,578	68,1	132,9	112,9
	3. внутренний слой	0	186,108	63,5	132,3	112,8
сварная	1. наружный слой	4,786	180,088	61,5	133,4	112,7
	2. промежуточный (средний) слой	5,036	186,145	63,5	133,4	113,1
	3. внутренний слой	0	177,651	60,6	132,3	113,4

* Пределы интегрирования для расчета энтальпии плавления составляли 90-150°C

** Степень кристалличности рассчитывали, принимая, что ПЭ со 100% степенью кристалличности имеет энтальпию плавления 293 Дж/г

Результаты

В таблице 1 приведены результаты ДСК-анализа. Изотермы кристаллизации приведены на рис. 1.

Послойное исследование теплофизических параметров и термостабильности двух образцов трубы показало, что:

1. во внутреннем слое окисление происходит практически сразу при подаче в систему кислорода – индукционный период (ИПО) отсутствует, промежуточный и наружный слои характеризуются ИПО около 5 мин.;
2. внутренние слои также характеризуются несколько меньшим значением энтальпии плавления и, следовательно, степенью кристалличности;

3. кинетика и скорости кристаллизации внутреннего и наружного слоев исследованных труб близки; отмечено незначительное отличие – замедление скорости кристаллизации в промежуточном слое трубы.

Полученные результаты вполне логичны – антиоксиданты могут вымываться из внутренних слоев ПЭ труб природным газом, вызывая потерю термостабильности, рекристаллизацию и др. процессы старения полимерного материала.

Исследованные образцы труб по структуре и составу идентичны, поэтому дальнейшие исследования проводили на одном образце трубы.

Методом высокотемпературной ГПХ исследовали молекулярно-массовые характеристики трубы. Отдельно исследовали ММР наружного, внутреннего и среднего слоев.

Рис. 1. Изотермы кристаллизации труб – послойное исследование

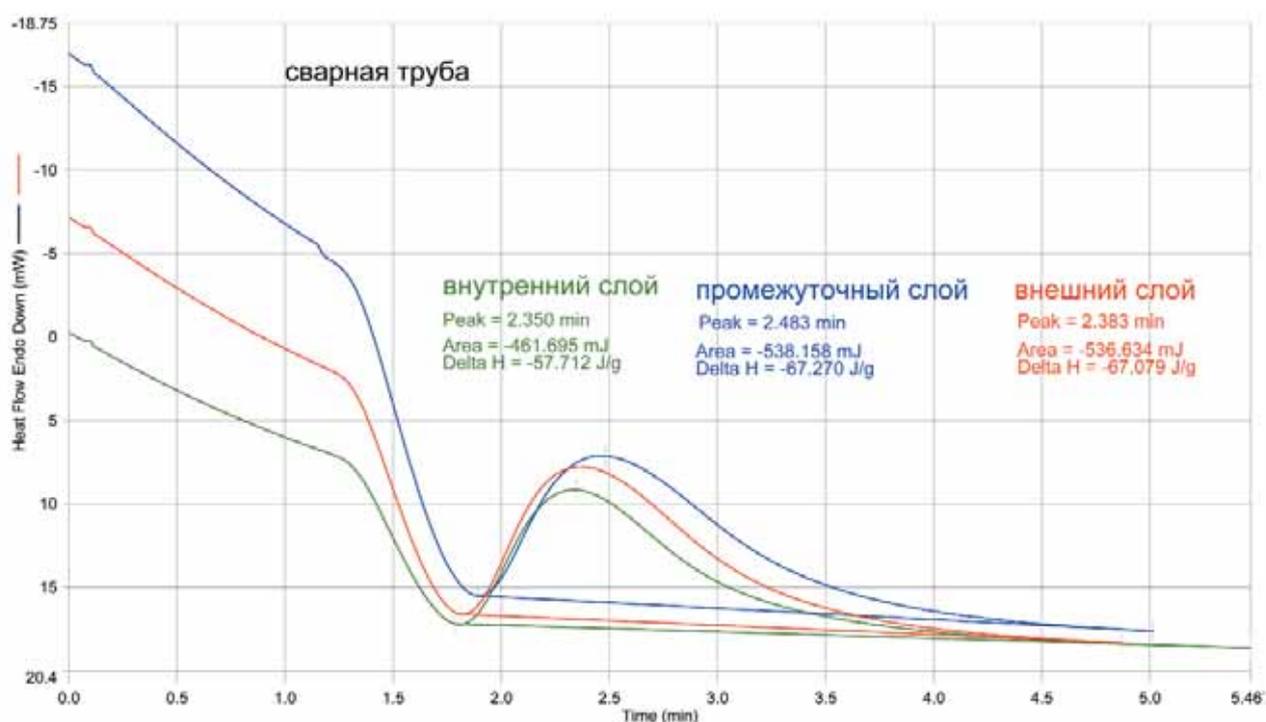
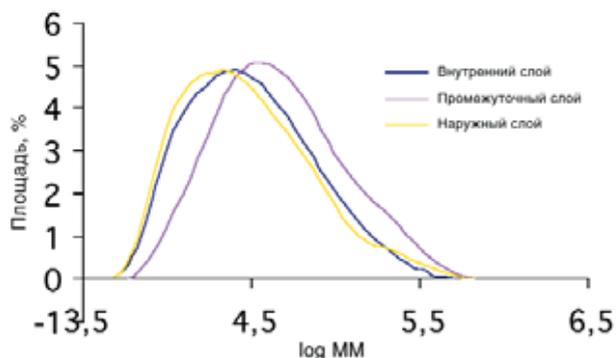


Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики трубы после 38 лет эксплуатации

Образец	Молекулярно-массовые характеристики				
	Mw	Mn	Mw/Mn	Mz	Mz/Mw
Наружный слой	46 775	21 779	2,1476	122 414	2,618
Промежуточный (средний) слой	70 495	33 507	2,104	153 893	2,183
Внутренний слой	47 166	23 375	2,018	102 061	2,164
ПЭ 80 (лит. данные)	127 586	6666	41,7	1 045 362	6,17

Рис. 2. ММР ПЭ трубы после эксплуатации в течение 38 лет



Для сравнения в табл. 2 приведены данные оценки ММР ПЭ 80, не подвергнутого старению или эксплуатации. Экспериментальные результаты показали, что поверхностные слои (внутренний или наружный) и промежуточный (средний по толщине) слой трубы различаются по молекулярной массе почти в 2 раза.

Здесь может быть как минимум две причины: отжим низкомолекулярной фракции на поверхность в процессе изготовления трубы и процессы старения, включая и физические (кристаллизационные процессы, изменение морфологии и т.п.), и химические – деструкционные изменения в результате расходования антиоксиданта, что вполне согласуется с разницей в величинах ИПО слоев трубы.

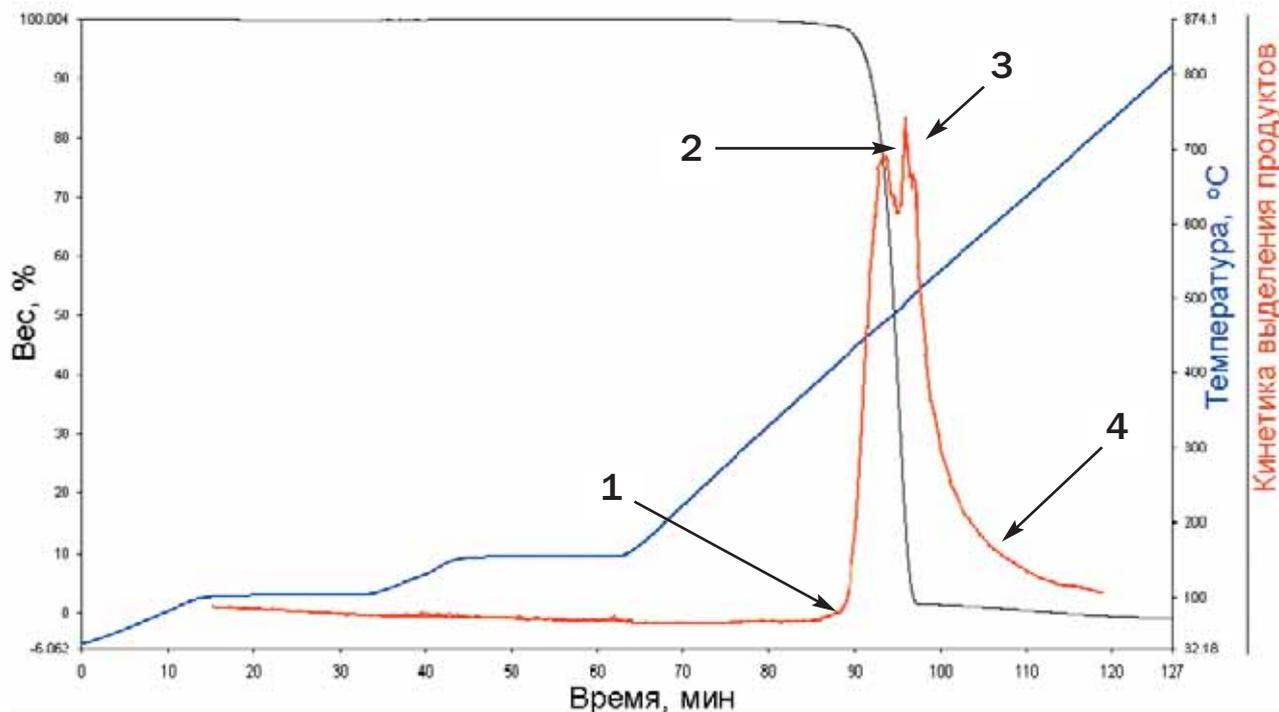
Из приведенных данных видно, что наиболее близок к исходному образцу по молекулярной массе средний слой.

Для анализа летучих газообразных продуктов использовали систему «on-line ТГА-Фурье-ИКС» с обогреваемой газовой кюветой.

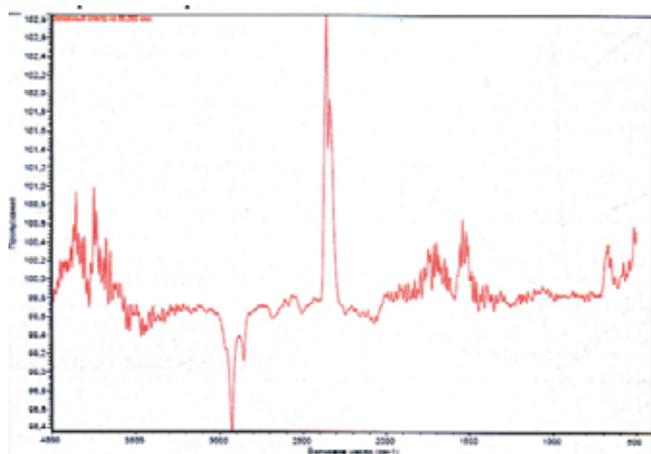
Для сравнения провели аналогичный эксперимент с образцом трубы ПЭ 80, изготовленной в 2007 г. На рис. 3 приведены оригинальные результаты исследования среза трубы после кондиционирования. При исследовании образца свежего среза и ПЭ 80 принцип анализа и методический подход не менялись. Основная разница была в составе летучих продуктов.

Рис. 3. Результаты анализа «on-line TGA-ИКС»

Результаты исследования среза трубы после кондиционирования



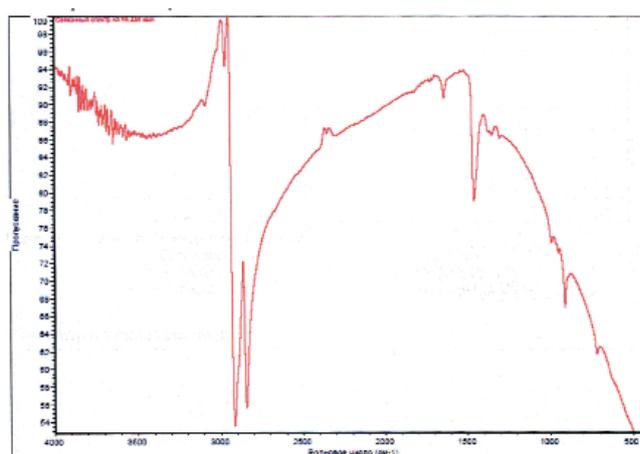
Ик-спектр в момент времени 1:



