

На правах рукописи

Злотин Владимир Андреевич

Злотин

**ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СОСТАВОВ ВНУТРЕННИХ
ПОКРЫТИЙ ТРУБОПРОВОДОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ
ПРОНИЦАЕМОСТИ ТРАНСПОРТИРУЕМОГО
ВОДОРОДА**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2026

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Петкова Ани Петрова

Официальные оппоненты:

Атрошенко Светлана Алексеевна

доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук, лаборатория физика разрушения, ведущий научный сотрудник

Бобкова Татьяна Игоревна

кандидат технических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», служба ученого секретаря, учёный секретарь.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого», г. Великий Новгород.

Защита диссертации состоится **29 сентября 2026 г. в 10:30** на заседании диссертационного совета ГУ.9 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1163**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 29 июля 2026 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ЕФИМОВ
Александр Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. На сегодняшний день особую роль в экономическом суверенитете страны играет развитие сектора добычи, транспорта и хранения энергоресурсов. Большая часть исследований в этой области посвящена углеводородным источникам энергии, однако их использование ведёт к загрязнению атмосферы. Экологичной и энергоэффективной альтернативой является водород. Однако существует ряд проблем, ограничивающих его применение. Ввиду своего малого атомного радиуса, водород обладает высокой проникающей способностью в материалах, что при его транспортировке приводит к ухудшению механических свойств и, как следствие, к водородному охрупчиванию трубопроводов. Также наблюдаются и потери водорода через стенку трубопровода за счёт диффузии, которые могут составлять до 14 млн м³ за весь срок эксплуатации. В этой связи возникают ограничения по максимальному диаметру трубопровода, а также по давлению перекачиваемого водорода, что снижает эффективность транспортировки продукта. Поэтому актуальна разработка или модифицирование материалов, устойчивых к наводороживанию и обладающих низкой проницаемостью водорода через них. Создание внутренних защитных покрытий считается наиболее перспективным решением этой проблемы и не предполагает значительного изменения существующей технологии подготовки стальных трубопроводов. Они уже давно успешно применяются в газотранспортной промышленности.

Одним из способов решения проблемы является нанесение металлических покрытий из низкопроницаемых материалов (Al, Cu, Ni). Эффективность снижения проницаемости таких покрытий достаточно высокая и может варьироваться в пределах ~50-96%. Недостатками такого подхода являются сложность контроля толщины и сплошности покрытия, а также шероховатость поверхности, приводящая к гидравлическим потерям перекачиваемого продукта. С другой стороны, гладкостные полимерные покрытия не позволяют обеспечить значительное снижение диффузии водорода вследствие их недостаточной стойкости из-за пористости. Также важна адгезия покрытия к стали, так как скопление водорода на границе может вызвать его отслоение. Введение в полимеры нанодобавок (оксиды металлов, графен, нанотрубки) усложняет пути диффузии водорода и

снижает водородопроницаемость полимерных покрытий, а также повышает адгезию за счёт формирования активных функциональных групп.

Перспективно совмещение методов напыления металлического покрытия с последующей его обработкой и нанесением полимерного слоя. Это позволяет нивелировать недостатки двух методов, обеспечивая максимальную защиту основного металла трубопровода.

Таким образом, для повышения эффективности внутренних покрытий трубопроводов для транспортировки водорода необходимо обосновать выбор состава покрытия и адгезионного слоя для стальных трубопроводов с целью снижения потерь транспортируемого водорода.

Степень разработанности темы исследования. Исследованиями в области повышения эффективности покрытий для транспортировки и хранения водорода занимались такие российские учёные, как А.В. Звягинцева, М. Э. Дусалимова, а также зарубежные исследователи – М. М. Аман, Б. С. Мохаммед, Дж. Лью, К. Ксяо и другие научные коллективы.

В качестве полимерного покрытия наиболее часто рассматривают поливинилиденфторид, полиэтилен высокого давления и эпоксидные составы, однако мало исследованы применяемые в газотранспортной отрасли гладкостные фторопластовые покрытия с более низкой проницаемостью водорода. За базовый состав полимерного защитного покрытия может быть взят фторопласт марки ФП-566, применяемый в качестве гладкостного коррозионно-стойкого внутреннего покрытия газопроводов.

В качестве модифицирующих нанодобавок во многих работах исследованы графен, карбиды и нитриды некоторых элементов, например, нитрид бора. В зависимости от состава нанодобавок и толщины покрытия эффективность снижения проницаемости водорода составляет до ~31-75%,. При этом мало исследований посвящено применению углеродных нанотрубок (УНТ), хотя они доступнее графена и подходят для масштабного применения. За счёт своей химической активности УНТ увеличивают плотность сшивки полимера и повышают адгезию фторопластового покрытия к металличе-

ской подложке, что нивелирует его плохую адгезию. Также, распределяясь по матрице полимера, УНТ увеличивают путь диффузии водорода и снижают его проницаемость через покрытие. Важно учесть, что при избыточном количестве УНТ в полимере за счёт их склонности к агломерации может произойти ухудшение его механических свойств. Поэтому для обеспечения более плотной структуры рекомендуется введение других нанодобавок, нейтральных с УНТ или дающих улучшение свойств композита при взаимодействии с ними. Так, благодаря близкой плотности и химической инертности с фторопластовой матрицей нанопорошок кубического карбида кремния β -SiC (50-80 нм) равномерно распределяется в ней, а за счёт образования связей Si–C он взаимодействует с поверхностью УНТ и препятствует их агломерации. Также возможно применение гексагонального нитрида бора h-BN (50-80 нм) в качестве альтернативы графену для создания дополнительных препятствий на пути диффузии водорода. Для повышения скорости полимеризации покрытия под УФ-излучением возможно введение совместимого с полимером фотоинициатора, который, в свою очередь, за счёт своего распределения может снижать проницаемость водорода через покрытие.

С другой стороны, важно обеспечение высокой адгезии покрытия, так как при наводороживании может происходить его отслоение от защищаемой поверхности металла. Для фторопластовых покрытий существуют совместимые адгезионные, акриловый и фосфатирующий грунты, отличающиеся по стоимости и по придаваемой адгезии. При этом для дополнительного снижения диффузии водорода необходимо применение грунтовочного слоя, обладающего низкой водородопроницаемостью, чем не обладают полимерные грунты. Поэтому возможно рассмотрение металлического адгезионного слоя, одним из которых является Al. Наиболее доступный способ его нанесения – газодинамическое напыление. Последующая гидротермальная обработка поверхности Al образует гидратированный слой $Al(OH)_3$, обеспечивающий химическое взаимодействие ОН-групп с наносимым покрытием. Таким образом, подготовка поверхности сочетает в себе как повышение адгезии покрытия, так и значительное снижение проницаемости водорода.

Выбор барьерных добавок в работе обоснован сочетанием их эффективности, технологичности и стоимости. Необходимо проведение экспериментальных и расчетных исследований для оценки барьерных свойств фотоотверждаемых фторопластовых покрытий, модифицированных УНТ и нанодобавками β -SiC или h-BN, а также адгезионных металлических и полимерных слоев для них.

Объект исследования - проницаемость транспортируемого водорода через стенку стальных трубопроводов.

Предмет исследования - состав и условия формирования внутренних композитных многослойных покрытий для снижения диффузии и потока водорода через стенку трубопровода.

