

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

На правах рукописи

Злотин Владимир Андреевич



ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СОСТАВОВ ВНУТРЕННИХ ПОКРЫТИЙ
ТРУБОПРОВОДОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ
ТРАНСПОРТИРУЕМОГО ВОДОРОДА

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Петкова А.П.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ЦЕЛЬЮ ЗАЩИТЫ ТРУБОПРОВОДОВ ОТ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ТРАНСПОРТИРУЕМОГО ВОДОРОДА..	13
1.1 Особенности транспорта и хранения водорода.....	13
1.2 Физико-химические основы взаимодействия водорода с металлами и водородное охрупчивание	17
1.3 Способы защиты трубопроводов от водородного охрупчивания.....	21
1.4 Металлические покрытия для снижения водородопроницаемости.....	23
1.5 Полимерные и композиционные покрытия для снижения водородопроницаемости.....	25
1.6 Выводы по главе 1	28
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
2.1 Подготовка образцов.....	30
2.2 Подготовка грунтовочного слоя.....	31
2.3 Подготовка лакокрасочной смеси.....	34
2.4 Нанесение лакокрасочной смеси	38
2.5 Оценка барьерных свойств покрытий.....	40
2.6 Оценка снижения диффузионных потерь.	44
2.7 Оценка адгезии покрытий	45
2.8 Выводы по главе 2	46
ГЛАВА 3 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СНИЖЕНИЯ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ПОСРЕДСТВОМ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНОГО ФТОРОПЛАСТОВОГО ПОКРЫТИЯ НАНОДОБАВКАМИ	49
3.1 Обоснование выбора состава покрытия	49
3.2 Оценка барьерных свойств модифицированных фторопластовых покрытий различного состава	50
3.3 Оценка структуры покрытий и наличие дефектов.....	54

3.4	Определение коэффициентов эффективности снижения диффузии и диффузионного потока водорода через образцы с покрытиями	59
3.5	Оценка эффективности снижения потерь водорода при нанесении внутренних модифицированных фторопластовых покрытий	63
3.6	Выводы по главе 3	65
ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ АДГЕЗИИ И ПОВЫШЕНИЯ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ ПОСРЕДСТВОМ НАНЕСЕНИЯ ГРУНТОВОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ		68
4.1	Обоснование выбор грунтовочного слоя покрытия	68
4.2	Оценка адгезии фторопластового покрытия к стальной поверхности и к грунтовочному слою	69
4.3	Оценка структуры формируемого грунтовочного слоя Al-AlOОН.....	72
4.4	Сравнительная оценка барьерных свойств композиционных многослойных покрытий с различными адгезионными слоями и без них	76
4.5	Оценка эффективности снижения потерь водорода через систему покрытие–грунт–стальная подложка	79
4.6	Рекомендации по применению сформированных композиционных покрытий	83
4.7	Выводы по главе 4	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		89
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		91
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов.....		108
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ		109

ВВЕДЕНИЕ

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 металлической 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 AlOOH , обеспечивающий химическое взаимодействие OH-

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-AlOОН, 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

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_J/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_J 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:

5. Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических и неметаллических материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды.

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

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 (Приложение Б).

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). 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 (Приложение А).

Методология и методы исследований

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 фторопластовую 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 наводороживанию 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 (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 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 международных: V Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Транспорт и хранение углеводородов» (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 (пункты списка литературы № 3, 17, 18, 35, 36, 98), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ (пункт списка литературы № 40, Приложение Б).

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.

ГЛАВА 1 ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ЦЕЛЬЮ ЗАЩИТЫ ТРУБОПРОВОДОВ ОТ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ТРАНСПОРТИРУЕМОГО ВОДОРОДА

1.1 Особенности транспорта и хранения водорода

Водород может транспортироваться и храниться в нескольких формах, однако каждая из них имеет собственную область рационального применения, обусловленную физическими свойствами водорода, требованиями к инфраструктуре, энергетическими затратами и ограничениями по безопасности. Наиболее распространенные технологические подходы включают транспорт водорода в жидком или газообразном состоянии. Важно отметить, что для сжижения водорода требуется его охлаждение до примерно $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1], что само по себе связано с очень высокой энергоемкостью процесса; в литературе указывается, что энергозатраты на сжижение могут превышать 30% от энергосодержания водорода [102]. Дополнительно жидкий водород неизбежно подвержен испарительным потерям: для ёмкостей, объёмом 5000 м^3 приводятся потери 0,02-0,3% [14] в сутки, а для железнодорожных цистерн эти потери могут достигать до 1,6% в сутки [46]. Поэтому для задач крупномасштабной промышленной поставки водорода именно транспорт газообразного водорода является наиболее перспективным решением по сравнению с жидким.

Газообразный водород транспортируют по трубопроводам обычно при давлениях от 1 до 10 МПа [2], а в инженерных расчетах и нормативных документах для систем транспортировки водорода учитываются рабочие температуры примерно от -40 до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [69]. Так, промышленные водородные трубопроводы уже эксплуатируются в мире, причем в США протяженность специализированных сетей водородопроводов малых диаметров оценивается примерно в 1600 миль [111].

В Европе на данном этапе существует проект распределения сети водородопроводов по континенту (рисунок 1.1), где предполагается наладить поставки водорода к 2050 году.

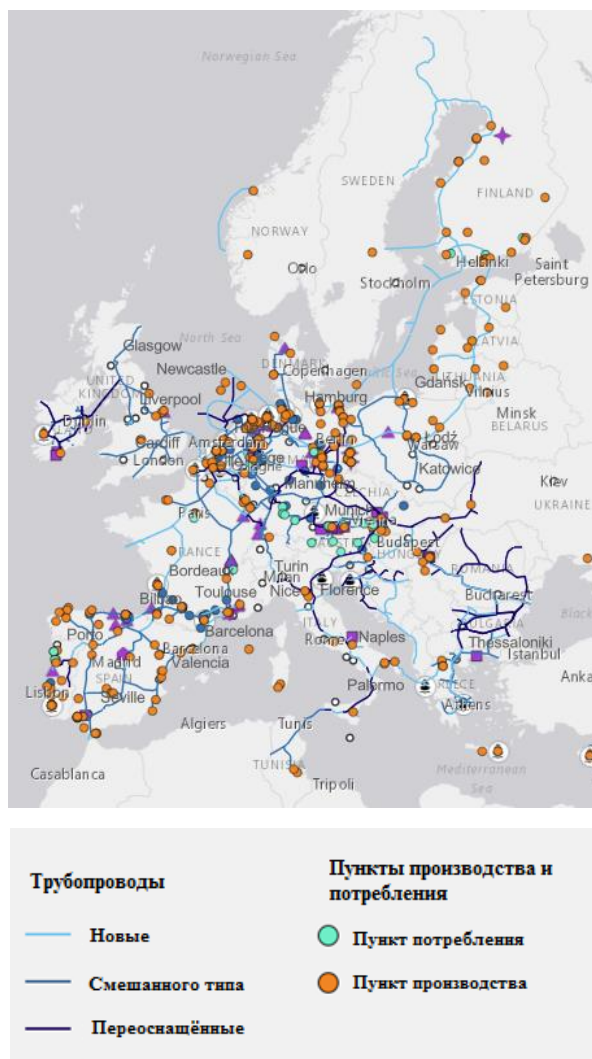


Рисунок 1.1 – Карта проекта распределения сети водородопроводов [73]

В российском контексте интерес к транспортировке и хранению водорода закреплен на уровне стратегических документов. Концепция развития водородной энергетики Российской Федерации и Энергетическая стратегия до 2050 года [21] предусматривают создание инфраструктуры для производства (рисунок 1.2), транспортировки, хранения и использования водорода [5], а также развитие пилотных проектов и нормативно-технической базы. При этом прямой промышленный опыт эксплуатации специализированных водородопроводов в России пока осуществляется в основном внутри предприятий, а ключевыми задачами остаются технологическая адаптация, разработка отечественных материалов, подтверждение их совместимости с водородом и создание стандартов безопасности.

Атлас российских проектов по производству низкоуглеродного и безуглеродного водорода и аммиака



Рисунок 1.2 – Атлас проектов по производству водорода [28]

Существует ряд проблем, которые ограничивают транспорт чистого газообразного водорода в крупных масштабах [26]. С увеличением давления транспортировки повышается риск возникновения ВО трубопровода в результате интенсивного проникновения водорода в металл конструкции [61, 31]. Также существует склонность водорода к утечкам [3], вызванная малым размером его молекулы, что сказывается на его проницаемости через кристаллическую решётку металла [35, 36, 88]. В этой связи возрастают требования к материалу трубопровода. Так как с увеличением диаметра трубопровода возрастают и внутренние напряжения, возникающие под действием внутреннего давления среды, при интенсивном наводороживании ухудшается пластичность металла, что может приводить к инициированию трещины и, как следствие, к разрушению конструкции. Это ограничивает допустимый диаметр трубопроводов, что отражается на объёме перекачиваемого водорода и, в конечном счёте, эффективности перекачки.

Применяемые в водородной промышленности стали (углеродистые и низколегированные стали: X52 [55]) применимы для трубопроводов диаметром 0,8 м (при давлении 0,45 МПа) и давления перекачиваемой среды до 10 МПа (при диаметре 0,1 м) [2], что устанавливает ограничения на скорость и объём поставки продукта. С другой стороны, применяемые трубопроводы из высоколегированных сталей для более высоких давлений перекачки возможно с экономической и технологической точки зрения только для небольших по протяжённости участков трубопроводов [36], а сварной шов трубопроводов в месте их стыка становится особенно уязвимым участком для ВО.

Смешивание водорода с природным газом в существующей газотранспортной инфраструктуре часто рассматривается как промежуточный этап перехода к водородной энергетике. Преимущество такого подхода заключается в возможности частичного использования уже построенных трубопроводных систем, компрессорных станций и распределительных сетей, что снижает стартовые капитальные затраты [80]. Вместе с тем технологически и эксплуатационно этот путь ограничен: по данным обзоров, допустимые доли

водорода в смеси обычно составляют порядка 2–20% по объему [34]. Кроме того, смесь природного газа с водородом не решает задачу получения чистого водорода на стороне потребителя и не может в полной мере заменить специализированную водородную инфраструктуру для химической промышленности, металлургии и энергоемких технологических процессов. Таким образом, подача водорода в смеси может быть временным инфраструктурным компромиссом, но не конечным целевым решением для систем транспорта водорода.

Поэтому транспорт чистого водорода является наиболее предпочтительным вариантом, однако в таком случае для трубопроводных систем необходимо применение материалов и покрытий, устойчивых к проникновению и накоплению водорода в них. В этом случае актуальным остаётся анализ процессов растворения и диффузии водорода в материалах, а также механизмов охрупчивания металла при его наводороживании [43].

1.2 Физико-химические основы взаимодействия водорода с металлами и водородное охрупчивание

Водород, попадая на поверхность металла, проходит последовательность стадий [97, 63]: адсорбция молекулы H_2 , диссоциация на атомы, проникновение в приповерхностный слой, растворение в кристаллической решетке металла и последующая объемная диффузия (рисунок 1.3).

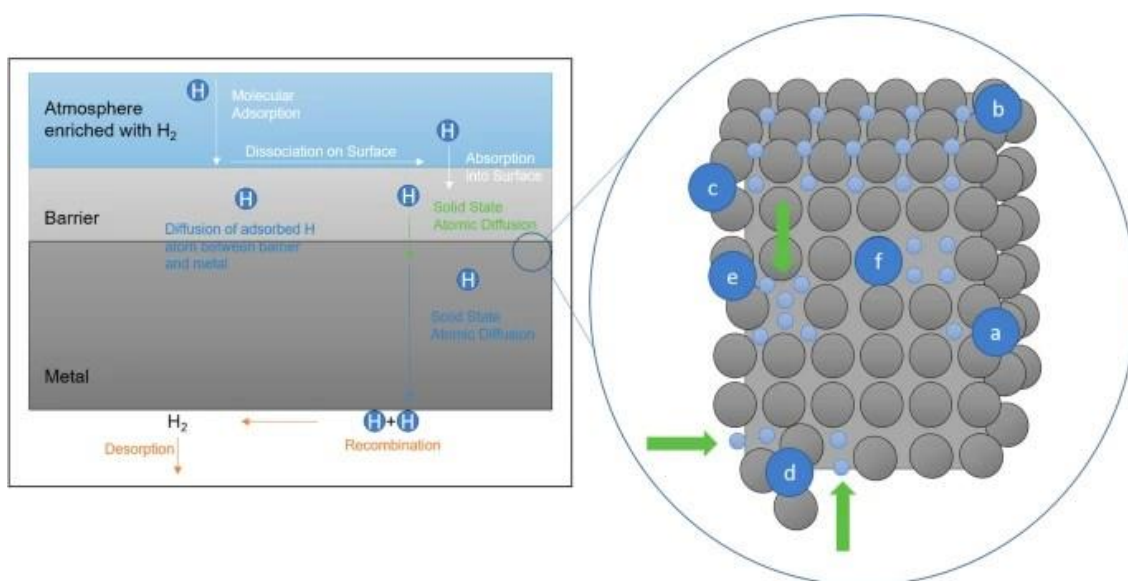


Рисунок 1.3 – Процесс проникновения водорода [78]

Поступление водорода в металл начинается с разрушения молекулы H_2 на поверхности. Энергия разрыва Н-Н связи составляет примерно 4,48 eV, но на поверхности металла эта величина может существенно снижаться за счет каталитического взаимодействия и наличия активных центров [72, 107]. Дальнейшее поведение атомарного водорода определяется состоянием поверхности, концентрацией поверхностных дефектов, степенью окисленности, наличием примесей и механическим напряжением.

Растворимость водорода в металлах описывается законом Сивертса, согласно которому равновесная концентрация растворенного водорода пропорциональна корню из парциального давления водорода (1.1) [91, 47]:

$$c = S \cdot \sqrt{P}, \quad (1.1)$$

где P – давление водорода, МПа; S – растворимость водорода в металле, моль/($m^3_{\text{ТВ}} \cdot \text{МПа}^{0,5}$).

В литературе подчеркивается, что для ОЦК-железа растворимость водорода при комнатной температуре и давлении 0,1 МПа может быть очень низкой, порядка 0,0001 $\text{см}^3/100 \text{ г}$ [53], но реальное содержание водорода в металле возрастает за счет точечных дефектов, дислокаций, границ зерен и других ловушек [99]. Следовательно, при оценке риска для трубопроводов важно учитывать не только равновесную растворимость, но и количество структурных ловушек, определяющих накопление водорода.

Перенос водорода в объеме металла обычно описывают законами Фика (1.2) [92]:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (1.2)$$

где J – диффузионный поток, моль/($\text{м} \cdot \text{с}$); c – концентрация водорода на поверхностях материала, моль $_{H_2}/\text{м}^3_{\text{мат}}$; x – координата по толщине материала h , м; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$ [36].

Поток водорода при стационарной диффузии пропорционален градиенту концентрации, а коэффициент диффузии отражает способность водорода перемещаться в конкретной кристаллической решетке. Для водорода характерна

высокая подвижность, особенно в ОЦК-структурах, где атомы способны сравнительно быстро мигрировать между межузлиями. Именно высокая диффузионная способность водорода делает проблему трубопроводного транспорта столь сложной, так как даже если растворимость невелика, транспорт через металл может быть существенным из-за быстрого переноса атомов через решетку и по дефектам.

При этом коэффициент диффузии не является неизменной константой: он зависит от температуры, концентрации, напряженного состояния, состава сплава и наличия ловушек. Современные обзоры отмечают [23], что эксперименты по диффузии водорода часто дают разброс значений именно потому, что реальная микроструктура металла — дислокации, карбиды, включения, границы зерен, остаточные напряжения — существенно изменяет путь переноса.

Захват водорода может происходить в вакансиях, на дислокациях, границах зерен, межфазных границах и у включений [59], причем разные ловушки отличаются по энергии связывания и по обратимости удержания [99]. Часть ловушек является обратимой: водород может выйти из них при изменении условий, а часть — необратимой или медленно обратимой, что приводит к долговременному накоплению водорода в металле [40].

Для трубопроводных сталей микродефекты, возникающие при прокатке, сварке и эксплуатации, увеличивают количество ловушек и тем самым повышают фактическое содержание водорода в стенке трубы. Кроме того, напряженное состояние может усиливать локальное накопление водорода: гидростатическое растяжение облегчает его растворение и перенос, тогда как сжимающие напряжения могут, напротив, частично подавлять поступление водорода в решетку [39].

Скапливающийся водород в кристаллической решётке металла и внутри дефектов может стать основой зарождения водородного охрупчивания металла. Водородное охрупчивание представляет собой комплекс явлений, при которых присутствие водорода приводит к снижению пластичности, трещиностойкости, долговечности и сопротивления разрушению металлов и сплавов [29].

Наиболее широко обсуждаются три базовых механизма: усиленная водородом локализованная пластичность (hydrogen-enhanced localised plasticity, HELP), усиленная водородом декогезия (hydrogen-enhanced decohesion, HEDE) и адсорбционно-индуцированная дислокационная эмиссия (adsorption-induced dislocation emission, AIDE) [84, 47]. Механизм HELP (рисунок 1.4) предполагает, что водород облегчает локальное перемещение дислокаций и тем самым концентрирует пластическую деформацию в узких зонах, что ускоряет зарождение и развитие трещин [52]. В этом случае общая пластичность материала может локально сохраняться, но распределение деформации становится неравномерным, что повышает вероятность хрупкого разрушения.

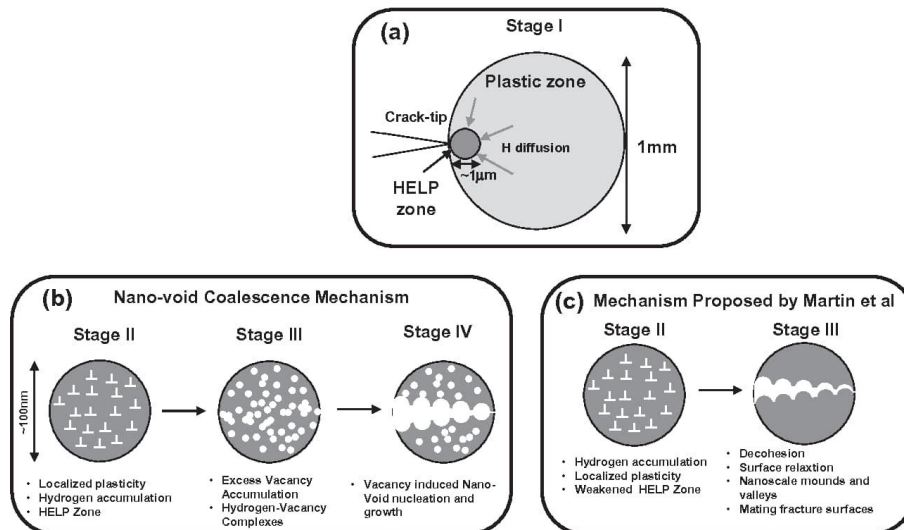


Рисунок 1.4 – Механизм HELP [95]

По механизму HEDE (рисунок 1.5) разрушение происходит из-за снижения когезионной прочности межатомных связей или межфазных границ под действием водорода [66]. По HEDE, как правило, происходит развитие трещины по границам зерен и, как следствие, межзеренное разрушение. В рамках AIDE происходит эмиссия дислокаций из зоны вершины трещины за счёт адсорбированного водорода, который изменяет локальный баланс между пластическим упрочнением и продвижением трещины [40]. На практике эти механизмы часто действуют совместно, а их относительная значимость определяется конкретной микроструктурой и режимом нагружения.

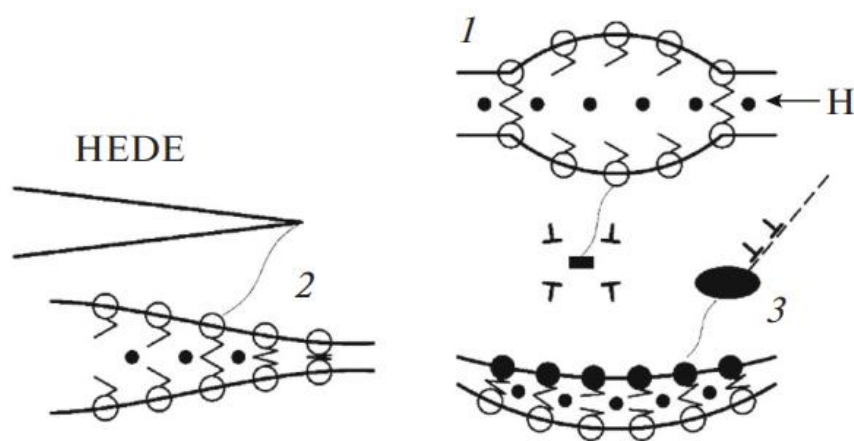


Рисунок 1.5 – Механизм HEDE [105]

Учитывая механизмы взаимодействия водорода с металлом, для защиты трубопроводов от водородного охрупчивания необходимо снизить поступление водорода в металл, ограничить накопление водорода в дефектах структуры и уменьшить уровень напряжений в наиболее уязвимых зонах.

1.3 Способы защиты трубопроводов от водородного охрупчивания

Одним из направлений снижения риска водородного охрупчивания трубопроводов является правильный выбор конструкционного материала трубы. Выбор материала труб для транспортировки водорода основывается на необходимости совместить высокую прочность с достаточной пластичностью, вязкостью разрушения и устойчивостью к водородному охрупчиванию. Проблема заключается в том, что повышение прочности стали, как правило, сопровождается ростом её чувствительности к водороду, поскольку высокопрочные структуры легче переходят к квазихрупкому и хрупкому разрушению в присутствии растворённого водорода [90, 19].

Современные исследования показывают, что в трубопроводных системах наиболее рациональным является применение низкоуглеродистых и низколегированных сталей с контролируемой микроструктурой [39]. Важным критерием также является металлургическое качество, так как любые дефекты, образуемые в процессе изготовления трубы, во многом определяют количество и характер водородных ловушек, скорость локального накопления водорода и склонность материала к образованию трещин.

