

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Азаров Владимир Александрович



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ
ГЛАДКОСТНОГО ХЛАДОСТОЙКОГО ФТОРОПЛАСТОВОГО ПОКРЫТИЯ
МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Пряхин Е.И.

Санкт-Петербург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ И ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРОПЛАСТОВЫХ ГЛАДКОСТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ГАЗОПРОВОДОВ, РАСПОЛОЖЕННЫХ НА КРАЙНЕМ СЕВЕРЕ И В АРКТИКЕ	16
1.1 Необходимость применения внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов.....	16
1.2 Современные применяющиеся гладкостные покрытия газопроводов и тенденции развития.....	21
1.3 Особенности применения внутренних гладкостных покрытий	24
1.4 Особенности эксплуатации магистральных газопроводов в условиях Крайнего Севера и недостатки применяющихся покрытий	25
1.5 Обоснование выбора фторопластовых покрытий в качестве гладкостных покрытий для условий Крайнего Севера и Арктики	30
1.5.1 Общая характеристика фторопластов	30
1.5.2 Современный опыт применения покрытий на основе фторопластов.....	33
1.5.3 Опыт применения фторопластовых покрытий в нефтегазовой отрасли и трубопроводном транспорте	34
1.6 Анализ методов повышения адгезии полимерных покрытий к стальной поверхности	35
1.6.1 Механические методы подготовки стальной поверхности	35
1.6.2 Химическое обезжиривание, травление	37
1.6.3 Предварительная лазерная обработка	38
1.6.4 Применение грунтовок и дополнительных адгезионных слоёв.....	41
1.6.5 Обоснование выбора методов повышения адгезии фторопластового покрытия к стальной поверхности	42
1.7 Выводы по главе 1	45
ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	47

2.1 Материалы и оборудование для предварительной лазерной обработки.....	47
2.2 Составы для «холодного» фосфатирования и методика его проведения.....	49
2.3 Выбранное покрытие и методика его нанесения	50
2.4 Оборудование и методы оценки адгезии нанесённого покрытия	50
2.5 Оборудование, материалы и методы оценки физико-механических свойств покрытий	52
2.5.1 Материалы для испытаний покрытий на механические и физические свойства	52
2.5.2 Оборудование и метод испытания покрытий на прочность при ударе	53
2.5.3 Оборудование и метод испытания покрытий на прочность при растяжении	55
2.5.4 Оборудование и метод определения прочности покрытия при изгибе	56
2.5.5 Оборудование и методика определения коэффициента эквивалентной шероховатости покрытий	58
2.5.6 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на хладостойкость	58
2.5.7 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на стойкость к изменению газового и гидравлического давления	59
2.6 Оборудование, материалы и методы оценки защитных свойств фторопластового покрытия	62
2.6.1 Материалы для испытаний фторопластового покрытия на защитные свойства	62
2.6.2 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на водостойкость и стойкость в растворителе	63
2.6.3 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на стойкость к воздействию солевого тумана.....	64
2.6.4 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на сплошность электроискровым методом	65
2.7 Выводы по главе 2.....	65

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ФТОРОПАЛСТОВОГО ПОКРЫТИЯ	66
3.1 Экспериментальная оценка влияния параметров лазерного излучения на шероховатость и морфологию стальной поверхности	66
3.1.1 Выбор параметров лазерного излучения и режимов обработки поверхности	66
3.1.2 Планирование эксперимента для оценки влияния параметров лазерного излучения на величину шероховатости обрабатываемой стальной поверхности	67
3.1.3 Обработка результатов эксперимента и получение математической зависимости.....	70
3.1.4 Изучения влияния параметров лазерного излучения на морфологию обрабатываемой поверхности	76
3.2 Экспериментальное получение фосфатных плёнок на поверхности образцов путём «холодного» фосфатирования	82
3.3 Экспериментальная оценка адгезии фторопластового покрытия к предварительно обработанной поверхности	85
3.4 Выводы по главе 3	88
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ	90
4.1 Сравнительный анализ механических свойств фторопластовых и эпоксидных покрытий	90
4.1.1 Испытания покрытий на прочность при ударе	90
4.1.2 Испытание покрытий на прочность при растяжении.....	92
4.1.3 Испытание покрытий на прочность при изгибе.....	94
4.2 Оценка хладостойкости фторопластового покрытия	95
4.3 Оценка стойкости фторопластового покрытия к изменению гидравлического и газового давления.....	96

4.4 Оценка защитных свойств фторопластового покрытия при испытании на водостойкость, стойкость в растворителе и стойкость к воздействию солевого тумана	99
4.5 Оценка сплошности фторопластового покрытия электроискровым методом	102
4.6 Оценка гидравлической эффективности фторопластовых покрытий	103
4.6.1 Определение коэффициента эквивалентной шероховатости фторопластового и эпоксидного покрытия.....	103
4.6.2 Оценка потерь давления в трубопроводе при использовании внутреннего гладкостного покрытия.....	104
4.7 Выводы по главе 4.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертации	128
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение	130
ПРИЛОЖЕНИЕ В Составы природных газов.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время одним из известных способов повышения эффективности работы магистральных газопроводов является применение внутренних гладкостных покрытий, эффективность применения которых зависит от состава и технологии их нанесения на внутреннюю поверхность трубы. Внутренние гладкостные покрытия позволяют снизить потери давления природного газа при трении о стенку трубопровода, а также обеспечивают противокоррозионную защиту внутренней полости трубопровода.

Согласно Указу Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 г. № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» актуальным является переход к ресурсосберегающим технологиям, к которым можно отнести использование внутренних гладкостных покрытий газопроводов. Помимо этого применение газопроводов с гладкостным внутренним покрытием согласуется с политикой ПАО «Газпром» в области энергетической эффективности и энергосбережения, утвержденной постановлением Правления ПАО «Газпром» от 11 октября 2018 г. № 39.

На данный момент наиболее широкое распространение в качестве внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов получили эпоксидные покрытия, которые склонны к охрупчиванию и потере эластичности при низких климатических температурах от -20°C .

Предполагается, что в ближайшие годы большинство разрабатываемых или планируемых к разработке месторождений природного газа будут находиться в зонах Крайнего Севера и Арктики, которые характеризуются экстремальными климатическими условиями, принципиально осложняющими транспортировку природного газа по стальным магистральным трубопроводам большого диаметра потребителям. Из-за экстремально низких климатических температур, достигающих

– 60°C , применяемые для повышения эффективности транспортировки газа внутренние гладкостные эпоксидные покрытия оказываются малопригодными из-

за их охрупчивания и снижения эластичности, что может приводить к потере адгезии покрытия и его отслаиванию от стальной поверхности. Кроме этого, добыча природного газа из указанных выше регионов связана с ростом доли жирного природного газа, транспортировка которого более энергоёмка, что приводит к необходимости применения гладкостных покрытий. Таким образом, совместное влияние факторов экстремальных климатических условий и повышения доли транспортировки жирного природного газа приводит к снижению эффективности и надёжности работы существующих трубопроводных систем в указанных условиях их эксплуатации.

В связи с вышеперечисленными факторами для разрабатываемых или планируемых к разработке месторождений природного газа, располагающихся в районах Крайнего Севера и Арктики, требуется применение нового варианта покрытия, которое сможет эксплуатироваться в данных специфичных условиях. Одним из перспективных вариантов являются покрытия на основе фторсодержащих полимеров, которые обладают рядом ценных свойств, в том числе при низких температурах. Но существенным недостатком покрытий на основе фторопластовых полимеров является их низкая адгезионная способность взаимодействия со стальной поверхностью. Поэтому для применения таких покрытий в качестве внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов требуется разработка технологии повышения адгезионной прочности покрытия, которая позволит её обеспечить за счёт создания упорядоченной морфологии поверхности при применении лазерной обработки взамен пескоструйной с последующим нанесением промежуточного адгезионного слоя.

Степень разработанности темы исследования

Вопросами применения внутренних гладкостных покрытий для повышения эффективности и надёжности работы магистральных газопроводов, а также изучением их свойств занимались такие отечественные и зарубежные ученые, как С. Ю. Сальников, В. М. Простокишин, А. Б. Васенин, А.Д. Седых, Л.Г. Белозеров,

З.Т. Галиуллин, А. Р. Махмутов, А.В. Сальников, Y. Luo, C. Cui, M.I. Abdou, X. Wang, Y. Wan, N. Taghavi, W. Wu, E. Sletfjerding и другие.

Несмотря на большой вклад в развитие данного научного направления, основные труды большинства ученых были посвящены рассмотрению и модифицированию гладкостных покрытий на основе эпоксидных полимеров. Изучение данных покрытий опиралось на применение в умеренных климатических условиях, без учёта возможности их эксплуатации в условиях Крайнего Севера и Арктики. Незначительное число работ, посвящённое применению фторопластовых покрытий в нефтегазовой отрасли, не рассматривали данное покрытие в качестве гладкостного, что можно связать с трудностью обеспечения его адгезии со стальной поверхностью. Таким образом, требуется произвести научный поиск и предложить новые варианты технических и технологических решений для применения гладкостных покрытий на основе фторопластовых полимеров при обеспечении их высокой адгезии к стальной поверхности.

Вопросами предварительной подготовки поверхности перед нанесением различных полимерных покрытий занимались такие отечественные и зарубежные учёные, как С.Я. Грилихес, А. Б. Тулинов, А. В. Мележик, Т. К. Коростелева, Г. П. Алексюк, К.С. Надиров, И.А. Старостина, В.П. Вейко, Z. Gao, M. Baby, K. Zhang, O. Bouledroua, G. Bahlakeh и другие.

Научные труды отечественных и зарубежных учёных во многом способствовали повышению качества адгезионного сцепления наносимых на стальные изделия функциональных покрытий. Однако повышение адгезии фторопластовых полимерных покрытий к стальной поверхности в целях его применения в качестве внутреннего гладкостного покрытия магистральных газопроводов не рассматривалось. Применение фторопластового покрытия для данных целей остаётся недостаточно изученным.

Таким образом, для применения покрытий на основе фторопластовых полимеров в качестве внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов требуется разработка специальной технологии подготовки стальной

поверхности, а также дальнейшая проверка свойств покрытий, нанесённых на обработанную стальную поверхность, базирующаяся на комплексе специальных экспериментальных исследований.

Объект исследования

Внутренние гладкостные покрытия магистральных газопроводов на основе эпоксидных и фторсодержащих полимеров.

Предмет исследования

Технология предварительной подготовки стальной поверхности для повышения адгезии фторопластового покрытия с целью его применения в качестве внутреннего гладкостного покрытия магистральных газопроводов в условиях Крайнего Севера и Арктики.

Цель работы

Разработка технологии подготовки поверхности стальных изделий для обеспечения высокой адгезионной прочности наносимого гладкостного покрытия на основе фторопластовых полимеров, позволяющего повысить надёжность транспортировки природного газа в условиях Крайнего Севера и Арктики.

Идея работы заключается в подготовке поверхности стальных изделий, включающей операции предварительной лазерной обработки и «холодного» фосфатирования, для нанесения гладкостного фторопластового покрытия для обеспечения его высокой адгезионной прочности.

Задачи исследования

Достижение поставленной в работе цели достигается решением следующих задач.

1. Провести научный анализ существующих технических решений в области гладкостных полимерных покрытий магистральных газопроводов, а также способов повышения адгезии полимерных покрытий к стальной поверхности.
2. Установить зависимость шероховатости и морфологии обработанной поверхности от параметров лазерного излучения.

3. Разработать технологию подготовки стальной поверхности к нанесению полимерного фторопластового покрытия для обеспечения его высокой адгезии.

4. Провести экспериментальные исследования по оценке адгезионной прочности фторопластового покрытия, нанесённого на поверхность, обработанную по разработанной технологии, включающей предварительную лазерную обработку и «холодное» фосфатирование.

5. Провести экспериментальные исследования по оценке физико-механических и защитных свойств фторопластовых покрытий на предмет соответствия требованиям газовой промышленности и возможности применения в условиях Крайнего Севера и Арктики.

6. Провести оценку гидравлической эффективности покрытия на основе фторопластовых полимеров.

Научная новизна

1. Установлена зависимость шероховатости и морфологии обработанной поверхности от параметров лазерной обработки (мощности лазерного излучения, скорости лазерного луча и линейатуры (плотности заливки)) при фиксированном значении частоты лазерного излучения $f = 40$ кГц.

2. Определены режимы предварительной лазерной обработки и состав «холодного» фосфатирования стальной поверхности, при сочетании которых обеспечивается наибольшее значение адгезионной прочности фторопластового покрытия.

3. Установлено повышение физико-механических свойств фторопластового покрытия, нанесённого на обработанную по разработанной технологии стальную поверхность, по сравнению с применяющимся в качестве гладкостного эпоксидным покрытием, а также установлена возможность применения фторопластовых покрытий при особых условиях эксплуатации газопроводов в районах Крайнего Севера.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки) по пунктам: п. 3. «Разработка научных основ выбора металлических, неметаллических и композиционных материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации деталей, изделий машин и конструкций», п. 5. «Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды», п. 11. «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством».

Теоретическая и практическая значимость работы

1. На основании установленной зависимости шероховатости обработанной стальной поверхности от параметров лазерной обработки при фиксированном значении частоты выявлено, что наибольшее влияние на её величину и морфологию поверхности оказывают мощность лазерного излучения, линиятура (плотность заливки), а также совместное влияние скорости лазерного луча и линиятуры.

2. Разработана технология предварительной подготовки стальной поверхности перед нанесением полимерного покрытия, включающая лазерную обработку по выбранным режимам и «холодное» фосфатирование составом Мажеф (25 г/л), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (35 г/л), NaF (7 г/л) и позволяющая повысить адгезионную прочность фторопластового покрытия к поверхности в среднем на 80% по сравнению с абразивной обработкой.

3. Рекомендовано применение фторопластового покрытия в качестве внутреннего гладкостного покрытия магистральных газопроводов в условиях Крайнего Севера и Арктики на основании выполненной комплексной оценки его физико-механических и защитных свойств.

4. Результаты диссертационного исследования приняты к внедрению на предприятии ООО «НПП ВОЛО» в виде рекомендаций для предварительной

подготовки стальной поверхности перед нанесением полимерных лакокрасочных покрытий, что подтверждено актом о внедрении результатов диссертации от 08.09.2025 (Приложение А).

5. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение № RU 2828891 С1 «Способ подготовки поверхности углеродистых и низколегированных сталей к нанесению полимерных покрытий» от 21.10.2024 (Приложение Б).

Методология и методы исследований

Исследования были основаны на существующих данных в области предварительной подготовки стальной поверхности к нанесению полимерных покрытий, статистических методах, методиках планирования эксперимента и стандартных методах исследования свойств покрытий.

Экспериментальные исследования по разработке технологии повышения адгезии фторопластового покрытия к стальной поверхности проводились при помощи комплекса стандартного оборудования и методов. К ним можно отнести предварительную лазерную обработку стальной поверхности экспериментальными режимами при помощи лазерного комплекса МиниМаркер2 с дальнейшим изучением характера обработанной поверхности на микроскопе Leica DMIL HC и измерением шероховатости при помощи профилометра HOMMEL TESTER T1000; «холодное» фосфатирование стальной поверхности выбранными составами с дальнейшим изучением поверхности и измерением шероховатости; оценку адгезии нанесённого покрытия на обработанную поверхность при помощи метода решётчатых надрезов и при помощи адгезиметра Elcometer 108 Hydraulic Adhesion Tester методом отрыва.

Экспериментальные исследования по оценке физико-механических и защитных свойств покрытий проводились при помощи следующего оборудования и методов: оценка ударной прочности при помощи прибора «Константа-У1»; оценка прочности при растяжении прибора «Константа-ШЭ»; оценка изгибной прочности при помощи прибора «ПРОМТ ИЗГИБ»; испытаний на хладостойкость и стойкость к изменению гидравлического и газового давления; оценка защитных

свойств при помощи испытаний на водостойкость, стойкость в растворителе и стойкость к воздействию солевого тумана в камере SF-260; испытание на сплошность покрытия электроискровым методом дефектоскопом Elcometer 23; измерение шероховатости с дальнейшим определением коэффициента эквивалентной шероховатости.

Положения, выносимые на защиту

1. Предварительная лазерная обработка по экспериментально установленным режимам с дальнейшим «холодным» фосфатированием стальной поверхности составом Мажеф (25 г/л), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 г/л), NaF (7 г/л) позволяет повысить прочность адгезионного сцепления фторопластового покрытия со стальной поверхностью в среднем на 80% по сравнению с абразивной обработкой.

2. Экспериментально обосновано применение внутреннего гладкостного хладостойкого фторопластового покрытия магистральных газопроводов, нанесённого на стальную поверхность по разработанной технологии, позволяющей повысить за счет высокой адгезионной прочности покрытия надёжность эксплуатации магистральных газопроводов в условиях Крайнего Севера и Арктики.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена необходимым объёмом методов математического планирования эксперимента, использованием стандартных методов исследований, достаточным объёмом экспериментальных исследований на сертифицированном и поверенном оборудовании, а также апробацией результатов исследований на всероссийских и международных конференциях и публикациях в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов диссертации проводилась на 7 научно-практических мероприятиях, в том числе на 4 международных: XI Форум вузов инженерно-технологического профиля Союзного государства (г. Минск, декабрь 2022 г.); XXI Молодежная научная конференция «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение», посвящённая 75-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (с международным участием) (г. Санкт-

Петербург, декабрь 2023 г.); III Всероссийская научная конференция «Транспорт и хранение углеводородов - 2024» (г. Санкт-Петербург, апрель 2024 г.); V Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Транспорт и хранение углеводородов» (г. Омск, апрель 2024 г.); V Международная научная конференция «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (г. Санкт-Петербург, декабрь 2024 г.); XIII Молодежная международная научно-практическая конференция «Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность» (г. Москва, май 2025 г.); Международный симпозиум «FLAMN-2025 Fundamentals of laser assisted micro- and nanotechnologies» (г. Санкт-Петербург, июнь 2025 г.).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования, анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования, установлении математической зависимости величины шероховатости от режимных параметров лазерной обработки и выборе режимов обработки; разработке технологии предварительной подготовки стальной поверхности из углеродистых и низколегированных сталей, включающей операции предварительной лазерной обработки и «холодного» фосфатирования, проведении экспериментальных исследований по оценке физико-механических и защитных свойств покрытий, формулировании выводов и защищаемых положений по итогу работы.

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 7 печатных работах (пункты списка литературы № 4, 5, 6, 42, 43, 44, 96), в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение (Приложение Б, пункт списка литературы № 39).

Структура работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 120 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 42 рисунка и 9 таблиц.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь и наставничество при подготовке диссертации научному руководителю, заведующему кафедрой МиТХИ, д.т.н., профессору Пряхину Е.И.; коллективу и аспирантам кафедры МиТХИ за ценные советы; семье и друзьям за неоценимую поддержку.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ И ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРОПЛАСТОВЫХ ГЛАДКОСТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ГАЗОПРОВОДОВ, РАСПОЛОЖЕННЫХ НА КРАЙНЕМ СЕВЕРЕ И В АРКТИКЕ

1.1 Необходимость применения внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов

На данный момент широкое распространение получила транспортировка природного газа по стальным магистральным газопроводам большого диаметра, внешний диаметр которых составляет 1020-1420 мм. Режим течения газа в таких трубопроводах является турбулентным, то есть характеризуется неупорядоченным движением газа по сложным траекториям (образованием вихрей) и интенсивным перемешиванием между слоями газа. Неупорядоченное движение частиц газа приводит к потерям энергии при движении потока, которая расходуется на образование вихрей.

Поток вблизи внутренней стенки трубопровода условно разделяется на 2 области: вязкий ламинарный подслой и турбулентное ядро, которые связаны между собой переходной зоной (согласно модели Прандтля). На рисунке 1.1 представлена упрощённая схема потока при турбулентном течении.

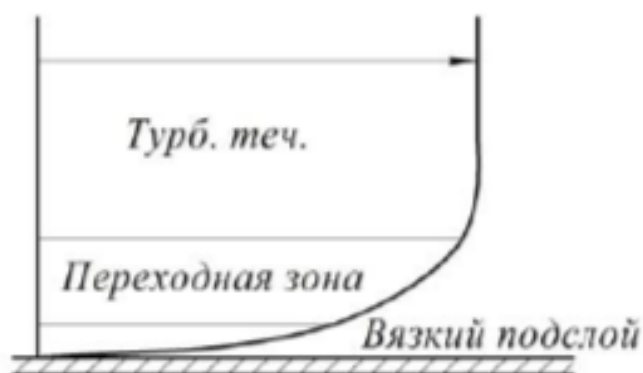


Рисунок 1.1 – Упрощённая схема движения потока при турбулентном режиме движения [36]

Вязкий ламинарный подслой характеризуется движением газа по практически прямолинейным траекториям с незначительными искривлениями. Таким образом, в данном слое газ движется в режиме близком к ламинарному, по

причине того, что у твердой стенки влияние вязкости газа преобладает над влиянием турбулентных пульсаций.

Толщина вязкого ламинарного слоя тем меньше, чем больше число Рейнольдса потока (Re). Магистральные газопроводы эксплуатируются в области развитой турбулентности ($Re > 10000$). При этом с ростом объёмного расхода газа в магистральном газопроводе растёт число Рейнольдса потока, а толщина вязкого ламинарного слоя уменьшается.

Внутренняя поверхность трубопровода характеризуется собственной шероховатостью – величиной, показывающей совокупность неровностей на поверхности, которые образуют микрорельеф, и измеряющейся в микрометрах. В качестве основной характеристики шероховатости используется понятие эквивалентной шероховатости, которая равна средней высоте выступов равномерной зернистой шероховатости и обеспечивает те же потери напора, что и реальная шероховатость стенки трубопровода. В зависимости от величины шероховатости и толщины вязкого ламинарного подслоя выделяют гидравлически гладкие и гидравлически шероховатые трубы. На рисунке 1.2 представлен поток у стенок гидравлически гладких (а) и гидравлических шероховатых труб (б).

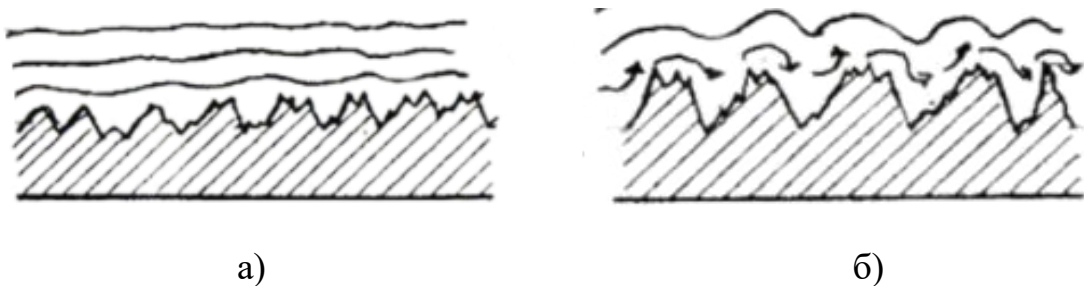


Рисунок 1.2 – Поток у поверхности а) гидравлически гладких труб и б) гидравлически шероховатых труб [25]

В зоне гидравлически гладких труб соотношение толщины вязкого ламинарного слоя и величины шероховатости таково, что неровности и бугорки микрорельефа полностью скрыты вязким ламинарным подслоем. Таким образом, данный подслой выступает своеобразным гасителем турбулентных вибраций, при этом полностью покрывает неровности так, что турбулентное ядро движется по

условно гладкой поверхности. В случае роста числа Рейнольдса (при высоких давлениях газового потока) толщина вязкого ламинарного подслоя может уменьшиться так, что неровности шероховатости будут выступать за пределы его толщины. В таком случае труба начинает эксплуатироваться в зоне гидравлически шероховатых труб. При этом у поверхности пиков неровностей начинают образовываться вихри, которые дополнительно турбулизируют поток. Вследствие этого повышается коэффициент гидравлического сопротивления, что приводит к большему расходу энергии газа на преодоление сил трения о стенку трубопровода. Коэффициент гидравлического сопротивления зависит как от характеристики течения потока (его турбулентности, характеризующейся числом Рейнольдса), так и от эквивалентной шероховатости стенки трубопровода [45]. Это следует из формулы 1.1, рекомендованной ВНИИГАЗА для определения коэффициента гидравлического сопротивления:

$$\lambda_{\text{тр}} = 0,067 \cdot \left(\frac{158}{Re} + \frac{2 \cdot k_{\text{э}}}{d} \right)^{0,2}, \quad (1.1)$$

где Re – число Рейнольдса;

$k_{\text{э}}$ – эквивалентная шероховатость трубопровода, мм;

d – внутренний диаметр трубопровода, мм.

Следует отметить, что с течением времени шероховатость поверхности внутренней стенки стальной трубы может расти в связи с образованием коррозионных отложений, гидратов, абразивным износом и т.п.

Именно для снижения шероховатости внутренней стенки трубы рекомендуется применение внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов.

Первые исследования по применению таких покрытий датируются 50-60-ми годами XX века в США. Исследования проводились с целью снижения коррозионных повреждений стенки трубопровода, а также повышения пропускной способности за счёт снижения потерь напора на трение. На внутреннюю поверхность трубопровода наносился эпоксидный состав с

соответствующими добавками. В результате было установлено повышение пропускной способности на 6,5% [7].

Параллельно исследования были проведены и в СССР на опытно-промышленном стенде, адаптированном к действующему газопроводу «Москва-Саратов». Результаты испытаний показали действительное увеличение пропускной способности газопровода на 7,5-9,5% в зависимости от степени его загрузки.

Таким образом, данные исследования на тот момент убедительно показали эффективность данного технологического решения для повышения пропускной способности газопроводов и его производительности.

В настоящее время внутренние гладкостные покрытия являются наиболее эффективной и используемой технологией для повышения пропускной способности газопроводов и снижения гидравлических сопротивлений [87], позволяющей снизить эксплуатационные затраты на функционирование транспортной системы [103]. Следует отметить, что на данный момент разработано большое количество методов, направленных на снижение гидравлических сопротивлений как за счёт уменьшения турбулизации потока, так и за счёт модификации внутренней стенки трубопровода [62;88].

Как подчеркивалось ранее, шероховатость внутренней поверхности стенки трубопровода является одним из основных факторов, влияющих на потери давления по длине трубопровода. Во многих трудах указано, что применение внутренних гладкостных покрытий для снижения шероховатости приводит к большому экономическому эффекту, а также к уменьшению мощности сжатия, к меньшему расходу топлива и меньшему количеству выбросов [67;108]. При этом в литературе есть данные о том, что наиболее рационально использовать гладкостное антифрикционное покрытие на последней трети участка магистрального газопровода перед компрессорной станцией, так как именно в этой части происходят наибольшие затраты энергии потока газа на преодоление сил трения. Это позволяет существенно сэкономить на капитальных затратах на сооружение магистрального газопровода [101].

На рисунке 1.3 представлена общая схема применения внутреннего гладкостного покрытия для снижения шероховатости поверхности.

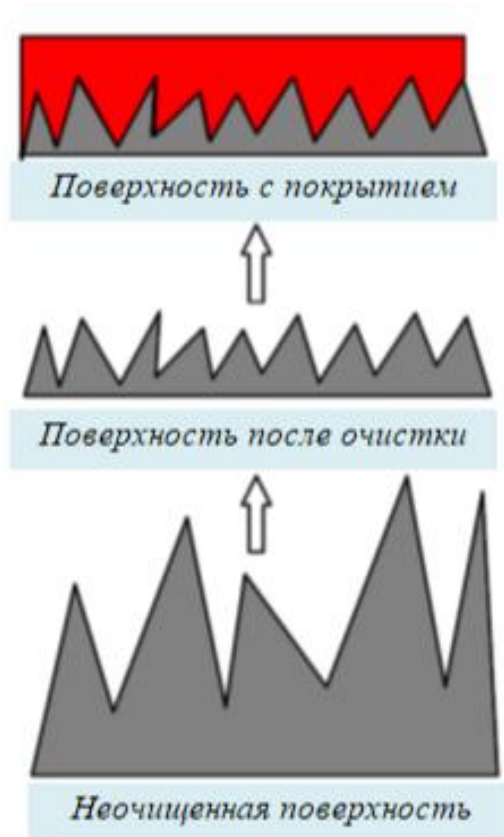


Рисунок 1.3 – Общая схема применения гладкостного покрытия для снижения шероховатости [87]

Кроме этого, внутренние покрытия выступают в ряде случаев также в качестве защитных покрытий. Данные покрытия помогают защищать внутреннюю поверхность от вступления в реакцию с коррозионно-активными компонентами, входящими в состав некоторых природных газов, например, углекислым газом и сероводородом. В работе [110] приводятся данные о том, что защитные покрытия на основе полимерных составов являются наиболее предпочтительными для защиты от коррозионных процессов за счет их технической и экономической универсальности.

В статье [27] приводятся данные о том, что применение магистральных газопроводов большого диаметра с низким коэффициентом шероховатости (трубопроводов с внутренним гладкостным покрытием) является одним из приоритетных направлений в области создания энергоэффективной системы

транспортировки природного газа для ПАО «Газпром». ПАО «Газпром» - крупнейшая российская компания, занимающаяся добычей и транспортировкой природного газа.

На рисунке 1.4 представлены секции труб, покрытых внутренним гладкостным покрытием.



Рисунок 1.4 – Секции труб с внутренним гладкостным покрытием [69]

Таким образом, внутренние гладкостные покрытия решают целый комплекс задач, направленных на повышение эффективности эксплуатации магистральных газопроводов.

