

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

На правах рукописи

Анакина Дарья Анатольевна



РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО ПОЛИМЕРНОГО
КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТАЛЬНЫХ ТРУБ
ТЕПЛОСЕТЕЙ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ТРУБОПРОВОДОВ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ И ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ	14
1.1 Условия эксплуатации трубопроводов городских теплосетей.....	14
1.1.1 Особенности эксплуатации теплосетей, размещаемых в почве.....	15
1.1.2 Влияние на работу городских теплосетей блуждающих токов	17
1.2 Способы защиты трубопроводов теплосетей от коррозии	20
1.2.1 Активные методы защиты от коррозии	20
1.2.2 Пассивные методы защиты от коррозионного воздействия.....	21
1.3 Составы применяемых защитных покрытий для труб теплосетей.....	22
1.3.1 Металлические покрытия	22
1.3.2 Полимерные покрытия	23
1.3.3 Комбинированные покрытия	25
1.4 Применяемые технологии нанесения покрытий на изделия	26
1.4.1 Технология газодинамического и газотермического воздействия на покрываемую поверхность.....	27
1.4.2 Технология термодиффузии в электромагнитном поле покрытия на поверхность.....	28
1.4.3 Технология диффузионной имплантации атомов покрываемого вещества ..	29
1.5 Технологии подготовки внешней поверхности труб перед нанесением защитных лакокрасочных покрытий.....	29
1.5.1 Пескоструйная и дробеструйная технологии	29
1.5.2 Лазерная подготовка поверхности	31
1.6 Выводы по главе 1	32
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	34
2.1 Состав и свойства применяемых для трубопроводов материалов.....	34

2.2 Оборудование и методы подготовки поверхности трубы перед нанесением покрытия.....	35
2.2.1 Методы и оборудование дробеструйной и пескоструйной подготовки поверхности металла.....	35
2.2.2 Методы и оборудование лазерной обработки поверхности металла	36
2.2.3 Материалы, оборудование и методы фосфатирования металлов	39
2.3 Оборудование и методы оценки морфологии поверхности металла после обработки	41
2.4 Выбранные полимерные материалы и методика их нанесения	43
2.5 Применяемые методы и оборудование для оценки свойств получаемых покрытий	45
2.5.1 Материалы, оборудование и методы оценки адгезионных свойств наносимых полимерных покрытий.....	45
2.5.2 Материалы, оборудование и методы оценки прочности покрытия при ударе	46
2.5.3 Материалы, оборудование и методы оценки покрытия на изгиб	47
2.5.4 Материалы, оборудование и методы оценки покрытия на сплошность	49
2.7. Оборудование и методы прохождения стендовых испытаний	50
2.8 Выводы по главе 2.....	53
ГЛАВА 3 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ЗАЩИТНОГО КОРРОЗИОНСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ.....	54
3.1 Разработка технологии лазерной обработки поверхности стальных образцов перед нанесением покрытия.....	54
3.1.1 Выбор технологии лазерной обработки для получения развитой морфологии поверхности	56
3.1.2 Выбор параметров импульсного волоконного лазера.....	62
3.2 Применение фосфатных промежуточных составов	72
3.3 Оценка адгезионной прочности покрытий, нанесенных на образцы с различными методами подготовки.....	74

3.4 Выводы по главе 3	78
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭМАЛЕЙ	79
4.1 Выбор компонентов покрытия.....	79
4.2 Экспериментальная оценка компонентов покрытия на соответствие требованиям для труб горячего водоснабжения	83
4.2.1 Испытания на адгезионную прочность	84
4.2.2 Испытания на сплошность	84
4.2.3 Испытания на прочность при ударе	86
4.2.5 Испытания на изгиб	88
4.2.4 Испытания на УОЭС	90
4.3. Экспериментальная оценка различных комбинаций композитного покрытия.....	92
4.4 Стендовые испытания защитных покрытий для труб горячего водоснабжения.....	95
4.5 Оценка свойств покрытия после проведения стендовых испытаний	98
4.6 Рекомендации по применению технологии подготовки поверхности и новой композиции промежуточных и основных составов покрытий.....	102
4.7 Выводы по главе 4.....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертации	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о государственной регистрации базы данных	129
ПРИЛОЖЕНИЕ В Заявка на патент	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Большие города имеют сильно развитую подземную систему водоснабжения. Трубы холодного водоснабжения выполняются из полимера, а трубы горячего – из стали, так как она лучше выдерживает высокую температуру теплоносителя (до 150 °С). Зачастую, прокладка труб осуществляется бесканальным методом, что ведет к их постоянному контакту с грунтом.

Исследования коррозионных процессов для российских городских теплосетей показали, что суммарная доля повреждений от внешней и внутренней коррозии достигает около 60% от общего количества повреждений теплосети. Если сюда же отнести разрывы трубы от сварных дефектов, которые усугубляются коррозией, то процент повреждений стремится к 80%.

Коррозионностойкое покрытие для стальных труб теплосетей должно предотвратить воздействие наиболее опасных факторов, оказывающих наибольшее влияние на сохранность трубопровода, а именно: почвенной коррозии, растрескивания под напряжением и воздействие блуждающих токов.

Пассивная защита внешней поверхности стальных труб теплосетей заключается в применении специальных покрытий. Для систем теплосетей активно применяют трубы в ППУ (пенополиуретановой) изоляции, которая часто теряет свою герметичность из-за особенностей установки и эксплуатации бесканальной прокладки, поэтому требуется дополнительное нанесение покрытия между стальной трубой и изоляцией.

Одним из наиболее опасных является процесс развития коррозии под воздействием блуждающих токов. Источником блуждающих токов в городской среде являются трамвайные пути (600 В), железнодорожные полотна (3000-4000 В), подземный метрополитен (800 В). Скорость процесса коррозии определяется количеством электричества, протекающего в трубопроводе, и зависит от электросопротивления грунта.

Полностью исключить влияние блуждающих токов путем применения активных методов защиты практически невозможно, поэтому важно грамотно

осуществлять пассивную защиту труб за счет применения покрытий, исключающих возможность протекания электрической коррозии. Представляется, что наилучшим вариантом покрытий будет комбинация из компонентов, не проводящих электрический ток.

В данном исследовании было решено исключить из состава покрытия любые металлические элементы и подробно изучить применение разных комбинаций полимерных не проводящих материалов. Учитывая особенности условий эксплуатации трубопроводов (температура, щелочно-кислотность среды, токи, деформация), в данной работе было решено рассмотреть покрытия на основе эпоксидных и полиуретановых эмалей.

Анализ показал, что важную роль при образовании локальных отслоений покрытия на трубах играет качество подготовки поверхности перед нанесением покрытия. При изготовлении труб на производстве поверхность очищают с помощью струйных методов обработки, при этом она имеет хаотично ориентированные «пики» и «впадины», которые приводят к снижению адгезионного соединения. Поэтому, для подготовки трубы предложено использовать лазерную очистку поверхности. Она позволяет управлять процессом структурообразования в поверхностном слое и создавать наилучшие условия для обеспечения высокой адгезии покрытия с поверхностью металла.

Кроме того, для обеспечения лучшего соединения защитного покрытия с металлической поверхностью решено было оценить возможность применения промежуточных покрытий на основе фосфатов.

Степень разработанности темы исследования

Вопросами состояния трубопроводов и воздействия на них окружающей среды занимались Москалев И.Л., Литвак В.В., Lopes I.M.F., Побережный Л.Я., Рузнич Е.Н., Киселев В.Г. и др. Оценкой различных факторов, таких как биологическое воздействие занимались Васим, Шаиб Ш. и др., воздействие природной воды – Побережный Л.Я., Звягинцев А.В., скорости коррозии – Брылов И.Ф. Шлычков Д.И.

Технологии позволяют получать прочные противокоррозионные покрытия различного состава, но ввиду различных факторов на этапе производства, монтажа и эксплуатации, фактический срок службы существующих покрытий и их комбинаций значительно меньше расчетного.

В области покрытий материалов внимание уделяется не только качеству самого покрытия, т.е. модификации его состава (Kim J.G., Galevskiy G.V., Feng Y.), но и его адгезионным свойствам (Джалилов А.Т.). Тем не менее, в промышленности появляется все больше новых материалов, которые ещё не нашли своего применения в области коррозионной защиты.

Вопросами предварительной подготовки поверхности перед нанесением различных полимерных покрытий занимались такие отечественные и зарубежные учёные, как Федосов С.А., Прокопчук Н.Р., Павлычева Е.А., Надиров К.С., Долгалев С.Г., Сонг Дж., Вейко В.П., Дожделев А.М. и другие. Научные труды отечественных и зарубежных учёных во многом способствовали повышению качества адгезионного сцепления покрытий. Однако, для повышения адгезии к трубопроводу в данный момент выполняют стандартными методами обработки – дробеструйной и пескоструйной, которые имеют ряд недостатков.

Объект исследования

Эксплуатационная стойкость теплосетей в условиях подземного залегания трубопроводов и наличия больших блуждающих токов.

Предмет исследования

Технология получения основных и промежуточных коррозионностойких покрытий трубопроводов городских теплосетей и подготовки поверхности труб перед нанесением покрытий.

Цель работы

Разработка технологии формирования защитного покрытия, обеспечивающей повышение адгезионной прочности между покрытием и поверхностью стальной трубы за счет лазерной обработки, и увеличение коррозионной стойкости за счет применения комбинации эпоксидно-полиуретановых эмалей.

Идея заключается в применении лазерной технологии для подготовки поверхности труб перед нанесением покрытия и использовании комплексного полимерного эпоксидно-полиуретанового покрытия.

Задачи исследования

1. Анализ и обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований об условиях эксплуатации труб горячего водоснабжения бесканальной прокладки в грунте в городской среде.

2. Экспериментальная оценка методов подготовки поверхности труб для обеспечения высокой стойкости и эффективности нового композиционного покрытия.

3. Оценка эффективности защиты труб горячего водоснабжения от коррозии с использованием известных покрытий.

4. Разработка технологического регламента для эффективного применения новых композиций промежуточных и основных составов покрытий.

5. Экспериментальная проверка опытных образцов защитных покрытий для труб теплосетей на стендовых испытаниях.

6. Разработка рекомендаций по условиям применения новой композиции промежуточных и основных покрытий.

Научная новизна

1. Установлена степень влияния параметров лазера обработки и формируемой микроструктуры металлической поверхности стальной пластины – имитатора трубы, на коэффициент прироста площади полезной поверхности после предварительной лазерной обработки.

2. Определен способ лазерной обработки, позволяющий сформировать наиболее развитый микрорельеф на стальной поверхности.

3. Выявлена эффективность композиции двух полимерных покрытий на основе полиуретановой и эпоксидной эмалей в качестве защитного покрытия под изоляцию для стальных труб горячего водоснабжения.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение по пунктам:

3. Разработка научных основ выбора металлических, неметаллических, гетерогенных и композиционных материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации деталей, изделий, машин и конструкций.

10. Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических и неметаллических материалов в различных условиях эксплуатации.

11. Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Показано, что применение лазерной обработки поверхности труб для теплосетей позволяет получать упорядоченный, равномерный по глубине на протяжении всей площади обработки поверхности микрорельеф, повышающий площадь полезной поверхности на 72% относительно исходного состояния.

2. На основании полученных результатов показана перспективность применения лазерной обработки взамен пескоструйной (дробеструйной) обработки поверхности труб горячего водоснабжения перед нанесением на них основного защитного покрытия.

3. Принятая в работе технология нанесения покрытия на стальную поверхность, основанная на предварительной лазерной обработке по выбранным режимам и послойном нанесении эпоксидной и полиуретановой эмалей, позволила получить адгезионно прочное покрытие с показателями на 15% выше относительно применяемых методов обработки.

4. Разработана технология, позволяющая получить комбинированное коррозионностойкое покрытие на основе эпоксидной и полиуретановой эмалей, обладающее высокими адгезионными, коррозионностойкими свойствами, ударопрочностью и удельным объемным электрическим сопротивлением, что

позволяет считать этот вариант покрытия перспективным и рекомендовать его к внедрению.

5. Результаты диссертационного исследования приняты к внедрению на предприятии ООО «ВИАСМ Плюс» в виде рекомендаций для предварительной подготовки стальной поверхности трубопровода перед нанесением полимерных лакокрасочных покрытий, что подтверждено актом о внедрении результатов диссертации от 30.04.2026 (Приложение А).

6. Результаты диссертационной работы подтверждены свидетельством о государственной регистрации базы данных №2022620320. База данных по зависимости комплекса свойств конструкционных и инструментальных сталей от различных режимов закалки и отпуска и заявкой на патент №2026113933 Способ формирования рельефа внешней поверхности трубопровода для повышения адгезионных характеристик коррозионностойких полимерных покрытий.

Методология и методы исследований

Методология обоснована на достаточном количестве теоретических исследований и анализе научных трудов об эксплуатации трубопроводов теплосетей, методов повышения качества защитных покрытий и технологий их формирования.

Выбор технологии, материалов и области исследования производился на основе анализа российской и зарубежной научной литературы, и исследований в области защитных коррозионностойких покрытий для трубопровода теплосетей.

Исследование включает в себя моделирование и расчет параметров получаемого при обработке лазером микрорельефа и установление зависимости рельефа от параметров лазера. Эксперименты проводились на высокоточном и поверенном оборудовании. Анализ микроструктур проводился на металлографическом микроскопе Leica DMIL HC, профилометре HOMMEL TESTER T1000 и микротвердометре ПМТ-3М.

Методы экспериментальных исследований разрабатывались на основе существующих нормативных документов в области покрытий трубопроводов тепловых сетей и смежных областей. Оценка свойств полученных покрытий

производилась на таком оборудовании, как Elcometer 108 Hydraulic Adhesion Tester, «Константа У-1А» и «ИПУ», приборе «ПРОМТ ИЗГИБ», на приборе «Константа-ШЭ», на дефектоскопе elcometer 270 и elcometer 236 на основе СП 124.13330.2012 Свод правил. Тепловые сети.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение лазерной обработки внешней поверхности стальных труб теплосетей взамен абразивной обеспечивает формирование упорядоченного, равномерного на протяжении всей площади обработки микрорельефа, повышающего площадь полезной поверхности на 72% и позволяющего получить повышение адгезионной прочности наносимого защитного покрытия на 15% выше применяемых методов струйной обработки.

2. Применение комбинированного эпоксидно-полиуретанового покрытия и предварительной лазерной обработки поверхности трубы, позволили получить покрытие с параметрами, превышающими: в 6 раз требования по адгезии, на 20% прочность на удар, в десять раз прочность на изгиб, с удельным объемным электросопротивлением более $1 \cdot 10^8$ Ом*см, прошедшее стендовые испытания для покрытий теплосетей.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена использованием стандартных методов математического моделирования и эксперимента, проведением стандартных методов испытаний образцов, достаточный объем лабораторных исследований на апробированном и поверенном оборудовании, апробацией результатов исследования на предприятии, всероссийских и международных конференциях и публикациях в рецензируемых российских и международных журналах.

Апробация результатов диссертации проведена на 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных. За последние 3 года принято участие в 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных: XXI Молодежная научная конференция «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение», посвященная 75-летию Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова (с международным участием)

(декабрь 2023 года, г. Санкт-Петербург), V-я международная научная конференция «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (декабрь 2024 года, г. Санкт-Петербург), Международный симпозиум «FLAMN-2025 Fundamentals of laser assisted micro- and nanotechnologies» (июнь 2025 года, г. Санкт-Петербург), XXI Всероссийская конференция-конкурс проектов студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (апрель 2026 года, г. Санкт-Петербург).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования, установлении влияния морфологии поверхности металла при предварительной подготовке на адгезионную прочность полимерного покрытия; установлении повышения адгезионной прочности после лазерной обработки; разработке технологии получения комбинированного полимерного коррозионностойкого покрытия для труб теплосетей, включающую предварительную лазерную обработку и нанесение двуслойного эпоксидно-полиуретанового покрытия; проведении экспериментальных исследований по оценке физико-механических свойств покрытия до и после стендовых испытаний, формулировании выводов и защищаемых положений.

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 7 печатных работах (пункты списка литературы № 61, 62, 63, 64, 67, 68, 110), 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 (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и системы цитирования Scopus. Получены 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных (Приложение Б, пункт списка литературы № 70) и 1 заявка на патент (Приложение В, пункт списка литературы № 39).

Структура работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 124 наименования, и 3 приложения. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 12 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность за руководство и направление в работе своему научному руководителю, заведующему кафедрой МиТХИ, д.т.н., профессору Пряхину Е.И., коллективу преподавателей, аспирантов кафедры МиТХИ и своей семье за поддержку.

ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ТРУБОПРОВОДОВ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ И ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

1.1 Условия эксплуатации трубопроводов городских теплосетей

Среди разных трубопроводных систем особое место отводится трубопроводам городских теплосетей, значительная часть которых располагается под землей. Такое размещение теплосетей имеет несомненные преимущества: сохраняется архитектурный ансамбль населенного пункта в первоначальном виде, они не мешают движению транспорта, так же снижаются потери тепла при транспортировке горячей воды, поскольку сам грунт выступает в роли дополнительной защиты. Подземная транспортировка в тоже время характеризуется сложными условиями эксплуатации труб и арматуры, что связано с наличием коррозионного воздействия, влажности среды, химического и биологического состава почвы [10, 46, 80], наличия блуждающих токов и других факторов [12, 14, 38]. Коррозионные нарушения сплошности металла труб ведут к нарушению работы теплосетей, их простаиванию, затратам на ремонт аварийного участка [13]. На практике используются 2 типа прокладки теплосетей: канальная и бесканальная.

В первом случае труба хорошо изолирована от внешних факторов и не испытывает сильного воздействия извне, а также проблем, связанных с деформацией при нагреве, но прокладка каналов требует большого количества затрат и не всегда осуществима. С другой стороны, подземная бесканальная прокладка позволяет сэкономить на установке и потребляемом пространстве [67].

Критерии опасности наружной коррозии трубопроводов горячего водоснабжения (ГВС) обусловлены способом их прокладки, конструктивными особенностями и условиями эксплуатации [48, 106], которые определяются на основании фактических данных о коррозионном состоянии металла труб, полученных при периодических осмотрах и техническом освидетельствовании в соответствии СП 124.13330.2012 [73].

Повреждения элементов трубопроводной системы, возникающие в процессе эксплуатации обусловлены совокупным воздействием внешних и внутренних факторов, которые могут быть подразделены на три условные группы. Первая группа факторов является следствием технологий, применяемых при производстве самих элементов трубопровода, и в первую очередь – труб [82].

Вторая группа факторов обусловлена качеством строительно-монтажных работ и заключается в несовершенстве технологии укладки, либо в нарушении технологических требований, в том числе в части, качественного устройства оснований под трубопроводы. Для стальных конструкций нарушение технологии укладки приводит к переломам труб и разрушению поперечных сварных соединений. Необходимо понимать, что существующие технологии монтажа и укладки трубопроводов не позволяют полностью устранить данную группу факторов. Решение вопросов, связанных с пересмотром укладки и контроля качества выполнения монтажных работ в данной работе не рассматривается [82].

Третья группа факторов определяется уже условиями функционирования и эксплуатации трубопровода. В первую очередь – это влажность, биологическая и химическая активность грунта [85, 94, 99]. Как правило, основными причинами повреждений стальных трубопроводов являются именно почвенная коррозия [69].

1.1.1 Особенности эксплуатации теплосетей, размещаемых в почве

Начнем анализ с третьей, наиболее широко изученной, группы факторов. Износ подземных металлических труб из-за агрессивной почвенной среды является серьезной проблемой во всем мире [35, 51, 59]. Хотя аварии на подземном трубопроводе из-за агрессивного воздействия грунта – это давняя проблема, тем не менее, они все еще не поддаются контролю даже с применением передовых технологий защиты от коррозии. Следовательно, необходимо понимать, какие факторы, вызывают коррозию подземных труб.

На основе анализа работ отечественных и зарубежных авторов, определено, что для трубопроводов тепловых сетей бесканальной прокладки наиболее значимыми факторами являются (рисунок 1.1) [54, 55, 87]:

- высокая коррозионная агрессивность грунта;
- опасное влияние постоянных и переменных токов;
- повреждения трубы, вызванные деформацией грунта.

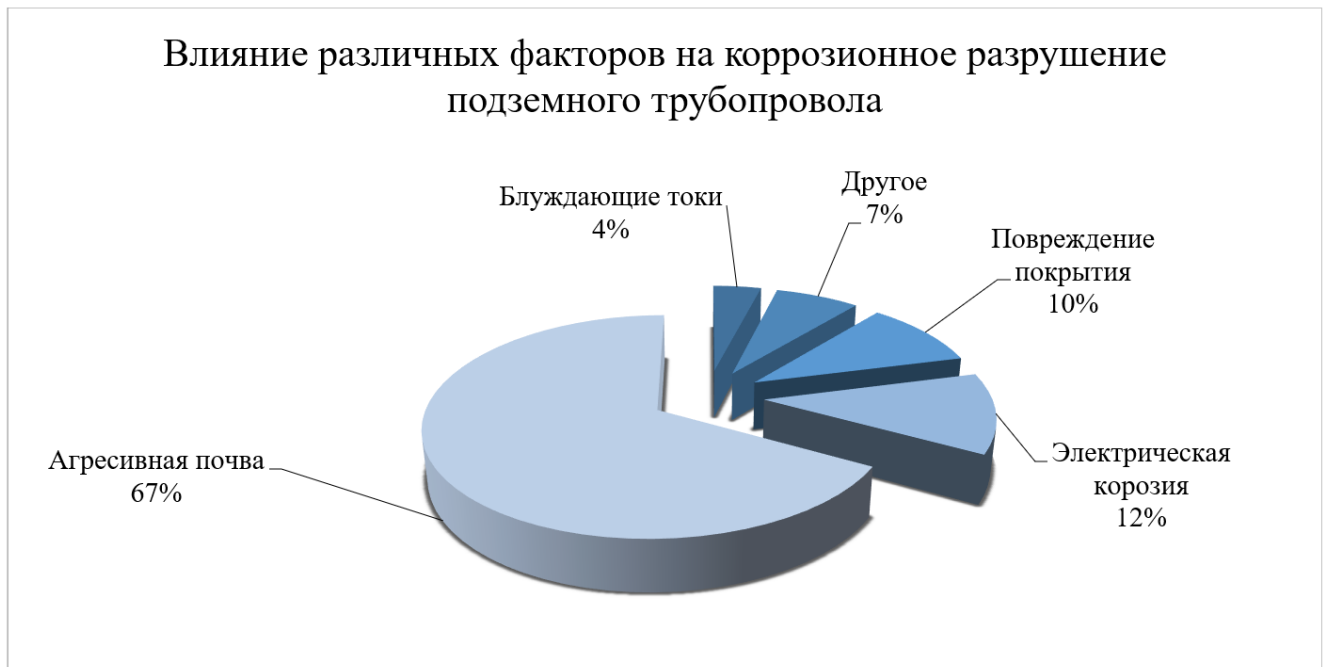


Рисунок 1.1 – Диаграмма распределения причин аварий [составлено автором]

Известно, что скорость коррозии увеличивается с увеличением влажности до критического значения, для разных типов почв этот показатель меняется. Влажность, при которой наблюдается наибольшая скорость коррозии, называют критическим показателем влаги для грунта [93]. Для глинистых грунтов он составляет около 12 – 25%, для песчаных 10 – 20%.

Коррозионная активность почвы связана с величиной ее удельного электрического сопротивления: чем меньше электрическое сопротивление, тем больше коррозионное действие грунта. Грунты, содержащие больше органического вещества [108], обладают высоким сопротивлением. Растворенный кислород в почве наоборот, ухудшает ситуацию, образуя дифференциальную ячейку, которая ускоряет коррозию металлических труб, но даже в отсутствие кислорода, различные типы бактерий [122], присутствующие в почве, образуют биопленку на металлических трубах, которая со временем портит металл [124, 109].

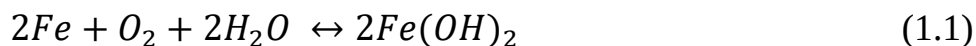
Так же на скорость коррозии оказывает влияние морфология почвы [103], по проведенным исследованиям [6, 40, 98], определено, что в коррозионных средах (торфяная, болотная, речная, грунтово-песчаная вода), наблюдается коррозия трубной стали с кислородной деполяризацией, а торфяные воды являются более коррозионно-агрессивными в сравнении с другими водами. Это обусловлено тем, что водная вытяжка торфа имеет, кислую среду ($\text{pH} = 2,6$), что сильно выше, чем в остальных исследуемых средах [107]. Так же, если трубопровод проходит последовательно в песчаной, а потом глинистой почве, где условия аэрации металлической поверхности очень различаются, то возникают аэрационные микрогальванические коррозионные зоны [114]. Поверхность трубопровода в песчаной зоне будет играть роль катода, а глинистой – анода.

Очевидно, что мероприятия по антикоррозионной защите наружной поверхности трубопроводов, проложенных в грунте, где в настоящее время имеется множество проблем, связанных с преждевременным выходом подземных металлических конструкций из эксплуатации или авариях на них [102], имеют свою ценность [50, 90]. Потребность в решении данного вопроса становится всё более заметной для страны в целом, так как она напрямую увязана с обеспечением населения теплом, горячим водоснабжением, водой. Основным направлением работ в этом случае являются различные технологии антикоррозионной защиты от почвенной коррозии или сопутствующих ей факторов агрессивности [44], включающие разработку новых защитных покрытий, стойких к воздействию указанных выше факторов.

1.1.2 Влияние на работу городских теплосетей блуждающих токов

Блуждающие токи в грунтах крупных городов создают специфический тип коррозионной нагрузки, при которой металл разрушается под действием постоянного электрического тока, стекающего с рельсов электротранспорта или других заземленных устройств постоянного тока [5, 9]. В этих условиях выбор защитного покрытия для труб горячего водоснабжения требует дополнительного обоснования.

Как известно, коррозионный процесс, протекающий в грунте – это процесс электрохимической коррозии, при котором реакцию, протекающую преимущественно с участием кислорода в качестве деполяризатора, принято записывать в следующем виде (1.1):



Реакцию (1.1), в свою очередь, можно разбить на две составные части (формулы 1.2 и 1.3):

1) анодную



2) катодную



При этом очевидно, что последующее взаимодействие продуктов анодной и катодной реакции и обуславливает получение $Fe(OH)_2$. Простейший анализ реакций 1.2 и 1.3 показывает, что при значительной проницаемости покрытия по кислороду и воде коррозионный процесс возможен и под покрытием. Как показывает практика, скорость его в этом случае может достигать весьма значительных величин [44].

Скорость процесса коррозии, как это следует из закона Фарадея, определяется количеством электричества, протекающего между анодами и катодами уложенного в грунт трубопровода, и зависит от электрического сопротивления грунта и природы процессов, происходящих на анодных и катодных участках трубопровода [111]. Электропроводность грунта зависит от его минералогического состава, количества влаги и солей в почве [105]. Каждый вид грунта имеет свое определенное значение электропроводности, оно может колебаться от нескольких единиц до нескольких сотен Ом на метр. Соленость грунта оказывает огромное влияние на его электропроводность. С увеличением содержания солей легче протекают анодный и катодный электродные процессы, что снижает электросопротивление.

Основными источниками блуждающих токов в земле является электрифицированный транспорт. К нему относятся: железные дороги, трамвай,

вся система метрополитена, шахтный электротранспорт, линии электропередачи постоянного тока, проложенные под землей, а также различные трансформаторы и системы заземления зданий. На электрифицированных железных дорогах, работающих на постоянном токе, в зависимости от назначения применяют напряжение 3000-3400 В, в метрополитене – 800, для трамвайных путей – 600 В [42].

Если кроме почвенной коррозии трубопровод подвергается дополнительному воздействию блуждающих токов, то в местах, где складывается электролитическое действие этих токов с токами гальванических пар, может произойти резкое увеличение скорости коррозионных процессов.

Важным фактором, замедляющим скорость коррозионных процессов, вызванных блуждающими токами, является наличие электрического сопротивления изоляционного покрытия. Действительно, при электрической коррозии возможна локализация анодных и катодных процессов в различных частях корродирующего металла. Что приводит к формированию коррозионных элементов и связанной с ними локальной коррозии. Существование дополнительного электрического сопротивления, обусловленного наличием диэлектрического покрытия, резко замедляет скорость данного вида разрушения металла. Следует отметить, что в этом случае и увеличение количества дефектов в системе пассивной защиты (до определённых пределов) будет работать в этом же направлении, т.е. способствовать снижению аварий по причине локальной коррозии подземных металлических трубопроводах [44, 53].

Из-за наличия в почве сильных блуждающих токов применение в качестве защитного покрытия труб городских тепловых сетей чисто металлических компонентов нецелесообразно, по причине их хорошей электропроводимости, способствующей образованию гальванических пар и, соответственно, развитию электрической коррозии. Поэтому наиболее перспективным в этом случае могло бы быть использование неэлектропроводных полимерных покрытий [68].

1.2 Способы защиты трубопроводов теплосетей от коррозии

1.2.1 Активные методы защиты от коррозии

Активные методы защиты трубопровода от коррозии основаны на принципах создания дополнительного защитного потенциала на трубе, предотвращающего возникновение электрохимической реакции, вызывающей растворение стали.

Согласно нормативным документам (ГОСТ 9.602-2016 [34], СП 124.13330.2012 [73]), к активным методам защиты трубопроводов тепловых сетей и ГВС относятся катодная защита и протекторная защита.

Механизм работы протекторной защиты является автономным, не требующим внешнего источника тока, смещение потенциала происходит за счет подключения к стальной трубе более отрицательного жертвенного анода из активного металла, например, магния, цинка или алюминия. Поскольку потенциал материала протектора более отрицательный, он разрушается, защищая стальную трубу [115].

Такая система защиты, хоть и имеет свои плюсы, согласно нормативным документам, применяется только при прокладке труб в каналах.

Катодная защита – наиболее распространенный метод активной защиты. Сущность метода заключается в подключении защищаемого трубопровода к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а положительного полюса к анодному заземлению, закопанному в грунт.