Наиболее широко используемой группой материалов для магистральных трубопроводов являются низкоуглеродистые низколегированные трубные стали классов API 5L, включая X42, X52, X60, X70 и X80 [75, 68, 76], а также отечественные марки стали 09Г2С [6]. Особый интерес в литературе уделяется сталям X42, X52 и X70 как наиболее вероятным кандидатам для водородных трубопроводов [13]. Экспериментальные данные показывают, что среди распространённых трубных сталей именно материалы умеренной прочности нередко демонстрируют более высокую устойчивость к водородному охрупчиванию, чем более высокопрочные аналоги [117]. В исследовании, посвящённом сравнительной оценке водородного охрупчивания сталей X52 и X70, было показано, что восприимчивость к водородной деградации возрастает с увеличением прочности стали, причём X52 характеризовалась наименьшей чувствительностью к водороду, и была признана достаточно стойкой с практической точки зрения для применения в системах транспортировки водорода [13]. Для стали X80 показано, что её чувствительность к водородно-индуцированному охрупчиванию возрастает с ростом парциального давления водорода, а долговечность может заметно снижаться уже в смесях природного газа с водородом [93]. В исследованиях по трубным сталям X70 также отмечается, что повышение класса прочности сопровождается увеличением скорости диффузии водорода и ростом склонности к снижению трещиностойкости [106]. Особенно неблагоприятным фактором является наличие полосчатой микроструктуры, неоднородности после прокатки, а также жёстких участков в зоне сварки [24]. В связи с этим высокопрочные стали хотя и рассматриваются для перспективных магистралей, требуют существенно более строгих требований к металлургическому качеству, контролю структуры и квалификации сварных соединений.

В качестве альтернативы низколегированным трубным сталям в ряде случаев рассматриваются аустенитные коррозионно-стойкие стали [114, 51]. Их преимущество связано с более высокой устойчивостью к водородному охрупчиванию по сравнению с ферритными и мартенситными структурами, что

объясняется большей стабильностью аустенита и иным характером взаимодействия водорода с ГЦК-кристаллической решёткой. В инженерных рекомендациях по выбору материалов для водородных трубопроводов сталь 316L обычно рассматривается как предпочтительная по сравнению с 304L именно благодаря более высокой стабильности аустенита и меньшей склонности к деградации в газообразном водороде [62].

Важным следствием изложенных ограничений для металлических материалов является активный поиск альтернативных подходов к конструкциям трубопроводов, в которых влияние водорода на микроструктуру несущего материала принципиально снижается. На этом фоне всё большее внимание привлекают трубные системы, в которых сталь выполняет в первую очередь роль несущей оболочки, а непосредственный контакт с транспортируемым водородом обеспечивается внутренними слоями из полимерных материалов или композитов. Такие решения позволяют сместить акцент с борьбы с водородным охрупчиванием основного металла на управление проницаемостью и сорбцией водорода в полимерной матрице, а также на надёжность адгезионного взаимодействия между металлическим и полимерным слоями. В результате обсуждение устойчивости к водороду естественно переходит от традиционных параметров стальных труб — прочности, пластичности и трещиностойкости — к характеристикам диффузии, набухания, химической стойкости и долговечности полимерных и композиционных материалов, используемых в качестве внутренних покрытий или самостоятельных трубных конструкций.

1.4 Металлические покрытия для снижения водородопроницаемости

Для внутренней поверхности труб среди металлизированных покрытий наибольший интерес представляют системы на основе Ni, Cr, Ni-P, Ni-Cr и Fe-Al, потому что они технологически ближе к промышленной обработке стали, по сравнению с другими металлами. В обзоре [104] отмечено, что никель, хром и их сплавы привлекательны благодаря сравнительно низкой растворимости и диффузии водорода [17, 104], но сами электроосажденные покрытия имели серьезный недостаток: сам процесс электролитического нанесения мог вводить

водород в подложку. Поэтому более перспективны безэлектролитические и вакуумные методы нанесения, а также диффузионные и многослойные структуры.

Наиболее широко изученными системами являются Ni-P и Ni-Cr [104, 89]. Так, аморфное покрытие NiP на API X70 [103, 104] заметно снижает поток водорода по сравнению с обычным никелевым покрытием и одновременно улучшает коррозионную стойкость в хлоридной среде. Для Ni-Cr [89] на X70 после отжига была получена мозаичная диффузионная структура Fe-Ni/Fe-Ni-Cr, обеспечивающая снижение проницаемости в 204 раз за счет сочетания диффузионного барьера и ловушек водорода на интерфейсах Cr/Fe_xNi_y [89, 118].

Для керамических покрытий, особенно на основе Al [115, 71, 96], значения коэффициента снижения проницаемости (PRF) составляет выше 1000 до 20000. Для Cr₂O₃ [70] обычно приводятся более умеренные значения, например порядка 24-117 в диапазоне температур 823-973 К. Нитриды, карбиды и силициды также демонстрируют высокую барьерную способность [116]. Например, для SiN [113] проницаемость водорода составляет 10⁻¹⁶-10⁻¹⁷ моль/(с*м*МПа^{0,5}), а для CrN — 10⁻¹⁴-10⁻¹⁵ моль/(с*м*МПа^{0,5}). Тем не менее, подобные покрытия обладают высокой хрупкостью и риском трещинообразования, что ограничивает их применение для труб.

Важно отметить, что металлизированные покрытия, хоть и часто уступают лучшим керамическим барьерам по максимальной барьерной способности, но выигрывают по совместимости со стальной подложкой, вязкости, технологической сопряженности с трубной сталью и потенциальной ремонтпригодности. Поэтому именно металлизированные системы представляют наибольший интерес и могут быть одним из элементов композиционного покрытия для внутренней поверхности трубопровода.

Пригодность покрытия внутри трубопроводов определяется не только снижением проницаемости, но и устойчивостью к реальным режимам эксплуатации. Подчеркивается [94], что для водородопроводов особенно важны экономическая масштабируемость на больших длинах, долговечность при ограниченном доступе к обслуживанию и сохранение свойств под действием

давления, температурных колебаний и механических напряжений. Это накладывает ограничения на выбор металлов в качестве покрытия. При этом, главное ограничение металлизированных покрытий состоит в том, что они редко обеспечивают абсолютную защиту к проникновению водорода. Даже очень хорошие результаты по PRF в научных работах относятся к определенным температурам, толщине, способу нанесения и качеству образца, а в трубопроводе резко возрастает вероятность локальных дефектов, механических повреждений и неравномерности слоя.

1.5 Полимерные и композиционные покрытия для снижения водородопроницаемости

Полимерные и композиционные покрытия в настоящее время рассматриваются как одно из наиболее перспективных средств снижения водородопроницаемости трубопроводных систем и резервуаров для хранения и транспорта газообразного водорода. Их привлекательность обусловлена сочетанием низкой плотности, технологичности нанесения, высокой химической стойкости, возможности модификации состава и структуры, а также сравнительно низкой стоимости по сравнению с металлическими и керамическими барьерными слоями. В отличие от чисто металлических барьеров, полимерные покрытия способны одновременно выполнять несколько функций: уменьшать проницаемость водорода, защищать подложку от коррозионного воздействия среды, выравнивать внутреннюю поверхность трубы и снижать гидравлическое сопротивление потоку.

Наиболее исследованными полимерными покрытиями для трубопроводных применений являются эпоксидные покрытия [12], полиэтилен [58], поливиниловый спирт [83], поливинилиденфторид [50], полиуретаны [12], поливинилхлорид [64] и полиамиды [77]. В теоретическом и экспериментальном исследовании внутренних покрытий для предотвращения водородного охрупчивания трубопроводов [82] были испытаны двенадцать коммерчески доступных материалов, среди которых наиболее низкую проницаемость продемонстрировали два эпоксидных состава с водородной проницаемостью 0,35

и 0,40 Barrer. Для выполнения строгого условия защиты от охрупчивания, по расчетам авторов, требуемая проницаемость покрытия при определенных сценариях эксплуатации может составлять около 0,0084 Barrer, что показывает: стандартные полимерные покрытия не всегда достаточны и нуждаются в структурной модификации.

Одним из перспективных направлений является исследование фторопластовых покрытий. По данным современного обзора [103] по совместимости полимеров с водородом, фторполимеры обладают низкой проницаемостью для водорода и поэтому рассматриваются как подходящие материалы для уплотнений и облицовок в водородных системах. Также, фторполимерные покрытия, как и эпоксидные, успешно применяются в виде внутренних гладкостных трубопроводных покрытий, обеспечивая необходимые технологические свойства [38].

Основным недостатком полимерных покрытий являются ограничения, связанные с наличием микропор, хрупкостью после отверждения, возможностью образования микротрещин при циклических нагрузках и ограниченной способностью блокировать водород при высоком давлении. Поэтому в последние годы основной акцент смещается в сторону полимерных нанокомпозитов, в которых барьерные свойства усиливаются за счет введения функциональных наполнителей.

Наиболее эффективным способом повышения газобарьерных свойств полимеров считается введение наполнителей с высоким аспектным отношением, которые создают в объеме покрытия так называемый извилистый диффузионный путь. Вместо прямолинейного проникновения через полимер молекулы водорода вынуждены огибать пластинчатые, слоистые или чешуйчатые частицы, в результате чего длина эффективного пути переноса возрастает, а коэффициент диффузии снижается [81, 35]. Одновременно наполнители могут уменьшать свободный объем полимерной матрицы, повышать модуль упругости покрытия и ограничивать сегментальную подвижность макромолекул [3]. В совокупности это приводит к существенному снижению проницаемости.

В качестве нанонаполнителей многие работы фокусируются на оксиде графена [119, 85] и слоистых силикатах (наноглинах) [67]. Они являются наполнителями с высоким аспектным отношением и наиболее эффективно повышают газобарьерные свойства, поскольку формируют «кирпично-стеночную» структуру, увеличивающую извилистость диффузионного пути [65]. В том же обзоре отмечается, что нанокомпозиты позволяют сохранить преимущества полимеров — адгезию, технологичность и масштабируемость — и одновременно придать им механическую прочность и пониженную газопроницаемость, характерную для неорганических барьеров.

Интересным является исследование углеродных нанотрубок в качестве наполнителей полимерных покрытий. Известно [32], что введение углеродных нанотрубок позволяет повысить адгезию наносимого покрытия, а также улучшить его механические свойства. При этом, стоит отметить, что углеродные нанотрубки являются более дешёвым и доступным материалом по сравнению с вышеуказанными нанокомпозитами, в следствии чего рассматривается возможность его применения в качестве нанодобавки в защитном полимерном покрытии.

Несмотря на высокую перспективность полимерных нанокомпозитов, их практическое применение в водородопроводах сопровождается рядом ограничений. Во-первых, барьерный эффект сильно зависит от диспергирования и ориентации наночастиц; при агломерации наполнителя вместо повышения плотности структуры могут формироваться локальные дефекты и каналы проникновения водорода. Во-вторых, увеличение содержания наполнителя часто сопровождается ростом вязкости композиции, ухудшением технологичности нанесения и снижением ударной вязкости покрытия. В-третьих, необходимо учитывать возможное влияние наполнителей на адгезию, внутренние напряжения и трещиностойкость, так как максимальное снижение проницаемости не всегда совпадает с оптимальной эксплуатационной надежностью.

1.6 Выводы по главе 1

1. Для трубопроводов воздействие водорода носит длительный характер, усугубляется сочетанием внутреннего давления, температурных градиентов, остаточных напряжений и дефектов сварных соединений. Выбор стали и оптимизация режимов эксплуатации не позволяют полностью исключить риск деградации материала труб в результате проницаемости водорода и связанного с ней водородного охрупчивания. Поэтому внутренние барьерные покрытия являются наиболее перспективным способом ограничения диффузии водорода в металле и снижения риска деградации трубных сталей.

2. Эффективность таких покрытий определяется системой взаимосвязанных характеристик: низкой водородной проницаемостью, высокой адгезией, устойчивостью к блистерингу, трещиностойкостью, механической совместимостью с трубной сталью и долговременной стабильностью в условиях циклического нагружения.

3. Среди рассматриваемых классов материалов наиболее технологически перспективными для внутренней защиты трубопроводов являются полимерные и полимерные композиционные покрытия, одними из которых являются фторопластовые покрытия. Их преимущества связаны с более низкой проницаемостью по сравнению с другими полимерами, возможностью нанесения на внутреннюю поверхность труб и сравнительно высокой химической стойкостью. Вместе с тем чистые полимерные покрытия далеко не всегда обеспечивают уровень барьерных свойств, достаточный для длительной эксплуатации в среде газообразного водорода, что обосновывает необходимость их структурной модификации.

4. Наиболее перспективным направлением повышения эффективности полимерных покрытий является введение нанодисперсных наполнителей, включая углеродные нанотрубки, карбид кремния, нитрид бора, слоистые силикаты и гибридные системы. Такие наполнители позволяют реализовать барьерный механизм извилистого диффузионного пути для водорода, уменьшить свободный объем полимерной матрицы и повысить механическую стабильность покрытия.

Однако эффективность наномодифицированных композиций определяется качеством диспергирования, агломерацией наполнителя, внутренними напряжениями и технологичностью нанесения. Предлагаемые композиционные покрытия должны обеспечить низкую проницаемость, стабильную структуру, высокую адгезию и эксплуатационную надежность.

5. Перспективным направлением для водородопроводов являются многослойные внутренние покрытия, в которых разные слои выполняют различные функции. Например, первый слой может обеспечивать адгезию к стали и пассивацию поверхности, второй — основной водородный барьер, третий — стойкость к механическому износу и газодинамическому воздействию потока. Такой подход позволяет преодолеть фундаментальное ограничение однослойных систем, когда материал с максимальной барьерной эффективностью оказывается недостаточно адгезионно прочным или слишком хрупким.

6. На основании литературного анализа для снижения водородопроницаемости выбраны внутренние композиционные покрытия на основе фторопластовой полимерной матрицы, модифицированной функциональными наполнителями и, при необходимости, выполненные в виде многослойной системы с адгезионными слоями. Такой подход позволяет согласовать требования к барьерным свойствам, адгезии, механической совместимости, технологичности и долговечности.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Подготовка образцов

Образцы для испытаний изготавливали из прокатной листовой стали 20 (таблица 2.1) размером 60×90 мм. Марка стали была выбрана, как одна из применяемых при строительстве газопроводов.

Таблица 2.1 – Состав стали, % от массы [27]

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
0,17 - 0,24	0,17 - 0,37	0,35 - 0,65	< 0,3	< 0,04	<0,035	< 0,25	< 0,3	< 0,08

В отличие от большинства работ [86, 56, 87], где толщина образцов для испытаний методом Деванатана-Стачурски составляет <1 мм, было принято решение подготовить образцы толщиной около 3 мм, чтобы оценить диффузию водорода через них с учётом особенностей структуры листового проката. Для испытания стальных образцов без покрытия обе поверхности были отшлифованы и отполированы до зеркальной поверхности (рисунок 2.1).

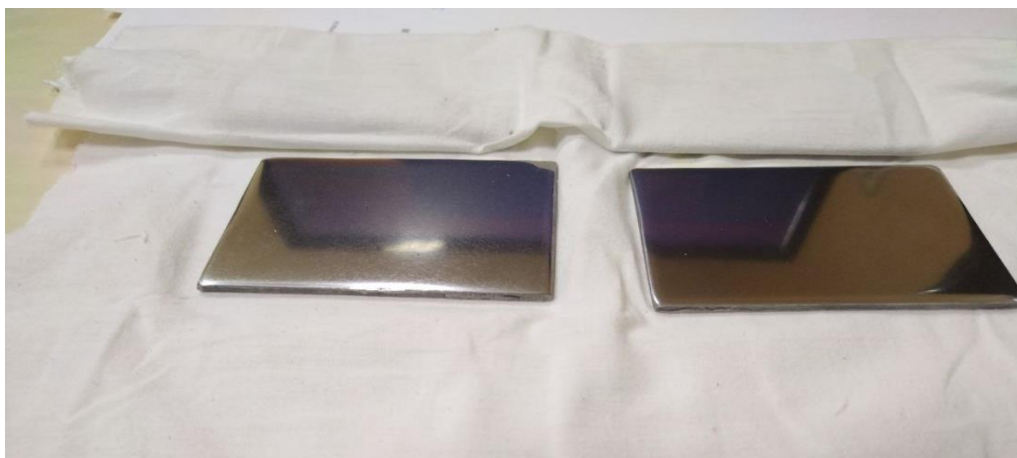


Рисунок 2.1 – Отполированная сторона образцов (фото автора)

Для образцов, где подразумевалась нанесение грунтовочных слоёв и покрытий, одна из поверхностей подвергалась пескоструйной обработке, наиболее часто применяемой для внутренней и внешней поверхности труб [16], для обеспечения шероховатости поверхности, а другая - отполировывалась. Шероховатость поверхности после пескоструйной обработки была оценена профилометром, и её значения варьировались в диапазоне Ra ~5–5,5 мкм.

2.2 Подготовка грунтовочного слоя

В качестве стратегии повышения адгезии фторопластов выбраны совместимые грунтовочные составы (акриловый и фосфатирующий) и алюминиевый слой, нанесенный холодным газодинамическим методом. Для активации поверхности алюминия была применена гидротермальная обработка, формирующая слой AlOOH . Данный слой содержит гидроксильные группы, которые обеспечивают прочную химическую «сшивку» с молекулами фторопластового покрытия.

Для сравнения адгезионных и барьерных свойств покрытия было рассмотрено четыре варианта формирования грунтовочного слоя: 1) нанесение покрытия на стальную подложку после пескоструйной обработки её поверхности; 2) нанесение покрытия на стальную подложку после нанесения акрилового грунта «ЯрЛИ coat 0349»; 3) нанесение покрытия на стальную подложку после нанесения фосфатирующего грунта «Ферролекс Profi «Барьер»; 4) нанесение покрытия на стальную подложку после нанесения формирования слоя Al-AlOOH .

Первый вариант предполагал рассмотрение адгезии фторопластовой эмали ФП-566 к стальной подложке без и с нанодобавками в виде УНТ, SiC и h-BN с целью оценки улучшения адгезионных свойств по сравнению с начальными состоянием эмали. Далее улучшение адгезионных свойств предполагалось рассмотреть по второму и третьему сценарию при применении совместимого акрилового и фосфатирующего грунта. При этом, фосфатирующий грунт является наиболее предпочтительным для фторопласта и наиболее часто применяется для фторопластовой эмали [100]. Нанесение грунтов осуществлялось методом распыления из баллончиков (рисунок 2.2, рисунок 2.3).

Четвёртый вариант предполагал формирования слоя Al-AlOOH с целью обеспечения адгезии, сопоставимой с фосфатирующим грунтом, а также значительного повышения барьерных свойств покрытия. Для этого на предприятии ООО «ВИАСМ Плюс» методом газодинамического напыления Al



Рисунок 2.2 – Баллон с фосфатирующим грунтом (фото автора)



Рисунок 2.3 – Баллон с акриловым грунтом (фото автора)

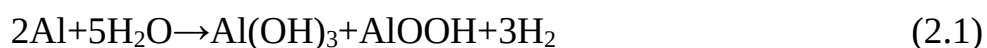
наносился на стальную пластину после пескоструйной обработки (рисунок 2.4).

Толщина напыленного слоя составила ~ 250 мкм.



Рисунок 2.4 – Слой Al на поверхности стальной подложки (фото автора)

Далее, слой Al очищался в ацетоне, после чего высушивался до полного удаления ацетона. После этого образцы укладывались в кипящую дистиллированную воду на 15-20 мин с целью формирования слоя AlOOH по реакции (2.1) [44]:



Оценка полученного слоя Al-AlOOH производилась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Mira 3 (рисунок 2.5) методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС).



Рисунок 2.5 – СЭМ Tescan Mira 3 [30]

2.3 Подготовка лакокрасочной смеси

Нанесение всех покрытий предполагалось осуществлять приближенным к производственному процессу [20] методом распыления. Для этого важно было обеспечить необходимую вязкость лакокрасочного покрытия, чтобы распыление проходило непрерывно и равномерно. Для краскопультных систем рекомендуемая вязкость составляет <20 с [49] при испытании вискозиметром (рисунок 2.6) по ГОСТ 9070—75 [10], однако это значение может быть выше, в зависимости от напора подачи краски и типа краскопульта.

В связи с этим, для подготовки фторопластовой эмали к покраске, согласно указаниям производителя [25], она была перемешана с бутилацетатом, используемым в качестве растворителя. Соотношение эмали к растворителю составило 1:2, что обеспечило вязкость смеси 10-15 с, в зависимости от степени модификации фторопласта нанодобавками, процесс которого приведён ниже.

В качестве базового состава полимерного защитного покрытия был выбран фторопласт марки ФП-566, применяемый в качестве коррозионно-стойкого гладкостного внутреннего покрытия газопроводов [100].



Рисунок 2.6 – Вискозиметр (фото автора)

В качестве нанодобавок использовались многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), являющиеся более доступным материалом по сравнению с графеном, подходящим для масштабного применения (например, для внутренних покрытий трублпроводов). Нанотрубки имеют высокую химическую активность,

увеличивая плотность сшивки полимера и взаимодействуя с другими добавками, увеличивают путь диффузии водорода и снижают его проницаемость через покрытие. Также введение нанотрубок в покрытие повышает его адгезию к металлической подложке, что позволяет компенсировать плохую адгезию фторопластовых покрытий к стали.

Нанопорошок кубического карбида кремния β -SiC (50-80 нм) относительно равномерно распределяется во фторопластовой матрице благодаря близкой плотности и химической инертности. За счет образования связей Si-C карбид кремния взаимодействует с поверхностью УНТ, препятствуя их агломерации. Гексагональный нитрид бора h-BN (50-80 нм) выбран в качестве более технологичной и дешёвой альтернативы графену. Он обладает схожим пластинчатым строением и низкой проницаемостью, но легче синтезируются и диспергируется в полимерных матрицах. Содержание каждого наномодификатора составило 0,5 мас.% лакокрасочной смеси и было выбрано как рациональное для одновременного снижения водородопроницаемости и обеспечения достаточной адгезии фторопластового покрытия к стальной подложке на основании опыта предыдущих исследований [108, 57, 79] по добавлению нанопорошков в другие материалы. При этом, рекомендуемые значения концентрации для β -SiC составляют 1-2 % [120, 112], однако значение 0,5 % было принято как сопоставимое с содержанием УНТ и h-BN для достижения равномерного распределения нанодобавок в полимерной матрице при минимизации их агломерации [42].