1.2 Современные применяющиеся гладкостные покрытия газопроводов и тенденции развития

На настоящее время наиболее широкое применение в качестве внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов получили покрытия на основе эпоксидных составов [46]. Эффективность использования таких покрытий на трубопроводах большого диаметра подтверждается в исследовании [115]. Авторы данной работы демонстрируют, что использование эпоксидного покрытия позволяет снизить шероховатость поверхности трубопровода и, как следствие, снизить потери давления газа на преодоление сил трения о стенку трубы.

Примеры применения эпоксидных покрытий на трубопроводном транспорте можно найти как в нашей стране [98], так и за рубежом [69]. Во всех случаях

применение эпоксидных покрытий не только преследует задачу снизить шероховатость внутренней стенки трубопровода, но и служит в качестве противокоррозионной защиты.

Целый ряд исследований посвящён модификации данных покрытий для улучшения их свойств. Например, концерн «Россильбер» проводит исследования в сфере применения фото- и термореактивных эпоксидных покрытий, использование которых позволяет осуществлять низкотемпературную фотополимеризацию, обеспечивающую достаточно быстрое отвердевание покрытия и уменьшение различного рода дефектов [32]. В работе [22] представлена модификация покрытия наночастицами алюминия для повышения его адгезионных свойств. Помимо этого, также в ряде исследований обращается внимание на модификацию покрытия для улучшения его защитных и антикоррозионных свойств: эпоксидные покрытия предлагается модифицировать ильменит/меламиновыми частицами [58], наночастицами графена [112] и оксидом графена [86].

Кроме использования эпоксидных покрытий также можно найти предложения по применению покрытий на основе акрилатов [111], позволяющих снизить сопротивление движению газа и обладающих высокими противокоррозионными свойствами. В других работах рассматривается использование композитных покрытий [89;114]. Некоторые авторы предлагают использовать металлокомпозитные трубопроводы с высокими антикоррозионными свойствами и низким коэффициентом шероховатости внутренней стенки трубопровода [104]. Также были проведены исследования по использованию биметаллических футеровок внутренней поверхности трубопровода, в результате которых было установлено, что пропускная способность трубопровода повышается по причине меньшей величины шероховатости биметаллической поверхности, чем стальной трубы без покрытия [117]. Помимо этого можно найти рекомендации по применению покрытий на неорганической полимерной основе из полифосфата бария [10].

Наряду с применением внутренних гладкостных покрытий для снижения потерь давления на преодоление сил трения газа о внутреннюю стенку предлагается использование специальных реагентов для снижения гидравлических сопротивлений по длине газопровода. Исследование таких реагентов, представляющих собой разновидность высокомолекулярных соединений или полимеров, представлено в [77;78]. Также в литературе можно встретить использование реагента, полученного на основе реакции вторичного амина, морфина, ацетальдегида и янтарной кислоты [90]. Следует отметить, что использование данных реагентов не снимает проблему внутренней коррозии трубопровода.

Некоторые исследователи обращают внимание на микроморфологию поверхностей, которые можно встретить в живой среде. Так, работа [109] направлена на исследование биомиметических технологий снижения поверхностного сопротивления и рассмотрение микроморфологии таких поверхностей, а также дальнейших перспектив развития данной области. В [85] указывается, что на данный момент такие методы имеют сравнительно низкую эффективность.

Повышения производительности магистральных трубопроводов может быть произведено также другими технологическими методами, к которым можно отнести увеличение мощностей компрессорной станции, либо строительство лупингов [26].

Наряду с повышением пропускной способности газопроводов, необходимо обеспечивать и защиту внутренней полости трубопровода от коррозии, особенно актуален данный вопрос для участков газопроводов, которые характеризуются повышенным содержанием нежелательных и вредных компонентов. В работе [72] проведён большой анализ металлических защитных покрытий, которые наносятся на стальную поверхность методами термического напыления или термодиффузии. Такие металлы, как цинк, алюминий, никель и хром могут увеличить срок службы трубопровода путём повышения его коррозионной стойкости при их нанесении на стенку. Следует отметить, что в коррозионно-активных средах данные металлы

будут со временем терять часть своей массы из-за электрохимических процессов защиты основного металла трубы. Кроме этого, при использовании таких покрытий обеспечение низкого уровня шероховатости поверхности является затруднительным.

Одним из основных способов решения проблемы коррозии внутренней полости трубопровода является использование неметаллических защитных покрытий, имеющих сравнительно низкую стоимость, а также химическую инертность [84]. Полимерные покрытия являются разновидностью неметаллических материалов, а также важным элементом защиты от коррозии материала трубопровода от различных негативных проявлений транспортируемой среды. В статье [116] проведена большая обзорная работа, по результатам которой установлены недостатки современных полимерных покрытий трубопроводов, к которым, например, можно отнести низкую термостойкость.

На настоящий момент идёт активное развитие отрасли защитных покрытий с целью повышения их физико-механических и защитных свойств: разрабатываются новые составы и модифицируются традиционные. Так, можно встретить предложения по применению гибридных эпоксидно-уретановых покрытий [83]; самовосстанавливающихся эпоксидных покрытий [97]; полиуретановых покрытий, модифицированных поликарбонатным диолом [82]; полисилоксановых покрытий [113]; фторалкилсилановых покрытий [80].

Следует отметить, что внутреннее гладкостное покрытие, как подчеркивалось ранее, должно сочетать в себе высокие защитные и антифрикционные свойства, помимо этого обладать низким коэффициентом эквивалентной шероховатости для обеспечения высокой эффективности и надёжности эксплуатации магистрального газопровода.

1.3 Особенности применения внутренних гладкостных покрытий

На настоящий момент требования к внутренним гладкостным покрытиям магистральных газопроводов регламентируются стандартом [50]. Данный стандарт распространяется на внутренние гладкостные покрытия для труб

диаметром до 1420 мм, которые предназначены для строительства, капитального ремонта и реконструкции магистральных газопроводов. Нанесение внутренних гладкостных покрытий на внутреннюю поверхность трубопровода регламентируется в соответствии с техническими условиями ТУ 1390-008-86695843-2011 «Трубы стальные с внутренним гладкостным покрытием для газопроводов». Как правило, гладкостные покрытия наносятся на внутреннюю поверхность методом напыления, иногда центрифугирования. В литературе подчеркивается, что пристальное внимание необходимо уделять контролю толщины и равномерности нанесения гладкостного полимерного покрытия на внутреннюю стенку трубопровода [102].

Также актуальными остаются вопросы нарушению гладкостного покрытия в зоне сварного шва в период сооружения газопровода. С целью сохранения гладкостного покрытия в период проведения сварочных работ было разработано решение, включающее электродуговое напыление алюминия или его сплавов в зону 100-150 мм от кромки трубы, что позволяет получить относительно гладкий сварной шов с повышенной коррозионной стойкостью, при этом исключить термическое разрушение покрытия в процессе сварки [7]. В [9] показано, что увеличение зоны зачистки сварного стыка до 100 мм приводит к незначительному уменьшению пропускной способности на 0,08%. При этом ширина такой зоны позволяет использовать передовые методы проведения сварочных работ, например, применять технологию стыковой электроконтактной сварки. Кроме этого, зачистка позволяет гарантированно избежать отслоения покрытия при проведении сварочных работ и в дальнейшем уменьшить вероятность попадания его частиц в различное оборудование, которое является составной частью сооружений магистральных газопроводов.

1.4 Особенности эксплуатации магистральных газопроводов в условиях Крайнего Севера и недостатки применяющихся покрытий

В настоящее время значительная доля трасс магистральных газопроводов проходит в районах Крайнего Севера, Западной и Восточной Сибири [56]. Часть

субъектов и муниципальных образований, расположенных в Сибири, приравнена к районам Крайнего Севера. На данный момент трубопроводный транспорт является основным видом поставок природного газа потребителям внутри страны и на экспорт.

Сооружение и эксплуатация магистральных трубопроводов в зоне Крайнего Севера и Арктики сталкиваются с целым рядом вызовов, к которым можно отнести резкие перепады температура (от -50°C до $+20^{\circ}\text{C}$), высокую влажность, агрессивные болотистые почвы и многолетнемёрзлые грунты, продолжительный зимний период от 185 до 305 дней с отрицательными температурами [31;120].

На данный момент происходит активное развитие месторождений Ямальского кластера газодобычи, в состав которого входит одно из крупнейших месторождений природного газа – Бованенковское [31]. Планируются к сооружению такие проекты, как магистральный газопровод «Бованенково – Ухта-3», магистральный газопровод «Сила Сибири-2» [27]. Все эти проекты связаны с Ямальским кластером, расположенным в Арктической зоне Ямало-Ненецкого автономного округа, а предполагаемые трассы трубопроводов проходят непосредственно в районах Крайнего Севера и многолетнемёрзлых грунтов. На рисунке 1.5 представлена газотранспортная система ПАО «Газпром». Схема включает как существующие трассы, так и планирующиеся к сооружению.

Помимо этого, ежегодно проводятся капитальные ремонты линейных участков магистральных газопроводов, расположенных, в том числе, в районах Крайнего Севера. При подготовке мероприятий капитального ремонта следует учитывать специфичные условия расположения трубопроводных магистралей.

Также на рисунке 1.5 представлен проект реконструкции газотранспортных систем с целью поставок этансодержащего газа из месторождений Надым-Пур-Тазовского региона. Этансодержащий газ – ценное сырьё для газохимических производств [24]. Такой газ, как правило, добывается из неокомских, ачимовских и валанжинских залежей, а содержание остальных углеводородных и неуглеводородных компонентов помимо метана может достигать 12 % [29].

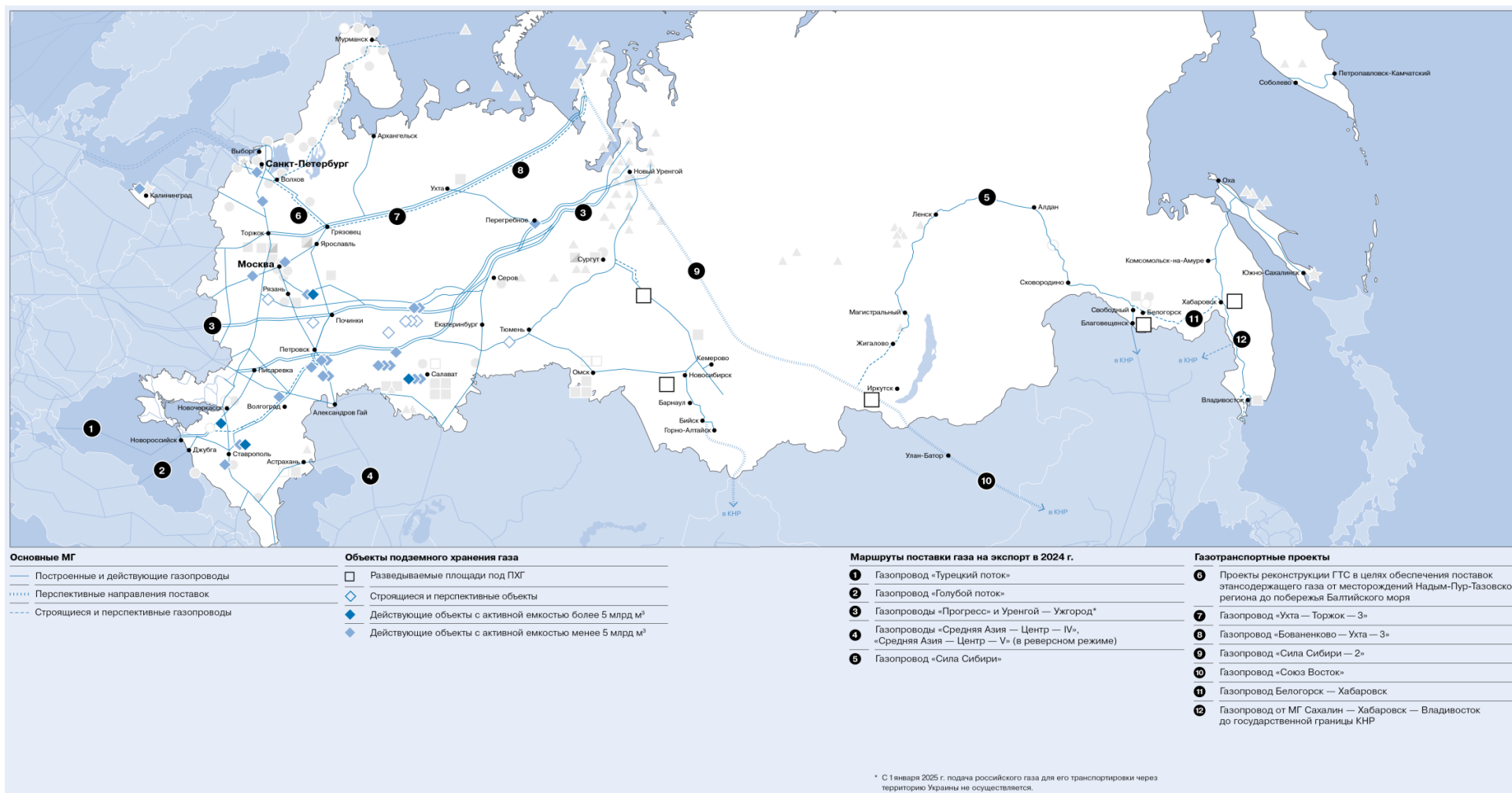


Рисунок 1.5 – Газотранспортная система ПАО «Газпром» [54]

Доля транспортировки этансодержащего газа будет неуклонно расти, поскольку прогнозируется, что роль газа, преимущественно состоящего из метана, останется первостепенной вплоть до 2040-х годов, когда в разработку полноценно вступят различные месторождения Ямала и шельфа Карского моря [48]. Транспортировка этансодержащего газа более энергоёмка, поскольку высока доля тяжёлых углеводородных компонентов, молярные массы которых больше молярной массы метана. Это влияет на режимные параметры движения потока природного газа. Кроме этого, в публикации [52] приводятся данные о том, что в газопроводную систему может попадать жирный газ с газоперерабатывающих производств и нефтяных месторождений, содержащий большое количество тяжёлых углеводородных газов.

Применение внутренних гладкостных покрытий может позволить снизить гидравлические сопротивления при транспортировке этансодержащего газа и, соответственно, повысить эффективность процесса. Помимо этого, повышенное содержание вредных углеводородных компонентов также оказывает дополнительное коррозионное воздействие на стенку трубы, поэтому применение дополнительных средств защиты в данном случае является необходимым элементом для надёжной эксплуатации таких трубопроводов.

В работе [59] приводятся основные требования нефтегазовой отрасли, которые предъявляются к внутренним полимерным покрытиям: обеспечение малых гидравлических сопротивлений, химическая стойкость к влиянию различных негативных факторов и агрессивных сред, термостойкость. Выполнение данных требований необходимо для надёжной эксплуатации трубопроводных систем. Как отмечалось ранее, эксплуатация и сооружение трубопроводов в условиях Крайнего Севера и Арктики на территории нашей страны имеют свои особенности. По этой причине покрытия должны отвечать условиям, в которых они будут эксплуатироваться.

В настоящий момент в качестве гладкостных покрытий магистральных газопроводов используются эпоксидные покрытия. Данные покрытия состоят из двух компонентов: компонента А, представляющего собой непосредственно

эпоксидную смолу, и компонента Б, являющегося отвердителем, часто аминным [69]. Следует отметить, что данные покрытия имеют склонность к возрастающему охрупчиванию в связи с непрерывными процессами сшивки и полимеризации при действии отвердителя. С течением времени данные покрытия становятся относительно твердыми и теряют эластичность.

Известно, что на материал трубопровода в условиях Крайнего Севера оказывают влияние экстремальные климатические факторы [74]. Таким образом, в условиях Крайнего Севера на применяемые эпоксидные покрытия дополнительное воздействие может оказывать фактор низких температур, ускоряя процесс охрупчивания покрытия в связи с ослаблением межмолекулярных связей. Охрупчивание покрытий и потеря их эластичности могут привести к потере адгезии со стальной подложкой и отслаиванием от её поверхности, в особенности в процессе монтажа и укладки трубопровода. В данный период трубопровод испытывает максимальные изгибные напряжения [100]. Кроме этого, трубопровод может испытывать переменные нагрузки, возникающие в результате колебания температур, которые приводят к росту продольных напряжений. А также особые нагрузки, возникающие в процессе смещения и деформации грунта в результате морозного пучения при возрастающем присутствии льда в грунте или его оттаивания при повышении температуры. Воздействие перечисленного ряда нагрузок приводит к возникновению дополнительных напряжений в покрытии и при низкой эластичности и упругости может привести к разрушению целостности покрытия и его отслоению. Таким образом, основным недостатком эпоксидных покрытий в отвержденном состоянии является его низкие физико-механические характеристики, которые могут привести к уменьшению срока надёжной эксплуатации магистрального газопровода и уменьшению межремонтного периода.

В связи с вышеперечисленными факторами, в данных специфичных условиях требуется применение новых гладкостных покрытий, которые будут обладать высокими антифрикционными, физико-механическими и защитными свойствами [44].

1.5 Обоснование выбора фторопластовых покрытий в качестве гладкостных покрытий для условий Крайнего Севера и Арктики

1.5.1 Общая характеристика фторопластов

Фторопласты – это общее название фторсодержащих полимеров на основе фтора и углерода. Одним из звеньев полимера может являться мономер-тетрафторэтилен, формула которого представлена ниже в выражении 1.2:



В своём составе фторопласты могут содержать от 1 до 4 атомов фтора. В зависимости от количества атомов фтора маркируются основные виды фторопласта, производимые в России.

Ниже представлены основные виды фторопластов.

1. Поливинилфторид (ПВФ, фторопласт-1) – термопластичный фторполимер с повторяющимся винилфторидным звеном. Химическая формула представлена в выражении 1.3:



Имеет простую линейную структуру с хаотичным расположением атомов фтора, при этом характеризуется низкой кристалличностью.

ПВФ обладает диапазоном температурной стойкости от -70°C до $+110^{\circ}\text{C}$; имеет хорошую химическую стойкость, но разрушается под воздействием сильных окислителей; достаточно прочный и гибкий, характеризуется умеренными антифрикционными свойствами. Используется в виде защитных плёнок и покрытий.

2. Поливинилиденфторид (ПВДФ, фторопласт-2) – термопластичный фторполимер с повторяющимся винилиденфторидным звеном. Химическая формула представлена в выражении 1.4:



Состоит из повторяющихся звеньев винилиденфторида. Характеризуется полиморфизмом (имеет 5 кристаллических форм, отличающихся упаковкой цепей и ориентацией дипольных моментов). Имеет высокую степень кристалличности до 70%.

ПВДФ обладает диапазоном температурной стойкости от -60°C до $+150^{\circ}\text{C}$; имеет высокую химическую стойкостью, но разрушается под воздействием концентрированной серной кислоты при высоких температурах и при воздействии полярных апротонных растворителей; имеет высокую механическую прочность и гибкость, характеризуется более высокими антифрикционными свойствами по сравнению с ПВФ. Используется в различных отраслях промышленности: в качестве защитных покрытий, материала для футеровок, труб, изоляции.

3. Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ, фторопласт-3) – термопластичный фторполимер с повторяющимся звеном трифторхлорэтилена. Химическая формула представлена в выражении 1.5:



Состоит из повторяющихся звеньев трифторхлорэтилена с хаотично расположенными атомами хлора. Характеризуется умеренной кристалличностью до 50%.

ПТФХЭ обладает диапазоном температурной стойкости от -50°C до $+150^{\circ}\text{C}$; имеет высокую химическую стойкостью, но разрушается под воздействием расплавленных щелочей и некоторых галогенированных растворителей; имеет высокую прочность и жёсткость, характеризуется близкими к ПВДФ антифрикционными свойствами, но обладает большей износостойкостью. Используется в виде плёнок и упаковок, также применяются в качестве футеровок и изоляционных материалов.

4. Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4) – термопластичный фторполимер с повторяющимся звеном тетрафторэтилена. Химическая формула представлена в выражении 1.6:



Состоит из повторяющихся звеньев тетрафторэтилена, при этом цепь закручена в спираль с плотной упаковкой фторсодержащих групп. Характеризуется высокой степенью кристалличности до 90%.

ПТФЭ обладает диапазоном температурной стойкости от -200°C до $+260^{\circ}\text{C}$; имеет исключительную химическую стойкость, разрушаясь только под воздействием ограниченного числа веществ, например, трехфтористого хлора. ПТФЭ обладает ограниченной гибкостью, низкой прочностью на растяжение и склонностью к ползучести. Имеет один из самых низких коэффициентов трения, но подвержен износу при трении с абразивными материалами. Проявляет высокие гидрофобные и антиадгезионные свойства. Применяется в качестве материала для уплотнителей, прокладок, изоляций, скользящих элементов подшипников.

Помимо вышеприведенных существуют и другие марки фторопластов [30], являющиеся сополимерами, состоящими из звеньев фторопластов, приведённых ранее, и звеньев других мономеров. К ним можно отнести следующие марки: фторопласт-32 (сополимер трифторхлорэтилена и фтористого винилидена), фторопласт-40 (сополимер тетрафторэтилена и этилена), фторопласт-42 (тетрафторэтилена и фтористого винилидена), фторопласт-50 (сополимер тетрафторэтилена с перфторвинилпропиловым эфиром). Данные фторопласты применяются в различных специфичных условиях.

В общем случае на свойства фторопластов влияет ряд факторов: степень фторирования (чем больше, тем выше термостойкость, химическая стойкость и инертность); наличие атомов хлора и водорода в звене мономера (повышение механической прочности); степень кристалличности (чем она ниже, тем выше ударопрочность); внутреннее строение (молекулярная и надмолекулярная структура); сополимеризация с другими мономерами.

Комплекс ценных свойств, описанных выше, позволяет рассмотреть покрытия на основе фторопластовых полимеров в качестве гладкостных покрытий в условиях эксплуатации трубопроводов в районах Крайнего Севера.

К недостаткам фторопластов можно отнести их сравнительно высокую стоимость, которая компенсируется уникальными свойствами. Кроме этого, покрытия, получаемые на основе фторопластовых полимеров, характеризуются низкой адгезионной способностью к покрываемому металлу, что требует дополнительной подготовки поверхности перед нанесением таких покрытий.

1.5.2 Современный опыт применения покрытий на основе фторопластов

На настоящий момент фторполимеры получили достаточно широкое распространение [70]. Покрытия на основе фторопластов обычно представляют сложные системы, включающие непосредственно фторопластовый полимер, связующие добавки и функциональные наполнители.

Одной из областей применения фторопластовых покрытий является использование их в качестве защитных. Так, в [65] рассматривается никель-кобальт-алюмо-фторопластовое покрытие, обладающее одновременно противокоррозионными свойствами и износостойкостью. Авторы работы [99] рассматривают фторопластовые покрытия в качестве антикоррозионных покрытий, при этом в работе установлено, что добавление алюминиевой пудры в покрытия снижает их проницаемость и замедляет диффузию коррозионно-активных веществ к подложке.

Также покрытия на основе фторопластовых полимеров применяются в качестве антифрикционных. В исследовании [93] представлено медно-фторопластовое антифрикционное покрытие, предназначенное для пар трения энергетического оборудования. Разработан состав фторопластового покрытия, обеспечивающий одновременно антифрикционные и противообледенительные свойства [105].

Кроме этого, фторопластовые покрытия обладают гидрофобными и антиадгезионными свойствами. В работе [94] рассматривались методы повышения таких свойств. Применение фторопластового покрытия в качестве гидрофобного рассматривается в [119]. В качестве антиадгезионных фторопластовые покрытия применяются во многих отраслях, к примеру, в [75] оценена эффективность его применения на роторном почвообрабатывающем ноже.

В связи с широким спектром полезных свойств покрытия на основе фторопластовых полимеров нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. При этом наблюдается научный интерес к модификации таких покрытий для улучшения их свойств.

1.5.3 Опыт применения фторопластовых покрытий в нефтегазовой отрасли и трубопроводном транспорте

Покрытия на основе фторполимеров на данный момент находят применение и в нефтегазовой отрасли. В исследовании [66] сравнивались защитные свойства чистого фторопластового покрытия и модифицированного эпоксидной смолой для применения в нефтяных и газовых трубопроводах. Установлено, что чистое фторопластовое покрытие обладает большей химической стойкостью и рекомендуется для применения в нефтегазовой отрасли.

В нефтяной промышленности для предотвращения отложения парафиновых пробок на стенке трубопровода разработано высокофторированное суперамфифобное покрытие. Оно прошло ряд испытаний, по результатам которых был определён коэффициент антипарафинового осаждения, составивший 90,9% [95].

Другие исследователи занимались оценкой антиадегзионных свойств покрытий для предупреждения образования асфальтенов на стволе добывающей скважины [91]. Сравнивались следующие покрытия: эпоксидное, полиуретановое, фосфатное и фторопластовое. По результатам установлено, что покрытия из полиуретана и эпоксидной смолы продемонстрировали слабые коэффициенты защиты от отложений асфальтенов, в то же время фосфатное покрытие снизило отложение асфальтенов на 91,25%. Фторопластовое покрытие показало наилучшие характеристики против осаждения асфальтенов: количество отложений уменьшилось на 99,89%. Авторы связывают это с низкой поверхностной энергией фторопластовых покрытий.

Кроме этого, в [37] указывается, что трубы из фторопласта имеют наименьшую величину абсолютной шероховатости. Данный факт позволяет предположить, что фторопластовое покрытие, нанесённое на стальную поверхность трубы, будет иметь низкую величину коэффициента эквивалентной шероховатости, используемого при оценке гидравлической эффективности трубопровода.

Таким образом, покрытия на основе фторопластовых полимеров по совокупности уникальных свойств можно считать перспективным для применения в качестве внутреннего гладкостного покрытия газопроводов при обеспечении его прочной адгезионной связи со стальной поверхностью.

1.6 Анализ методов повышения адгезии полимерных покрытий к стальной поверхности

1.6.1 Механические методы подготовки стальной поверхности

Механическая обработка перед нанесением покрытий производится с целью очистки поверхности от окалины, окислов, следов ржавчины, различных загрязнений. Удаление данного комплекса загрязняющих поверхность элементов необходимо перед нанесением покрытия для обеспечения его устойчивой адгезионной связи с поверхностью.

К наиболее распространённым механическим методам подготовки стальной поверхности перед нанесением полимерных покрытий можно отнести следующие: шлифование и абразивная струйная обработка.

Шлифование проводят как ручными инструментами (шлифовальные щётки, абразивные шкурки), так и промышленным оборудованием (шлифовальными машинами, вращающимися шлифовальными щётками). Шлифование позволяет удалить загрязнения с металла и создать шероховатую поверхность.

Недостатками шлифования является трудность в обработке поверхностей сложной конфигурации, кроме этого, данная операция может вносить в поверхностный слой металла различные дефекты. Помимо этого, данная технологическая операция слишком трудоёмка при ручной обработке.

Абразивоструйная обработка представляет собой обработку стальной поверхности направленным потоком абразивных частиц, подаваемых под большим давлением. Абразивным материалом может служить стальная дробь, металлический или кварцевый песок. В зависимости от размера абразивных частиц и давления нагнетания изменяется характер обработки: можно регулировать степень грубости очистки, влиять на получаемую шероховатость

поверхности, проводить отчистку, отталкиваясь от характера и степени загрязнённости поверхности.

Преимуществами такого вида обработки являются его высокая производительность, возможность обработки изделий сложной конфигурации и его универсальность.

К недостаткам данного метода можно отнести высокие энергетические затраты, выделение большого количества абразивной пыли, попадание остатков пыли в микропоры стальной поверхности.

Тем не менее, на данный момент применение абразивоструйной обработки, в частности, пескоструйной обработки в качестве предварительной подготовки поверхности трубопровода перед нанесением полимерных покрытий, остаётся основным методом [68].

На рисунке 1.6 приведён микрорельеф поверхности, получаемой после пескоструйной обработки.

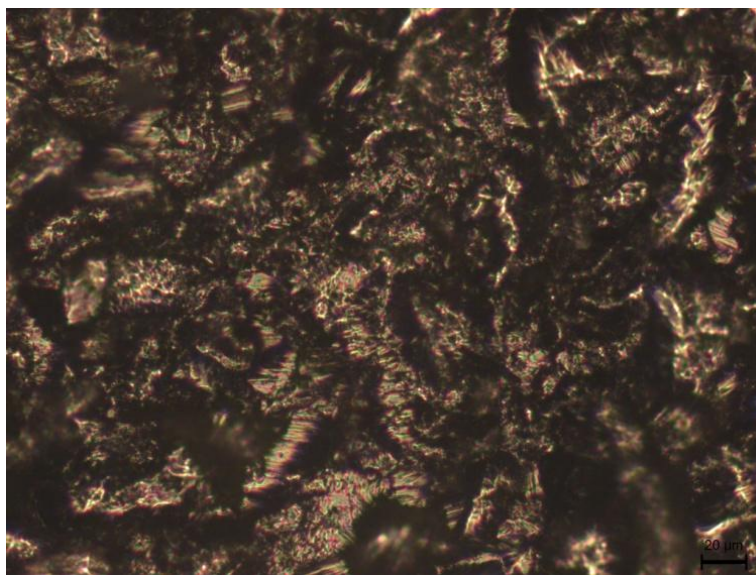


Рисунок 1.6 – Микрорельеф поверхности, получаемый после пескоструйной обработки, увеличение x20 [43]

Микрорельеф, получаемый после пескоструйной обработки, имеет неравномерный, хаотично сформированный характер, что в свою очередь может приводить к наличию локальных резких выступов и впадин, а также «кармашков». Также это свидетельствует о неравномерной величине средней

шероховатости по поверхности изделия. Совокупность этих факторов создаёт условия для появления несплошностей при нанесении последующего покрытия.