Результаты поиска по базам данных для спектра 1:

Совпадение	Соединение
71,56	Циклогексан
70,08	Алифатические углеводороды
69,22	1-деканол
69,17	Парафиновые воска
68,67	Этилен-пропилен диеновый сополимер

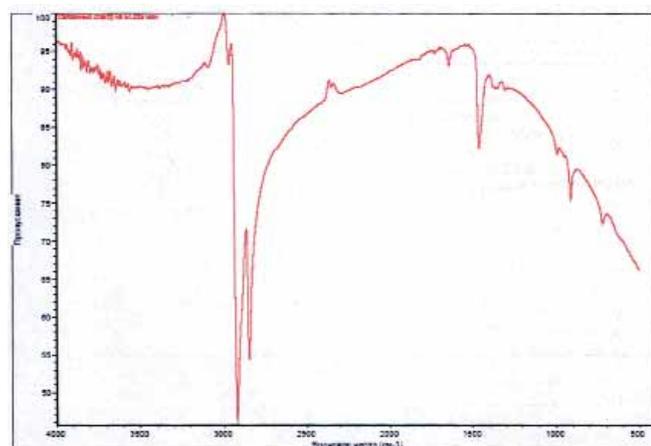
Ик-спектр в момент времени 3:



Результаты поиска по базам данных для спектра 3:

Совпадение	Соединение
69,88	Полиэтилен линейный
67,91	Этилен-пропилен диеновый сополимер
65,52	Триарилфосфит

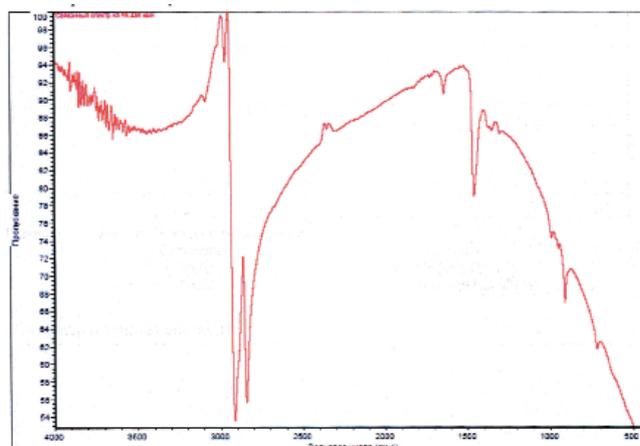
Ик-спектр в момент времени 2:



Результаты поиска по базам данных для спектра 2:

Совпадение	Соединение
86,62	Полиэтилен линейный
84,72	Этилен-пропилен диеновый сополимер

Ик-спектр в момент времени 4:



Результаты поиска по базам данных для спектра 2:

Совпадение	Соединение
89,89	Циклогексан
88,67	Алифатический углеводород
88,01	1-деканол
86,68	Парафиновый воск
86,65	Этилен-пропилен диеновый сополимер
86,53	Триарилфосфит

В табл. 3 приведены сводные данные анализа состава летучих в трех исследованных образцах ПЭ.

Состав летучих продуктов при разных температурах различен. На ранних стадиях нагревания (до температур интенсивной деструкции – 500°C и выше)

наблюдается некоторое различие в составе летучих продуктов и кондиционированного образца, и свежего среза трубы. Прежде всего, это наличие серосодержащих производных в свежем срезе. Меркаптаны традиционно добавляют в природный газ для прида-