Цель работы - обоснование выбора состава внутреннего покрытия и адгезионного слоя для стальных трубопроводов, обеспечивающих снижение проницаемости водорода через стенку трубы и его потерь при транспортировке.

Идея работы заключается в повышении барьерных свойств внутреннего фторопластового покрытия на базе эмали ФП-566 модифицированием нанодобавками УНТ, β -SiC и h-BN, и дополнительное увеличение его адгезии и снижение проницаемости и потерь водорода через стенку трубопровода за счет адгезионного слоя (Al-AlOOH, акриловый или фосфатирующий грунт).

Задачи исследования:

1. Сравнительный анализ эффективности снижения потерь водорода для различных конструкционных материалов и покрытий, предназначенных для трубопроводов.

2. Анализ состава и условий формирования внутренних барьерных многослойных покрытий для снижения диффузии и потока водорода через стенку трубопровода.

3. Проведение экспериментов по электрохимическому наводороживанию с целью оценки барьерных свойств фторопластовых модифицированных покрытий к проникновению водорода.

4. Определение прочности адгезионных слоёв методом отрыва и оценка их влияния на диффузию и проницаемость водорода.

5. Оценка эффективности применения предлагаемых внутренних покрытий на основе расчета потерь водорода при его транспортировке.

Научная новизна работы:

1. Установлена корреляция между введением нанодобавок - УНТ, β -SiC и h-BN и фотоинициатора 819 (по 0,5 масс. % каждого) в состав наносимых на стальную подложку фторопластовых покрытий на базе эмали ФП-566 и повышением эффективности снижения диффузии (до 35 раз) и потока водорода (до 9,3 раз) через них.

2. Выявлена прямая зависимость между уменьшением количества и размеров наблюдаемых углеродных агломератов, обусловленных составом модифицированного фторопластового покрытия, и снижением его водородопроницаемости и потерь транспортируемого водорода.

3. Предложено отношение коэффициентов снижения диффузии и потока η_I/η_D в качестве критерия количественной оценки влияния состава нанодобавок (УНТ, β -SiC и h-BN) на их склонность к агломерации и водородопроницаемость покрытия, где η_D характеризует барьерный эффект от наночастиц и равномерность их распределения, а η_I чувствителен к сквозным дефектам, через которые поток существенно выше, чем через объем.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение по пунктам: п. 5. Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических и неметаллических материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды. п. 9. Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством. п. 12. Создание металлических, неметаллических, гетерогенных и композиционных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Усовершенствована методика проведения эксперимента методом Деванатана-Стачурски путем нанесения на полимерные покрытия графитового лака, обеспечивающего электропроводность.

2. Обоснован выбор состава модифицированного нанодобавками УНТ и β -SiC фторопласта на базе ФП-566 для обеспечения

наименьшей диффузии и потока водорода через стенку трубопровода.

3. Обоснована подготовка поверхности и выбор состава адгезионного слоя для обеспечения наибольшей адгезии покрытия к подложке при наводороживании.

4. Разработан алгоритм оценки потерь водорода через стенку трубы с предлагаемыми барьерными покрытиями, реализованный в виде программы для ЭВМ «Программа определения распределения концентрации транспортируемого водорода по толщине стенки трубы» № 2024664143.

5. Выполнена оценка потерь водорода через стенку трубы с предлагаемыми барьерными покрытиями, показавшая их высокую эффективность в снижении диффузии и потока водорода.

6. Материалы диссертации приняты к внедрению в ООО «ВИАСМ Плюс» (акт от 26.05.2026 г.). Рекомендации по составу предлагаемых барьерных покрытий и адгезионных слоев признаны применимыми для повышения эффективности внутренних покрытий стальных трубопроводов с целью снижения потерь водорода при его транспортировке.

Методология и методы исследования. При проведении исследований предлагаемые барьерные покрытия и адгезионные слои рассматривались как совокупность взаимосвязанных материаловедческих и технологических решений. В работе применялось математическое моделирование потерь водорода через стенку трубы с барьерными покрытиями и адгезионным слоем и экспериментальные исследования их водородопроницаемости электрохимическим методом Деванатана-Стачурски. Образцы для испытаний изготавливали из листовой стали 20 толщиной до 3 мм. Поверхность образцов шлифовали и полировали до зеркальной поверхности, а для нанесения покрытий одну сторону подвергали пескоструйной обработке до шероховатости $R_a \sim 5\text{--}5,5$ мкм. Адгезионные полимерные слои наносили методом распыления. Алюминиевый адгезионный слой наносили методом холодного газодинамического напыления, после чего образцы обезжиривали и формировали на поверхности Al гидратированный слой $Al(OH)_3$ кипячением в воде. Для приготовления полимерных барьерных покрытий использовали фторопласто-

вую эмаль ФП-566 с добавлением УНТ, фотоинициатора Irgacure 819, нанодобавок β -SiC и h-BN (по 0,5 масс.% каждого) и бутилацетата. Смесь диспергировали в ультразвуковой ванне и наносили распылением. Средняя толщина слоя составляла 80-100 мкм. Поверх покрытий наносили тонкий слой графитового лака (~5 мкм) для обеспечения электропроводности при проведении эксперимента по наводораживанию в ячейке Деванатана-Стачурски.

Оценка качества нанесения покрытия и его структуры производилась с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС). Оценка адгезионной прочности барьерных покрытий и адгезионных слоев выполнена методом отрыва (ГОСТ 32299-2025). Испытания на водородопроницаемость проводили в ячейке Деванатана-Стачурски (ГОСТ Р 9.915-2010). Проведение расчётного анализа на основе разработанной математической модели позволило оценить потери транспортируемого водорода в трубопроводе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модифицирование фторопластовой эмали ФП-566 диспергированными ультразвуковой обработкой нанодобавками УНТ, β -SiC, h-BN и фотоинициатора Irgacure 819 позволяет снизить диффузию водорода через барьерные покрытия (DRF) до 11,2 раз, диффузионный поток (JRF) – до 7,6 раз, а потери (K) – до 7,5 раз.

2. Адгезионный слой Al+AlOOH улучшает адгезию модифицированного фторопластового покрытия к стальной подложке до 8,4 МПа, повышает барьерные свойства композиционного покрытия η_D (до 97%) и снижает его проницаемость η_I (до 89%) и потери K (до 8,9 раз).

Степень достоверности результатов исследования обусловлена использованием воспроизводимых экспериментальных методик, сертифицированного измерительного оборудования, а также сопоставлением полученных данных с результатами, представленными в современной научной литературе.