1.6.2 Химическое обезжиривание, травление

Химическое обезжиривание и травление используются для подготовки стальных поверхностей от загрязнений различного характера [23].

Химическое обезжиривание является необходимой операцией перед нанесением полимерных покрытий для удаления со стальной поверхности остатков различных органических загрязнений. Остатки органических загрязнений могут не только влиять на адгезию наносимого покрытия, но и приводить к образованию дефектов в наносимом покрытии и развитию коррозионных процессов. В качестве реагентов для химического обезжиривания могут выступать растворы щелочей, уайт-спирит, керосин, ацетон. Очистка основана на различных физико-химических процессах при реагировании реагента с загрязняющим веществом.

Для очистки поверхности от неорганических загрязнений применяют операции травления. Данная операция позволяет удалять с поверхности следы окарины, коррозии, других различных оксидов. В качестве реагентов для обработки стальной поверхности могут служить слабые растворы серной и соляной кислот. В данном случае очистка также основана на взаимодействии травителя с неорганическими загрязнениями. Для повышения эффективности очистки после травления применяют операцию пассивации, направленную на удаление остатков травильных растворов с очищаемой поверхности. Для стали, как правило, применяют щелочную пассивацию на основе слабого раствора гидроксида натрия.

Недостатками данных методов являются невозможность удаления неорганических загрязнений (для обезжиривания) и органических (для травления), сравнительно низкая производительность и невозможность создания микрорельефа для повышения адгезионной способности обрабатываемой поверхности.

Обычно данные методы применяются в комплексе для качественной очистки поверхности перед нанесением полимерных покрытий для обеспечения хорошей адгезии.

1.6.3 Предварительная лазерная обработка

Предварительная лазерная обработка – это современная технология обработки поверхности лазерным излучением перед нанесением покрытий, являющаяся альтернативной традиционным методам механической очистки. Данная технология характеризуется высокой точностью обработки и экологичностью.

Предварительная лазерная обработка может не только служить для очистки поверхности от различных загрязнений, но и создавать развитый микрорельеф поверхности (лазерное микроструктурирование поверхности).

Лазерная очистка поверхности основана на разнообразных процессах, происходящих при взаимодействии лазерного луча с поверхностью. Образование того или иного процесса в общем случае зависит от плотности мощности лазерного излучения на поверхности. На рисунке 1.7 представлена общая схема процессов воздействия лазерного излучения на поверхность:



Рисунок 1.7 – Общая схема процессов воздействия лазерного излучения на поверхность [8]

В зависимости от значений параметров лазерного излучения можно регулировать процессы, происходящие на поверхности обрабатываемого изделия с учётом поставленной задачи.

Для задач обработки поверхности металлов часто используются наносекундные импульсные лазеры [34,61]. На характер обработки поверхности будут влиять такие основные технологические параметры, как длина волны, частота импульсов, выходная мощность, длительность импульса, скорость лазерного луча, линиатура (плотность заливки), количество проходов и фокусирующая оптика.

Ниже приведено влияние основных варьируемых параметров на обрабатываемую поверхность.

1. Частота лазерного излучения.

На частотах ниже значения средней частоты излучения, при которой обеспечивается максимальная энергия импульса, каждый импульс успевает передать энергию материалу, при этом происходит абляция с меньшей зоной термического влияния в веществе без риска перегрева и оплавления. При этом импульсы не перекрывают друг друга при высокой скорости перемещения луча. Низкая частота, при условии других оптимально определенных параметров, позволяет достигать большей глубины обработки, но имеет более низкую скорость обработки. Высокая частота подходит для высокой скорости маркировки и тонкой обработки. При этом за счёт перекрытия импульсами друг друга обрабатываемая поверхность сглаживается, но существует риск образования избыточной жидкой фазы и внутренних тепловых напряжений.

2. Мощность лазерного излучения.

Низкие мощности лазерного излучения подходят для маркировки, точной прецизионной гравировки, микрообработки и деликатной очистки поверхности от тонких пленок и микрозагрязнений. Более высокие мощности лазерного излучения применяются для глубокой технической гравировки, сварки, резки очистки толстых слоёв загрязнений. Чем выше мощность, тем больше глубина проникновения лазерного луча в материал. Лазерное воздействие различной

мощности, достаточной для нагрева материала, способно оказывать влияние на микроструктуру обрабатываемого материала.

3. Скорость лазерного луча.

Низкая скорость обработки позволяет увеличивать глубину проникновения излучения в материал, вместе с этим возникает риск перегрева металла. Также низкая скорость характеризуется длительным временем обработки. Повышение скорости обработки при неизменной частоте позволяет получать дискретный рельеф, вместе с тем сокращается время обработки и минимизируются риски перегрева металла. Слишком высокие скорости обработки при неизменной частоте могут привести к недостаточной глубине обработки. При высокой скорости повышение частоты и мощности может позволить увеличить скорость обработки без потери глубины. Для равномерной обработки материала с оптимальным временем обычно соотношение скорости и частоты задаются так, чтобы отпечатки импульсов на поверхности частично перекрывали друг друга.

4. Линиатура (плотность заливки)

Высокая плотность заливки характеризуется полным перекрытием линий, что может привести к риску перегрева материала. При этом процесс характеризуется длительным временем обработки. Увеличение шага линий до значения диаметра пятна приводит к более равномерной текстуре обработки, вместе с тем время обработки уменьшается. Слишком большой шаг между линиями может привести к пропускам и снижению качества обработки.

Таким образом, при правильном сочетании вышеприведённых параметров можно добиться очистки стальной поверхности с созданием желаемого микрорельефа поверхности с предсказуемой величиной шероховатости.

К преимуществам лазерной обработки можно отнести высокую точность обработки, которая задаётся режимными параметрами лазера. Кроме этого, малое количество химических отходов по сравнению с абразивоструйными методами и возможность получать заданный микрорельеф при выборе режимных параметров лазера.

К существующим недостаткам можно отнести высокую стоимость, которая компенсируется отсутствием расходных материалов (по сравнению с абразивоструйной обработкой) и высокой точность получаемого микрорельефа.

В работе [118] приводится исследование, подтверждающее эффективность применения предварительной лазерной обработки для обеспечения адгезии наносимых покрытий.

В связи с вышеописанным, использование предварительной лазерной обработки является перспективным методом для обработки стальных поверхностей перед нанесением различных покрытий.

1.6.4 Применение грунтовок и дополнительных адгезионных слоёв

Грунтовки и промежуточные адгезионные слои являются промежуточным слоем между стальной подложкой и финишным покрытием и помогают решать целый комплекс задач: повышение адгезии основного покрытия к поверхности, обеспечение дополнительной противокоррозионной защиты поверхности, повышение адсорбционной способности покрываемой поверхности.

Грунтовки и дополнительные адгезионные слои наносят после предварительной обработки (механической, обезжиривания, травления, лазерной) на покрываемую поверхность. Их нанесение необходимо, когда адгезионная способность финишного покрытия является слабой.

На данный момент разработано большое количество составов грунтовок: эпоксидные, цинконаполненные, хроматные, алкидные, полиуретановые, фосфатирующие. Выбор конкретного состава зависит от условий эксплуатации изделия, химического состава стали, способа нанесения финишного покрытия. В работе [106] указывается, что на выбор промежуточного адгезионного слоя могут влиять кислотно-основные свойства металлической подложки для обеспечения высокого уровня межфазного взаимодействия между адгезионным слоем и подложкой.

Большое количество составов используемых полимерных покрытий и разработка новых подразумевает и развитие отрасли грунтовок и адгезионных

составов. Так, проводились исследования по применению в качестве промежуточного слоя госсиполовой смолы [92], модифицированного цинкового состава [76], плёнок редкоземельных металлов на основе празеодима и оксидов церий-празеодима [64], модифицированных эпоксидных составов [63], полианилина [60].

В целом применение грунтовок и адгезионных слоёв помогает повысить срок службы покрытия, в том числе в коррозионно-активной среде, где данный подслой выступает в качестве дополнительной защиты от коррозионных процессов. В некоторых случаях применяется система из грунтовки и дополнительного промежуточного покрытия между грунтом и финишным покрытием для защиты металла от химически агрессивных сред.

На рисунке 1.8 представлены двухслойные и трехслойные системы покрытий:

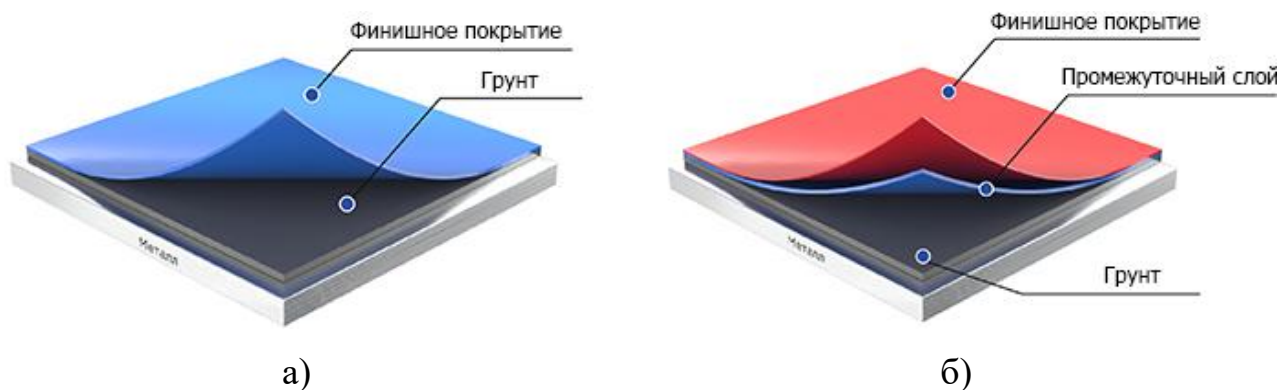


Рисунок 1.8 – Двухслойная (а) и трёхслойная (б) система покрытий [47]

Помимо применения дополнительных слоёв для повышения адгезионных свойств может модифицироваться само покрытие. Примером является исследование [79].

1.6.5 Обоснование выбора методов повышения адгезии фторопластового покрытия к стальной поверхности

Как было указано ранее, фторопластовые полимерные покрытия имеют слабую адгезионную способность к материалу, на который они наносятся. Поэтому для обеспечения высокого уровня адгезии покрытия к стальной

подложке необходимо применение комплексных методов предварительной подготовки поверхности, включающих в себя несколько из рассмотренных выше.

В качестве первоначального этапа обработки предлагается лазерная обработка стальной поверхности взамен пескоструйной обработки, широко применяющейся на данный момент для подготовки поверхности труб. При правильном выборе режимных параметров лазера можно достичь упорядоченного микрорельефа поверхности с прогнозируемой величиной шероховатости по всей площади обработанной поверхности. Упорядоченный микрорельеф поверхности может позволить повысить её адгезионную способность за счёт отсутствия резких пиков и впадин, характерных для микрорельефа после пескоструйной обработки.

Следующим этапом предлагается применение промежуточного адгезионного слоя, который может позволить увеличить адгезию фторопластового покрытия к стальной поверхности. Производители фторопластовых эмалей для этого рекомендуют использовать эпоксидные грунты [57]. Недостатком такого грунта в условиях Крайнего Севера будет его склонность к охрупчиванию и растрескиванию с дальнейшей угрозой отслоения грунта от стальной поверхности и разрушением всей системы покрытий.

Альтернативой может стать фосфатирование стальной поверхности с созданием тонкой фосфатной плёнки. Данный метод достаточно распространён при создании промежуточных адгезионных слоёв на поверхности стальных изделий [107]. На данный момент разработаны и запатентованы способы подготовки поверхности с применением фосфатирующих составов [1;2;73], в том числе для обеспечения адгезии фторопластового покрытия [38].

Фосфатирование – это химическая обработка, которая позволяет получать фосфатные покрытия на поверхности металла, которые состоят из достаточно мелких кристаллов и создают развитую шероховатую структуру на поверхности обрабатываемого изделия.

Фосфатирование проводят при помощи специальных разбавленных растворов, основой которых являются фосфаты металлов, как правило, железа, цинка и марганца. Процесс основан на взаимодействии стальной основы с

компонентами фосфатирующего раствора, в результате которого на поверхности образуются нерастворимые соединения железа, марганца и цинка: вивианит, хуреалит железа, хуреалит марганца, фосфofilлит и другие.

В качестве ускорителей процесса фосфатирования могут использоваться такие окислители, как нитриты, нитраты, хлораты. Также используются фторидные ускорители.

На процесс фосфатирования оказывает влияние химический состав стали. С увеличением содержания углерода фосфатная плёнка образуется сложнее, поскольку на процесс влияет перлитная составляющая. Стали с небольшим количеством легирующих добавок фосфатируются достаточно легко, но с повышением их доли качество фосфатирования ухудшается. Наиболее неблагоприятными примесями для процесса фосфатирования являются карбидообразующие элементы, например, хром и вольфрам. К положительным факторам образования фосфатных плёнок можно отнести шероховатость поверхности: чем она более развитая, тем меньше времени необходимо для формирования фосфатного слоя.

Кроме того, фосфатный слой обладает способностью впитывать и адсорбировать различные наносимые покрытия [55], одновременно фосфатные покрытия дополнительно защищают стальную поверхность от коррозии [71].

Касательно экологичности процесса, стоит отметить, что при правильной организации технологического процесса, отходов от фосфатирования может не образовываться, поскольку фосфатные шламы могут быть направлены на переработку для дальнейшего извлечения ценных компонентов.

В исследовании выбрано так называемое «холодное» фосфатирование, не требующее подогрева. Данный вид фосфатирования выбран как более экономичный, по сравнению с «горячим» [49]. Толщина фосфатных плёнок, получаемых после «холодного» фосфатирования, может достигать величины до 6 мкм [53].

Таким образом, предлагаемая комплексная предварительная подготовка может обеспечить рост адгезионной прочности при нанесении фторопластового

покрытия на обработанную поверхность. Фторопластовое покрытие может создать с обработанной поверхностью единую систему при заполнении им развитого микрорельефа, образовавшегося после предлагаемой комплексной обработки.

1.7 Выводы по главе 1

Развитие сети магистральных газопроводов и смещение добычи природного газа в районы Крайнего Севера и Арктики требует новых научно-технических решений для эффективной и надёжной транспортировки природного газа различным потребителям.

Одним из способов повышения эффективности транспортировки природного газа является применение внутренних гладкостных покрытий стальных магистральных газопроводов большого диаметра. Применяемые на сегодняшний день эпоксидные составы при низких отрицательных климатических температурах в данных районах могут терять свою эластичность и приобретать склонность к растрескиванию.

К одним из перспективных вариантов можно отнести покрытия на основе фторсодержащих полимеров, известных своими защитными, гидрофобными, антифрикционными свойствами, а также высокой хладостойкостью. Основным недостатком данных покрытий является их низкая адгезионная способность к стальной поверхности, на которую они наносятся.

Для возможности применения таких покрытий необходимо обеспечить их прочное адгезионное сцепление со стальной поверхностью трубопровода. На данный момент разработано и применяется большое количество методов обеспечения адгезии полимерных покрытий к стальным поверхностям. Использование комбинированных методов подготовки может позволить обеспечить высокую адгезию покрытия к стальной поверхности.

Кроме этого, требуется исследование свойств предлагаемых покрытий на предмет соответствия требованиям газовой промышленности и возможности их применения в условиях низких климатических температур.

На основании проведённого анализа сформулирована цель диссертационной работы - разработка технологии подготовки поверхности стальных изделий для обеспечения высокой адгезионной прочности наносимого гладкостного покрытия на основе фторопластовых полимеров, позволяющего повысить надёжность транспортировки природного газа в условиях Крайнего Севера и Арктики.

Достижение поставленной в работе цели достигается решением следующих задач.

1. Провести научный анализ существующих технических решений в области гладкостных полимерных покрытий магистральных газопроводов, а также способов повышения адгезии полимерных покрытий к стальной поверхности.
2. Установить зависимость шероховатости и морфологии обработанной поверхности от параметров лазерного излучения.
3. Разработать технологию подготовки стальной поверхности к нанесению полимерного фторопластового покрытия для обеспечения его высокой адгезии.
4. Провести экспериментальные исследования по оценке адгезионной прочности фторопластового покрытия, нанесённого на поверхность, обработанную по разработанной технологии, включающей предварительную лазерную обработку и «холодное» фосфатирование.
5. Провести экспериментальные исследования по оценке физико-механических и защитных свойств фторопластовых покрытий на предмет соответствия требованиям газовой промышленности и возможности применения в условиях Крайнего Севера и Арктики.
6. Провести оценку гидравлической эффективности покрытия на основе фторопластовых полимеров.

ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Материалы и оборудование для предварительной лазерной обработки

Наибольшее распространение в качестве материалов для стальных магистральных газопроводов получили такие марки сталей как конструкционная углеродистая сталь 20 и низколегированная конструкционная сталь 09Г2С. В качестве экспериментальных образцов было решено выбрать пластины из углеродистой стали общего назначения марки Ст 3, поскольку сталь Ст 3 и сталь 20 в большинстве случаев являются взаимозаменяемыми без значительной потери технических свойств, кроме этого сталь Ст 3 является более дешёвой. Пластины из стали Ст 3 вырезались со следующими параметрами: длина – 100 мм, ширина – 75 мм, толщина – 4 мм.

В качестве лазерного комплекса для предварительной лазерной подготовки выбран лазерный комплекс МиниМаркер 2 на базе волоконного наносекундного импульсного лазера. На рисунке 2.1 представлен внешний вид лазерного комплекса.



Рисунок 2.1 – Лазерный комплекс МиниМаркер 2 [33]

Как было отмечено выше, при варьировании таких основных параметров, как частота лазерного излучения, мощность лазерного излучения, скорость

лазерного луча и линиатура (плотность заливки) можно получать различный микрорельеф поверхности.

Для изучения микрорельефа, образовавшегося после лазерной обработки стальной поверхности, использовался микроскоп Leica DMIL HC, представленный на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Микроскоп Leica DMIL HC [фото автора]

Измерения шероховатости образца после лазерной обработки и производились при помощи профилометра HOMMEL TESTER T1000, внешний вид которого представлен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Профилометр HOMMEL TESTER T1000 [фото автора]

2.2 Составы для «холодного» фосфатирования и методика его проведения

В качестве фосфатирующих были выбраны несколько известных составов, на основании которых затем готовились водные растворы для «холодного» фосфатирования:

Состав №1: ZnO (19 г/л), H_3PO_4 (40 г/л), NaNO_2 (1 г/л).

Состав №2: H_3PO_4 (40 г/л), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200 г/л), Na_2SO_4 (8 г/л), ZnO (15 г/л).

Состав №3: Мажеф (соль: марганец, железо, фосфор) (45 г/л); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65 г/л); NaNO_3 (3 г/л).

Состав №4: Мажеф (соль: марганец, железо, фосфор) (25 г/л), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 г/л), NaF (7 г/л).

В качестве основы растворов использовалась дистиллированная вода, в которую затем добавлялись реагенты в необходимой массовой концентрации. Далее лакмусовой бумагой замерялась кислотность полученных растворов, которая для процесса «холодного» фосфатирования должна составлять в среднем 2,5-2,7 pH.

Перед фосфатированием предварительно обработанные лазером образцы протравливались слабым 10% раствором серной кислоты для снятия оксидных плёнок и «активации» поверхности. Для снятия остатков кислоты с образца использовался раствор гидрокарбоната натрия. После данной обработки образцы промывались.

Далее образцы погружались в приготовленные химические ванны на основе рассмотренных составов для «холодного» фосфатирования. Процесс образования фосфатных плёнок протекал при температуре 20°C . В среднем образцы выдерживались в химических ваннах 45-60 минут.

После данных операций проводилась визуальная оценка полученных фосфатных плёнок, а также на микроскопе Leica DMIL HC изучался полученный микрорельеф. Измерения шероховатости поверхности, полученной после операции фосфатирования на различных образцах, производились при помощи профилометра HOMMEL TESTER T1000.

2.3 Выбранное покрытие и методика его нанесения

В качестве покрытия на основе фторсодержащих полимеров была выбрана фторопластовая эмаль ФП-566 производства Ярославского лакокрасочного завода. ФП-566 – это полимерное лакокрасочное покрытие, состоящее из раствора фторопласта в смеси органических растворителей с добавлением пигментов. В качестве разбавителя для достижения рабочей вязкости производителем рекомендуется применять бутилацетат. Перед нанесением предварительно измерялась вязкость покрытия при помощи вязкозиметра Radex S-092 с диаметром сопла 4 мм при температуре 20⁰С. При измерении контролировалось, чтобы вязкость покрытия составляла 20 с., что соответствует техническим требованиям.

Далее покрытие наносилось на предварительно подготовленные образцы (ошкуренные и подготовленные при помощи лазерной обработки и «холодного» фосфатирования). Нанесение покрытия проводилось при помощи пневмораспыления. Согласно требованиям производителя нанесение эмали производилось в 3 слоя с межслойной сушкой 3 часа.

Далее при помощи толщиномера лакокрасочных покрытий ET600 производилась оценка толщины слоя полученного покрытия.

2.4 Оборудование и методы оценки адгезии нанесённого покрытия

Для оценки адгезии отверждённого фторопластового покрытия к поверхности, обработанной абразивно, и поверхности, подготовленной при помощи предварительной лазерной обработки и «холодного» фосфатирования, использовалось несколько методов. Так, проводилась оценка адгезии методом решётчатых надрезов согласно [13]. Суть метода заключается в использовании специального шаблона, на котором расположены прорезы с шагом от 1 до 3 мм. Шаг выбирается в зависимости от толщины слоя покрытия. Далее при помощи шаблона и острого лезвия на поверхность покрытия перпендикулярно наносятся надрезы. Затем на сформированную решётку наклеивают специальную липкую ленту и отрывают её. После этого происходит визуальная оценка решётки по 6-

балльной шкале, где 0 баллов считается высшим уровнем адгезии.

Кроме этого, проводилась оценка адгезии покрытия методом отрыва согласно актуальному на момент проведения исследования стандарту [15], который на данный момент заменён на [16]. Для проведения испытаний на адгезию методом отрыва использовался адгезиметр Elcometer 108 Hydraulic Adhesion Tester. На рисунке 2.4 представлен комплект для измерения адгезии.



Рисунок 2.4 – Адгезиметр Elcometer 108 Hydraulic Adhesion Tester с комплектом для проведения измерений [фото автора]

Испытание на адгезию методом отрыва производится следующим образом. На обезжиренную поверхность образца с покрытием приклеиваются также предварительно обработанные заготовки или «грибки». Для проведения испытания использовался цианоакрилатный клей, рекомендованный для данного вида проверки, с последующей выдержкой в течение не менее 2 часов для качественного высыхания. После полного высыхания клея соединительная муфта адгезиметра надевается на заготовку, и производятся измерения, показания которых выводятся на цифровой дисплей адгезиметра. Таким образом, устанавливается усилие отрыва «грибка» вместе с покрытием от поверхности образца. Нормативной документацией установлено проведение не менее 6 параллельных измерений на 1 образце. На рисунке 2.5 представлен образец перед проведением испытания с приклеенными грибками.



Рисунок 2.5 – Образец перед проведением испытаний с приклеенными «грибками» [фото автора]

За итоговый результат принимается среднее значение по сумме 6 полученных измерений.

2.5 Оборудование, материалы и методы оценки физико-механических свойств покрытий

2.5.1 Материалы для испытаний покрытий на механические и физические свойства

Опытные образцы для проведения испытаний на ударную прочность и эластичность по Эриксону представляют собой стальные пластины с размером 150x70x1 из стали марки 08кп. Перед нанесением покрытия пластины обрабатывались в зависимости от наносимого на них покрытия. Схема обработки пластин для каждого из рассматриваемых покрытий приведена далее.

Для пластин, на которые наносились эпоксидные покрытия, была проведена предварительная пескоструйная обработка. Данный вид обработки выбран как наиболее распространённый перед нанесением полимерных покрытий на стальные трубопроводы [68].

Для пластин, на которые наносилось фторопластовое покрытие, для повышения адгезионных характеристик поверхности была проведена предварительная обработка, включающая операции лазерной обработки и «холодного» фосфатирования.

Далее на пластины, для которых была проведена пескоструйная обработка, наносилось двухкомпонентное эпоксидное покрытие, используемое на данный момент в качестве гладкостного покрытия для магистральных газопроводов. Данное покрытие состоит из компонента А (эпоксидная смола), и компонента Б (аминного отвердителя). Перед смешиванием компонент А тщательно перемешивался, далее данные компоненты смешивались в массовом соотношении А/Б 5,4:1±5%. После полученная смесь наносилась на подготовленную пластину с дальнейшей сушкой 15 минут на воздухе и затем 30 минут в сушильном шкафу при температуре 150⁰С для ускорения процессов сшивки и полимеризации покрытия.

На пластины, для которых была проведена предварительная лазерная обработка с дальнейшим холодным фосфатированием, наносилась фторопластовая эмаль марки ФП-566 по методике, описанной ранее.

Аналогичным образом подготавливались пластины для испытания образцов на прочность покрытия при растяжении (эластичность по Эриксону), измерения шероховатости для определения коэффициента эквивалентной шероховатости эпоксидного и фторопластового покрытия, испытания фторопластового покрытия на хладостойкость, на стойкость к изменению гидравлического и газового давления.

Для испытаний на изгибную прочность изготавливались пластинки из черной жести с размером 10х100х0,25. Затем данные пластинки ошкуривались и обрабатывались техническим спиртом для снятия остаточных загрязнений. После этого на пластинки наносились эпоксидное и фторопластовое покрытия.

Для измерения толщины полученных покрытий использовался толщиномер лакокрасочных покрытий ET600.

2.5.2 Оборудование и метод испытания покрытий на прочность при ударе

Испытания покрытий на ударную прочность проводят с целью оценки прочности покрытия при быстром воздействии ударной нагрузки. Также при

помощи данного испытания можно оценить адгезию покрытия к поверхности образца.

Для испытания на ударную прочность изготавливались 2 серии образцов для различных температур:

- серия для испытаний образцов на прочность покрытия при ударе (при стандартной температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$);
- серия для испытаний образцов на прочность покрытия при ударе (при температуре $-25 \pm 2^{\circ}\text{C}$, обусловленной средней отрицательной температурой в зонах Крайнего Севера).

Перед проведением испытаний при отрицательной температуре подготовленные образцы предварительно охлаждали до заданной температуры в камере тепла и холода VLK-08-500 в течение не менее 2-х часов.

Измерение ударной прочности проводились на приборе «Константа-У1» согласно ГОСТ Р 53007-2008 [21]. Испытания проводятся следующим образом. На пластину, лежащую на наковальне покрытием вверх, падает груз определённой массы с бойком с фиксированным диаметром ударной части. Наковальня имеет отверстие определённого диаметра, расположенное под бойком. Сила удара регулируется поднятием груза на определённую высоту, поэтому прочность покрытия при ударе измеряется в сантиметрах.

В результате удара бойка происходит деформация испытуемой пластины и нанесённого на него покрытия. После ударного воздействия пластина извлекается из наковальни для изучения на предмет механических повреждений покрытия, к которым могут относиться сколы, трещины, отслаивания. Если приведённые дефекты отсутствуют, то испытание повторяется с увеличением высоты падения бойка на 5 сантиметров. Испытание проводится до тех пор, пока не обнаружатся механические повреждения покрытия. Удары производятся в различные части пластины так, чтобы соседний деформированный после удара участок не смог повлиять на результаты последующих ударов. За результат принимается такая высота падения бойка, после трёхкратного падения с которой не происходит

деформации покрытия. На рисунке 2.6 показано проведение опыта на ударную прочность на приборе «Константа-У1».



Рисунок 2.6 – Проведение опыта на ударную прочность покрытия на приборе «Константа-У1» [фото автора]

Изучение поверхности после ударного воздействия происходило визуально и при помощи лупы. Изучение микроструктуры образцов после разрушения покрытия проводилось на микроскопе Leica DMIL HC.

2.5.3 Оборудование и метод испытания покрытий на прочность при растяжении

Испытания покрытия на растяжение проводят для оценки эластичности испытуемых покрытий. Данный показатель характеризует способность покрытия возвращаться в изначальное состояние (сжиматься) после растяжения без разрывов и отслоения от подложки.

Измерение прочности покрытий на растяжение (эластичность по Эриксону) проводилось на приборе «Константа-ШЭ», также известном как прибор-пресс Эриксона. Испытания проводились согласно ГОСТ 29309-92 [12]. На рисунке 2.7 представлен прибор «Константа-ШЭ».



Рисунок 2.7 – Прибор «Константа-ШЭ» [фото автора]

Испытания проводятся следующим образом. Образец с нанесённым лакокрасочным покрытием помещают в прибор между прижимом и матрицей покрытием вверх. Затем сферическую вершину пуансона прибора вдавливают в образец до тех пор, пока не произойдёт разрушение покрытия. За результат принимается среднее арифметическое глубин вдавливания пуансона, при которых произошло разрушение покрытия. Для данного вида испытаний проводится не менее 3-х измерений, в результате которых должно произойти разрушение исследуемого покрытия.

Изучение поверхности после разрушения происходило визуально и при помощи лупы. Изучение микроструктуры образцов после разрушения покрытия проводилось на микроскопе Leica DMIL HC.