Выбор фотоинициатора для системы ФП-566 является компромиссным между эффективностью и равномерностью отверждения по глубине слоя, а также совместимостью с пигментированной системой и стоимостью. Рациональное количество и тип фотоинициатора был выбран на основании сравнительной экспериментальной оценки равномерности и скорости отверждения ФП-566 с различным содержанием фотоинициаторов на основе оксидов фосфина, эффективных в диапазоне длин волн от 395 нм до 405 нм, таких как Irgacure 819 и ТРО. Irgacure 819 в количестве 0,5-1%, обеспечивающий равномерное

отверждение по всей глубине слоя, является более эффективным, чем ТРО в количестве 1-2%, быстрее отверждающий верхний слой и более подходящий для тонких покрытий (до 25-30 мкм), но не обеспечивающий равномерного отверждения по всей глубине более толстых слоев (до 100-120 мкм) и особенно пигментированных покрытий. Содержащийся во фторопластовой основе TiO_2 в качестве белого пигмента затрудняет фотоотверждение покрытия по всей глубине и делает его неравномерным при очень высокой скорости поверхностного отверждения, характерного для ТРО.

Введение фотоинициатора Irgacure 819 в количестве 0,5 мас. % оказывается достаточным для инициирования достаточно равномерного фотоотверждения покрытия с наномодификаторами общей толщиной до 100-120 мкм, наносимого в три слоя с промежуточным УФ-отверждением светодиодными лампами в диапазоне длин волн от 395 нм до 405 нм [37]. В результате время отверждения полимерных слоев сокращается от нескольких часов до минут или даже секунд в зависимости от состава наномодифицирующих добавок, мощности используемых ламп [37] и толщины отверждаемого слоя. Применение фотоотверждения фторопластового покрытия существенно увеличивает скорость его полимеризации под воздействием УФ-излучением, что позволяет значительно сократить общее время сушки многослойных покрытий и повысить эффективность процесса их нанесения.

Процесс приготовления состава включал в себя ряд технологических операций, состоящих из взвешивания веществ и перемешивания с помощью ультразвука для диспергирования углеродных нанотрубок и нанопорошков. Емкости, в которых изготавливается полимер, должны быть герметичны, а также стенки не должны пропускать свет, для того чтобы избежать активации фотоинициатора. Для этого емкость обклеивается плотной черной пленкой. Весы для взвешивания компонентов состава представлены на рисунке 2.7.

Модифицирование фторопластовой эмали проводилось в несколько этапов: 1) перемешивание растворителя с нанодобавками в УЗ-ванне; 2) перемешивание

полученного модифицированного растворителя с фторопластовой эмалью при помощи механической мешалки выдержка в УЗ-ванне лакокрасочной смеси.

На первом этапе к растворителю добавлялись последовательно УНТ, SiC, h-BN и фотоинициатор Irgacure 819 с выдержкой в УЗ-ванне Altimax UC-1-08 (рисунок 2.8) в течении 15 мин при 20 кГц [74] между добавлениями компонентов. Это было необходимо для избежания преждевременной реакции наноконпонентов друг с другом, а также для более равномерного их распределения.



Рисунок 2.7 – Весы для взвешивания компонентов состава (фото автора)



Рисунок 2.8 – УЗ-ванна (фото автора)

Содержание каждого компонента составила 0,5% от общей массы лакокрасочной смеси. На втором этапе растворитель с нанодобавками

перемешивался до получения однородной консистенции. Далее, смесь дополнительно выдерживалась в УЗ-ванне в течении 15 мин для более равномерного распределения наночастиц в готовой эмали.

2.4 Нанесение лакокрасочной смеси

Нанесение покрытия производилось посредством ручных и автоматических краскопультов на подготовленную поверхность стальной подложки. Сначала нанесение покрытия производилась вручную при помощи краскопульты (рисунок 2.9), подключенного к безмасляному воздушному компрессору Pacific 50-480 для определения оптимальной высоты нанесения лакокрасочной смеси, которая по итогу составила 30 см. На такой высоте покрытие наносилось равномерно, без образующихся на поверхности дефектов. Сушка покрытия осуществлялась при помощи светодиодной УФ-лампы мощностью 3кВт с рабочим диапазоном длин волн 395-405 нм.

На рисунке 2.10 представлена автоматизированная система нанесения фотоотверждаемых покрытий, включающая краскопульт Iwata WA-101 с соплом 1,2 мм, баллон для автоматического распыления краски под давлением 2-2,5 атм., встроенную светодиодную УФ-лампу мощностью 3 кВт и транспортерную ленту с возможностью регулировки скорости ее движения для варьирования времени сушки покрытия.

Полученные покрытия получались достаточно гладкими, без видимых дефектов на поверхности (рисунок 2.11).



а)



б)



в)

Рисунок 2.9 – Ручной краскопульт (а), и УФ-лампа (б) и компрессор (с) для ручного нанесения фторопластовых покрытий (фото автора)



Рисунок 2.10 – Автоматизированная система нанесения покрытий (фото автора)



Рисунок 2.11 – Результат покраски образцов (фото автора)

2.5 Оценка барьерных свойств покрытий

Испытания на водородопроницаемость проводили в ячейке Деванатана-Стачурски (ГОСТ Р 9.915-2010) [11] на потенциостате Elins PS-30 (рисунок 2.12) с раствором 0,1 М NaOH, графитовыми электродами и хлорсеребряным электродом сравнения. Плотность тока наводороживания составляла 3,75 мА/см², рабочий потенциал — 200 мВ, площадь контакта — 8,04 см² [98]. Общий вид экспериментальной установки, включающей в себя электрохимическую ячейку, потенциостат, источник тока и персональный компьютер, представлен на рисунке 2.13. Для испытания полимерных непроводящих ток покрытий на их поверхность наносился тонкий слой электропроводящего графитового покрытия (~5 мкм), который не оказывает значительного влияния на общую диффузию через покрытую сталь.



Рисунок 2.12 – Потенциостат PS-30 (фото автора)

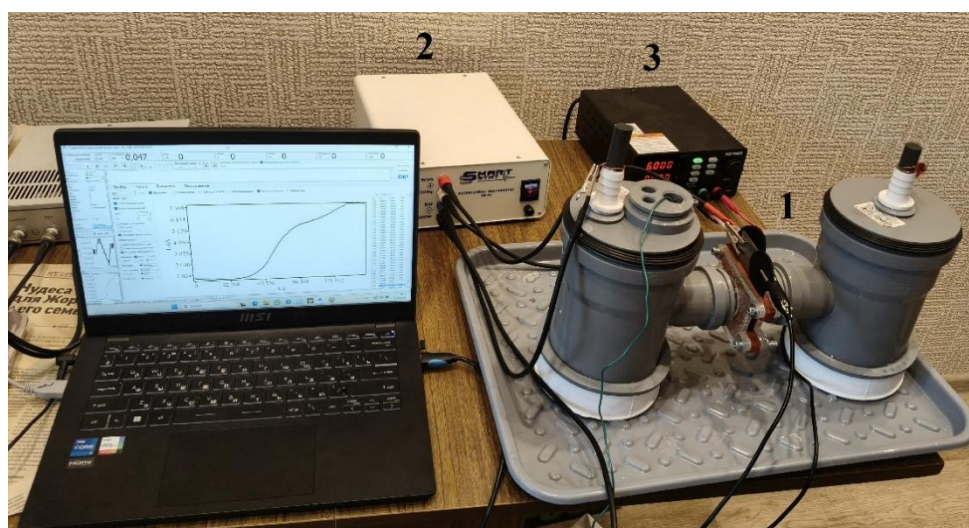


Рисунок 2.13 – Общий вид экспериментальной установки:

1 – электрохимическая ячейка; 2 – потенциостат; 3 – источник тока (фото автора)

На рисунке 2.14 представлена принципиальная рабочая схема замкнутой цепи в электрохимической ячейке.

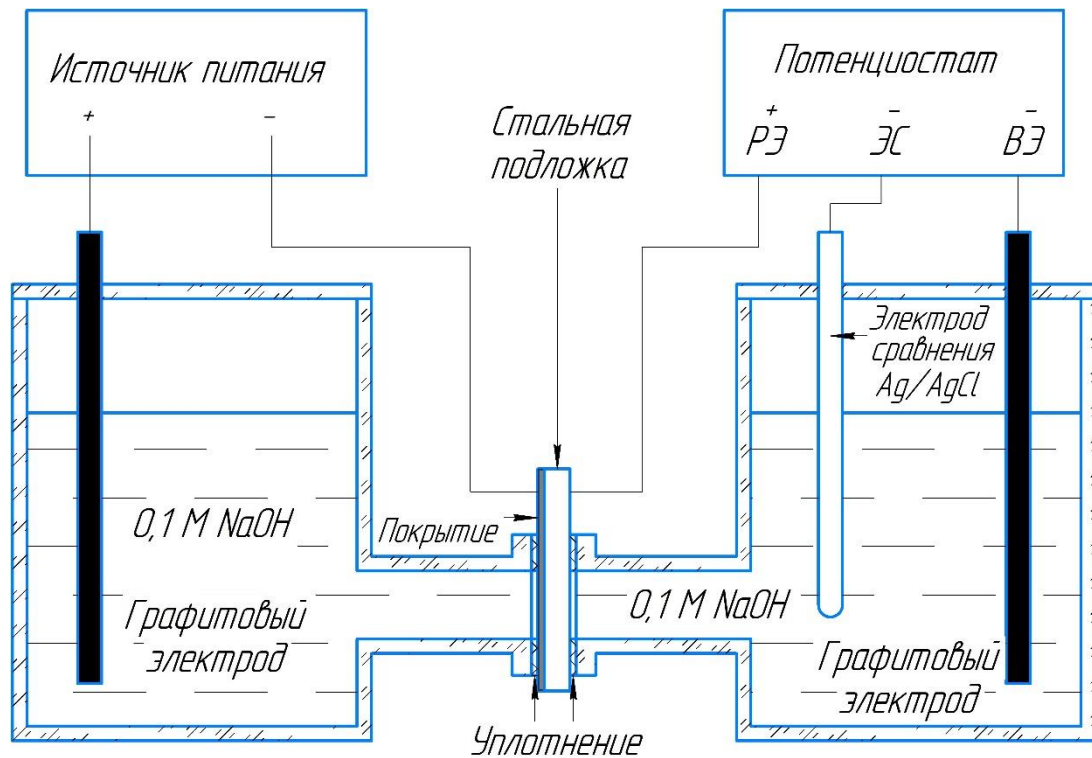


Рисунок 2.14 – Схема электрохимической ячейки: РЭ – рабочий электрод; ЭС – электрод сравнения; ВЭ – вспомогательный электрод [98]

По измеренным значениям силы тока на рабочем электроде от времени определяли диффузионный поток $J(t)$ [моль/(с·см²)] водорода по формуле (2.2) [98, 101]:

$$J(t) = \frac{I(t)}{F \cdot S}, \quad (2.2)$$

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 следующее выражение [54, 98, 101] (2.3):

$$D_{эфф} = \frac{h^2}{6 \cdot t_{lag}}, \quad (2.3)$$

где h – толщина образца, см; t_{lag} – момент времени, при котором $J(t)/J_{cm} = I(t)/I_{cm} = 0,63$, с (рисунок 2.15); I_{cm} – сила тока при стационарном режиме диффузии, А [98].

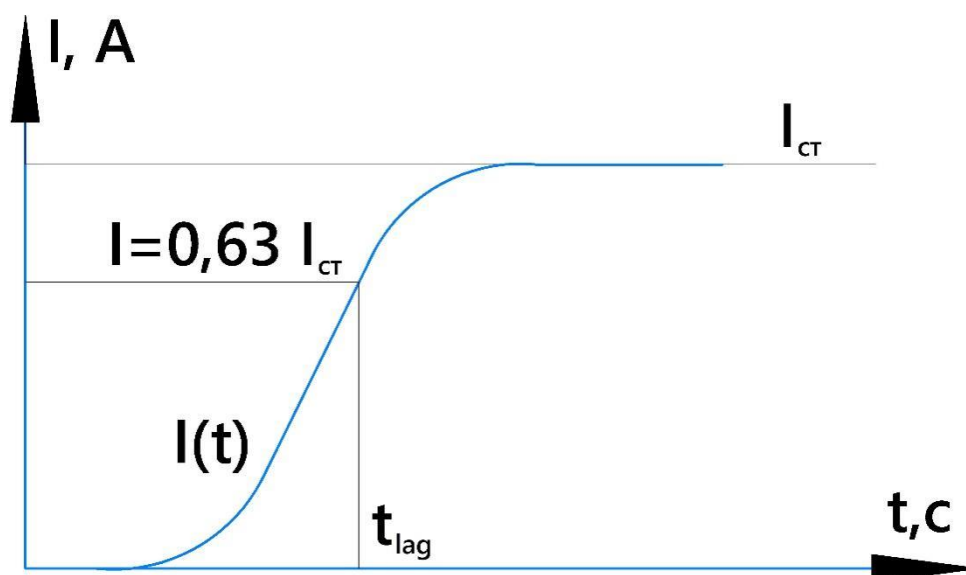


Рисунок 2.15 – Зависимость измеряемого тока на стороне окисления от времени [98]

По экспериментальным кривым оценивался коэффициент снижения диффузии водорода DRF по формуле (2.4), которая показывает, во сколько раз диффузия снижается благодаря покрытию. Эффективность снижения покрытием диффузии оценивается коэффициентом η_D , % по формуле (2.5) [98].

По экспериментальным кривым оценивался коэффициент снижения стационарного диффузионного потока JRF по формуле (2.6), которая показывает, во сколько раз он снижается благодаря покрытию [98]. Эффективность снижения покрытием диффузионного потока оценивается коэффициентом η_J , %, по формуле (2.7) [98].

$$DRF = \frac{D_{эфф}(\zeta n)}{D_{эфф}(\Pi)}; \quad (2.4)$$

$$\eta_D = \left(1 - \frac{1}{DRF}\right) \cdot 100\%; \quad (2.5)$$

$$JRF = \frac{J(\zeta n)}{J(\Pi)}; \quad (2.6)$$

$$\eta_J = \left(1 - \frac{1}{JRF}\right) \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

где $D_{эфф}(\bar{b}n)$, $J(\bar{b}n)$ – диффузия [см²/с] и диффузионный поток [моль/(с*см²)] водорода через образец без покрытия соответственно; $D_{эфф}(n)$, $J(n)$ – диффузия [см²/с] и диффузионный поток [моль/(с*см²)] водорода через образец с покрытием соответственно; η_D , η_J – коэффициент эффективности снижения диффузии водорода и диффузионного потока покрытием соответственно, %.

Определение концентрации водорода в предповерхностном слое C_0 [моль/см³] осуществлялось по следующей формуле (2.8) [110]:

$$C_0 = \frac{J \cdot h}{D_{эфф}}, \quad (2.8)$$

2.6 Оценка снижения диффузионных потерь.

Эффективность применения разработанных барьерных покрытий для внутренней защиты трубопроводов в водородной энергетике оценивалась на основании отношения диффузионных потерь водорода через стенку трубопровода с покрытием и без, описываемого коэффициентом K . Оценка диффузионных потерь водорода $Q_{общ}$ производилась путём сложения потерь водорода (2.9) при нестационарной $Q_{нест}$ (2.10) и стационарной $Q_{ст}$ (2.11) диффузии [45, 17]:

$$Q_{общ} = Q_{нест} + Q_{ст}, \quad (2.9)$$

$$Q_{нест} = S \cdot V_M \cdot \left(2 / \sqrt{\pi}\right) \cdot \sqrt{D \cdot t_{пер}} \cdot (C_0), \quad (2.10)$$

$$Q_{ст} = S \cdot F \cdot t \cdot V_M, \quad (2.11)$$

где V_M – молярный объём газа при стандартных условиях (0,0224 м³/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 (мА/см²) к единицам давления p (МПа) был произведён перевод по формуле (2.12), полученной из анализа научной литературы [60]:

$$\sqrt{p} = 0,15798 \cdot i + 0,04777. \quad (2.12)$$

2.7 Оценка адгезии покрытий

Для оценки адгезионной прочности покрытий при наводороживании был применён метод отрыва (ГОСТ 32299-2025 [7]). По стандарту определяют адгезию методом отрыва как оценку покрытия по минимальному растягивающему усилию, которое нужно приложить перпендикулярно поверхности, чтобы вызвать отрыв по самой слабой границе раздела или в самом слабом слое системы покрытия. В самом стандарте ключевой расчетный показатель назван не просто «адгезией», а «прочностью при отрыве» или «удельным усилием отрыва» — это усилие разрушения, отнесенное к площади заготовки.

На подготовленную окрашенную поверхность наносят покрытие заданной толщины, после высыхания к нему приклеивают цилиндрические заготовки (рисунок 2.16), а затем испытывают образец на отрыв. Измеряют усилие, необходимое для разрушения покрытия, и по месту разрушения определяют характер отрыва: по границе слоев, по границе покрытие-подложка или внутри одного из слоев.

Результатом испытания являются два показателя: численное значение прочности при отрыве в МПа и характер разрушения покрытия. Стандарт прямо указывает, что метод особенно применяют для сравнения адгезионных свойств разных лакокрасочных покрытий, чаще всего в относительной, то есть качественной, оценке.

Нагрузка должна прикладываться строго перпендикулярно покрытию, со скоростью нарастания удельного усилия не более 1 МПа/с, а разрушение должно произойти не более чем за 90 секунд. Если разрушение идет по клею, а не по покрытию или его границам, такие результаты не учитывают.

В качестве прибора применялся адгезиметр Hydraulic Adhesion Tester (рисунок 2.17).



Рисунок 2.16 – Испытуемый образец (фото автора)



Рисунок 2.17 – Набор для измерения адгезии (фото автора)

2.8 Выводы по главе 2

1. В качестве материала для испытаний выбрана сталь 20, применяемая при строительстве газопроводов. Образцы изготовлены из прокатной листовой стали размером 60×90 мм и толщиной около 3,8 мм, использование которых вместо образцов толщиной менее 1 мм позволило оценивать диффузию водорода в условиях, близких к реальной структуре стального трубного проката и к практическим условиям эксплуатации трубопроводных систем.

2. Показано, что подготовка поверхности образцов определяется назначением стороны образца. Для испытаний образцов без покрытия обе поверхности доводились до зеркального блеска, а перед нанесением грунтов и покрытий одна сторона подвергалась пескоструйной обработке с формированием шероховатости порядка Ra 5–5,5 мкм для повышения механического сцепления покрытия с подложкой.

3. Для оценки вклада фторопластового покрытия и грунтовочных слоёв в повышение адгезии и барьерной эффективности многослойного композиционного покрытия в целом были подготовлены четыре варианта подложки: без грунта, с акриловым, фосфатирующим грунтом и с алюмо-бёмитным слоем $Al-AlOON$.

4. Установлено, что формирование слоя $Al-AlOON$ является технологически обоснованным способом подготовки подложки, сочетающим возможность повышения адгезии с дополнительным барьерным эффектом. Для этого алюминий наносился методом газодинамического напыления слоем около 250 мкм, а затем подвергался гидротермальной обработке в кипящей дистиллированной воде, что обеспечивало образование бёмитного слоя $AlOON$ на поверхности алюминия.

5. Подготовка фторопластовой лакокрасочной смеси была ориентирована на условия, близкие к производственным, и включала регулирование вязкости, ультразвуковое диспергирование нанодобавок и их последовательное введение в растворитель и эмаль. Соотношение эмали ФП-566 и бутилацетата 1:2 обеспечило рабочую вязкость порядка 10–15 с, а применение ультразвуковой обработки способствовало более равномерному распределению УНТ, SiC, h-BN и фотоинициатора Irgacure 819 в объёме лакокрасочной композиции.

6. Обосновано рациональное содержание нанодобавок на уровне 0,5% от общей массы смеси, направленное на достижение равномерного распределения наполнителей при минимизации агломерации. Для систем с углеродными нанотрубками и SiC их количество и характер пространственного распределения наполнителей непосредственно влияют на барьерные свойства формируемого покрытия.

7. Установлено, что метод распыления позволил сформировать исследуемые покрытия в условиях, приближённых к реальному технологическому процессу. Подбор высоты нанесения около 30 см позволил получить гладкие, однородные покрытия без выраженных поверхностных дефектов, пригодные для дальнейшего анализа функциональных свойств.

8. Предложена методика оценки водородопроницаемости покрытий с использованием ячейки Деванатана–Стачурски на основании совокупности таких параметров, как диффузионный поток водорода $J(t)$, эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$, концентрацию водорода в поверхностном слое C_0 , а также производные коэффициенты эффективности DRF, JRF, η_D , η_J , а также отношение η_J/η_D . Сравнительный анализ совокупности этих параметров позволяет оценивать эффективность снижения диффузии и проницаемости различными барьерными покрытиями и грунтовочными слоями.

9. Для оценки пригодности покрытий для внутренней защиты трубопроводов предложен расчёт диффузионных потерь водорода через стенку с использованием коэффициента кратности снижения потерь K , учитывающего нестационарную и стационарную составляющие массопереноса. Это расширяет применимость результатов лабораторных испытаний покрытий, связывая электрохимически измеряемые параметры проницаемости со снижением реальных потерь водорода при эксплуатации.

10. Для оценки прочности межфазного взаимодействия применён метод отрыва по ГОСТ 32299-2025, позволяющий одновременно определять численное значение прочности при отрыве и характер разрушения покрытия. Результаты адгезионных испытаний позволяют оценить характер сцепления покрытия с подложкой и грунтовочными слоями при эксплуатационных нагрузках под давлением водорода наряду с эффективностью его барьерных свойств.