Такая защита обладает достаточно хорошими свойствами, но она имеет ряд недостатков: ограничение по площади покрытия и потери энергии [76]. Очевидно, что эффективность катодной защиты зависит от мощности тока, затрачиваемого на объект, поэтому, чтобы поднять уровень защиты, необходимо затрачивать большее количество энергии. Изменение характеристик катодной защиты трубопровода в грунте практически не зависит от изменения электрических характеристик покрытия в результате насыщения его почвенным электролитом. В то же время появление дефектов покрытия резко ухудшает основные параметры, характеризующие систему катодной защиты трубопровода [44]. Происходит

изменение зоны защиты трубопровода при появлении дефектов по сравнению с бездефектной структурой покрытия.

В своей статье, Киселев В. Г. и Рузич Е. Н. [45] анализируя отечественную и зарубежную системы электрохимической защиты (ЭХЗ) трубопровода приходят к заключению, что повышение качества изоляции и отсутствие контактов с другими заземленными металлическими сооружениями повышает защитную способность ЭХЗ.

В настоящее время применяют комбинированную активную и пассивную защиту от коррозии. Чем лучше диэлектрические свойства покрытия, тем ниже требуемая мощность установок ЭХЗ и меньше влияние на соседние коммуникации [43, 84].

1.2.2 Пассивные методы защиты от коррозионного воздействия

Пассивная защита от коррозии внешней поверхности трубопровода осуществляется на основе применения покрытий из различных материалов и их комбинаций. Ее ключевая функция – создание сплошного изоляционного слоя, который механически разобщает поверхность стали с внешней средой [44].

Пассивная защита является основным, первичным средством противокоррозионной защиты подземных трубопроводов и обеспечивает защиту в штатном режиме эксплуатации [2]. Несмотря на то, что совместное применение активной и пассивной защиты позволяет нивелировать недостатки обоих методов (покрытие снижает требуемую мощность ЭХЗ, а ЭХЗ защищает металл в местах дефектов покрытия), для обеспечения максимального срока службы трубопровода зависит от правильного выбора защитного покрытия, учитывающего условия эксплуатации: температуру теплоносителя, коррозионную активность грунта, наличие блуждающих токов, способ прокладки и так далее [3, 71].

Очень выгодны низкоуглеродистые стали. Хотя они характеризуются невысокой стоимостью, хорошими механическими свойствами и хорошей формуемостью, подвержены водной коррозии.

Для пассивной защиты трубопроводов ГВС в основном применяют металлические, силикатно-эмалевые, полимерные и комбинированные покрытия.

1.3 Составы применяемых защитных покрытий для труб теплосетей

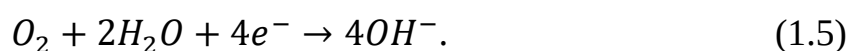
1.3.1 Металлические покрытия

Металлические покрытия включают в себя защитные покрытия, полностью или частично состоящие из хрома, никеля, кадмия, цинка и алюминия. Рассмотрим работу металлических покрытий на основе цинка.

Цинкование – наиболее распространенный метод защиты металла от коррозии, заключается в нанесении цинка или его сплава на поверхность изделия из металла. В силу высокой технологичности и экономической выгоды, цинкование занимает одно из лидирующих мест среди операций антикоррозионной обработки деталей из железа и его сплавов. В зависимости от необходимой степени защиты металлической поверхности, толщина покрытия составляет от 10 до 200 мкм.

Металлические покрытия, такие как цинк, являются электроактивными, т. е. анодными по отношению к стали. При контакте с влажным грунтом и наличии блуждающих токов цинк начинает выступать в роли жертвенного анода.

При нарушении целостности оцинкованной поверхности и попадании влаги формируется коррозионный гальванический элемент, защищающий железо от разрушения. Происходят реакции 1.4 и 1.5.



При повреждении оцинкованной трубы коррозия стали не просто не ускоряется – она оказывается под катодной защитой со стороны окружающего цинка. Цинковое покрытие относится к протекторным: пока есть цинк, сталь защищена. Поэтому даже при наличии дефектов оцинкованная труба сохраняет работоспособность дольше, чем покрытия, не образующие гальванопару [79].

Однако, чем выше электропроводность грунта, тем интенсивнее работает гальванопара и быстрее расходуется цинк, так же, скорость растворения цинка

растет под воздействием внешнего электрического поля от блуждающих токов и в щелочной среде (амфотерный металл растворяется при $\text{pH} > 12$) при защелачивании в зонах катодной защиты [104].

Также необходимо учитывать тот факт, что оцинкованные стальные трубы отлично работает при небольших температурах. При повышении показателей температуры выше $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в гальванической паре Fe-Zn потенциалы могут значительно сместится, так, что железо станет анодом, что приведет к ускоренному развитию коррозии в стали в местах нарушения сплошности покрытия.

На сегодняшний день в мире для защиты от внутренней и внешней коррозии труб ГВС трубопроводов теплоснабжения находят все большее применение другие металлические покрытия, такие как алюминиевые, а также полимерные и эмалированные покрытия [47, 72].

1.3.2 Полимерные покрытия

В зонах влияния метро или трамвайных путей вектор тока может меняться несколько раз в секунду. Металлические покрытия, работающие по принципу протекторной защиты, не успевают пассивироваться и постоянно находятся в режиме растворения. Полимерное покрытие безразлично к направлению движения зарядов – его долговечность не зависит от того, является ли данный участок трубы зоной стока или истока тока по отношению к источнику блуждающего тока.

К основным полимерным покрытиям относятся: эпоксидные, полиуретановые, органосиликатные, битумно-мастичные, кремнийорганические [52, 56].

Полимерные покрытия представляют собой эффективное решение для защиты наружной поверхности труб, обеспечивая диэлектрический барьер между металлом и окружающей средой. Среди широкого спектра полимерных материалов для антикоррозионной защиты трубопроводов наиболее широкое

применение находят эпоксидные и полиуретановые, что обусловлено их высокими защитными и эксплуатационными характеристиками [41, 83].

Эпоксидные эмали – двухкомпонентные составы на основе эпоксидных олигомеров и аминных отвердителей. Покрытия на основе эпоксидных эмалей характеризуются высокой адгезией к стали, химической стойкостью к кислотам и щелочам, высоким удельным объемным электрическим сопротивлением (УОЭС), термостойкостью до 150-180 °С и механической прочностью. Из минусов, эпоксидные эмали требуют тщательной подготовки поверхности для достижения высоких адгезионных показателей.

Эпоксидные эмали для антикоррозионной защиты трубопроводов представляют собой двухкомпонентные системы, включающие основу из эпоксидной диановой смолы, обеспечивающей высокие механические свойства, модификаторов на основе эфиров, регулирующих эластичность, и прочих наполнителей (пигменты, регуляторы усадки и так далее). Второй компонент смолы, называемый отвердителем, состоит из полиамидных смол, вызывающих полимеризацию эпоксидных смол.

Полиуретановые покрытия формируются в результате реакции гидроксилсодержащих компонентов (полиолов) с изоцианатами. Полиолы состоят из простых полиэфиров – полиоксипропиленгликоль и полиоксипропилентриол и сложных полиэфиров, катализаторов в виде третичных аминов, отвердителей-сшивателей и растворителей на основе ацетона, толуола и других производных нефтехимии.

Полиуретановые покрытия обладают следующими преимуществами: высокая эластичность и ударная прочность, адгезия, химическая стойкость к разбавленным кислотам и щелочам и низкое влагопоглощение. Полиуретановые покрытия рекомендуется применять при температурах от -50 до +120-150 °С. Как и эпоксидные, полиуретановые покрытия обладают высокими диэлектрическими свойствами.

1.3.3 Комбинированные покрытия

Комбинированные многослойные покрытия представляют собой перспективное направление в области защиты трубопроводов тепловых сетей от коррозии. В отличие от однослойных систем, многослойные покрытия позволяют получить суммарный эффект, объединяя преимущества различных материалов в единой защитной системе. Такой подход обеспечивает комплексную защиту, сочетающую высокую адгезию, химическую стойкость, эластичность, атмосферостойкость и диэлектрические свойства, что особенно важно в условиях эксплуатации тепловых сетей [44].

Основная идея комбинированных покрытий заключается в создании многослойной структуры, где каждый слой выполняет специфическую функцию. Подбор материалов основан на следующих принципах:

- выбор последовательности формирования многослойного покрытия, так как разные материалы могут проявлять разные свойства и применимы только для конкретных задач;
- учет условий эксплуатации, ведь компонент, не выдерживающий агрессивное воздействие факторов может привести к дестабилизации всей системы.

На основе этих принципов, были рассмотрены различные материалы для защиты труб теплосетей от коррозии, а предпочтение отдано эпоксидным и полиуретановым составам. Эпоксидные покрытия обеспечивают превосходную адгезию и химическую стойкость, что делает их предпочтительными в качестве грунтовочных и антикоррозионных слоев. Полиуретановые покрытия, благодаря высокой эластичности и атмосферостойкости, наиболее эффективны в качестве финишных слоев. Комбинированные системы «эпоксидный грунт + полиуретановая эмаль» позволяют получить двойной эффект, обеспечивая комплексную защиту труб ГВС от коррозии в условиях циклических температурных нагрузок и воздействия блуждающих токов.

1.4 Применяемые технологии нанесения покрытий на изделия

В настоящий момент все покрытия, используемые в нашей стране в промышленных масштабах для защиты подземных трубопроводов, должны соответствовать действующим нормативным документам. Однако, как показывает практика, наличие нормативных документов не гарантирует эффективную пассивную защиту от коррозии подземных металлических трубопроводов [44].

Заметим, что на стойкость защитного покрытия для труб ГВС бесканальной прокладки влияет не только качество самого покрытия, но и состояние поверхности самой трубы, степень и методы ее подготовки перед нанесением покрытия.

Сталь - один из наиболее широко используемых конструкционных материалов, на который приходится примерно 85% годового производства во всем мире. Стальные трубы, хоть и проигрывают чугунным, железобетонным, асбестоцементным, керамическим и пластмассовым по своим антикоррозионным свойствам, [82] однако намного прочнее и проще в эксплуатации и установке [82]. Для формирования защитного покрытия стальная труба должна соответствовать определенным нормативным требованиям, таким как отсутствие на поверхности закатной окалины, заусенцев, расслоений и трещин, в том числе, выявившиеся после травления, коррозионных повреждений, пор и раковин [32].

Покрытия исторически разрабатывались для защиты стальных изделий от неблагоприятных химических и физических взаимодействий с окружающей средой и уменьшения повреждений, вызванных коррозией и другими механическими повреждениями. Разработка покрытия хорошего качества – основная цель для промышленного применения [113].

Одним из показателей качества покрытия является его высокие адгезионные свойства к подложке. Для достижения этого используются различные технологии и механизмы [88, 123].

1.4.1 Технология газодинамического и газотермического воздействия на покрываемую поверхность

Газодинамический и газотермический способы нанесения покрытий основаны на принципах управления частицами материала в потоке газового носителя. Покрытие формируется на поверхности при бомбардировке его частицами поверхности детали, но механизм сцепления и «прилипания» материала покрытия для двух этих способов различается.

Газодинамическое напыление еще называют холодным, при нем частицы порошка ускоряются сверхзвуковой струей газа до скоростей 500–1500 м/с и в твердом состоянии, без расплавления, внедряются в подложку, образуя покрытие за счет пластической деформации. При ударе о поверхность со сверхзвуковой скоростью частицы пластически деформируются, разрушая оксидные пленки, и образуют прочную металлургическую связь с подложкой.

Отсутствие расплава и окисления позволяет наносить покрытия из металлических материалов, чувствительных к окислению, без изменения их исходных свойств. Такие покрытия обладают высокой плотностью, электропроводностью, прочностью сцепления со стальной поверхностью, но обладают своими ограничениями [91]. Не все материалы подходят для нанесения покрытий таким способом. В первую очередь, материал частиц должен обладать пластичностью, так как процесс идет без расплавления, за счет чисто пластической деформации при ударе о подложку.

Несмотря на это, спектр материалов достаточно широк: среди металлических материалов это: медь и ее сплавы, алюминий, титан, цинк, среди полимеров это: полиэтилен, нейлон, эпоксидные смолы, а также его применяют с керамическими алюминий-магниевыми и оксидными частицами.

Газотермическое напыление – это группа процессов, при которых частицы материала нагреваются до расплавленного или высокопластичного состояния в высокотемпературной газовой струе и с большой скоростью переносятся на подложку, формируя покрытие [57]. Порошок, проволока или шнур подаются в высокотемпературную газовую струю, где частицы расплавляются или

размягчаются и ускоряются. Газотермическое напыление является более универсальным методом, так как позволяет обрабатывать огромный спектр материалов. К ним относятся: и различные металлы, и сплавы, и металлокерамика, и полимеры, но чаще всего применяется с цинковыми и алюминиевыми покрытиями. Газотермическое напыление – универсальный метод для создания многокомпонентных, плотных и сверхтвердых покрытий [95].

Оба этих метода позволяют получить покрытия с заданными свойствами и высокой прочностью, и адгезией к поверхности изделия, однако, Трубы ГВС – это, как правило, массовый продукт большой протяженности. Методы напыления – это дорогостоящие технологии, требующие сложного оборудования, квалифицированных операторов и специализированных помещений и применяются в основном на особо важных, ответственных деталях – лопатках турбин, деталях самолетов и котлов электростанций. Для трубы, где рабочая температура редко превышает 150 °С, а требования к износостойкости не такие жесткие, экономически неоправданно применять эти методы.

1.4.2 Технология термодиффузии в электромагнитном поле покрытия на поверхность

Технология термодиффузии в электромагнитном поле (ТДЦЭ) – это химико-термический процесс, который проводится в специальных индукционных установках. Под воздействием электромагнитного поля, а также вибраций от вихревых токов, атомы материала из порошка и атомы железа из поверхности трубы активно проникают навстречу друг другу. Отсюда возникает первое ограничение для применения технологии – подойдут только металлические материалы. С точки зрения борьбы с блуждающими токами, ТДЦЭ, как и любое цинковое покрытие, не является идеальным решением, так как покрытие, не смотря на образование в процессе обработки не просто слоев, а интерметаллидов, срастающихся с поверхностью трубы, электрохимически активен.

ТДЦЭ – создает протекторный слой, который участвует в электрохимической реакции, защищая сталь, но сам разрушаясь. Это – активная защита, родственная установкам катодной защиты.

1.4.3 Технология диффузионной имплантации атомов покрываемого вещества

Технология диффузионной имплантации является одним из промышленных способов нанесения металлических антикоррозионных покрытий наряду с горячим и гальваническим цинкованием. Она основана на принципе внедрения атомов легирующего элемента (покрытия) в кристаллическую решетку основного металла (подложки) при высоких температурах.

Процесс термодиффузионного насыщения осуществляется в герметичных стальных контейнерах при температурах, которые варьируются в зависимости от типа наносимого покрытия и материала подложки. Например, термодиффузионное цинкование проводится при температурах от 300 до 500 °С, тогда как насыщение хромом и молибденом требует нагрева до 1000 °С. Метод обеспечивает исключительную равномерность покрытия даже на деталях сложной геометрической формы, включая резьбу и внутренние полости.

Благодаря своей универсальности и возможности получения покрытий с заданными свойствами, термодиффузионное насыщение нашло широкое применение в различных отраслях промышленности [97]. Наибольшее распространение метод получил для защиты от атмосферной коррозии стальных деталей, где он может служить заменой традиционному горячему цинкованию, исключая при этом проблему водородного охрупчивания.

1.5 Технологии подготовки внешней поверхности труб перед нанесением защитных лакокрасочных покрытий

1.5.1 Пескоструйная и дробеструйная технологии

У полимерных покрытий адгезия к металлу имеет физико-химическую и механическую природу, образуя сцепление за счет двух явлений: полярных (ван-

дер-ваальсовых) сил притяжения между молекулами эмали и оксидной пленкой на стали и механического зацепления (эффект анкера), когда полимер проникает в микропоры и неровности предварительно обработанной поверхности, создавая прочную связь.

Современные технологии позволяют модифицировать состав покрытия, добавляя различные наполнители и модификаторы [101, 66]. Абсоатов Ю. К. с коллегами в своем исследовании добивались повышения прочности эпоксидного покрытия за счет введения кремнийдиуретанового модификатора на 20% относительно исходного состава [1]. Так же повышения адгезионных и других свойств можно обеспечить за счет добавления твердого дисперсного наполнителя [60] или иных модификаций [58, 61], однако в производстве более широкое распространение получили технологии, основанные на принципе механического сцепления.

Перед нанесением лакокрасочных полимерных покрытий применяют струйные методы очистки: пескоструйную и дробеструйную обработку. Эти методы основаны на воздействии на поверхность потока абразивных частиц, разогнанных сжатым воздухом или центробежной силой. Основная цель такой обработки – не только удаление с поверхности трубы продуктов коррозии, окалина, старых покрытий и других загрязнений, но и создание оптимального микрорельефа, обеспечивающего высокую адгезию последующего полимерного слоя.

Пескоструйная обработка, как правило, использует кварцевый песок или другие природные абразивы, подаваемые сжатым воздухом. Этот метод отличается относительно невысокой стоимостью оборудования и расходных материалов, что делает его доступным. Однако он имеет недостатки: сложность обеспечения стабильно высокого качества на крупносерийном производстве и повышенные требования к безопасности персонала.

Дробеструйная обработка, в отличие от пескоструйной, использует в качестве абразива стальную или чугунную дробь, которая формирует более грубый рельеф и создает высокие локальные напряжения.

Качество подготовленной поверхности перед нанесением лакокрасочных материалов регламентируется международными стандартами, наиболее распространенным в России является ГОСТ 9.402-2004 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию» [33]. Ключевыми параметрами являются степень очистки и профиль шероховатости. Для ответственных антикоррозионных покрытий, в том числе для трубопроводов теплосетей, практически повсеместно требуется достижение степени очистки Sa 2½ – «очень тщательная струйная очистка». Это состояние подразумевает полное удаление окалины, ржавчины и всех видимых загрязнений, при этом допускаются лишь единичные точечные следы в виде легких пятен, но не более 5% на контролируемую площадь. Поверхность должна приобрести равномерный металлический блеск и чистый серо-матовый цвет. После струйной обработки обязательным является удаление абразивной пыли и продуктов очистки с поверхности трубы, чтобы избежать адгезионных дефектов.

Не смотря на свою доступность, формируемый на поверхности металла рельеф имеет ряд недостатков, которые снижают качество наносимого покрытия. Подробнее это будет рассмотрено в следующих главах.

1.5.2 Лазерная подготовка поверхности

Струйные методы абразивной очистки, несмотря на широкое распространение, имеют существенные недостатки: образование значительного количества пыли, необходимость утилизации отработанного абразива, высокая интенсивность износа оборудования и неравномерность создаваемого микрорельефа. В поисках альтернативы всё большее внимание исследователей привлекает лазерная обработка поверхности [96], основанная на явлении лазерной абляции – испарении загрязнений и оксидных пленок при воздействии сфокусированного лазерного пучка [7].

Данный метод лишён большинства недостатков традиционной подготовки: он экологичен (не требует расходных абразивных материалов), обеспечивает

высокую степень автоматизации и позволяет формировать на поверхности заданный микрорельеф с контролируемой геометрией [8, 116, 121], что критически важно для обеспечения адгезии последующих полимерных покрытий. Однако ключевым сдерживающим фактором широкого внедрения лазерной обработки в промышленности является отсутствие развёрнутой нормативной базы. В то время как струйные методы жёстко регламентированы стандартами (ГОСТ 9.402, ISO 8501-1), регулируемыми степени и параметры шероховатости, для лазерной обработки таких детализированных нормативов пока не существует.

Отраслевых стандартов, адаптированных именно под трубопроводы теплосетей и конкретизирующих параметры лазерной обработки для повышения адгезии полимерных покрытий, на сегодняшний день крайне недостаточно. Это открывает широкое поле для научных исследований.

1.6 Выводы по главе 1

Трубопроводы горячего водоснабжения в городской среде испытывают сильное агрессивное влияние окружающей среды и существующие покрытия не всегда позволяют достичь полной защиты стальной трубы от коррозии, например, металлосодержащие покрытия подвергаются губительному влиянию блуждающих токов. Поэтому разработка новых защитных покрытий, должна включать тщательный анализ условий эксплуатации.

По итогу анализа, приведенного в 1 главе определены основные условия эксплуатации и требования к защитному покрытию под ППУ-изоляцию для стальных труб горячего водоснабжения. Покрытие должно обладать химической стойкостью, влагостойкостью, чтобы выдерживать прямой контакт с грунтом, так же оно должно выдерживать воздействие температуры теплоносителя (до 150 °C), быть достаточно эластичным и обладать адгезионной прочностью к стальной трубе, позволяющей выдерживать деформации трубы. Помимо этого, покрытие должно обладать диэлектрическими свойствами, чтобы минимизировать внешние воздействия токов.

Покрyтия на основе полимеров уже доказали свою долговечность и удобство и являются перспективными материалами для развития средств коррозионностойкой защиты. В сравнении с металлизированными покpытиями они не подвержены постоянному разрушению, и в отличие от керамических, обладают достаточной пластичностью, чтобы выдерживать механические нагрузки и воздействие при транспортировке и установке.

Одной из причин повышенного коррозионного разрушения защитного покpытия является плохая адгезия материала покpытия к поверхности трубопровода [118]. В настоящее время на предприятиях подготовка внешней поверхности трубы осуществляется струйными методами, однако, набирающий популярность метод лазерной очистки может выступить в роли качественного заменителя для струйных методов. Автором работы выдвинуто предположение, что для наилучшего сцепления с металлом полимерного покpытия и образования развитого рельефа и заданной шероховатости поверхность трубы можно подготовить с помощью лазерной установки. Лазерная обработка предлагается как альтернативный вариант подготовки поверхности взамен струйной обработки.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Состав и свойства применяемых для трубопроводов материалов

В производстве и ремонте трубопровода для горячего водоснабжения применяют различные материалы. Все они характеризуются различными свойствами и стоимостью. К таким материалам относятся: асбоцементные, биметаллические, оцинкованные стальные, чугунные, полиэтиленовые трубы и трубы из простой конструкционной стали. В данной работе материалом трубы для исследования выбрана сталь Ст3. Состав Ст3 приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав Ст3 в % материала по ГОСТ 380- 2005[28]

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	N	Cu	As	Fe
0,14- 0,22	0,15- 0,3	0,4- 0,65	До 0,3	До 0,05	До 0,04	До 0,3	До 0,008	До 0,3	До 0,08	Ост.

Выбор материала произведен по ряду причин:

Сталь Ст3, как и сталь 10, 20 – являются наиболее распространенным материалом для производства труб и занимают подавляющее большинство рынка производителей трубопроводов. Так же стоит отметить, что производство стальных труб из конструкционных сталей регулируется ГОСТ 3262-75 «Трубы стальные водогазопроводные. Технические условия» [26], что, например, в отличии от асбоцементных, которые не фиксируются никакими стандартами, дает застройщикам больше уверенности в качестве получаемой продукции.

Стальной трубопровод из простой конструкционной стали отличается от других вариантов большим сортаментом размеров, высокой технологичностью при прокладке и соединении элементов трубы, и таким важным фактором, как низкая стоимость производства. Все эти факторы позволили сделать выбор основного материала трубы для данного исследования в сторону конструкционной стали Ст3, как наиболее распространенного и применяемого материала для изготовления труб горячего водоснабжения. В работе использовались образцы: трубы квадратного сечения 60 на 40 мм из Ст3, плоских образцов из Ст3 размерами 50 на 70 мм и толщиной 4 мм.

2.2 Оборудование и методы подготовки поверхности трубы перед нанесением покрытия

2.2.1 Методы и оборудование дробеструйной и пескоструйной подготовки поверхности металла

Перед нанесением защитных коррозионных покрытий поверхность стальной трубы обрабатывается различными методами. Это делается с целью удаления продуктов производства, таких, как окалина, загрязнений, и повышения качества сцепления защитного покрытия с поверхностью металла. Ниже будут приведены методы и оборудование для подготовки поверхности, использованные в работе.

В настоящий момент подготовка стальных труб под покраску для защиты от коррозии устанавливается ГОСТами и включает в себя перечень операций обработки и требования к их качеству, например, ГОСТ 9.402-2004 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию» [33].

Для сравнительного анализа морфологии поверхности металла после различных методов обработки были изготовлены образцы из квадратной трубы Ст3 после дробеструйной обработки в обитаемой камере абразивом с частицами 0,6 мм, сталь, с давлением воздуха 0,5-0,6 МПа и на ручном пескоструйном аппарате типа PST, с давлением воздуха 0,5-0,7 МПа. Поверхность, полученная после обработки представлена на рисунке 2.1. Чтобы дать качественную оценку предлагаемому методу подготовки поверхности металла – лазерной обработке – проводилось сравнение получаемых покрытий с применяемыми в производстве методами обработки.



Рисунок 2.1 – Поверхность металлической трубы после: А) дробеструйной обработки; Б) пескоструйной обработки, х5 [фото автора]

2.2.2 Методы и оборудование лазерной обработки поверхности металла

Перед сравнением струйных методов обработки с лазерной, произведен выбор типа лазера и сформулирована методика выбора параметров, по которым производится обработка поверхности.

Сравнение результатов обработки с помощью непрерывной и импульсной лазерной обработки производилось на плоских образцах Ст3 после воздействия лазером непрерывного действия и после импульсных волоконных лазеров МиниМаркер2, ТурбоМаркер-B50A4 и установке ручной лазерной обработки TurboClean-B100.

Были получены следующие образцы:

- 8 образцов с различными режимами обработки непрерывным лазером;
- 9 образцов с обработкой на МиниМаркер2;
- 3 образца с обработкой на ТурбоМаркер-B50A4;
- 1 образец с обработкой на TurboClean-B100.

Периодический микрорельеф лазером непрерывного действия получен программированием луча на движение по трохоидальной траектории с учетом диаметра пятна.

Траектория формируется параметрическими уравнениями 2.1, представлена на рисунке 2.2:

$$\begin{cases} x = rt - h \cdot \sin t \\ y = r - h \cdot \cos t \end{cases} \quad (2.1)$$

где h – расстояние от точки до центра окружности, мкм, r – радиус окружности, мкм, t – время поворота центра катящейся вспомогательной центроиды, с.

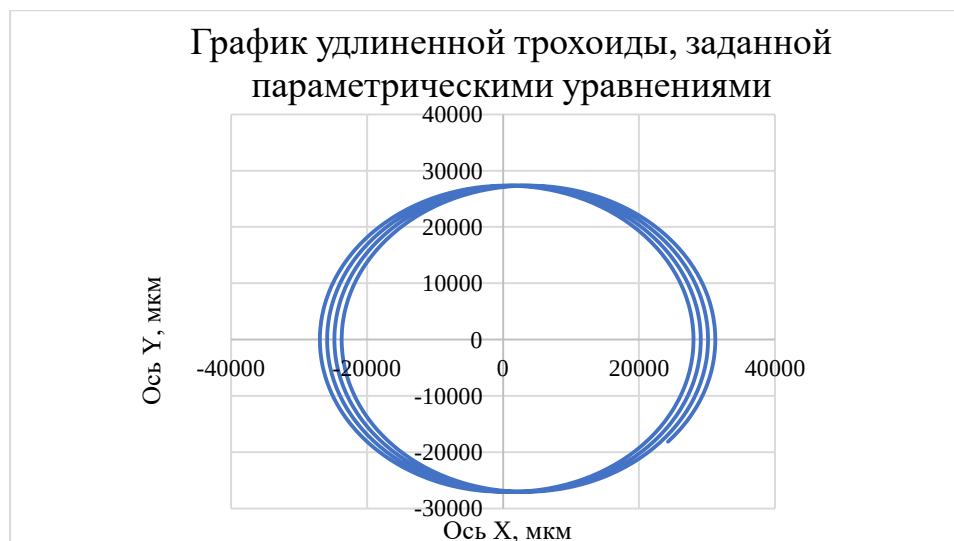


Рисунок 2.2 – Траектория движения луча, описанная уравнением удлиненной трохойды, формирующей движение лазерного луча [составлено автором]

Периодический микрорельеф импульсными лазерами получен за счет образования на поверхности сетки канавок, сформированных строчками точечных импульсов. Схема формирования канавок представлена на рисунке 2.3.

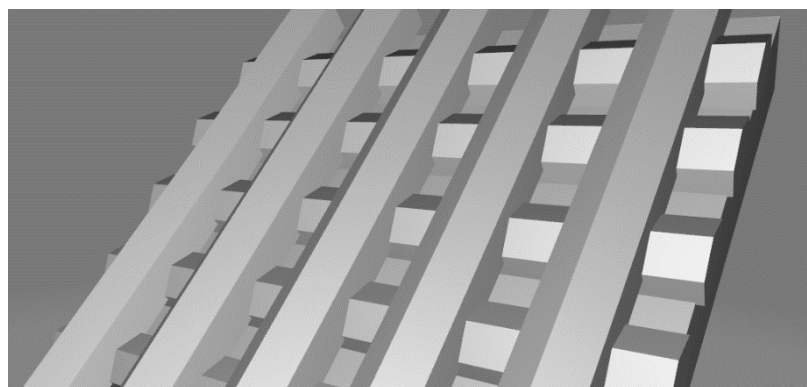


Рисунок 2.3 – Модель поверхности, сформированной канавками, образованными импульсным волоконным лазером [фото автора]

Выбор параметров производился по теоретическим расчетам, подтвержденным эмпирическими результатами. Критерием качества для выбранного режима обработки принято значение увеличения площади полезной поверхности образца.

Для расчета полезной площади поверхности, увеличенной за счет создания продольных микроскопических борозд, предлагается использовать метод, основанный на представлении профиля каждой борозды в виде сглаженной трапеции.

Подход к расчету площади через разложение поверхности на простые геометрические фигуры является классическим в инженерной практике. Он лежит в основе метода конечных элементов (МКЭ), который широко используется для моделирования поверхностей со сложным рельефом [77].