2.5.4 Оборудование и метод определения прочности покрытия при изгибе

Данный вид испытания проводят для оценки максимальной величины изгиба, которое покрытие может выдержать до получения деформации и разрушения. Также данный метод дополнительно позволяет оценить эластичность исследуемых покрытий.

Оценка максимальной величины изгиба, которую сможет выдержать покрытие до получения деформации и разрушения, проводилась на приборе «ПРОМТ ИЗГИБ» согласно ГОСТ 31974-2012 [14]. Оценка деформации и разрушения покрытия выполнялась визуально. На рисунке 2.8 показано устройство для проведения испытаний на изгибную прочность.

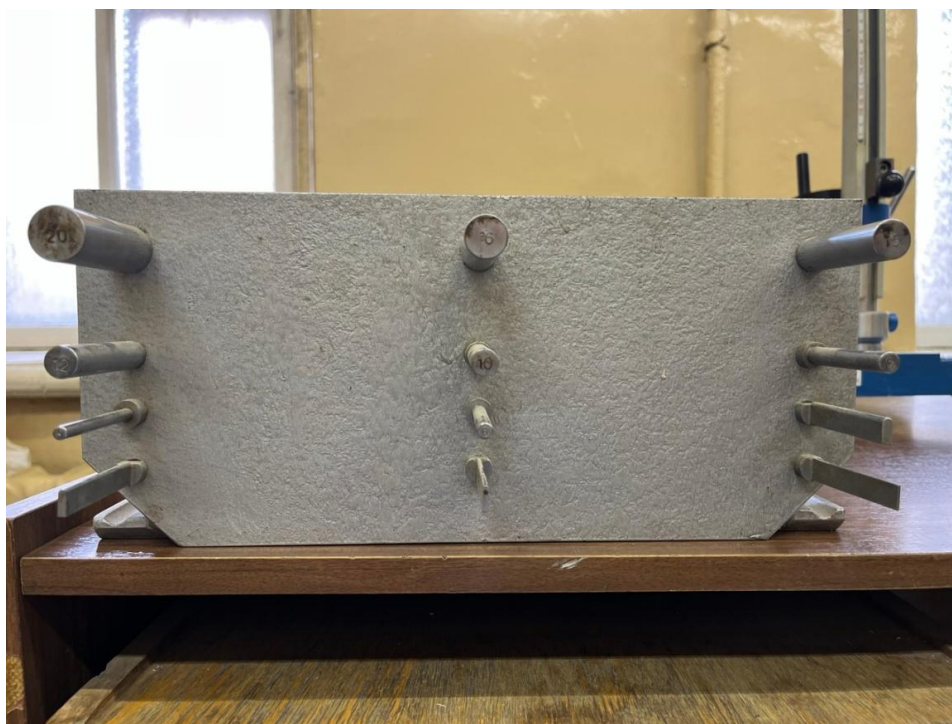


Рисунок 2.8 – Устройство для проведения испытаний на изгибную прочность (прибор «ПРОМТ ИЗГИБ») [фото автора]

Данное устройство представляет из себя панель, на которой закреплены 9 неподвижных стержней. Стержни верхнего ряда снимаются для установки стержней другого диаметра.

Испытания проводят следующим образом. Пластинку с нанесённым покрытием изгибают вокруг стержня наибольшего диаметра в течение 1-2 с. на 180° . Далее пластинку осматривают визуально и при помощи лупы на предмет трещин и отслаивания. Если разрушения не произошло, то переходят к изгибанию пластинки в другом месте на стержне меньшего диаметра. Изгибы выполняют до тех пор, пока не будет обнаружено разрушение покрытия. За результат принимается диаметр меньшего стержня в миллиметрах, при изгибе вокруг которого произошло разрушение.

Оценка деформации и разрушения покрытия выполнялась визуально и при помощи лупы.

2.5.5 Оборудование и методика определения коэффициента эквивалентной шероховатости покрытий

Для изучения шероховатости поверхности образцов с нанесённым полимерным покрытием было подготовлено по 2 образца на каждое из рассматриваемых покрытий (эпоксидное и фторопластовое).

Измерение шероховатости на подготовленных образцах проводилось при помощи профилометра HOMMEL TESTER T1000. Пересчёт шероховатости на величину эквивалентной для полимерных трубопроводов или трубопроводов, покрытых полимерной футеровкой, производился по формуле 2.1 [40]:

$$k_3 = 2 \cdot Ra^{1,33}, \quad (2.1)$$

где Ra – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля поверхности, мкм.

2.5.6 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на хладостойкость

Данный вид испытания проводится для определения стойкости полимерного покрытия к воздействию низких температур.

Испытания проводились согласно ГОСТ 9.401 – 2018, метод А [19]. Предварительно пластины с нанесённым на них покрытием охлаждались в холодильном шкафу марки NUVE DF 290 при температуре $-(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов.

После извлечения в течение 20-25 секунд измерялась адгезия методом решётчатого надреза. Шаг надрезов определялся заранее перед испытанием путём измерения толщины отверждённого покрытия толщиномером лакокрасочных покрытий ET600.

Результат испытания считается успешным, если 2 из трёх исследуемых образцов выдержали его.

2.5.7 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на стойкость к изменению газового и гидравлического давления

Данные испытания проводятся с целью установления стойкости покрытия к быстрому сбросу газового и гидравлического давления, результатом которых может стать блистеринг покрытия. Сбросы давления характерны в период проведения гидравлических испытаний газопроводов, вывода его на ремонт, а также при изменении его загрузки.

Блистеринг полимерных покрытий – это локальное отслоение, вздутие и пузырение покрытия под воздействием различных внешних факторов.

Проведение испытаний на стойкость покрытия к изменению газового и гидравлического давления производится согласно ISO 15741:2016 [81].

Испытание на стойкость к изменению гидравлического давления производится следующим образом. Пластины с нанесённым покрытием подготавливаются не менее чем за месяц до проведения испытания. Перед проведением испытания пластины загружаются в герметичную ёмкость, наполненную жидкостью. В случае проведения исследования жидкостью являлась вода. Ёмкость должна выдерживать давление не менее, чем 10 МПа. Далее в ёмкость с пластинами нагнетается давление до величины 10 МПа. Пластины в ёмкости выдерживаются под давлением 24 часа. Это необходимо, чтобы жидкость смогла проникнуть в поверхностный слой покрытия. По истечении заданного времени давление быстро сбрасывается (сброс должен произойти менее чем за 5 минут). После этого пластины изучаются на предмет дефектов и блистеров, также проводится тест на адгезию. Повторный визуальный контроль проводится через 24 и 48 часов после извлечения образцов.

В данном исследовании в качестве ёмкости была выбрана толстостенная ячейка старения бурового раствора, которая может выдержать заданное давление. Перед проведением исследования к ячейке крепился штуцер с манометром для контроля давления среды внутри ячейки. Ячейка с манометром подсоединялась шлангом высокого давления к баллону с инертным газом, при помощи которого

нагнеталось давление в ячейку. На выходе из баллона также установлены манометры для контроля давления нагнетаемой в ячейку среды.

На рисунке 2.9 представлены образцы, расположенные в ячейке перед проведением испытания, а также герметично закрытая ячейка с манометром в процессе нагнетания давления.



а)



б)

Рисунок 2.9 – Образцы в ячейке перед проведением испытаний (а) и герметично закрытая ячейка с манометром в процессе нагнетания давления (б) [фото автора]

Испытание на стойкость к изменению газового давления производится следующим образом. Пластины с нанесённым покрытием подготавливаются не менее, чем за месяц до проведения испытания. Перед проведением испытания пластины загружаются в герметичную ёмкость, которая должна выдерживать давление не менее 10 МПа. В качестве среды, нагнетаемой в ёмкость, применяется азот.

Испытания носят циклический характер и проводятся в 10 циклов. Первоначально в закрытую герметично ёмкость нагнетается давление 10 МПа, и образцы с покрытием выдерживаются определённое время под давлением в зависимости от цикла: 20 часов для 1-4-го и 6-9-го циклов, 68 часов для 5-го и 10-

го циклов. За данное время газ, находящийся под давлением, должен проникнуть в поверхностный слой покрытия. По окончании каждого временного отрезка давление в ёмкости резко сбрасывается (в течение не более 5 минут). После этого образцы с покрытием оставляются при атмосферном давлении на 4 часа, затем давление опять нагнетается до величины 10 МПа. На рисунке 2.10 представлена схема циклов данного испытания.

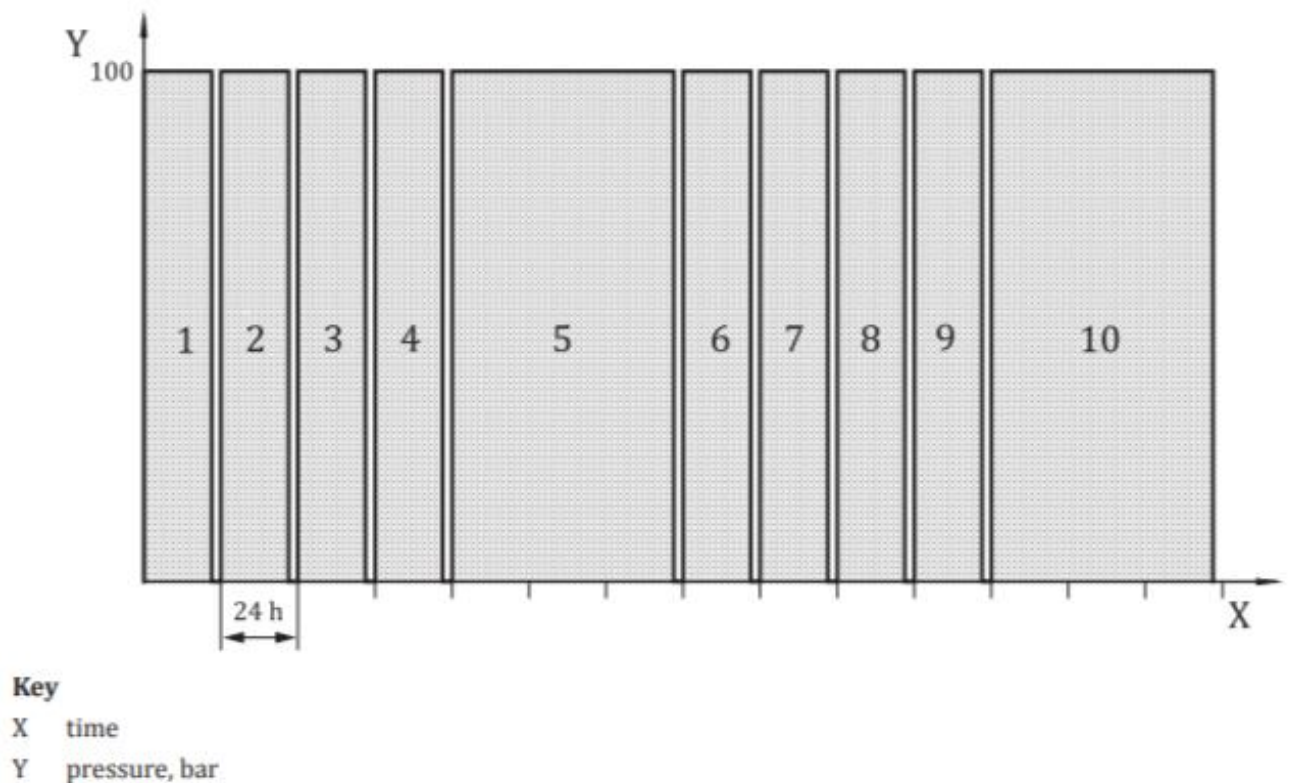


Рисунок 2.10 – Схема циклических испытаний на стойкость покрытия к изменению газового давления [81]

По окончании 10 циклов испытаний образцов с изучаемым покрытием образцы извлекаются из ёмкости с целью изучения их внешнего вида. Отмечается появление блистеров, отслоений, коррозии. Также после проведения данного испытания проводится измерение адгезии покрытия. Повторный визуальный осмотр покрытия осуществляется через 24 и 48 часов после извлечения образца.

В данном исследовании применялось то же оборудование, что и для исследования покрытия на стойкость к изменению гидравлического давления. На рисунке 2.11 представлен внешний вид ячейки старения, подключенной к

газовому баллону для проведения испытаний на стойкость покрытия к изменению гидравлического и газового давления.



Рисунок 2.11 – Внешний вид ячейки, подключённой к газовому баллону для проведения исследований [фото автора]

После испытаний оценка качества покрытия происходила визуально и при помощи лупы. Измерение адгезии проводилось по методу решётчатых надрезов.

2.6 Оборудование, материалы и методы оценки защитных свойств фторопластового покрытия

2.6.1 Материалы для испытаний фторопластового покрытия на защитные свойства

Опытные образцы для испытаний на водостойкость, стойкость в растворителе и стойкость к воздействию солевого тумана изготавливались из стали Ст3 с размерами $100 \times 75 \times 4$ мм, а для испытаний на измерение сплошности покрытия электроискровым методом размером $150 \times 100 \times 4$. Предварительно пластины обрабатывались путём операций предварительной лазерной обработки и «холодного» фосфатирования. Далее пластины с обеих сторон покрывались

методом пневмораспыления фторопластовой эмалью ФП-566 в 3 слоя с межслойной сушкой в течение не менее 3 часов по требованиям производителя. На торцах образцы также дополнительно защищались данным покрытием. Исследования защитных свойств полимерного покрытия проводились согласно нормативному документу СТО Газпром 2-2.2-180-2007 [50], регламентирующему требования к внутренним гладкостным защитным покрытиям магистральных газопроводов.

Перед проведением испытаний производились измерения толщины покрытий при помощи толщиномера лакокрасочных покрытий ЕТ600.

2.6.2 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на водостойкость и стойкость в растворителе

Испытания на водостойкость и стойкость в растворителе проводились с учётом ГОСТ 9.403 – 2022 [20]. При проведении испытания на водостойкость в качестве среды использовалась дистиллированная вода, а при проведении испытания на стойкость в растворителе использовался бензин марки БР-2. Испытания на стойкость к воздействию рассматриваемых жидкостей производились при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Оценка разрушения покрытия выполнялась визуально и при помощи лупы. После проведения данных испытаний проверялась адгезия испытуемых покрытий при помощи метода решётчатых надрезов.

Для проведения испытаний на водостойкость подготавливалось 3 образца, которые выдерживались не менее 5 суток перед проведением испытания. Далее образцы погружались в эксикатор, наполненный дистиллированной водой, на 240 часов. После проведения испытания образцы изучались на наличие отслоений и вздутий.

Аналогично проводились испытания на стойкость к действию растворителя с выдержкой в эксикаторе, наполненном бензином марки БР-2, в течение 2-х часов.

2.6.3 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на стойкость к воздействию солевого тумана

Испытания на стойкость к воздействию солевого тумана проводились согласно СТО Газпром 2-2.2-180-2007 [50], с учётом ГОСТ 9.401 – 2018 [19]. В исследовании использовалась камера соляного тумана марки SF-260. Условия в камере поддерживались следующие: температура воздуха 35°C , дисперсность соляного тумана от 1 до 10 мкм и водность солевого тумана в режиме непрерывного распыления водного раствора NaCl (50 ± 3 г/л) 2-3 г/м. Оценка разрушения покрытия после испытания выполнялась визуально и при помощи лупы.

Для испытания покрытий на стойкость к воздействию солевого тумана подготавливались 3 образца. Испытания проводились в течение 240 часов согласно требованиям. На рисунке 2.12 представлена камера соляного тумана после испытаний SF-260 с загруженными в неё образцами.

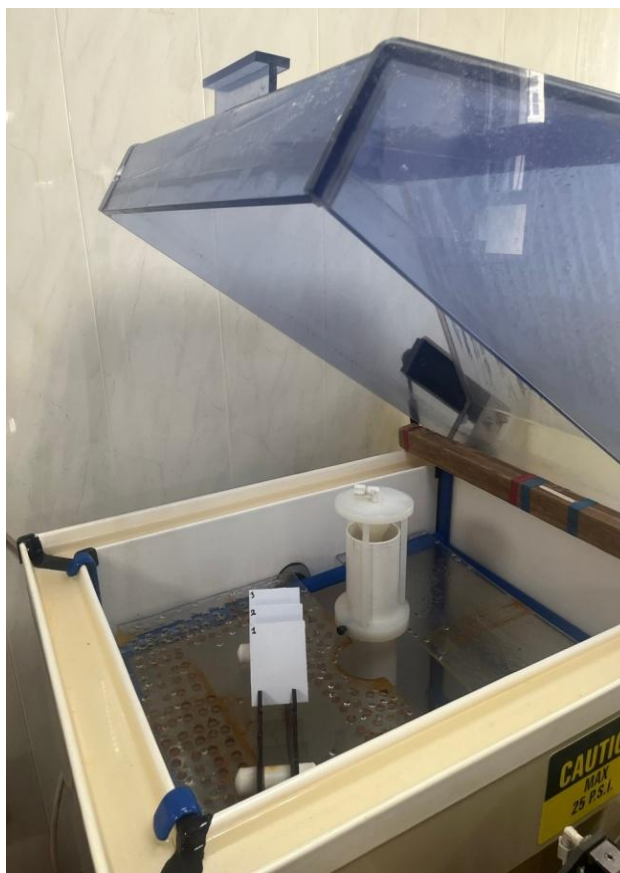


Рисунок 2.12 – Камера соляного тумана SF-260 [фото автора]

2.6.4 Оборудование и методика испытания фторопластового покрытия на сплошность электроискровым методом

Испытания на сплошность электроискровым методом проводят для выявления дефектных участков покрытия. Данные испытания проводились согласно ГОСТ 34395 – 2018 [17]. В качестве дефектоскопа использовался электроискровой дефектоскоп марки Elcometer 236. Согласно нормативной документации напряжение, подаваемое на дефектоскоп, рассчитывается по формуле 2.2:

$$V = M \cdot \sqrt{T_c}, \quad (2.2)$$

где M – постоянная, зависящая от диапазона толщины покрытия;

T_c - толщина покрытия, мм.

Для испытания покрытий на сплошность электроискровым методом подготавливались 3 образца.

2.7 Выводы по главе 2

Во второй главе выбраны и приведены используемые для исследования материалы, оборудование и методы.

Для проведения исследования по разработке способа подготовки стальной поверхности для повышения адгезии фторопластового покрытия выбраны оборудование для предварительной лазерной подготовки поверхности, а также составы для «холодного» фосфатирования после лазерной обработки. Приведено оборудование и методы, применяющиеся для проверки адгезии покрытия.

Для изучения физико-механических свойств покрытий выбраны оборудование и методы исследования ударной прочности, прочности при растяжении, прочности при изгибе, хладостойкости, стойкости к изменению гидравлического и газового давления, а также для оценки коэффициента эквивалентной шероховатости.

Для изучения защитных свойств выбраны оборудование и методы для исследования стойкости фторопластовых покрытий к воздействию статических жидкостей, солевого тумана, а также для испытания покрытия на сплошность.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ФТОРОПАЛІСТОВОГО ПОКРЫТИЯ

3.1 Экспериментальная оценка влияния параметров лазерного излучения на шероховатость и морфологию стальной поверхности

3.1.1 Выбор параметров лазерного излучения и режимов обработки поверхности

Как упоминалось в первой главе диссертационной работы, параметры лазерного излучения, выбираемые для обработки стальной поверхности, влияют на характер получаемого микрорельефа поверхности и величину её шероховатости.

В качестве частоты лазерного излучения (f), при которой выполнялось исследование, была выбрана частота, равная 40 кГц. Данная величина позволяет происходить абляции материала без риска перегрева, кроме этого, импульсы не перекрывают друг друга при высокой скорости перемещения лазерного луча.

В исследовании варьировались такие параметры лазерного излучения, как мощность лазерного луча (P) (нижний уровень – 10 Вт, верхний уровень – 18 Вт), скорость перемещения лазерного луча (v) (нижний уровень – 400 мм/с, верхний уровень – 800 мм/с), линиятура (плотность заливки) (h) (нижний уровень – 15 линий/мм, верхний уровень – 20 линий/мм).

Каждый из исследуемых образцов обрабатывался в 3 прохода при установленной частоте лазерного излучения 40 кГц. В таблице 3.1 приведены основные параметры проходов:

Таблица 3.1 – Режимные параметры проходов лазерного луча [составлено автором]

№ прохода	Мощность лазерного луча (P), Вт	Скорость лазерного луча (v), мм/с	Плотность заливки (h), лин/мм	Угол поворота (заливки) (φ), ⁰
Проход 1	варьировалась	варьировалась	варьировалась	45
Проход 2	варьировалась	варьировалась	варьировалась	135
Проход 3	9	1000	20	45

Первые два прохода выполнялись перпендикулярно друг другу для получения упорядоченного рельефа при варьируемых параметрах лазерного излучения. Для первых двух проходов в каждом эксперименте величины мощности, скорости лазерного луча и линиатуры (плотности заливки) являлись одинаковыми. Последний проход (3-й) представлял собой режим «зачистки», позволяющий удалить окалину, оксиды и другие сопутствующие загрязнения.

3.1.2 Планирование эксперимента для оценки влияния параметров лазерного излучения на величину шероховатости обрабатываемой стальной поверхности

Методику планирования эксперимента описывал Ю.П. Адлер [3]. В общем случае для изучения влияния некоторых факторов на выходную величину необходимо провести эксперимент по заранее установленному плану, который позволит реализовать все доступные комбинации факторов. Постановка эксперимента по такому плану называется полным факторным экспериментом (ПФЭ) типа 2^k . Для проведения ПФЭ строится план-матрица, который показывает взаимодействия между всеми исследуемыми факторами. Поскольку число варьируемых факторов равно трём, то всего необходимо провести 8 экспериментов.

После проведения эксперимента получают ряд значений выходной величины и переходят непосредственно к формированию математической модели, которая описывает зависимость выходной величины от исследуемых факторов. Математическая модель в данном случае выражается уравнением регрессии. Выходной величиной в проводимом исследовании является параметр Ra – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля поверхности, мкм.

Для определения коэффициентов регрессии и обработки результатов необходимо привести все рассматриваемые факторы к единому масштабу. Этого можно достичь путём их кодировки. Ниже приведён ряд формул для кодировки переменных.

По формуле (3.1) определяется центр плана:

$$z_i^0 = \frac{z_i^+ + z_i^-}{2}, \quad (3.1)$$

где z_i^+ – верхний уровень варьируемого фактора;

z_i^- – нижний уровень варьируемого фактора.

По формуле (3.2) определяется интервал варьирования:

$$\lambda_i = \frac{z_i^+ - z_i^-}{2}. \quad (3.2)$$

После этого по формуле (3.3) определяется зависимость кодированных переменных от фактора в натуральной величине:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\lambda_i}. \quad (3.3)$$

В таблице 3.2 приведены параметры, рассчитанные по формулам (3.1-3.3).

Таблица 3.2 – Результаты кодирования факторов [составлено автором]

Факторы	Верхний уровень, z_i^+	Нижний уровень, z_i^-	Центр, z_i^0	Интервал варьирования, λ_i	Зависимость кодированной переменной от натуральной, x_i
Мощность лазерного луча (P), Вт	18	10	14	4	$x_1 = \frac{P - 14}{4}$
Скорость лазерного луча (v), мм/с	800	400	600	200	$x_2 = \frac{v - 600}{200}$
Плотность заливки (h), лин/мм	20	15	17,5	2,5	$x_3 = \frac{h - 17,5}{2,5}$

При этом все кодированные переменные будут принимать значения от -1 до +1. Для получения коэффициентов уравнения регрессии необходимо записать матрицу планирования относительно новых переменных. В матрице планирования отражаются результаты опытов, а также средние выборочные

значения для полученных результатов, если имеется серия опытов для каждого эксперимента. Средние выборочные значения для полученных результатов, вычисляются по формуле (3.4):

$$\bar{y}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_{ij}, j = 1, n, \quad (3.4)$$

где j – номер эксперимента;

i – номер опыта;

m – количество опытов в серии;

n – количество экспериментов;

y – результат измерения выходной величины.

Для обеспечения требования ортогональности матрицы планирования, а также для упрощённого расчёта коэффициента b_0 уравнения регрессии вводится фиктивный параметр x_0 .

В таблице 3.3 приведена таблица планирования эксперимента с его результатами для дальнейшей математической обработки.

Таблица 3.3 – Таблица планирования эксперимента с результатами опытов [составлено автором]

№ эксп.	Изучаемые факторы				Взаимодействия				Результаты опытов			Среднее
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	Ra_1	Ra_2	Ra_3	
1	+	+	+	+	+	+	+	+	3,56	3,68	3,66	3,63
2	+	-	+	+	-	-	+	-	2,58	2,69	2,64	2,64
3	+	+	-	+	-	+	-	-	3,37	3,44	3,36	3,39
4	+	-	-	+	+	-	-	+	2,56	2,60	2,50	2,55
5	+	+	+	-	+	-	-	-	2,35	2,29	2,23	2,29
6	+	-	+	-	-	+	-	+	1,79	1,83	1,79	1,80
7	+	+	-	-	-	-	+	+	3,35	3,30	3,29	3,31
8	+	-	-	-	+	+	+	-	2,57	2,68	2,55	2,60

На основании полученной таблицы планирования эксперимента с результатами измерения шероховатости поверхности после взаимодействия различных уровней изучаемых факторов в дальнейшем рассчитываются

коэффициенты уравнения регрессии. В данном случае изучается влияние не только отдельно взятого фактора, но и их взаимодействий.

3.1.3 Обработка результатов эксперимента и получение математической зависимости

В общем виде получаемое уравнение регрессии можно выразить формулой 3.5:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i < j} b_{i,j} x_i x_j, \quad (3.5)$$

где $b_0, b_i, b_{i,j}$ - коэффициенты регрессии.

Коэффициенты уравнения регрессии вычисляются при помощи метода наименьших квадратов.

Для расчёта коэффициента b_0 используется формула (3.6):

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_0 \bar{y}_j. \quad (3.6)$$

Для расчётов коэффициентов, учитывающих конкретное воздействие одного фактора на выходную величину, используется формула (3.7):

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ji} \bar{y}_j. \quad (3.7)$$

Для расчётов коэффициентов, которые учитывают взаимодействие двух факторов и их взаимное влияние на выходной параметр, используется формула (3.8):

$$b_{r,p} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{jr} x_{jp} \bar{y}_j, \quad (3.8)$$

где r, p – номера факторов.

Для расчёта коэффициента, который учитывает взаимодействие трёх факторов и их взаимное влияние на выходной параметр, используется формула (3.9):

$$b_{r,p,c} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{jr} x_{jp} x_{jc} \bar{y}_j, \quad (3.9)$$

где c – номер фактора.

В таблице 3.4 приведены рассчитанные по формулам (3.6-3.9) значения коэффициентов регрессии.

Таблица 3.4 – Рассчитанные значения коэффициентов регрессии [составлено автором]

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
2,78	0,38	-0,19	0,28	-0,01	0,08	0,27	0,05

Далее полученные коэффициенты необходимо оценить на значимость. Для этого необходимо рассчитать ряд величин. По формуле (3.10) рассчитывается дисперсия воспроизводимости, которая характеризует ошибку всего эксперимента:

$$S_y^2 = \frac{1}{n \cdot (m - 1)} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (y_{ji} - \bar{y}_j)^2. \quad (3.10)$$

Рассчитанная по формуле (3.10) величина дисперсии воспроизводимости составила $S_y^2 = 0,0027$.

Также по формуле (3.11) вычисляется среднее квадратичное отклонение, которое далее будет использовано при оценке значимости коэффициентов уравнения:

$$S_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{S_y^2}{m \cdot n}}. \quad (3.11)$$

Рассчитанная по формуле (3.11) величина среднего квадратичного отклонения составила $S_{\text{кв}} = 0,0106$.

После этого проводился расчет степеней свободы по формуле (3.12):

$$k = n \cdot (m - 1). \quad (3.12)$$

Рассчитанное по формуле (3.12) число степеней свободы составило $k = 16$.

После этого необходимо найти $t_{кр}$ в таблице распределения Стьюдента с заданным уровнем доверительной вероятности по числу степеней свободы. По числу степеней свободы с заданным уровнем значимости $\alpha = 0,05$ по таблице распределения Стьюдента $t_{кр} = 2,12$ [11]. Если соблюдается условие (3.13), то коэффициент значим:

$$|b| > t_{кр} \cdot S_{кв}. \quad (3.13)$$

В противном случае данный коэффициент можно не учитывать в полученном уравнении регрессии.

В случае проверки значимости коэффициентов можно сделать вывод, что коэффициент b_{12} не является значимым и его можно не учитывать при составлении уравнения регрессии. Таким образом, в закодированном виде уравнении регрессии примет вид (3.14):

$$Ra = 2,78 + 0,38x_1 - 0,19x_2 + 0,28x_3 + 0,08x_1x_3 + 0,27x_2x_3 + 0,05x_1x_2x_3. \quad (3.14)$$

После составления уравнения необходимо оценить его на адекватность. Это выполняется при помощи критерия Фишера. Если расчётное значение критерия Фишера меньше табличного значения данного критерия, то считается, что уравнение адекватно описывает зависимость между факторами и выходной величиной.

Для определения адекватности уравнения по критерию Фишера необходимо выполнить некоторые расчёты. Сначала по формуле (3.15) рассчитывается остаточная дисперсия:

$$S_{ост}^2 = \frac{m}{n-r} \sum_{j=1}^n (\tilde{y}_j - \bar{y}_j), \quad (3.15)$$

где r - число значимых коэффициентов в уравнении регрессии (при этом в качестве значимых коэффициентов не учитывается коэффициент b_0);

$\tilde{y}_j$ - значение изучаемого параметра, вычисленное по уравнению регрессии со значимыми коэффициентами для j -го эксперимента.