Апробация результатов диссертации проведена на 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 3 международных. За последние 3 года принято участие в 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 3 меж-

дународных: V Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Транспорт и хранение углеводов» (г. Омск, 26 апреля 2024 г.); Международная научно-практическая конференция «Новое в машиностроении, механике и мехатронике: актуальные проблемы, инновационные решения» (г. Ташкент, Узбекистан, 16-17 апреля 2026 г.); IV Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы развития науки и современного общества» (г. Пенза, 15 мая 2026 г.); Международная научно-практическая конференция «Цифровизация и технологические революции: современные вызовы и возможности» (г. Воронеж, 29 мая 2026 г.); VII Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология современных производств» (г. Пенза, 14-15 мая 2026 г.).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования, выборе составов применяемых барьерных покрытий и адгезионных слоев, изготовлении электрохимической ячейки для их испытаний и усовершенствовании методики исследования водородопроницаемости путем нанесения электропроводящих графитовых покрытий, а также в проведении экспериментов, обработке полученных результатов и оценке эффективности предложенных решений для снижения диффузии, потока водорода и потерь.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 6 печатных работах, 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 2 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 120 наименований, и 2 приложений. Диссертация изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков и 6 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность кафедре материаловедения и технологии художественных изделий Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II за помощь, оказанную при работе над диссертацией, а также ООО «ВИАСМ Плюс» за помощь в организации лабораторных исследований и за предоставленные информационные материалы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор отечественных и зарубежных источников, посвящённых оценке влияния применяемых материалов трубопроводов и составов барьерных покрытий на диффузию и проницаемость водорода. Исходя из результатов проведенного анализа, были сформулированы цель и задачи научного исследования.

Во второй главе описаны применяемые материалы, оборудование и методики проведения экспериментов. Представлены состав и характеристики барьерных покрытий и адгезионных слоев, условия проведения эксперимента по их наводороживанию в ячейке Деванатана-Стачурски. Приведены расчётные формулы для оценки диффузионных потерь водорода через стенку трубопровода с различными барьерными покрытиями. Описана методика оценки адгезионной прочности покрытия методом отрыва.

В третьей главе экспериментально исследовано влияние композиционных фторопластовых покрытий, модифицированных УНТ, β -SiC и h-BN, на проницаемость водорода через сталь 20. Определены коэффициент диффузии и стационарный диффузионный поток для стали без покрытия и с различными вариантами модифицированных фторопластовых покрытий. Показано, что нанесение фторопластовых покрытий с УНТ приводит к многократному снижению коэффициента диффузии и диффузионного потока водорода по сравнению со сталью без покрытия, а дополнительное введение частиц β -SiC и h-BN позволяет варьировать барьерные свойства системы. Установлено, что фторопластовая эмаль ФП-566, наполненная УНТ и β -SiC, обеспечивает наименьшие значения диффузии.

онного потока вследствие формирования плотной, малодефектной структуры с удлинённым маршрутом диффузии водорода. Выполнена оценка потерь водорода через стенку трубы с различными барьерными покрытиями. Установлено, что покрытие УНТ+ β -SiC позволяет снизить потери примерно в 7,5 раз.

В четвертой главе исследовано влияние адгезионных слоев из акрила, фосфатного грунта, нанесенных распылением, и алюминия, нанесенного методом холодного газодинамического напыления, с гидратированным слоем AlOOH, на адгезионную прочность и на водородопроницаемость барьерных покрытий на стали 20. На основании сравнительного анализа полученных данных выбран алюминиевый адгезионный слой, обеспечивающий повышение адгезии барьерных покрытий к стали (до 8,4 МПа), наибольшее снижение эффективного коэффициента диффузии (до 97%), диффузионного потока (до 89%) и потерь водорода примерно в 8,9 раз.

В заключении отражены основные выводы по работе.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Модифицирование фторопластовой эмали ФП-566 диспергированными ультразвуковой обработкой нанодобавками УНТ, β -SiC, h-BN и фотoinициатора Irgacure 819 позволяет снизить диффузию водорода через барьерные покрытия (*DRF*) до 11,2 раз, диффузионный поток (*JRF*) – до 7,6 раз, а потери (*K*) – до 7,5 раз.

Для оценки коэффициента диффузии водорода и проницаемости предлагаемых барьерных покрытий выполнены испытания на водородопроницаемость в растворе 0,1 М NaOH в ячейке Деванатана-Стачурски (рисунок 1 и рисунок 2). В качестве электродов были использованы графитовые стержни и электрод сравнения Ag/AgCl. Плотность тока наводороживания – 3,75 мА/см², площадь контакта раствора с поверхностью – 8,04 см², рабочий потенциал –200 мВ. По измеренным значениям силы тока на рабочем электроде в зависимости от времени определяли диффузионный поток $J(t)$ [моль/(с·см²)] водорода по формуле (1):

$$J(t) = \frac{I(t)}{F \cdot S}, \quad (1)$$

где $I(t)$ – сила тока в момент времени t , А; S – площадь контакта поверхности испытуемого образца с рабочим раствором, см²; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль.

Для определения эффективного коэффициента диффузии $D_{эфф}$ [см²/с] использовали выражение (2):

$$D_{эфф} = \frac{h^2}{6 \cdot t_{lag}}, \quad (2)$$

где h – толщина образца (h_{no} – толщина покрытия), см; t_{lag} – момент времени, при котором $J(t)/J(sm) = I(t)/I_{cm} = 0,63$, с (рисунок 3); I_{cm} – сила тока при стационарном режиме диффузии, А.

Концентрация водорода в поверхностном слое C_0 [моль/м³] определялась по следующей формуле (3):

$$C_0 = \frac{J \cdot h}{D_{эфф}}. \quad (3)$$

По экспериментальным кривым оценивался коэффициент снижения диффузии водорода DRF по формуле (4) и стационарного диффузионного потока JRF по формуле (5), которые показывают, во сколько раз они снижаются благодаря покрытию. Эффективность снижения покрытием диффузии и диффузионного потока оценивались коэффициентами η_D , % по формуле (6) и η_J , % по формуле (7) соответственно:

$$DRF = \frac{D_{эфф}(\delta n)}{D_{эфф}(n)}, \quad (4)$$

$$JRF = \frac{J(\delta n)}{J(n)}, \quad (5)$$

$$\eta_D = \left(1 - \frac{1}{DRF}\right) \cdot 100 \%, \quad (6)$$

$$\eta_J = \left(1 - \frac{1}{JRF}\right) \cdot 100 \%, \quad (7)$$

где $D_{эфф}(\delta n)$, $J(\delta n)$ – диффузия [см²/с] и диффузионный поток [моль/(с·см²)] водорода через образец без покрытия соответственно;

$D_{эфф}(n)$, $J(n)$ – диффузия [$\text{см}^2/\text{с}$] и диффузионный поток [$\text{моль}/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$] водорода через образец с покрытием соответственно.

Результаты испытаний представлены на рисунке 4, а в таблице 1 приведена обработка полученных данных. Барьерные свойства исследуемых покрытий оценивались по совокупности диффузионных параметров, полученных в ходе испытаний: эффективному коэффициенту диффузии $D_{эфф}$ и стационарному диффузионному потоку водорода $J(t)$. Для образца из стали 20 наблюдались наибольшие значения коэффициента диффузии $D_{эфф}$ и диффузионного потока $J(t)$ (таблица 1). Нанесение графитового покрытия (сталь 20+ГП) не приводит к существенному уменьшению $D_{эфф}$ и $J(t)$ по сравнению со сталью 20. Модифицированные фторопластовые покрытия демонстрируют существенно более выраженный барьерный эффект. Определяющее влияние на защитные свойства и дефектность фторопластового слоя оказывает тип нанодобавок (УНТ, β -SiC и h-BN), равномерность их распределения и склонность к агломерации. В качестве критерия количественной оценки влияния состава нанодобавок (УНТ, β -SiC и h-BN) на их склонность к агломерации и водородопроницаемость покрытия предложено отношение коэффициентов снижения диффузии и потока η_i/η_D , где η_D характеризует барьерный эффект от наночастиц и равномерность их распределения, а η_i чувствителен к сквозным дефектам, через которые поток существенно выше, чем через объем.