Так как профиль является периодической структурой, достаточно вычислить длину кривой на одном периоде. Длина кривой профиля задается интегральной функцией 2.2:

$$L = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx, \quad (2.2)$$

где L – длина кривой профиля, мкм; x_1 и x_2 – начальное и конечное значения абсцисс в 1 периоде, мкм; dx и dy – производные по x и y , соответственно.

Увеличение площади полезной поверхности описывается введенным коэффициентом K . K – безразмерный коэффициент сложности физической поверхности. Показывает, во сколько раз реальная площадь больше площади ее проекции и находится по формуле 2.3:

$$K = \frac{L}{T}, \quad (2.3)$$

где T – это длина прямой между начальным и конечным значением абсцисс в 1 периоде, мкм, L – длина кривой профиля. Тогда общая площадь поверхности находится по формуле 2.4:

$$S_{\text{полная}} = S_{\text{пл}} \cdot K, \quad (2.4.)$$

где $S_{\text{пл}}$ – площадь поверхности плоского образца мкм², K – безразмерный коэффициент.

Правильная сетка получена с помощью регулирования параметров мощности, частоты, скорости и плотности линий на миллиметр [39]. Выбор

параметров производился на основе математической модели и экспериментальных данных.

Обработка поверхности включает в себя 3 этапа: очистку поверхности от загрязнений и следов коррозии, формирование рельефа и очистки от оксидов.

2.2.3 Материалы, оборудование и методы фосфатирования металлов

После лазерной обработки поверхности образца, для улучшения ее адгезионных свойств применялось холодное фосфатирование. Использовались следующие компоненты: нитрата цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), фосфата цинка ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), кислоты ортофосфорной (H_3PO_4), азотнокислого цинка в форме гексогидрата ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), сернокислого натрия (Na_2SO_4), фторида цинка (NaF) и препарата «Мажеф» (комплексная соль марганца, железа и фосфора).

Составы композиций представлены в таблице 2.2:

Таблица 2.2 – Составы для холодного фосфатирования стали [78]

Состав композиции 1:			
Фосфорная кислота – 40 г/л	Азотнокислый цинк – 200 г/л	Сернокислый натрий – 8 г/л	Окись цинка – 15 г/л
Время выдержки: до 40 минут			
Состав композиции 2:			
Мажеф – 25 г/л	Азотнокислый цинк – 35 г/л	Фторид натрия – 7 г/л	
Время выдержки: до 60 минут			
Состав композиции 3:			
Фосфат цинка – 100 г/л	Фторид натрия – 6 г/л	Нитрат натрия – 2 г/л	
Время выдержки: до 40 минут			
Состав композиции 4:			
Оксид цинка – 20 г/л	Ортофосфорная кислота – 85 г/л	Нитрат натрия – 2 г/л	
Время выдержки: до 60 минут			

Приготовление растворов производилось при комнатной температуре +23°C. Навеска производилась на весах с точностью до 0,01 грамма, и растворялась в дистиллированной воде необходимого объема, после чего раствор размешивался в течении 10 минут. Контроль раствора производился с помощью лакмусового индикатора, т. к. кислотность раствора для процессов холодного фосфатирования должна составлять порядка 2-2,5 рН.

Фосфатирующий слой наносился на образцы после лазерной обработки и активации поверхности 20%-ным раствором серной кислоты непосредственно перед погружением образца в раствор в режиме: 20 секунд – смачивание поверхности, последующее промывание образца в щелочном растворе 4%-ного гидрокарбоната натрия и проточной воде. Ванна с раствором и образцами в процессе холодного фосфатирования представлена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Процесс фосфатирования стальных пластин [фото автора]

Шероховатость после лазерной обработки выбиралась из расчета допустимых параметров шероховатости для грунтовочных фосфатных слоев. Известно, что шероховатость металла для качественного сцепления фосфатного слоя должна быть в диапазоне Ra от 2,5 до 10 мкм [67].

Образцы после фосфатирования анализировались на микроскопе Leica DMIL HC и профилометре HOMMEL TESTER T1000 (рисунок 2.5).

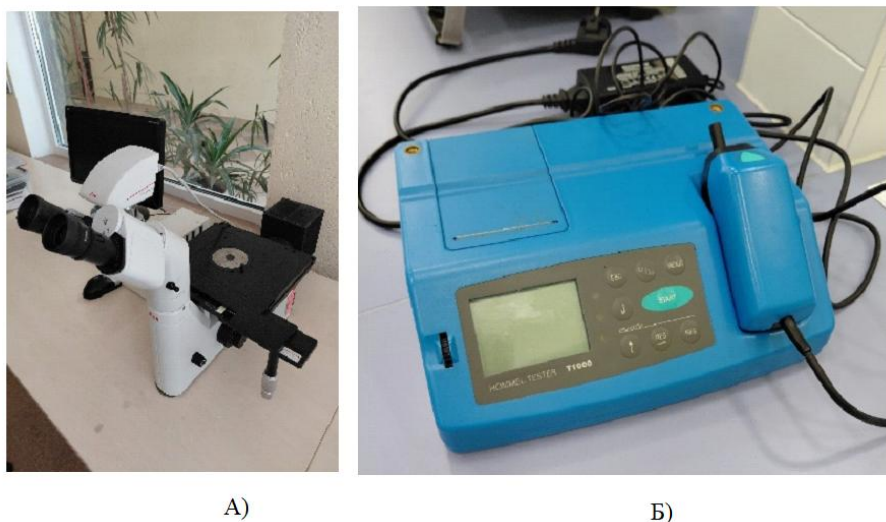


Рисунок 2.5 – Оборудование для анализа образцов: А) микроскоп Leica DMIL HC;
Б) профилометр HOMMEL TESTER T1000 [фото автора]

2.3 Оборудование и методы оценки морфологии поверхности металла после обработки

Из некоторых подготовленных образцов были изготовлены шлифы поперечного среза. На них проводился многосторонний анализ влияния методов обработки стали на поверхность трубы. Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3М (рисунок 2.6), а анализ микроструктуры металла и шероховатость обработанной поверхности шлифа на микроскопе Leica DMIL HC и профилометре [67] HOMMEL TESTER T1000.



Рисунок 2.6 – Микротвердомер ПМТ-3М [фото автора]

Измерение микротвердости производилось с помощью алмазной пирамидки квадратного сечения, от середины образца в сторону края с нагрузкой 20 г. Предел допускаемой погрешности нагрузок в диапазонах в основном, не более $\pm 2\%$, выдержка 12-13 секунд. Формула подсчета (2.5):

$$H_{\mu} = \frac{1854 \cdot P}{(d \cdot 0,2)^2}, \quad (2.5)$$

где H_{μ} - микротвердость, кг/мм²; P - нагрузка, г; d - среднеарифметическое из длин двух диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мкм [67].

Параметры шероховатости для образцов пескоструйной и лазерной обработки устанавливались с помощью профилометра, параметры шероховатости поверхности для образца дробеструйной обработки устанавливались с бесконтактным оптическим методом с помощью подсчета среднего арифметического отклонения рельефа на микрошлифе по усредненным данным трех измерений, т. к. выполнить оценку на профилометре не получилось – аппарат при проведении измерений выдавал ошибку. Это связано с тем, что высота перепада высот рельефа при дробеструйной обработке превышает допустимые значения прибора. Для сравнительного анализа рельефа микрошлифы так же изготавливались из образцов с лазерной обработкой поверхности.

Методика приготовления микрошлифа следующая. Вырезка выполнена механическим способом отрезным станком с охладителем. Выполнена заливка заготовки в эпоксидное основание, так, чтобы изучаемая плоскость разреза располагалась на лицевой стороне шлифа. Шлифовка и полировка лицевой поверхности осуществлялась вручную, мокрым методом на шкурках Р600, Р800, Р1000, Р1200, Р1500 меняя направление на 90° при смене зернистости. Полировка выполнена на фетровом круге с полировальной пастой на основе оксида алюминия с размером частиц 3 мкм и финишной доводкой 1 мкм. После полировки образец промыт этанолом и высушен фильтровальной бумагой.

Травление осуществлялось в 5 %-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте, состав раствора: 5 мл HNO_3 + 95 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, с промывкой водой и этиловым спиртом.

Для оценки качества полученного покрытия были проведены испытания на адгезионную прочность. Прочность сцепления покрытия с подложкой оценивалась с помощью качественных методов [67] в соответствии с ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза» [22]. На образцы после разных способов подготовки поверхности, а именно после струйных методов подготовки и после фосфатирования было нанесено два вида эмалей: эпоксидная эмаль ЭП-140 и полиуретановая эмаль отечественного производства «Финкраска» [19]. Кромкой режущего инструмента через шаблон была нанесена сетка из царапин, образующая квадратные зоны. На зону приклеивалась липкая лента и выполнялся отрыв, согласно технологии. Если на пересечениях царапин не образовывается сколов и отслоений – значит, покрытие имеет удовлетворительную прочность [67]. Если на пересечении царапин присутствуют сколы и зоны потери покрытия адгезионная прочность покрытия устанавливается по бальной системе согласно ГОСТ.

Чтобы произвести количественную оценку адгезионной прочности покрытий на образцах после различной обработки был изготовлен комплект образцов для проведения адгезионного отрыва гидравлическим адгезиметром Elcometer 108 Hydraulic Adhesion Tester по ГОСТ 3229-2013 (ISO 4624: 2002) «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва», заменен на ГОСТ 32299-2025 [24, 25]. Оценка производилась по шести отрывам грибков и среднему арифметическому значению всех результатов.

2.4 Выбранные полимерные материалы и методика их нанесения

Для формирования защитного коррозионностойкого покрытия для труб горячего водоснабжения были выбраны две отечественные эмали, применяемые

для защиты металлических конструкций от коррозии: эпоксидная эмаль ЭП-140 и полиуретановая эмаль Symphony Winner А шелковисто-матовая.

Эпоксидная эмаль представляет из себя двухкомпонентную систему с основным связывающим элементом в виде эпоксидной смолы, добавками и пигментом. Этот полимер обладает высокой прочностью, адгезией, устойчивостью к коррозии и агрессивным средам. Эпоксидные смолы получают в результате поликонденсации эпихлоргидрина и бисфенола А. Они содержат реакционноспособные эпоксидные группы, которые участвуют в полимеризации.

Отвердитель №2 на основе полиамидных смол в органических растворителях.

В полиуретановой однокомпонентной эмали основной связующий компонент – это полиуретановая смола на основе акриловых полиол с органическим растворителем, активными добавками и пигментом. Процесс отверждения происходит за счет испарения растворителя.

Все эмали, вне зависимости от слоя и порядка наносились кистью, ручным методом на предварительно обезжиренную растворителем поверхность. Образцы для входных испытаний покрытия выполнены по ГОСТ 8832-76. «Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания» [31].

Эпоксидная эмаль наносилась в один слой толщиной порядка 20-30 мкм для комбинированного покрытия и в 2 слоя предварительной оценки чистого покрытия толщиной 50-60 мкм. После каждого слоя образцы подвергались ускоренной горячей сушке в режиме 90 °С в течении 2 часов.

Для однокомпонентной полиуретановой эмали нанесения так же выполнялось кистью, вручную. Один слой с толщиной 50-60 мкм, двухслойное покрытие толщиной 100-120 мкм. Ускоренная сушка покрытия проводилась из расчета: на каждые 10 °С температуры, время сушки сокращается на ½. Выдержка в печи на 60 °С – 2 часа, плюс еще сутки на вылеживание. Толщина лакокрасочного покрытия измерялась электронным толщиномером ETARi ET600.

2.5 Применяемые методы и оборудование для оценки свойств получаемых покрытий

2.5.1 Материалы, оборудование и методы оценки адгезионных свойств наносимых полимерных покрытий

Оценка адгезионных свойств покрытий проводилась на предварительных, промежуточных и итоговых этапах исследования. В работе применялось 2 метода: оценка адгезии полимерного покрытия методом царапания по ГОСТ 15140-78. «Материалы лакокрасочные. Метод определения адгезии» [18].

Для каждого анализа бралось два образца покрытия, и на поверхности в трех местах лезвием ножа наносились царапины. Нанесение выполнялось по шаблону ГОСТ 31149. После определения толщины покрытия выбирался размер линейки. Для покрытий до 120 мкм используется вторая линейка с шагом рисок 2 мм [22].

Разрезы выполнялись в виде сетки до металла сквозь всю толщину покрытия. Размер сформированных квадратов – 2х2 мм. На сформированную решетку наклеивалась липкая лента, разглаживалась и выдерживалась несколько минут. После чего производился отрыв ленты с одной скоростью, под углом 45° к поверхности образца.

После отрыва место с решеткой надрезов оценивалось визуально с применением лупы и назначался балл, характеризующий качество покрытия, где 1 балл – высшая оценка.

Второй метод оценки адгезионной прочности, применяемый в работе, выполнялся с помощью адгезиметра Elcometer 108 Hydraulic Adhesion Tester по ГОСТ 3229-2013 (ISO 4624: 2002) [24] «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва». Адгезионная прочность на отрыв для полиуретановых и эпоксидных эмалей обычно не измеряется, тем не менее, испытание позволяет установить, насколько прочно покрытие держится на подложке [64].

Суть метода состоит в том, что на очищенное, обезжиренное покрытие приклеиваются 6 металлических грибков. В работе использовался цианокрилатный клей. После высыхания клея производился отрыв грибков за счет

выдавливания центрального стержня под давлением. В отличие от механических адгезиметров, которые фиксируют адгезионную прочность на сдвиг, гидравлический адгезиметр позволяет получить более точные значения именно на отрыв покрытия от поверхности. После отрыва грибков с фиксацией максимальной нагрузки производился осмотр оторванной площади. Производилась оценка характера отрыва: грибок/клей, клей/покрытие, расслоение покрытия, покрытие/поверхность металла.

После получения данных фиксировались максимальные значения отрыва и среднее значение по 6 отрывам [64].

2.5.2 Материалы, оборудование и методы оценки прочности покрытия при ударе

Определение прочности покрытия при ударе производилось по ГОСТ 4765-73. «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе» [29]. Прибор для оценки – «Константа У-1А» (боек 5,8 мм) и «ИПУ» (боек 20мм), образцы выполнены из стали 08КП, 0,8 мм толщиной и габаритами 100 на 70 мм [64].

Прочность покрытия U Дж(кгс·см) устанавливается формулой 2.6:

$$H = \frac{U}{P}, \quad (2.6)$$

где H – высота в см, P – вес груза, кгс.

Если учесть, что в приборе «Константа У-1А», масса груза равна 1 кгс, прочность покрытия приравнивается высоте падения груза в см, значит, что для 30 кгс·см покрытие должно выдерживать падение бойка с 30 см высоты [67].

Первый сброс бойка выполнялся с высоты 30 см, устанавливалось состояние поверхности. Следующие удары выполнялись с высоты 40 и 50 см. Конечный результат покрытия фиксировался тремя ударами с максимальной высоты, которое выдерживает покрытие. Процесс проведения испытаний на ударную прочность представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Проведение испытаний на прочность при ударе на приборе «Константа У-1А» [фото автора]

2.5.3 Материалы, оборудование и методы оценки покрытия на изгиб

Испытание образцов на изгиб производилось двумя методами – классическим, вокруг стержня и дополнительно, методом Эриксона, подразумевающим вдавливание объемной матрицы в поверхность образца.

Испытания на изгиб вокруг стержня проводились по ГОСТ 31974-2012. «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня» [23]. Испытания проводились на приборе «ПРОМТ ИЗГИБ» (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Стенд для измерения прочности покрытия при изгибе [фото автора]

Для проведения этого испытания были подготовлены образцы покрытий, нанесенные на жестяную ленту размером 20 на 100 мм. Изгиб образцов производился вручную, вокруг стержня. От самого большого (в данной модификации прибора диаметр самого большого стержня составил 20 мм) до наименьшего с анализом места изгиба под лупой.

На стержне самого маленького диаметра производилось 3 контрольных измерения. СП 124.13330.2012 [73]. устанавливает отсутствие излома покрытия при изгибе на оправке не более 100 мм.

Дополнительные испытания на изгиб методом Эриксона позволили установить давление, которое необходимо приложить для разрушения покрытия при выдавливании стальной матрицы в образец. Данное испытание не входит в норматив для защитных коррозионностойких покрытий, но позволяет оценить степень изменения эластичности покрытия и его адгезионных свойств до и после стендовых испытаний. В отличие от испытания изгибом вокруг стержня, который предполагает нанесение покрытия на тонкую жестяную пластинку, образцы для испытаний по методу Эриксона представляют из себя пластины из стали 08КП размером 100 на 70 мм и толщиной 1 мм, которые можно обработать лазером по предложенной схеме, а значит оценить не только качество самого покрытия, но и его адгезионные характеристики.

Испытания по методу Эриксона проводились следующим образом: пластина с покрытием устанавливается в прибор «Константа-ШЭ» (рисунок 2.9) и

фиксируется верхним зажимным кольцом. После этого нижним вентилем производится вдавливание матрицы в пластину с обратной стороны и фиксируется глубина, на которую получилось вдавить пластину до появления первых следов разрушения покрытия. После испытания образцы изучались под лупой и микроскопом [17, 64].



Рисунок 2.9 – Прибор «Константа-ШЭ» для измерения эластичности покрытия по методу Эриксона [фото автора]

2.5.4 Материалы, оборудование и методы оценки покрытия на сплошность

Испытания проводились по ГОСТ 34395–2018. «Материалы лакокрасочные. Электроискровой метод контроля сплошности диэлектрических покрытий на токопроводящих основаниях» [27], двумя видами дефектоскопов: электролитическим и электроискровым.

Сначала испытывались образцы с помощью электролитического дефектоскопа elcometer 270 (рисунок 2.10) [64]. С помощью губки на поверхность образца подавался ток напряжением 9В, в случае если в покрытии были несплошности, прибор издавал звуковой сигнал. Испытание с электроискровым дефектоскопом elcometer 236 не особо отличаются от электролитического, только

тем, что вместо губки использовался щеточный электрод, который также при нахождении несплошности издавал характерный сигнал.



Рисунок 2.10 – Электролитический дефектоскоп elcometer 270 с подключенным образцом [фото автора]

Принцип проведения испытания заключается в следующем: пластины с покрытием подключают на 1 контакт с зачисткой покрытия с одного угла для прямого контакта с токопроводящим основанием. Далее, вторым контактом (губкой или кисточкой) производят сканирование поверхности на наличие несплошностей покрытия. Напряжение на щупе рассчитывалось согласно ГОСТ в зависимости от толщины покрытия. Были произведены испытания на 500 и 900 Вольт.

2.7. Оборудование и методы прохождения стендовых испытаний

Для того, чтобы покрытие можно было рекомендовать как защитное коррозионностойкое для стальных трубопроводов горячего водоснабжения необходимо провести ряд стендовых испытаний на модельных плоских образцах.

Свод правил устанавливает, что покрытие необходимо подвергнуть следующим испытаниям: оценке на термическую стойкость, оценке качества

покрытия после 50 циклов смачивание-сушка, оценке химической стойкости и стойкости под воздействием приложенных потенциалов.

Задача стендовых испытаний – определить за относительно короткий промежуток времени, на сколько защитные свойства покрытия соответствуют требованиям и получить примерное представление о эффективности покрытия.

Стоит сразу упомянуть, что стендовые испытания не могут выступать в роли замены полноценных испытаний и установить точный срок службы покрытия, но позволяют дать заключение об изменениях физико-механических свойств.

Стендовые испытания на термостойкость представляют из себя выдержку образцов при температуре 145-150 °С длительностью 1875 часов. Испытания проводились на плоских образцах труб без изоляционного слоя. Осмотр покрытия производился каждые 250 часов.

Испытания на термовлагостойкость представляют из себя имитацию двух полных увлажнений тепловой изоляции в год за период, принятый равным 25 годам, и составляют 50 циклов «смачивания-сушки». Испытания проводятся следующим образом: образцы смачиваются полным погружением в воду и выдерживаются при температуре 75 °С. Осмотр и оценка состояния образцов производится через каждые 200 ч.

Испытание покрытия на стойкость в химических средах представляет из себя выдержку плоских образцов с покрытием в ваннах с растворами щелочи и кислоты со значениями водородного показателя, равными 10,5 рН и 2,5 рН соответственно (рисунок 2.11). Для приготовления щелочного раствора использовали гидроксид натрия с химической формулой NaOH в рассчитанной концентрации. Контроль щелочно-кислотности устанавливался лакмусовым индикатором.



Рисунок 2.11 – Химическая ванна с образцами [фото автора]

Для приготовления кислотного раствора использовали раствор соляной кислоты в дистиллированной воде с периодическим подновлением раствора. Контроль за кислотностью проводился так же лакмусовым индикатором.

Выдержка под воздействием приложенных потенциалов не проводилась. На это существует несколько причин. Первая причина, это непроводимость покрытия. Изолированные покрытием пластины не проводили ток в течении 250 часов в гальванической ванне, что не позволило смоделировать условия нахождения покрытия под напряжением. Вторая причина – в указанном СП отсутствует детально описание гальванической ванны и принципов организации данного испытания, так же нет ГОСТ, регулирующего такие испытания, что не позволяет полноценно провести эксперимент на образцах и получить релевантные результаты.

Взамен испытаний на стойкость под воздействием приложенного напряжения проведены испытания на пробой покрытия по ГОСТ 34395–2018 [27]. Такое испытание позволяет установить стойкость покрытия при воздействии на него мощными ударами тока высокого напряжения, что актуально для условий эксплуатации труб в грунте при наличии хаотично блуждающих токов.

2.8 Выводы по главе 2

Во второй главе приведены методы, материалы и оборудование, применяемые в данной диссертационной работе. Представлены принципы сравнения и выбора технологии предварительной обработки металла, математические методы расчета сформированного рельефа и порядок проведения эмпирических экспериментов по формированию покрытия.

Так же представлены составы для промежуточных фосфатных слоев и методы оценки и сравнения адгезионной прочности покрытий.

Представлены составы применяемых покрытий и методика формирования самого композитного покрытия, а также описаны пороговые требования к покрытиям для труб горячего водоснабжения и порядок проведения стендовых испытаний, и принцип модификации этих испытаний с учетом свойств покрытия и поставленной технической задачи.

ГЛАВА 3 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ЗАЩИТНОГО КОРРОЗИОНОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ

3.1 Разработка технологии лазерной обработки поверхности стальных образцов перед нанесением покрытия

Лазерная обработка все чаще применяется в промышленном производстве. Это хорошо видно из последовательного введения стандартов и ГОСТов на различные операции с применением лазерного оборудования, такими, например, как ГОСТ 28915-91 «Сварка лазерная импульсная. Соединения сварные точечные» [19], ГОСТ Р 58432-2019 «Лазерное термоупрочнение деталей машиностроения. Технологический процесс» [16]. Однако стандарта, регламентирующего технологический процесс лазерной очистки заготовок и изделий еще нет, хотя такой процесс и оборудование для его применения уже созданы и уже применяются в отдельных производствах [81]. При этом лазерная очистка изделий успешно заменяет традиционные технологии, такие, как методы струйной обработки- дробеструйная и пескоструйная очистка [11, 36, 112].

Пескоструйная и дробеструйная обработки являются основными технологиями очистки и структурирования поверхности в производстве стальных трубопроводов различного назначения, в том числе и для горячего водоснабжения. Рельеф получаемой поверхности после обработки струйными методами хаотичен и неупорядочен. Он формируется случайными ударами частиц по поверхности, что приводит к структурной неоднородности поверхности труб. Но при этом в поверхностном слое происходят следующие изменения.

Во-первых, поверхность упрочняется за счет наклепа, что является положительным явлением и приводит к улучшению эксплуатационных свойств за счет повышения твердости и прочности поверхностного слоя, а также формирования на поверхности металла остаточных сжимающих напряжений, которые препятствуют развитию поверхностных дефектов.

Во-вторых, происходит очистка и формирование на поверхности металла определенной шероховатости, повышающей адгезию покрытия к поверхности металла. Степенью шероховатости можно управлять при пескоструйной и

дробеструйной обработке, но стоит понимать, что значения шероховатости в данном случае являются усредненным показателем и не полностью описывают фактическое состояние поверхности после обработки. Как видно на рисунке 3.1, поверхность после дробеструйной обработки имеет острые пики и резкие впадины, что приводит к ухудшению качества покрытия [62].

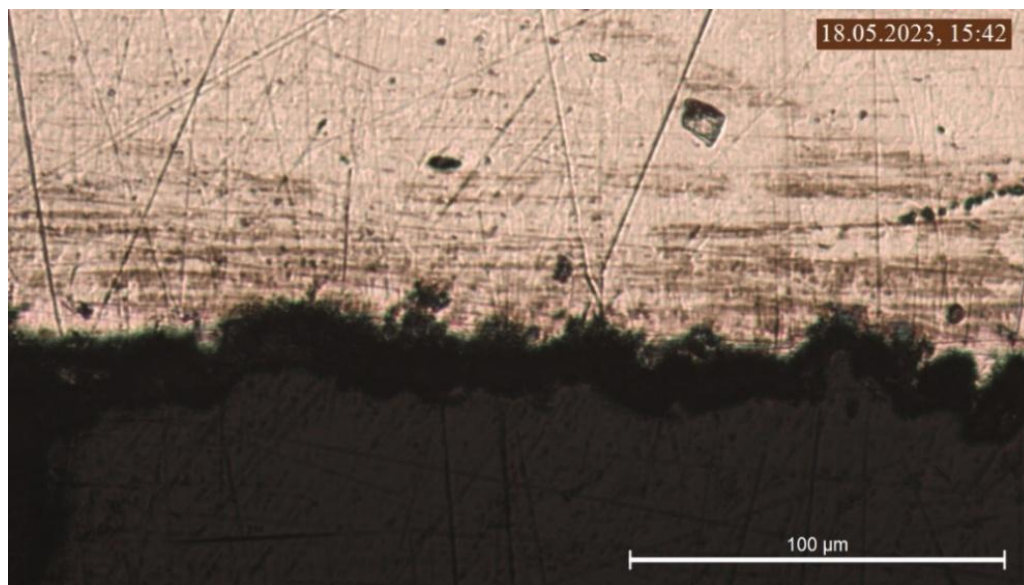


Рисунок 3.1 – Профиль поверхности металла после дробеструйной обработки, х500 [фото автора]

Такая микроструктура поверхности при нанесении полимерного покрытия приводит к образованию зон неплотного покрытия и образованию пузырьков воздуха в поднутрениях, что приводит к снижению качества покрытия и служит центрами развития локальной коррозии.

Качество подготовки поверхности для нанесения лакокрасочных полимерных покрытий определяется ИСО 8501-1 :1988 (Р) «Подготовка стальной основы перед нанесением красок и подобных покрытий – Визуальная оценка чистоты поверхности» [15] и ИСО 88503-3 «Подготовка стальной поверхности перед нанесением красок и подобных покрытий. Характеристики шероховатости поверхности стальной основы после струйной очистки». Данные нормативные документы устанавливают степень подготовки поверхности перед нанесением лакокрасочных покрытий и определяют наличие или отсутствие на поверхности ржавчины, следов прокатной окалины и иных загрязнений и степени шероховатости поверхности после обработки.

Для получения качественного соединения между металлической подложной и рассматриваемыми полимерными материалами установлено, что поверхность должна соответствовать определенной шероховатости и степени подготовки по ГОСТ 9.301-86 «Единая система защиты от коррозии и старения: покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования» и ГОСТ «Единая система защиты от коррозии и старения: Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию» [32].

Основываясь на требованиях, указанных в приведенных выше стандартах в данной работе, были определены также требования к обработанной лазером поверхности:

- высота рельефа R_a для защитных покрытий не должна превышать 10 мкм (или $R_z \leq 40$ мкм);
- рельеф поверхности не должен иметь острых пиков, «карманов» и впадин, а также заусенцев, сварочных брызг, раковин и т.д.;
- поверхность должна быть чистой, без следов окалины и ржавчины (очистка поверхности до степени – Sa 2½ «Очень тщательная очистка» - без пятен, слоев старой краски, окалины, оставшиеся следы покрывают не более 5% поверхности).

Так как лазер оказывает на структуру поверхности помимо чисто механического, также еще и термическое воздействие, то важно было оценить при лазерном воздействии еще и изменение морфологии микроструктуры поверхностного слоя.

3.1.1 Выбор технологии лазерной обработки для получения развитой морфологии поверхности

В работе рассматривались методы лазерной обработки непрерывным и импульсным лазерами, а также сравнивалась обработка в длиннофокусном и короткофокусном режиме импульсного лазера. Критериями выбора наилучшего метода обработки и режимов оборудования выбраны следующие параметры:

качество обрабатываемой поверхности и степень повышения площади полезной поверхности после формирования микрорельефа поверхности.

Чтобы избежать образования на поверхности металла пиков и впадин было принято решение формировать равномерный рельеф, который можно обеспечить лазерной обработкой на станке. Обработка ручными методами в работе практически не рассматривалась т.к. определение параметров для ручных систем – тема для дальнейшего исследований в этой области.

На рисунке 3.2 представлены поверхности стальной трубы после обработки различными лазерными установками.

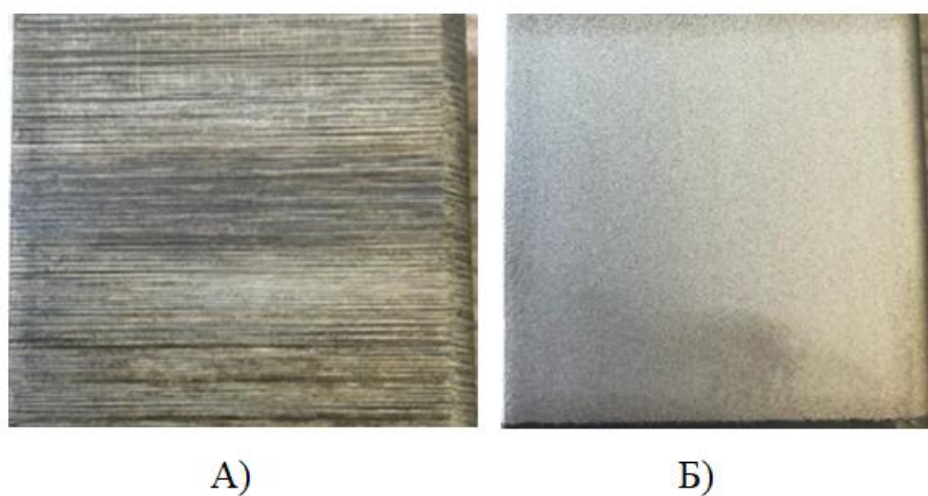


Рисунок 3.2 – Поверхность образцов после лазерной обработки, визуальный осмотр без увеличения: А) – ручная установка TurboClean-B100; Б) – лазерная установка ТурбоМаркер-B50A4.