Таблица 3. Анализ состава летучих в срезах с ПЭ-трубы и ПЭ-80

№п/п	Образец	Состав основных летучих продуктов
1.	Срез трубы после кондиционирования	Циклогексан
		Алифатический углеводород
		1-деканол
		Парафиновый воск
		Этилен-пропилен диеновый сополимер
		Триарилфосфит
2.	Свежий срез трубы	Циклогексан
		Алифатический углеводород
		1-деканол
		Парафиновый воск
		Этилен-пропилен диеновый сополимер
		Триарилфосфит
3.	Срез трубы из ПЭ 80	Серусодержащие производные алифатических углеводородов (меркаптаны)
		Циклогексан
		Алифатический углеводород
		Декан
		Парафиновый воск
		Этилен-пропилен диеновый сополимер
		<i>Диметилциклогексан (смесь цис- и транс- изомеров)</i>
		Трифенилфосфит
		Фенольный антиоксидант

ния ему характерного запаха. При эксплуатации газ диффундирует в ПЭ и, как показало исследование, сохраняется в толстом слое образца достаточно продолжительное время. Основными летучими продуктами при деструкции исследованных образцов, включая трубу 2007 г. выпуска, являются алифатические предельные и непредельные углеводороды с различной длиной метиленовой цепи, циклические углеводороды. Важно отметить, что в трубе после 38 лет эксплуатации удалось идентифицировать антиоксидант – стерически затрудненный фосфит. Это классический вторичный антиоксидант, механизм действия которого направлен именно на торможение вторичных процессов старения. Обычно эта добавка вводится в смеси с первичным фенольным антиоксидантом. Фенольный антиоксидант в данном образце нам найти не удалось, вероятно, он был полностью израсходован (или «вымыт» природным газом) в процессе эксплуатации изделия. При анализе летучих продуктов трубы из ПЭ 80, кроме продуктов деструкции самого ПЭ (осколков макромолекулы), обнаружена система стабилизации, представляющая собой типичную смесь стерически затрудненного фенола и фосфита.

Проведенные исследования состава и структуры трубы ПЭВП после 38 лет эксплуатации показали, что материал сохранил определенную термоокислительную стабильность, что практически напрямую связано с неполным израсходованием антиоксиданта.

Механические характеристики оценивали путем растяжения стандартных образцов тип 1 (по ГОСТ 11262), вырубленных из трубы штанцевым ножом. Образцы вырубались как вдоль, так и поперек относительно оси симметрии трубы. Скорость раздвижения зажимов испытательной машины составляла 100 мм/мин. Предельные характеристики образцов представлены в табл. 4.

Таблица 4. Механические свойства трубы

Наименование показателя	Единица измерения	Направление вырубki	
		вдоль	поперек
Предел текучести	МПа	26	26
Относительное удлинение при пределе текучести	%	15	18
Относительное удлинение при разрыве	%	82	78
Модуль упругости	МПа	853	-

Поведение образцов при растяжении характеризуется нарастанием нагрузки с увеличением деформации вплоть до появления на образце локального сужения (шейки), при которой прекращается рост нагрузки (предел текучести). Дальнейшее растяжение образца сопровождается локализацией процесса деформации в области шейки (происходит ее сужение) вплоть до разделения образца на две части. При этом нагрузка на образце плавно падает до нуля.

Приведенные в таблице 4 значения показателя «относительное удлинение при разрыве» рассчитаны (согласно ГОСТ 11262) как изменение расчетной длины образца, пронормированное к его начальной длине. Учитывая, что при испытании образцов газовой трубы шейка не распространяется по всей длине образца, а процесс деформирования и разрушения локализован в узкой зоне, был проведен расчет деформации материала в этой зоне по изменению сечения образца. Расчет показал, что деформация образца в зоне шейки достигает 500%.

Определение плотности материала трубы проводилось по ГОСТ 15139 методом гидростатического взвешивания фрагментов образцов. Образцы прямоугольной формы размером 10x10 мм и толщиной 3 мм вырезались из трубы механическим способом так, чтобы наружная или внутренняя поверхность трубы составляла одну из соответствующих поверхностей образца. Результаты измерения плотности образцов вырезанных из различных частей трубы показали близкие значения и составляли 0,955 г/см³.