Рассчитанная по формуле (3.15) величина остаточной дисперсии составила $S_{ост}^2 = 0,0008$.

Далее по формуле (3.16) определяется расчётное значение критерия Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_y^2}. \quad (3.16)$$

Рассчитанное по формуле (3.16) значение критерия Фишера составило $F_{\text{расч}} = 0,3077$.

Далее по формулам (3.17) и (3.18) необходимо рассчитать число степеней свободы:

$$k_1 = n - r, \quad (3.17)$$

$$k_2 = n \cdot (m - 1). \quad (3.18)$$

Рассчитанные по формулам (3.17) и (3.18) значения степеней свободы составили соответственно $k_1 = 2$ и $k_2 = 16$.

После этого необходимо найти $F_{\text{табл}}$ в таблице распределения критических точек Фишера с заданным уровнем доверительной вероятности по числу степеней свободы. По числу степеней свободы с заданным уровнем значимости $\alpha = 0,05$ по таблице распределения Фишера $F_{\text{табл}} = 3,63$ [11]. Так как расчётное значение критерия Фишера меньше табличного, то можно считать, что полученное уравнение регрессии адекватно описывает полученную модель взаимосвязи выходного параметра и влияющих на него факторов.

При интерпретации уравнение регрессии можно сделать вывод о том, что наибольшее влияние на шероховатость обрабатываемой стальной поверхности оказывают мощность лазерного излучения, линиятура (плотность заливки) и совместное влияние скорости и линиятуры (плотности заливки). Данный вывод сделан на основании того, что абсолютная величина коэффициентов, стоящих перед соответствующими закодированным факторами, является наибольшей в полученном уравнении.

В раскодированном виде уравнение регрессии примет следующий вид, выражающийся соотношением (3.19):

$$Ra = 4,015 + 0,2175P - 0,004275v - 0,114h - 0,007Ph + 0,00019vh - 0,0004375Pv + 0,000025Pvh. \quad (3.19)$$

На основании проведённых опытов по определению шероховатости и раскодированного уравнения регрессии получены зависимости шероховатости стальной поверхности от мощности лазерного излучения, скорости лазерного луча и линиатуры (плотности заливки). На рисунке 3.1 представлены полученные при соответствующей статистической обработке зависимости.

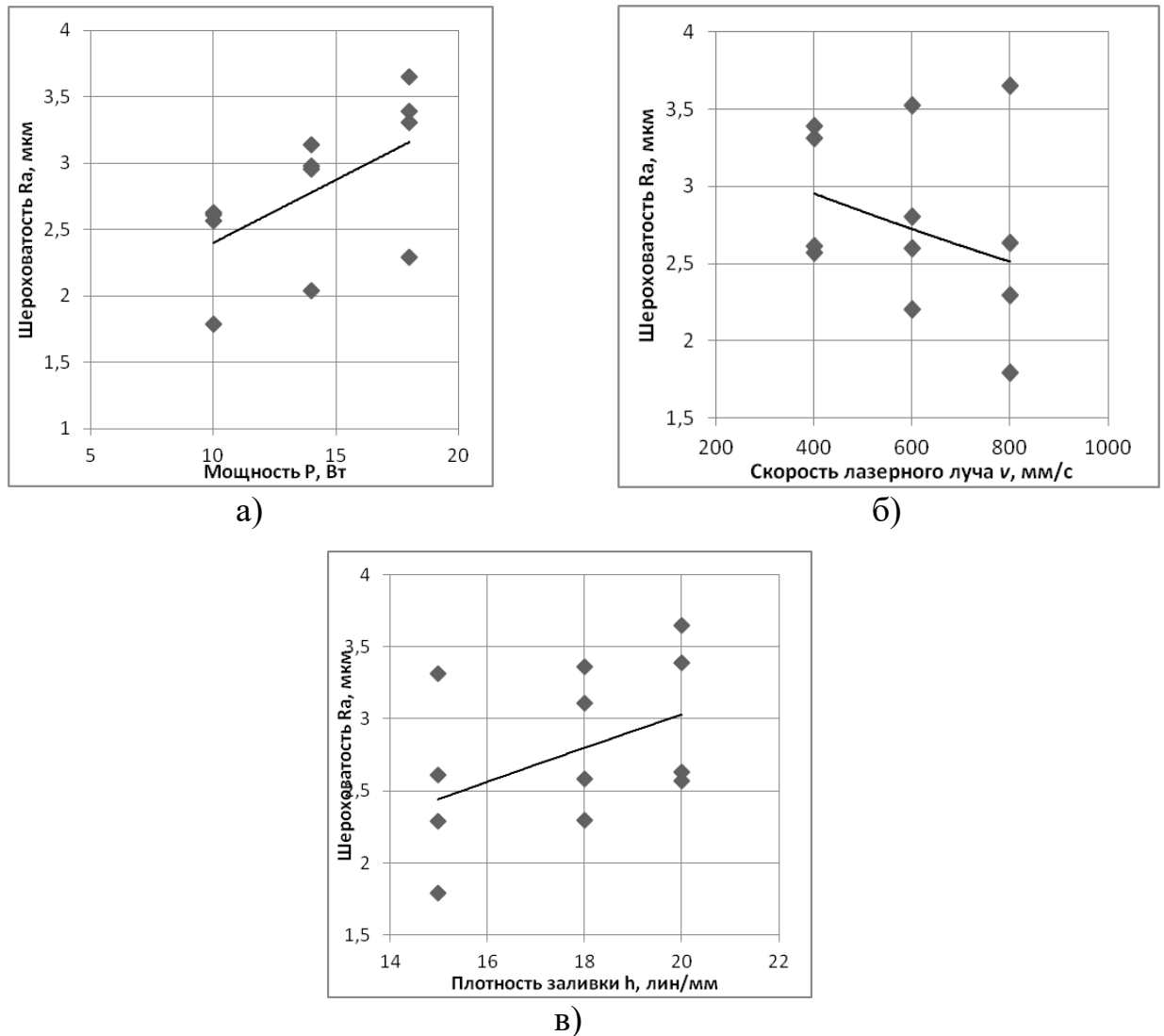


Рисунок 3.1 – Зависимость шероховатости от: мощности лазерного луча (P) (а), скорости лазерного луча (v) (б), линиатуры (плотности заливки) (h) (в)
[составлено автором]

Из полученной графической зависимости шероховатости от мощность лазерного луча (рисунок 3.1 (а)) можно сделать вывод, что шероховатость обрабатываемой поверхности растёт при увеличении мощности. Это можно связать с более активными процессами абляции и, соответственно, большей глубиной проникновения лазерного луча в поверхностный слой материала.

Общая тенденция снижения шероховатости при увеличении скорости лазерного луча (рисунок 3.1 (б)) связана с тем, что при увеличении скорости лазерный луч успевает передать меньше энергии поверхности в единицу времени. Увеличение разброса значений шероховатости связано с тем, что с ростом скорости большее влияние начинают оказывать мощность лазерного луча и линиятура (плотность заливки). Также из графика можно понять, что верхний уровень установленной мощности позволяет обрабатывать поверхность без потери глубины обработки, и, соответственно, сокращать затрачиваемое на обработку время.

Общее увеличение шероховатости при росте плотности заливки (снижении шага между линиями обработки) (рисунок 3.1 (в)) можно связать с тем, что обработке подвергается большая суммарная площадь поверхности образца с уменьшением количества пропусков между линиями обработки.

На основании полученного уравнения регрессии также построены зависимости, отражающие взаимное влияние исследуемых факторов на шероховатость поверхности стального образца. Построения велись относительно центра эксперимента, за исключением зависимости шероховатости от мощности и скорости лазерного луча, поскольку количество линий задаётся целым числом.

Зависимость шероховатости от совместного влияния мощности лазерного излучения и его скорости представлена на рисунке 3.2 (а). На рисунке видно, что максимальное значение шероховатости достигается при минимальном значении скорости и максимальном значении мощности. В данном случае материалу передаётся максимальная энергия лазерного излучения.

Зависимость шероховатости от совместного влияния мощности лазерного излучения и линиятуры (плотности заливки) представлена на рисунке 3.2 (б). В данном случае взаимное влияние двух факторов на выходную величину является сравнительно малым. Максимального значения шероховатость достигает при максимальной мощности и линиятуре (плотности заливки).

Зависимость шероховатости от совместного влияния скорости лазерного луча и линиятуры (плотности заливки) представлена на рисунке 3.2 (в). На

рисунке видно, что максимальное значение шероховатости достигается при максимальном значении скорости и плотности заливки. При установленном значении мощности это можно связать с тем, что при большей скорости лазерного излучения, вероятно, не происходит оплавления при высокой плотности линий.

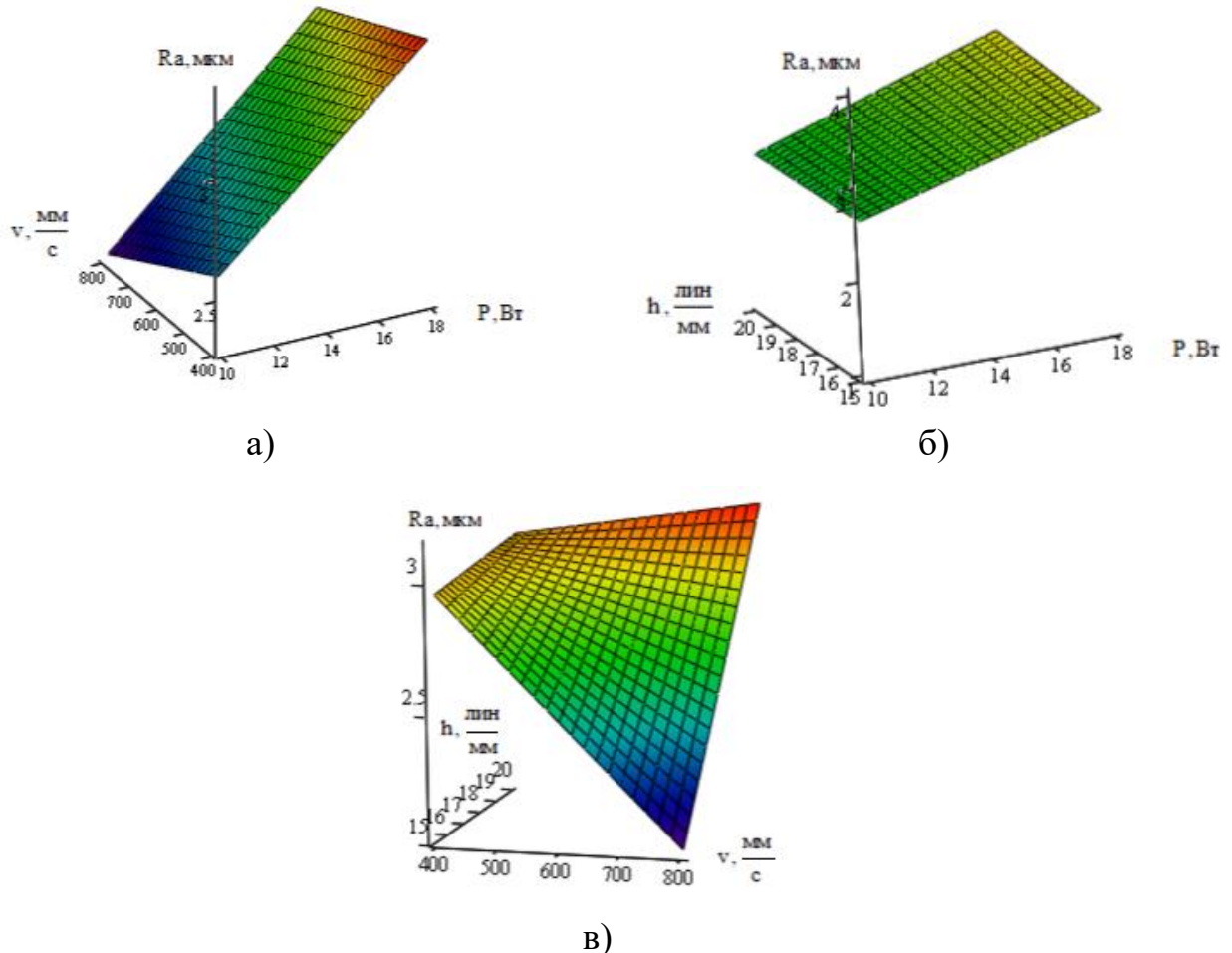
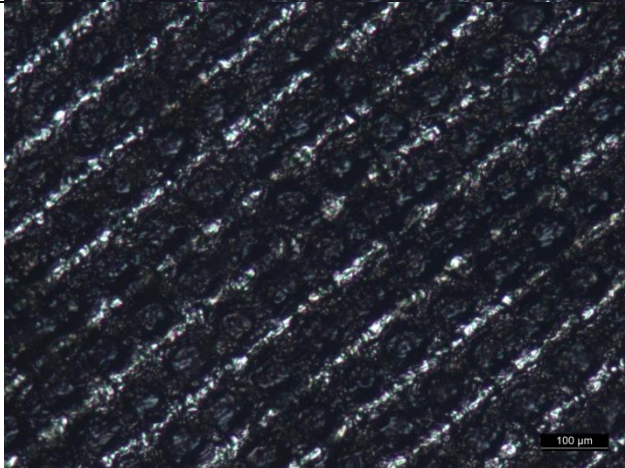


Рисунок 3.2 – Зависимость шероховатости от: мощности лазерного излучения (P) и скорости лазерного луча (v) (а), мощности лазерного излучения (P) и линииатуры (плотности заливки) (h) (б), скорости лазерного луча (v) и линииатуры (плотности заливки) (h) (в) [составлено автором]

3.1.4 Изучения влияния параметров лазерного излучения на морфологию обрабатываемой поверхности

В зависимости от задаваемых режимных параметров лазерного излучения меняется морфология обрабатываемой поверхности. В таблице 3.5 приведена сравнительная характеристика обработанных поверхностей для каждого эксперимента.

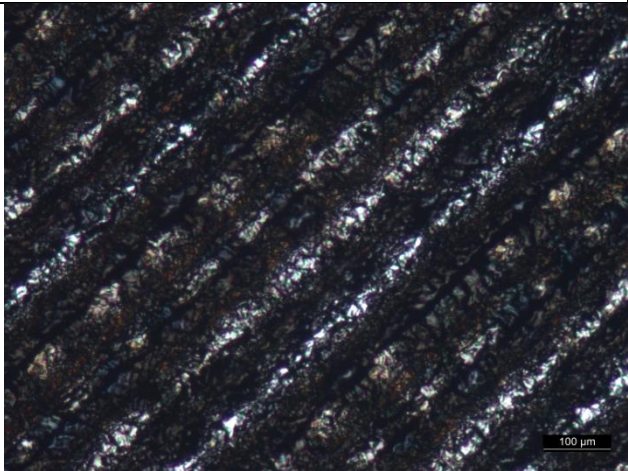
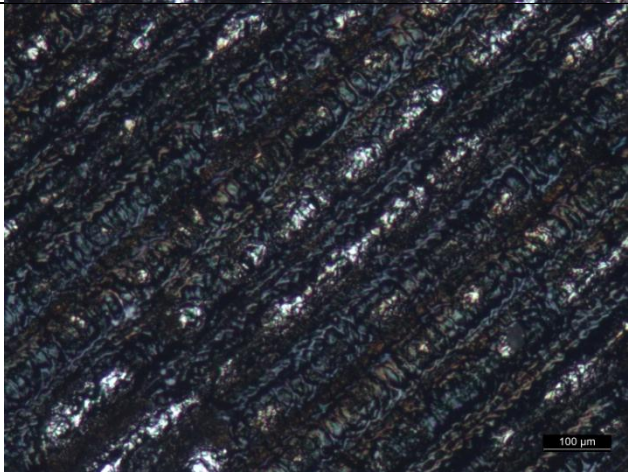
Таблица 3.5 – Сравнительная характеристика обработанной стальной поверхности образцов для каждого эксперимента [составлено автором]

№ эксп.	Режимные параметры основных проходов	Фотография обработанной поверхности, увеличение x10	Средняя величина шероховатости $\bar{Ra}$, мкм	Описание
1	$f = 40 \text{ кГц}$ $P = 18 \text{ Вт}$ $v = 800 \text{ мм/с}$ $h = 20 \text{ лин/мм}$		3,63	Упорядоченный микрорельеф; отсутствуют следы коррозионных загрязнений; удовлетворительное время обработки; удовлетворительная величина шероховатости за счёт интенсивной абляции при верхнем уровне мощности лазерного излучения
2	$f = 40 \text{ кГц}$ $P = 10 \text{ Вт}$ $v = 800 \text{ мм/с}$ $h = 20 \text{ лин/мм}$		2,64	Относительно упорядоченный микрорельеф; присутствуют незначительные остатки коррозии; относительно низкая величина шероховатости по причине низкой интенсивности абляции при нижнем уровне мощности лазерного излучения

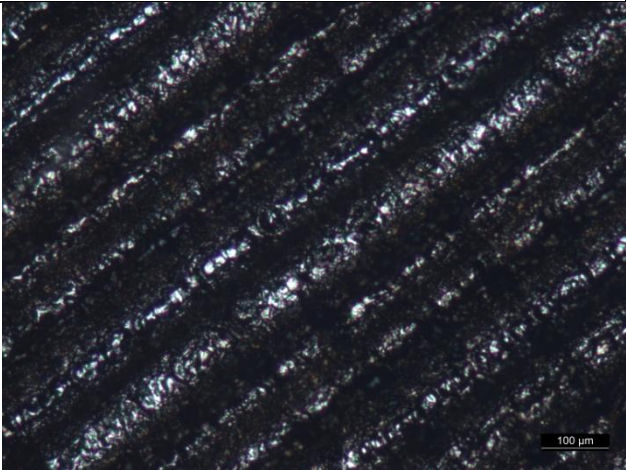
Продолжение таблицы 3.5

№ эксп.	Режимные параметры основных проходов	Фотография обработанной поверхности, увеличение x10	Средняя величина шероховатости $\bar{Ra}$, мкм	Описание
3	$f = 40$ кГц $P = 18$ Вт $v = 400$ мм/с $h = 20$ лин/мм		3,39	Относительно упорядоченный микрорельеф; длительное время обработки за счёт низкой скорости лазерного луча; присутствуют следы оплавления при верхнем уровне мощности лазерного излучения; удовлетворительная величина шероховатости
4	$f = 40$ кГц $P = 10$ Вт $v = 400$ мм/с $h = 20$ лин/мм		2,55	Упорядоченный микрорельеф; присутствуют остатки коррозии (некачественная очистка); длительное время обработки; низкая интенсивность абляции материала при низкой мощности лазерного луча, что приводит к относительно низкой шероховатости

Продолжение таблицы 3.5

№ эксп.	Режимные параметры основных проходов	Фотография обработанной поверхности, увеличение x10	Средняя величина шероховатости $\bar{Ra}$, мкм	Описание
5	$f = 40$ кГц $P = 18$ Вт $v = 800$ мм/с $h = 15$ лин/мм		2,29	Большой шаг между линиями приводит к относительно неравномерному рельефу; присутствуют остатки коррозии (некачественная очистка); большой шаг между линиями и высокая скорость приводят к относительно низкой шероховатости и пропускам в обработке
6	$f = 40$ кГц $P = 10$ Вт $v = 800$ мм/с $h = 15$ лин/мм		1,80	Большой шаг между линиями приводит к относительно неравномерному рельефу; присутствуют остатки коррозии (некачественная очистка); низкая величина шероховатости при высокой скорости лазерного луча и его низкой мощности (низкая интенсивность абляции)

Продолжение таблицы 3.5

№ эксп.	Режимные параметры основных проходов	Фотография обработанной поверхности, увеличение x10	Средняя величина шероховатости $\bar{Ra}$, мкм	Описание
7	$f = 40$ кГц $P = 18$ Вт $v = 400$ мм/с $h = 15$ лин/мм		3,31	Большой шаг между линиями приводит к относительно неравномерному рельефу; присутствуют остатки коррозии (некачественная очистка); длительное время обработки; интенсивность абляции повышается за счёт роста мощности, что ведёт к росту шероховатости
8	$f = 40$ кГц $P = 10$ Вт $v = 400$ мм/с $h = 15$ лин/мм		2,60	Большой шаг между линиями приводит к относительно неравномерному рельефу; присутствуют остатки коррозии (некачественная очистка); длительное время обработки; низкая интенсивность абляции приводит к относительно низкой шероховатости

Таким образом, по совокупности характеристик выбраны режимы обработки образцов, соответствующие эксперименту №1. В таблице 3.6 приведены основные режимные параметры данных режимов обработки для каждого прохода лазерного луча.

Таблица 3.6 – Режимные параметры проходов лазерного луча при частоте лазерного излучения $f = 40$ кГц [составлено автором]

№ прохода	Мощность лазерного луча (P), Вт	Скорость лазерного луча (v), мм/с	Плотность заливки (h), лин/мм	Угол поворота (заливки) (φ), ⁰
Проход 1	18	800	20	45
Проход 2	18	800	20	135
Проход 3	9	1000	20	45

На рисунке 3.3 представлена поверхность образца, обработанная при помощи режима, приведённого в таблице 3.6

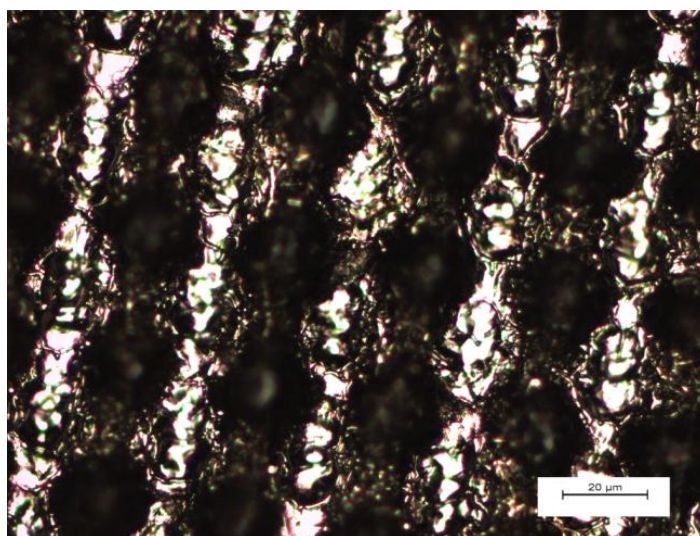


Рисунок 3.3 – Поверхность стального образца после предварительной лазерной обработки по выбранным режимам, увеличение $\times 20$ [фото автора]

Данный режим позволяет получить равномерный ячеистый рельеф на стальной поверхности с отсутствием резко выделяющихся неоднородностей поверхности. На поверхности отсутствуют выраженные микротрещины, которые в дальнейшем могут привести к растрескиванию покрытия и развитию коррозионных процессов. Таким образом, лазерная обработка позволяет добиться

равномерного рельефа поверхности, который, несомненно, может позволить получать стабильное качество нанесения покрытия [6].

Следует отметить, что предварительная лазерная обработка позволяет получать величину шероховатости поверхности, соответствующую требованиям ГОСТ 9.301-86 [18]: шероховатость поверхности должна быть не более $Ra = 10$ мкм.

3.2 Экспериментальное получение фосфатных плёнок на поверхности образцов путём «холодного» фосфатирования

Фосфатированию подвергались образцы, предварительно обработанные лазером по режимам, приведённым ранее. Из эксперимента было решено исключить образцы, подвергнутые пескоструйной обработке, поскольку установлено, что фосфатные плёнки, полученные на поверхности, обработанной абразивоструйными методами, имеют дефекты [41].

В таблице 3.7 приведены результаты по формированию фосфатных плёнок на изучаемых образцах. Описание составов и процессов проведения данной операции приведено в главе 2 диссертационной работы.

Таблица 3.7 – Результаты формирования фосфатных плёнок при «холодном» фосфатировании изучаемыми составами [составлено автором]

Состав	Средняя величина шероховатости $\bar{Ra}$, мкм	Внешний вид поверхности
Состав №1	4,12	Равномерная фосфатная плёнка не сформирована
Состав №2	5,22	Формирование равномерной фосфатной плёнки
Состав №3	4,76	Формирование равномерной фосфатной плёнки
Состав №4	6,58	Формирование равномерной фосфатной плёнки

Таким образом, из исследования исключены образцы, фосфатирование которых проводилось составом №1 по причине того, что не была сформирована равномерная фосфатная плёнка на их поверхности. Кроме этого операция

«холодного» фосфатирования позволяет создать шероховатость, сопоставимую с образцом после пескоструйной обработки, средняя величина которой составляет $\bar{Ra} = 5,54$ мкм. Операция «холодного» фосфатирования рекомендуется в качестве предварительной для формирования фосфатных плёнок в качестве подслоя для нанесения финишного покрытия [28].

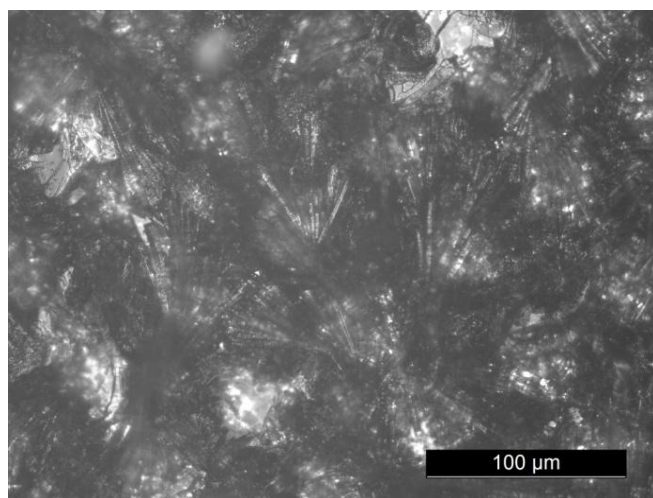
На рисунке 3.4 приведен пример макрофотографии образца с равномерно сформированной фосфатной плёнкой с выраженной микрокристаллической структурой. Дефекты в нижней части пластины образуются в результате установки пластины на штатив для проведения равномерного процесса фосфатирования в химической ванне.



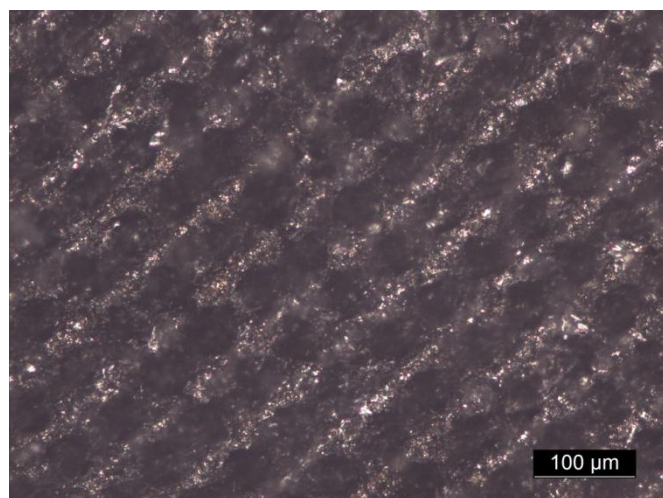
Рисунок 3.4 – Макрофотография образца после проведения процесса «холодного» фосфатирования [фото автора]

На рисунке 3.5 приведен микрорельеф поверхности, образовавшийся после фосфатирования образцов различными составами (№2-№4). На рисунке 3.5 (а) представлена структура, полученная при фосфатировании пластины составом №2. В данном случае образуется типичная иглообразная структура, центры образования которой начинаются во «впадинах», полученных после предварительной лазерной обработки поверхности, причём иглы расположены под острым углом к стальной поверхности, что относительно слабо влияет на величину шероховатости стальной пластины, полученную после лазерной

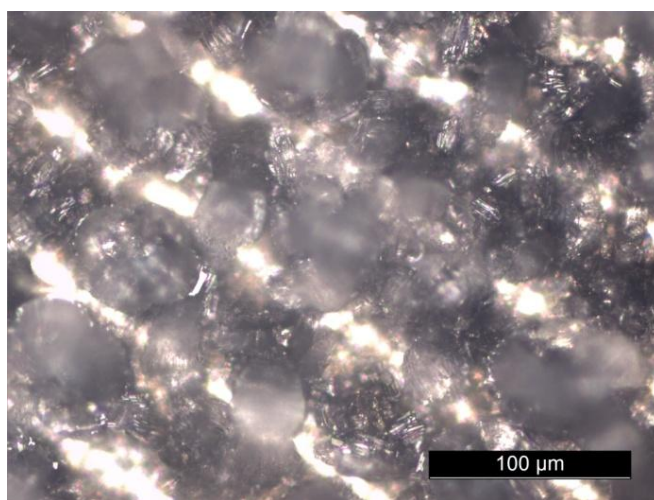
обработки. На рисунках 3.5 (б) и 3.5 (в) представлены структуры фосфатного слоя после фосфатирования составами №3 и №4. Данные структуры представлены сфероидальными образованиями. В целом, образующиеся фосфатные плёнки за счёт более развитой поверхности, и в том числе благодаря микрокристалличности получаемых кристаллов, могут позволить увеличить адгезию наносимого фторопластового покрытия, а также обеспечить дополнительную противокоррозионную защиту обрабатываемого стального изделия [4;5;43].



а)



б)



в)

Рисунок 3.5 – Микрорельеф поверхности после фосфатирования составом №2, увеличение x20 (а); микрорельеф поверхности после фосфатирования составом №3, увеличение x10 (б); микрорельеф поверхности после фосфатирования составом №3, увеличение x20 (в) [составлено автором]

Разница в величине шероховатости поверхности после обработки различными составами объясняется различным размером и формой кристаллов фосфатов образованной фосфатной плёнки.