Как видно из рисунка 3.2, качество обработки поверхности ручным методом и на станке отличаются. При работе с ручной установкой чистота поверхности может классифицироваться степенью Sa 2 «Тщательная очистка» по ГОСТ 9.301-86, что не соответствует требованию для подготовки поверхности под защитные покрытия.

Еще одной положительной особенностью станковой обработки перед ручной является запуск нескольких программ обработки для последовательной обработки различными режимами без остановки лазера, что, при необходимости нескольких проходов сокращает полный цикл обработки.

В работе рассматривалось применение установок непрерывного и импульсного лазерного излучения. Для оценки влияния на металл разными лазерами произведен анализ морфологии поверхности образцов под микроскопом, произведена профилометрия, и изготовлены микрошлифы.

Обработка на лазерной установке непрерывного действия выполнялась в режиме испарения для формирования на поверхности рельефа с мощностью 800, 1000, 1500, 1700 Вт и длительностью воздействия от 5 до 14 мкс. Периодический рельеф сформирован за счет перемещения излучающей головки по траектории удлиненной трохойды, это обосновано конструктивными и программными особенностями установки.

Вид обработанной поверхности представлен на рисунке 3.3. Постоянно накрадывающиеся окружности формируют борозды и повторяющийся микрорельеф на поверхности металла.



Рисунок 3.3 – Поверхность образца, обработанная на непрерывном лазере, х5
[фото автора]

Так же, на микрофотографии профиля поверхности после обработки лазером непрерывного действия (рисунок 3.4) видно, что формируемый рельеф имеет потенциально опасные зоны с отрицательными углами, которые могут образовать дефекты на покрытии.

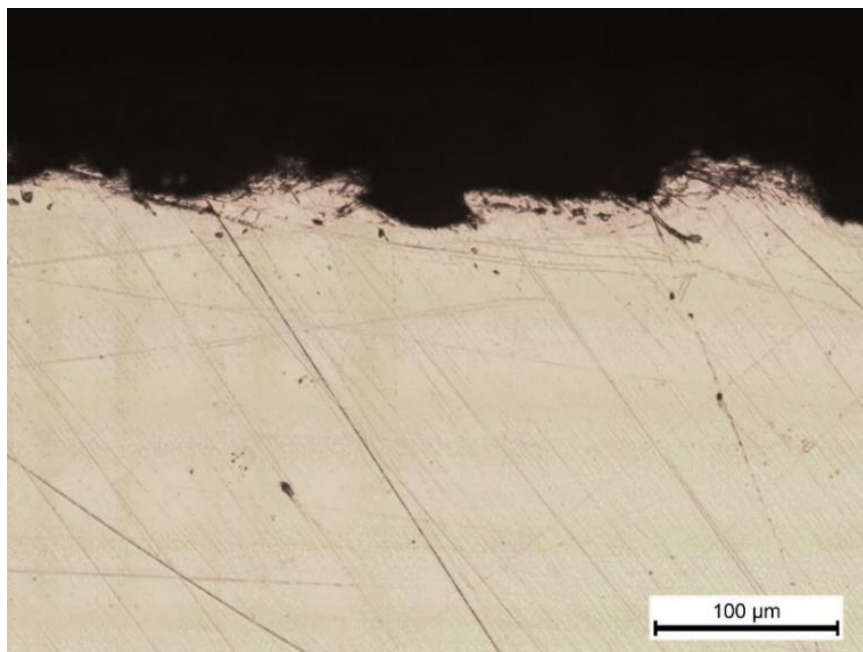


Рисунок 3.4. – Профиль поверхности при обработке лазером непрерывного действия при мощности 1700 Вт, увеличение $\times 200$ [фото автора]

Измерение шероховатости производилось в двух местах – в краевой зоне, где наложение линий плотнее, и в центральной зоне вдоль по направлению обработки. Параметры шероховатости, отвечающие допустимому интервалу высоты рельефа представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры шероховатости образцов после обработки непрерывным лазером (крайние верхние и нижние значения) [составлено автором]

Мощность, Вт	Позиция	$R_{\max}$, мкм	R_z , мкм	R_a , мкм
800	центр	8,18	6,93	1,310
	край	8,97	7,18	1,047
1700	центр	60,18	51,22	10,911
	край	64,59	56,86	12,491

Как видно из таблицы 3.1, не смотря на формирование периодического рельефа, степень воздействия лучом на поверхность в разных участках зоны обработки отличается, что приводит к разной степени воздействия на металл и отсутствию однородности формируемого микрорельефа.

Дополнительные исследования микрошлифа обработанной поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал, то на поверхности образуется смешанная зона переплава стали с окалиной (рисунок 3.5). При повышении мощности обработки получается сформировать более глубокий рельеф (таблица 3.1), но при этом поверхность переплавляется сильнее.

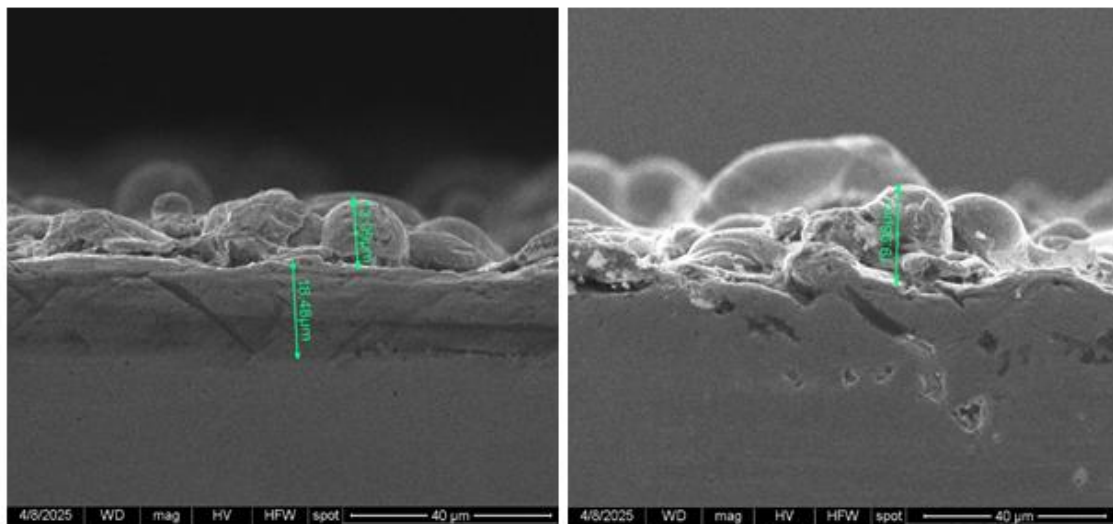


Рисунок 3.5 – СЭМ-снимок микрорельефа поверхности при обработке лазером при мощности 1500 и 1700 Вт соответственно, диаметре пятна 100 мкм, длительности воздействия 5 мкс, увеличение x550 [фото автора]

Повышение качества очистки (уменьшение переплавленной фазы и термического воздействия на металл) происходит при повышении плотности мощности и сокращении длительности воздействия непрерывного лазера, что приближает нас к характеристикам импульсной лазерной обработки.

Несмотря на то, что обработка непрерывным лазером позволяет получить более глубокий микрорельеф и в сравнении с некоторыми режимами импульсной обработки получить высокие показатели адгезии, она оказывает более явное термическое воздействие на поверхность стали, вызывая фазовые изменения в поверхностном слое и образование различных оксидных слоев.

Рассмотренные выше факторы, говорят нам о том, что импульсная лазерная обработка для решения задачи по очистке и структурировании поверхности будет предпочтительнее.

Воздействие температуры всегда влияет на сталь [49], вызывая преобразования структуры на кристаллическом уровне, что меняет свойства сплава. Знание того, какие процессы происходят в сталях при различных режимах закалки и отпуска [70] позволяет определить изменения, происходящие в поверхностном слое металла при лазерной обработке.

При лазерном воздействии происходит быстрый нагрев поверхности до температур, превышающих температуру аустенитного превращения (или даже до оплавления). Это приводит к растворению карбидной фазы и образованию аустенита. Последующее сверхбыстрое охлаждение за счет теплопроводности в холодный объем металла не оставляет времени для обратного превращения, в результате чего формируется мартенситная структура с мелкими игольчатыми кристаллами. Мартенсит, образующийся при лазерной обработке, отличается высокой дисперсностью и микротвердостью.

Повышение микротвердости в поверхностном слое зафиксировано при анализе микрошлифов после лазерной обработки непрерывным и импульсным лазером [67]. Для анализа изменений в структуре, были изготовлены микрошлифы образцов. Они представлены на рисунке 3.6.

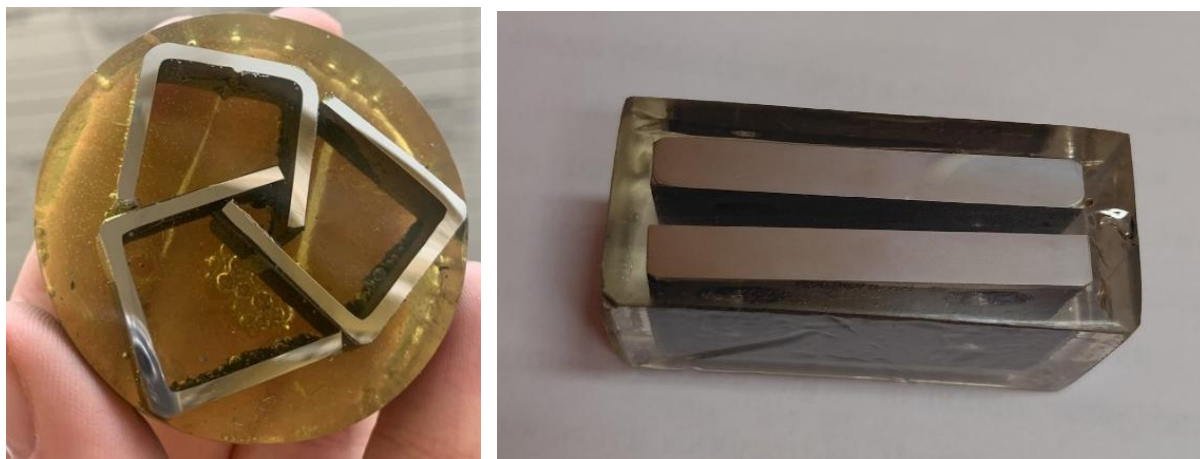


Рисунок 3.6 – Микрошлифы стали после импульсного лазера (слева) и после непрерывного лазера (справа) [фото автора]

Параметры изменения микротвердости в поверхностном слое представлены на диаграмме ниже, представленной на рисунке 3.7. Как видно на рисунке 3.8 при лазерной обработке идет упрочнение поверхностного слоя, при этом форма зерна не изменяется, в отличие от струйных методов обработки.

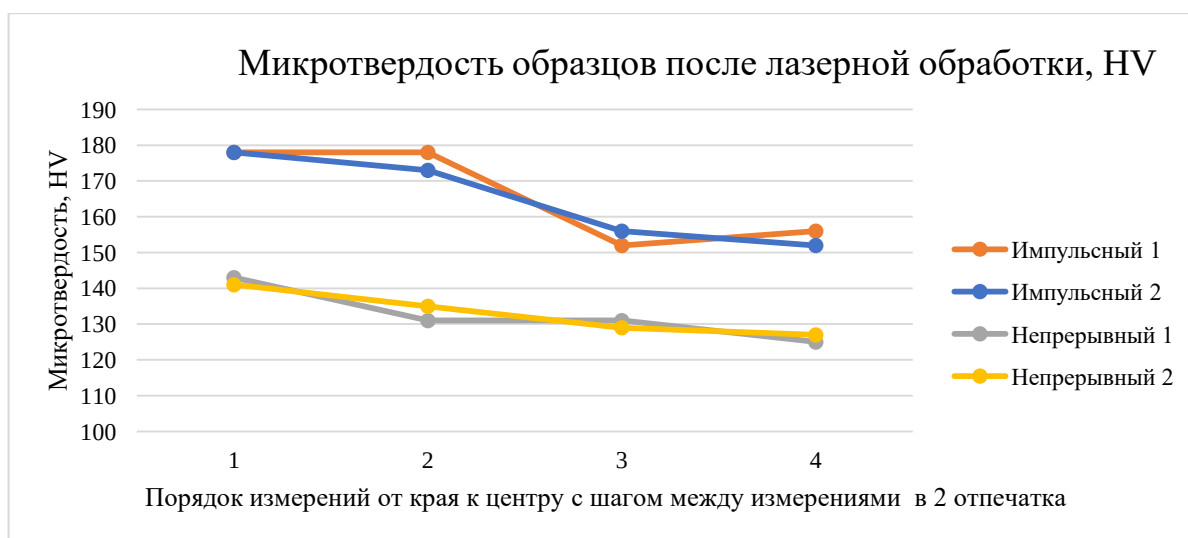


Рисунок 3.7 – Изменение твердости в поверхностном слое после лазерной обработки [составлено автором]

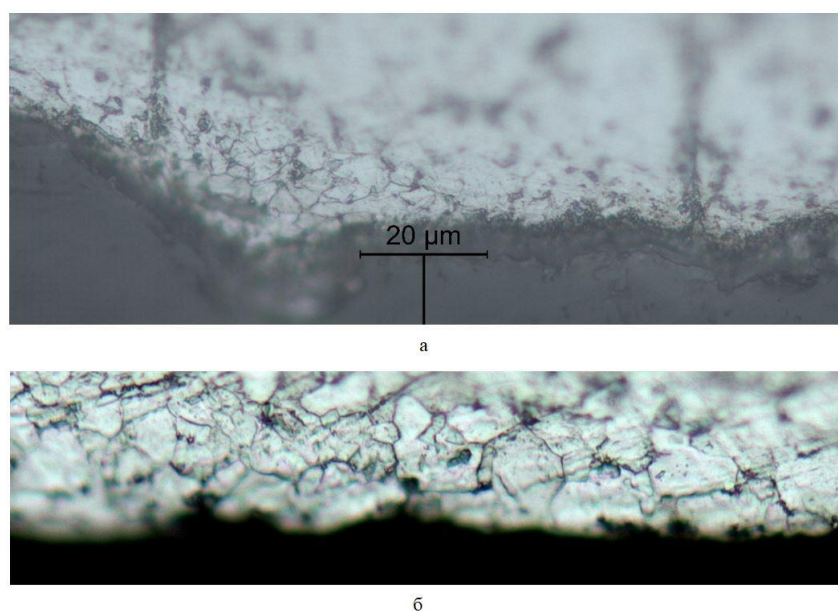


Рисунок 3.8 – Микрофотография края поверхности: а) после дробеструйной обработки, х400; б) после импульсной обработки х500 [фото автора]

3.1.2 Выбор параметров импульсного волоконного лазера

Установки импульсной лазерной обработки позволяют сформировать на поверхности металла периодический рельеф, одинаковый на протяжении всей площади обработки. Рельеф на поверхности металла формировался нанесением сетки канавок, сформированных импульсным лазером за счет процессов испарения и выноса частиц материала из зоны обработки, так называемого процесса абляции. Как видно на профилограмме, полученной с поверхности

обработанного импульсным лазером образца на рисунке 3.9, профиль поверхности сохраняет свою периодичность и геометрию: высота пиков и глубина впадин, а также их ширина сохраняют свои отношения на протяжении всей длины измерения.

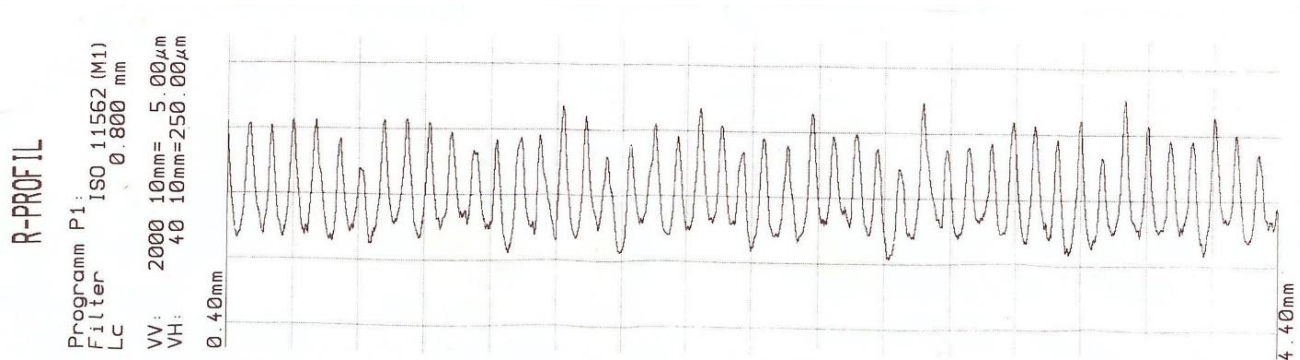


Рисунок 3.9 – Профилограмма поверхности, полученной на лазерной установке МиниМаркер2 [фото автора]

Это позволяет нам спрогнозировать параметры поверхности и выполнить предварительный математический расчет степени повышения площади полезной поверхности, что является не маловажным фактором, воздействующим на адгезионную прочность покрытия. Периодичность и равномерность полученного рельефа позволяет выполнить расчет не только для конкретной зоны, но и всей поверхности в целом. Увеличение площади происходит потому, что вместо условно плоского участка длину профиля составляет кривая, которая больше изначальной прямой. Общая полезная площадь получается умножением этой длины профиля на длину трубы (или общую протяженность обработанного участка).

Для выявления на сколько процентов повысится площадь полезной поверхности материала была составлена функциональная модель профиля поверхности с возможностью масштабировать отдельные элементы периодической системы и расчета длины полученного профиля. Для этого профиль каждой борозды представили в виде графика, описывающего геометрические фигуры. Подход к расчету площади через разложение поверхности на простые геометрические фигуры (например, треугольники) является классическим в инженерной практике. Он лежит в основе метода

конечных элементов (МКЭ), который широко используется для моделирования поверхностей со сложным рельефом.

Основные требования для графика:

- канавки одинаковы по глубине и ширине;
- форма канавок имеет сглаженный вид (в виду того, что лазерный луч имеет Гауссово распределение энергии от центра к краю, а также присутствия некоторого неизбежного оплавления в зоне воздействия формируемые канавки не образуют строго прямой угол при обработке, что подтверждается формой пиков и впадин на рисунке 3.6);
- глубина, период, ширина канавки и форма скругления могут регулироваться.

Для построения в Excel сглаженного периодического профиля с трапецевидной формой канавок, используется формула на основе ряда Фурье. Это наиболее корректный и «чистый» с математической точки зрения способ, который позволяет получить идеально гладкие переходы без разрывов. Профиль описывается суммой косинусоид с пятью членами ряда (5 гармоник). Чем больше членов ряда n , тем форма ближе к идеальной трапеции. Для наглядной визуализации использовались возможности Excel. Общий вид уравнения представлен формулой 3.1 и выглядит как:

$$y(x) = -h \cdot \left[0,5 + \left(\frac{2}{\pi^2} \right) \cdot \sum_{k=1}^n (\cos(k \cdot \omega \cdot x) / k^2) \right], \quad (3.1)$$

где n – число гармоник, шт., h – глубина канавки, мкм, k – нечетные номера гармоник. ω – ширина канавки, мкм, которая находится чрез равенство 3.2:

$$\omega = 2\pi/T, \quad (3.2)$$

где T – длина периода для одной канавки, мкм.

Для того, чтобы график функции при масштабировании оставался плавным и непрерывным, участок сглаженного перехода от плоской поверхности образца до дна канавки необходимо выразить через кубический полином Эрмита (3.3), а также ввести некоторые дополнительные вычисления.

$$f(t) = t^2 \cdot (3 - 2t), \quad t \in [0, 1] \quad (3.3)$$

где t – переменная.

Зона от начала периода до начала канавки a выражается формулой 3.4:

$$a = (T - \omega)/2, \quad (3.4)$$

где T – длина периода для одной канавки, мкм, ω – ширина канавки, мкм, а ширина зоны сглаживания δ выражается формулой 3.5:

$$\delta = s \cdot \omega, \quad (3.5)$$

где s – коэффициент сглаживания в пределах от 0,01 до 0,99, ω – ширина канавки, мкм.

С учетом всех параметров, задается ряд значений для x и y . Таблица Excel с формулами для расчета параметров показана на рисунке 3.10.

	A	B	C	D	E	F	G
1		50	T	период			
2		20	h	глубина канавки			
3		45	ω	ширина канавки			
4		0,4	s	сглаживание			
5		=(B\$1-B\$3)/2	a	отступ до канавки			
6		=B\$4*B\$3	δ	ширина зоны сглаживания			
7		=B\$5+B\$6		начало дна канавки			
8		=B\$7+B\$3-2*B\$6		конец дна канавки			
9		=B\$8+B\$6		конец правой стенки			
10	x, мкм	y, мкм	производная dy/dx	подинтегральное	численное интегрирование	сумма	коэф. увеличения площади K
11	0	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A11;B\$1) < B\$5; 0; ЕСЛИ(ОСТАТ(A11;B\$1) < B\$7; -B\$2 * ((ОСТАТ(A11;B\$1)-B\$5) / B\$6)^2 * (3 - 2*((ОСТАТ(A11;B\$1)-B\$5) / B\$6))); ЕСЛИ(ОСТАТ(A11;B\$1) < B\$9; -B\$2 * ((ОСТАТ(A11;B\$1)-B\$8) / B\$6)^2 * (3 - 2*((ОСТАТ(A11;B\$1)-B\$8) / B\$6))); 0))				=СУММ(E11:E121)	=F\$11/B\$1
12	0,5						Площадь образца, м²
13	1					=G13*10^12	1,5
14	1,5						Площадь полезной поверхности
15	2						=G11*G13
16	2,5	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A16;B\$1) < B\$5; 0; =(B17-B16)/(A17-A16)	=КОРЕНЬ(1+C16^2)		=D16+D17/2*(A17-A16)		Увеличение площади, %
17	3	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A17;B\$1) < B\$5; 0; =(B18-B17)/(A18-A17)	=КОРЕНЬ(1+C17^2)		=D17+D18/2*(A18-A17)		=100-(G13/G15*100)
18	3,5	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A18;B\$1) < B\$5; 0; =(B19-B18)/(A19-A18)	=КОРЕНЬ(1+C18^2)		=D18+D19/2*(A19-A18)		=G11-1)*100
19	4	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A19;B\$1) < B\$5; 0; =(B20-B19)/(A20-A19)	=КОРЕНЬ(1+C19^2)		=D19+D20/2*(A20-A19)		
20	4,5	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A20;B\$1) < B\$5; 0; =(B21-B20)/(A21-A20)	=КОРЕНЬ(1+C20^2)		=D20+D21/2*(A21-A20)		для сетки:
21	5	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A21;B\$1) < B\$5; 0; =(B22-B21)/(A22-A21)	=КОРЕНЬ(1+C21^2)		=D21+D22/2*(A22-A21)		=G11-G11-1)*100
22	5,5	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A22;B\$1) < B\$5; 0; =(B23-B22)/(A23-A22)	=КОРЕНЬ(1+C22^2)		=D22+D23/2*(A23-A22)		
23	6	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A23;B\$1) < B\$5; 0; =(B24-B23)/(A24-A23)	=КОРЕНЬ(1+C23^2)		=D23+D24/2*(A24-A23)		
24	6,5	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A24;B\$1) < B\$5; 0; =(B25-B24)/(A25-A24)	=КОРЕНЬ(1+C24^2)		=D24+D25/2*(A25-A24)		
25	7	=ЕСЛИ(ОСТАТ(A25;B\$1) < B\$5; 0; =(B26-B25)/(A26-A25)	=КОРЕНЬ(1+C25^2)		=D25+D26/2*(A26-A25)		

Рисунок 3.10 – Расчет значений функции для построения масштабируемого графика, моделирующего профиль микрорельефа [составлено автором]

График, моделирующий профиль поверхности после лазерной обработки в виде нанесения параллельных канавок с периодом $T=50$ мкм, глубиной $h=20$ мкм, шириной отпечатка $\omega=45$ мкм и коэффициентом сглаживания $s=0,4$ показан на рисунке 3.8. Меня параметры в ячейках B1...B4 (рисунок 3.11), можно менять форму кривой, приводя ее к фактической форме микрорельефа, основанной на эмпирически полученных данных.

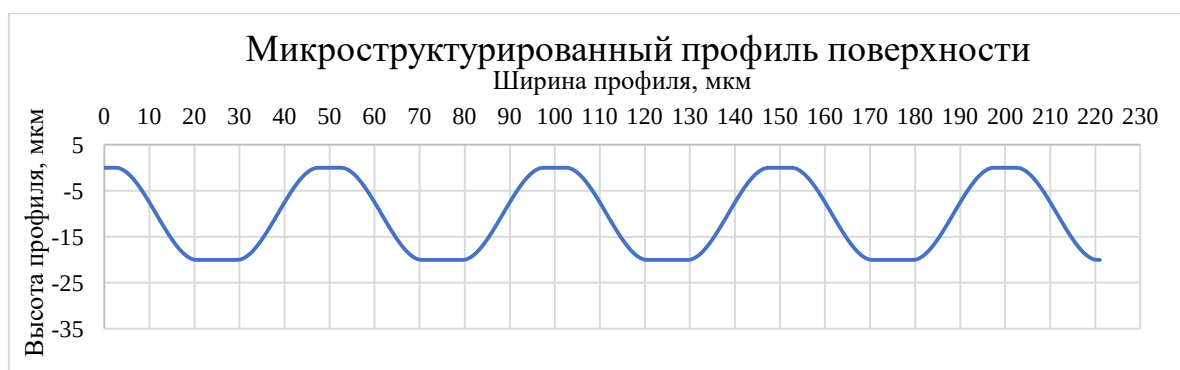


Рисунок 3.11 – График профиля поверхности [составлено автором]

Расчет площади полезной поверхности, т.е. фактической площади с учетом микрорельефа, длина профиля была численно проинтегрирована по всему диапазону координат. Длина кривой L на участке от x_1 до x_2 находится по формуле 3.6:

$$L = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx, \quad (3.6)$$

где x_1 и x_2 – начальное и конечное значение участка кривой, мкм; dx и dy – производные.

Для периодического профиля достаточно рассчитать длину на одном периоде T , а затем умножить на количество периодов. Введем понятие коэффициента увеличения площади K , он находится по формуле 3.7:

$$K = \frac{L_{\text{период}}}{T}, \quad (3.7)$$

где T – длина периода, если бы поверхность была гладкой, мкм. Тогда площадь полезной поверхности после обработки найдется перемножением изначальной плоскости на безразмерный коэффициент K .

На рисунке 3.10 представлены формулы для вычисления подынтегральных выражений расчета процента увеличения площади полезной поверхности для конкретных параметров периодического микрорельефа.

Допуски и ограничения для математической модели:

- все изменяемые параметры модели, такие как период, глубина и ширина канавки, а также координаты графика указаны в одной размерности (для соответствия значений реальным габаритам единицей измерений выбраны в

микрометры);

- коэффициент увеличения K – безразмерная величина, которая не может быть меньше 1 (не существует отрицательного прироста), расчет для разных площадей (на рисунке 3.10 расчет выполнен для $1,5 \text{ м}^2$ поверхности) показал, что коэффициент K изменяется только при изменении вводных данных и не зависит от площади;

- с учетом особенностей формирования рельефа, всегда должно выполняться отношение $T \geq \omega$ иначе математическая модель потеряет значимость (физически произойдет наложение канавок, оплавится выступ и произойдет падение шероховатости, что невозможно просчитать в данной модели).

Для верификации разработанной численной модели был рассмотрен предельный случай $h = 0$, соответствующий гладкой поверхности. При корректной работе модели коэффициент увеличения площади должен стремиться к единице, а прирост площади – к нулю. Выполненная проверка подтвердила адекватность модели: рассчитанное значение прироста площади равно 0. Это свидетельствует об отсутствии систематических ошибок в вычислениях.

Для оценки погрешности численного интегрирования был выполнен расчет коэффициента K при шагах дискретизации Δx 0,25 мкм и 0,5 мкм. Разница между результатами составила менее 5 %, что свидетельствует о достаточной точности выбранного шага 0,5 мкм. Формула для проверки (3.8):

$$\varepsilon = \frac{|K_{0,25} - K_{0,5}|}{K_{0,25}} \cdot 100\%, \quad (3.8)$$

где $K_{0,25}$ – коэффициент прироста при дискретности x с шагом 0,25; $K_{0,5}$ – коэффициент прироста при дискретности x с шагом 0,5.

Полученная математическая модель профиля позволяет оценить и составить зависимости между геометрической формой рельефа и параметрами лазера, такими как мощность, частота, скорость и количество линий на мм, необходимых, чтобы задать режим обработки. Период T напрямую связан с плотностью линий при лазерной обработке т. к. этот параметр определяет расстояние между канавками. Мощность при прочих равных значениях увеличивает глубину

канавки, зависимость установлена эмпирически. Частота подачи лазерного импульса позволяет управлять плотностью падающего луча. Чем меньше частота, тем выше перегрев металла и деформация формы канавки, вызванная повышенной плотностью луча металла, чем выше частота, тем четче границы отпечатка, но после определенных значений падает плотность луча и глубина канавки. Для установки МиниМаркер2 частота равная 40 кГц является параметром, при котором соблюдается баланс плотности светового потока и максимально высока работа луча.