ГЛАВА 3 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СНИЖЕНИЯ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ПОСРЕДСТВОМ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНОГО ФТОРОПЛАСТОВОГО ПОКРЫТИЯ НАНОДОБАВКАМИ

3.1 Обоснование выбора состава покрытия

По результатам литературного обзора были выбраны следующие материалы покрытия и нанодобавки. В качестве базового состава полимерного защитного покрытия была выбрана фторопластовая эмаль марки ФП-566, обладающее по сравнению с другими полимерами меньшей проницаемостью водорода и применяемое в газотранспортной промышленности. Выбранное содержание нанодобавок УНТ, β -SiC и h-BN на уровне 0,5 мас.% является компромиссным для достижения равномерного распределения наполнителей при минимизации агломерации и повышения адгезии фторопласта к стальной подложке. Нанотрубки благодаря высокой химической активности увеличивают плотность сшивки полимера и взаимодействуют как с β -SiC за счет образования ковалентных связей Si-C [1], так и с h-BN за счет Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между пучками УНТ и стопками h-BN, создающими трёхмерную сетку сложных гетероагломератов. Размеры и характер распределения комплексов нанодобавок во фторопластовой матрице определяют барьерные свойства покрытия, длину пути диффузии водорода и его проницаемость через покрытие. Нанотрубки также повышают адгезию полимерных покрытий к стальной подложке.

На основании сравнительных экспериментальных исследований по отверждению эмали ФП-566 с фотоинициаторами Irgacure 819 (0,5-1%) и ТРО (1-2%) первый был выбран как более эффективный для отверждения толстых (более 30 мкм) пигментированных слоев (содержит белый пигмент TiO_2 и черный C). Введение фотоинициатора Irgacure 819 в количестве 0,5 мас. % оказывается достаточным для инициирования относительно равномерного фотоотверждения покрытия УФ-светодиодными лампами, работающими в диапазоне длин волн от 395 нм до 405 нм. Покрытие общей толщиной от 80 до 100 мкм наносится в три слоя с межслойным УФ-отверждением [37]. В результате время отверждения полимерных слоев сокращается от нескольких часов до минут или даже секунд в

зависимости от состава наномодифицирующих добавок, мощности используемых ламп и толщины отверждаемого слоя. Применение фотоотверждения фторопластового покрытия существенно сокращает общее время сушки многослойных покрытий и повышает эффективность процесса их нанесения.

Далее в последующих разделах главы 3 представлена сравнительная оценка барьерных свойств фотоотверждаемых фторопластовых покрытий, модифицированных УНТ, нанодобавками β -SiC и h-BN.

3.2 Оценка барьерных свойств модифицированных фторопластовых покрытий различного состава

Для оценки коэффициента диффузии водорода и проницаемости модифицированных фторопластовых барьерных покрытий выполнены испытания на водородопроницаемость в растворе 0,1 М NaOH в ячейке Деванатана-Стачурски, общий вид которой представлен на рисунке 2.7. В качестве электродов были использованы графитовые стержни и хлорсеребряный электрод сравнения Ag/AgCl. Плотность тока наводороживания составляла 3,75 мА/см², площадь контакта раствора с поверхностью – 8,04 см². Рабочий потенциал составил 200 мВ [98]. Поверх покрытий наносили тонкий слой графитового лака ГП (~5 мкм) для обеспечения электропроводности при проведении эксперимента по наводороживанию в ячейке Деванатана-Стачурски.

Результаты испытаний модифицированных фторопластовых покрытий методом Деванатана-Стачурски представлены на рисунке 3.1.

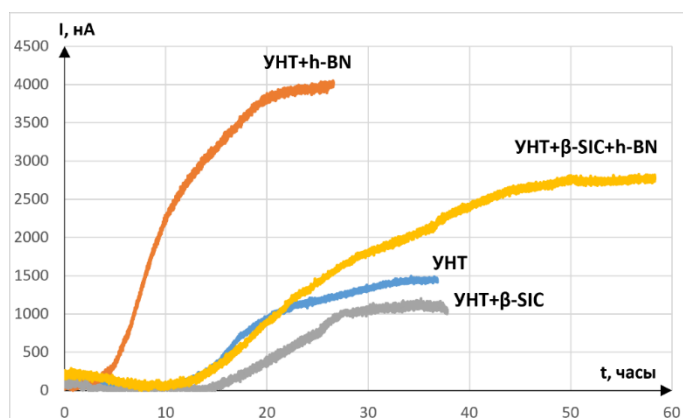


Рисунок 3.1 – Результаты испытаний барьерных покрытий с наномодификаторами (составлено автором)

По полученным результатам по формулам (2.2, 2.3, 2.8) были получены следующие значения основных диффузионных параметров покрытий, представленные в таблице 3.1.

Барьерные свойства исследуемых покрытий оценивались по совокупности диффузионных параметров, полученных в ходе испытаний: времени запаздывания t_{lag} , времени выхода на стационарный режим $t_{пер}$, эффективному коэффициенту диффузии D_{eff} и стационарному диффузионному потоку водорода $J(t)$. Эти показатели позволяют сравнить, насколько нанесённое покрытие замедляет проникновение водорода через металлическую основу и снижает его потери при транспортировке.

В качестве подложки рассматривалась сталь 20, для которой характерны минимальное время запаздывания $t_{lag} = 2,4$ часа, сравнительно быстрое достижение стационарного режима $t_{пер} = 6,54$ часа, а также наибольшее значение эффективного коэффициента диффузии $D_{эфф} = 1,82 \cdot 10^{-6}$ см²/с и максимальный стационарный поток $J(t) = 8,5 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²). В стали без покрытия практически отсутствуют заметные препятствия для растворения, миграции и проникновения водорода через объём металла, поэтому она имеет худшие барьерные характеристики среди всех исследованных образцов.

Нанесение графитового покрытия (ГП) заметно повышает барьерный эффект по сравнению со сталью без покрытия. Для образца «Сталь 20 + ГП» $D_{эфф}$ снижается до $0,58 \cdot 10^{-6}$ см²/с, диффузионный поток уменьшается до $8,02 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²) и увеличение t_{lag} увеличивается до 7,51 часа. Графитовый слой формирует дополнительный барьер на границе раздела, однако эффективность такого покрытия невысока из-за недостаточно извилистого пути диффузии для атомов водорода. Значительно больший барьерный эффект демонстрируют модифицированные фторопластовые покрытия с нанодобавками. Покрытие с углеродными нанотрубками снижает эффективный коэффициент диффузии до $0,24 \cdot 10^{-6}$ см²/с и стационарного потока — до $1,79 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²) [98], при одновременном росте t_{lag} до 19,43 часа и $t_{пер}$ до 32,64 часа.

Таблица 3.1 – Сравнительная оценка барьерных свойств покрытий с наномодификаторами (составлено автором)

Образец	h_{no} , мкм	t_{lag} , ч	t_{nep} , 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_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

В результате введения УНТ формируется более плотно сшитая полимерная матрица, в которой путь диффузии водорода становится более длинным и сложным.

Композиция УНТ с гексагональным нитридом бора также показала высокие барьерные свойства, однако его влияние оказывается неоднозначным. Для состава УНТ+h-BN коэффициент диффузии понизился до $0,27 \cdot 10^{-6}$ см²/с значительно сильнее, чем для состава с h-BN и сопоставим с УНТ, но стационарный поток возрастает по сравнению с ним до $4,98 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²) по сравнению с вариантом, содержащим только УНТ. Поэтому, несмотря на торможение объёмной диффузии, фактическая водородопроницаемость ухудшается. Это может объясняться формированием в присутствии h-BN агломератов более сложной морфологии [109], вокруг которых в процессе отверждения покрытия возникают локальные пустоты и микротрещины, облегчающие ускоренное проникновение водорода.

Наиболее выраженный барьерный эффект среди двухкомпонентных покрытий показал состав УНТ+β-SiC. Для него получены $D_{эфф} = 0,19 \cdot 10^{-6}$ см²/с и $J(t) = 1,12 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²) [98], соответствующий минимальному стационарному потоку среди всех рассмотренных полимерных покрытий. Время t_{lag} достигает 24,74 часа, а время перехода к стационарному режиму $t_{пер}$ — 28,07 часа, что также подтверждает сильное торможение массопереноса водорода. Высокая эффективность такого покрытия объясняется усилением барьерного эффекта за счет более равномерного распределения модифицирующих добавок и снижением склонности УНТ к агломерации в результате их взаимодействия с частицами карбида кремния.

Трёхкомпонентное покрытие УНТ+β-SiC+h-BN обеспечивает наименьший эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф} = 0,16 \cdot 10^{-6}$ см²/с и максимальные значения $t_{lag} = 29,68$ часа и $t_{пер} = 49,17$ часа, соответствующие самому сильному замедлению проникновения водорода на начальных и промежуточных стадиях процесса. Однако стационарный поток $3,37 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²) для этого покрытия выше, чем у состава УНТ+β-SiC. Следовательно, что минимальное значение

коэффициента диффузии не всегда означает наименьшую проницаемость в стационарном режиме. Барьерные свойства покрытия определяются не только торможением диффузии в объёме полимера, но и наличием локальных структурных неоднородностей, являющихся предпочтительными путями проникновения водорода.

Следовательно, именно система УНТ+ β -SiC по совокупности показателей обладает лучшими барьерными свойствами, поскольку сочетает очень низкую диффузионную способность с минимальным стационарным потоком водорода. Трёхкомпонентный состав УНТ+ β -SiC+h-BN лучше замедляет диффузию в объёме покрытия, но уступает в стационарной проницаемости, которая важна при выборе материала для длительной эксплуатации.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что барьерные свойства покрытий определяются типом вводимых нанодобавок, их дисперсностью, распределением и способностью формировать сложную, протяжённую траекторию движения водорода. Наименее эффективной является сталь без покрытия, незначительный защитный эффект даёт графитовое покрытие, а наилучшие результаты среди исследованных модификаций демонстрируют фторопластовые композиции с УНТ и особенно при совместном введении УНТ и β -SiC. Именно такой состав максимально снижает интенсивность проникновения водорода через стальную подложку и потому представляет наибольший интерес как барьерное внутреннее покрытие для трубопроводных систем водородной энергетики.

3.3 Оценка структуры покрытий и наличие дефектов

Структура фторопластовых покрытий с различными модифицирующими добавками анализировалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) для интенсификации фаз. На рисунке 3.2 (а, б) представлены изображения модифицированных фторопластовых покрытий с нанодобавками УНТ и фотоинициатором 819, полученные в режиме отраженных электронов при напряжении 15 кВ. Основные элементы матрицы представлены F, пигментами

TiO₂ и С, а также Fe как артефакт стальной подложки (F 51–73,5 %; Ti 8–12,5 %; O 15,5–21,0 %; C 1,7–4,0 %; Fe 3,0–9,0 %). Средние значения основных компонентов матрицы следующие: F 62,75 %; Ti 10,25 %; O 18,25 %; Fe 6 %; C 2,85 %. Фоновый сигнал С не позволяет различить УНТ и Р.

Для повышения барьерных свойств фторопластовой матрицы и снижения агломерации УНТ применялось дополнительное диспергирование заранее подготовленных составов с нанодобавками в УЗ-ванне в течение 5 мин перед распылением и нанесение в 3 слоя с послойным УФ-отверждением [40, 66].

На рисунке 3.3 представлены изображения фторопластовых покрытий с нанодобавками УНТ, SiC и h-BN и фотоинициатором 819, полученные в режиме отраженных электронов при напряжении 15 кВ. Основными элементами матрицы являются F, пигменты TiO₂ и С, а также Fe как артефакт стальной подложки (F 51–73,5 %; Ti 8–12,5 %; O 15,5–21,0 %; C 1,7–4,0 %; Fe 3,0–9,0 %). Средние значения основных компонентов матрицы составляют: F – 62,75 %; Ti – 10,25 %; O – 18,25 %; Fe – 6 %; C – 2,85 %. Фоновый сигнал С не позволяет различить УНТ, SiC, h-BN и Р [66].

Анализ СЭМ-изображений модифицированных фторопластовых покрытий с нанодобавками УНТ, SiC и h-BN и фотоинициатором 819, представленных на рисунке 3.3, показал, что дополнительная ультразвуковая обработка [40] позволяет уменьшить агломерацию углерода в покрытии с УНТ (рисунок 3.3, а) по сравнению с покрытием без УЗ-обработки эмали перед ее нанесением (рисунок 3.2, а). Количество агломератов минимально в присутствии β-SiC (рисунок 3.3, б), что свидетельствует о подавлении процесса агломерации. Введение h-BN приводит к увеличению количества и размеров темных агломератов (рисунок 3.3, в–г), что может быть связано с избыточным количеством УНТ и их взаимодействием с h-BN с образованием трехмерной сети гетероагломератов [41, 98].

Такие агломераты могут служить концентраторами напряжений и дефектами, по которым диффузия водорода может ускоряться. Хотя сам

углеродный агломерат является барьером, граница раздела «агломерат-матрица» остается потенциально проницаемой [66].

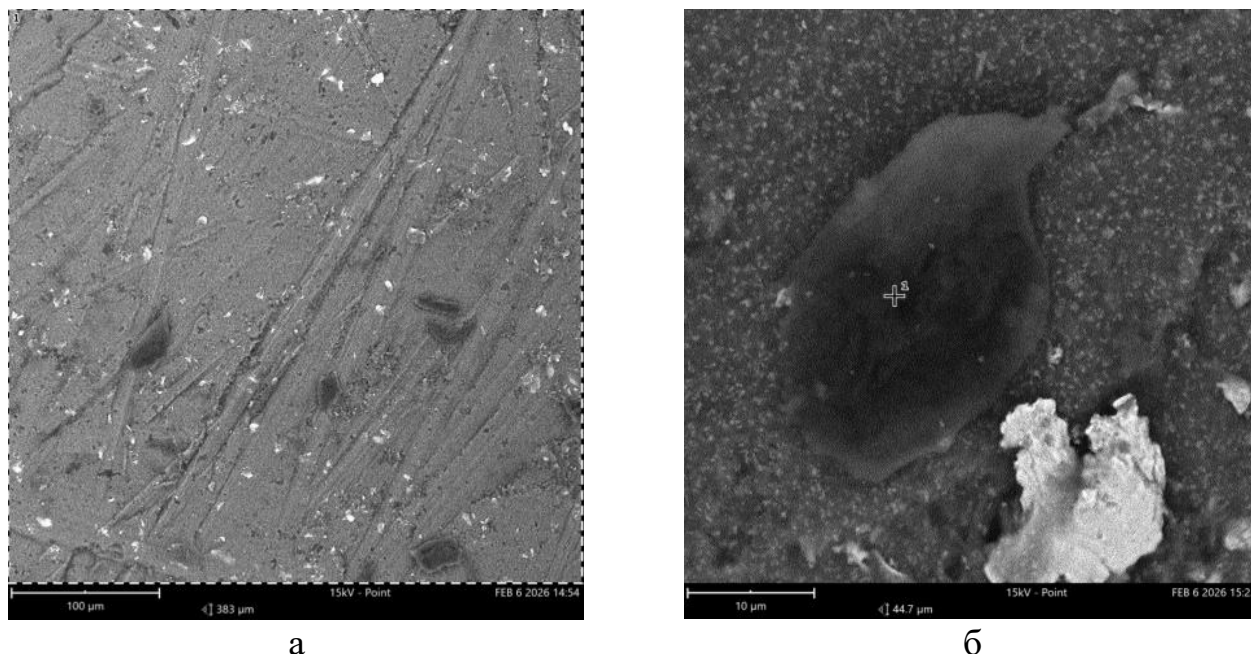
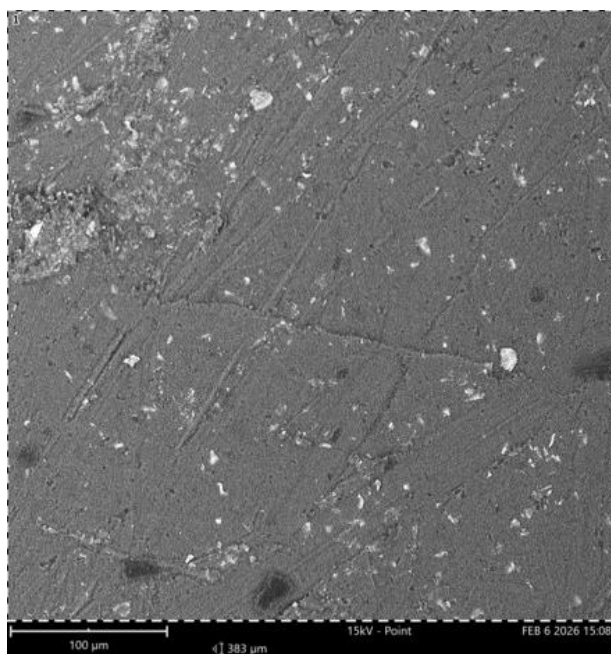


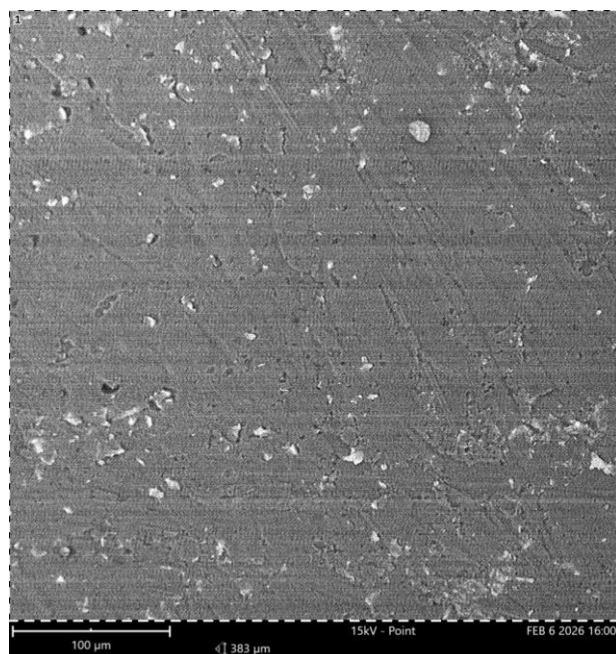
Рисунок 3.2 – ЭДС-спектры из разных фторопластовых покрытий и разных областей фторопластового покрытия: а) модифицированного УНТ, до дополнительной УЗ-обработки; б) агломерат углерода [66]

Для покрытия, модифицированного только углеродными нанотрубками, характерно наличие агломерированных участков углеродной фазы (рисунок 3.3, а).

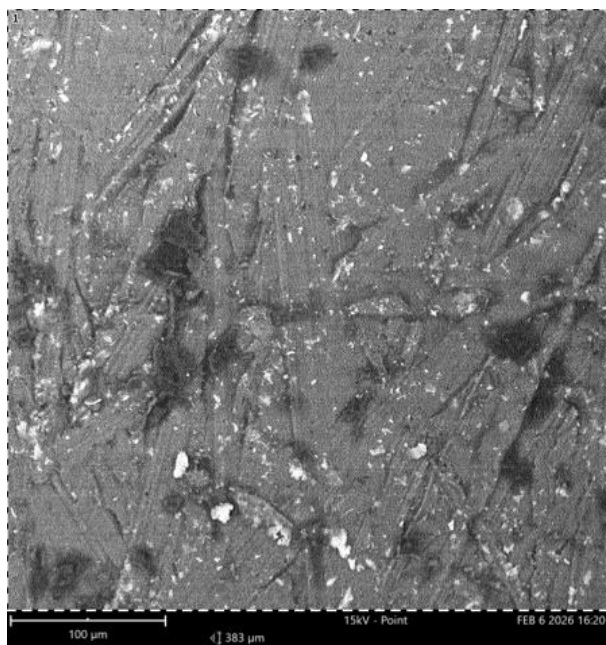
Несмотря на то что введение УНТ в целом улучшает барьерные свойства покрытия, микроструктура такого материала не является полностью однородной. Наблюдаемые агломераты свидетельствуют о неполном диспергировании нанотрубок в объёме полимерной матрицы, вследствие чего отдельные локальные области могут отличаться по плотности, степени сшивки и внутренним напряжениям. Именно границы углеродных агломератов рассматриваются как потенциальные зоны облегчённого проникновения водорода по межфазным границам.



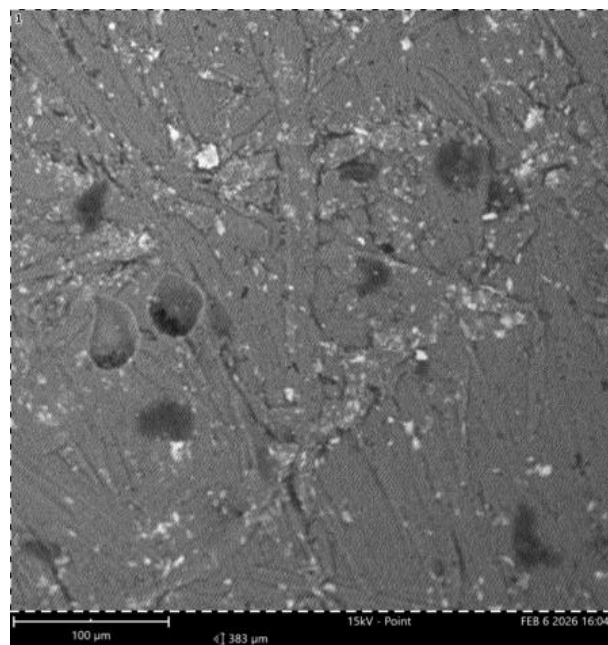
а



б



в



г

Рисунок 3.3 – Структуры фторопластовых покрытий с нанодобавками:

а) УНТ; б) УНТ+ β -SiC; в) УНТ+h-BN; г) УНТ+ β -SiC+h-BN [98]

При введении h-BN структура покрытия становится ещё более неоднородной (рисунок 3.3, в), так как h-BN плохо диспергируется в системе и совместно с УНТ образует крупные гетероагломераты сложного строения [41]. h-BN является графитоподобной структурой со слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между слоями, вызывающим агломерацию наночешуек. h-BN не

образует ковалентных связей с УНТ, но при сближении этих частиц возникают диполь-дипольные и индуцированные взаимодействия, которые могут быть даже сильнее, чем Ван-дер-Ваальсовы силы. Усиление агломерации именно в смеси УНТ и h-BN вызвано их различной формой, в результате чего одномерные гибкие нанотрубки могут образовывать пространственные структуры с плоскими поверхностями нитрида бора. Это создаёт трёхмерную сетку агломератов, где каждый тип частиц удерживает другой. Энергетически это выгоднее, чем образование отдельных агломератов в виде пучков УНТ и стопок h-BN, так как площадь контакта разнородных поверхностей больше. Поэтому частицы h-BN и УНТ, не образующие ковалентных связей, под действием Ван-дер-Ваальсовых сил собираются в смешанные гетероагрегаты, которые имеют сложную форму и могут быть довольно крупными. Такие агломераты обладают развитой и шероховатой поверхностью, которая плохо смачивается полимерной матрицей в процессе формирования покрытия. В результате вокруг подобных включений могут возникать микротрещины, пустоты и несплошности, формирующие дефектную сеть в объёме защитного слоя. Такие дефекты становятся предпочтительными каналами для ускоренного проникновения водорода, снижая общий защитный эффект покрытия даже при сравнительно низком коэффициенте объёмной диффузии [66]. Следовательно, для состава УНТ+h-BN ключевой проблемой является недостаточно равномерное распределение наномодификаторов и связанное с этим повышение структурной дефектности. Морфологическая неоднородность ограничивает реализацию потенциального барьерного эффекта наночастиц. Барьерный эффект от УНТ+h-BN в покрытии нивелируется дефектными областями, формирующими непрерывные пути для водорода.