Если сравнивать поверхности, полученные после предварительной лазерной обработки и «холодного» фосфатирования (рисунок 3.5) с поверхностью после пескоструйной обработки (рисунок 1.6), то можно отметить отсутствия резких пиков и впадин, являющихся нежелательными при нанесении финишного покрытия. Также можно отметить относительную равномерность рельефа поверхности, что может позволить обеспечить повсеместное качество адгезионного сцепления финишного покрытия с подготовленной поверхностью.

3.3 Экспериментальная оценка адгезии фторопластового покрытия к предварительно обработанной поверхности

После нанесения покрытия на образцы и отвердевания последнего слоя на образцах была замерена толщина покрытия, которая составила 110-130 мкм, что соответствует требованиям [50].

На образцах, обработанных путём предварительной лазерной обработки и «холодного» фосфатирования, был проведён тест на адгезию методом решётчатого надреза. Шаг надрезов выбирался согласно толщине покрытия [13] и составил 3 мм. На рисунке 3.6 представлена поверхность одного из образцов после создания решётки надрезов.



Рисунок 3.6 – Решётка надрез при испытании на адгезию [фото автора]

Из рисунка видно, что края надрезов достаточно гладкие, с небольшим отслоением мелких чешуек на пересечении надрезов решётки (1 балл адгезии по шкале [13]), что свидетельствует о хорошей адгезии покрытия к стальной подложке и соответствует требованиям [50]. Для всех испытуемых образцов были получены схожие результаты.

Для установления величины адгезионного сцепления между покрытием и обработанной стальной поверхностью был проведена проверка адгезии методом отрыва. Для каждого испытуемого вида обработки подготавливалось 4 образца. За общий результат принималось среднее 24 измерений (по 6 измерений на каждом испытуемом образце).

На рисунке 3.7 представлены примеры поверхностей образцов после проведения испытания.

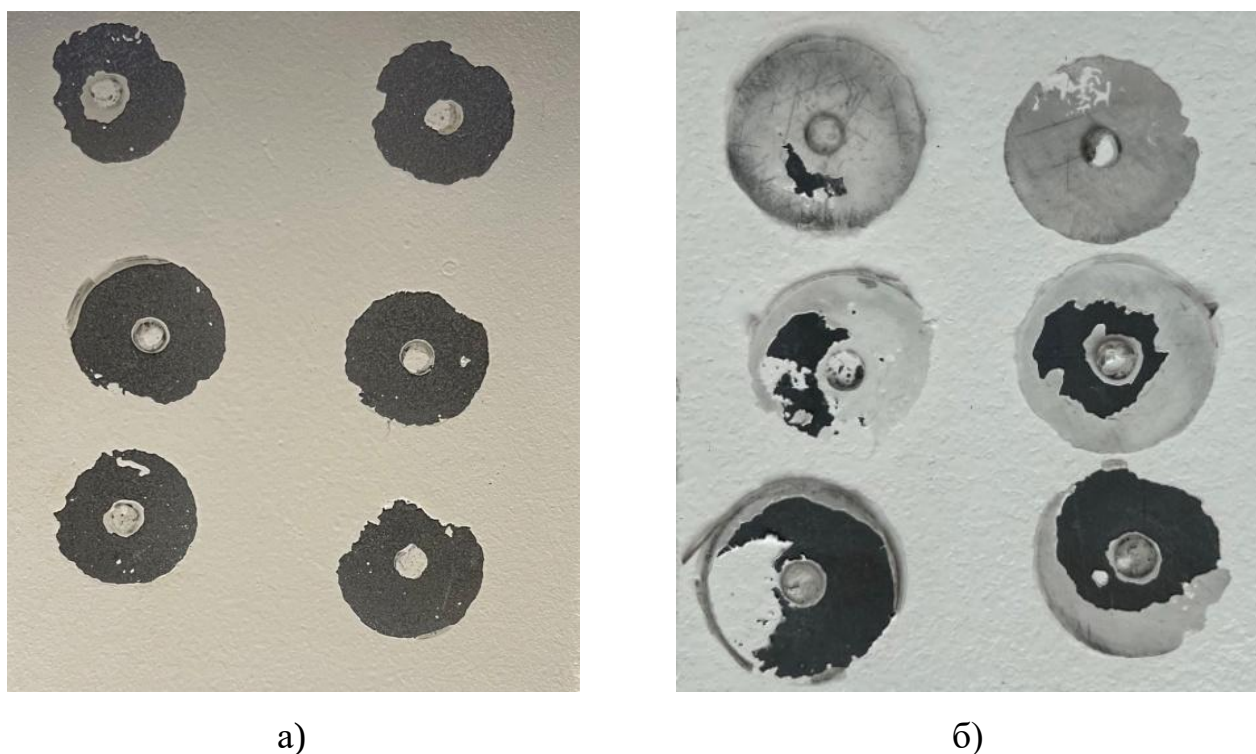


Рисунок 3.7 – Поверхности образцов после испытания на адгезию методом отрыва: образце после фосфатирования составом №2 (а) и образце после фосфатирования составом №4 (б) [фото автора]

Во всех случаях при фиксации разрыва между покрытием и поверхностью пластины отслоение носило адгезионный характер отрыва без когезионного разрушения, что можно объяснить высокой внутренней адгезией покрытия между

слоями после сушки. Также имели место отрывы адгезионного характера между поверхностью грибка и клеем, что может указывать на более высокую адгезионную прочность покрытия в данных областях по сравнению с адгезионной прочностью клея.

В таблице 3.8 приведены результаты измерения адгезии фторопластового покрытия на отрыв от стального образца.

Таблица 3.8 – Результаты измерения адгезии фторопластового покрытия методом отрыва [составлено автором]

Вид обработки	$\bar{R}_a$, мкм	Среднее усилие отрыва, МПА	Средняя площадь отрыва покрытия от пластины, %	Вид поверхности после проведения отрыва
Образец после абразивной обработки (необработанный разработанным методом)	0,74	4,65	80-90	После отрыва наблюдается дальнейшее отслоение покрытия по окружности от места отрыва, края с рваными задирами
Предварительная лазерная обработка по выбранным режимам + фосфатирование составом №2	5,22	8,32	75-80	Дальнейшего отслоения покрытия от пластины не наблюдается, края отрыва ровные.
Предварительная лазерная обработка по выбранным режимам + фосфатирование составом №3	4,76	7,45	65-75	Дальнейшего отслоения покрытия от пластины не наблюдается, края отрыва ровные.
Предварительная лазерная обработка по выбранным режимам + фосфатирование составом №4	6,58	8,71	40-60	Дальнейшего отслоения покрытия от пластины не наблюдается, края отрыва ровные.

Меньшее усилие отрыва вместе с большей площадью отрыва покрытия от поверхности образца при обработке составами №2 и №3 по сравнению с обработкой составом №4 можно связать с меньшей величиной шероховатости, полученной после операций предварительной лазерной обработки и «холодного» фосфатирования составами №2 и №3. Также это может быть связано с более развитым микрорельефом при фосфатировании составом №4. Тем не менее во всех рассматриваемых случаях установлено действительное увеличение адгезионного сцепления фторопластового покрытия с поверхностью образца в 1,6-1,8 раза. Поскольку наименьшая площадь отрыва покрытия от образца и наибольшее среднее усилие отрыва наблюдается при предварительной лазерной обработке по установленным ранее режимам (таблица 3.6) и «холодном» фосфатировании составом №4 (Мажеф (соль: марганец, железо, фосфор) (25 г/л), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 г/л), NaF (7 г/л)), то рекомендуется применять данную комплексную обработку для предварительной подготовки стальной поверхности перед нанесением лакокрасочного фторопластового покрытия (на примере фторопластовой эмали ФП-566).

Таким образом, разработана комплексная технология (способ) подготовки стальной поверхности (для углеродистых и низколегированных сталей) перед нанесением полимерного фторопластового покрытия. На данный способ подготовки поверхности получен патент [39].

3.4 Выводы по главе 3

По результатам 3 главы диссертационной работы установлена математическая зависимость влияния параметров лазерного излучения (мощности лазерного луча, его скорости и линиатуры (плотности заливки)) при постоянной частоте на величину шероховатости обрабатываемой поверхности. Показано, что наибольшее влияние на шероховатость и морфологию обрабатываемой стальной поверхности оказывают мощность лазерного излучения, линиатура (плотность заливки) и совместное влияние скорости и линиатуры (плотности заливки).

Получены графические зависимости влияния каждого отдельно взятого фактора и их совместного влияния на величину шероховатости обрабатываемой поверхности.

На основании анализа морфологии обработанной поверхности и средней величины шероховатости для каждого из проведённых экспериментов выбраны режимы обработки стальных образцов.

Проведена оценка адгезии фторопластового покрытия к поверхности, обработанной при помощи выбранных режимов предварительной лазерной обработки и «холодного» фосфатирования выбранными фосфатирующими составами.

По результатам оценки адгезии установлено, что наибольший результат достигается при обработке стального образца по выбранным режимам предварительной лазерной обработки и при дальнейшем «холодном» фосфатировании составом №4 (Мажеф (соль: марганец, железо, фосфор) (25 г/л), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (35 г/л), NaF (7 г/л)).

Таким образом, разработан комплексная технология подготовки стальной поверхности, включающая предварительную лазерную обработку и «холодное» фосфатирование для повышения адгезии полимерного фторопластового покрытия (на примере фторопластовой эмали ФП-566) к стальной поверхности.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

4.1 Сравнительный анализ механических свойств фторопластовых и эпоксидных покрытий

4.1.1 Испытания покрытий на прочность при ударе

В исследовании по определению ударной прочности покрытий рассматривались две серии образцов при различных температурах. Для испытаний при каждой из температур были подготовлены по 2 образца на каждое из рассматриваемых покрытий. Перед проведением испытания на каждом из образцов была замерена толщина покрытия. Средняя толщина покрытий составила 90-110 мкм, что соответствует стандарту [50]. На рисунке 4.1 представлен пример образца, покрытого фторопластовым покрытием после проведения испытания.



Рисунок 4.1 – Пример образца, покрытого фторопластовым покрытием, после проведения испытаний [фото автора]

Для эпоксидного покрытия (ЭП на диаграмме (рисунок 4.2)) и фторопластового покрытия (ФП на диаграмме (рисунок 4.2)) определялась высота падения бойка, после которой происходит разрушение покрытия (отслаивание, растрескивание), максимальная высота падения бойка в исследовании составляла 50 см. Результаты испытаний исследуемых образцов на прочность при ударе представлены на рисунке 4.1.

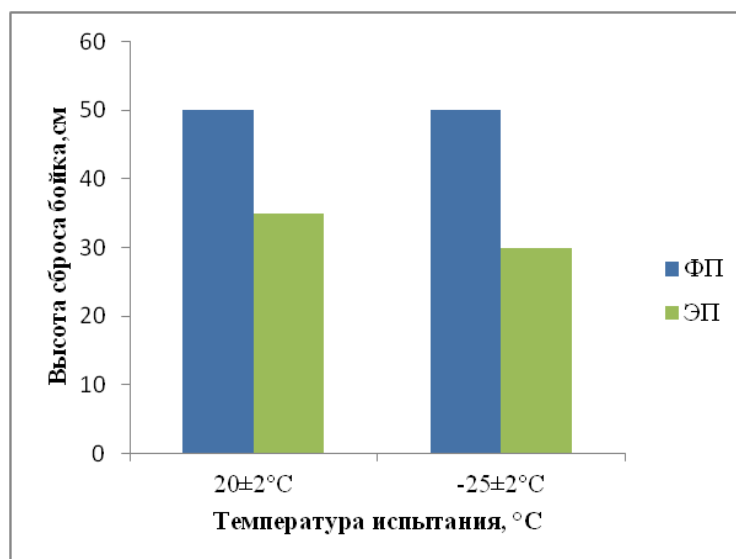


Рисунок 4.2 – Результаты измерения ударной прочности исследуемых покрытий
[составлено автором]

При изучении деформированных после удара частей пластин выявлено, что фторопластовое покрытие не подверглось разрушению при стандартной и отрицательной температуре после 5 параллельных измерений в разных частях испытуемых пластин при максимальной высоте падения бойка 50 см.

При этом разрушение эпоксидного покрытия произошло при стандартной температуре при высоте падения бойка 35 см и при отрицательной температуре при высоте падения бойка 30 см. Уменьшение высоты падения бойка до разрушения покрытия можно связать, по всей видимости, с охрупчиванием покрытия по причине торможения процесса релаксации напряжений.

Однозначно можно сказать, что фторопластовое покрытие обладает большей стойкостью к кратковременным ударным нагрузкам, чем эпоксидное. Большую стойкость фторопластового покрытия можно связать с меньшей величиной и скоростью нарастания напряжений в макромолекулярных цепях, обусловленную составом полимерного покрытия. Кроме этого, данный вид испытания подтвердил высокую адгезию фторопластового покрытия к стальной подложке, обработанной методом, разработанной автором [5;39;43].

На рисунке 4.3 представлены фотографии разрушения эпоксидного покрытия при стандартной температуре. Полученные повреждения носят

характер трещин, при дальнейшем развитии которых может произойти потеря покрытием адгезии и его отслоение от стальной подложки.

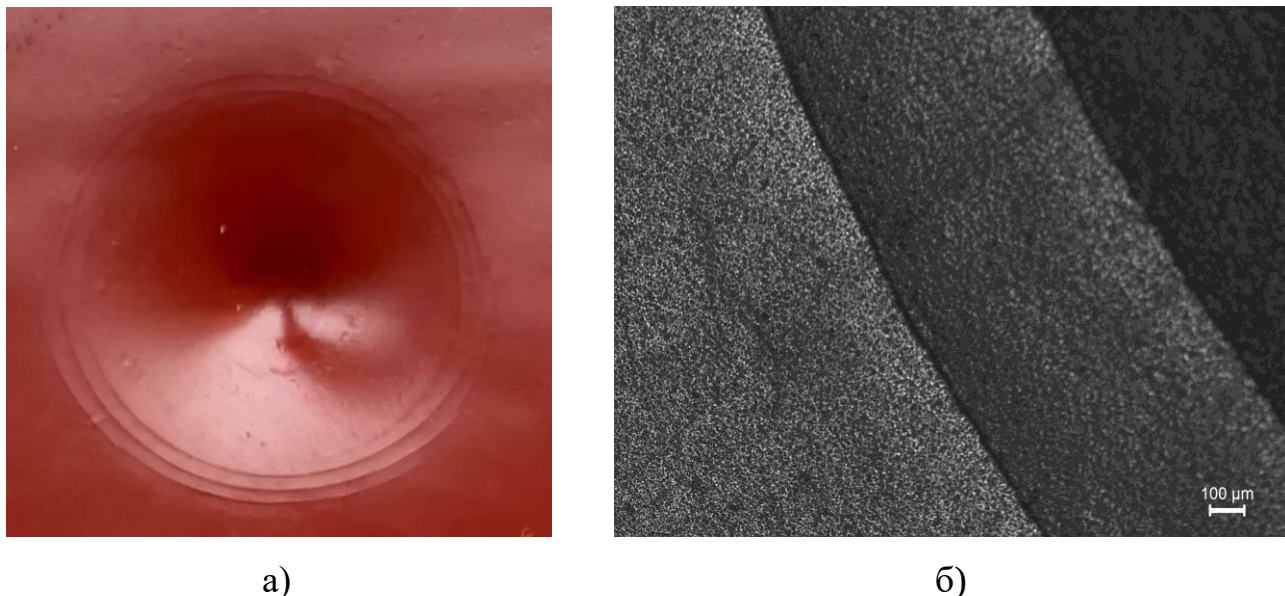


Рисунок 4.3 – Повреждение эпоксидного покрытия после удара на макрофотографии (а) и при увеличении $\times 10$ (б) [фото автора]

Большая стойкость фторопластовых покрытий может позволить повысить надёжность эксплуатации газопроводов. Например, при перевозке и укладке трубопроводов ударные воздействия на трубу могут быть неизбежны, что может привести к растрескиванию и отслоению эпоксидных покрытий во время эксплуатации газопровода, что грозит снижением межремонтного периода и дополнительными затратами.

4.1.2 Испытание покрытий на прочность при растяжении

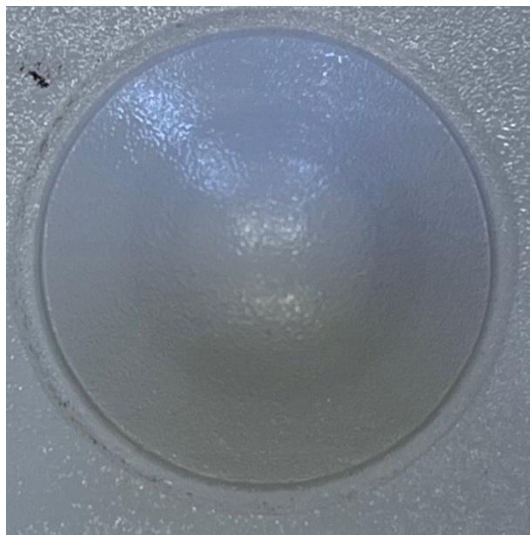
В исследовании по определению прочности покрытия при растяжении (эластичность по Эриксону) рассматривались по 2 образца на каждое из видов рассматриваемых покрытий с проведением 3-х параллельных измерений на каждом из образцов. Перед проведением испытания на каждом из образцов была измерена толщина покрытия. Средняя толщина покрытий составил 90-110 мкм.

После проведения испытаний были получены следующие результаты:

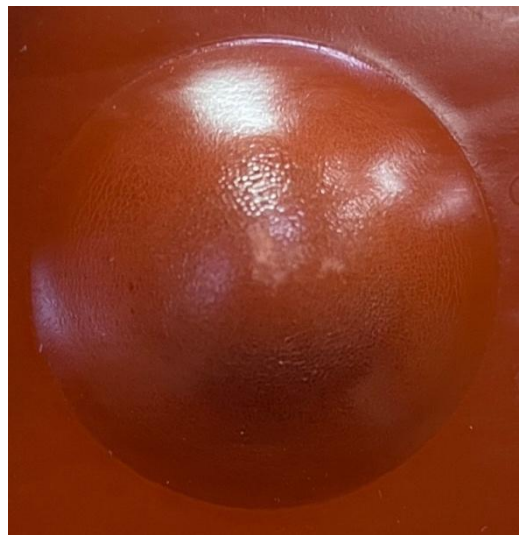
-разрушение образцов эпоксидных покрытий произошло при глубине вдавливания пуансона 5,5 мм по среднему значению;

-разрушение образцов фторопластового покрытия не произошло при максимальном вдавливании пуансона на 8,5 мм.

На рисунке 4.4 представлены фотографии примеров отпечатков от вдавливания пуансона в образцы с нанесёнными покрытиями.



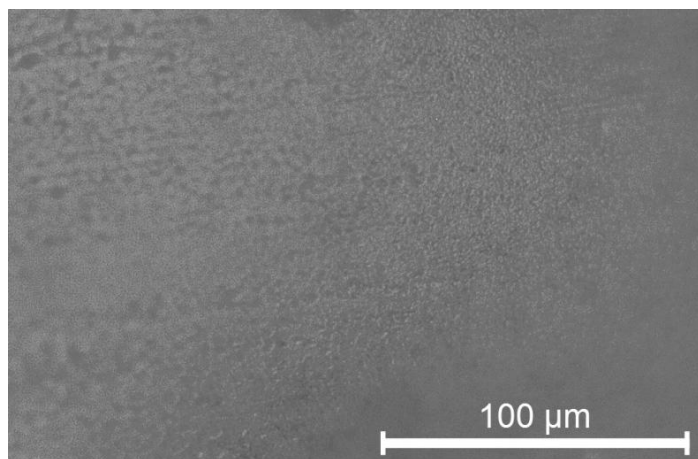
а)



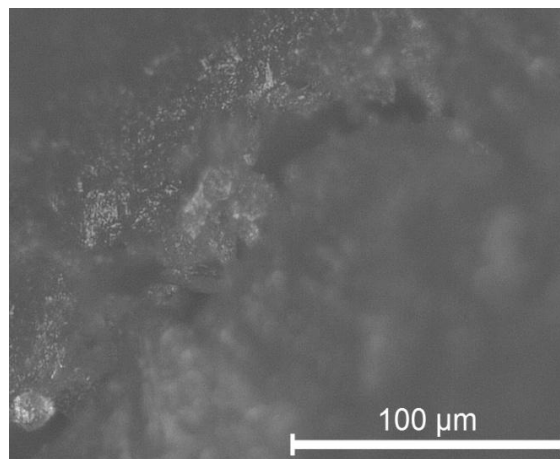
б)

Рисунок 4.4 – Примеры отпечатков после вдавливания пуансона в образец с фторопластовым покрытием (а) и эпоксидным покрытием (б) [фото автора]

На рисунке 4.5 представлены микрофотографии образцов после проведения испытания.



а)



б)

Рисунок 4.5 – Микрофотографии покрытий после испытания на растяжение: микрофотография фторопластового покрытия, увеличение $\times 20$ (а) и микрофотография эпоксидного покрытия, увеличение $\times 20$ (б) [фото автора]

Благодаря рисунку 4.5 можно увидеть, что эпоксидное покрытие разрушилось при меньшей величине вдавливания пуансона (рисунок 4.5 (б)). Меньшую эластичность эпоксидного покрытия, по всей видимости, можно объяснить составом и внутренним строением полимера, которые обуславливают большую склонность к накоплению внутренних напряжений и возникновению очагов значительных перенапряжений, приводящих к образованию трещин [96].

4.1.3 Испытание покрытий на прочность при изгибе

Испытание на изгибную прочность проводилось для оценки максимальной величины изгиба, которую покрытие может получить до деформации и разрушения, а также для дополнительной оценки эластичности рассматриваемых покрытий.

Для проведения испытания были подготовлены по 3 пластинки из черной жести, с нанесёнными рассматриваемыми покрытиями, для каждого из диаметров стержней. На рисунке 4.6 представлен пример разрушения эпоксидного покрытия на пластинке из чёрной жести.

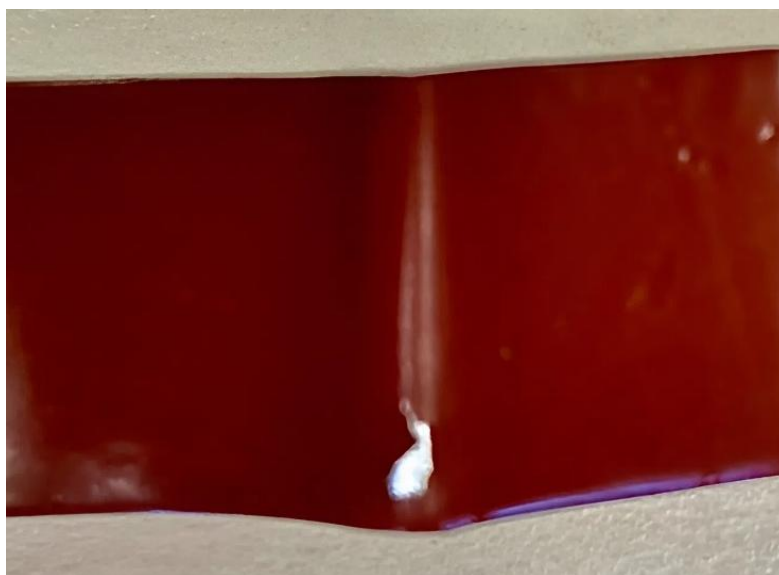


Рисунок 4.6 – Пример разрушения эпоксидного покрытия на пластинке из чёрной жести после изгиба вокруг стержня [фото автора]

При испытании пластинки изгибались вокруг стержней от самого наибольшего диаметром 20 мм. По результатам проведённых испытаний на 3-х

контрольных пластинках установлено, что эпоксидное покрытие выдерживает изгиб в 5 мм, в то время как покрытие на основе фторопластовых полимеров способно выдержать минимальную величину изгиба, составляющую 1 мм. Меньшая максимальная величина изгиба эпоксидного покрытия может быть обусловлена теми же причинами, что и его меньшая эластичность по сравнению с фторопластовым покрытием.

Высокая эластичность фторопластовых покрытий позволяет им растягиваться при изменении линейных размеров подложки, представленной поверхностью трубы, в результате перепадов температур и влажности. Кроме того, деформации положения трубопровода могут происходить в результате вспучивания или просадки грунта, что возможно в условиях больших амплитуд температур.

Более низкая эластичность эпоксидных покрытий может привести к растрескиванию и отслаиванию данного покрытия при воздействии аналогичных факторов, особенно при действии низких температур.

4.2 Оценка хладостойкости фторопластового покрытия

Для проведения испытания подготавливались 3 контрольных образца, предварительно обработанных по разработанному способу подготовки, с нанесённым отверждённым фторопластовым покрытием. Перед проведением испытания измерялась толщина покрытия, которая в среднем составила 90-110 мкм.

Измерение адгезии методом решётчатых надрезов с шагом 3 мм между надрезов показало адгезию покрытия 1 балл.

Кроме этого, подготавливались 2 образца для изучения поверхности покрытия после длительной выдержки при низкой температуре. Данные испытания показали отсутствие дефектов после выдержки покрытия при низкой температуре.

На рисунке 4.7 представлена микрофотография поверхности образца после выдержки в камере холода в течение 24 часов при температуре - (60 ± 3) °С. На микрофотографии можно увидеть, что на покрытии отсутствуют дефекты в виде трещин и растрескивания.



Рисунок 4.7 – Поверхность образца с фторопластовым покрытием после выдержки при - (60 ± 3) °С в течение 24 часов [фото автора]

Стойкость фторопластового покрытия к воздействию низких температур можно связать с его внутренним строением, которое характеризуется гибкостью макромолекул в широком диапазоне температур. Данное свойство позволяет сохранять данным полимерным покрытиям эластичность и упругость при отрицательных температурах.

4.3 Оценка стойкости фторопластового покрытия к изменению гидравлического и газового давления

Для испытания покрытий на стойкость к изменению гидравлического давления было подготовлено 4 образца, предварительно обработанных по разработанному способу подготовки, с нанесённым отверждённым фторопластовым покрытием. Перед проведением испытания была измерена толщина покрытия, которая составила 90-110 мкм.

После проведения цикла испытаний (методика описана во 2 главе диссертационной работы) покрытие было изучено на предмет отслоений и вздутий сразу после испытания, после 24 часов и после 48 часов после окончания испытания. По результатам отслоений и вздутий на покрытии выявлено не было. Измерение адгезии сразу после проведения испытаний методом решётчатых надрезов с шагом 3 мм между надрезов показало адгезию покрытия 1 балл.

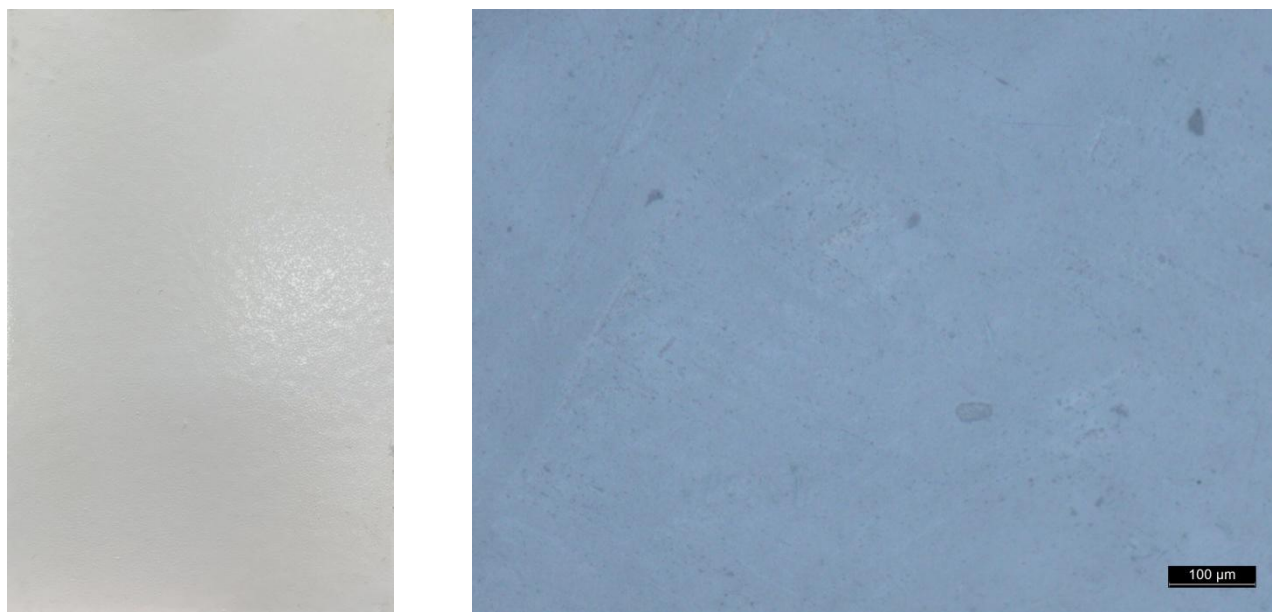
Для испытания покрытий на стойкость к изменению газового давления было подготовлено 4 образца, предварительно обработанных по разработанному способу подготовки, с нанесённым отверждённым фторопластовым покрытием. Перед проведением испытания была измерена толщина покрытия, которая составила 90-110 мкм.