Как видно из представленных графиков, мощность и количество линий на мм сильнее всего влияют на прирост площади, в то время как частота не оказывает сильно влияния. Скорость движения луча в данном случае тоже не будет оказывать значительных изменений, т.к. она в основном влияет на степень наложения импульсов, что почти не изменяет форму канавки. Воздействие различных параметров лазерной установки на прирост площади полезной поверхности показан на рисунке 3.12.

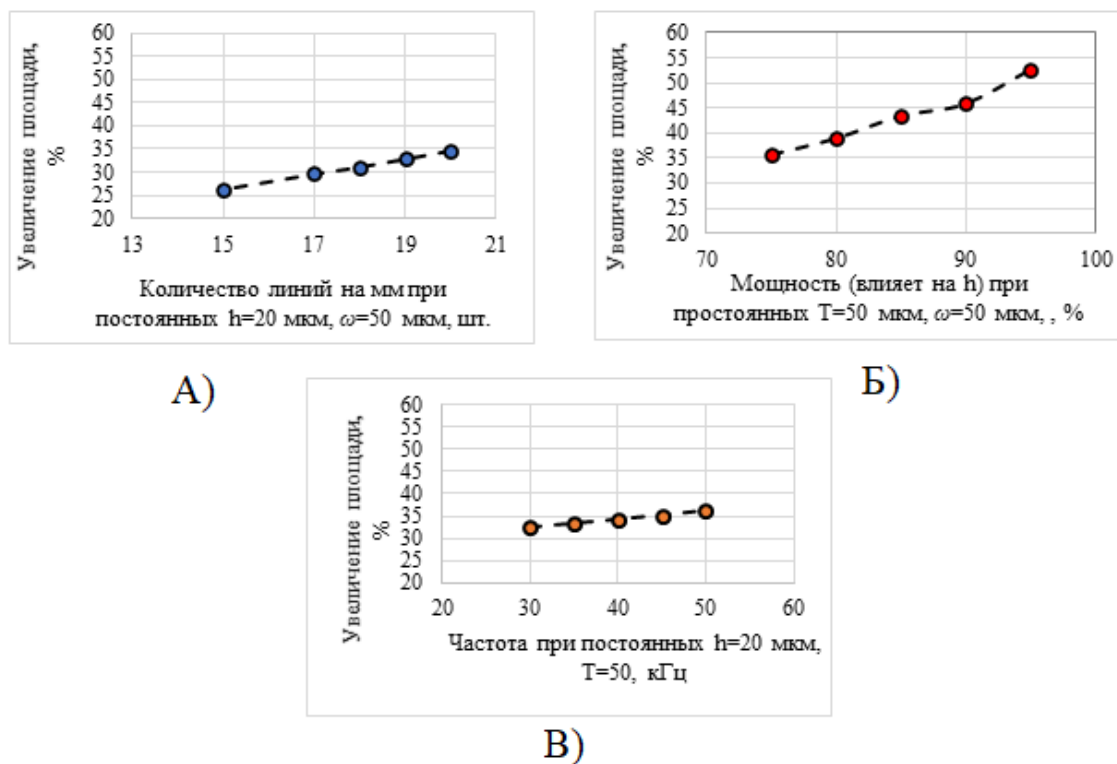


Рисунок 3.12 – Изменение площади полезной поверхности в зависимости от параметров лазера: А) – от количества линий на мм; Б) – от мощности; В) – от частоты. [составлено автором]

На основе приведенной математической модели установлено, что наибольший прирост площади полезной поверхности будет при обработке металла короткофокусным импульсным лазером с диаметром луча в фокальной плоскости 55 мкм. Увеличение диаметра пятна, а с ним и периода профиля микрорельефа приводит к уменьшению процента прироста полезной площади. А также, экспериментально доказано, что при прочих равных, уменьшается и высота шероховатости микрорельефа (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Параметры шероховатости для импульсного лазера в короткофокусном и длиннофокусном режиме [составлено автором]

Режим	Диаметр пятна, мкм	Шероховатость Ra (Rz), мкм
Длиннофокусный	100	2,12 (15,67)
Короткофокусный	55	4,99 (26,38)

На основе предварительных расчетов был составлен план эмпирического исследования и получены параметры для режима лазерной обработки, который максимально повышает прирост площади полезной поверхности.

Определено, что наилучшие результаты обработки поверхности достигаются при представленных в таблице 3.3 этапах и параметрах режимов.

Таблица 3.3 – Параметры лазерной установки МиниМаркер2 [составлено автором]

Режим	Мощность, Вт	Частота, кГц	Скорость, мм/с	Кол-во линий на мм	Степень перекрытия отпечатков, %
Удаление коррозии и окалины	10	35	2000	21	20
Создание рельефа	18	40	600	19	70
Очистка от окислов	6	90	1200	20	20

Приведенные режимы позволяют получить периодический микрорельеф с параметрами шероховатости, равными $Rz=26$ мкм, что по математическим расчетам повышает площадь полезной поверхности на $\approx 52\%$ при нанесении

параллельных линий и на $\approx 104\%$ при нанесении сетки относительно гладкой поверхности. Одномерный профиль увеличивает длину в направлении X. При добавлении идентичного профиля в направлении Y (перпендикулярно) прирост площади мультиплицируется, так как поверхность «растягивается» в двух независимых направлениях

С учетом изначальной шероховатости поверхности прогнозируемый прирост полезной поверхности составит примерно 72% для выбранного режима обработки. Микроструктура поверхности после лазерной обработки в сравнении со струйными методами представлена на рисунке 3.13.

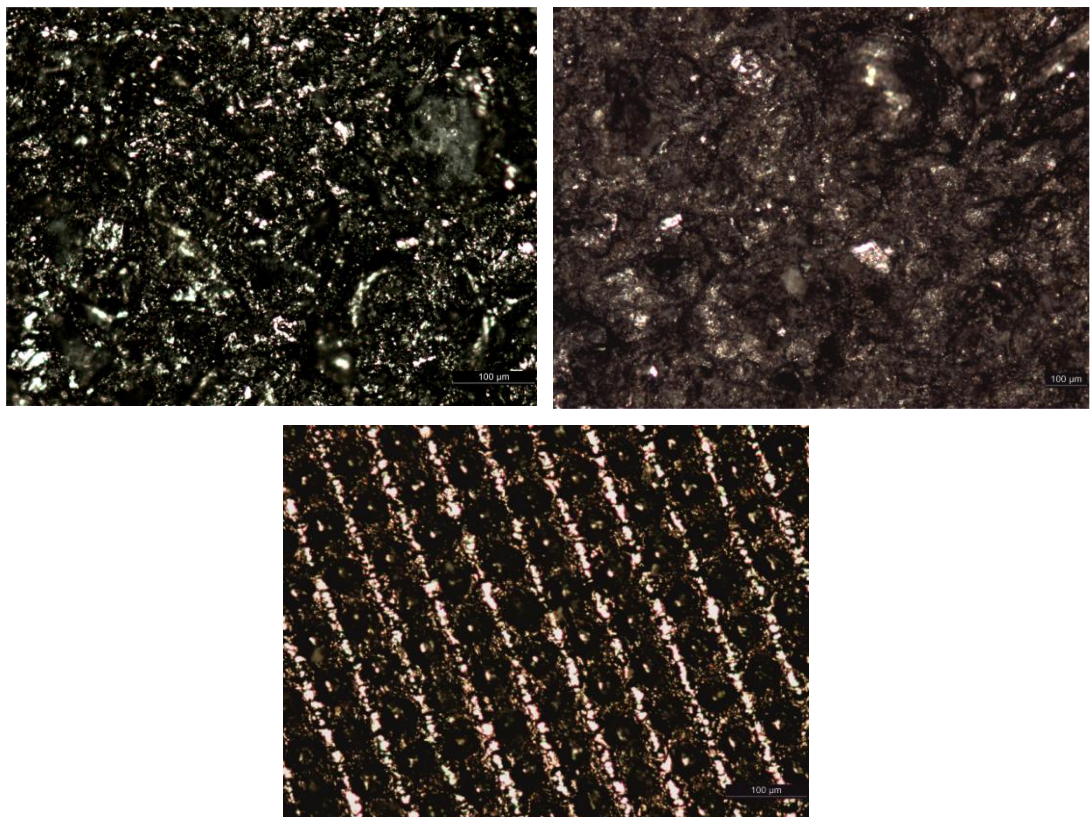


Рисунок 3.13 – Поверхность металла после: А) пескоструйной $\times 100$; Б) дробеструйной $\times 50$; В) лазерной обработки по выбранному режиму, $\times 100$ [фото автора]

Важно отметить, что при слишком высокой энергии лазера, меняется характер микроструктуры – превалирует фаза оплавки, адгезионная прочность перестает расти и может падать, а характер разрушения стремится измениться из-за деградации оксидного слоя.

Необходимость третьего прохода обоснована тем, что при лазерной обработке на воздухе на поверхности стали формируется многослойная структура оксидов, и то, какой из слоев будет преобладать, напрямую зависит качество сцепления с полимером. Поэтому после формирования необходимой морфологии поверхности на мощных режимах, необходим режим очистки поверхности [92].

Если параметры лазерной обработки (плотность мощности, длительность импульса) подобраны неверно, это приводит к избыточному нагреву и росту оксидного слоя и влечет за собой снижение качества сцепления полимерного покрытия. Когда мы наносим полимер, он прочно прилипает к верхнему слою оксида, однако, при механическом воздействии (ударе, изгибе трубы) или температурном расширении разрушение происходит не по клею, а внутри самого оксидного слоя.

Наиболее предпочтительной оксидной пленкой для последующего нанесения эпоксидного покрытия является тонкий, однородный слой Fe_3O_4 (магнетит) или химически активированная поверхность с контролируемым содержанием гидроксильных групп (-ОН). Слишком толстая оксидная пленка и сильный перегрев металла при лазерной обработке приводят к образованию FeO (вюстита) и росту внутренних напряжений, что катастрофически снижает адгезию [86].

Этот слой характеризуется рыхлой, дефектной структурой и пористостью. Высокое содержание FeO на поверхности приводит к низкой адгезионной прочности, так как механическое зацепление происходит по слабому, сыпучему слою, который не выдерживает нагрузки. Также толстый слой оксида находится под напряжением, и при остывании или эксплуатации эти напряжения приводят к микрорастрескиванию оксидной пленки. Полимерное покрытие, нанесенное поверх такой трещиноватой поверхности, повторит эти дефекты. Для повышения адгезионного сцепления необходимо стремиться к формированию тонкой пленки, связанной с основным металлом.

3.2 Применение фосфатных промежуточных составов

Применение дополнительных адгезионных слоев является известной технологической операцией для повышения адгезионной прочности полимерного покрытия и металлической подложки [4, 74], а также для дополнительной защиты от коррозии, улучшения твердости, износостойкости, повышения электроизоляционных свойств основного покрытия на черных и цветных металлах. Суть процесса фосфатирования состоит в создании на поверхности защищаемого изделия слоя малорастворимых фосфатов железа, цинка или других компонентов.

Фосфатное покрытие состоит из двух слоев. Первый, плотно прилегающий к поверхности слой, плотно связан с металлом, незначительной толщины, имеет пористую структуру, а также гладкий и достаточно эластичный. Он состоит, в большей части, с монофосфатов железа. Второй слой (наружный) – состоит из монофосфатов марганца, вторичных и третичных фосфатов. Он более хрупкий, кристаллический. Характеристиками именно наружного слоя обуславливается ценность фосфатных пленок. В некоторых случаях адгезия фосфатного слоя настолько высока, что даже при усилиях деформации, соизмеримых со значениями предела текучести стали, покрытие не отслаивается.

В работе рассмотрена возможность применения промежуточного (грунтовочного) фосфатирующего слоя для получения более прочного адгезионного сцепления между обработанной поверхностью металла и полимерным покрытием. Предпочтение отдано холодному фосфатированию так как оно экономичнее и более простое в организации, требует меньше оборудования и является более безопасным в производстве.

Состав композиций для холодного фосфатирования отличается наличием ускорителей и катализаторов, сокращающих процесс фосфатирования. Они влияют на форму фосфатной пленки и ее толщину.

Рассматривалось 4 фосфатирующих состава: композиции 1-4 (таблица 2.2) образуют на поверхности металла развитую структуру различных кристаллических форм, образованных сложными соединениями железа, оксидов и

фосфора. Фосфатное покрытие состоит из двух слоев. Первый, плотно прилегающий к поверхности слой, прочно сцепляется с металлом, имеет малую толщину и часто, пористую структуру. Он состоит, в большей части, с монофосфатов железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Второй слой – состоит из вторичных и третичных фосфатов, таких как вивианит $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$, фосфотиллит $(\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, хуреалит железа $(\text{Fe}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Он более хрупкий, кристаллический.

Все разновидности применяемых фосфатирующих составов оценивались по виду сформированной поверхности и получаемой шероховатости, представленной в таблице 3.4) [119].

Таблица 3.4 – Результаты анализа сформированных фосфатных покрытий [составлено автором]

Вид	Описание поверхности	Шероховатость Rz (Ra), мкм
Без обработки	Чистая металлическая поверхность после лазерной обработки по щадящему режиму	18,5 (3,7)
Композиция 1	Фосфатная пленка образована лучистыми кристаллами, расположенными радиально	32,2 (5,6)
Композиция 2	Фосфатная пленка образована крупными сфероидальными кристаллами	38,7 (6,5)
Композиция 3	Фосфатная пленка образованна сфероидальными кристаллами	29,6 (4,9)
Композиция 4	Фосфатная пленка образована игольчатыми кристаллами	26,3 (4,0)

На силу сцепления, образующуюся между покрытием и фосфатным слоем влияет геометрия кристаллов промежуточного слоя. Для дальнейшего сравнения были выбраны две композиции, имеющие различную форму фосфатных кристаллов и толщину отличающиеся тем, что один из составов имеет

пониженное содержание цинка в сформированном слое. В дальнейшей работе рассматривались только композиции 1 и 3 (рисунок 3.14).

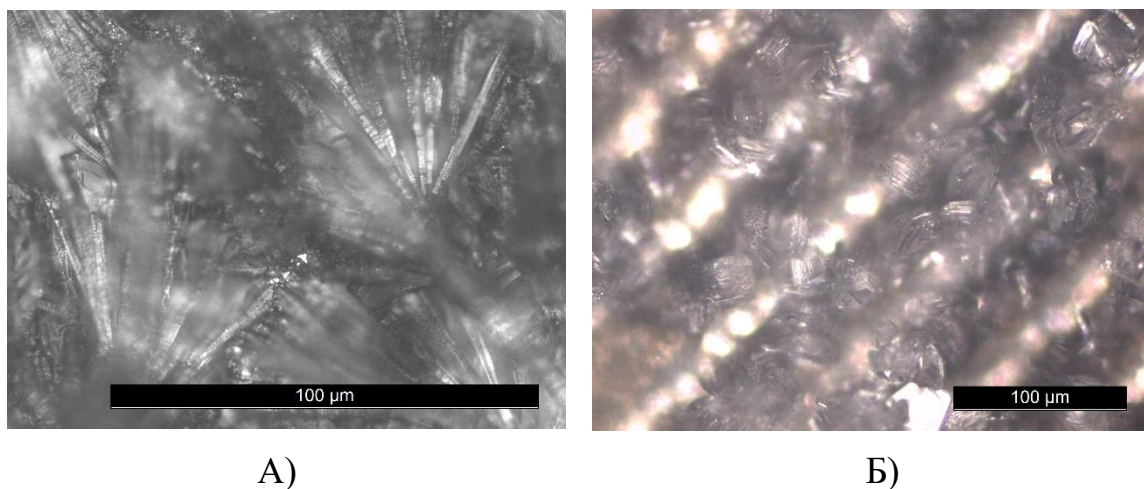


Рисунок 3.14 – Поверхность образца после фосфатирования: А) – после нанесения композиции 1, x500; Б) – после нанесения композиции 3, x250 [фото автора]

3.3 Оценка адгезионной прочности покрытий, нанесенных на образцы с различными методами подготовки

Как уже упоминалось в главе 2, оценка качества полученного покрытия проводилась экспериментально по установленным нормативными документами технологиям и требованиям. Применялось два метода – оценки адгезии методом царапания и методом отрыва.

Для этого были изготовлены образцы, по два на каждый тип обработки: 1) с пескоструйной обработкой, 2) с лазерной обработкой по выбранному режиму, 3) с лазерной обработкой и фосфатирующим слоем. Оценка производилась на двух покрытиях, нанесенных в один слой (отдельно на эпоксидной и полиуретановой эмалях, о выборе именно этих полимеров смотри в главе 4), чтобы избежать образования когезионного разрыва между слоями самого полимера. Дробеструйная обработка была исключена по причине образования некачественного однослойного покрытия.

Первый этап оценки проводился методом царапания с нанесением сетки царапин по шаблону. После чего на зону обработки приклеивалась липкая лента и производился отрыв. Внешний вид образца с нанесенной сеткой представлен на

рисунках 3.15, 3.16. все три типа обработки хорошо себя проявили при оценке и получили высший балл по шкале, представленной в ГОСТ 31149-2014 [22]. Не произошло отслаивания покрытия ни в одной зоне пересечения надрезов.

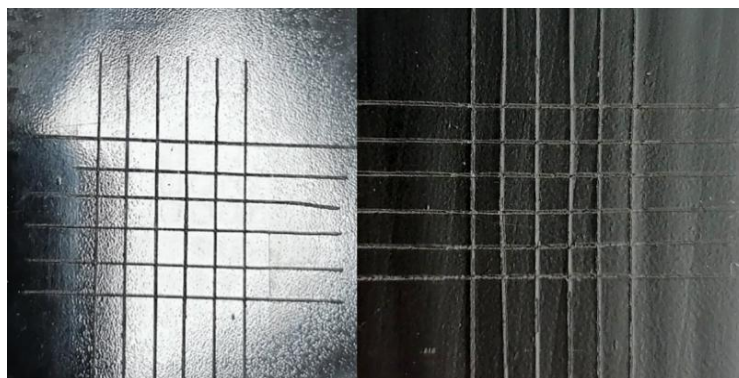


Рисунок 3.15 – Решетка надрезов при испытании покрытия на адгезию образца с полиуретановой эмалью с промежуточным фосфатным слоем (справа) и без него (слева) [фото автора]



Рисунок 3.16 – Решетка надрезов при испытании покрытия на адгезию образца с эпоксидной эмалью с промежуточным фосфатным слоем (справа) и без него (слева) [фото автора]

Адгезионная прочность на отрыв для полиуретановых и эпоксидных эмалей обычно не измеряется, тем не менее, испытание позволяет установить, насколько прочно покрытие держится на подложке. Испытания показали, следующие результаты, представленные в таблице 3.5. Наличие фосфатного слоя практически не повлияло на адгезионную прочность эмалей. Видно, что подбор правильного режима обработки поверхности металла по качеству сцепления полимера и металла сопоставим с действием грунтовочных промежуточных слоев. Результаты эксперимента говорят о том, что в данном случае нанесение

фосфатирующего слоя можно исключить из технологического процесса без значительных потерь адгезионной прочности [64].

Таблица 3.5 – Результаты измерения адгезионной прочности образцов [составлено автором]

Вид покрытия	Усилие, затрачиваемое на отрыв, МПа, (среднее по 6 измерениям эпоксидным клеем)			
	Лазерная обр-ка + композ. 1	Лазерная обр-ка + композ. 3	Лазерная обр-ка	Пескоструйная обр-ка
Эмаль эпоксидная	7,9	7,9	8,0	8,0
Эмаль полиуретановая	7,4	6,4	7,9	7,8

Следует заметить, что показатели усилия, затрачиваемого на отрыв, нельзя рассматривать отдельно от вида самого отрыва. Все измерения ниже 7 МПа, полученные для полиуретановых покрытий, имеют области адгезионного отрыва клей/грибок около 30% от общей поверхности [64], что может быть вызвано некачественной подготовкой последних перед исследованием и связывающими способностями самого клея [100]. Значит, их фактическая прочность выше [110]. Об этом нам говорят повторные испытания образцов с цианокрилатным клеем высокой прочности (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Максимальные значения усилия на отрыв [составлено автором]

Вид покрытия	Усилие, затрачиваемое на отрыв, МПа		
	Лазерная обр-ка, фосфатирующий состав 1	Лазерная обр-ка, фосфатирующий состав 2	Лазерная обр-ка без фосфатирования
Эмаль эпоксидная	8,0	8,4	17,9
Эмаль полиуретановая	7,9	6,6	9,4

Образец с максимальными показателями отрыва между эпоксидной эмалью и чистым металлом имеет почти 100 % адгезионный отрыв между эмалью и металлом, представлен на рисунке 3.17.



Рисунок 3.17 – Зона отрыва грибка между эпоксидной эмалью и чистой металлической подложной после лазерной обработки, цианокрилатный клей, х2
[фото автора]

Как можно заметить из таблицы 3.5, при замене клея получилось добиться более высоких показателей адгезионной прочности при отрыве. Видно, так же, что показатели образцов с промежуточным фосфатным слоем практически не изменились. Это вызвано тем, что около 50% поверхности приходится на когезионный отрыв в фосфатном слое (рисунок 3.18), что делает его самым слабым звеном в системе металл-фосфат-полимер, что так же подтверждается исследованиями [120].



Рисунок 3.18 – Когезионный отрыв в фосфатном слое, х2 [фото автора]

После замены клея, средний показатель адгезии методом отрыва для эпоксидной эмали на пластине, обработанной пескоструйной обработкой (по 6 отрывам) составил 9,10 МПа, а для пластины после лазерной обработки – 10,72 МПа, что дает прирост адгезионной прочности примерно на 15%.

3.4 Выводы по главе 3

Для получения прочного сцепления покрытия с поверхностью металла, необходимо:

- 1) Иметь чистую поверхность с минимальным содержанием на ней оксидов и других соединений;
- 2) Развитый рельеф с шероховатостью, не превышающей определенного уровня ($Ra=10$) и не имеющий отдельных пиков и поднутнений.

Основываясь на этом и результатах приведенных экспериментов для решения вопроса повышения адгезии между покрытием и металлом, можно сделать следующие выводы:

- применение лазерной обработки позволяет сформировать на поверхности металла благоприятный микрорельеф, который отвечает критериям получения прочного сцепления покрытия с поверхностью и благодаря своим особенностям позволяет получить адгезию не хуже, чем применяемые в настоящее время технологии струйной очистки металла;
- для формирования микрорельефа на поверхности металла лучше всего подходят короткофокусные импульсные лазеры, которые позволяют сформировать наиболее развитый рельеф и больше других оцененных вариантов повысить площадь полезной поверхности металла;
- применение чисто лазерной обработки в сравнении с применением дополнительного фосфатирования показало, что результаты адгезионного отрыва полимерного покрытия на образцах не имеют сильных различий, что ставит под вопрос введение в технологию операции формирования дополнительного адгезионного слоя.

Не смотря на полученные результаты, образцы с фосфатированием не исключались из дальнейших экспериментов. Как упоминалось ранее в главе 1, применение фосфатирования не ограничивается только повышением адгезионных свойств. В дальнейших экспериментах примут испытания образцы с покрытием, прошедшие предварительную лазерную обработку и с дополнительным фосфатным слоем.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭМАЛЕЙ

4.1 Выбор компонентов покрытия

Одним из основных факторов, получения качественного покрытия с большим сроком службы, как уже упоминалось в главе 1, является правильный выбор материала покрытия.

Прежде чем установить, каким воздействиям будет подвергаться исследуемое покрытие, стоит четко определить в какой части системы оно находится и какие задачи должно решать. В данной работе разрабатывается технология получения защитного коррозионностойкого покрытия для стальной трубы горячего водоснабжения, которое наносится непосредственно на внешнюю поверхность трубы под тепловую изоляцию [63, 65]. Схема представлена на рисунке 4.1.

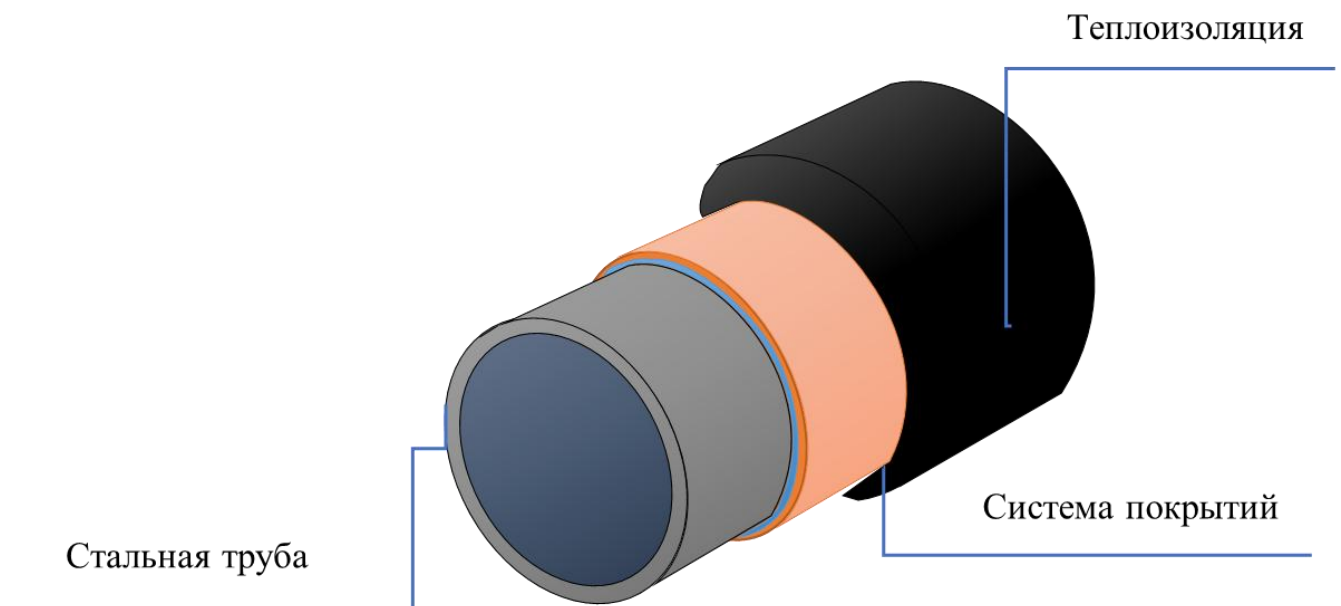


Рисунок 4.1 – Схема изоляции стальной трубы горячего водоснабжения
[составлено автором]

Основная масса труб горячего водоснабжения сейчас выпускается в двух вариантах: с герметичной изоляцией (пенополиуретановая изоляция, ГОСТ 30732-2020 [21]), наносимой прямо на стальную трубу и негерметичной изоляцией

(минеральная вата), наносимой на трубу с защитным покрытием. В обоих случаях в реальности на теплотрассах его влагостойкость работает только в связке с герметичной наружной оболочкой (полиэтиленовой или оцинкованной сталью) и стоит этой оболочке нарушиться, влага попадает в зазор между изоляцией и поверхностью трубы и начинается процесс коррозии, усиливаемый воздействием внешних агрессивных факторов, рассмотренных в первой главе. Наличие защитного коррозионностойкого покрытия между трубой и изоляцией позволяет повысить срок службы трубопровода.

После анализа основных причин возникновения внешней коррозии на трубах горячего водоснабжения, были определены свойства, которыми должно обладать защитное коррозионностойкое покрытие:

- химическая и биологическая стойкость;
- пластичность и адгезионная прочность, позволяющая покрытию не отслаиваться при значительной деформации труб;
- токонепроводимость, позволяющая исключить протекание электрохимической коррозии.

В настоящее время существует ряд покрытий, активно применяемых при производстве труб. К ним относятся покрытия на основе битума, полиэтилена, полиуретановых соединений, эпоксидных соединений, стеклоэмалевых композиций, а также металлизированные покрытия на основе цинка и алюминия. Все они достаточно стойкие к воздействию химической и биологической коррозии, поэтому применяются широко при производстве труб для теплотрасс [61]. Особенно высокой стойкостью отличаются стеклоэмалевые покрытия, но для бесканальной прокладки в грунте они слишком хрупкие.

Известно [82], что в настоящее время системы водоснабжения качественно функционируют только небольшой промежуток времени [61] и во многом это связано с проблемой несовершенства укладки трубопровода в стеснительной городской среде. Значит покрытие должно обладать достаточной пластичностью и адгезией к металлу, чтобы выдерживать воздействие ударных, вибрационных и деформационных нагрузок на трубу.

Адгезионная прочность покрытия складывается из целого ряда факторов: состав покрытия, состав основы покрываемого изделия, технологические процессы нанесения покрытия (рисунок 4.2) [61].



Рисунок 4.2 - Факторы, влияющие на адгезионную прочность покрытия
[составлено автором]

Технологические способы повышения адгезии для труб горячего водоснабжения были рассмотрены в предыдущей главе. Изменение состава основы (металла трубы), хоть и будет влиять на адгезионную прочность покрытия, но, учитывая, что, в настоящее время для городских теплосетей применяются трубы из стали Ст3, в данной работе все исследования проводились на образцах из стали Ст3.

В зависимости от того, какой материал используется в роли коррозионностойкого покрытия, соединение металл-покрытие будет обладать разными адгезионными характеристиками [37, 75], например, широко известно, что полиэтиленовые покрытия имеют плохую адгезию к металлу, в отличие от эпоксидных составов. Причиной такой разницы является наличие или отсутствие полярных функциональных групп, чем их меньше, тем хуже контакт полимера к металлу [61].

Собственная способность различных покрытий «прилипать» к металлу может быть разной. Особенно высокими показателями «прилипаемости» характеризуются металлические покрытия, которые внедряются в

кристаллическую структуру ее поверхностного слоя (например, цинковые покрытия, наносимые термодиффузионным методом в электромагнитном поле воздействием или диффузной имплантации) за счет близкой природы материалов подложки и покрытия. Тем не менее, у металлических и металлизированных покрытий есть существенный недостаток – электрическая проводимость, которая создает предпосылку для прохождения электрохимической коррозии, в случае отслоения покрытия от поверхности трубы.