Иная картина наблюдается для покрытия, содержащего УНТ и β -SiC. Отсутствие Si в большинстве анализов говорит о том, что наночастицы β -SiC распределены достаточно равномерно в полимерной матрице (не видны на ЭДС-спектрах). Ковалентные связи Si-C удерживают УНТ на поверхности частиц SiC, что препятствует их агломерации и обеспечивает более равномерное

распределение наномодификаторов в полимерной матрице. Благодаря этому покрытие приобретает более однородную морфологию (рисунок 3.3, б), а вероятность появления непрерывных дефектных каналов для транспорта водорода снижается. Поэтому наряду с барьерным эффектом структурная однородность и низкая дефектность покрытия являются основными факторами, обеспечивающими снижение как коэффициента диффузии, так и стационарного потока водорода.

Трёхкомпонентная система УНТ+ β -SiC+h-BN занимает промежуточное положение с точки зрения структуры и дефектности. Совместное присутствие β -SiC и h-BN вместе с УНТ формирует более сложную морфологию модифицированного слоя, что повышает извилистость диффузионного пути. Однако присутствие h-BN сохраняет склонность к агломерации, а значит, полностью устранить локальные дефектные участки даже за счет взаимодействия с β -SiC не удаётся (рисунок 3.3, г). Нанодобавка β -SiC снижает агломерацию нанотрубок с h-BN, однако не исключает её полностью, поэтому в структуре покрытия по-прежнему сохраняются участки повышенной дефектности, служащие каналами для проникновения водорода.

3.4 Определение коэффициентов эффективности снижения диффузии и диффузионного потока водорода через образцы с покрытиями

Для сравнительной количественной оценки эффективности защитных покрытий на основании анализа экспериментальных данных электрохимических исследований, представленных в таблице 3.1, по формулам (2.4 - 2.9) были рассчитаны коэффициенты снижения диффузии (DRF) и диффузионного потока (PRF), а также были определены эффективности снижения диффузии и потока водорода η_D и η_I для всех исследованных материалов. Для удобства сопоставления защитных свойств наномодифицированных покрытий расчетные параметры оценки их эффективности сведены в таблицу 3.2. Эти параметры позволяют перейти от простого описания экспериментальных величин $D_{эфф}$ и $J(t)$ к сопоставимой системе критериев сравнения покрытий различного состава по их

способности ограничивать как объёмную диффузию водорода, так и его проникновение через образец в стационарном режиме.

Таблица 3.2 - Параметры оценки эффективности барьерных свойств покрытий с наномодификаторами [98]

Состав покрытия	$h_{по},$ мкм	$D_{эфф} \times 10^6,$ $см^2/с$	$J(t) \times 10^{12},$ $моль/(с \cdot см^2)$	DRF	JRF	$\eta_D, \%$	$\eta_J, \%$	η_J/η_D
УНТ+ β -SiC+h-BN	105	0,16	3,37	11,21	2,51	91,08	60,2	0,66
УНТ+ β -SiC	84	0,187	1,12	9,55	7,58	89,53	86,8	0,97
УНТ+h-BN	81	0,27	4,98	6,63	1,67	84,92	40	0,47
УНТ	84	0,235	1,79	7,61	4,80	86,86	79,2	0,91
h-BN	101	0,68	3,67	2,70	2,32	62,91	56,82	0,90
β -SiC	98	0,2	3,82	9,29	2,23	89,23	55,06	0,62
Сталь 20 +ФП-566	90	0,763	5,80	2,35	1,47	57,37	31,76	0,55
Сталь 20 + ГП	40	0,59	8,89	3,03	2,09	67,0	52,1	0,78
Сталь 20	-	1,79	18,58					

Коэффициент DRF характеризует, во сколько раз покрытие снижает эффективный коэффициент диффузии водорода по сравнению со сталью без покрытия, тогда как JRF показывает, во сколько раз уменьшается стационарный диффузионный поток. Чем выше значения DRF и JRF , тем сильнее покрытие препятствует переносу водорода через металлическую подложку [98]. Показатели η_D и η_J выраженные в процентах, позволяют интерпретировать тот же эффект в более наглядной форме как степень снижения диффузии и потока относительно исходного стали без покрытия.

Для графитового покрытия «Сталь 20 + ГП» получены значения $DRF = 3,14$ и $JRF = 1,06$, а соответствующие эффективности составляют $\eta_D = 68,15\%$ и $\eta_J = 5,65\%$. Эти результаты показывают, что даже простое графитовое покрытие незначительное снижение переноса водорода по сравнению с модифицированными фторопластовыми композициями. При этом снижение потока уступает уменьшению диффузии вследствие дефектности или низкой эффективности

Покрытие с УНТ имеет уже значительно более высокие значения $DRF = 7,61$ и $JRF = 4,8$. Эффективность снижения диффузии для УНТ составляет $86,86\%$, а

стационарного потока — 79,2%. Композиция с УНТ не только заметно тормозит диффузию водорода в покрытии, но и существенно уменьшает стационарный поток водорода. Нанотрубки создают развитую и извилистую траекторию массопереноса, увеличивая сопротивление прохождению водорода через полимерный слой.

Для покрытия УНТ+h-BN получены значения $DRF = 6,63$ и $JRF = 1,67$, а также $\eta_D = 84,92\%$ и $\eta_J = 40\%$. Несмотря на высокую эффективность снижения диффузии, этот состав заметно уступает композиции с УНТ в снижении стационарного потока. Большая диспропорция между эффективностью снижения диффузии η_D и потока η_J является признаком того, что покрытие сохраняет способность ограничивать объёмную диффузию, но одновременно содержит крупные гетероагломераты в полимерной матрице. Вокруг них образуются несплошности и пустоты, являющиеся каналами для диффузии водорода. Поэтому барьерный потенциал наночастиц реализуется только частично из-за неоднородности структуры.

Наибольшее снижение проницаемости среди всех исследованных покрытий обеспечивает состав УНТ+ β -SiC. Для него определены $DRF = 9,55$ и $JRF = 7,58$, а значения эффективности составляют $\eta_D = 89,53\%$ и $\eta_J = 86,8\%$. Это покрытие почти в десять раз снижает эффективную диффузию и более чем в 7,5 раз уменьшает стационарный поток водорода относительно стали без покрытия. Благодаря высокому значению JRF эта композиция перспективна для практического применения, так как в условиях длительной эксплуатации именно стационарный поток в основном определяет суммарные потери водорода.

Трёхкомпонентная композиция УНТ+ β -SiC+h-BN характеризуется максимальным коэффициентом снижения диффузии $DRF = 11,21$ и эффективностью $\eta_D = 91,08\%$. Это свидетельствует о самом сильном торможении процесса диффузии в объёме покрытия. Однако коэффициент снижения потока для неё составляет $JRF = 2,51$, а $\eta_J = 60,2\%$, по которым она существенно уступает композиции УНТ+ β -SiC. Следовательно, трёхкомпонентное покрытие даже при

лучшем результате по подавлению диффузии уступает в эффективности снижения водородопроницаемости в стационарном режиме.

Таким образом, изображения структуры покрытий, приведенные на рисунке 3.3, позволяют установить корреляцию между типом наномодификатора, склонностью к коагуляции, наличием дефектов и повышенной проницаемостью покрытия. Полученные закономерности полностью согласуются с данными электрохимических измерений водопроницаемости. Отношение η_J/η_D является критерием количественной оценки влияния состава нанодобавок на их склонность к агломерации и дефектность фторопластового покрытия, где η_J отражает барьерный эффект наполнителей и равномерность их распределения, тогда как η_D более чувствителен к наличию сквозных дефектов, через которые поток водорода может быть существенно выше, чем через основной объём полимера. Для графитового покрытия отношение 0,08, для УНТ — 0,91, для УНТ+h-BN — 0,47, для УНТ+ β -SiC — 0,97, для УНТ+ β -SiC+h-BN — 0,66.

Если отношение η_J/η_D близко к единице или превышает её, это означает, что снижение диффузии эффективно реализуется и в снижении фактического потока, то есть структура покрытия остаётся достаточно однородной и не содержит большого числа дефектных каналов. Именно такая картина наблюдается для покрытий с УНТ и особенно с УНТ+ β -SiC, где отношение 0,97. Это свидетельствует о том, что барьерный механизм работает согласованно как на уровне объёмной диффузии, так и на уровне стационарной проницаемости.

Напротив, уменьшение отношения η_J/η_D указывает на то, что часть потенциального барьерного эффекта теряется из-за дефектности структуры. Для покрытия с h-BN это проявляется в менее выраженном снижении потока при хорошем снижении диффузии, что объясняется наличием гетероагломератов, пустот и микротрещин. Для трёхкомпонентной композиции УНТ+ β -SiC+h-BN снижение потока выше, чем у УНТ+h-BN, что подтверждает лишь частичную компенсацию неблагоприятного влияния h-BN на агломерацию УНТ за счёт добавки β -SiC [98].

Таким образом, коэффициенты DRF и JRF , а также показатели η_D , η_J и отношение η_J/η_D , образуют удобную и информативную систему критериев для анализа эффективности покрытий. Они позволяют не только распределять исследованные составы по степени снижения диффузии и потока водорода, но и выявлять влияние структурной неоднородности и дефектности на проницаемость материала. По совокупности этих показателей наиболее эффективным покрытием является композиция УНТ+ β -SiC, сочетающая высокий барьерный эффект, минимальную склонность к агломерации и наибольшее снижение стационарного потока водорода.

3.5 Оценка эффективности снижения потерь водорода при нанесении внутренних модифицированных фторопластовых покрытий

Относительное снижение приведённых потерь водорода через стенку трубопровода, выражаемое безразмерным коэффициентом K , рассчитывается по формулам (2.10 – 2.12). Оно отражает эффективность снижения потерь барьерным слоем за определенный промежуток времени. Значения коэффициента K , рассчитанные на момент времени выхода на стационарный режим диффузии водорода через покрытие (t_{nep}) отображены в таблицах 3.1 и 3.2. Зависимости коэффициента K от времени для наиболее показательных составов, отражающие эффективность снижения ими потерь водорода через стенку трубопровода при его транспортировании, представлены на рисунке 3.4.

По мере роста времени все покрытия сначала быстро повышают барьерный эффект, а затем переходят в квазистационарный режим, где различия между составами становятся устойчивыми. Такой характер кривых означает, что на раннем этапе заметную роль играет переходный режим диффузии, а на больших временах определяющим становится стационарный перенос водорода через покрытие. Именно поэтому после начального участка линии почти горизонтальны: система достигает режима, при котором барьерные свойства уже полностью проявились, и дальнейшее накопление времени почти не меняет относительную эффективность защиты.

По мере роста времени все покрытия сначала быстро повышают барьерный эффект, а затем переходят в квазистационарный режим, где различия между составами становятся устойчивыми. Такой характер кривых означает, что на раннем этапе заметную роль играет переходный режим диффузии, а на больших временах определяющим становится стационарный перенос водорода через покрытие.

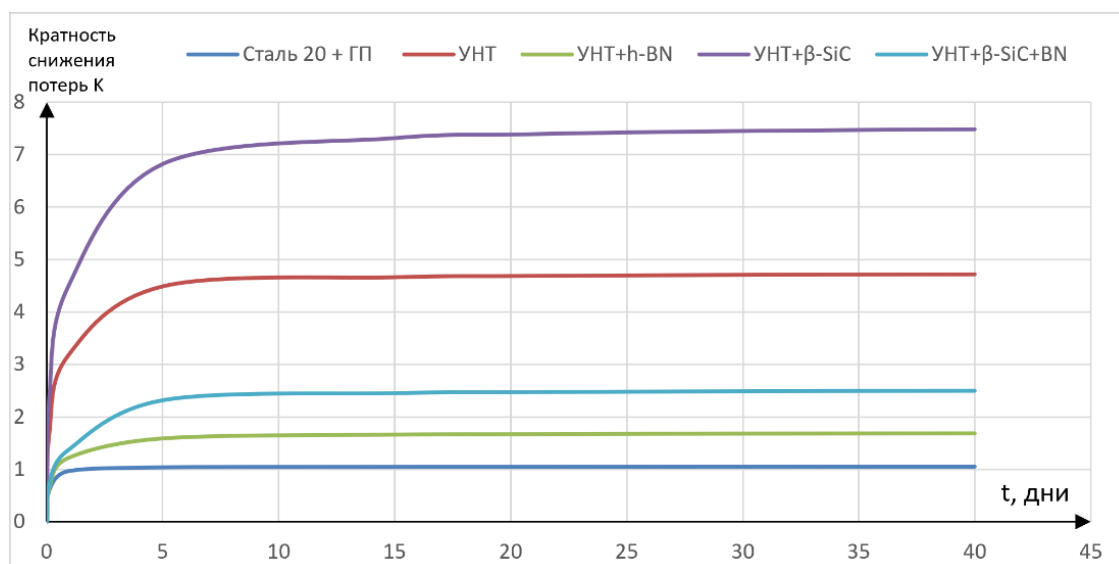


Рисунок 3.4 – Эффективность снижения потерь барьерным слоем
(составлено автором)

Именно поэтому после начального участка линии почти горизонтальны: система достигает режима, при котором барьерные свойства уже полностью проявились, и дальнейшее накопление времени почти не меняет относительную эффективность защиты.

Самая низкая и почти горизонтальная кривая соответствует покрытию «Сталь 20 + ГП», для которого кратность снижения потерь держится примерно на уровне около 1. Это согласуется с данными таблицы Таблица , где графитовое покрытие имеет минимальные среди покрытых образцов показатели снижения потока: $JRF = 1,06$ и $\eta_J = 5,65\%$, то есть его вклад в уменьшение водородных потерь ограничен.

Кривая для УНТ располагается значительно выше и быстро выходит на плато примерно в интервале 4–5. Это соответствует высокой эффективности покрытия с углеродными нанотрубками, для которого $JRF = 4,8$ и $\eta_J = 79,2\%$, а

значит, покрытие существенно уменьшает водородопроницаемость и реальные потери водорода по сравнению со сталью без покрытия.

Линия УНТ+h-BN занимает промежуточное положение и выходит на плато заметно ниже, чем для УНТ. Такая картина согласуется с тем, что система с h-BN уступает по снижению стационарного потока покрытию с УНТ, в связи с образованием агломератов, пустот и микротрещин, через которые водород проходит быстрее.

Максимальному уровню соответствует кривая для состава УНТ+ β -SiC, и она достигает уровня в районе 7,5. Это полностью соответствует результатам по снижению потока водорода, согласно которым для покрытия УНТ+ β -SiC получены максимальные значения $JRF = 7,58$ и $\eta_I = 86,8\%$, а высокая эффективность связана с более равномерным распределением нанодобавок и подавлением агломерации УНТ за счёт взаимодействия с β -SiC.

Кривая УНТ+ β -SiC+h-BN располагается между УНТ+h-BN и УНТ, выходя на плато примерно в районе 2,5. Это в целом согласуется с тем, что трёхкомпонентная система сохраняет выраженный барьерный эффект, но по реальному снижению стационарных потерь уступает двухкомпонентному составу УНТ+ β -SiC. Это связывается с тем, что присутствие h-BN даже при наличии β -SiC не устраняет полностью структурную неоднородность покрытия.

3.6 Выводы по главе 3

1. На основании проведенных исследований установлено повышение эффективности снижения диффузии (до 11,24 раз) и потока водорода (до 7,58 раз) через фторполимерное покрытие на базе фторопластовой эмали ФП-566 посредством введения модифицирующих добавок – УНТ, β -SiC и h-BN и фотоинициатора 819 (по 0,5 мас.% каждого). Выявлена взаимосвязь между наблюдаемыми углеродными агломератами в модифицированном фторопластовом покрытии и снижением диффузии и проницаемости водорода через него.

2. Установлено, что нанесение внутренних защитных покрытий на сталь 20 во всех случаях снижает интенсивность проникновения водорода по сравнению с металлом без покрытия, что подтверждается уменьшением эффективного

коэффициента диффузии и стационарного диффузионного потока, а также увеличением времени запаздывания и времени выхода на стационарный режим. Наихудшими барьерными свойствами характеризуется сталь без покрытия, тогда как все модифицированные фторопластовые системы обеспечивают существенно более высокий уровень защиты.

3. Показано, что барьерная эффективность покрытия определяется не только его толщиной, но и составом модифицирующих добавок. Наибольшее улучшение барьерных свойств достигается при введении углеродных нанотрубок и особенно УНТ+ β -SiC, тогда как h-BN повышает проницаемость из-за склонности к агломерации УНТ и h-BN.

4. Анализ структуры покрытий подтвердил, что их эффективность определяется равномерностью распределения нанодобавок в полимерной матрице и отсутствием выраженных дефектов. Агломерация частиц, особенно характерная для систем с h-BN, приводит к формированию пустот, микротрещин на межфазных границах, которые становятся предпочтительными каналами для ускоренного проникновения водорода.

5. Установлено, что композиция УНТ+ β -SiC за счёт более равномерного распределения компонентов и снижения склонности УНТ к агломерации обеспечивает наиболее эффективное сочетание высокого барьерного эффекта и низкой дефектности, что делает её лучшей по совокупности эксплуатационных характеристик.

6. Расчёт коэффициентов снижения диффузии DRF и диффузионного потока JRF показал, что все исследованные покрытия уменьшают диффузионные потери водорода, однако степень их снижения различна. Наилучшие результаты по снижению стационарного потока водорода JRF получены для покрытия УНТ+ β -SiC (в 7,58 раз), тогда как трёхкомпонентная система УНТ+ β -SiC+h-BN показывает максимальное (в 11,21 раз) торможение объёмной диффузии DRF , но уступает по уменьшению проницаемости (в 2,51 раза) из-за влияния структурной неоднородности.

7. Параметры эффективности η_D и η_J , а также их соотношение η_J/η_D , являются критериями оценки качества барьерных покрытий. Значения η_J/η_D , близкие к единице, свидетельствуют о согласованности барьерного эффекта η_D и низкой дефектности покрытия η_J , тогда как уменьшение этого отношения указывает на наличие структурных несовершенств, снижающих практическую эффективность защиты.

8. Анализ снижения потерь водорода во времени показал, что барьерный эффект проявляется на ранних стадиях процесса, после чего система выходит на стационарный режим. В долгосрочной перспективе именно стационарный диффузионный поток определяет суммарные потери водорода, поэтому при практической оценке покрытий наибольшее значение имеют коэффициент JRF и эффективность η_J .

9. Установлено, что применение разработанных фторполимерных покрытий позволяет существенно сократить объём водорода, проходящий через стенку стальной трубы (до 7,5 раз). Достигнуто значительное повышение эффективности снижения диффузии (до 11,21 раз) и потока водорода (до 7,58 раз), что подтверждает перспективность использования таких покрытий для внутренней защиты трубопроводов в водородной энергетике.

10. По совокупности всех рассмотренных результатов наиболее перспективным покрытием является композиция на основе УНТ+ β -SiC. Данный состав сочетает высокое снижение диффузии (в 9,55 раз), минимальный стационарный поток (в 7,58 раз), благоприятную морфологию и наилучшее практическое уменьшение потерь водорода (до 7,5 раз), что делает его наиболее эффективным вариантом для дальнейшего применения.

11. Таким образом, проведённые исследования показали, что модификация фторопластовых внутренних покрытий нанодобавками является эффективным направлением повышения водородостойкости стальных трубопроводов. Наиболее важным условием высокой защитной способности является формирование однородной, плотной и малодефектной структуры покрытия, а наилучший результат в работе достигнут для системы УНТ+ β -SiC, обеспечивающей максимальное снижение потерь водорода в условиях длительной эксплуатации.

ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ АДГЕЗИИ И ПОВЫШЕНИЯ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ ПОСРЕДСТВОМ НАНЕСЕНИЯ ГРУНТОВОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

4.1 Обоснование выбор грунтовочного слоя покрытия

Выбор материал грунтовочного слоя для барьерных покрытий основан на ряде факторов, где первоочередным является обеспечение достаточной адгезии фторопластового покрытия. Также важна совместимость грунтовочного и фторопластового покрытия в условиях эксплуатации (температура, агрессивность среды и т.д.). Для наиболее эффективного снижения проницаемости водорода также важно, чтобы фторопластовое покрытие с грунтовочным слоем обладало достаточно высокими барьерными свойствами.

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 [9]) находятся в диапазоне от 5 МПа (нанесённые в трассовых условиях) до 7 МПа (нанесённые в заводских условиях покрытия усиленного типа).

Для фторопластовых покрытий химически совместимыми грунтовками являются акриловый грунт «ЯрЛИ coat 0349» и фосфатирующий грунт «Ферролекс Profi «Барьер». Необходимо оценить влияние выбранных грунтовок на повышение адгезии фторопластовых покрытий к стальной подложке и снижение проницаемости водорода. Наиболее перспективным для этих целей представляется, исходя из литературного обзора, алюминиевый адгезионный слой, обладающий достаточно высокими барьерными свойствами [98] и лучшей адгезией к фторопласту по сравнению со сталью. Повысить адгезию фторопластового покрытия к поверхности алюминия можно за счет формирования функционального гидратированного слоя AlOOH в процессе кипячения в воде. Этот слой создает функциональные группы $-\text{OH}$, с которыми будет химически взаимодействовать фторопластовое покрытие.