Для композиции на основе УНТ фиксируется уменьшение $D_{эфф}$ в $\sim 7,6$ раз и снижение потока $J(t)$ в $\sim 4,8$ раза по сравнению со сталью 20 (таблица 1). Введение УНТ способствует повышению плотности сшивки фторопластового покрытия и формированию более извилистого маршрута диффузии водорода, однако часть УНТ агломерирована (рисунок 5, а), что сказывается на отношении $\eta_i/\eta_D=0,91$ (таблица 1).

Добавка h-BN и β -SiC к УНТ по-разному влияет на параметры транспорта водорода. Система УНТ+h-BN характеризуется наименьшим отношением $\eta_i/\eta_D=0,47$ для всех систем (таблица 1). Это связано с тем, что h-BN плохо диспергируется, образуя с УНТ крупные гетероагломераты (рисунок 5, б), вокруг которых при отверждении покрытия образуются микротрещины и пустоты, яв-

ляющиеся каналами для быстрой диффузии водорода. Напротив, система УНТ+ β -SiC характеризуется максимальным отношением $\eta_j/\eta_D=0,97$ (таблица 1) среди исследованных систем. Наноразмерные частицы β -SiC достаточно равномерно распределены в матрице, а образуемые ими ковалентные связи Si-C удерживают УНТ на поверхности карбидных частиц, предотвращая их агломерацию (рисунок 5, в). Композиция УНТ+ β -SiC+h-BN характеризуется наименьшим значением $D_{эфф}$ (таблица 1) из всех композиций за счёт наиболее развитой и запутанной диффузионной траектории для водорода за счет закрепления нанотрубок на поверхности β -SiC и снижения их агломерации с h-BN (рисунок 5, г). Однако стационарный поток у нее выше, чем у составов с УНТ и УНТ+ β -SiC, но заметно ниже, чем у УНТ+h-BN. При добавлении β -SiC за счет уменьшения размеров и более равномерного распределения гетероагломератов УНТ+h-BN повышается отношение η_j/η_D до 0,66 (таблица 1) по сравнению с УНТ+h-BN (0,47).

Эффективность применения разработанных барьерных покрытий для внутренней защиты трубопроводов в водородной энергетике оценивалась на основании кратности снижения диффузионных потерь водорода через стенку трубопровода с покрытием и без, описываемого коэффициентом K . Оценка диффузионных потерь водорода $Q_{общ}$ производилась путём сложения потерь водорода (8) при нестационарной $Q_{нест}$ (9) и стационарной $Q_{ст}$ (10) диффузии:

$$Q_{общ} = Q_{нест} + Q_{ст}, \quad (8)$$

$$Q_{нест} = S \cdot V_M \cdot \left(2/\sqrt{\pi}\right) \cdot \sqrt{D \cdot t_{пер}} \cdot (C_0), \quad (9)$$

$$Q_{ст} = J \cdot S \cdot t \cdot V_M, \quad (10)$$

где V_M - молярный объём газа при стандартных условиях ($0,0224 \text{ м}^3/\text{моль}$); $t_{пер}$ - время перехода от нестационарного режима к стационарному, с; t - время наводороживания при стационарном режиме, с.

Для перехода от плотности тока наводороживания i ($\text{мА}/\text{см}^2$) к единицам давления p (МПа) был произведён перевод по формуле (11), полученной из анализа научной литературы:

$$\sqrt{p} = 0,15798 \cdot i + 0,04777. \quad (11)$$

Расчёт коэффициентов снижения диффузии (DRF) и диффузионного потока (JRF), а также соответствующих эффективностей η_D и η_J показал, что все исследованные покрытия обеспечивают значительное уменьшение диффузионных потерь водорода через стенку трубопровода (рисунок 6). Лучшая эффективность по совокупности параметров достигается для покрытий, содержащих УНТ и β -SiC, что подтверждается данными по снижению объёма водорода, прошедшего через образец за время испытания (рисунок 6), отношением $\eta_J/\eta_D=0,97$ и низкой склонностью к агломерации УНТ (рисунок 4, б). Кратность снижения потерь K (рисунок 6) сопоставима с коэффициентом снижения диффузионного потока для покрытий, так как потери водорода при стационарном режиме напрямую зависят от диффузионного потока (10) или характеристик JRF и η_J . На основании проведенных исследований установлено повышение эффективности снижения диффузии (до 11,2 раз) и потока водорода (до 7,6 раз) через покрытие на базе фторопластовой эмали ФП-566 посредством введения модифицирующих добавок - УНТ, β -SiC и h-BN и фотоинициатора 819 (по 0,5 % каждого). Выявлена взаимосвязь между углеродными агломератами в покрытии и снижением диффузии и проницаемости водорода через него, количественно определяемая коэффициентами η_D , η_J и их отношением η_J/η_D . Расчёт диффузионных потерь через стенку трубопровода показал (рисунок 6), что применение разработанных покрытий позволяет существенно уменьшить объём потерь водорода (до 7,5 раз) через стенку стальной трубы. Это подтверждает перспективность их использования для внутренней защиты трубопроводов в водородной энергетике.

2. Адгезионный слой Al+AlOON улучшает адгезию модифицированного фторопластового покрытия к стальной подложке до 8,4 МПа, повышает барьерные свойства композиционного покрытия η_D (до 97%) и снижает его проницаемость η_J (до 89%) и потери K (до 8,9 раз).

Для защиты от внутренней коррозии при транспортировке углеводородов типовые требования к адгезии по методу отрыва для внутренних покрытий труб по существующим стандартам (ГОСТ 9.602-2016) находятся от 5 МПа (нанесённые в трассовых условиях) - 7 МПа (нанесённые в заводских условиях покрытия усиленного типа). Со-

гласно представленным экспериментальным данным по определению адгезии методом отрыва (таблица 2), прямого нанесения ФП-566 на сталь (4,5 МПа) недостаточно. Модифицирование ФП-566 нанодобавками УНТ, β -SiC и h-BN повышает адгезию к стали до 5,5-5,8 МПа, что соответствует нижнему пороговому требованию. Для повышения адгезии фторопластового модифицированного барьерного слоя были рассмотрены совместимые с ним акриловый и фосфатирующий грунты и Al с гидратированным слоем AlOOH. Адгезионная прочность акрилового грунта составляет 5,8–6,4 МПа, фосфатирующего грунта - 7,0–7,9 МПа, а Al-AlOOH - 7,6–8,4 МПа. Доля когезионного разрушения в 80-85% подтверждает, что ограничением является прочность самого покрытия, а не адгезия к подложке. Таким образом, наилучшими адгезионными свойствами обладает адгезионный слой Al+AlOOH, полученный холодным газодинамическим напылением Al с последующим формированием гидратированного слоя. Структура покрытия с адгезионным слоем исследована с применением сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) (рисунок 7, 8). На рисунке 8, а, б отчетливо видна полоса алюминия (Al) между областью стали (Fe) и фторопластом (F). Толщина слоя Al составляет до 250 мкм. Визуально слой выглядит достаточно однородным по толщине. На карте распределения Al (рисунок 8, в) и Fe (рисунок 8, г) наблюдается четкое разделение фаз. Нет признаков интенсивного перемешивания или сквозных каналов от стали к фторопласту, минуя алюминий. На карте распределения O (рисунок 8, б) видно, что наиболее интенсивный сигнал исходит от внешней поверхности слоя Al, граничащей с фторопластом (рисунок 8, а), что указывает на присутствие тонкого слоя AlOOH, образующего водородные связи преимущественно с фтором фторопласта. Прямых признаков отслоения или несплошностей на границе AlOOH-ФП-566, а также наличие агломератов углерода во фторопласте (рисунок 8, д) не обнаружено. Распределение титана (Ti) (рисунок 8, е) указывает на наличие в составе белого пигмента во фторопластовом покрытии.