Принцип работы цинкового покрытия основан на анодном растворении цинка (жертвенного анода) вместо стали. Срок службы таких покрытий зависит от толщины нанесенного покрытия, скорости его растворения. Защитный процесс продолжается до полного истощения слоя цинка. В среднем, одного слоя в 60 мкм хватает на 25 лет (с учетом процессов пассивации цинкового покрытия), но в зонах влияния метро или трамвайных путей вектор тока может меняться несколько раз в секунду. Металлические покрытия, работающие по принципу протекторной защиты, не успевают пассивироваться и постоянно находятся в режиме растворения, что снижает срок службы покрытия. Так же высокая электропроводность среды, например, наличие влаги в грунте, приводит к более быстрому растворению анода.

Полимерное покрытие как инертный диэлектрик безразлично к направлению движения зарядов – его долговечность не зависит от того, является ли данный участок трубы положительным или отрицательным потенциалом по отношению к рельсам. Непроводящее покрытие изолирует трубу от действия блуждающих токов и снижает необходимую мощность установок катодной защиты.

С учетом анализ влияния всех перечисленных выше факторов [89], в данной работе для защитного коррозионностойкого покрытия труб горячего водоснабжения выбраны полимерные лакокрасочные материалы. Такие материалы позволяют добиться высоких показателей адгезии, сравнимых с цинковыми покрытиями, обладают пластичностью, и высокой химической стойкостью.

В данной работе предложено решение проблемы повышения коррозионной стойкости труб для теплосетей не за счет отдельно рассматриваемых полимеров, а путем получения двуслойного полимерного покрытия на основе готовых эмалей, в котором эпоксидная и полиуретановая эмали наносятся послойно и формируют композитную систему покрытий, где материалы дополняют друг друга.

Среди большого разнообразия эмалей на отечественном рынке для исследования выбраны эпоксидная эмаль ЭП-140 и полиуретановая эмаль Symphony Winner А шелковисто-матовая. Основными критериями выбора именно этих лакокрасочных изделий является их широкий спектр применения и возможность эксплуатации в тяжелых условиях (по заявлению производителей), а также возможность применения при повышенных температурах. Для покрытий труб горячего водоснабжения критически важным является их стойкость при определенном термическом режиме. Термостойкость Эп-140 – +150 °С, а полиуретановой – +120 °С. Среднегодовая температура теплоносителя в трубах ГВС составляет около 90 °С.

4.2 Экспериментальная оценка компонентов покрытия на соответствие требованиям для труб горячего водоснабжения

Прежде чем получить итоговое покрытие, каждая эмаль прошла предварительную оценку на соответствие требованиям к защитным покрытиям труб горячего водоснабжения.

Основным документом, определяющим требования к защитным покрытиям труб горячего водоснабжения (ГВС), является СП 124.13330.2012 «Тепловые сети». В нем же прописаны условия функционирования трубопровода горячего водоснабжения в течении календарного года и всего срока службы (не менее 25 лет), а также определены характеристики, которым должно соответствовать полимерное покрытие. Это, соответственно. требования по уровню адгезионной прочности, по сплошности покрытия, по ударопрочности, по прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня», оценка способности покрытия сопротивляться растрескиванию и отслаиванию при пластической деформации,

испытание на удельное объемное электрическое сопротивление.

4.2.1 Испытания на адгезионную прочность

Испытания на адгезию включают в себя два вида исследований: оценка адгезии методом решетчатого надреза и методом отрыва. По большей части, результаты данного блока испытаний для эпоксидной и полиуретановой эмалей уже представлены в предыдущей главе (рисунки 3.12, 3.13 и таблицы 3.4, 3.5). Однако стоит дополнить, что минимальное усилие на отрыв, которым должно обладать покрытие для успешного прохождения входящих испытаний должно превышать 1 МПа. Как можно заметить, по результатам в таблице 3.5, что выбранные покрытия, нанесенные после предварительной подготовки поверхности металла по разработанной технологии, значительно превышают представленное требование.

Даже образцы после фосфатирования, со 100%-ным когезионным отрывом в фосфатном слое имеют показатель, в 8 раз превышающий требование.

Тем не менее, на основе проведенных экспериментов мы можем сделать предположение, что эпоксидная эмаль лучше подходит для первого слоя комбинированного покрытия.

4.2.2 Испытания на сплошность

Испытания на сплошность проводятся методом неразрушающего контроля с помощью дефектоскопов. Исследуемое покрытие толщиной до 0,5 мм должно иметь 100%-ную сплошность при 8,4 В.

Такой метод оценки позволяет установить наличие или отсутствие сквозных отверстий в покрытии, которые образуются из-за непрокраса или присутствия в покрытии пор, образованных пузырями воздуха, застывшими в толще покрытия.

Перед испытаниями все образцы были измерены по толщине. В таблице 4.1 представлены толщины двуслойных покрытий чистого полиуретановой и чистой эпоксидной эмалей на образцах для оценки сплошности. Суммарная толщина покрытия образована толщиной фосфатного слоя и самого покрытия эпоксидной

или полиуретановой эмали.

Таблица 4.1 – Толщины покрытий образцов при испытаниях на сплошность покрытий под напряжением 9 В с результатами оценки [составлено автором]

№ образца	Покрытие	Толщина (средняя), мкм	Результаты измерения сплошности, В
1	Полиуретан	99	звукового сигнала нет
2	Полиуретан + комп. 3	120	звукового сигнала нет
3	Полиуретан + комп. 1	133	в уголке есть звуковой сигнал
4	Эпоксидное	81	звукового сигнала нет
5	Эпоксидное + комп. 3	92	звукового сигнала нет
6	Эпоксидное + комп. 1	99	зоне кромки есть шероховатость и звуковой сигнал, в середине нет

По результатам в таблице 4.1 видно, что у некоторых образцов присутствуют единичные краевые дефекты сплошности, хотя середина пластины не издает сигналов. На образцы подавалось напряжение 9 В, вместо 8,4 В. Это обусловлено техническими возможностями оборудования. В целом, видно, что полиуретановая и эпоксидная эмаль выдерживают оценку сплошности. Дефекты появились только на образцах с конкретной фосфатной композицией, но только по краю. Скорее всего нарушение сплошности вызвано плохой прокраской края пластины или истончением покрытия на углу перелома формы пластины, однако не исключено, что причина в промежуточном фосфатном слое. Вероятно, структура фосфатного слоя с повышенным содержанием цинка привела к образованию несплошности.

Помимо оценки сплошности по требованиям СП124.13330.2012 была выполнена дополнительная оценка выбранных ЛКМ материалов по ГОСТ 34395–2018 [27].

Испытания проводились при подаче напряжения в 500 и 900 В. По формуле из ГОСТ (4.1) рассчитано минимальное значение для тока (с учетом толщины) для проверки покрытия, которое составило около 870 В.

$$V = M \cdot \sqrt{T_c}, \quad (4.1)$$

где M – безразмерная постоянная, зависящая от толщины покрытия (3294 в нашем случае), T_c – толщина покрытия, мм.

Образцы с полиуретановым покрытием отлично справились с напряжением 500 и 900 В, а эпоксидное покрытие не справилось с проверкой. Только образец с фосфатной композицией 3 выдержал пробой на 500 В, но не справился при 900 В.

Наличие пробоя в центре эпоксидного покрытия говорит о его плохом качестве. Скорее всего, дефект вызван наличием пузырьков и несплошностями, образовавшимися в процессе нанесения эмали. Таких дефектов в разы меньше с фосфатированием – оно способствует лучшей растекаемости эпоксидной эмали по поверхности и качественному заполнению микрорельефа [64].

С учетом существенного влияния в городской среде блуждающих токов при подземной бесканальной прокладки трубопровода, стойкость покрытия к пробоям высоковольтным напряжением является критически важной, так как позволяет снизить риски развития коррозии при возникновении различных потенциалов в окружающей среде.

4.2.3 Испытания на прочность при ударе

Испытания на прочность при ударе проводились на приборе «Константа У-1А» с разными типами бойков. Нормативный документ (СП 124.13330.2012) устанавливает требования прочности не ниже 30 кгс·см, что соответствует падению бойка с высоты 30 см, тем не менее, точно такие же требования предъявляются для покрытий после стендовых испытаний, после которых ожидается падение изначальных характеристик покрытия. Спрогнозировать, на сколько процентов упадет качество покрытия весьма затруднительно, поэтому на данном этапе исследования требования нормативного документа для тепловых сетей имеют лишь ориентировочный характер и выбор материала покрытия и

технологии предварительной подготовки поверхности металла осуществляется на основе лучших показателей. Результаты оценки прочности покрытий при ударе представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Прочность покрытий при ударе бойками различных диаметров [составлено автором]

№	Состав	Образец	Результаты испытаний, в зависимости от высоты, см, и диаметра бойка*					
			Боек 20 мм			Боек 5,8 мм		
			30	40	50	30	40	50
1	ПУ чистый	1				+	+	-
		2				+	+	-
2	ПУ + комп. 3	3	+	+	+	-	-	-
		4	+	+	+	-	-	-
3	ПУ + комп. 1	5				+	+	+
		6				+	+	+
4	ЭП чистый	7				+	+	+
		8				+	+	+
5	ЭП + комп. 3	9	+	+	-	-	-	-
		10	+	-	-	-	-	-
6	ЭП + комп. 1	11	+	+	-	-	-	-
		12	+	+	+	-	-	-

* + – образец прошел испытание; - – образец не прошел испытание, если в ячейке отсутствует знак, значит для этого типа исследование не проводилось.

По итогам исследований видно, что лучшими адгезионными свойствами обладают эпоксидная эмаль, нанесенная на чистый металл и полиуретановая эмаль, нанесенная на фосфатный слой композиции 1. Примечательно, что при оценке сложности подложка из фосфатной композиции 1 проявила себя хуже, но при этом позволила получить более высокую прочность при ударе.

Такой результат может быть связан с морфологией фосфатного слоя – более развитая и грубая кристаллическая структура фосфатной композиции 1 позволила получить высокую адгезию покрытия, но при этом, во время покраски в структуре под покрытием остались воздушные карманы, которые вызывали пробой покрытия. Это косвенно подтверждается толщиной покрытий на разных фосфатных основаниях (таблица 4.1). Более грубая и толстая основа суммарно

дает больший по толщине слой.

4.2.5 Испытания на изгиб

Испытания на изгиб проводились по ГОСТ 31974-2012. «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня» [23] изгибанием жестяной ленты вокруг стержня, вручную.

Стоит отметить, что для этого метода исследования оценка проводилась только для самих полимерных покрытий без учета технологии предварительной подготовки металла.

Пластинки, на которых выполняется изгиб не подходят для формирования микрорельефа лазером. При обработке поверхности тонкой жестяной заготовки происходит ее перегрев и термическое упрочнение, что снижает качество проводимого испытания. Образцы после испытаний представлены на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 – Жестяные пластинки с эпоксидной (верхняя) и полиуретановой (средняя и нижняя) после испытаний [фото автора]

Гибка пластин происходила от большего стержня к меньшему и подвергался визуальному осмотру с лупой. Результатом покрытия считается три

изгиба вокруг стержня наименьшего диаметра без следов разрушения покрытия.

Измеряемые покрытия показали лучший результат. Оба покрытия выдержали изгиб вокруг наименьшего стержня. Без следов разрыва. Фото места изгиба под многократным увеличением эпоксидной эмали представлено на рисунке 4.4.

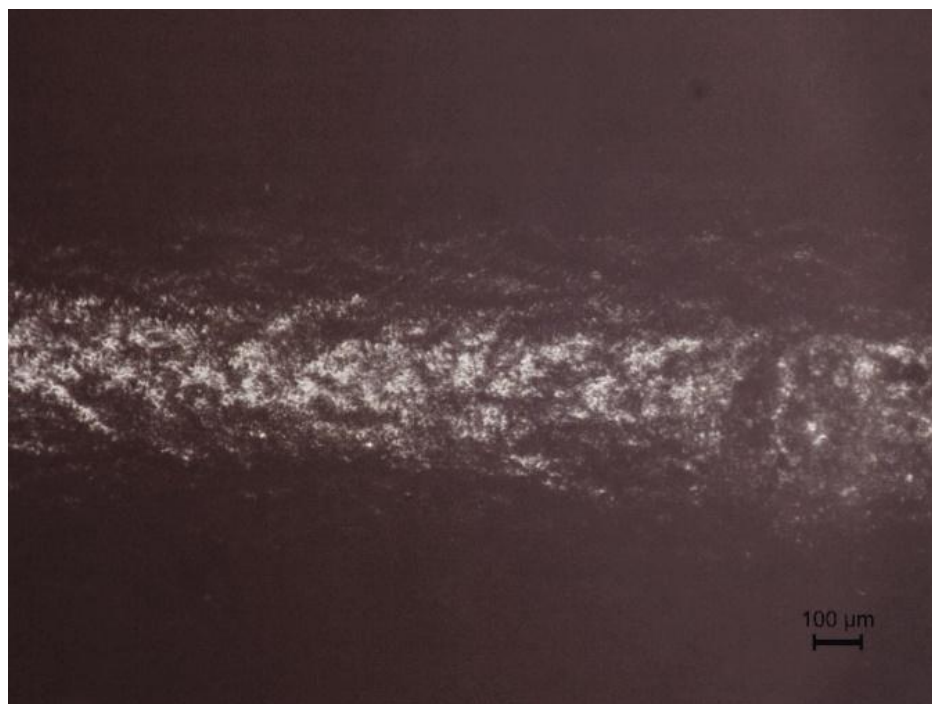


Рисунок 4.4 – Зона изгиба пластинки с эпоксидной эмалью при увеличении в 50 раз [фото автора]

Как видно из рисунка 4.4, даже при большом увеличении отсутствуют микротрещины в покрытии, а значит оно обладает высокой прочностью на изгиб.

Автор считает, что метод испытания покрытия на прочность при изгибе вокруг стержня не позволяет полностью установить деформационные характеристики защитных покрытий (например, поведение покрытия при термическом расширении трубы, что характерно для труб ГВС), так как конечный результат достигается взаимодействием технологии подготовки поверхности и самого покрытия, поэтому дополнительно образцы подверглись испытаниям по методу Эриксона.

Метод Эриксона моделирует процесс растяжения покрытия, при деформации металлической основы. Его главная задача – оценить способность покрытия сопротивляться растрескиванию и отслаиванию при пластической

деформации подложки [117].

Для этого были подготовлены по 2 пластины из стали 08КП 100x70 мм с однослойным покрытием для каждого вида эмали. Средняя толщина покрытий – 44 мкм для эпоксидной и 37 мкм для полиуретановой эмалей (рисунок 4.5).



Рисунок 4.5 – Образцы после вдавливания матрицы с эпоксидной (сверху) и полиуретановой (снизу) эмалями [фото автора]

Вдавливание производилось с обратной стороны пластины с плавным увеличением глубины. Результаты эксперимента показали, что оба покрытия выдержали вдавливание матрицы более чем на 9 мм без разрывов (на поверхности наблюдались следы растяжения покрытия без оголения металла) [68], что является отличным показателем стойкости покрытия при деформации. Проверка выполнялась под лупой и с помощью электролитического дефектоскопа.

4.2.4 Испытания на УОЭС

Удельное объемное электрическое сопротивление по ГОСТ 6433.2-71 [30] определялась с использованием прямоугольных контактов из фольги (рисунок

4.6). На мегаомметре FNIRSI MRT-1050 с погрешностью измерений $\pm 5\%$, что допускается нормативом. Пригодным считается покрытие с удельным объемным электрическим сопротивлением не ниже $\rho_v \geq 1 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

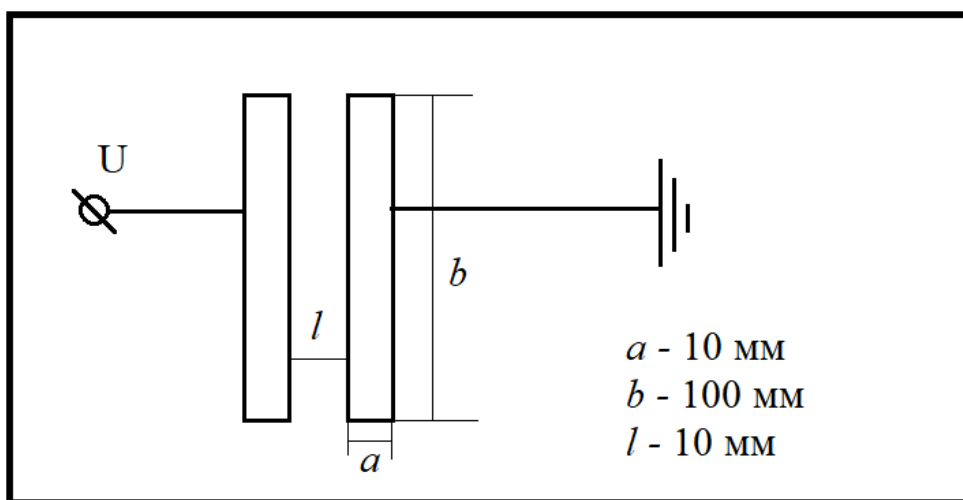


Рисунок 4.6 – Схема подключения мегаомметра на образце [составлено автором]

Определение диапазона сопротивления проводилось от малых значений, к большим, с постоянным увеличением напряжения на приборе от 100 В, до 1000 В и постоянным увеличением диапазона измерения сопротивления.

Результаты измерения на приборе показали сопротивление выше $\rho_v \geq 2 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ до проведения стендовых испытаний.

Проведенные эксперименты по оценке пригодности выбранных покрытий для защиты труб горячего водоснабжения показали, что эмаль ЭП-140 и полиуретановая эмаль WINNER подходят. Их показатели значительно превышают нормативные требования.

Возвращаясь к вопросу применения промежуточного фосфатного слоя. Образцы с фосфатным слоем проявили себя хуже при оценке адгезионной прочности, чем образцы, у которых покрытие наносилось прямо на обработанный металл. При оценке сплошности и прочности при ударе наличие фосфата дало неоднозначные результаты: фосфат на основе композиции 1 показал худшие результаты в обеих проверках в то время, как фосфат на основе композиции 3 повысил сопротивляемость эпоксидного покрытия на пробой, но недостаточно.

С учетом низкой эффективности и дополнительных затрат при производстве

фосфатных промежуточных слоев по сравнению с микроструктурированием поверхности лазером, нанесение промежуточных фосфатных слоев было исключено из технологического процесса подготовки поверхности трубы под покраску защитным покрытием.

4.3. Экспериментальная оценка различных комбинаций композитного покрытия

На основе полученных данных об испытании покрытий (таблицы 4.1, 4.2, рисунки 4.4, 4.5), видно, что разные эмали в некоторых испытаниях проявляют себя лучше, например, сплошность полиуретановой ЛКМ выше эпоксидной, зато адгезия хуже [64]. Автором работы выдвинуто предположение, что комбинация этих материалов позволят получить покрытие с лучшими показателями.

Из упомянутых выше эмалей было получено два варианта двухслойного покрытия. В первом варианте на обработанную поверхность металла сначала наносилась эпоксидная эмаль, а следующим слоем полиуретановая, во втором варианте наоборот. Для удобства обозначения введены сокращенные названия покрытий, где Э – это эпоксидная эмаль, П – полиуретановая, а П/Э – двуслойное покрытие с обеими эмалями, в порядке, соответствующему порядку слоев.

Имеющиеся данные не позволяют в полной мере оценить возможность использования выбранных покрытий в различных комбинациях, как эффективный заменитель цинкосодержащим коррозионностойких покрытиям [68], поэтому покрытия Э/П и П/Э повторно оценивались на пригодность для защиты от наружной коррозии трубопроводов тепловых сетей.

Для проведения испытаний двух комбинированных покрытий были изготовлены по 2 образца на каждый вариант покрытия для испытаний на адгезию, эластичность при изгибе, эластичность методом Эриксона, по 3 образца на каждый вариант покрытия для испытаний на сплошность и пробой, на прочность при ударе, по 1 образцу на каждый вариант покрытия [68] для оценки УОЭС.

Результаты оценки комплексного полимерного коррозионностойкого

покрытия на основе двух полимеров представлены в таблице 4.3. Покрытие наносилось кистью и сушилось по технологии ускоренной сушки [68].

Таблица 4.3 – Характеристики двух комплексных полимерных покрытий после предварительных испытаний [составлено автором]

Испытание	Покрытие Э/П	Покрытие П/Э	Нормативное значение
Адгезия методом царапания, балл	1	1	1
Адгезия методом отрыва, МПа	8,3	7,7	≥ 1
Эластичность при изгибе вокруг стержня	Отсутствие излома при изгибе вокруг стержня, диаметром 1 мм	Отсутствие излома при изгибе вокруг стержня, диаметром 1 мм	Отсутствие излома на оправке диаметром не более 100 мм
Изгиб методом Эриксона, мм	9,5	5,4	-
Сплошность, 9 В	Отсутствие дефектов	Отсутствие дефектов	Отсутствие дефектов
Пробой 500 (900), В	Нет сигнала (нет)	Нет сигнала (нет)	-
УОЭС, Ом·см	$\geq 1 \cdot 10^8$	$\geq 1 \cdot 10^8$	$\geq 1 \cdot 10^8$
Прочность при ударе, см (кгс×см)	50	< 30	30

Из приведенных данных видно, что характеристики комбинации Э/П ниже, чем у покрытия с первым эпоксидным слоем, что было ожидаемо. Снижение свойств особенно явно видно на примере испытаний на прочность при ударе. Покрытие П/Э не выдержало падения бойка даже с высоты 30 см (рисунок 4.7). После удара, в зоне лунки сформировались радиально направленные пузыри. Несмотря на то, что по отдельности эпоксидная и полиуретановая эмаль проявили [68] себя хорошо, разная степень упругости полимеров вызвала отслоение покрытия.

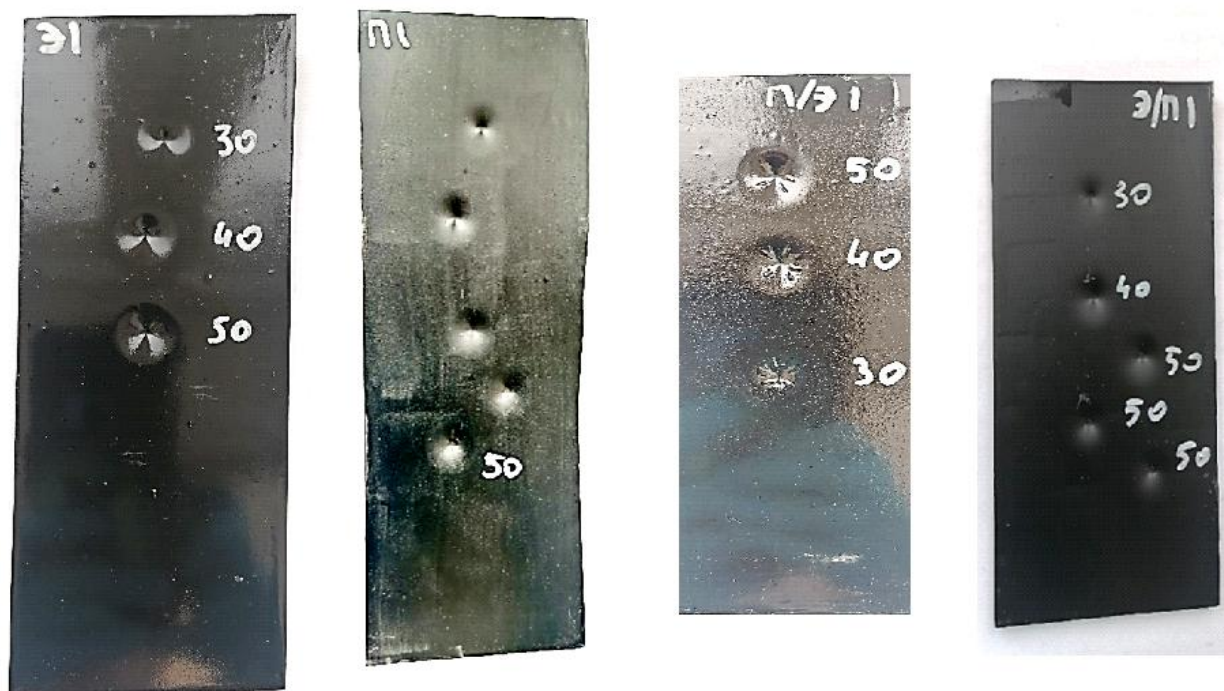


Рисунок 4.7 – Сравнение результатов испытаний образцов на прочность при ударе. Маркировка Э1 и П1 – эпоксидная и полиуретановая эмаль соответственно, П/Э1 и Э/П1 – комбинированные покрытия. Цифры 30,40,50 рядом с лункой обозначают высоту падения бойка [фото автора]

Чтобы установить характер отслоения, покрытие было вскрыто острым лезвием (рисунок 4.8).



Рисунок 4.8 – Вскрытие отслоившегося покрытия П/Э [фото автора]

Как видно на рисунке 4.8, отслоение произошло по адгезионному типу между покрытием и металлом подложки. Из этого следует, что сцепление полимер-полимер сильнее сцепления полимер-металл.

Еще одним примером снижения эластичности и адгезионных свойств является падение порога деформации образца в опыте по методу Эриксона с 9 мм

до 5,4 мм. Он наглядно показывает, как ухудшились характеристики покрытия П/Э по сравнению с «чистыми» компонентами.

Стоит заметить, что при изгибе пластинок вокруг стержня подобную разницу установить не удалось.

Для дальнейшей работы выбрано композитное покрытие Э/П. Его характеристики соответствуют требованиям к коррозионностойким защитным покрытиям для труб ГВС и превышают их по адгезии на отрыв больше чем на 8 раз, эластичности при изгибе вокруг стержня в 10 раз, по стойкости на удар в 1,6 раз.

4.4 Стендовые испытания защитных покрытий для труб горячего водоснабжения

Предварительные испытания позволили понять, может ли выбранное покрытие функционировать в качестве защитного для труб теплосетей. Еще одна характеристика, которой обязано обладать защитное покрытие – это срок службы не менее 25 лет.

Определение срока службы в лабораторных условиях возможно лишь условно, т.к. исследуемое покрытие подвергается ускоренным стендовым испытаниям, которые лишь частично имитируют условия работы трубы.

В нормативном документе СП 124.13330.2012 «Тепловые сети» [73] указано, что: «Покрытия для защиты наружной поверхности трубопроводов тепловых сетей должны предварительно проходить испытания согласно утвержденным методикам». На образцах покрытия были проведены следующие испытания:

- 50 циклов «смачивания-сушки» при температуре 75-80 °С;
- выдержку образцов в кислом растворе pH = 2,5 и щелочном растворе pH = 10,5 в течении 3000 часов.

В основу режимов стендовых испытаний легли наиболее распространенные условия работы тепловой сети для средней полосы России, рассчитанные на 25-летний период и ужесточенные на 25%. По завершении стендовых испытаний

покрытие можно рекомендовать к применению, если оно соответствует тем же требованиям, что и на предварительных испытаниях.

Для оценки термовлагостойкости была собрана установка из камеры электрической печи и гигростата (датчика контроля температуры и влажности). Контроль за температурой и влажностью осуществлялся на протяжении всего исследования. Смачивание производилось погружением образца в воду.

Ввиду того, что плоские образцы, в отличие от моделей труб с теплоизоляцией быстро теряли влагу и, подавляющее количество времени, не испытывали никакого другого влияния, кроме нагрева, а также в связи с ограниченностью времени на проведение испытаний был принят следующий режим увлажнения-сушки: 50 циклов со смачиванием образцов 1 раз в сутки. По завершению 50 циклов образцы извлекались и подвергались оценочным испытаниям.

Для оценки химической стойкости покрытия Э/П было подготовлено две ванны с растворами кислоты (р-р соляной кислоты) и щелочи (р-р гидроксида натрия) и по три образца на ванну.

Для того, чтобы приготовить раствор соляной кислоты $pH = 2,5$, необходимо выполнить расчет концентрации ионов водорода по формуле 4.2. Для соляной кислоты он составит:

$$[H^+] = 10^{-2,5} \approx 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad (4.2)$$

тогда молярная концентрация раствора составит $C_{HCl} = 0,00316$ моль/л.

С учетом, что молярная масса HCl равна 36,5 г/моль, для одного литра раствора понадобится 0,115 г чистой соляной кислоты.

Концентрированная соляная кислота содержит в себе около 35-38% по массе чистой соляной кислоты, поэтому для приготовления раствора необходимо выполнить перерасчет массы концентрированного раствора кислоты по формуле 4.3:

$$m = \frac{m_{HCl}}{37\%} = \frac{0,115}{0,37} = 0,311 \text{ г или } 0,261 \text{ мл}, \quad (4.3)$$

где m_{HCl} – масса 100%-ной соляной кислоты, г.

Для приготовления такого раствора сначала был приготовлен раствор 1 г соляной кислоты в литре, а потом разбавлен дистиллированной водой примерно в 3 раза.

Для приготовления 1 литра раствора NaOH с $pH = 10,5$ необходимо рассчитать концентрацию гидроксид-ионов $[OH^-]$. Так как для водных растворов справедливо выражение $pOH = 14 - pH = 14 - 10,5 = 3,5$, то она рассчитывается по формуле 4.4:

$$[OH^-] = 10^{-3,5} \approx 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \quad (4.4)$$

Тогда для гидроксида натрия концентрация составит $C_{NaOH} = 0,000316$ моль/л.

Для приготовления 1 литра раствора с гидроксидом натрия молярной массой 40 г/моль и щелочностью $pH = 10,5$ необходимо рассчитать массу гидроксида по формуле 4.5:

$$m = C_{NaOH} \cdot M \cdot V = 0,000316 \cdot 40 \cdot 1 = 0,0126 \text{ г или } 12,6 \text{ мг,} \quad (4.5)$$

где C_{NaOH} – концентрация гидроксида натрия, моль/л; M – молярная масса, г/моль, V – объем вещества, л.

Чтобы получить нужную концентрацию раствора гидроксида натрия сначала готовился раствор 0,04 г NaOH в 1 литре, а потом разбавлялся примерно в 3 раза.

Выдержка образцов в растворах проводилась на протяжении 3000 часов, после чего образцы извлекались, промывались в проточной воде, сушились и визуально оценивались.