Далее в последующих разделах главы 4 представлена сравнительная оценка эффективности применяемых грунтовочных слоев с точки зрения повышения

адгезии фторопластового покрытия и снижения суммарной проницаемости водорода через стенку стального трубопровода с покрытием.

4.2 Оценка адгезии фторопластового покрытия к стальной поверхности и к грунтовочному слою

Адгезионная прочность покрытий при наводороживании оценивалась методом отрыва (ГОСТ 32299-2025 [7]). Для измерения адгезии применялся гидравлический адгезиметр Hydraulic Adhesion Tester. Адгезию методом отрыва оценивали по минимальному растягивающему усилию, приложенному перпендикулярно поверхности, вызывающему отрыв по самым непрочным границе раздела или слое покрытия. К покрытию приклеивали цилиндрические грибки, а затем образец испытывали на отрыв и измеряли усилие, необходимое для разрушения покрытия. На месте разрушения определяли характер отрыва: адгезионный по границе слоев или по границе покрытие-подложка или когезионный внутри одного из слоев.

Результаты испытаний на адгезию к стальной подложке различных фторопластовых покрытий с модификаторами и без них и с различными грунтовочными слоями приведены в таблице 4.1.

Результаты испытаний на адгезию показывают, что способ подготовки подложки и тип промежуточного грунтовочного слоя существенно влияют на прочность сцепления основного фторопластового покрытия с основанием. В таблице 4.1 сопоставлены варианты нанесения покрытия непосредственно на пескоструйно обработанную сталь, а также на акриловый, фосфатный и бёмитно-алюминиевый грунт Al–AlOOH. Сравнение этих систем позволяет оценить не только абсолютные значения адгезионной прочности, но и механизм разрушения, характеризуемый долей адгезионного отрыва (АО) и когезионного отрыва (КО).

Для покрытий, нанесённых без грунта на пескоструйно обработанную поверхность, характерны наименьшие значения адгезионной прочности и преобладание адгезионного механизма разрушения. Так, для эмали ФП-566 адгезионная прочность на отрыв составляет 4,52 МПа при 69% адгезионного отрыва, а для модифицированных систем значения находятся в диапазоне от 4,75

до 5,81 МПа при 60–66% АО. Это означает, что самой слабой зоной в таких образцах является именно граница раздела между стальной подложкой и покрытием, то есть сцепление полимерного слоя с металлом остаётся низким.

Таблица 4.1 – Адгезия исследованных покрытий (составлено автором)

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 coat 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

Для покрытия с УНТ без грунта адгезионная прочность составляет 5,3 МПа при 64% АО, для состава УНТ+ β -SiC – 5,81 МПа при 66% АО, для УНТ+h-BN – 5,51 МПа при 60% АО, а для УНТ+h-BN+ β -SiC – 4,75 МПа при 64% АО. Эти данные показывают, что модификация самого фторопластового слоя может несколько повышать прочность сцепления по сравнению с немодифицированной эмалью, однако без промежуточного грунта характер разрушения остаётся в основном адгезионным. Следовательно, одной лишь модификации фторопласта недостаточно для кардинального улучшения межфазного взаимодействия с металлической подложкой.

Применение акрилового грунта «ЯрЛИ coat 0349» приводит к заметному повышению адгезии и одновременно меняет механизм разрушения. Для системы с УНТ прочность увеличивается до 5,82 МПа при 77% КО, для УНТ+ β -SiC – до 6,36 МПа при 90% КО, для УНТ+h-BN – до 5,71 МПа при 75% КО, а для УНТ+h-

BN+ β -SiC – до 6,24 МПа при 83% КО. Преобладание когезионного отрыва говорит о повышении прочности межфазного контакта между покрытием и грунтом по сравнению с прочностью разрушения самого покрытия или грунтовочного слоя и является признаком более качественной адгезионной связи.

Более высокие результаты достигаются при использовании фосфатного грунта «Ферролекс Profi «Барьер». Для составов с УНТ, УНТ+ β -SiC, УНТ+h-BN и УНТ+h-BN+ β -SiC значения адгезионной прочности составляют соответственно 7,32; 7,86; 6,95 и 7,16 МПа, при этом доля когезионного отрыва возрастает до 84–89%.

Наилучшие показатели адгезии наблюдаются в композиции с грунтовочным слоем Al–AlOОН. Для покрытия с УНТ прочность составила 7,85 МПа при 82% КО, для УНТ+ β -SiC – 8,42 МПа при 85% КО, для УНТ+h-BN – 7,58 МПа при 80% КО, а для УНТ+h-BN+ β -SiC – 8,22 МПа при 84% КО. Таким образом, именно слой Al–AlOОН обеспечивает наибольшее значение адгезионной прочности для всех исследованных составов, а характер разрушения в основном становится когезионным, что свидетельствует о высокой прочности контакта на межфазных границах.

Важно отметить сочетание слоя Al–AlOОН и УНТ+ β -SiC, при котором достигается максимальное значение адгезионной прочности - 8,42 МПа, что выше, чем при использовании других сочетаний составов в композиционном фторопластовом покрытии. Значит, обеспечение минимального количества дефектов сказывается не только на барьерных свойствах покрытия в целом, но и на адгезии. Это подтверждается обратным случаем с составами, содержащими УНТ и h-BN. В этом случае адгезия принимает меньшее значение по сравнению для всех грунтов, что, наиболее вероятно, связано с дефектностью полимерного покрытия в виде больших скоплений агломератов, который становятся очагами отрыва покрытия от поверхности под действием нагрузки. Для УНТ+h-BN+ β -SiC сохраняется положение по адгезионной прочности среди других составов, как и в случае с диффузией водорода через покрытия.

Переход от адгезионного к когезионному механизму разрушения имеет важное значение. В таком случае, адгезия определяется прочностью самого покрытия, а не прочностью сцепления с металлом, что свидетельствует о правильном выборе грунтовочного слоя.

Таким образом, результаты испытаний показывают, что нанесение грунтовочного слоя существенно повышает адгезию фторопластового покрытия по сравнению с непосредственным нанесением на сталь для всех предложенных типов грунтовок. Наиболее эффективным оказался слой Al-AlOOH , обеспечивающий максимальные значения адгезионной прочности и преимущественно когезионный характер отрыва. Это позволяет рассматривать бёмитно-алюминиевый грунт как предпочтительную межфазную основу для формирования многослойного защитного покрытия с улучшенными механическими и барьерными свойствами.

4.3 Оценка структуры формируемого грунтовочного слоя Al-AlOOH

Структура грунтовочного слоя Al+AlOOH исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) (рисунок 4.1, рисунок 4.2), что позволило оценить не только морфологию покрытия, но и пространственное распределение основных элементов в многослойной системе. Полученные результаты по адгезии AlOOH/ФП-566 согласуются с данными электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС). На снимке (рисунок 4.1) на границе AlOOH/ФП-566 отсутствуют видимые зазоры и несплошности, а фторопластовая эмаль хорошо смачивает микрорельеф гидратированного слоя. Кроме того, указывалось, что бёмитный слой может образовывать водородные связи с фторсодержащими фрагментами фторопласта, что дополнительно повышает адгезию. Следовательно, результаты адгезионных испытаний согласуются со структурно-химической интерпретацией, полученной по данным СЭМ-ЭДС.

По данным рентгеноспектрального анализа в образце отчётливо выделяются три основные области (рисунок 4.1, б): стальная подложка, промежуточный

алюминиевый слой и наружное фторопластовое покрытие. Такое разделение фаз свидетельствует о межфазной границе, которая одновременно выполняет адгезионную и барьерную функции.

На представленных снимках (рисунок 4.1, а, б) не выявлено видимого зазора между слоем Al/AlOOH и областью, в которой детектируется фтор фторопластового покрытия. Отсутствие отчётливых разрывов, отслоений и несплошностей на границе AlOOH/ФП-566 свидетельствует о хорошем контакте между грунтовочным и фторопластовым покрытием. Это означает, что при формировании многослойного покрытия фторопластовая эмаль эффективно смачивает поверхность гидратированного слоя и заполняет её микрорельеф, снижая вероятность образования межфазных пустот, которые могут стать зонами концентрации напряжений и путями ускоренной диффузии водорода.

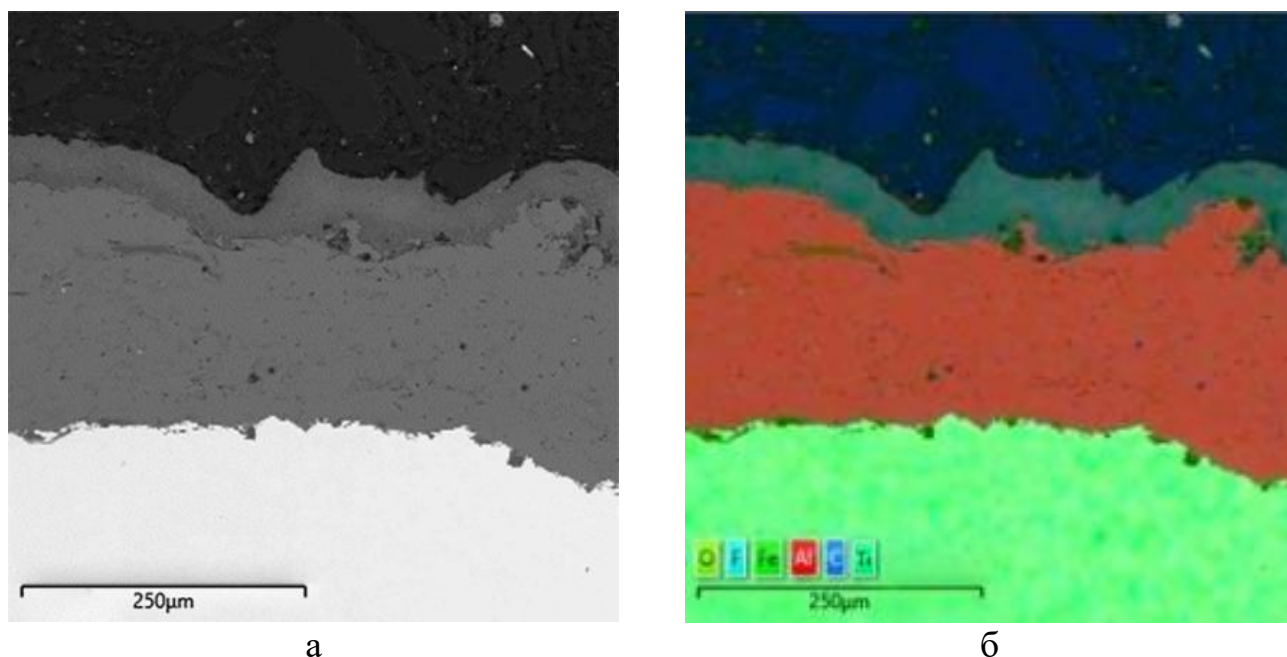


Рисунок 4.1 – Структура (а) и распределение элементов (б) во фторопластовом покрытии с Al–AlOOH грунтом [98]

На снимке на рисунке 4.2, в хорошо различима полоса алюминия, расположенная между областью стали и фторопластовым покрытием. Согласно оценке по масштабной линейке, толщина слоя Al достигает примерно 250 мкм, причём на исследованных участках он выглядит достаточно однородным по толщине.

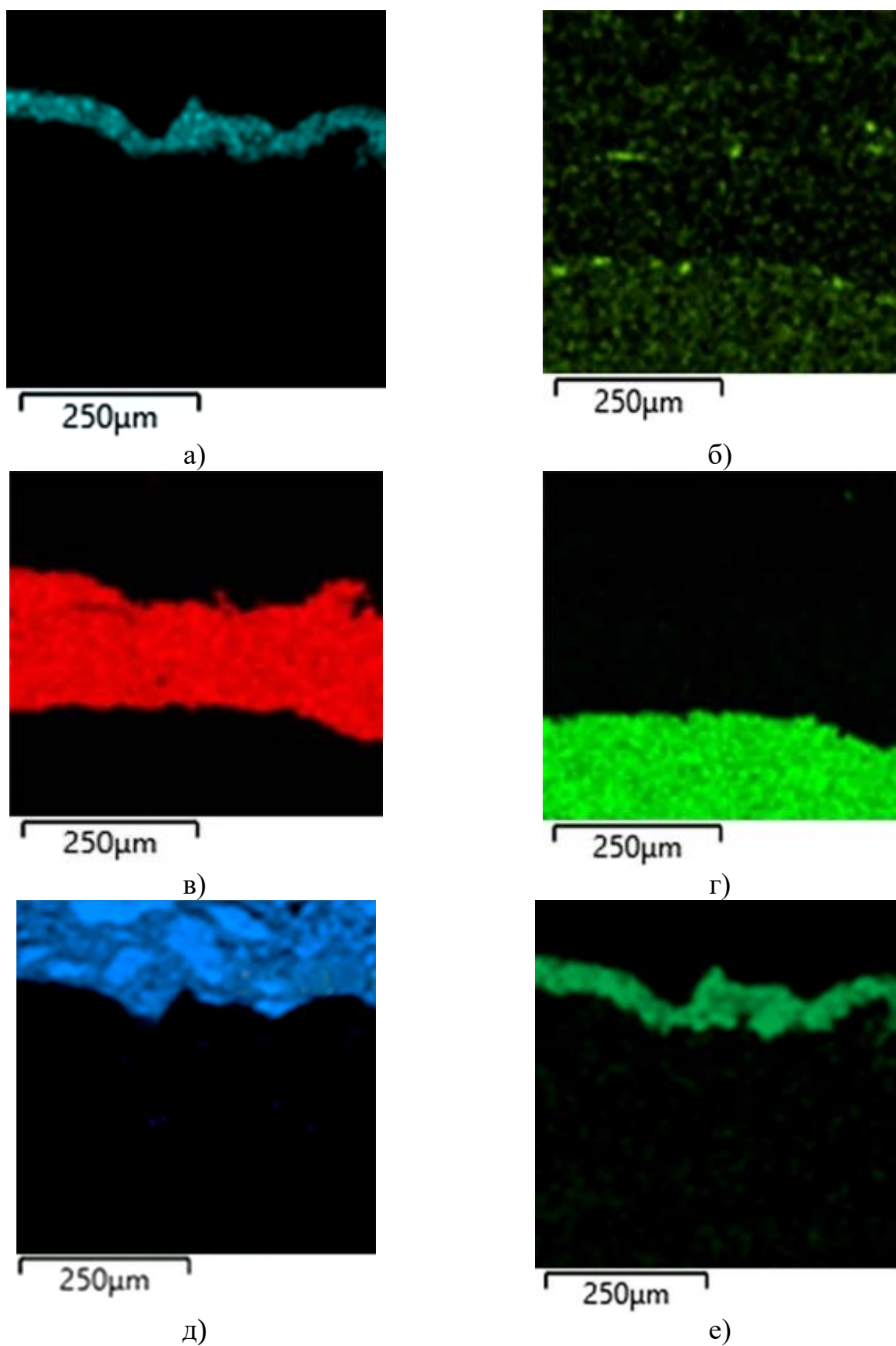


Рисунок 4.2 – Карта распределения элементов: а) F ($K\alpha_{1,2}$); б) O ($K\alpha_1$); в) Al ($K\alpha_1$); г) Fe ($K\alpha_1$), C ($K\alpha_{1,2}$), Ti ($K\alpha_1$) [98]

Грунтовочный слой сформирован как сплошная прослойка между стальной основой (рисунок 4.2, г) и наружным фторопластовым покрытием (рисунок 4.2, а). Энергодисперсионное картирование подтверждает чёткое разделение фаз по химическому составу. На картах распределения алюминия (рисунок 4.2, в) и железа (рисунок 4.2, г) отсутствуют признаки интенсивного перемешивания между стальной подложкой и грунтовочным слоем, а формируемый слой Al выполняет функцию полноценного межфазного барьера.

На карте распределения кислорода (рисунок 4.2, б) видно, что наиболее интенсивный сигнал кислорода сосредоточен не по всей толщине алюминиевого слоя, а преимущественно в его внешней зоне, прилегающей к фторопласту. Такая картина интерпретируется как признак присутствия тонкого поверхностного слоя AlOOH , то есть бёмита, сформированного на алюминиевой основе. Следовательно, грунтовочный слой состоит из массивного алюминиевого слоя, обеспечивающего механические и барьерные свойства, и тонкого гидратированного бёмитного слоя AlOOH на поверхности Al, участвующего в формировании прочной межфазной связи с фторопластом. Бёмитный слой AlOOH способен образовывать водородные связи преимущественно с фтором фторопласта, а не с химически инертным углеродом, полностью окруженным атомами фтора. Следовательно, присутствие AlOOH играет не только структурную, но и химико-адгезионную роль, повышая совместимость неорганического подслоя с полимерной матрицей.

В самом фторопластовом покрытии при этом сохраняются небольшие агломераты углерода (рисунок 4.2, д). Это наблюдение хорошо соотносится с предыдущей частью работы, где для модифицированных фторопластовых покрытий уже отмечалась склонность углеродных наноструктур к агломерации, а также связь этих агломератов с локальным ухудшением барьерных характеристик.

Стоит также отметить присутствие титана (рисунок 4.2, е) в составе фторопластового слоя, что связано с наличием белого пигмента в покрытии. Его карта распределения свидетельствует о равномерном распределении пигмента во фторопластовом слое, отделенном от Al/ AlOOH .

Таким образом, результаты СЭМ-ЭДС показывают, что грунтовочный слой Al/AlOОН формируется в виде сплошной, достаточно однородной и химически дифференцированной прослойки между стальной подложкой и фторопластовым покрытием. Алюминиевый подслой обеспечивает чёткое разделение стали и полимера, а тонкий поверхностный слой бёмита создаёт условия для прочного межфазного взаимодействия с фторопластом. Отсутствие видимых зазоров, несплошностей и сквозных каналов позволяет рассматривать такую структуру как качественную основу для повышения адгезии и барьерных свойств всей системы покрытия.

4.4 Сравнительная оценка барьерных свойств композиционных многослойных покрытий с различными адгезионными слоями и без них

Для оценки коэффициента диффузии водорода и проницаемости модифицированных фторопластовых барьерных покрытий с адгезионными слоями выполнены испытания на водородопроницаемость в ячейке Деванатана-Стачурски с графитовыми стержнями и хлорсеребряным электродом сравнения Ag/AgCl в растворе 0,1 М NaOH. Плотность тока наводороживания составляла 3,75 мА/см², площадь контакта раствора с поверхностью – 8,04 см². Рабочий потенциал составил 200 мВ [98]. Для обеспечения электропроводности при проведении эксперимента по наводороживанию в ячейке Деванатана-Стачурски на покрытия наносили тонкий слой графитового лака ГП (~5 мкм). Результаты испытаний модифицированных фторопластовых покрытий с адгезионными акриловым, фосфатным и Al-AlOОН слоями представлены на рисунке 4.3.

По результатам электрохимических испытаний по формулам (2.2 - 2.9) были получены значения основных диффузионных параметров покрытий, представленные в таблице 4.2.

В покрытии, модифицированном УНТ+β-SiC, фосфатный грунт снижает диффузию водорода DRF в 17,84 и снижает поток JRF до 8,10. Акриловый грунт менее значительно повышает барьерный эффект покрытия DRF до 11,1, но характеризуется низким JRF из-за дефектности акрилового слоя, возникшей, предположительно, из-за его частичной деструкции при перегреве выше 50°C при

УФ-отверждении поверхностного фторопластового слоя. Грунт Al-AlOOH, испытанный с различными комбинациями наномодификаторов во фторопластовом слое, продемонстрировал те же тенденции в многослойном покрытии.

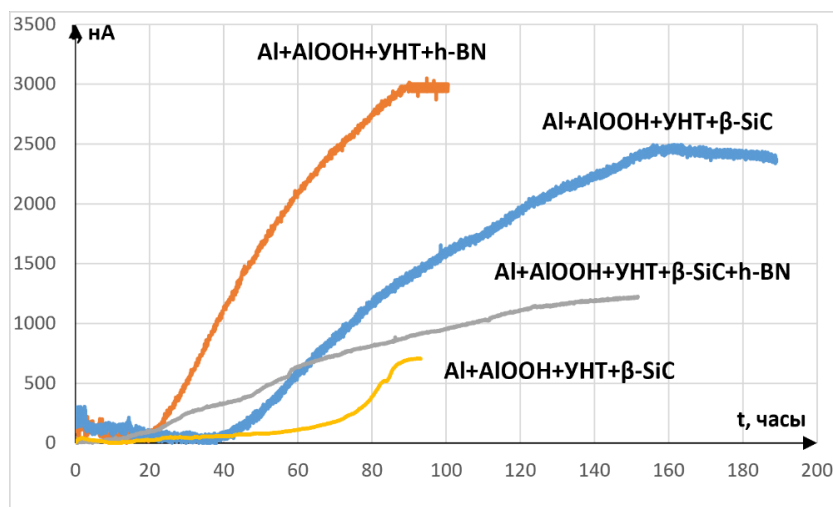


Рисунок 4.3 – Результаты испытаний покрытий с грунтовочными и барьерными слоями (составлено автором)

При этом для такой комбинации наблюдаются самые высокие значения DRF от 19,89 до 35,80 и JRF от 2,22 до 9,34, полностью соответствующих структурным особенностям фторопластового слоя, описанным в главе 3, обусловленных склонностью составов к агломерации. Наилучшим сочетанием барьерных свойств и низкой дефектности по-прежнему обладает комбинация УНТ+ β -SiC, где DRF = 29,83 и JRF = 9,34.

По значениям $\eta_D = 94,4\%$, $\eta_I = 87,65\%$ покрытие с фосфатным грунтом превосходит фторопластовое покрытие УНТ+ β -SiC ($\eta_D = 89,53\%$, $\eta_I = 86,8\%$) и уступает только покрытию того же состава с Al-AlOOH грунтом. Для акрилового грунта наблюдаются наименьшие значения $\eta_D = 91,0\%$, $\eta_I = 58,2\%$ из всех грунтов, где снижение потока значительно ниже, чем диффузии, что указывает на наличие локальных каналов проникновения водорода.