В таблице 3 представлен сравнительный анализ барьерных свойств фторопластовых покрытий с грунтовочными слоями по результатам испытаний, приведенным на рисунке 9. Акриловый грунт

незначительно повышает барьерный эффект покрытия. Лучшим сочетанием барьерного эффекта и минимальной дефектности обладает покрытие с нанодобавками УНТ+ β -SiC и Al-AlOOH слоем ($\eta_I/\eta_D \approx 0,92$) или фосфатным грунтом ($\eta_I/\eta_D \approx 0,93$). Закономерности влияния нанодобавок (УНТ, β -SiC и h-BN) на барьерные свойства, выявленные для фторопластовых покрытий, полностью сохраняются для металлополимерной системы. Введение в покрытие β -SiC и h-BN позволяет варьировать барьерные свойства системы, причём наилучшие показатели по совокупности параметров достигаются для фторопласта с УНТ+ β -SiC. Это покрытие демонстрирует минимальные значения $D_{эф}$, $J(t)$ и объёма прошедшего водорода (таблица 3), что обусловлено формированием плотной, малодефектной структуры с наиболее протяжённым и сложным маршрутом диффузии водорода. Применение алюминийполимерных покрытий на основе ФП-566 с нанодобавками позволяет повысить барьерные свойства покрытия η_D (до 97%), снижает его проницаемость η_I (до 89%) и диффузионные потери водорода в $\sim 8,9$ раз (рисунок 10). Полученные результаты подтверждают высокую эффективность предложенных покрытий в снижении водородопроницаемости и перспективность их использования в качестве внутренней защиты стальных водородопроводов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации представлены новые научно-технологические решения по обоснованию выбора состава внутреннего покрытия и адгезионного слоя для стальных трубопроводов, обеспечивающих снижение проницаемости водорода через стенку трубы и его потерь при транспортировке, что имеет существенное значение для перспективного развития водородной промышленности страны.

В результате выполненных исследований получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Обоснована перспективность выбора модифицированных фторполимеров как наиболее эффективных покрытий для снижения диффузии и проницаемости водорода через стенку стальных водородопроводов.

2. Установлено, что наименьшее количество углеродных агломератов обеспечивается комбинацией УНТ с β -SiC с дополнительной ультразвуковой обработкой за счет равномерного распределения наноразмерного карбида кремния в полимерной матрице и

его химического взаимодействия с УНТ, предотвращающего их агломерацию.

3. Получены количественные данные электрохимического наводороживания, подтвердившие влияние состава нанодобавок (УНТ, β -SiC и h-BN) на их склонность к агломерации, барьерные свойства и водородопроницаемость фторопластового покрытия, характеризуемые значениями коэффициентов снижения проницаемости η и диффузии η_D и их отношением η/η_D . Лучшей является комбинация УНТ с β -SiC с максимальным соотношением η/η_D (0,97), минимальной склонностью к агломерации и наименьшей проницаемостью покрытия, что позволяет повысить эффективность снижения диффузии водорода на 89,5%, а диффузионного потока – на 86,8%.

4. Выявлено, что адгезионный слой Al+AlOOH повышает адгезию фторопластового покрытия к стальной подложке до 8,4 МПа, барьерные свойства металлполимерного покрытия η_D (до 97,2%) и снижает его проницаемость η (до 89,3%). Закономерности влияния состава нанодобавок на барьерные свойства и водородопроницаемость, выявленные для фторопластовых составов, полностью сохраняются и на покрытиях с адгезионным слоем Al+AlOOH.

5. Установлено, что внутренне фторопластовое покрытие, модифицированное УНТ+ β -SiC, с адгезионным слоем Al+AlOOH, обеспечивает наибольшую эффективность снижения потерь транспортируемого водорода через стенку трубопровода (в 8,9 раз).

Перспективой дальнейших исследований является исследование других составов и условий нанесения композиционного внутреннего фторопластового покрытия трубопроводов, перекачивающих водород при высоком давлении, а также рассмотрение разных способов подготовки поверхности для обеспечения адгезии и для снижения водородопроницаемости.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Болобов, В. И. Сравнительный анализ потерь компримированного водорода при транспортировке по трубопроводам из различных материалов / В.И. Болобов, А.П. Петкова, Г.Г. Попов,

В.А. Злотин, И.У. Латипов, А.О. Шерстнева, И.В. Жуйков // Вопросы материаловедения. – 2023. – №. 1 (113). – С. 124-133. DOI 10.22349/1994-6716-2023-113-1-124-133.

2. Петкова, А.П. Сравнительный анализ эффективности снижения проницаемости водорода посредством применения защитных покрытий при его транспортировке, хранении и производстве / А.П. Петкова, Е.И. Пряхин, **В.А. Злотин**, Д.В. Гареев // Дизайн. Материал. Технологии. – 2024. - №4 (76). – С. 167-174. DOI 10.46418/1990-8997_2024_4(76)_167_174.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus:

3. Петкова, А. П. Анализ эффективности снижения потерь водорода в трубопроводе из различных аустенитных коррозионно-стойких сталей / А. П. Петкова, **В. А. Злотин** // Черные металлы. – 2024. – №. 9. – С. 50. DOI 10.17580/chm.2024.09.08

4. Petkova, A.P. Reducing the hydrogen permeability of steel pipelines by applying internal composite polymer coatings / A.P. Petkova, **V.A. Zlotin**, V.S. Borisova, Ya.E. Gekht, G. Yu. Kalinin // CIS Iron and Steel Review. – 2026. – №31. – P. 92-98. DOI: 10.17580/cisisr.2026.01.15

Патенты/свидетельства на объекты интеллектуальной собственности:

5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024664143 Российская Федерация. Программа определения распределения концентрации транспортируемого водорода по толщине стенки трубы. Заявка № 2024663063 : заявл. 10.06.2024 : опубл. 17.06.2024 / А.П. Петкова, **В.А. Злотин**, Б.С. Александрук ; заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 11 КБ.