Один образец из трех в кислом растворе не полностью прошел испытание – на нем образовалась группа пузырей по всей поверхности. На втором образце наблюдается небольшое скопление пузырей в краевой зоне и точечный дефект в центре, скорее всего вызванные не качественной прокраской по краю образца. Третий образец без повреждений (рисунок 4.9).

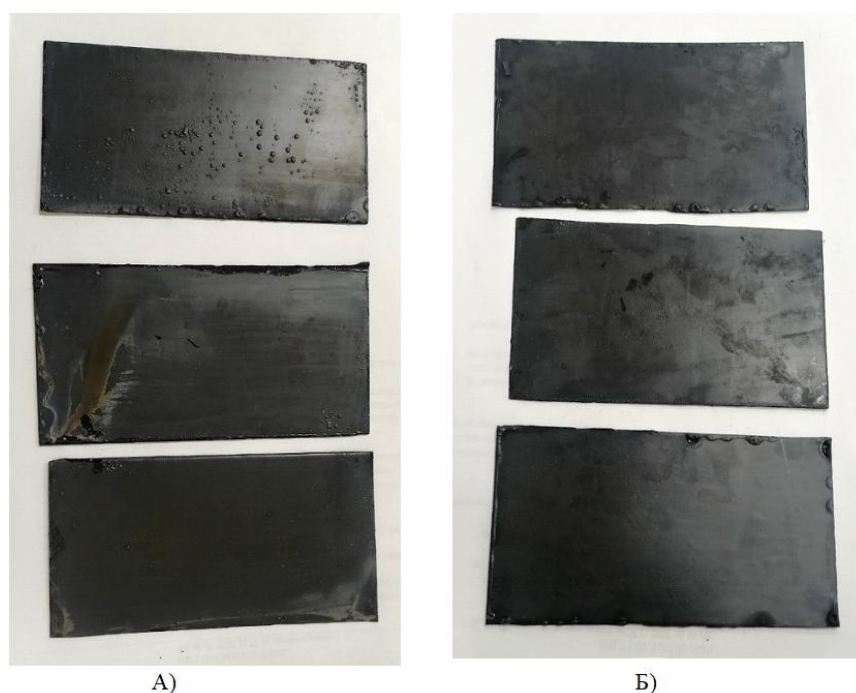


Рисунок 4.9 – Образцы после испытаний на химическую стойкость: А) – после раствора HCl; Б) – после раствора NaOH [фото автора]

Образцы из щелочного раствора покрылись белесым налетом, но при этом все три не имели дефектов на основной части пластины. По краям двух пластин наблюдаются вздутия, образовавшиеся из-за плохой подготовки края пластины, тем не менее, расслоение не пошло дальше 5 мм от края.

В целом, результаты являются удовлетворительными.

Термическая выдержка покрытия в термостате не проводилась, так как заявленная температуростойкость выбранных эмалей относительно средних значений температуры в трубопроводе (75-80 °C) выше минимум на 30%. Косвенно, термическая стойкость оценивалась через стендовое испытание смачивания. Дополнительно проведена однократная выдержка образцов при 180 °C (1 час), чтобы оценить деградацию полиуретанового слоя.

Внешний осмотр не выявил деформации покрытия.

4.5 Оценка свойств покрытия после проведения стендовых испытаний

После проведения стендовых испытаний все образцы так же подверглись всесторонней оценке для сравнительного анализа характеристик (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Характеристики покрытий после стендовых испытаний [составлено автором]

Испытание	После 50 циклов смачивание-сушка	После р-ра NaOH (рН = 10,5)	После р-ра HCl (рН = 2,5)	После 180 °С (1 час)	Нормативное значение
Адгезия методом царапания, балл	1	1	1	1	1
Адгезия методом отрыва, МПа	1,8	0,9	1,3	7,0	-
Эластичность при изгибе вокруг стержня	Отсутствие излома на оправке $\varnothing$ 1 мм	Отсутствие излома на оправке $\varnothing$ 10 мм	Отсутствие излома на оправке $\varnothing$ 15 мм	Отсутствие излома на оправке $\varnothing$ 1 мм	Отсутствие излома на оправке $\varnothing$ 100 мм
Изгиб методом Эриксона, мм	8,0	4,0	3,8	8,5	-
Сплошность, 9 В	1 краевой	1 краевой	Отсутствие дефектов	Отсутствие дефектов	Отсутствие дефектов
Пробой 500 (900), В	Нет сигнала (нет)	Пробой 900	Пробой 900	Нет сигнала (нет)	-
УОЭС, Ом·см	$\geq 1 \cdot 10^8$	$\geq 1 \cdot 10^8$	$\geq 1 \cdot 10^8$	$\geq 1 \cdot 10^8$	$\geq 1 \cdot 10^8$
Прочность при ударе, см (кгс×см)	> 30	> 40	> 30	> 40	30

Стоит отметить, что после стендовых испытаний, покрытие оценивается по следующим характеристикам (выделены в таблице 4.4 цветом):

- удельное объемное электрическое сопротивление (УОЭС);
- сплошность;
- прочность при ударе;
- адгезия методом царапания;
- эластичность при изгибе.

Остальные экспериментальные данные собраны для лучшего понимания процессов, происходящих в покрытии.

На основе того, на сколько упали показатели, можно сделать окончательный вердикт о применении предложенного композитного покрытия для защиты труб ГВС. Более наглядно результат представлен на рисунке 4.10.

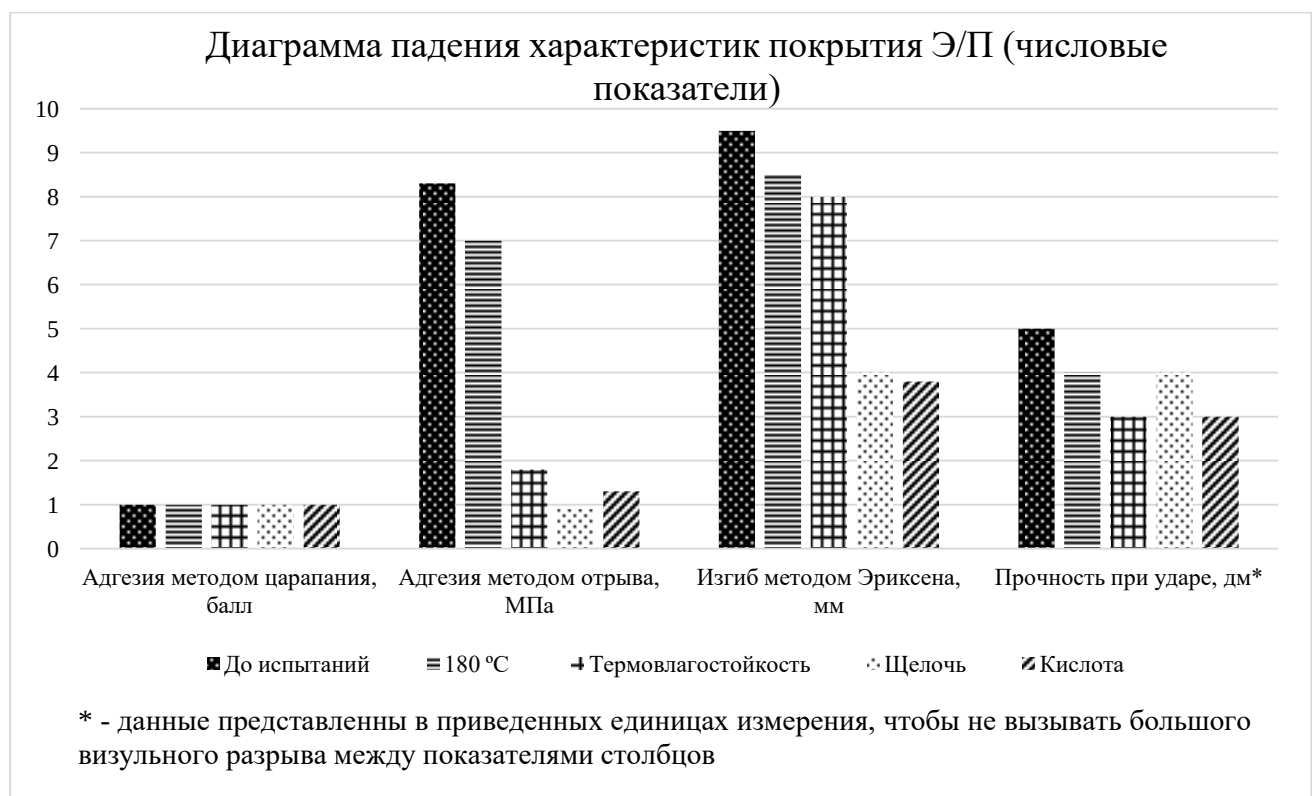


Рисунок 4.10 – Диаграмма изменения характеристик покрытия после стендовых испытаний [составлено автором]

Адгезионная прочность покрытия по методу царапания после стендовых испытаний не изменилась, что свидетельствует о достаточном сцеплении между покрытием и металлом. Однако, при анализе данных по адгезионной прочности

методом отрыва видно, что происходит падение прочности. Особенно сильно уменьшается прочность на отрыв после выдержки покрытия в химических средах.

Несмотря на то, что в таблице 4.4 показатели адгезии на отрыв образца после щелочи меньше, покрытие в целом более стойкое. Об этом нам говорит характер разрушения в зоне отрыва. На рисунке 4.11 видно, что после кислоты образец имеет смешанную зону отрыва: 20% адгезионного отрыва между покрытием и металлом, 20% адгезионного отрыва между слоями покрытия, остальное – когезионный отрыв в полимерном слое. Это значит, что силы отрыва, полученной с помощью давления около 1 МПа достаточно, чтобы оторвать полимерное покрытие от подложки. Значит, падение прочности на отрыв после выдержки в кислоте произошло практически в 10 раз.

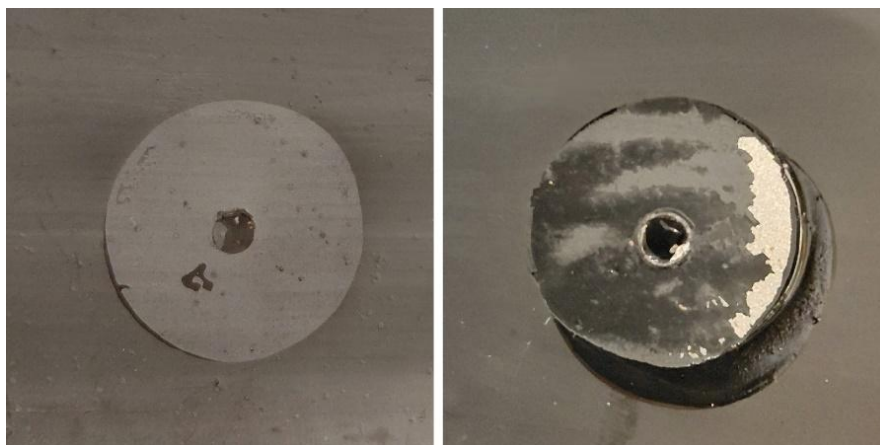


Рисунок 4.11 – Зона отрыва у образцов после испытаний в щелочи (слева) и в кислоте (справа) [фото автора]

На образце после выдержки в щелочи в зоне отрыва наблюдается практически 100% адгезионный отрыв в верхнем слое полиуретанового слоя с сохранением основного покрытия. Толщина утраченного слоя минимальна (≈ 5 мкм).

Лучшая адгезия металл – эпоксидная подложка у образцов после щелочного раствора наблюдается и в других опытах (таблица 4.4). Это значит, что предлагаемое полимерное покрытие лучше сохраняет свои свойства в щелочной среде, что является несомненным плюсом данного комбинированного покрытия, потому что в грунте, при наличии электрического потенциала, часто происходит защелачивание среды.

Стоит отметить, что снижение прочности при ударе и эластичности на изгиб после кислоты, свидетельствует о том, что низкий pH среды приводит к охрупчиванию и деградации полиуретанового слоя. После испытания деформации покрытия по методу Эриксона до появления трещин (рисунок 4.12). На поверхности проводился контроль сплошности покрытия. В месте появления трещин сигнала нет, значит повреждение покрытия произошло только в поверхностном полиуретановом слое. Такой вариант возможен, если пластичность верхнего слоя меньше, чем у подложки.

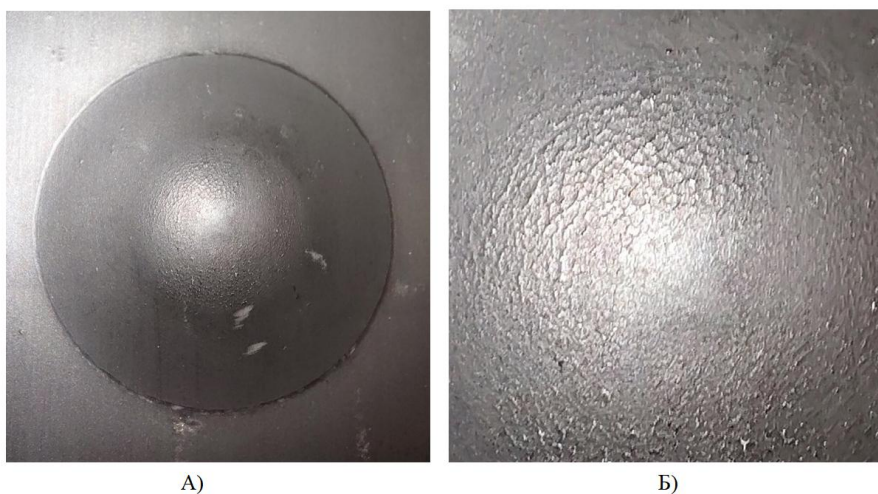


Рисунок 4.12 – Деформация покрытия после вдавливания стальной матрицы: А) – общий план; Б) – трещины на поверхности, x5 [фото автора]

Выдержка при температуре оказала наименьшее воздействие на полимерное покрытие. Причин несколько: 1) термостойкость – испытание с самым коротким временем выдержки; 2) покрытие Э/П изначально имеет высокую термостойкость, об этом свидетельствует другое стендовое испытание – оценка термовлагостойкости. Суммарная выдержка образцов ≈ 1200 часов в печи незначительно снизила адгезионные свойства покрытия.

УОЭС покрытия так же упало. Средний показатель на образцах оставался в районе $\rho_v \geq 1 \cdot 10^9$ Ом·см и не опускался ниже требуемых значений.

4.6 Рекомендации по применению технологии подготовки поверхности и новой композиции промежуточных и основных составов покрытий

Разработанная технология, включающая в себя применение лазера для

подготовки поверхности трубы и разработку нового композитного полимерного покрытия на основе эпоксидной и полиуретановой эмалей для труб теплосетей, прошла предварительную проверку. Принять окончательное решение о применении разрабатываемого покрытия в производстве можно только на основе полных длительных испытаний на моделях труб с изоляцией. Такие испытания могут длиться годами, но первым этапом подготовки к ним является проведение ускоренных стендовых испытаний на плоских образцах, представленные в данной работе.

Стендовые испытания позволяют выявить перспективные покрытия и технологии их подготовки, которые с большей вероятностью пройдут полную аттестацию и могут применяться в производстве.

Разработанное полимерное покрытие обладает высокими диэлектрическими характеристиками, что позволяет защитить стальные трубы от воздействия блуждающих токов и хорошо подойдет для условий городской среды, однако его не рекомендуется применять при прокладке труб в сильно кислотных грунтах.

4.7 Выводы по главе 4

Полимерные лакокрасочные материалы в зависимости от своей основы обладают широким спектром свойств и являются хорошей альтернативой применяемым защитным металлическим и металлизированным покрытиям. Они обладают высокими изоляционными свойствами, пластичностью и относительной простотой получения, а также высокими адгезионными показателями.

Подводя итог, можно заключить, что предложенное композитное полимерное покрытие на основе эпоксидной и полиуретановой эмалей выдержало предварительные комплексные и стендовые испытания и может рекомендоваться как защитное для труб ГВС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Произведены исследования в области совершенствования процесса подготовки поверхности трубы перед нанесением защитного коррозионностойкого покрытия, а также произведен выбор состава для формирования защитного полимерного покрытия для труб горячего водоснабжения бесканальной прокладки в грунте в условиях возможного действия блуждающих токов от городского пассажирского электротранспорта.

Результаты выполненной работы следующие:

1. Выполненный анализ условий эксплуатации труб бесканальной прокладки на основе исследований отечественных и зарубежных авторов позволил определить основные причины, вызывающее внешнюю коррозию стального трубопровода ГВС бесканальной прокладки с ППУ-изоляцией в городской среде, к которым относятся: почвенная коррозия, растрескивание под напряжением и наличие блуждающих токов, повреждения при монтаже.

2. Произведена теоретическая и экспериментальная оценка методов подготовки поверхности стальных труб перед нанесением покрытия для обеспечения высокой адгезионной стойкости покрытий. Сравнительному анализу подверглись методы струйной обработки и предложенный метод подготовки поверхности с применением лазера. Обработка лазером позволила получить развитый и однородный микрорельеф поверхности без пиков и поднутрений, позволивший повысить площадь полезной поверхности металла на 72% и повысить адгезию итогового полимерного покрытия примерно на 15% по сравнению с применяемыми струйными методами.

3. Определен способ и режимы лазерной обработки поверхности металла для получения наиболее развитой микроструктуры. Установлено, что изменение параметров мощности и плотности заполнения линий лазерной обработки больше всего оказывает влияние при структурировании поверхности металла лазером.

4. Произведена оценка эффективности защиты труб ГВС от коррозии известными металлическими и металлизированными покрытиями. Выявлены недостатки применяемых защитных покрытий и определено, что перспективной

областью исследования является разработка защитного покрытия на основе полимерных композиций, обладающих высокой адгезией, высокими эксплуатационными характеристиками и токонепроводимостью.

5. Разработан технологический регламент получения нового композитного коррозионностойкого полимерного покрытия. Он включает в себя методику и режимы лазерной установки для подготовки поверхности перед нанесением покрытия в виде сетки параллельных канавок на поверхности металла, состав и порядок формирования двухслойного полимерного покрытия на основе эпоксидной и полиуретановой эмалей с режимами ускоренной сушки, где первый слой эпоксидный, а финишный слой – полиуретановый. Проведены стендовые испытания полимерного композитного коррозионностойкого покрытия. Испытания установили, то предложенное полимерное покрытие можно рекомендовать, как защитное для труб ГВС: покрытие выдержало требования характеристик при испытаниях на химическую стойкость, циклическое смачивание и сушку под воздействием температуры и повышенную температуру.

7. Разработаны рекомендации по условиям применения нового покрытия. Несмотря на то, что покрытие выдержало стендовые испытания, дополнительная проверка показала значительное снижение технических характеристик после длительного воздействия химических веществ, особенно кислой среды, вызванное деградацией полимерных связей. Покрытие рекомендовано для применения как защитное для стальных труб ГВС, под изоляционную обшивку из пенополиуретана (как дополнительная защита) и минеральной ваты (как основное защитное) в условиях подземной прокладки в городской среде. Особенно при наличии блуждающих токов. Не рекомендуется применять покрытие в высококислотных грунтах.

Разработанная в данной работе технология подготовки поверхности предполагает применение стационарных лазерных установок и обработки труб в заводских условиях. Перспективой дальнейших исследований является проработка технологических возможностей, таких как применение лазерных установок ручной обработки и альтернативных методов нанесения ЛКМ

покрытия. Так как качество ручной лазерной обработки сильно зависит от человеческого фактора, этот метод требует дополнительных исследований. Определение процессов ручной лазерной обработки видится автору перспективной областью для дальнейшего развития технологии, например, для восстановления защитного покрытия по предложенной технологии после ремонта в полевых условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абсоатов, Ю. К. Зависимость адгезивной прочности эпоксидного покрытия на поверхности стали от количества уретанового модификатора/ Ю. К. Абсоатов, А. Ж. Холиков, З. Г. Жуманазарова [и др.] // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. – 2022, – № 6 (96). – С. 57-62.
2. Акшибарова, П. И. Методы защиты магистральных трубопроводов от коррозии изоляционными материалами / П. И. Акшибарова, Е. С. Куликова // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. – 2018. – Т. 1. – С. 405-409.
3. Амосов, А. П. Обзор методов антикоррозионной защиты элементов ТЭК / А. П. Амосов, Д. Ф. Карпова, А. Б. Калмыков, А. В. Степыгин // Трубопроводный транспорт: теория и практика. – 2014. – № 3-4 (43-44). – С. 24-28.
4. Барановская, Л. П. Зависимость адгезии покрытия от шероховатости / Л. П. Барановская, Н. О. Берненко // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2017. – № 13. – С. 760-762.
5. Бардушко, В. Д. Анализ электромагнитного влияния силового кабеля на подземный трубопровод / В. Д. Бардушко, В. П. Закарюкин, А. В. Крюков // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2007. – № 1(13). – С. 104-109.
6. Брылов, И. Ф. Определение скорости коррозии трубных сталей в суспензиях грунтов различного состава / И. Ф. Брылов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2011. – № 3. – С. 108-110.
7. Вейко, В. П. Перспективы промышленных применений лазерной очистки материалов / В. П. Вейко, А. А. Кишалов, Т. Ю. Мутин, В. Н. Смирнов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2012. – Т. 79, № 3. – С. 50-54.

8. Вейко, В. П. Лазерное микроструктурирование поверхностей / В. П. Вейко, С. С. Дышловенко // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2001. – № 4. – С. 44-47.
9. Власов, Д. Ю. Воздействие геобиологических и гидрогеохимических процессов на развитие коррозии конструкционных материалов в эскалаторном тоннеле Петербургского метрополитена / Д. Ю. Власов, А. В. Шидловская, О. Ю. Александрова // Записки Горного института. – 2011. – Т. 190. – С. 60-64.
10. Волгина, Н. И. Разрушение основного металла труб, эксплуатируемых в биокоррозионных средах / Н. И. Волгина, Г. Х. Шарипзянова, С. С. Хламкова // Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe (East European Scientific Journal). – 2016. – № 14. – С. 56-60.
11. Волков, М. В. Лазерная очистка и лазерный наклеп – технологии улучшения свойств поверхности / М. В. Волков, Ю. М. Кузнецов, И. В. Тарасенко, А. М. Орлов // Фотоника. – 2014. – Т. 45, № 3. – С. 34-44
12. Волынин, А. Ф. Геофизические исследования и мониторинг состояния грунтов с целью анализа причин аварийности на водопроводных сетях Водоканала Санкт-Петербурга // 5th EAGE International Scientific and Practical Conference and Exhibition on Engineering and Mining Geophysics. Gelendzhik, Russia. 26 Apr 2009 - 30 Apr 2009, с.194-198. – DOI: 10.3997/2214-4609.201403856
13. Выборнов, Д. В. Анализ факторов, влияющих на надежность тепловых сетей / Д. В. Выборнов, М. С. Марченко // Строитель Донбасса. – 2021. – Выпуск 1-2021. – С. 33-39.
14. Голдобина, Л. А. Анализ причин коррозионных разрушений подземных трубопроводов и новые решения повышения стойкости стали к коррозии / Л. А. Голдобина, П. С. Орлов // Записки Горного института. – 2016. – Т. 219, № 3. – С. 459-464.
15. ГОСТ Р ИСО 8501-1-2014. Подготовка стальной поверхности перед нанесением лакокрасочных материалов и относящихся к ним продуктов. Визуальная оценка чистоты поверхности. Часть 1. Степень окисления и степени подготовки непокрытой стальной поверхности и стальной поверхности после

полного удаления прежних покрытий = Preparation of steel substrates before application of paints and related products. Visual assessment of surface cleanliness. Part 1. Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings : национальный стандарт Российской Федерации : утверждён и введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 8 июля 2014 г. № 697-ст : введён впервые : дата введения 1 октября 2014 г. / разработан ТК 357 «Стальные и чугунные трубы и баллоны» и ОАО «РосНИТИ». – Москва : Стандартинформ, 2014. – 12 с.

16. ГОСТ Р 58432-2019. Лазерное термоупрочнение деталей машиностроения. Технологический процесс = Laser heat-hardening of machinery parts. Technological process : национальный стандарт Российской Федерации : утверждён и введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 сентября 2019 г. № 823-ст : введён впервые : дата введения 01.09.2020 / Подготовлен ФГУП «НИИФООЛИОС ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова» и ООО «НТЛТ». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 16 с.

17. ГОСТ 10510-80. Металлы. Метод испытания на выдавливание листов и лент по Эриксену = Metals. Erikson test method for sheets and strips extrusion : межгосударственный стандарт : введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 12 марта 1980 г. № 1135 : взамен ГОСТ 10510-74 : дата введения 1 июля 1980 г. / разработан и внесён Министерством черной металлургии СССР ; разработчики Б. М. Овсянников, Ф. И. Алешкин, В. И. Чеботарев. – Переиздание (март 1993 г.) с Изменениями № 1, 2. – Москва : Издательство стандартов, 1993. – 6 с.

18. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии = Paintwork materials. Methods for determination of adhesion : межгосударственный стандарт : введён в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 20 июня 1978 г. № 1668 : взамен ГОСТ 15140-69 : дата введения 01.01.1979 / разработан

Министерством химической промышленности. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2009. – 10 с.

19. ГОСТ 24709-2022. Эмали ЭП-140. Технические условия. = Enamels ЭП-140. Specifications : межгосударственный стандарт : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 ноября 2022 г. № 1264-ст : взамен ГОСТ 24709-81 : дата введения 1 января 2023 г. / разработан Ассоциацией производителей, поставщиков и потребителей лакокрасочных материалов и сырья для их производства «Центрлак». – Москва : Российский институт стандартизации, 2022. – 16 с.

20. ГОСТ 28915-91. Сварка лазерная импульсная. Соединения сварные точечные. Основные типы, конструктивные элементы и размеры = Laser beam impulse welding. Button welds. Main types, design elements and dimensions : межгосударственный стандарт : введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 25 февраля 1991 г. № 162 : введён впервые : дата введения 01.01.1992 / разработан Министерством электротехнической промышленности и приборостроения СССР. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2005. – 10 с.

21. ГОСТ 30732-2020. Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой. Технические условия = Steel pipes and fittings with polyurethane foam thermal insulation with protective jacket. Specifications : межгосударственный стандарт : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 августа 2020 г. № 492-ст : взамен ГОСТ 30732-2006 : дата введения 01.01.2021 / подготовлен ТК 465 «Строительство». – Москва : Стандартиформ, 2020. – 32 с.

22. ГОСТ 31149-2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза = Paint materials. Determination of adhesive by cross 112 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: Стандартинформ, 2014. – С. 16.

23. 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: Стандартинформ, 2014. – С. 14.

24. 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: Стандартинформ, 2014. – С. 15.

25. 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.

26. ГОСТ 3262-75. Трубы стальные водогазопроводные. Технические условия = Water-supply and gas-supply steel pipes. Specifications : межгосударственный стандарт : введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 11 сентября 1975 г. № 2379 : взамен ГОСТ 3262-62 : дата введения 01.01.1977 / разработан и внесён

Министерством черной металлургии СССР. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2007. – 12 с.

27. 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 : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 мая 2018 г. № 260-ст : введен впервые : дата введения 01.01.2019 / Подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 195 «Материалы лакокрасочные», ООО «КОНСТАНТА» – Москва: Стандартинформ, 2018 .– С. 18.

28. ГОСТ 380-2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки = Common quality carbon steel. Grades : межгосударственный стандарт : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 июля 2007 г. № 185-ст : взамен ГОСТ 380-94 : дата введения 01.07.2008 / разработан «УкрНИИмет» «Энергосталь» и МТК 327 «Прокат сортовой, фасонный и специальные профили». – Москва : Стандартинформ, 2007. – 14 с.

29. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе = Paint and lacquer materials. Method of determination impact resistance : межгосударственный стандарт : введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 30 марта 1973 г. № 783 : взамен ГОСТ 4765-59 : дата введения 01.07.1974 / разработан Министерством химической промышленности. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1993. – 7 с.

30. ГОСТ 6433.2-71. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении = Solid electrical insulating materials. Methods for evaluation of electrical resistance at d. c. voltages : межгосударственный стандарт : введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 22 июня 1971

г. № 1128 : взамен ГОСТ 6433-65 в части определения электрических сопротивлений : дата введения 01.07.1972 / разработан Министерством электротехнической промышленности СССР. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1994. – 10 с.

31. ГОСТ 8832-76. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания = Paint materials. Methods of obtaining of paint coating for testing : межгосударственный стандарт : введён в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 17 марта 1976 г. № 612 : взамен ГОСТ 8832-74 : дата введения 01.07.1976 / разработан Министерством химической промышленности. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1997. – 16 с.

32. 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.

33. ГОСТ 9.402-2004. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию = Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. Preparation of metal surfaces for painting : межгосударственный стандарт : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 июня 2005 г. № 149-ст : взамен ГОСТ 9.402-80 : дата введения 01.01.2006 / подготовлен ТК 214 «Защита изделий и материалов от коррозии, старения и биоповреждений». – Москва : Стандартинформ, 2005. – 32 с.

34. ГОСТ 9.602-2016. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии = Unified system of corrosion and ageing protection. Underground structures. General requirements for corrosion protection : межгосударственный стандарт : введён в действие Приказом

Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 7 октября 2016 г. № 1327-ст : взамен ГОСТ 9.602-2005 : дата введения 01.06.2017 / разработан ТК 214 «Защита изделий и материалов от коррозии, старения и биоповреждений». – Москва : Стандартинформ, 2016. – 48 с.

35. Громов, Н. А. Анализ надежности городских теплосетей России / Н. А. Громов // Поколение будущего: взгляд молодых ученых - 2021: сборник научных статей 10-й Международной молодежной научной конференции, Курск, 11-12 ноября 2021 года. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2021. – Т. 3. – С. 184-189.

36. Дожделев, А. М. Лазерная очистка металлических изделий / А. М. Дожделев, Д. А. Погонин, А. А. Козлов, А. А. Илющенко // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2022. – Т. 75, № 12-2. – С. 123-125. – DOI: 10.24412/2500-1000-2022-12-2-123-125.