Таблица 4.2 – Сравнительная оценка барьерных свойств покрытий с наномодификаторами с адгезионными слоями и без них (составлено автором)

Образец	h_{no} , мкм	t_{lag} , ч	t_{nep} , 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_J , %	η_J/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

Таким образом, наибольшая эффективность снижения диффузионного потока (η_D) достигается с Al-AlOОН грунтом. Эффективность снижения проницаемости (η_I) максимальна у покрытия с УНТ+ β -SiC с фосфатным (87,65%) и Al-AlOОН (89,29%) грунтами. Наилучшее сочетание $\eta_I/\eta_D \approx 0,92-0,93$ также демонстрирует фторопласт с УНТ+ β -SiC с фосфатным и Al-AlOОН грунтами, поэтому эти покрытия эффективно работают как барьер и слабо чувствительны к дефектам.

Таким образом, акриловый грунт обеспечивает стабильные, но умеренные показатели барьерного эффекта, за счёт внутренних дефектов. Для фосфатного грунта значение коэффициента η_I/η_D ближе всего к единице, что свидетельствует о поддержании как и высоких барьерных свойств, так и наименьшим количеством дефектов. Для Al-AlOОН с комбинацией УНТ+ β -SiC это значения приблизительно такой же – $\eta_I/\eta_D \approx 0,92$. Рекомендуемыми составами для практического применения является фторопласт с УНТ+ β -SiC на фосфатном или Al-AlOОН грунтах, как обеспечивающие наилучший баланс защитных свойств.

4.5 Оценка эффективности снижения потерь водорода через систему покрытие–грунт–стальная подложка

Результаты оценки потерь водорода через стенку трубопровода с многослойными покрытиями, выражаемые безразмерным коэффициентом K , приведены на следующем графике (рисунок 4.4). Оценка потерь многослойных покрытий выполнена на основании расчетной программы для ЭВМ [40] учитывающей количество и толщину слоев, проницаемость и потери каждого слоя. Эффективность системы «покрытие–грунт–стальная подложка» с практической точки зрения определяется тем, насколько сильно она уменьшает количество водорода, проходящего через сталь в условиях длительной эксплуатации. В исследовании для этой цели использован показатель кратности снижения потерь K , а также коэффициент снижения стационарного потока JRF и эффективность η_I . Как и в третьей главе работы, такой подход основан на том, что в стационарном режиме потери водорода напрямую зависят от величины

диффузионного потока, а потому именно параметры потока оказываются наиболее информативными для инженерной оценки защитной способности покрытия.

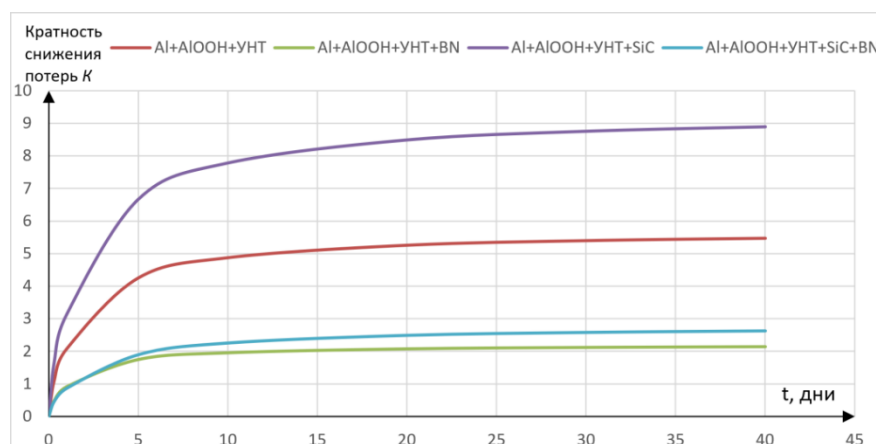


Рисунок 4.4 – Эффективность снижения потерь барьерным и адгезионным Al–AlOOH слоями (составлено автором)

Согласно данным таблицы 4.3, все исследованные многослойные системы с грунтовочным слоем Al+AlOOH обеспечивают заметное снижение потерь водорода по сравнению со сталью без покрытия. Однако степень этого снижения существенно зависит от состава основного фторопластового покрытия. Значения кратности снижения потерь K составляют 5,47 для системы с УНТ, 8,90 для УНТ+ β -SiC, 2,15 для УНТ+h-BN и 2,62 для УНТ+ β -SiC+h-BN.

Таблица 4.3 - Параметры оценки эффективности защитных свойств покрытий с наномодификаторами с Al–AlOOH грунтом и без (составлено автором)

Состав покрытия	h_{no} , мкм	$Deff \cdot 10^6$, см ² /с	$J(t) \cdot 10^{12}$, моль/(с·см ²)	DRF	JRF	η_D , %	η_J , %	η_J/η_D	K
Фторопластовое покрытие с наномодификаторами без грунтовочного слоя									
УНТ	84	0,24	1,79	7,61	4,80	86,86	79,2	0,91	4,71
УНТ+ β -SiC	84	0,19	1,12	9,55	7,58	89,53	86,8	0,97	7,48
УНТ+h-BN	81	0,27	4,98	6,63	1,67	84,92	40	0,47	1,69
УНТ+ β -SiC+h-BN	105	0,16	3,37	11,21	2,51	91,08	60,2	0,66	2,49
Фторопластовое покрытие с наномодификаторами с Al–AlOOH грунтом									
УНТ	244	0,07	1,49	25,57	5,70	96,09	82,47	0,86	5,47
УНТ+ β -SiC	246	0,06	0,91	29,83	9,34	96,65	89,29	0,92	8,90
УНТ+h-BN	257	0,09	3,83	19,89	2,22	94,97	54,94	0,58	2,15
УНТ+ β -SiC+h-BN	220	0,05	3,06	35,80	2,78	97,21	64,00	0,66	2,62

Наиболее выраженное снижение потерь водорода наблюдается в системе с УНТ+ β -SiC и грунтовочным слоем Al+AlOOH. Для неё стационарный поток

водорода снижен до $0,91 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²), коэффициент JRF достигает 9,34, эффективность ее снижения η_J составляет 89,29%, а кратность снижения потерь K равна 8,90. При этом, система с УНТ без дополнительных дисперсных наполнителей также характеризуется высокой эффективностью. Для неё значение K составляет 5,47, коэффициент снижения потока JRF равен 5,70, а η_J достигает 82,47%. Таким образом, даже в отсутствие β -SiC бёмитно-алюминиевый грунт совместно с покрытием на основе УНТ обеспечивает многократное снижение потерь водорода, хотя и уступает системе УНТ+ β -SiC по степени защиты.

Для состава УНТ+h-BN эффективность снижения потерь оказывается значительно ниже. При стационарном потоке $3,83 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²) кратность снижения потерь составляет лишь 2,15, JRF равен 2,22, а η_J — 54,94%. Несмотря на наличие грунтовочного слоя и выраженное снижение коэффициента диффузии, итоговый практический эффект здесь ограничен, поскольку система сохраняет сравнительно высокую проницаемость в стационарном режиме. Это подтверждает, что наличие h-BN не позволяет полностью реализовать потенциальный барьерный эффект из-за структурных дефектов, связанных с агломерацией и образованием локальных путей ускоренного переноса водорода.

Трёхкомпонентная система УНТ+ β -SiC+h-BN занимает промежуточное положение. Для неё зафиксированы $K = 2,62$, $JRF = 2,78$ и $\eta_J = 64\%$, при стационарном потоке $3,06 \cdot 10^{-12}$ моль/(с·см²). Эти значения выше, чем у варианта УНТ+h-BN, но заметно ниже, чем у системы УНТ+ β -SiC. Следовательно, добавка β -SiC частично компенсирует негативное влияние h-BN на структуру покрытия, но не устраняет его полностью, поэтому итоговое снижение потерь остаётся ограниченным.

Если сопоставить эти данные с результатами предыдущего этапа работы, видно, что общая закономерность сохраняется и в многослойной системе. В однослойных покрытиях без грунта лучшую эффективность по снижению стационарного потока и потерь также показал состав УНТ+ β -SiC, тогда как системы с h-BN уступали ему из-за структурной неоднородности и наличия дефектных зон. В рассматриваемом разделе эта тенденция сохраняется, но на

фоне дополнительного вклада грунтовочного слоя становится ещё более отчётливой: слой Al/AlOON усиливает защиту, однако конечный результат по-прежнему определяется качеством структуры основного покрытия.

Важно, что показатель K хорошо согласуется с коэффициентом снижения стационарного потока JRF . Это соответствует ранее установленному выводу о том, что в долгосрочной перспективе потери водорода определяются прежде всего стационарным режимом массопереноса. Следовательно, при оценке эффективности многослойной системы наиболее значимыми оказываются не только общие показатели снижения диффузии, но прежде всего те параметры, которые отражают устойчивое уменьшение потока водорода через сталь с покрытием в течение длительного времени. При этом максимальное снижение диффузии не совпадает с максимальным снижением потерь. Так, система УНТ+ β -SiC+h-BN характеризуется наименьшим значением $D_{эфф} = 0,05 \cdot 10^{-6}$ см²/с и самым высоким $DRF = 35,80$, однако по кратности снижения потерь она существенно уступает системе УНТ+ β -SiC. Значит, ограничение утечек водорода определяется в меньшей степени торможением диффузии в объёме покрытия, а большей – в отсутствие структурных дефектов, влияющих на стационарную проницаемость всей системы.

С учётом полученных данных можно заключить, что многослойная система с грунтовочным слоем Al+AlOON является эффективным средством уменьшения потерь водорода через стальную подложку. Наибольший практический эффект достигается в сочетании с покрытием УНТ+ β -SiC, где обеспечивается наиболее удачное сочетание высокой адгезии, низкого стационарного потока и бездефектной микроструктуры. Напротив, покрытия, содержащие h-BN, даже при наличии грунта сохраняют ограничения, связанные с дефектностью структуры, что снижает их итоговую эффективность в условиях длительной эксплуатации.

Таким образом, введение грунтовочного слоя Al+AlOON в систему защиты стальной поверхности позволяет существенно снизить потери водорода, особенно при использовании оптимизированного основного покрытия на основе УНТ+ β -SiC. Полученные результаты подтверждают перспективность многослойной

композиции Al/AlOOH + фторопласт(УНТ+ β -SiC) в качестве внутренней защиты трубопроводов, перекачивающих водород.

4.6 Рекомендации по применению сформированных композиционных покрытий

Оценка применимости указанных композиций к условиям эксплуатации внутренних покрытий водородопроводов базируется на паспортных данных по эмали ФП-566, типичных свойствах грунтовочных слоев (акриловый грунт «ЯрЛИ coat 0349», фосфатный грунт «Ферролекс PROFI «Барьер», слой Al/AlOOH) и экспериментально полученных значениях адгезионной прочности при отрыве и их водородопроницаемости.

Для защиты от внутренней коррозии и наводороживания при транспортировке углеводородов и водорода требования к адгезии по существующим отечественным стандартам (ГОСТ 9.602-2016 [9]) находятся в диапазоне от 5 МПа (нанесённые в трассовых условиях) до 7 МПа (нанесённые в заводских условиях покрытия усиленного типа). Для транспортировки чистого водорода требования к адгезии часто выше, чем для углеводородов, по нескольким причинам. Первой является риск катодного отслаивания на границе раздела стали и покрытия, обусловленного очень малыми размерами молекулы водорода, которая может проникать даже через плотные покрытия. Вторая причина связана с риском наводороживания при частичном отслоении покрытия водородного охрупчивания стали.

Прямое нанесение ФП-566 на сталь (4,5 МПа) не обеспечивает достаточную адгезию по ГОСТ 9.602-2016. С другой стороны, добавление в состав ФП-566 УНТ позволяет достичь минимального порога адгезии. С учётом транспорта водорода, стоит ориентироваться на значения адгезии выше адгезии для покрытий, нанесённых в заводских условиях покрытия усиленного типа. Поэтому нанесение грунтовочного слоя является необходимой частью композиционной системы.

Применение акриловый грунта (~5,8–6,4 МПа) обеспечивает адгезию ниже значения 7 МПа. Однако фосфатный грунт с адгезией (7,0–7,9 МПа) и Al-AlOOH

(7,6–8,4 МПа) обеспечивают адгезию, выше порогового значения. Значит, фосфатный грунт и слой Al/AlOОН могут рассматриваться в качестве грунтовочного слоя для фторопластового покрытия при нанесении на внутреннюю стенку трубопровода.

По паспортным данным эмаль ФП-566 рассчитана на эксплуатацию в широком температурном диапазоне: от отрицательных температур порядка $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до высоких положительных температур до примерно $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25]. Таким образом, при корректной подготовке поверхности и соблюдении технологии нанесения покрытие способно сохранять целостность и функциональные свойства как в условиях низких климатических температур, так и при нагреве до значительных значений, характерных для многих промышленных применений. Важно, что термостойкость фторопластовой связующей в этой эмали сочетается с устойчивостью к действию различных химических реагентов, включая влагу, кислоты, щёлочи и органические растворители, что в целом повышает ресурс покрытия в сложных эксплуатационных условиях. В случае модификации эмали углеродными нанотрубками, $\beta\text{-SiC}$ и h-BN дополнительно повышается сопротивление трещинообразованию, абразивному износу, улучшается теплопроводность [108] и создается более извилистый путь для диффузии газов, снижая эффективный коэффициент диффузии водорода через плёнку.

Композиция «ФП-566 + акриловый грунт» ограничена свойствами акриловый грунт «ЯрЛИ coat 0349», а именно диапазоном температур от минус $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, опираясь условия для климатического исполнения для акрилового грунта УХЛ1 [8]. Экспериментальные значения адгезии на отрыв 5,71–6,36 МПа указывают на минимальный допустимый уровень прочности сцепления, предъявляемый к внутренним покрытиям трубопроводов, однако по сравнению с фосфатным и Al-AlOОН адгезионными слоями эта система менее устойчива к интенсивным перепадам давления и температуры, что следует учитывать при выборе области применения и требований к подготовке поверхности и контролю дефектов.

Композиция «ФП-566 + фосфатный грунт» обладает более широким диапазоном температур, но также ограничена возможностью фосфатного грунта. Ориентировочный диапазон температур, исходя из аналогов, составляет от минус 50 °С до плюс 130 °С [22, 33] с учётом условий стабильности фосфатного слоя, и определяется его полимерной составляющей, так как фосфатный слой сам по себе термостабилен до 300 °С [33]. Фосфатный слой также повышает сопротивляемость подфилтрационной коррозии в условиях влажного водорода или при наличии конденсата.

Композиция «ФП-566 + Al/AlOOH» обладает высокой удельной поверхностью и развитой пористостью, улучшает адгезию фторопластового покрытия на отрыв до значений порядка 7,58–8,42 МПа и одновременно повышает коррозионную стойкость алюминиевой основы за счёт уплотнения оксидной плёнки и уменьшения проницаемости для агрессивных сред. Для этой композиции ориентировочный нижний уровень температур стенки трубопровода от -60 °С определяется свойствами фторопластового покрытия, а не алюминиевого слоя с ГЦК-решёткой, не склонного к хладноломкости. Верхний уровень температур составляет около 200 °С [15], так как при более высоких температурах происходит дегидратация бёмитного слоя с переходом к оксидным фазам алюминия, что сопровождается изменением структуры подслоя и распределения напряжений. С учётом свойств композиций и сложности их формирования можно заключить, что фосфатный грунт представляет является более технологичным и экономичным решением, так как процесс фосфатирования хорошо отработан промышленностью и пригоден для обработки больших площадей и сложного рельефа. В комбинации с фторопластовым покрытием с УНТ+β-SiC он обеспечивает низкую дефектность композиционного покрытия с соотношением η_I/η_D (0,93), высокую эффективность снижения диффузии водорода (на 94,4%), диффузионного потока (на 87,65%) и потерь водорода (~ в 8 раз), незначительно уступая по этим показателям композиции «ФП-566 + Al/AlOOH». Однако верхний температурный предел использованного фосфатного грунта на акриловой основе значительно ниже (+40 °С), чем у фторопласта ФП-566 200°С. Для повышения

температуры эксплуатации этой композиции может быть использован неорганический фосфатный грунт, термостабильный до 300 °С.

Слой на Al/AlOОН в комбинации с фторопластовым покрытием с УНТ+β-SiC обеспечивает при аналогичной дефектности композиционного покрытия с соотношением η/η_D (0,92) наилучшее сочетание эффективности снижения диффузии водорода (на 96,65%), диффузионного потока (на 89,29%) и потерь водорода (~ в 8,9 раз). Таким образом, слой на Al/AlOОН обеспечивает наилучшее сочетание барьерных свойств и снижения диффузии, проницаемости и потерь водорода для всех композиций с максимальными значениями адгезии.

Оба варианта фторопластового покрытия с фосфатным и Al/AlOОН грунтами с точки зрения температурных режимов и адгезии соответствует требованиям, предъявляемым к перекачке водорода по трубопроводу и могут быть рассмотрены в качестве защиты внутренней поверхности трубопровода при стендовых испытаниях в соответствии с поставленной технической задачей.

4.7 Выводы по главе 4

1. Установлено, что в композиции «стальная подложка – алюминиевый слой – бёмитный слой AlOОН – фторопластовое покрытие» формируется чётко выраженная многослойная структура с разделением фаз и отсутствием видимых сквозных дефектов на межфазных границах. Алюминиевый подслой имеет достаточно равномерную толщину, а бёмитный слой локализуется на его внешней поверхности, примыкающей к фторопласту, что создаёт условия для формирования стабильной переходной зоны между неорганической и полимерной прослойками покрытия.

2. Микроструктурный анализ показал, что граница AlOОН/фторопласт характеризуется хорошим контактом без выраженных зазоров и отслоений, что свидетельствует о качественном смачивании и заполнении фторопластовой эмалью микрорельефа гидратированного слоя.

3. Нанесение грунтовочного слоя Al–AlOОН приводит к повышению барьерных свойств многослойной композиции по отношению к водороду. Для всех исследованных составов отмечено дополнительное снижение эффективного

коэффициента диффузии и уменьшение стационарного диффузионного потока по сравнению с однослойными покрытиями, что подтверждает самостоятельный вклад грунтовочного слоя в формирование защитного эффекта.

4. Установлено, что наибольшее улучшение барьерных свойств достигается при сочетании грунтовочного слоя Al–AlOOH с модифицированным фторопластовым покрытием на основе УНТ+ β -SiC, обеспечивающей самый низкий коэффициент диффузии, стационарный поток, высокую эффективность барьерных свойств η_D (96,65%) и снижения проницаемости η_I (89,29%) при максимальном отношении η_I/η_D (0,92).

5. Показано, что само по себе сильное снижение коэффициента диффузии не всегда обеспечивает максимальное уменьшение проницаемости и потерь водорода. Трёхкомпонентные системы, содержащие h-BN, могут демонстрировать очень низкие значения $D_{эфф}$, однако из-за структурной неоднородности и наличия дефектных зон уступают по стационарному потоку и практической герметизирующей способности композициям без h-BN.

6. Испытания на адгезию подтвердили, что тип грунтовочного слоя оказывает решающее влияние на прочность сцепления основного покрытия с подложкой. При нанесении фторопластового покрытия непосредственно на пескоструйно обработанную сталь преобладает адгезионный отрыв и наблюдаются более низкие значения прочности, тогда как применение грунтовочных слоёв, особенно Al–AlOOH, приводит к повышению адгезионной прочности и переходу к преимущественно когезионному механизму разрушения.

7. Среди всех исследованных вариантов именно система с Al–AlOOH-грунтом обеспечивает максимальные значения адгезионной прочности для всех модифицированных покрытий. Это подтверждает, что слой Al–AlOOH не только улучшает барьерные характеристики, но и формирует прочное сцепление фторопластовой эмали с подложкой за счёт развитого межфазного взаимодействия и высокой структурной совместимости.

8. В ходе анализа показателя кратности снижения потерь водорода K установлено, что применение многослойной композиции позволяет существенно

уменьшить потери водорода через стальную стенку. Наиболее высокий практический эффект достигается для системы УНТ+ β -SiC с грунтовочным слоем Al–AlOOH, для которой зафиксированы максимальные значения снижения потерь (в 8,9 раз) и лучшая совокупность барьерных и адгезионных характеристик.

9. Введение h-BN в состав основного покрытия сопровождается ухудшением эффективности снижения стационарного потока и потерь водорода. Это подтверждает, что даже при наличии качественного грунтовочного слоя структурные неоднородности фторопластового покрытия, связанные с агломерацией и образованием локальных дефектов, оказывают определяющее влияние на итоговую водородопроницаемость системы.

10. Наиболее перспективным решением в рамках данной работы является композиция на основе грунтовочного слоя Al–AlOOH и модифицированного фторопластового покрытия с УНТ+ β -SiC, обеспечивающая наилучшее сочетание адгезии (8,4 МПа), выраженного барьерного эффекта, значительного снижения проницаемости и потерь водорода (в 8,9 раз). Более дешевой и технологичной альтернативой является отработанный на магистральных газопроводах фосфатный грунт, незначительно уступающий грунтовочному слою Al–AlOOH, и также обеспечивающий в сочетании с модифицированным фторопластовым покрытием с УНТ+ β -SiC высокие значения адгезии (7,9 МПа), барьерного эффекта и снижения потерь водорода (в 7,9 раз).

11. Таким образом, композиции с фосфатным (–60...+150 °C) и Al/AlOOH (–60...+200 °C) грунтами сочетают широкий температурный диапазон с высокой адгезией и низкой водородопроницаемостью, что делает их технологически приемлемыми для долгосрочной эксплуатации водородопроводов при рабочих давлениях. Композиция Al/AlOOH с показателем 8,4 МПа и меньшей водородопроницаемостью демонстрирует максимальную стойкость к отслоению и является предпочтительной для ответственных участков трубопроводов для перекачки чистого водорода с высокими эксплуатационными давлениями.