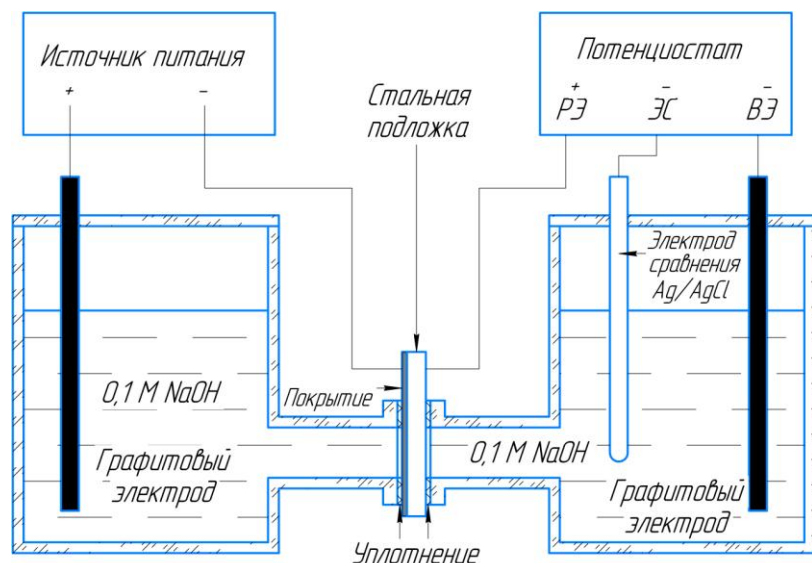


Рисунок 1 - Схема электрохимической ячейки: РЭ – рабочий электрод; ЭС – электрод сравнения; ВЭ – вспомогательный электрод

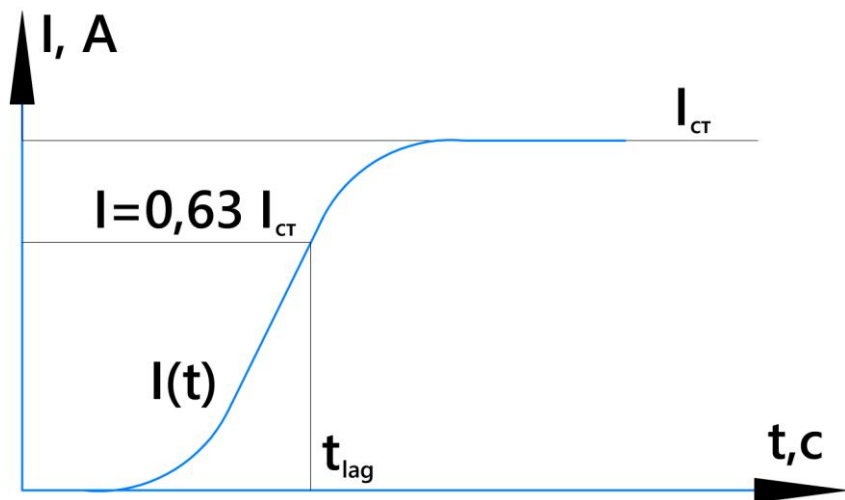


Рисунок 3 - Зависимость измеряемого тока на стороне окисления от времени

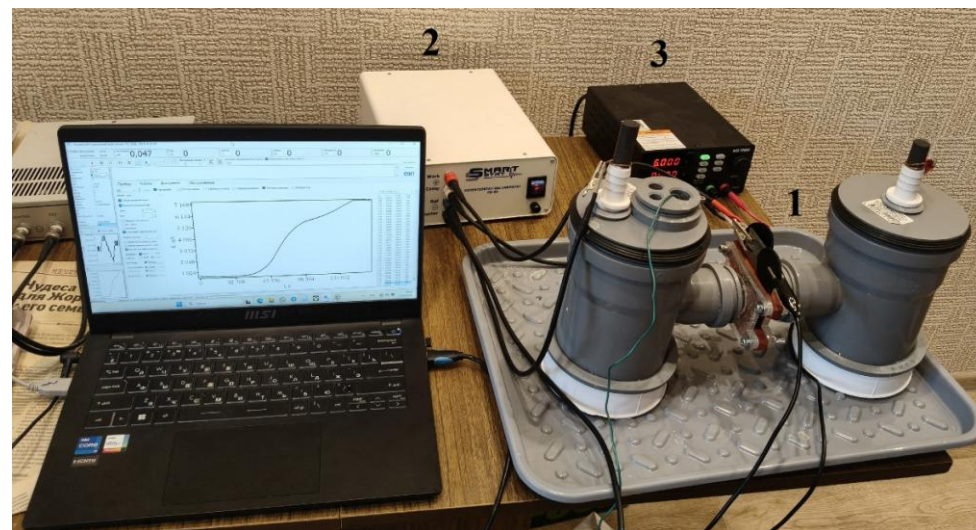


Рисунок 2 - Общий вид экспериментальной установки: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – потенциостат; 3 – источник тока

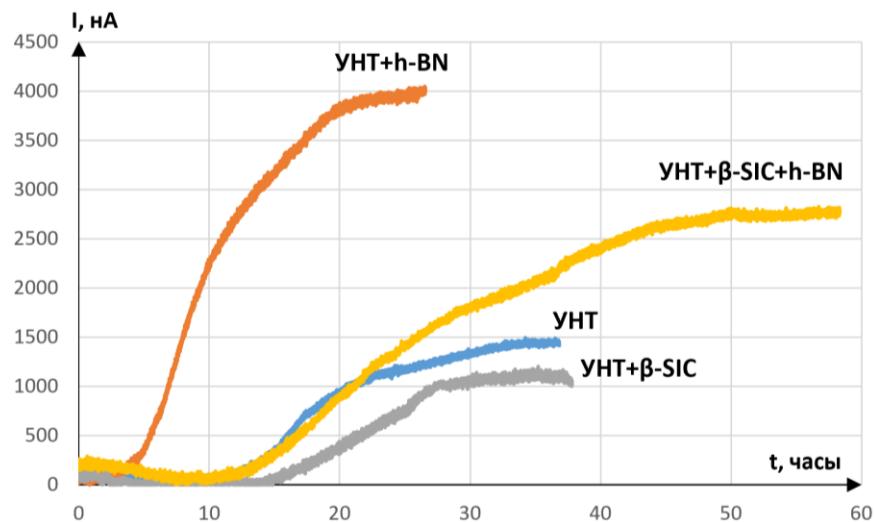
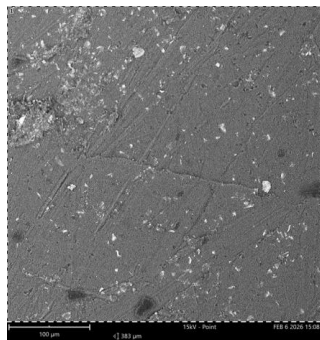


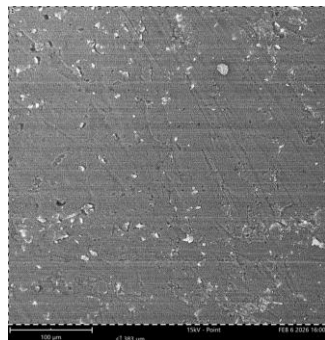
Рисунок 4 - Результаты испытаний барьерных покрытий с наномодификаторами