После проведения 10 циклов испытания (методика описана во 2 главе диссертационной работы) покрытие было изучено на предмет отслоений и вздутий сразу после испытания, после 24 часов и после 48 часов после окончания испытания. По результатам на одном из образцов обнаружены вздутия (блистеры) на расстоянии не более 10 мм от кромки образца, что допускается при испытании полимерных лакокрасочных покрытий. Образование блистеров произошло, вероятно, из-за дефектов обработки поверхности у кромки образца перед нанесением покрытия или дефектов покрытия у кромки образца. Также блистеры могли образоваться из-за проникновения газа через незащищенный торец образца под покрытие. На рисунке 4.8 представлены примеры блистеров на покрытии.



Рисунок 4.8 – Пример блистеров на покрытии после проведения испытаний (макрофотография участка поверхности) [фото автора]

На других исследуемых образцах следов блистеринга и отслоений обнаружено не было при проверке после испытания, а также после 24 часов и 48 часов. На рисунке 4.9 представлен пример поверхности образца после испытания, а также микрофотография его поверхности после проведения испытания.



а)

б)

Рисунок 4.9 – Макрофотография участка поверхности образца после 10 циклов испытаний (а) и фотография поверхности образца после 10 циклов испытаний при увеличении $\times 10$ (б) [фото автора]

При изучении поверхности образцов после 10 циклов испытаний при помощи микроскопа Leica DMIL HC были обнаружены незначительные блистеры на микроуровне у кромки образца и их растрескивание. Наличие микроблистеров у кромки образца является допустимым. В центре образцов блистеров и трещин обнаружено не было.

Измерение адгезии сразу после проведения испытаний методом решётчатых надрезов с шагом 3 мм между надрезов показало адгезию покрытия 1 балл.

Испытание фторопластового покрытия на стойкость к изменению гидравлического и газового давления также показали эффективность разработанного метода предварительной подготовки поверхности, поскольку

покрытия показали достаточную адгезию к поверхности без образования вздутий и отслоения.

Таким образом, можно заключить, что фторопластовые покрытия (на примере эмали ФП-566) можно использовать в качестве внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов при нанесении их на поверхность, обработанную разработанным методом. В данном случае покрытия могут выдержать сбросы давлений в период гидравлических испытаний, проводимых на газопроводах, а также изменения газового давления в процессе регулирования загрузки магистрального газопровода, имеющей, как правило, сезонный характер.

4.4 Оценка защитных свойств фторопластового покрытия при испытании на водостойкость, стойкость в растворителе и стойкость к воздействию солевого тумана

Перед проведением испытания на каждый из вид испытания подготавливалось по 3 образца, предварительно обработанных по разработанному способу подготовки, с нанесённым отверждённым фторопластовым покрытием. Перед проведением испытаний на всех исследуемых образцах была замерена толщина сухой плёнки, которая составила 110-120 мкм.

После проведения испытания на водостойкость образцы изучались на наличие отслоений и вздутий, которых обнаружено не было. Измерение адгезии на всех образцах показало величину 1 балл. На рисунке 4.10 представлен участок одного из образцов после измерения адгезии методом решётчатого надреза.

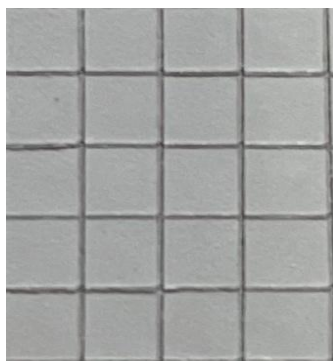


Рисунок 4.10 – Пример оценки адгезии методом решётчатого надреза после выдержки образца в воде в течение 240 часов [фото автора]

Аналогично проводились испытания на стойкость к действию растворителя с выдержкой в эксикаторе, наполненном бензином марки БР-2, в течение 2-х часов. После проведения испытания отслоений и вздутий на покрытии не обнаружено (рисунок 4.11), а его адгезия также составила 1 балл.

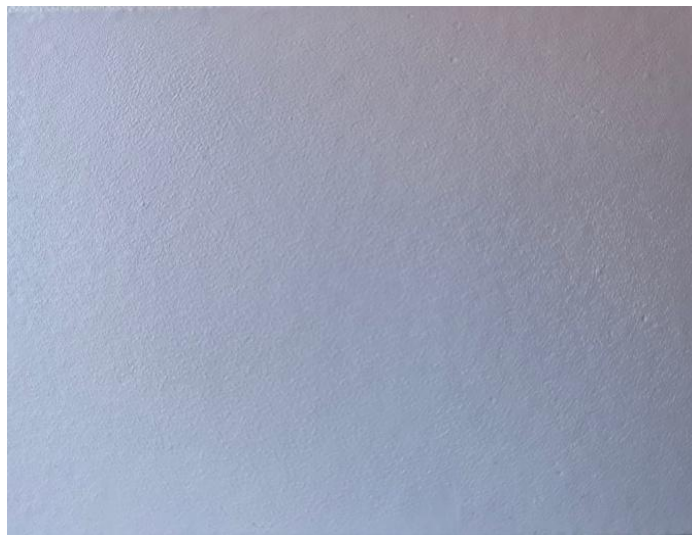


Рисунок 4.11 – Пример поверхности образца после испытаний в растворителе (бензине) [фото автора]

Испытания покрытия на стойкость к воздействию солевого тумана проводились в течение 240 часов. На рисунке 4.12 представлены образцы в камере соляного тумана после выдержки 240 часов.



Рисунок 4.12 – Образцы в камере соляного тумана после испытания [фото автора]

По результатам испытаний установлено, что все 3 испытуемых образца выдержали воздействие солевого тумана без отслоений и вздутий. Также отсутствуют следы видимой коррозии на расстоянии в 10 мм от кромки образцов. На рисунке 4.13 представлены образцы после проведения испытания.

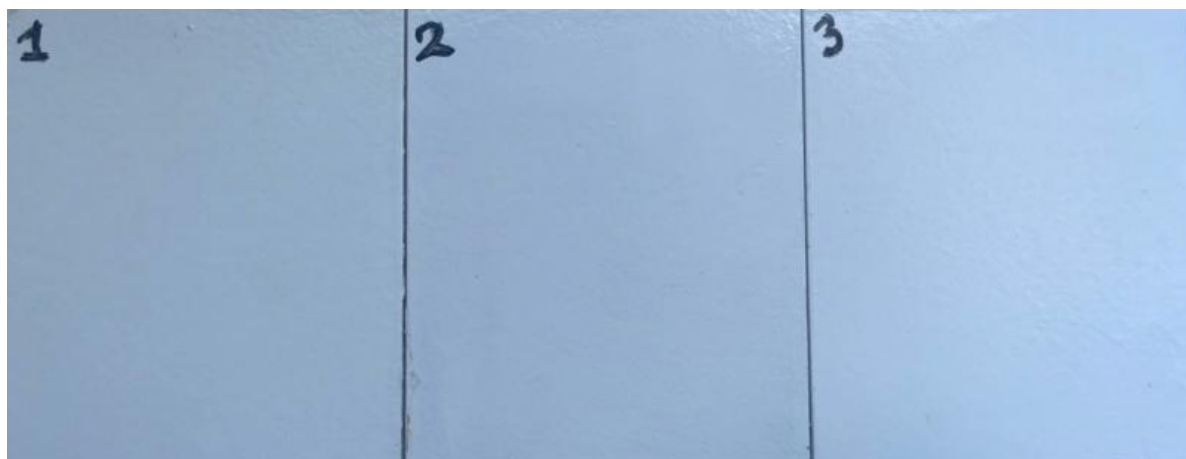


Рисунок 4.13 – Поверхность образцов после проведения испытания на стойкость к воздействию соляного тумана [фото автора]

Результат данных испытаний свидетельствует о соответствии фторопластовых покрытий требованиям нормативной документации. Величина адгезии после измерения составила 1 балл.

Высокие защитные свойства фторопластовых покрытий в рассматриваемых условиях можно связать с внутренним строением фторопластовых полимеров, где электроотрицательные атомы фтора «закрывают» углеродную цепочку. В связи с этим молекулы растворителя не могут приблизиться на расстояние, необходимое для реакции [42].

Таким образом, покрытия на основе фторопластовых полимеров можно рекомендовать, в том числе, в качестве защитных покрытий внутренней полости магистральных газопроводов. Данные покрытия могут позволить увеличить коррозионную стойкость стальной стенки трубопровода к некоторым коррозионно-активным компонентам природных газов, поскольку компонентный состав природного газа не является равномерным по всей длине газотранспортной системы.

4.5 Оценка сплошности фторопластового покрытия электроискровым методом

Для измерения сплошности покрытия электроискровым методом было также подготовлено 3 образца, предварительно обработанных по разработанному способу подготовки, с нанесённым отверждённым фторопластовым покрытием. Перед проведением испытаний на всех исследуемых образцах была замерена толщина сухой плёнки, которая составила 110-120 мкм.

По формуле (2.2) было рассчитано подаваемое минимальное напряжение, которое составило $V = 1,1$ кВ. При этом постоянная M при расчёте принималась равной 3294, так как покрытие имеет толщину менее 1 мм. Дополнительно измерялась сплошность покрытия при значении 1,2 кВ. На рисунке 4.14 представлен пример проведения испытания.



Рисунок 4.14 – Пример испытания образца на сплошность покрытия электроискровым методом дефектоскопом марки Elcometer 236 [фото автора]

После измерения сплошности пропусков в покрытии обнаружено не было. Высокие диэлектрические свойства фторопластовых покрытий обусловлены тем, что фторопласты являются неполярными полимерами, то есть их молекулы не обладают собственным электрическим моментом. Данные покрытия позволяют значительно уменьшить скорость коррозионных процессов за счёт того, что

создают дополнительно сопротивление, которое препятствует электрохимической коррозии.

4.6 Оценка гидравлической эффективности фторопластовых покрытий

4.6.1 Определение коэффициента эквивалентной шероховатости фторопластового и эпоксидного покрытия

Для оценки шероховатости полученных покрытий проводилось по 5 параллельных измерений на 2-х образцах на каждый из видов покрытия в различных участках образцов. При нанесении покрытий методом пневмораспыления на подготовленные пластины результаты измерения среднего арифметического отклонения профиля по среднему арифметическому 10 измерений на 2-х пластинах составили для эпоксидного покрытия $Ra = 0,42$ мкм, а для фторопластового $Ra = 0,37$ мкм.

Коэффициент эквивалентной шероховатости поверхности трубопровода является одной из основных величин, непосредственно влияющих на потери напора на преодоление сил трения газа о стенку трубопровода. По формуле (2.1) были определены коэффициенты эквивалентной шероховатости для труб, покрытых эпоксидным и фторопластовым покрытием, величина которых составила для эпоксидного покрытия $k_{э\text{э}} = 0,631$ мкм, а для фторопластового $k_{э\text{ф}} = 0,539$ мкм.

В литературе приводятся данные о том, что гидравлический предел шероховатости для труб большого диаметра составляет 3-4 мкм, который равен толщине вязкого ламинарного подслоя при турбулентном течении газа [45]. Таким образом, дополнительное уменьшение средней величины шероховатости не приносит эффекта. Из этого можно заключить, что эпоксидные и фторопластовые покрытия обладают примерно одинаковым потенциалом для обеспечения гидравлической эффективности газопровода. Тем не менее, стоит отметить, что в исследовании не рассматривались дополнительные факторы,

такие как поверхностная энергия полимеров, способная дополнительно оказывать влияние на толщину ламинарного подслоя.

4.6.2 Оценка потерь давления в трубопроводе при использовании внутреннего гладкостного покрытия

По методике, приведенной в [51], была проведена оценка потерь давления для двух типов газа: природного газа (ПГ на рисунке 4.15) с содержанием метана 98% и более и природного этансодержащего газа (ПГ этансодержащий на рисунке 4.15), доля транспортировки которого растёт. Компонентный состав природных газов представлен в приложении В. Установленным фактом является то, что потери давления по длине при транспортировке этансодержащего газа больше [35], что объясняется компонентным составом природного газа. Оценка потерь давления велась на основании разности начального давления (на выходе из компрессорной станции) и конечного давления (на входе в следующую компрессорную станцию). Разность выражается формулой (4.1):

$$\Delta P = P_H - P_K, \quad (4.1)$$

где P_H - начальное давление природного газа на выходе из компрессорной станции, МПа;

P_K - конечное давление природного газа на входе в следующую компрессорную станцию, МПа.

Конечное давление рассчитывается по формуле (4.2):

$$P_K = \sqrt{P_H^2 - \frac{Q^2 \cdot \lambda \cdot \Delta \cdot Z_{cp} \cdot T_{cp} \cdot L}{c^2 \cdot D_{BH}^5}}, \quad (4.2)$$

где Q – секундный объёмный расход природного газа, м³/с;

λ – коэффициент гидравлического трения;

Δ – относительная плотность природного газа;

Z_{cp} – средний коэффициент сжимаемости природного газа;

T_{cp} – средняя температура на участке магистрального газопровода, К;

L – длина участка магистрального газопровода, м;

c – расчётный коэффициент, величина которого принимается $c = 0,0384$;

$D_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр магистрального газопровода, м.

Для расчёта принималось, что начальное давление в участке магистрального газопровода $P_{\text{н}} = 9,5$ МПа, средняя температура природного газа на участке магистрального газопровода $T_{\text{ср}} = 283$ К, длина участка магистрального газопровода $L = 100$ км, внутренний диаметр $D_{\text{вн}} = 1396$ мм.

Коэффициент эквивалентной шероховатости, использующийся при расчёте коэффициента гидравлического трения, для труб без покрытия был принят равным $k_{\text{э}} = 0,01$ [61], для труб с гладкостным покрытием $k_{\text{эг}} = 0,003$ (равным толщине вязкого ламинарного подслоя).

На рисунке 4.15 представлен график падения давления по длине газопровода с установленной длиной участка 100 км, в зависимости от его суточной производительности при использовании гладкостного покрытия и без покрытия.

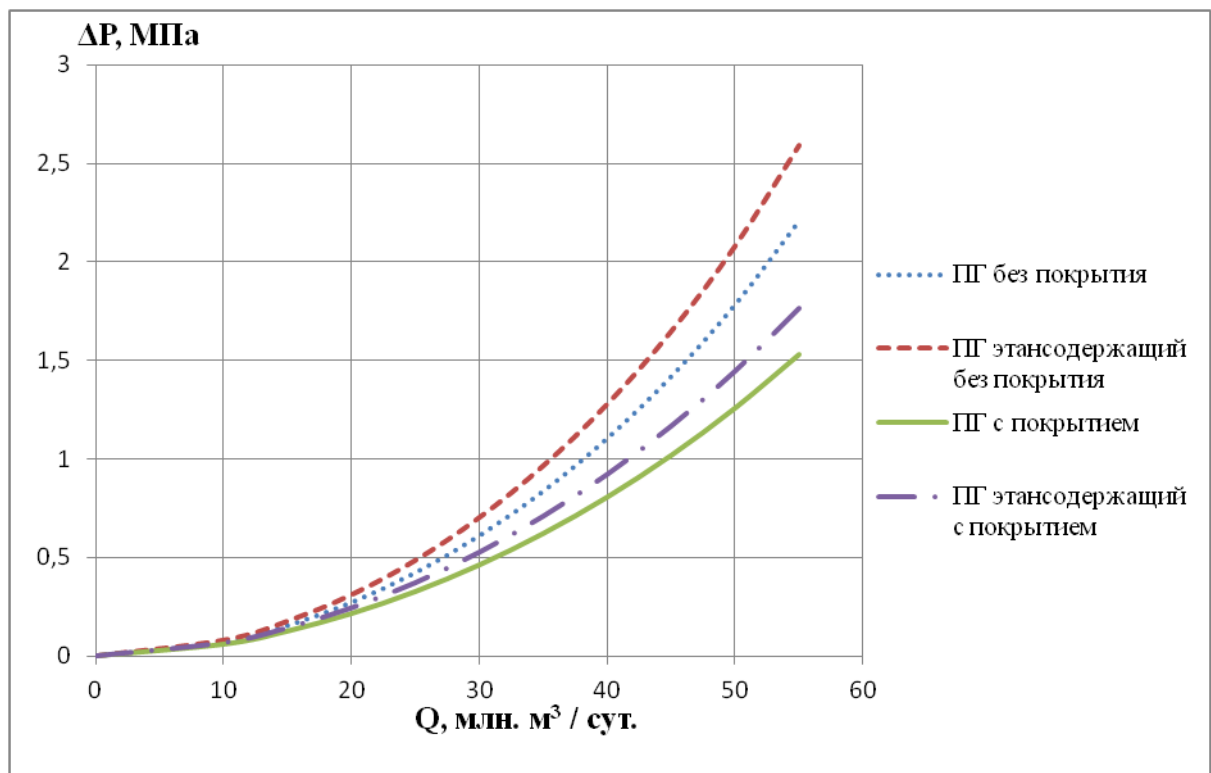


Рисунок 4.15 – График изменения потерь давления при выбранной длине газопровода при росте производительности: объёмный расход – Q , млн. м³/сут.;
потери давления – ΔP , МПа [составлено автором]

Из графика видно, что потери давления по длине трубопровода при использовании внутреннего гладкостного покрытия уменьшаются примерно в 1,5 раза, что особенно актуально при транспортировке газа с повышенным содержанием этана и компонентов далее по углеводородному ряду. Можно судить о том, что накопительный эффект потерь давления транспортировки этансодержащего газа без использования гладкостного покрытия приведёт к росту затрат на поддержание давления в магистральном газопроводе, а также к падению энергоэффективности.

4.7 Выводы по главе 4

В 4 главе произведена оценка базовых свойств перспективных в качестве гладкостных фторопластовых покрытий, а также произведён сравнительный анализ физико-механических свойств с применяющимся на сегодняшний день эпоксидными покрытиями.

Испытания покрытий на ударную прочность при стандартной и отрицательной температурах показали большую прочность фторопластового покрытия по сравнению с эпоксидным покрытием. Большая величина данного показателя может позволить обеспечить более надёжный монтаж и эксплуатацию газопровода. Испытания покрытий на прочность при растяжении и изгибную прочность также показали, что фторопластовое покрытие является более эластичным. Более низкая эластичность и более высокая хрупкость эпоксидных покрытий могут привести к потере ими адгезии и отслаиванию в период изменения линейных размеров трубопровода или его положения в результате воздействия совокупности физико-климатических факторов. Также фторопластовое покрытие показало стойкость к воздействию низких температур и стойкость к воздействию изменению газового и гидравлического давления.

На основании полученных результатов сравнительного анализа физико-механических характеристик эпоксидных и фторопластовых покрытий, с учетом применения для фторопластового покрытия специальной подготовки

поверхности, обеспечивающей прочное адгезионное сцепление фторопластового покрытия с поверхностью, можно рекомендовать замену эпоксидных на фторопластовые покрытия для магистральных газопроводов, расположенных в районах Крайнего Севера. Кроме этого, установлено, что фторопластовое покрытие обладает достаточной хладостойкостью и стойкостью к изменению гидравлического и газового давления (эксплуатационные свойства покрытия), что позволяет применять его в качестве внутреннего гладкостного покрытия магистральных газопроводов в районах Крайнего Севера.

Оценка защитных свойств фторопластового покрытия показала, что фторопластовые покрытия обладают необходимыми защитными свойствами для применения в качестве внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов.

В результате оценки коэффициента эквивалентной шероховатости фторопластового и эпоксидного покрытий установлено, что они имеют примерно одинаковый потенциал для обеспечения гидравлической эффективности газопровода, ограниченный толщиной вязкого ламинарного подслоя потока. Применение гладкостных покрытий при транспортировке природного газа с повышенным содержанием этана и более тяжелых компонентов позволяет снизить потери давления по длине примерно в 1,5 раза.

Таким образом, установлено, что фторопластовое покрытие обладает необходимым набором свойств для применения в качестве внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов в условиях Крайнего Севера и Арктики с целью повышения надёжности их эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации представлены новые научно-технологические решения по обеспечению адгезионной прочности фторопластовых лакокрасочных покрытий, наносимых на стальную поверхность, обработанную по разработанной специальной технологии подготовки, которые могут использоваться в качестве внутренних гладкостных покрытий магистральных газопроводов для повышения надёжности их работы в условиях Крайнего Севера и Арктики, что имеет существенное значение для перспективного развития газового комплекса страны.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы.

1. Проведённый научный анализ существующих технических решений в области применения внутренних гладкостных покрытий газопроводов показал, что на данный момент наибольшее распространение получили эпоксидные покрытия, которые характеризуются склонностью к охрупчиванию и растрескиванию при низких температурах. По результатам обзора выбран перспективный вариант гладкостного покрытия на основе фторопластовых полимеров, а также методы подготовки стальной поверхности для обеспечения адгезионной прочности покрытия.

2. Установлена зависимость шероховатости и морфологии стальной поверхности от мощности лазерного луча, его скорости и линиатуры. Показано, что наибольшее влияние на шероховатость и морфологию обработанной стальной поверхности оказывают мощность лазерного излучения, линиатура, а также совместное влияние скорости и линиатуры.

3. Разработана технология предварительной обработки стальной поверхности перед нанесением покрытия, включающая операции лазерной обработки по выбранным режимам и «холодного» фосфатирования для создания развитого микрорельефа поверхности.

4. Установлено, что наилучшие результаты адгезионной прочности достигаются при нанесении фторопластового покрытия на стальную поверхность,

обработанную по выбранным режимам лазерной обработки и «холодным» фосфатированием, имеющим состав: Мажеф (соль: марганец, железо, фосфор) (25 г/л), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 г/л), NaF (7 г/л).

5. Рекомендовано применение внутренних гладкостных хладостойких фторопластовых покрытий для магистральных газопроводов, эксплуатируемых в районах Крайнего Севера и Арктики, на основании комплексной оценки физико-механических и защитных свойств (в соответствии с нормативными документами) фторопластового покрытия на образцах, обработанных при помощи разработанной технологии предварительной подготовки.

6. На основании сравнительной оценки коэффициента эквивалентной шероховатости фторопластового и эпоксидного покрытий установлено, что их гидравлическая эффективность сопоставима и ограничена толщиной вязкого ламинарного подслоя газового потока в трубопроводе. Показано, что применение внутреннего гладкостного покрытия позволяет снизить потери давления на трения газового потока примерно в 1,5 раза, что особенно актуально при транспортировке этансодержащего газа, являющегося ценным сырьём для газохимических производств.

Перспективой дальнейших исследований является проработка технологических аспектов применения разработанной технологии предварительной подготовки поверхности на различных видах сталей для подготовки поверхности трубопровода перед нанесением фторопластового покрытия в качестве внутреннего гладкостного покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство № 1404551 А1 СССР, МПК С23С 22/82, С23С 22/73, С23С 22/83. Способ подготовки поверхности стали под полимерное покрытие : № 4121471 : заявл. 22.09.1986 : опубл. 23.06.1988 / Т. К. Коростелева, Я. Н. Липкин, Н. Н. Алдырова [и др.] ; заявитель УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ТРУБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.
2. Авторское свидетельство № 1704850 А1 СССР, МПК В05D 3/10. Способ модификации металлической поверхности перед нанесением лакокрасочного покрытия : № 4797680 : заявл. 28.02.1990 : опубл. 15.01.1992 / Г. П. Алексюк, В. Г. Баранов, А. Н. Красовский [и др.] ; заявитель ЛЕНИНГРАДСКОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "ПИГМЕНТ".
3. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1971 – 282 с.
4. **Азаров, В. А.** Возможности повышения адгезии перспективных гладкостных покрытий газопроводов / **В. А. Азаров** // Транспорт и хранение углеводородов : Тезисы докладов V Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных, Омск, 26 апреля 2024 года. – Омск: Омский государственный технический университет, 2024. – С. 117-119.
5. **Азаров, В. А.** Обеспечение адгезии фторопластового покрытия к стальной подложке / **В. А. Азаров**, Е. И. Пряхин // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 1(73). – С. 160-165. – DOI 10.46418/1990-8997_2024_1(73)_160_165.
6. **Азаров, В. А.** Перспективы использования предварительной лазерной обработки поверхности трубопроводов перед нанесением покрытий / **В. А. Азаров**, М. С. Иванов // Транспорт и хранение углеводородов - 2024 : Тезисы докладов III Всероссийской научной конференции, Санкт-Петербург, 03–05

апреля 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2024. – С. 4-6.

7. Васенин, А. Б. Ретроспективный анализ развития и перспективы применения трубопроводов с внутренним гладкостным покрытием / А. Б. Васенин, С. Е. Степанов, А. М. Зюзев [и др.] // Автоматизация и ИТ в нефтегазовой области. – 2022. – № 3(49). – С. 46-56.

8. Вейко, В.П. Лазерная очистка в машиностроении и приборостроении /В.П. Вейко, В.Н. Смирнов, А.М. Чирков, Е.А. Шахно. – СПб: НИУ ИТМО, 2013. – 103 с.

9. Вышемирский, Е.М. Влияние процесса сварки на внутреннее гладкостное покрытие трубопроводов и оценка допустимой ширины его удаления при сборке труб под сварку / Е. М. Вышемирский, А. В. Шипилов, В. И. Хоменко, А. В. Курочкин // Сварка и диагностика. – 2010. – № 5. – С. 38-4.

10. Герасимов, В. В. Внутреннее гладкостное и антикоррозионное покрытие для магистральных газопроводов общего назначения / В. В. Герасимов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2013. – № 7-8. – С. 109-111.

11. Гмурман, В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике: учеб. пособие. – 8-е изд., стер.– М.: Высшая школа, 2003 – 405 с.

12. ГОСТ 29309-92. Покрытия лакокрасочные. Определение прочности при растяжении = Paint coatings. Determination of tensile strength : национальный стандарт Российской Федерации : утверждён и введён в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 26.02.92 № 177 : введён вместо ОСТ 6-10-411-77 : дата введения 01.01.1993 / Подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 290 «Покрытия лакокрасочные» – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1993. – С.7.

13. ГОСТ 31149-2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза = Paint materials. Determination of adhesive by cross-

cut method : национальный стандарт Российской Федерации : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 08 сентября 2014 г. № 1017-ст : введён впервые : дата введения 01.09.2015 / Подготовлен ОАО «Научно-производственная фирма «Спектр ЛК» – Москва: Стандартиформ, 2014. – С. 16.

14. ГОСТ 31974-2012. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня = Paint materials. Method for determination of film strength while bending around cylindrical mandrel : национальный стандарт Российской Федерации : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 07 августа 2013 г. № 481-ст : введён впервые : дата введения 01.08.2014 / Подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 195 «Материалы лакокрасочные», ОАО «Научно-производственная фирма «Спектр ЛК» – Москва: Стандартиформ, 2014. – С. 14.

15. ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва = Paint materials. Pull-off test for adhesion: национальный стандарт Российской Федерации : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 08 ноября 2013 г. № 1379-ст : введён впервые : дата введения 01.08.2014 / Подготовлен ОАО «Научно-производственная фирма «Спектр ЛК» – Москва: Стандартиформ, 2014. – С. 15.

16. ГОСТ 32299-2025. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва = Coating materials. Pull-off test for adhesion : национальный стандарт Российской Федерации : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 марта 2025 г. № 190-ст : введён вместо ГОСТ 32299-2013 : дата введения 01.08.2025 / Подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью «К-М» (ООО «К-М») – Москва: Российский институт стандартизации, 2025. – С. 20.

17. ГОСТ 34395 – 2018. Материалы лакокрасочные. Электроискровой метод контроля сплошности диэлектрических покрытий на токопроводящих

основаниях = Paint materials. Spark test method for continuity inspection of dielectric coatings on conductive substrates : национальный стандарт Российской Федерации : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 мая 2018 г. № 260-ст : введён впервые : дата введения 01.01.2019 / Подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 195 «Материалы лакокрасочные», ООО «КОНСТАНТА» – Москва: Стандартинформ, 2018 .– С. 18.

18. ГОСТ 9.301-86. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования = Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. General requirements : национальный стандарт Российской Федерации : введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27.02.86 № 424 : введён вместо ГОСТ 9.301-78 : дата введения 01.07.1987 – Москва: Стандартинформ, 2010 .– С. 16.

19. ГОСТ 9.401 – 2018. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов = Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. General requirements and methods of accelerated tests on resistance to the influence of climatic factors : национальный стандарт Российской Федерации : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 сентября 2018 г. № 603-ст : введён вместо ГОСТ 9.401–91 : дата введения 01.07.2019 / Подготовлен ООО «Научно-производственное объединение “Лакокраспокрытие”» – Москва: Стандартинформ, 2018. – С.122.

20. ГОСТ 9.403 – 2022. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей = Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. Test methods for resistance to liquids static effect : национальный стандарт Российской Федерации : введён в действие Приказом Федерального агентства по

техническому регулированию и метрологии от 09 ноября 2022 г. № 1263-ст : введён вместо ГОСТ 9.403–80 : дата введения 01.02.2023 / Подготовлен Ассоциацией производителей, поставщиков и потребителей лакокрасочных материалов и сырья для их производства «Центрлак» (Ассоциация «Центрлак») – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – С. 14.

21. ГОСТ Р 53007-2008. Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе) = Paint materials. Rapid deformation (impact resistance) test method : национальный стандарт Российской Федерации : утверждён и введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 ноября 2008 г. № 316-ст: введён впервые: дата введения 01.09.2009 / Подготовлен ОАО «Научно-производственная фирма «Спектр ЛК» – Москва: Стандартиформ, 2009. – С. 12.