Показатель текучести расплава (ПТР) материала трубы определяли на экструзионном пластометре при температуре расплава 190°C и нагрузке 5 кгс. Материал для испытания представлял собой стружку, снятую резцом с трубы с наружной и внутренней ее стороны на толщину 0,5 мм. Подготовку материала для определения ПТР проводили по двум режимам: 1) режим сушки для удаления поверхностной влаги проводили при 90°C – один час; 2) режим сушки до постоянного веса при температуре 90°C. Данные ПТР приведены в таблице 5.

Таблица 5. ПТР материала трубы

Режим сушки	Слой материала трубы	
	наружный	внутренний
1	0,9 г/10 мин	1,0 г/10 мин
2	0,45 г/10 мин	0,45 г/10 мин

Необходимо отметить, что в процессе сушки материала до постоянного веса наблюдалась убыль массы в виде газообразных продуктов в количестве до 0,12%. Наблюдаемое резкое снижение ПТР материала, подвергшегося длительной сушке, скорее всего, можно объяснить удалением газообразных продуктов, выполняющих «пластифицирующую» роль (см. режим 1, табл. 5).

Оценка сварных соединений. Для оценки прочности сварного соединения газопровода был предоставлен фрагмент соединения труба-труба. Само соединение выполнено по типу раструба на одном конце трубы, внутрь которого введен в горячем состоянии конический конец другой трубы на глубину около 50 мм.

Испытания на растяжение сварного соединения проводили на образцах, для чего отрезок трубы длиной 250 мм со сварным соединением в средней части нарезали дисковой фрезой вдоль образующей на полоски шириной 15 мм. Таким образом, схема испытаний представляла собой испытание двух полосок, сваренных «внахлест».

Визуальный анализ среза плоскости соединения двух труб показал однородность материала в зоне их соединения: отсутствовали видимые поверхности соединения, расслоения, поры и другие дефекты. Однако в месте выхода внутреннего торца трубы обнаружены кольцеобразные трещины, расходящиеся по радиусу на различную глубину по толщине стенки трубы.

Для испытания были отобраны образцы без видимых дефектов (трещин, пор и т.д.). Как показали испытания на растяжение образцов, адгезионная прочность сварного соединения оказалась значительно выше когезионной прочности материала образца, т.е. все испытанные образцы разрушались вне зоны сварного соединения.

Деформирование образца при испытании начиналось вблизи зоны сварного соединения, а далее наблюдалось три типа поведения материала перед разрушением:

- быстрое прорастание поперечной трещины и практически хрупкое разрушение;
- достижение материалом предела текучести с образованием характерного сужения образца (образования шейки) и нарастающего процесса разрушения с образованием трещины;
- образование шейки и ее сужение по мере деформирования (локализация процесса в зоне шейки), что характерно для поведения образцов, вырезанных из зоны трубы, удаленной от сварного соединения.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что создание раструбных соединений существенно повлияло на структуру и свойство трубы в зоне сварки. Тепловая обработка трубы при ее сварке существенно изменила структуру и свойства материала трубы, а возникший переход раструбного соединения от тонкой стенки к толстой сформировал зону, в которой произошло прорастание кольцевых трещин, поэтому сварные раструбные соединения не позволяют обеспечить надежную эксплуатацию в будущем. Именно поэтому сварка с использованием раструбных соединений в настоящее время не применяется в газопроводах.

Проведенные исследования свойств материала трубы позволяют сделать вывод о том, что труба может эксплуатироваться в пределах расчетного ресурса 50 лет, т.к. материал трубы сохранил способность к пластическим деформациям, высокую жесткость и степень кристалличности. В средних и наружных слоях трубы имеется достаточное количество антиоксидантов. Поскольку расчетный ресурс, равный 50 годам, появился в стандарте ИСО 4437 в 1988 году (первое издание), естественно, что газопроводы, проложенные 38 лет назад, не были ориентированы на 50-летний срок службы. Однако, они практически продемонстрировали длительную работоспособность в этот промежуток времени. На современный газопровод, рассчитанный на период 50 лет, для того, чтобы прогнозировать остаточный ресурс труб и соединений, необходимо разработать методы оценки на малых образцах или безобразцовым методом.

Подходы к решению этих задач будут освещены в следующих номерах журнала.