Таблица 1 -Сравнительная оценка барьерных свойств покрытий с наномодификаторами

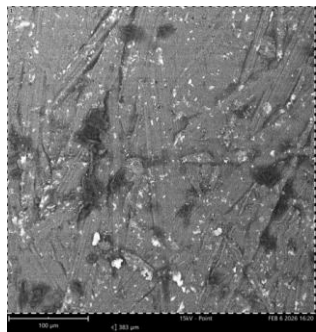
Образец	$h_{по}$, мкм	t_{lag} , ч	$t_{пер}$, ч	$D_{эфф} \cdot 10^6$, см ² /с	$J(t) \cdot 10^{12}$, моль/(с·см ²)	$C_o \cdot 10^6$, моль/см ³	DRF	JRF	η_D , %	η_J , %	η_J/η_D	K
Сталь 20	-	2,40	6,54	1,79	8,5	1,40	-	-	-	-	-	-
Сталь 20 + ГП	35	7,51	14,73	0,58	8,02	5,79	3,14	1,06	68,15	5,65	0,08	1,06
Сталь 20 + ФП-566	90	5,79	13,82	0,763	5,80	2,35	2,35	1,47	57,37	31,76	0,55	1,43
β -SiC	98	23,86	36,41	0,20	3,82	6,19	9,29	2,23	89,23	55,06	0,62	2,20
h-BN	101	6,98	13,98	0,68	3,67	1,73	2,70	2,32	62,91	56,82	0,90	2,25
УНТ	84	19,43	32,64	0,24	1,79	2,39	7,61	4,80	86,86	79,2	0,91	4,71
УНТ+ β -SiC	84	24,74	28,07	0,19	1,12	1,90	9,55	7,58	89,53	86,8	0,97	7,50
УНТ+h-BN	81	16,89	22,29	0,27	4,98	5,79	6,63	1,67	84,92	40	0,47	1,69
УНТ+ β -SiC+h-BN	105	29,68	49,17	0,16	3,37	6,74	11,21	2,51	91,08	60,2	0,66	2,49



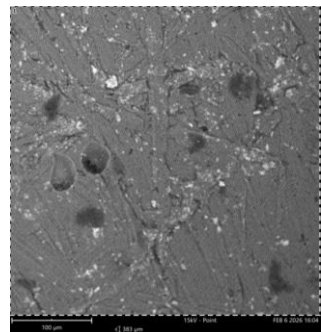
а



б



в



г

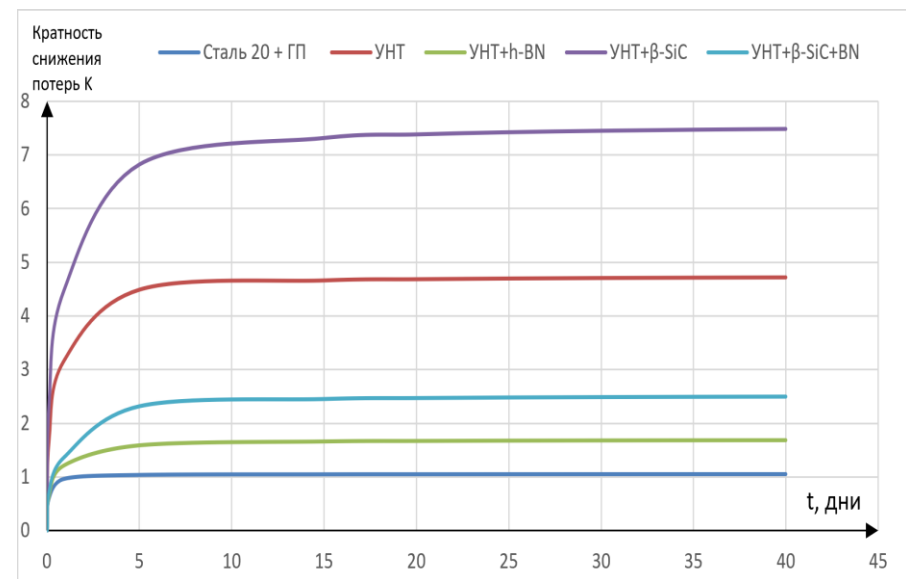
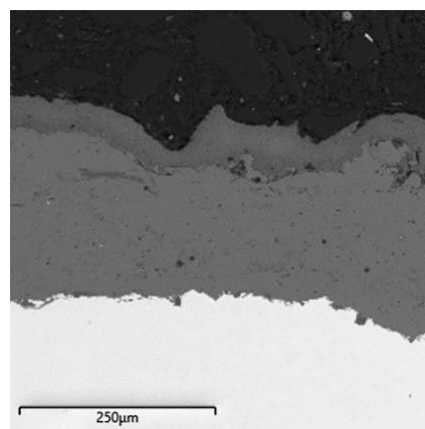


Рисунок 6 - Эффективность снижения потерь барьерным слоем

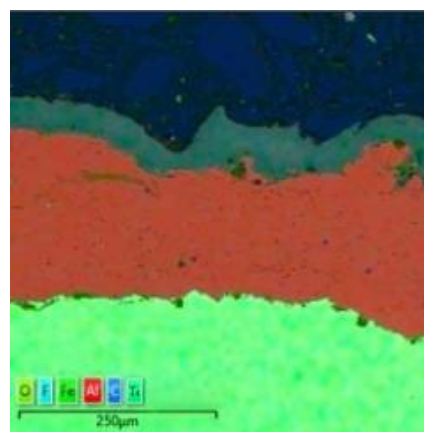
Рисунок 5- Структуры фторопластовых покрытий с нанодобавками:
а) УНТ; б) УНТ+ β -SiC; в) УНТ+h-BN; г) УНТ+ β -SiC+h-BN

Таблица 2 – Адгезия исследованных покрытий

Состав подложки и адгезионного слоя	Состав барьерного слоя и нанодобавок	Характер отрыва: АО – адгезионный отрыв, КО – когезионный отрыв покрытия и грунта	Адгезионная прочность, МПа
Без грунта на поверхности после пескоструйной обработки	ФП-566	69 % (АО)	4,52
	УНТ	64 % (АО)	5,3
	УНТ+β-SiC	66 % (АО)	5,81
	УНТ+h-BN	60 % (АО)	5,51
	УНТ+h-BN+β-SiC	64 % (АО)	4,75
Акриловый грунт «ЯрЛИ соат 0349»	УНТ	77 % (КО)	5,82
	УНТ+β-SiC	90 % (КО)	6,36
	УНТ+h-BN	75 % (КО)	5,71
	УНТ+h-BN+β-SiC	83 % (КО)	6,24
Фосфатный грунт «Ферролекс Profi «Барьер»	УНТ	85 % (КО)	7,32
	УНТ+β-SiC	87 % (КО)	7,86
	УНТ+h-BN	89 % (КО)	6,95
	УНТ+h-BN+β-SiC	84 % (КО)	7,16
Al-AlOON	УНТ	82 % (КО)	7,85
	УНТ+β-SiC	85 % (КО)	8,42
	УНТ+h-BN	80 % (КО)	7,58
	УНТ+h-BN+β-SiC	84 % (КО)	8,22

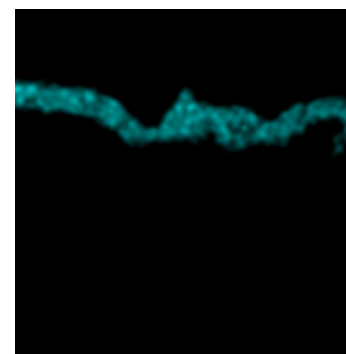


а)

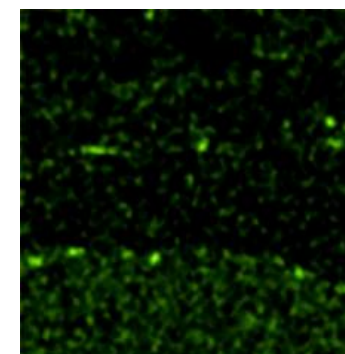


б)