22. Григорьева, Т. А. Анализ эффективности эпоксиполимерного покрытия, модифицированного наночастицами оксида алюминия для защиты трубопроводов и металлоконструкций / Т. А. Григорьева // Нефтепромысловая химия : Материалы VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции., Москва, 24 июня 2021 года. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2021. – С. 104-107.

23. Грилихес, С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов / Под ред. П.М. Вячеславова – Изд. 5-е, перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1983 – 101 с.

24. Гриценко, А.И. Освоение месторождений этансодержащих газов – ключевой этап в развитии газовой промышленности России // Газохимия. – 2010. – №2 (12). – С.30-33.

25. Громов, О. В. Восемь лекций по гидравлике: учебник. Часть вторая / О.В. Громов, Р.Б. Гулиев, А.В. Арефьев. СПб.: Университет при МПА ЕврАзЭС, 2024 – 199 с.

26. Залесова, А. В. Особенности применения внутритрубных гладкостных покрытий / А. В. Залесова, Н. Г. Думицкая // Инновационная наука. – 2017. – Т. 3. – № 4. – С. 43-46.
27. Ишков, А. Г. Инновационные решения по повышению энергоэффективности в газовой отрасли / А. Г. Ишков, К. В. Романов, И. А. Яценко [и др.] // Газовая промышленность. – 2025. – № 2(877). – С. 70-81.
28. Казаринов, И. А. Холодное фосфатирование низкоуглеродистой стали марки Ст3 / И. А. Казаринов, Н. А. А. М. А. Аль, Н. М. Трепак, Л. А. Исайчева // Евразийский союз ученых. – 2016. – № 3-4(24). – С. 101-105.
29. Ларюхин, А. И. Мониторинг физико-химических характеристик углеводородов для контроля и совершенствования добычи, подготовки и транспортировки продукции Уренгойского нефтегазоконденсатного комплекса / А. И. Ларюхин, Л. Н. Еремина, Р. А. Митницкий // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2013. – № 4(15). – С. 106-112.
30. Логинов, Б.А. Российские фторполимеры: история, технологии, перспективы / Б. А. Логинов, А. Л. Виллемсон, В. М. Бузник. – М. : [б. и.], 2013. – 320 с.
31. Малюков, В. П. Особенности эксплуатации газопроводов в сложных климатических условиях крайнего севера на примере бованенковского месторождения / В. П. Малюков, И. Ф. Шагбанов // Вестник РАЕН. – 2020. – Т. 20, № 3. – С. 86-89.
32. Махмутов, А. Р. Фото- и термореактивные эпоксидные покрытия для внутренних поверхностей газопроводных магистралей / А. Р. Махмутов, А. Р. Гареев // Территория Нефтегаз. – 2019. – № 12. – С. 45.
33. МиниМаркер 2 [Электронный ресурс]. – URL: <https://newlaser.ru/ru/oborudovanie/lazernye-sistemy-gravirovki-i-markirovki/sistemy-serii-minimarker/> (дата обращения: 07.08.2025) – Режим доступа: свободный.
34. Михайлов, С. Б. Эффективность абляции металлов сканирующим пучком импульсного излучения волоконного Yb:YAG лазера наносекундного

диапазона длительности / С. Б. Михайлов, С. Г. Горный, Н. В. Жуков // Физика и химия обработки материалов. – 2021. – № 3. – С. 5-23. – DOI 10.30791/0015-3214-2021-3-5-23.

35. Модестова, С. А. Обоснование эффективности смешения сеноманского и этансодержащего газов / С. А. Модестова, В. А. Азаров, А. А. Лягова // Газовая промышленность. – 2022. – № 7(835). – С. 86-93.

36. Муравьев, А. В. Гидрогазодинамика: учеб. пособие / А. В. Муравьев, Н. Н. Кожухов, И. Г. Дроздов. ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2018 – 334 с.

37. Палиивец, М. С. Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических значений коэффициента Дарси при определении эквивалентной шероховатости стенок в металлополимерном трубопроводе / М. С. Палиивец, В. Л. Снежко // Инновации и инвестиции. – 2021. – № 6. – С. 147-150.

38. Патент № 2049102 С1 Российская Федерация, МПК C09D 127/18, C09D 5/12. грунтовка под фторопластовое покрытие : № 5032506/05 : заявл. 17.03.1992 : опубл. 27.11.1995 / А. В. Мележик, С. В. Сухоставец, Л. В. Макарова, И. В. Монахова.

39. Патент № 2828891 Российская Федерация, МПК B23K 26/00 (2014.01); СПК B23K 26/00 (2024.08). Способ подготовки поверхности углеродистых и низколегированных сталей к нанесению полимерных покрытий. Заявка № 2024111457 : заявл. 25.04.2024 : опубл. 21.10.2024 / Е. И. Пряхин, **В. А. Азаров** ; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 11 с..

40. Продоус, О. А. Таблицы для гидравлического расчета труб напорных из полиэтилена : Справочное пособие / О. А. Продоус. – Санкт-Петербург : Издательство "Диалог", 2008. – 203 с.

41. Пряхин, Е. И. Влияние качества подготовки поверхности труб для теплосетей на их коррозионную стойкость при эксплуатации в условиях

подземного залегания / Е. И. Пряхин, Д. А. Прибыткова // Черные металлы. – 2023. – № 11. – С. 97-102. – DOI 10.17580/chm.2023.11.15.

42. Пряхин, Е. И. Исследование защитных свойств фторопластовых полимерных составов на стальных образцах с целью перспективы их применения для внутренних покрытий магистральных газопроводов / Е. И. Пряхин, **В. А. Азаров** // Черные металлы. – 2025. – № 4. – С. 62-66. – DOI 10.17580/chm.2025.04.10.

43. Пряхин, Е. И. Повышение адгезии фторопластовых покрытий к стальным поверхностям труб с перспективой их использования в газотранспортных системах / Е. И. Пряхин, **В. А. Азаров** // Черные металлы. – 2024. – № 3. – С. 69-75. – DOI 10.17580/chm.2024.03.11.

44. Пряхин, Е.И. Применение внутренних покрытий с целью повышения эффективности транспортировки природного газа и снижения коррозионных повреждений стенки трубопровода / Е. И. Пряхин, **В. А. Азаров**, А. П. Петкова, С. А. Модестова // Нефтегазовое дело. – 2023. – Т. 21, № 6. – С. 236-251. – DOI 10.17122/ngdelo-2023-6-236-251.

45. Сальников, С. Ю. О гидравлической эффективности магистральных газопроводов большого диаметра / С. Ю. Сальников, В. А. Щуровский, В. М. Простокишин // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2018. – № 2(34). – С. 28-35.

46. Седых, А.Д. Внутренние покрытия труб на магистральных газопроводах / А.Д. Седых, Л.Г. Белозеров, З.Т. Галиуллин [и др.]. – М.: ООО "ИРЦ Газпром", 2006. – 196 с.

47. Системы покрытий [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.s-kraski.ru/tuapse/catalog/tipovie-resheniya> (дата обращения: 06.08.2025) – Режим доступа: свободный.

48. Скоробогатов, В. А. Роль сеноманского газа Западной Сибири в становлении и развитии газовой отрасли промышленности России в XX и XX

веках / В. А. Скоробогатов, Д. Я. Хабибуллин // Научный журнал Российского газового общества. – 2021. – № 2(30). – С. 6-16.

49. Старикова, Е. Ю. Защитные фосфатные покрытия металлов / Е. Ю. Старикова, Л. А. Фейлер // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. – № 6(142). – С. 46-50. – DOI 10.26730/1999-4125-2020-6-46-50.

50. СТО Газпром 2-2.2-180-2007. Технические требования на внутреннее гладкостное покрытие труб для строительства магистральных газопроводов / ОАО "Газпром". – Москва : ОАО "Газпром", 2008 (Москва : Изд. дом "Полиграфия"). - 12 с.

51. СТО Газпром 2-3.5-051-2006. Нормы технологического проектирования магистральных газопроводов. – М.: ОАО «Газпром», 2006. – 205 с.

52. Сухарев, М. Г. Распределение компонентного состава газа по трубопроводам газотранспортной системы / М. Г. Сухарев, А. С. Казак, Е. В. Фомина // Территория Нефтегаз. – 2019. – № 9. – С. 70-79.

53. Сциборовская, Н.Б. Оксидные и цинкофосфатные покрытия металлов. – Москва : Оборонгиз, 1961. – 170 с.

54. Транспортировка и подземное хранение природного газа «Газпром» [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.gazprom.ru/f/posts/34/784381/map-transport-2024-ru.png> (дата обращения: 04.08.2025) – Режим доступа: свободный.

55. Тулинов, А. Б. Влияние модифицирования поверхности на адгезионную прочность соединений металлов с композиционными материалами / А. Б. Тулинов, А. В. Шубенков // Сервис в России и за рубежом. – 2014. – № 1(48). – С. 138-144.

56. Харионовский, В. В. Магистральные газопроводы: натурные исследования как основа проектов / В. В. Харионовский // Газовая промышленность. – 2025. – № S1(878). – С. 66-73.

57. Эмаль ФП-566 темно-серая [Электронный ресурс]. – URL: <https://lakokraska-ya.ru/emal-fp-566> (дата обращения: 06.08.2025) – Режим доступа: свободный.
58. Abdou, M.I. et al. Influence of surface modified ilmenite / melamine formaldehyde composite on the anticorrosion and mechanical properties of conventional polyamine cured epoxy for internal coating of gas and oil transmission pipelines // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 113. – pp. 1–14. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2017.08.003.
59. Aksu, E. Thermosets for pipeline corrosion protection // *Thermosets Structure Properties and Applications Second Edition*. – 2018. – pp. 453–476. – DOI 10.1016/B978-0-08-101021-1.00014-9.
60. Ali, M.R.R. Adhesion-Diffusional-Based Corrosion Protection Mechanisms of Polyaniline-Primed Fluoropolymer Coatings / M. R. R. Ali, S. D. Tigno, Ja. S. Honeyman, E. B. Caldona // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2024. – Vol. 6, №. 5. – pp. 2719-2732. – DOI 10.1021/acsapm.3c02944.
61. Amiaga, J. V. Groove formation on metal substrates by nanosecond laser removal of melted material / J. V. Amiaga, S. A. Vologzhanina, A. Ramos-Velazquez [et al.] // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, No. 12. – DOI 10.3390/met11122026.
62. Asidin, M.A. et al. Review on the applications and developments of drag reducing polymer in turbulent pipe flow // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 27, № 8. – pp.1921–1932. – DOI 10.1016/j.cjche.2019.03.003.
63. Baby, M. et al. Universal adhesion promoters for enhanced adhesion on metal and polymeric substrates // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2025. – Vol. 140. – P.104103. – DOI 10.1016/j.ijadhadh.2025.104013.
64. Bahlakeh, G. New detailed insights on the role of a novel praseodymium nanofilm on the polymer / steel interfacial adhesion bonds in dry and wet conditions : An integrated molecular dynamics simulation and experimental study /G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2018. – Vol. 85. – pp. 221–236. – DOI 10.1016/j.jtice.2018.01.013.

65. Balakai, V.I. et al. Properties of Composite Electrolytic Coating Nickel – Cobalt – Aluminum Oxide – Fluoroplastic // *Inorganic Materials Applied Research*. – 2018. – Vol. 9, № 2. – pp. 317–322. – DOI 10.1134/S2075113318020041.
66. Bayram, T.C. FP-based formulations as protective coatings in oil/gas pipelines / T. C. Bayram, N. Orbey, R. Y. Adhikari, M. Tuominen // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – Vol. 88. – pp. 54-63. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2015.06.028.
67. Botros, K.K. Tools and Methods for Internal Pipe Coating Evaluation for Gas Transmission Systems / K.K. Botros, M. Piazza, D. Abayarathna // *Proceedings of the Biennial International Pipeline Conference IPC*. – 2012. – Vol. 1. – pp. 115–125.
68. Bouledroua, O. Effect of Sandblasting on Tensile Properties, Hardness and Fracture Resistance of a Line Pipe Steel Used in Algeria for Oil Transport / O. Bouledroua, M. Hadj Meliani, Z. Azari [et al.] // *Journal of Failure Analysis and Prevention*. – 2017. – Vol. 17, No. 5. – pp. 890-904. – DOI 10.1007/s11668-017-0313-4.
69. Cui, C. et al. Research and Application of Solvent-Free Internal Drag Reducing Epoxy Coating for Non-Corrosive Gas Transmission Service // *Iop Conference Series Earth and Environmental Science*. – 2019. – Vol. 252, № 2. – P. 022055. – DOI 10.1088/1755-1315/252/2/022055.
70. Ebnesajjad, S. Fabrication and Processing of Polytetrafluoroethylene Dispersions // *Introduction to Fluoropolymers Materials Technology and Applications A Volume in Plastics Design Library Second Edition*. – 2020. – pp. 149–167. – DOI 10.1016/B978-0-12-819123-1.00009-4.
71. Fedosov, S. Phosphate coatings as a way to protect steel reinforcement from corrosion /S.Fedosov, V.Roumyantseva, V.Konovalova // *MATEC Web of Conf. International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment: Mechanical Engineering and Materials Science (ICMTMTE 2019)*, Sevastopol, Russia, September 9-13, – 2019. – Vol. 298. – P. 00126. – DOI 10.1051/mateconf/201929800126.

72. Galedari, S.A. A Comprehensive Review of Corrosion Resistance of Thermally-Sprayed and Thermally-Diffused Protective Coatings on Steel Structures / S. A. Galedari, F. Azarmi, A. Mahdavi [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. – 2019. – Vol.28, №4. – pp. 645–677. – DOI 10.1007/s11666-019-00855-3.
73. Gao, Z. Steel surface phosphatization technology of pretreatment before thermal spraying: пат. CN 104250790; заявл. 28.06.2013; опубл. 31.12.2014.
74. Golikov, N.I. Study of the mechanical properties of the gas pipeline metal after long-term operation in conditions of the North / N.I. Golikov, M.M. Sidorov, I.I. Sannikov, A.K. Rodionov // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. – 2020 – Vol.86, №6. – pp.48-54. – DOI 10.26896/1028-6861-2020-86-6-48-54.
75. Guan, Ch. Evaluation of the tribological and anti-adhesive properties of different materials coated rotary tillage blades / Ch. Guan, J. Fu, Zh. Cui [et al.] // Soil & Tillage Research. – 2021. – Vol. 209. – P. 104933. – DOI 10.1016/j.still.2021.104933.
76. Hu, S.H. et al. Study of Test Method for Adhesion of Hydrophobic Insulating Coating on Insulator Metal Fitting Surface // 7th IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application Ichve 2020 Proceedings. – 2020. – pp. 9–12. – DOI 10.1109/ICHVE49031.2020.9279484.
77. Huang, Z. et al. Experimental research on the drag reduction mechanism of natural gas drag reduction agent and its industrial field test // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53, № 31. – pp. 12494–12501. – DOI 10.1021/ie501478h.
78. Huang, Z. et al. Experimental research on the drag reduction technology of nature gas pipeline transportation // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 361–363. – pp. 982–989. – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.361-363.982.
79. Iezzi, R. A. Acrylic-fluoropolymer mixtures and their use in coatings / R. A. Iezzi, S. Gaboury, K. Wood // Progress in Organic Coatings. – 2000. – Vol. 40, №. 1-4. – pp. 55-60.

80. Ijaola, A. O. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review / A. O. Ijaola, E. Asmatulu, P. K. Farayibi // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 83. – P. 103544. – DOI 10.1016/j.jngse.2020.103544.

81. ISO 15741:2016 Paints and varnishes – Frictionreduction coatings for the interior of on- and offshore steel pipelines for non-corrosive gases.

82. Jofre-Reche, J.A. et al. Improvement in Adhesion, Abrasion Resistance, and Aging of Polyurethane Coatings Prepared with Polycarbonate Diol for Internal Pipelines // *Journal of Materials in Civil Engineering*. – 2017. – Vol. 29, № 10. – P. 06017009 – DOI 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002005.

83. Keresten, A. Advanced liquid epoxy and polyurethane materials: Internal and external coatings for pipeline and tubing protection / A. Keresten, S. Ostanin, V. Zuev // *E3S Web of Conferences : 2nd International Conference on Corrosion in the Oil and Gas Industry 2020, Corrosion 2021, Saint-Petersburg, 14–16 декабря 2020 года*. – Saint-Petersburg: EDP Sciences. – 2021. – Vol. 225. – P. 05004 – DOI 10.1051/e3sconf/202122505004.

84. Khalid, H. U. Permeation Damage of Polymer Liner in Oil and Gas Pipelines: A Review / H. U. Khalid, M. Ch. Ismail, N. Nosbi // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, No. 10. – P. 2307. – DOI 10.3390/polym12102307.

85. Kumar, S. Advances in drag-reduction methods related with boundary layer control – A review / S. Kumar, K. M. Pandey, K. K. Sharma // *Materials Today: Proceedings, Kancheepuram, Tamilnadu, 22 апреля 2020 года*. – Kancheepuram, Tamilnadu, 2020. – Vol. 45 – pp. 6694-6701. – DOI 10.1016/j.matpr.2020.12.150.

86. Liao, Ke. Xi. Local corrosion characteristics of a graphene-oxide-modified inner coating / Ke. Xi. Liao, X. X. Li, Yi. Jiang [et al.] // *Journal of Central South University*. – 2020. – Vol. 27, No. 11. – pp. 3213-3226. – DOI 10.1007/s11771-020-4541-5.

87. Luo, Y. Advanced progresses in nature gas pipelining applying different drag reduction/energy saving technologies: A review / Y. Luo, Y. Liu, D.Y. Zhang //

European Journal of Environmental and Civil Engineering. – 2015. – Vol. 19, № 8. – pp. 931–949. – DOI 10.1080/19648189.2014.985852.

88. Luo, Y. et al. Advances of drag-reducing surface technologies in turbulence based on boundary layer control // Journal of Hydrodynamics. – 2015. – Vol. 27, № 4. – pp. 473–487. – DOI 10.1016/S1001-6058(15)60507-8.

89. Ma, K. Innovative strategy for corrosion protection and drag reduction in coiled tubing: Design, fabrication, and performance evaluation / K. Ma, L. Zhang, H. Ma [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 499. – P. 156536. – DOI 10.1016/j.cej.2024.156536.

90. Ma, Y. et al. Effects of a new drag reduction agent on natural gas pipeline transportation // Advances in Mechanical Engineering. – 2019. – Vol. 11, № 10. – pp. 1–12. – DOI 10.1177/1687814019881923.

91. Moradi, S. et al. Experimental investigation on application of industrial coatings for prevention of asphaltene deposition in the well-string // Journal of Petroleum Science and Engineering – 2019. – Vol. 181. – P. 106095. – DOI 10.1016/j.petrol.2019.05.046.

92. Nadirov, K.S. The study of the gossypol resin impact on adhesive properties of the intermediate layer of the pipeline three-layer rust protection coating / K. S. Nadirov, M. K. Zhantasov, B. A. Sakybayev [et al.] // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2017. – Vol. 78. – P. 195-199. – DOI 10.1016/j.ijadhadh.2017.07.001.

93. Pavlov, A. A. Anti-Frictional Copper-Fluoroplast Coating for Parts of Power Equipment / A. A. Pavlov, E. S. Soboleva // Chemical and Petroleum Engineering. – 2021. – Vol. 57, № 1-2. – pp. 56-59. – DOI 10.1007/s10556-021-00894-0.

94. Paz-Gomez, G. et al. Water-Repellent Fluoropolymer-Based Coatings // Coatings. – 2019. – Vol. 9, № 5. – P. 293. – DOI 10.3390/coatings9050293.

95. Peng, J. Robust and multifunctional superamphiphobic coating toward effective anti-adhesion / J. Peng, S. Yuan, H. Geng [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 428. – P. 131162. – DOI 10.1016/j.cej.2021.131162.

96. Pryakhin, E. I. Comparative analysis of the use of epoxy and fluoroplastic polymer compositions as internal smooth coatings of the inner cavity of steel main gas pipelines / E. I. Pryakhin, **V. A. Azarov** // CIS Iron and Steel Review. – 2024. – Vol. 28. – pp. 93-98. – DOI 10.17580/cisirs.2024.02.16.

97. Pulikkalparambil, H. Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers / H. Pulikkalparambil, S. Siengchin, J. Parameswaranpillai // Nano-Structures and Nano-Objects. – 2018. – Vol. 16. – P. 381-395. – DOI 10.1016/j.nanoso.2018.09.010.

98. Salnikov, A.V. et al. Experimental Evaluation of the Adhesion Properties of the Internal Smoothness Coating of Pipelines to the Asphalt-and-oil-paraffin Deposits of Oil from the Yarega Field // Socar Proceedings. – 2020. – № 5. – pp. 51–58 – DOI 10.5510/OGP20200100423.

99. Selivanova, N.M. Protecting properties of composite fluoroplastic coatings / N. M. Selivanova, G. Ya. Vyaseleva, A. A. Konopleva [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75, № 7. – pp. 1157-1161. – DOI 10.1023/A:1020736918242.

100. Shinkin, V. N. Springback coefficient of the main pipelines' steel large-diameter pipes under elastoplastic bending / V. N. Shinkin // CIS Iron and Steel Review. – 2017. – Vol. 14. – pp. 28-33. – DOI 10.17580/cisirs.2017.02.06.

101. Skiba, E. D. Energy Saving in the Main Gas Pipeline Transport / E. D. Skiba, V. V. Shaposhnikov, E. V. Kocharyan // 2018 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies, FarEastCon 2018, Vladivostok, 03–04 октября 2018 года. – EN: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2019. – P. 8725183. – DOI 10.1109/EastConf.2019.8725183.

102. Skvortsov, B. V. Metrological analysis of a system for management of the application of coatings on the inner surface of pipes / B. V. Skvortsov, M. I. Zaretskaya, S. A. Borminskii // *Measurement Techniques*. – 2014. – Vol. 57, №. 1. – pp. 29-35. – DOI 10.1007/s11018-014-0402-7.

103. Sletfjerding, E. Friction factor in high-pressure gas pipelines in the North Sea / E. Sletfjerding, J.S. Gudmundsson, K. Sjoen // *SPE Proceedings Gas Technology Symposium*. – 2000. – pp. 459–467.

104. Smorodova, O. V. Composite gas pipelines: Prospects of energy conservation / O. V. Smorodova, S. V. Kitaev, I. R. Baikov // *Journal of Physics: Conference Series, Saratov, 30 октября – 01.2018 года*. Vol. 1111. – Saratov: Institute of Physics Publishing, 2018. – P. 012069. – DOI 10.1088/1742-6596/1111/1/012069.

105. Soboleva, E.S. Composition and Properties of Aqueous Fluoroplastic Dispersion for Deposition of Metal–Polymer Coatings / E. S. Soboleva, S. G. Koshel', N. V. Lebedeva, E. A. Indeikin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2021. – Vol. 94, № 12. – pp. 1608-1613. – DOI 10.1134/S1070427221120065.

106. Starostina, I.A. Adhesion of polymers: New approaches to determination of surface properties of metals / I. A. Starostina, D. A. Nguyen, E. V. Burdova, O. V. Stoyanov // *Polymer Science, Series D*. – 2013. – Vol. 6, №. 1. – pp. 1-4. – DOI 10.1134/S1995421213010127.

107. Studenekin, G. Phosphating of steel in low-temperature solution / G. Studenekin, D. Mazurova, A. Abrashov [et al.] // *METAL 2021 - 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings : 30, Brno, Virtual, 26–28 мая 2021 года*. – Brno, Virtual. – 2021. – pp. 748-753. – DOI 10.37904/metal.2021.4177.

108. Taghavi, N. Economic investigation on the use of internal coating for natural gas trunk-lines // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2013. – Vol. 91, № 9. – pp. 1725–1730. – DOI 10.1016/j.cherd.2013.03.012.

109. Tian, G. Focus on Bioinspired Textured Surfaces toward Fluid Drag Reduction: Recent Progresses and Challenges / G. Tian, Y. Zhang, X. Feng, Y. Hu //

Advanced Engineering Materials. – 2022. – Vol. 24, № 1. – P.2100696 – DOI 10.1002/adem.202100696.

110. Varley, R.J. Polymer coatings for oilfield pipelines / R.J. Varley, K.H. Leong // Springer Series in Materials Science. – 2016. – Vol. 233. – pp. 385–428. – DOI 10.1007/978-94-017-7540-3_14.

111. Wan, Ya. An anti-corrosion and drag-reducing solvent-free coating with wet adhesion and self-curing capabilities / Ya. Wan, D. Lai, Ch. Qin [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2024. – Vol. 193. – P. 108536. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2024.108536.

112. Wang, X. et al. Characterization of Graphene Reinforced Epoxy Coatings for Internal Surface of Oil and Gas Pipelines // Pipelines 2019 Multidisciplinary Topics Utility Engineering and Surveying Proceedings of Sessions of the Pipelines 2019 Conference. – 2019. – pp. 478–484 – DOI 10.1061/9780784482506.050.

113. Wei, Y. A versatile thin polysiloxane composite coating targeting for threads endowed with properties of anti-corrosion and friction reduction / Yu. Wei, F. Xu, L. Meng [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 172. – P. 107131. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2022.107131.

114. Wu, W. Preparation of nanocomposite inner coating for natural gas pipeline / W. Wu, T. Liu, Qi. Zhou // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 581, № 1. – pp. 287–301. – DOI 10.1080/00150193.2021.1902767.

115. Yang, X. H. Aerodynamic evaluation of an internal epoxy coating in nature gas pipeline / X. H. Yang, W. L. Zhu, Z. Lin, J. J. Huo // Progress in Organic Coatings. – 2005. – Vol. 54, № 1. – pp. 73–77. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2005.04.001.

116. Zakaria, N. S. Performance and Critical Issues of Polymer Liners in Pipeline Industry: A review / N. S. Zakaria, Z. M. A. Merican, M. F. Hamza // Materials Today: Proceedings, Langkawi, 28–29 ноября 2017 года. – Langkawi, 2019. – 2019. – Vol. 16. – pp. 2389–2397. – DOI 10.1016/j.matpr.2019.06.143.

117. Zang, G. et al. Study on flow frictional characteristics of bi-metal lining pipes // *Procedia Engineering*. – 2011. – Vol. 24. – pp. 568–572. – DOI 10.1016/j.proeng.2011.11.2697.

118. Zhang, K. et al. Influence of laser substrate pretreatment on anti-adhesive wear properties of WC/Co-based TiAlN coatings against AISI 316 stainless steel // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 57. – pp. 101–114. – DOI 10.1016/j.ijrmhm.2016.03.004.

119. Zhukov, V. E. Heat Transfer and Pressure Drop during Circulation of Non-Azeotropic Mixture in Heated Channel with Spiral Intensifiers / V. E. Zhukov, N. N. Mezentseva // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 2024. – Vol. 33, № 4. – pp. 734-749. – DOI 10.1134/S1810232824040064.

120. Zyryanov, M.A. Analysis of wood resources in the regions of the Far North / M. A. Zyryanov, S. O. Medvedev, I. G. Milyaeva, E. V. Petrova // *Journal of Agriculture and Environment*. – 2022. – №2(22). – P.1 – DOI 10.23649/jae.2022.2.22.01.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении результатов диссертации

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Научно-производственное
предприятие Волоконно-Оптического и
Лазерного оборудования»

В.М. Журба

Дата « 08 » 02 2025 г.

М.П.



АКТ (СПРАВКА)

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации

Азарова Владимира Александровича соискателя ученой степени по
научной специальности 2.6.17. Материаловедение

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: начальник отдела НИО А.Э. Пуйша

Члены комиссии: начальник лаборатории НИЛ ЛТ М.В. Волков,
зам. начальника лаборатории НИЛ ЛТ М.С. Шляхтин

составили настоящий акт (справку) о том, что результаты диссертации на тему «Разработка технологии повышения адгезионной прочности гладкостного хладостойкого фторопластового покрытия магистральных газопроводов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17. Материаловедение, могут быть использованы в производственной деятельности ООО «Научно-производственное предприятие Волоконно-Оптического и Лазерного оборудования» на собственном лазерном оборудовании в виде рекомендаций для предварительной подготовки поверхности изделий из углеродистых и низколегированных сталей перед нанесением полимерных лакокрасочных покрытий, включающей операции предварительной лазерной обработки и холодного фосфатирования. Данный вид обработки позволяет повысить адгезионную прочность лакокрасочных покрытий к стальной поверхности различных изделий.

Использование указанных результатов позволяет повысить срок службы лакокрасочных покрытий и снизить затраты на планово-предупредительный ремонт.

Решение принято членами комиссии ООО «НПП ВОЛО»

Председатель комиссии

начальник отдела НИО, к.т.н.  А.Э. Пуйша

Члены комиссии:

начальник лаборатории НИЛ ЛТ  М.В. Волков

зам. начальника лаборатории НИЛ ЛТ  М.С. Шляхтин

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Патент на изобретение



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Составы природных газов

Таблица В.1 – Компонентные составы природных газов [составлено автором]

Компонент	Мольные доли, %	
	Природный газ (на примере газа сеноманских залежей)	Жирный природный газ (этансодержащий)
метан	96,2100	89,8401
этан	3,0100	6,5763
пропан	0,0331	2,0959
и-бутан	0,0343	0,2731
н-бутан	0,0044	0,2524
нео-пентан	0,0028	0,0000
и-пентан	0,0012	0,0478
н-пентан	0,0010	0,0295
гексаны	0,0089	0,0170
бензол	0,0014	0,0000
гептаны	0,0118	0,0000
азот	0,2430	0,2164
двуокись углерода	0,4270	0,6279
гелий	0,0053	0,0000
октаны	0,0033	0,0000
метанол	0,0000	0,0226