37. Долгалева, С. Г. Зависимость уровня внутренних напряжений в эпоксидном покрытии от применяемых адгезионных слоев / С. Г. Долгалева, О. А. Долгалева, Н. В. Черноусова, Г. П. Андрианова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 12. – С. 31-35.

38. Еремин, Н. А. Вопросы мониторинга стресс-коррозионных процессов внутрипромысловых трубопроводов в сложных условиях / Н. А. Еремин, Л. А. Хуснутдинов // – 2018. – 2015. № 5. – С. 276–282.

39. Заявка на патент №2026113933 Российская Федерация. Способ формирования рельефа внешней поверхности трубопровода для повышения адгезионных характеристик коррозионностойких полимерных покрытий. Заявл. 06.05.2026 / Е.И. Пряхин, Д.А. Анакина; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». - 13 с. : ил.

40. Звягинцева, А. В. Воздействие состава природной воды на коррозионную стойкость стали Х40 магистральных трубопроводов / А. В.

Звягинцева, А. С. Тенькаева, Н. В. Мозговой // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – № 5 (17). – С. 276-282.

41. Кейбал, Н. А. Разработка защитных покрытий на основе эпоксидной смолы для металлоконструкций / Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, Т. В. Крекалева, С. Д. Соколова // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 12 (235). – С. 85-89.

42. Киселев, В. Г. Влияние переменных блуждающих токов на скорость коррозионных процессов / В. Г. Киселев // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Наука и образование. – 2011. – № 1. – С. 69-74.

43. Киселев, В. Г. Современные тенденции развития техники измерения потенциалов подземных металлических сооружений / В. Г. Киселев // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Наука и образование. – 2012. – № 2 (2). – С. 265-273.

44. Киселев, В. Г. Диэлектрические покрытия и их влияние на защиту от коррозии наружной поверхности подземных трубопроводов / В. Г. Киселев, Е. Н. Рузич // Проблемы энергетики. – 2018. – Т. 20, № 1-2. – С. 56-63

45. Киселев, В. Г. Особенности отечественной нормативной базы, регламентирующей катодную защиту тепловых сетей от наружной коррозии в грунте / В. Г. Киселев, Е. Н. Рузич // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2019. – № 1-2 (21). – С. 77-86.

46. Колесникова, Н. Н. Биологическая коррозия металлических конструкций и защита от нее / Н. Н. Колесникова, Ю. К. Луканина, А. В. Хватов, А. Н. Лихачев, А. А. Попов, Г. Е. Заиков, Х. С. Абзальдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 1. – С. 170-174.

47. Косачев, В. Б. Эффективность применения металлического цинкового покрытия для антикоррозийной защиты трубопроводов горячего водоснабжения / В. Б. Косачев, А. П. Гулидов // Новости теплоснабжения. – 2001. – № 12. – С. 38-40.

48. Котюков, П. В. Особенности оценки уязвимости и разрушения конструкционных материалов транспортных сооружений в подземном пространстве Санкт-Петербурга / П. В. Котюков // Записки Горного института. – 2010. – Т. 186. – С. 22-26.

49. Кузьмин, С. Д. Использование математического аппарата для планирования эксперимента и прогнозирования свойств поверхности образца после лазерной обработки / С. Д. Кузьмин, Т. В. Тарасова, И. С. Белашова, А. В. Гусаров, Т. Д. Белоконь // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2017. – Т. 13, № 9. – С. 416-420.

50. Лубенский, С. А. Измерение скорости общей коррозии подземной линейной части газопроводов в реальных условиях эксплуатации / С. А. Лубенский, А. К. Джафаров, К. И. Джафаров // Территория нефтегаз. – 2019. – № 3. – С. 30-35.

51. Машенков, А. Н. О контроле состояния тепловых сетей / А. Н. Машенков, А. В. Филимонов // Новости теплоснабжения. – 2003. – № 10. – С. 4.

52. Малышева, А. В. Оптимизация технологии теплогидроизоляции трубопроводов / А. В. Малышева, Я. В. Чернявская, В. Г. Попов // Magazine of Civil Engineering. – 2010. – № 3 (13). – С. 15-17.

53. Мамедъярова, И. Ф. Коррозия и защита металлических болтов от блуждающих токов / И. Ф. Мамедъярова, А. М. Мусаева, И. С. Гасымова, С. Б. Гахраманов // Азербайджанский химический журнал (AZƏRBAYCAN KİMYA JURNALI). – 2013. – № 2. – С. 92-95.

54. Москалёв, И. Л. Повреждаемость основных узлов сетей теплоснабжения городов Российской Федерации / И. Л. Москалёв, В. В. Литвак // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. – 2015. – Т. 326, № 7. – С. 70-80.

55. Мустаев, Д. В. Анализ причин повреждения трубопроводов тепловых сетей / Д. В. Мустаев // Форум молодых ученых. – 2017. – № 8 (12). – С. 207-212.

56. Мустафин, Ф. М. Обзор методов защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями / Ф. М. Мустафин // Нефтегазовое дело :

электронный научный журнал. – 2003. – № 1. – Режим доступа: URL: https://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Mustafin/Mustafin_3.pdf (дата обращения: 26.05.21)

57. Наумов, В. А. Виды защитных покрытий металлов и способы их нанесения / В. А. Наумов, С. Н. Шарапов, Л. И. Бессуднов // Политехнический молодежный журнал. – 2016. – № 4. – С. 1-11 – DOI: 10.18698/2541-8009-2016-4-37 – Режим доступа: URL: <https://ptsj.bmstu.ru/articles/37/37.pdf> (дата обращения: 18.01.22)

58. Павлычева, Е. А. Разработка защитного полимерного покрытия с высокими гидрофобными и адгезионными свойствами / Е. А. Павлычева // Инженерный вестник Дона. – 2020. – Т. 5, № 65. – С. 33.

59. Пантелей, Н. В. Оценка состояния и анализ повреждаемости трубопроводов тепловых сетей / Н. В. Пантелей // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2018. – Т. 61, № 2. – С. 179-188.

60. Плугатырь, В. И. Повышение адгезионной прочности эпоксифенольного покрытия к стальной поверхности диспергированием и модифицированием наполнителя / В. И. Плугатырь, В. В. Кравцов, О. А. Макаренко // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2007. – № 2. – С. 164-168.

61. **Прибыткова, Д. А.** Анализ методов повышения адгезионной прочности коррозионностойких покрытий трубопроводов теплосетей / Д. А. Прибыткова, Е. И. Пряхин // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 1(73). – С. 142-147. – DOI 10.46418/1990-8997_2024_1(73)_142_147.

62. **Прибыткова, Д. А.** Анализ методов предварительной подготовки поверхности для увеличения адгезии коррозионностойкого покрытия трубопровода / Д. А. Прибыткова, Е. И. Пряхин // Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение : XXI Молодежная научная конференция, посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (с международным участием), Тезисы докладов конференции,

Санкт-Петербург, 05-07 декабря 2023 года. – Санкт-Петербург: ООО "Издательство "ЛЕМА", 2023. – С. 108-110.

63. **Прибыткова, Д. А.** Двухслойная система полимерных покрытий для защиты труб горячего водоснабжения от коррозии / **Д. А. Прибыткова**, **Е. И. Пряхин** // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах : Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 09-10 декабря 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2024. – С. 111-112.

64. **Прибыткова, Д. А.** Испытания коррозионностойких покрытий на образцах с предварительной лазерной обработкой / **Д. А. Прибыткова**, **Е. И. Пряхин**, **Д. Г. Хоришков** // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 2(74). – С. 190-194. – DOI 10.46418/1990-8997_2024_2(74)_190_194.

65. **Прибыткова, Д. А.** Технология нанесения защитных коррозионностойких покрытий для внешней поверхности трубопроводов теплосетей / **Д. А. Прибыткова**, **Е. И. Пряхин** // Сборник тезисов Двадцать седьмой Санкт-Петербургской Ассамблеи молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 19 декабря 2024 года. – СПб: Издательство СПбГУПТД, 2024. – С. 214-215.

66. **Прокопчук, Н. Р.** Механические свойства эпоксидных покрытий на металле, усиленных наночастицами разной природы / **Н. Р. Прокопчук**, **А. Г. Сырков**, **А. Ю. Ключев**, **И. О. Лаптик** // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 25-29. – DOI: 10.17580/tsm.2023.08.04.

67. **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.

68. **Пряхин, Е. И.** Применение полимерных покрытий для защиты внешней поверхности труб городского горячего водоснабжения от коррозии / **Е.**

И. Пряхин, **Д. А. Прибыткова** // Черные металлы. – 2025. – № 5. – С. 68-72. – DOI: 10.17580/chm.2025.05.12.

69. Романова, Л. В. К вопросу о коррозионной устойчивости трубопроводных систем / Л. В. Романова // Евразийский Союз Ученых. – 2019. – № 5 (62). – С. 66-70.

70. Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2022620320 Российская Федерация. База данных по зависимости комплекса свойств конструкционных и инструментальных сталей от различных режимов закалки и отпуска. Заявка №2022620168: заявл. 04.02.2022: опубл. 09.02.2022/ К.Ю. Шахназаров, А.В. Бойков, **Д.А. Прибыткова**; заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с. – Текст: непосредственный.

71. Семенов, А. Г. Защита от коррозии трубопроводов тепловых сетей / А. Г. Семенов // Новости теплоснабжения. – 2017. – № 11 (207). – С. 7 – Режим доступа: URL: https://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=4055 (дата обращения: 05.06.21)

72. Сорокин, В. В. Основные методы защиты магистральных трубопроводов от коррозии изоляционными материалами / В. В. Сорокин, А. П. Пичкунов // Дальний Восток : проблемы развития архитектурно-строительного комплекса. – 2017. – № 1. – С. 357-360.

73. СП 124.13330.2012. Тепловые сети. Актуализированная редакция СНиП 41-02-2003 : свод правил : утверждён Приказом Министерства регионального развития Российской Федерации от 30 июня 2012 г. № 280 : введён впервые : дата введения 1 января 2013 г. / разработан ОАО «ВНИПИэнергопром». – Москва : Минрегион России, 2012. – 74 с.

74. Старикова, Е. Ю. Защитные фосфатные покрытия металлов / Е. Ю. Старикова, Л. А. Фейлер // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. – Т. 142, № 6. – С. 46-50.

75. Старостина, И. А. Адгезия полимеров к металлам: новые подходы к оценке поверхностных свойств металлов / И. А. Старостина, Д. А. Нгуен, Е. В. Бурдова, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 7. – С. 27-30.
76. Сурис, М. А. Новая технология защиты трубопроводов тепловых сетей от наружной коррозии / М. А. Сурис // Энергосбережение и водоподготовка. – 2006. – Т. 43. – № 5. – С. 30-31.
77. Фихтенгольц, Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления В 3-х тт. / Г. М. Фихтенгольц. – 16-е изд., стер. – СПб : Лань, 2026. - Том 3. – 672 с.
78. Фосфатирование черных металлов [Электронный ресурс]. – URL: <https://studfile.net/preview/12198719/page:3/> (дата обращения: 10.09.2021) – Режим доступа: свободный.
79. Чуклин, Д. В. Электрокоррозия тепловых сетей. Причины одной аварии / Д. В. Чуклин, М. А. Ситников, С. А. Лопачев, М. Ю. Дейкин, М. С. Малышев // Новости теплоснабжения. – 2015. – № 12 (184). – С. 3. – Режим доступа: URL: https://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=3476 (дата обращения: 05.06.21)
80. Чупракова, Л. Ю. Исследование сопротивления разрушению основного металла труб и сварных соединений, эксплуатируемых в биокоррозионных средах / Л. Ю. Чупракова, А. Б. Коростелев, Н. И. Волгина, С. С. Камаева // Технические науки – от теории к практике. – 2012. – № 9– С. 81-87.
81. Шанчуров, С. М. Стандартизация в области лазерных производственных технологий / С. М. Шанчуров, Л. Б. Жирнова, А. Г. Сухов, М. М. Малыш // РИТМ машиностроения. – 2019. – № 2. – С. 32-36.
82. Шлычков, Д. И. Проблемы технического состояния действующих трубопроводных систем / Д. И. Шлычков // Инновации и инвестиции. – 2020. – № 4. – С. 207-210.
83. Шутова, А. Л. Эпоксидные лакокрасочные материалы для трубопроводов тепловых сетей / А. Л. Шутова, Н. Р. Прокопчук, А. Н. Потапчик,

Е. Н. Сабадаха // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – № 2(199). – С. 96-101.

84. Aginey, R. V. Analysis of approaches to designing electrochemical protection systems for underground pipelines in Russia and abroad / R. V. Aginey, Zh. Yu. Kapachinskikh, E. V. Isupova, O. Y. Alexandrov // Science and Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation. – 2022. – Vol. 12, No. 5. – Pp. 480-488. – DOI: 10.28999/2541-9595-2022-12-5-480-488.

85. Alamilla, J. L. Modelling steel corrosion damage in soil environment / J. L. Alamilla, M. A. Espinosa-Medina, E. Sosa // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51, No. 11. – Pp. 2628-2638. – DOI: 10.1016/j.corsci.2009.06.052

86. Amiaga, J. Laser oxide reduction during multipass relief forming on carbon steel surface/ J. Amiaga, A. Ramos-Velazquez, S. Vologzhanina // Opt Quant Electron, 2023. Vol. 522. No. 55. – Pp. 522-532 – DOI: 10.1007/s11082-023-04688-x

87. Barton, N. A. Improving pipe failure predictions: Factors affecting pipe failure in drinking water networks / N. A. Barton, S. H. Hallett, S. R. Mounce, J. B. Boxall // Water Research. – 2019. – Vol. 164. – P. 56 – DOI: 10.1016/j.watres.2019.114926

88. 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 dynamic 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.

89. Belmokre, K. Corrosion study of carbon steel protected by a primer, by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3% NaCl medium and in a soil simulating solution / K. Belmokre, N. Azzouz, F. Kermiche, M. Wery, J. Pagetti // Materials and Corrosion. – 1998. – Vol. 49, No. 2. – Pp. 108-113.

90. Bretreger, D. Terrain wetness indices derived from LiDAR to inform soil moisture and corrosion potential for underground infrastructure / D. Bretreger, I.-Y. Yeo, R. Melchers // Science of the Total Environment. – 2021. – Vol. 756. – Article 144138. – Pp. 138-144. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144138.

91. Chaliampalias, D. Resistance of different Zn coatings at elevated temperature air environments / D. Chaliampalias, N. Pistofidis, E. Pavlidou, D. Tsipas, G. Stergioudis, G. Vourlias // *Surface Engineering*. – 2016. – Vol. 32, No. 1. – Pp. 53-60. – DOI: 10.1179/1743294414Y.0000000442.

92. Chanthapan, S. Effects of oxide layer on adhesion and durability of titanium and transparent polyamide joint by laser joining / S. Chanthapan, P. Wattanapornphan, C. Phongphisutthinan, N. Thamronganantasakul, S. Puttisong, S. Kiatmanaroj // *Journal of Laser Applications*. – 2018. – Vol. 30, No. 4. – Article 042012. – DOI: 10.2351/1.5038052.

93. Cole, I. S. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils / I. S. Cole, D. Marney // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 56. – Pp. 5-16. – DOI: 10.1016/j.corsci.2011.12.001.

94. El Hajj, H. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic–anaerobic environmental conditions / H. El Hajj, A. Abdelouas, B. Grambow, C. Martin, M. Dion // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 76. – Pp. 432-440. – DOI: 10.1016/j.corsci.2013.07.017.

95. Fauchais, P. Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear / P. Fauchais, A. Vardelle // *Advanced Plasma Spray Applications*. – 2012. – Vol. 1. – 38 P. – DOI: 10.5772/34448.

96. Fedosov, S. Phosphate coatings as a way to protect steel reinforcement from corrosion / S. Fedosov, V. Roumyantseva, V. Konovalova // *International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment: Mechanical Engineering and Materials Science (ICMTMTE 2019) : MATEC Web of Conferences*. – 2019. – Vol. 298. – 9 p. – DOI: 10.1051/mateconf/201929800126.

97. Galedari, S. A. A comprehensive review of corrosion resistance of thermally-sprayed and thermally-diffused protective coatings on steel structures / S. A. Galedari, A. Salimi, M. Ghasemi, M. H. Enayati // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2019. – Vol. 28, No. 4. – P. 645-677. – DOI:10.1007/s11666-019-00855-

98. Ganiyu, S. A. Assessment of the degree of external corrosion of buried water pipelines and source identification of heavy metals due to surrounding soil conditions in humid environment / S. A. Ganiyu, K. A. Ajibodu, O. T. Olurin, et al. // *Environmental Earth Sciences*. – 2018. – Vol. 77, No. 443. – Pp. 432-443. – DOI: 10.1007/s12665-018-7611-3
99. Hou, Y. Experimental investigation on corrosion effect on mechanical properties of buried cast iron pipes / Y. Hou, D. Lei, S. Li, W. Yang, C. Q. Li // *International Journal of Corrosion*. – 2016. – Vol. 2016. – Article ID 5808372. – P. 1-13. – DOI: 10.1155/2016/5808372.
100. Hu, S. H. Study of Test Method for Adhesion of Hydrophobic Insulating Coating on Insulator Metal Fitting Surface/ S. -H. Hu, Jie-Wang, P. Tang, J. Zhu, S. -S. Yang and X. -B. Cao, // 2020 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE). – Beijing, China, 2020. – Pp. 1-4. – DOI: 10.1109/ICHVE49031.2020.9279484.
101. Kausar, A. Performance of corrosion protective epoxy blend-based nanocomposite coatings: a review / A. Kausar // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. – 2019. – Vol. 59, No. 6. – Pp. 658-673. – DOI: 10.1080/25740881.2019.1673410
102. Kim, J. G. Corrosion characteristics of rigid polyurethane thermally insulated pipeline with insulation defects / J. G. Kim, Y. W. Kim, M. C. Kang // *Corrosion*. – 2002. – Vol. 58, No. 2. – Pp. 175-181. – DOI: 10.5006/1.3277318.
103. Li, S. Kinetic study on corrosion of steel in soil environments using electrical resistance sensor technique / S. Li, S. Jung, K. Park, S. Lee, Y. Kim // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 103, No. 1. – P. 9-13. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.02.076.
104. Lopes, I. M. F. Corrosion monitoring of galvanized steel in soil extract solutions by electrochemical impedance spectroscopy / I. M. F. Lopes, C. R. O. Loureiro, R. M. R. Junqueira // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2014. – Vol. 45, No. 7. – P. 619-627. – DOI: 10.1002/mawe.201400243.

105. Melchers, R. E. Empirical models for long-term localized corrosion of cast iron pipes buried in soils / R. E. Melchers // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2019. – Vol. 54, No. 2. – P. 1-10. – DOI: 10.1080/1478422X.2019.1658427.

106. Nie, X. H. Temperature dependence of the electrochemical corrosion characteristics of carbon steel in a salty soil / X. H. Nie, X. G. Li, C. W. Du, Y. F. Cheng // Journal of Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 39, No. 2. – P. 277-282. – DOI: 10.1007/s10800-008-9669-1.

107. Norin, M. Corrosion of carbon steel in filling material in an urban environment / M. Norin, T.-G. Vinka // Materials and Corrosion. – 2003. – Vol. 54, No. 9. – P. 641-651. – DOI: 10.1002/maco.200303680.

108. Padmalatha, R. Microbially influenced corrosion and its control measures: a critical review / R. Padmalatha, M. Lavanya // Journal of Bio- and Tribo-Corrosion. – 2023. – Vol. 9, No. 57. – P. 13. – DOI: 10.1007/s40735-023-00772-7.

109. Poberezhnyi, L. Corrosive and mechanical degradation of pipelines in acid soils / L. Poberezhnyi, P. Maruschak, A. P. Sorochak, D. Draganovska // Strength of Materials. – 2017. – Vol. 49, No. 4. – P. 539-549. – DOI: 10.1007/s11223-017-9897-x.

110. Pryakhin, E. I. Development and application of a complex polymer coating to ensure high corrosion resistance of the outer surface of steel pipes of urban heating networks / E. I. Pryakhin, **D. A. Pribytkova** // CIS Iron and Steel Review. – 2025. – Vol. 29. – pp. 97-101. – DOI: 10.17580/cisr.2025.01.17.

111. Melchers, R. E. Correlation between soil electrical resistivity, polarisation resistance and corrosion of steel / R. E. Melchers, T. Wells // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2018. – Vol. 53, No. 7. – P. 524-530. – DOI: 10.1080/1478422X.2018.1511325.

112. Rotella, G. Enhancement of static strength and long term durability of steel/epoxy joints through a fiber laser surface pre-treatment / G. Rotella, M. Alfano, T. Schiefer, I. Jansen // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2015. – Vol. 63. – P. 71-79. – DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2015.08.009.

113. Ryndin, V. V. Analysis of passive methods of protection from corrosion of main oil and gas pipelines / V. V. Ryndin, G. G. Abdullina, A. T. Abdullin // Science and Technology of Kazakhstan. – 2018. – № 2. – Access mode: <https://cyberleninka.ru/article/n/analysis-of-passive-methods-of-protection-from-corrosion-of-main-oil-and-gas-pipelines> (date of request: 17.05.2026).

114. Schwerdtfeger, W. J. Laboratory measurement of the corrosion of ferrous metals in soils / W. J. Schwerdtfeger // Corrosion. – 1953. – Vol. 50, No. 6. – P. 329-336.

115. Schwerdtfeger, W. J. Potential and current requirements for the cathodic protection of steel in soils / W. J. Schwerdtfeger, O. N. McDorman // Corrosion. – 1951. – Vol. 47, No. 2. – P. 104-112.

116. Song, J. Status and prospects of surface texturing: design, manufacturing and applications / J. Song, H. Huang, X. Wang, J. Zhao, Y. Lu, L. Li // Surface Science and Technology. – 2023. – Vol. 1, No. 21. – DOI: 10.1007/s44251-023-00022-5.

117. Sorce, F. S. Quantification of coating surface strains in Erichsen cupping tests / F. S. Sorce, S. Ngo, C. Lowe, A. C. Taylor // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54. – P. 7997-8009. – DOI: 10.1007/s10853-019-03392-0.

118. 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, No. 1. – P. 1-4. – DOI: 10.1134/S1995421213010127.

119. Studenekin, G. Phosphating of steel in low-temperature solution / G. Studenekin, D. Mazurova, A. Abrashov, N. Grigoryan, T. Vagramyan // Conference Proceedings of the 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials — METAL 2021. – Ostrava : TANGER Ltd., 2021. – P. 748-753.

120. Sugama, T. Chemisorption mechanism and effect of polyacrylic acid on the improvement in bond durability of zinc phosphate-to-polymer adhesive joints / T. Sugama, L. E. Kukacka, N. Carciello, J. B. Warren // Journal of Materials Science. – 1987. – Vol. 22, No. 2. – P. 722-736. – DOI: 10.1007/BF01160794

121. Suzuki, S. Present status of microstructural characterization of steel by analytical methods / S. Suzuki // *ISIJ International*. – 2002. – Vol. 42, Supplement. – P. S93-S100. – DOI: 10.2355/isijinternational.42.suppl_s93
122. Volgina, N. Features of destruction of pipelines caused by biological factors / N. Volgina, T. Saltykova // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – Vol. 19, No. 12. – P. 2498-2502. – DOI: 10.1016/j.matpr.2019.08.168.
123. Vourlias, G. Ability of metallic coatings to protect low carbon steels from aqueous corrosion / G. Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. – 2008. – Vol. 43, No. 2. – P. 163-172. – DOI: 10.1179/174327807X214644.
124. Wasim, M. Factors influencing corrosion of metal pipes in soils / M. Wasim, S. Shoaib, N. M. Mubarak, Inamuddin, A. M. Asiri // *Environmental Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 16, No. 3. – P. 861-879. – DOI: 10.1007/s10311-018-0731-x.

ПРИЛОЖЕНИЕ А**Акт о внедрении результатов диссертации****Утверждаю**

Генеральный директор
ООО «ВИАСМ Плюс»
докт. тех. наук, профессор

В.И. Кубанцев

Дата « 30 » 2026 г.

**АКТ (СПРАВКА)**

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации

Анакиной Дарьи Анатольевны, соискателя ученой степени по
научной специальности 2.6.17. Материаловедение

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: Никифоров Е.С.;

Члены комиссии: Верещагин А.Б., Смирнов В.В.

составили настоящий акт (справку) о том, что результаты диссертации на тему «Разработка комплексного полимерного коррозионностойкого покрытия для стальных труб теплосетей», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17. Материаловедение, могут быть использованы в производственной деятельности ООО «ВИАСМ Плюс» в виде рекомендаций для получения полимерного коррозионностойкого покрытия стальных трубопроводов теплосетей в условиях своей производственной деятельности.

Эксплуатация стальных трубопроводов городских теплосетей, значительная часть которых располагается под землей, в условиях действия агрессивных сред и наличия мощных блуждающих токов может приводить к их преждевременному разрушению из-за активного развития коррозии металла, активируемой сильными блуждающими токами, и поэтому

требуется применение специальных покрытий и методов защиты этих деталей от коррозионного воздействия.

Коррозионные нарушения сплошности металла труб ведут к нарушению работы теплосетей, их простаиванию, затратам на ремонт аварийного участка.

Предлагаемая в данной работе новая технология включает в себя применение для внешнего покрытия трубопроводов теплосетей лазерной

обработки поверхности трубы взамен методов струйной обработки перед нанесением покрытия, в сочетании с последующим нанесением на обработанную поверхность комбинации полимерных эпоксидных и полиуретановых эмалей. Подготовительная операция предварительной лазерной обработки трубы формирует однородную специфическую морфологию металлической поверхности с заданной шероховатостью, что обеспечивает высокую адгезию наносимых полимерных покрытий.

Композитное двухслойное полимерное покрытие из двух типов полимеров позволяет получить наилучшее сочетание защитных свойств стальной трубы, благодаря усилению положительных особенностей каждого из них и ослаблению характерных для каждого из полимеров технологических недостатков. Данный вид комплексной обработки позволяет получить прочное высокоадгезионное композиционное полимерное покрытие для стальных труб.

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

Оценка результатов диссертации произведена 25.07.2025.

Решение принято членами комиссии ООО «ВИАСМ ПЛЮС».

Председатель комиссии

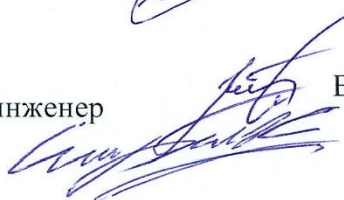
Заместитель директора
к. экон. наук., доцент



Никифоров Е.С.

Члены комиссии:

Исполнительный директор-главный инженер
Главный специалист



Верещагин А.Б.

Смирнов В.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Свидетельство о государственной регистрации базы данных

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



RU2022620320

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
**ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ БАЗЫ ДАННЫХ, ОХРАНЯЕМОЙ
АВТОРСКИМИ ПРАВАМИ**

Номер регистрации (свидетельства):
2022620320
Дата регистрации: 09.02.2022
Номер и дата поступления заявки:
2022620168 04.02.2022
Дата публикации и номер бюллетеня:
09.02.2022 Бюл. № 2

Автор(ы):
Шахназаров Карэн Юрьевич (RU),
Бойков Алексей Викторович (RU),
Прибыткова Дарья Анатольевна (RU)
Правообладатель(и):
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный
университет» (RU)

Название базы данных:

База данных по зависимости комплекса свойств конструкционных и инструментальных сталей от различных режимов закалки и отпуска

Реферат:

База данных может быть использована при проведении лабораторных и практических работ для студентов специальности 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» для дисциплин «Теория строения материалов», «Теория и технология термической и химико-термической обработки», «Инструментальные материалы», «Технология получения изделий в машиностроении». База данных содержит информацию о взаимосвязи механических свойств (сопротивлению разрушающей нагрузке при статическом изгибе образцов с исходной трещиной, а также образцов Менаже и твердости), а также параметров тонкой структуры (параметра решетки и уширения рентгеновской линии (220)) конструкционных и инструментальных сталей в зависимости от температуры нагрева при закалке и последующем отпуске разной продолжительности. Тип ЭВМ: IBM PC – совместимый ПК; ОС: Windows.

Вид и версия системы управления базой данных: SQLite

Объем базы данных: 73 КБ

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Заявка на патент

Форма № 94 ИЗ,ПМ,ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП - 3, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

06.05.2026	W26031239	2026113933
<i>Дата поступления (дата регистрации)</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ (дата регистрации) оригинала документа заявки	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №
(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу		
☐ (86) (регистрационный номер международной заявки и дата международной заявки, установленной указанным законодательством) ☐ (87) (номер и дата международной публикации международной заявки) ☐ (96) (номер европейской заявки и дата ее подачи) ☐ (97) (номер и дата публикации европейской заявки)	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ почтовый адрес, факс или адрес электронной почты 191106, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, д. 2, Патентно-лицензионный отдел (191106, Rossiya, 199106, g. Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, d. 2) Телефон: 3288-484 Факс: Адрес электронной почты: patent@fips.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ (заполняется при подаче заявки на секретное изобретение)	
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента на изобретение	В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ РЕЛЬЕФА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОВОДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДЕЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) физического лица или наименование юридического лица (полностью уполномоченному документу), место жительства или место нахождения, название страны и почтовый адрес) федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет императрицы Екатерины II» (federalnoe gosudarstvennoe budzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovanija «Sankt-Peterburgskij gosnyj universitet imperatrity Ekateriny II»)		ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ ОГРН 1027806507591 КПП ИНН СНИЛС ДОКУМЕНТ (вид, серия, номер) КОД СТРАНЫ (если он установлен) RU
☒ изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является: ☐ государственным заказчиком ☐ муниципальным заказчиком исполнителем работ (укажите наименование) ☒ исполнителем работ по: ☒ государственному контракту ☐ муниципальному контракту ☐ согласно о предоставлении субсидии ☐ гранту ☒ государственному заданию ☐ инициативному заданию заданию работ (укажите наименование) Министерство науки высшего образования РФ		

Общее количество документов в листах	38	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия (для промышленного образца)		Автоматизированная система
Количество платежных документов	1	
Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web		