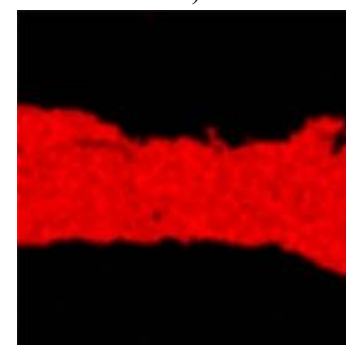
Рисунок 7 – Структура (а) и распределение элементов (б) во фторопластовом покрытии с Al–AlOON грунтом



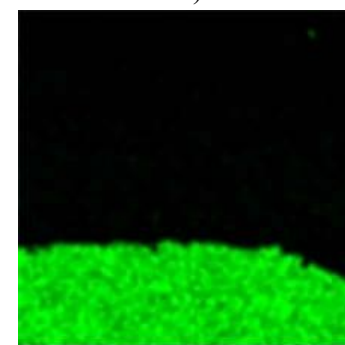
а)



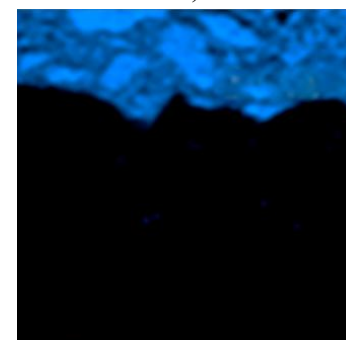
б)



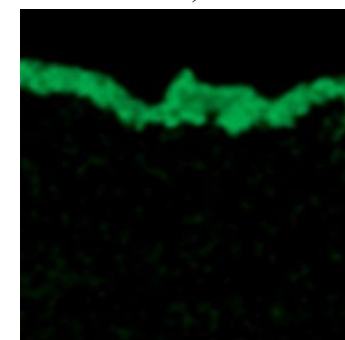
в)



г)



д)



е)

Рисунок 8 – Карта распределения элементов: а) F (Kα1,2); б) O (Kα1); в) Al (Kα1); г) Fe (Kα1), C (Kα1,2), Ti (Kα1)

Таблица 3 – Сравнительная оценка барьерных свойств покрытий с наномодификаторами с адгезионными слоями и без них

Образец	h_{no} , мкм	t_{lag} , ч	$t_{пер}$, ч	$D_{эфф} \cdot 10^6$, см ² /с	$J(t) \cdot 10^{12}$, моль/(с·см ²)	$C_0 \cdot 10^6$, моль/см ³	DRF	JRF	η_D , %	η_L , %	η_L/η_D	K
Фторопластовое покрытие без грунтовочного слоя												
УНТ	84	19,43	32,64	0,24	1,79	2,39	7,61	4,80	86,86	79,2	0,91	4,71
УНТ+ β -SiC	84	24,74	28,07	0,19	1,12	1,90	9,55	7,58	89,53	86,8	0,97	7,48
УНТ+h-BN	81	16,89	22,29	0,27	4,98	5,79	6,63	1,67	84,92	40	0,47	1,69
УНТ+ β -SiC+h-BN	105	29,68	49,17	0,16	3,37	6,74	11,21	2,51	91,08	60,2	0,66	2,49
Фторопластовое покрытие с фосфатным грунтом												
УНТ+ β -SiC	105	46,08	55,26	0,10	1,05	3,3	17,84	8,10	94,4	87,65	0,93	8,01
Фторопластовое покрытие с акриловым грунтом												
УНТ+ β -SiC	121	29,04	30,89	0,16	3,55	6,93	11,10	2,39	90,99	58,24	0,64	2,30
Фторопластовое покрытие с Al–AlOOH грунтом												
УНТ	244	69,60	89,66	0,07	1,49	7,03	25,57	5,70	96,09	82,47	0,86	5,47
УНТ + β -SiC	246	81,30	92,12	0,06	0,91	5,03	29,83	9,34	96,65	89,29	0,92	8,90
УНТ +h-BN	257	54,57	159,34	0,09	3,83	14,07	19,89	2,22	94,97	54,94	0,58	2,15
УНТ + β -SiC+h-BN	220	96,00	145,27	0,05	3,06	20,04	35,80	2,78	97,21	64,00	0,66	2,62

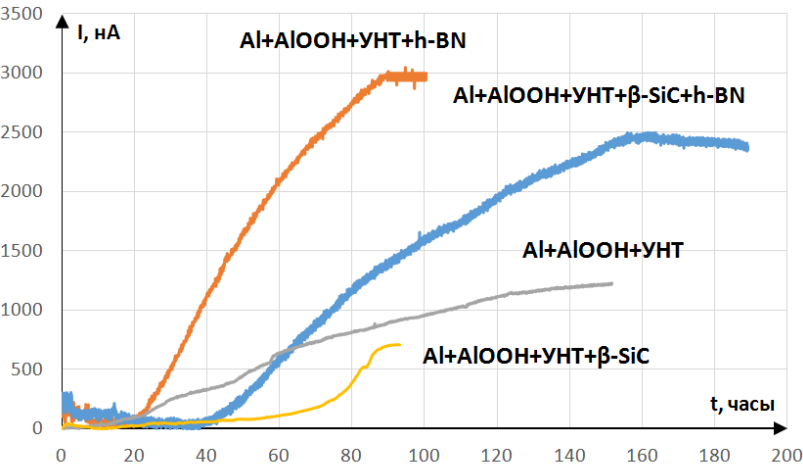


Рисунок 9 - Результаты испытаний покрытий с грунтовочными и барьерными слоями

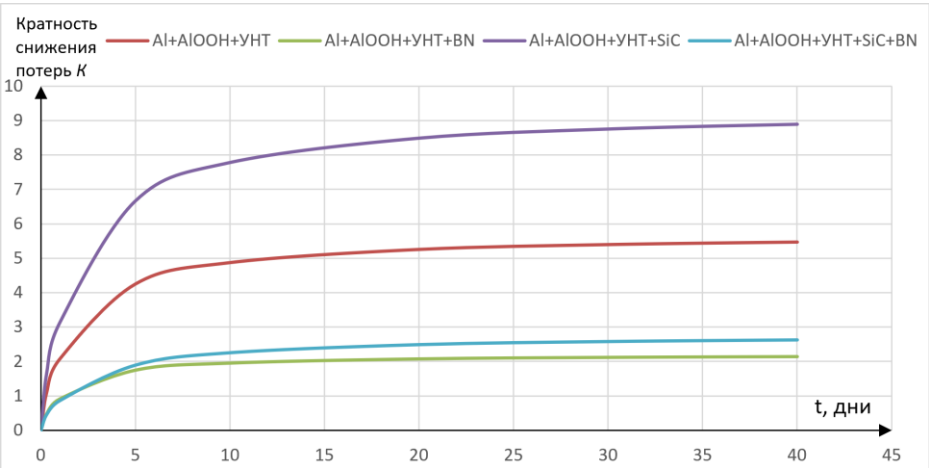


Рисунок 10 - Эффективность снижения потерь барьерным и адгезионным Al–AlOOH слоями