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_I и диффузии η_D и их отношением η_I/η_D . Лучшей является комбинация УНТ с β -SiC с максимальным соотношением η_I/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_I (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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акопов, Ф. А. Композитная керамика на основе SiC, легированная углеродными нанотрубками / Ф. А. Акопов, С. Ю. Ананьев, Л. Б. Боровкова, Г.В. Гаркушин, Т.И. Бородин и др. // Вестник Объединенного института высоких температур. – 2018. – Т. 1, № 1. – С. 51-55. – DOI 10.33849/2018112.
2. Алексеева, О. К. Транспортировка водорода / О. К. Алексеева, С. И. Козлов, В. Н. Фатеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – №3 (21). – С. 18-24
3. Болобов, В. И.. Сравнительный анализ потерь сжатого 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.
4. Гагарин, М. В. Моделирование проницаемости нанокompозитов / М. В. Гагарин, Д. Е. Баранов, В. А. Турченков //Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №. 3 (24). – С. 36-39.
5. Гареев, Д. В. Водородобарьерная эффективность композитных фторопластовых покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками // Актуальные вопросы развития науки и современного общества : сборник статей IV Международной научно-практической конференции. В 2 ч., Пенза, 15 мая 2026 года. Том 4. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2026. – С. 74-77.
6. ГОСТ 31447-2012. Трубы стальные магистральные. Технические условия = Steel welded pipes for trunk gas pipelines, oil pipelines and oil products pipelines. Specifications: национальный стандарт Российской Федерации: введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 июня 2013 г. N 133-ст: введен впервые: дата введения 01.01.2015 / Подготовлен техническим комитетом по стандартизации ТК 357 "Стальные и чугунные трубы и баллоны", Открытым акционерным обществом "Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности" (ОАО "РосНИТИ") – М.: Стандартиформ, 2013. – С. 32.

7. 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 «Научнопроизводственная фирма «Спектр ЛК» – Москва: Стандартинформ, 2014. – С. 15.

8. ГОСТ 9.401-2018 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов = Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. General requirements and methods of accelerated tests on resistance to the influence of climatic factors: межгосударственный стандарт: введён в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 августа 2018 г. № 111-П): взамен ГОСТ 9.401—91: дата введения 01.07.2019 / Подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «Лакокраспокрытие» (ООО НПО «Лакокраспокрытие») – Москва: Стандартинформ, 2018. – С. 122.

9. 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 constructions. General requirements for corrosion protection: межгосударственный стандарт: введён в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 31 августа 2016 г. № 90): взамен ГОСТ 9.602—2005: дата введения 01.06.2017 / Подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий — Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), Открытым акционерным обществом «Инжиниринговая нефтегазовая компания — Всесоюзный научно-исследовательский институт по строительству и эксплуатации трубопроводов, объектов ТЭК» (ОАО ВНИИСТ), Обществом с ограниченной ответственностью «НефтегазТехЭкспертиза» (ООО «НефтеГазТехЭкспертиза») и Саморегулируемой

Организацией — Некоммерческим Партнерством содействия в реализации инновационных программ в области противокоррозионной защиты (СРО НП «СОПКОР») – Москва: Стандартинформ, 2016. – С. 93.

10. ГОСТ 9070-75. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. Технические условия = Viscosimeter for determination of relative viscosity of paint and lacquer materials. Specifications: государственный стандарт союза ССР: введён в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 7 июля 1975 г. N 1190: взамен ГОСТ 9070-59: дата введения 01.01.1977 / Подготовлен Государственным комитетом стандартов Совета Министров СССР – М.: Калужская типография стандартов, 2013. – С. 11.

11. ГОСТ Р 9.915-2010. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия, изделия. Методы испытаний на водородное охрупчивание = Unified system of corrosion and ageing protection. Metals, alloys, coatings, products. Test methods of hydrogen embrittlement: национальный стандарт Российской Федерации: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 ноября 2010 г. No 707-ст: введен впервые: дата введения 01.01.2012 / Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международных стандартов – М.: Стандартинформ, 2011. – С. 36.

12. Дасаев, М. Р. Применение барьерных покрытий для защиты от водородного охрупчивания металлов / М. Р. Дасаев, И. С. Соколов, А. В. Рыженков, С.В. Григорьев, И.А. Буцаев и др. // Вестник Московского энергетического института. Вестник МЭИ. – 2023. – № 6. – С. 97-109. – DOI 10.24160/1993-6982-2023-6-97-109.

13. Девятерикова, Н. А. Краткая характеристика методов оценки совместимости сталей марок Х52 и Х70 с водородом и результаты испытаний ТБД / Н. А. Девятерикова, К. А. Лаев, А. С. Цветков, С. Е. Дагаев // Черные металлы. – 2024. – №. 2. – С. 32-38. DOI: 10.17580/chm.2024.02.06

14. Дружинин, П. В. К вопросу хранения водорода / П. В. Дружинин, А. А. Коричев // Технико-технологические проблемы сервиса. – 2009. – №. 9. – С. 51-53.
15. Егорова, С. Р. Влияние гидротермальной обработки γ - Al_2O_3 на свойства бемита / С. Р. Егорова, А. Н. Мухамедьярова, Ю. Чжан, А. А. Ламберов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51. – №. 7. – С. 102-114.
16. Захаров, О. В. Струйно-абразивная очистка внутренних поверхностей трубопроводов / О. В. Захаров, А. И. Склярова // Техническое регулирование в транспортном строительстве. – 2016. – №. 4. – С. 15-19.
17. Петкова, А.П. Оценка потерь водорода за счёт диффузии при его транспортировке по трубопроводу с нанесённым внутренним покрытием из Cu , Ta , Al , V / А. П. Петкова, **В. А. Злотин** // Нанозифика и наноматериалы. – 2022. – С. 218-222.
18. **Злотин, В.А.** Анализ эффективности сокращения потерь транспортируемого водорода посредством нанесения внутренних защитных покрытий / **В.А. Злотин**, А.П. Петкова // Транспорт и хранение углеводородов. Тезисы докладов V Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных. – Омск, 2024. – С. 100-103.
19. Кантюков, Р. Р. Исследование влияния водорода на стали в сероводородсодержащих и других средах на газовых объектах / Р. Р. Кантюков, Д. Н. Запсвалов, Р. К. Вагапов // Известия высших учебных заведений. Чсрная Металлургия. – 2024. – Т. 67. – №. 1. – С. 53-64. DOI: 10.17073/0368-0797-2024-1-53-64
20. Консорциум Кодекс. Типовая технологическая карта (ТТК) бсстраншейное восстановление трубопроводов. Напыление полимерных покрытий [Электронный ресурс]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/677008963> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
21. Консультант Плюс. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации: [Электронный ресурс]. – URL:

https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_392518/?ysclid=mrrysnnnyae883142932 (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.

22. Краско. Фосфогрунт — фосфатирующая грунтовка по ржавчине для наружных работ по металлу от компании КрасКо [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.krasko.ru/articles/gruntovka-po-rzhavchine/> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.

23. Кутепов, С.Н. О поведении водорода в металлических сплавах / С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, О.В. Кузовлева, Д.С. Клементьев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 23, № 5 (86). – С. 241–257. DOI: 10.35578/1729-2646-2023-89-1-3-20

24. Лаев, К. А. Влияние микроструктуры продольного сварного соединения ТБД класса прочности X52 и X70 на стойкость к водородному охрупчиванию / Н. А. Девятерикова, К. А. Лаев, А. С. Цветков, С. Е. Дагаев // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2024. – Т. 80. – №. 9. – С. 60-67. DOI: 10.17580/chm.2024.02.06

25. Лакокраска, Я. Эмаль ФП-566 темно-серая радиопрозрачная краска [Электронный ресурс]. – URL: <https://lakokraska-ya.ru/emal-fp-566> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.

26. Литвиненко, В. С. Барьеры реализации водородных инициатив в контексте устойчивого развития глобальной энергетики / В. С. Литвиненко, П. С. Цветков, М. В. Двойников, Г. В. Буслаев // Записки Горного института. - 2020. - Т. 244. - С. 428-438. DOI: 10.31897/pmi.2020.4.5

27. Марочник стали и сплавов. Характеристика материала 20 [Электронный ресурс]. – URL: https://splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=1 (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.

28. Минпромторг России. Минпромторг России представил Атлас российских проектов по производству низкоуглеродного и безуглеродного водорода и аммиака [Электронный ресурс]. – URL: <https://minpromtorg.gov.ru/press-centre/news/16471a90-64e7-45d9-8118-8fb4c1dea670> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.

29. Мулюков, Р. Р. Перспективные материалы / Р. Р. Мулюков, А. А. Назаров, Р. М. Имаев, А.П. Амосов, Е.Д. Мерсон и др.; Под редакцией профессора, доктора физико-математических наук Д.Л. Мерсона. Том IX. – Тольятти : Тольяттинский государственный университет, 2021. – 336 с. – ISBN 978-5-8259-1588-3.
30. Научный парк «СПбГУ». ПЭ-СЭМ Tescan MIRA3 LMU [Электронный ресурс]. – URL: <https://researchpark.spbu.ru/rmkt-eq-rus/134-equipment-rmkt-sem/750-bio-mira3-rus> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
31. Нечаев, Ю.С. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов // Успехи физических наук. – 2008 – Т. 178 – № 7 – С. 709–726.
32. Николайчик, А. В. Влияние углеродных наномодификаторов на свойства лакокрасочных материалов и покрытий / А. В. Николайчик, П. Г. Становой, Н. Р. Прокопчук, А. А. Мартинкевич, // Веснік Віцебскага дзяржаўнага ўніверсітэта. – 2010. – №. 3. – С. 34-42.
33. НПП ГЦ. Фосфатирующий грунт ФОСГРУНТ [Электронный ресурс]. – URL: <https://propitka.ru/fosgrunt> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
34. ПГС. Водород в газотранспортных системах: проблемы и решения при смешивании с природным газом [Электронный ресурс]. – URL: <https://ptgs.ru/blog/vodorod-v-gazotransportnykh-sistemakh-problemy-i-resheniya-pri-smeshivanii-s-prirodnym-gazom/> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
35. 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. Материалы. Технология. - 2024. - Т 4(76). - С. 167-174. DOI: 10.46418/1990-8997_2024_4(76)_167_174.

36. Петкова, А. П. Анализ эффективности снижения потерь водорода в трубопроводе из различных аустенитных коррозионностойких сталей / А. П. Петкова, **В. А. Злотин** // Черные металлы. – 2024. – № 9. – С. 50-54. – DOI 10.17580/chm.2024.09.08.

37. Петкова, А. П. Композитные лазерочувствительные термостойкие носители маркировки для работы при температурах до 1200 °C / А. П. Петкова, В. В. Штерцер, Е. А. Косарева // Дизайн. Материалы. Технология. – 2025. – № 1(77). – С. 186-195. – DOI 10.46418/1990-8997_2025

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

39. Раковская, А.В. Исследование влияния статических напряжений на водородосодержание и электрохимические характеристики сталей разного типа / А.В. Раковская, А.М. Кутепов, М.А. Костюков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90, № 3. – С. 45–51. DOI: 10.26896/1028-6861-2024-90-3-45-51

40. 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.

41. Сергеев, Н. Н. О взаимодействии водорода с дефектами кристаллической решетки в металлах и сплавах / Н. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2017. – №. 4. – С. 131-141.

42. Серпова В. М. Гибридные металлические композиционные материалы на основе меди (обзор) / В. М. Серпова, А. Н. Няфкин, Е. И. Курбаткина //Труды ВИАМ. – 2022. – №. 1 (107). – С. 76-87. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-76-87
43. ТПУ. Моделирование диффузии водорода по границам зерен в титане [Электронный ресурс]. – URL: <https://earchive.tpu.ru/handle/11683/47435> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
44. ТПУ. Модифицирование оксигидроксида алюминия ионами меди (II), для получения наноразмерных катализаторов нового поколения [Электронный ресурс]. – URL: <https://earchive.tpu.ru/handle/11683/29655?ysclid=mqzdf4xd4l510539268> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
45. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт; Перевод с нем. В. Т. Бурцева ц. - М. : Металлургия, 1980. - 711 с.
46. Черемных О. Я. Создание, совершенствование конструкции, перспектива развития транспортных средств для жидкого водорода // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2017. – №. 3 (63). – С. 9.
47. Яценко, Е. А. Обзор защитных покрытий для трубопроводов / Е. А. Яценко, В. Ли, А. И. Изварин, Б.М. Гольцман, А.В. Рябова и др. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2025. – № 2(431). – С. 86-99. – DOI 10.15518/isjaee.2025.02.086-099
48. Al Ghafri, S. Z. S. Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities / S. Z. S. Al Ghafri, S. Munro, U. Cardella, T. Funke, W. Notardonato, et al. // Energy & environmental science. – 2022. – Т. 15. – №. 7. – С. 2690-2731. DOI: 10.1039/D2EE00099G
49. Altmaler. Выбор краскопульты (краскораспылителя) [Электронный ресурс]. – URL: <https://altmaler.ru/info/polezno-znat/vybor-kraskopulta-kraskoraspylitelya/> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
50. Aman, M. M., Mohammed B. S., Al-Yacouby A. M. Hydrogen Permeation Resistance of PVDF–Graphene Nanocomposite Coatings for Metallic Pipelines // Polymers. 2025. V. 17 (16). P. 2262. <https://doi.org/10.3390/polym17162262>

51. Astafurova, E. G. Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels with ultrafine-grained structures of different morphologies / E. G. Astafurova, E. V. Melnikov, S. V. Astafurov, I. V. Ratochka, I. P. Mishin et al. // *Physical mesomechanics*. – 2019. – T. 22. – №. 4. – C. 313-326. DOI: 10.1134/S1029959919040076
52. Birnbaum, H.K. Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture / H.K. Birnbaum, P. Sofronis // *Materials Science and Engineering A*. – 1994. – Vol. 176, No. 1–2. – P. 191–202. DOI: 10.1016/0921-5093(94)90975-X
53. Bolobov, V.I. Estimation of the Influence of Compressed Hydrogen on the Mechanical Properties of Pipeline Steels / V.I. Bolobov, I.U. Latipov, G.G. Popov, G.V. Buslaev, Y.V. Martynenko // *Energies*. – 2021. - Vol. 14. - №. 19. - P. 6085. DOI: 10.3390/en14196085
54. Borodin, V. I.. Application of the Electrochemical Permeation Method for Hydrogen Diffusion Coefficient Determination in Pipeline Steel 10G2 / V. I. Borodin, A. V. Lun-Fu, V. N. Kudiiarov, A. M. Lider, I. S. Sakvin et al // *Coatings*. 2021. Vol. 11(10). P. 1260. DOI:10.3390/coatings11101260
55. Boukortt, H. Hydrogen embrittlement effect on the structural integrity of API 5L X52 steel pipeline / H. Boukortt, M. Amara, M. H. Meliani, O. Bouledroua, B. G. N. Muthanna et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43, No. 3. – P. 1244–1257. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.083
56. Cheng, W. Role of vanadium content in hydrogen diffusion behavior in X80 pipeline steel / W. Cheng, B. Song, J. Mao, L. Li // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2023. – T. 50. – №. 3. – C. 257-265. DOI: 10.1080/03019233.2022.2103781
57. Choudhary, V. Polymer/carbon nanotube nanocomposites / V. Choudhary, A. Gupta // *Carbon nanotubes-polymer nanocomposites*. – 2011. – T. 2011. – C. 65-90. DOI: 10.5772/18423
58. Dagdag, O. Recent advances in the hydrogen gas barrier performance of polymer liners and composites for type IV hydrogen storage tanks: Fabrication, properties, and molecular modeling / O. Dagdag, H. Kim // *Polymers*. – 2025. – T. 17. – №. 9. – C. 1231. DOI: 10.3390/polym17091231

59. Darken, L.S. Behavior of hydrogen in steel / L.S. Darken, R.P. Smith // Transactions of the American Society for Metals. – 1949. – Vol. 5, №.1– P. 1–16.
60. Digital Commons at The University of South Florida. Hydrogen Effects on X80 Steel Mechanical Properties Measured by Tensile and Impact Testing [Электронный ресурс]. – URL: <https://digitalcommons.usf.edu/etd/6110> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
61. Gangloff, R. P. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: the problem, its characterisation and effects on particular alloy classes / R. P. Gangloff, B. P. Somerday (ed.); Woodhead Publishing. – UK, Cornwall: Woodhead Publishing, 2012. – P. 864. ISBN: 9780081016237
62. George, R. Hydrogen compatibility handbook for stainless steels / R. George, Jr. Caskey; USA, Savannah River: Savannah River Lab., 1983. – P. 153.
63. Grabke H. J. Absorption and diffusion of hydrogen in steels / H. J. Grabke, E. Riecke: // Materiali in tehnologije. – 2000. – T. 34. – №. 6. – С. 331-342. DOI: 10.1016/S0010-948X(99)00011-1
64. Gui, Y. Molecular Dynamics Simulation Study on the Solubility, Diffusion, and Permeation Characteristics of Hydrogen-Blended Natural Gas in Polyvinyl Chloride //International Core Journal of Engineering. – 2026. – T. 12. – №. 3. – С. 332-341. DOI: 10.6919/ICJE.202603_12(3).0038
65. Guo, H. X. Enhanced anti-corrosion and hydrogen resistance performance for epoxy resin composite coating with modified boron nitride / H. X. Guo, Y. L. Wei, J. J. Liu, C. Y. He, X. H. Gao // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – T. 141. – С. 35-45. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.05.335
66. Guzmán, A. A. Hydrogen embrittlement at cleavage planes and grain boundaries in bcc iron—revisiting the first-principles cohesive zone model / A. A. Guzmán, J. Jeon, A. Hartmaier, R. Janisch //Materials. – 2020. – T. 13. – №. 24. – С. 5785. DOI: 10.3390/ma13245785
67. Habel, C. Lightweight ultra-high-barrier liners for helium and hydrogen / C. Habel, E. S. Tsurko, R. L. Timmins, J. Hutschreuther, R. Kunz et al. //Acs Nano. – 2020. – T. 14. – №. 6. – С. 7018-7024. DOI: 10.1021/acsnano.0c01633

68. Hafsi, Z. Hydrogen embrittlement of steel pipelines during transients / Z. Hafsi, M. Mishra, S. Elaoud // *Procedia Structural Integrity*. – 2018. – Т. 13. – С. 210-217. DOI: 10.1016/j.prostr.2018.12.035
69. Hayden, L. E. ASME B31.12 hydrogen piping and pipeline code design rules and their interaction with pipeline materials concerns, issues and research / L. E. Hayden, D. Stalheim // *ASME Pressure Vessels and Piping Conference*. – 2009. – Т. 43642. – С. 355-361.
70. He, D. Deuterium permeation of Al₂O₃/Cr₂O₃ composite film on 316L stainless steel / D. He, Y. Lei, C. Zhang, S. Li, X. Liu et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Т. 40. – №. 6. – С. 2899-2903. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.058
71. Huang, J. Preparation and properties of FeAl/Al₂O₃ composite tritium permeation barrier coating on surface of 316L stainless steel / J. Huang, H. Xie, L. M. Luo, X. Zan, D. G. Liu et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Т. 383. – С. 125282.
72. Huber, K.P. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* / K.P. Huber, G. Herzberg ; Van Nostrand. -New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. – P. 716. ISBN 0-442-23394-9
73. Hydrogen Infrastructure Map (H2InfraMap). URL: <https://www.h2inframap.eu/#map>. – Дата обращения: 05.06.2026. – Режим доступа: свободный.
74. INNER. Нанотехнологии в лакокрасочных материалах: практическое применение, технологии диспергирования и влияние на свойства покрытий [Электронный ресурс]. – URL: <https://inner.su/articles/nanotekhnologii-v-lakokrasochnykh-materialakh-prakticheskoe-primenenie-tekhnologii-dispergirovaniya/> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.
75. Internet Archive. API Specification 5L: Specification for Line Pipe [Электронный ресурс]. – URL: <https://archive.org/details/gov.law.api.5l.2004/mode/2up> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.

76. Jack, T. A. Investigation of the hydrogen induced cracking behaviour of API 5L X65 pipeline steel / T. A. Jack, R. Pourazizi, E. Ohaeri, J. Szpunar, J. Zhang et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45(35). pp. 17671-17684. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.211
77. Jones, R. H. *Materials for the Hydrogen Economy* / ed. by R. H. Jones, G. J. Thomas. — Boca Raton: CRC Press, 2007. — 352 p. — ISBN 9781420006070.
78. Jovičević-Klug, P. Hydrogen diffusion and trapping in a cryogenic processed high-Cr ferrous alloy / P. Jovičević-Klug, J. Manoj Prabhakar, C.K. Giesbrecht, T.M. Schwarz, C. Bonnekoh, et al. // *npj Materials Degradation*. 2024. Vol. 8, No. 1. Art. 104. DOI: 10.1038/s41529-024-00522-1.
79. Joy, J. Effect of filler loading on polymer chain confinement and thermomechanical properties of epoxy/boron nitride (h-BN) nanocomposites / J. Joy, E. George, S. Thomas, S. Anas // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – T. 44. – №. 11. – C. 4494-4503. DOI: 10.1039/c9nj05834f
80. Kappes, M. A. Hydrogen blending in existing natural gas transmission pipelines: a review of hydrogen embrittlement, governing codes, and life prediction methods / M. A. Kappes, T. Perez // *Corrosion Reviews*. – 2023. – Vol. 41, No. 3. – P. 319–347. DOI: 10.1515/corrrev-2022-0083
81. Kapuscinsky, N. Polymeric Coatings for Preventing Hydrogen Embrittlement in Industrial Storage and Transmission Systems / N. Kapuscinsky, P. Ignatusha, A. Islam, M. Ezzine, N. Du et al. // *ACS Applied Engineering Materials*. 2024. Vol. 2(11). P. 2488-2503. DOI: 10.1021/acsaenm.4c00367
82. Lei, Y. Internal polymeric coating materials for preventing pipeline hydrogen embrittlement and a theoretical model of hydrogen diffusion through coated steel / Y. Lei, E. Hosseini, L. Liu, C.A. Scholes, S. E. Kentish // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – №. 73. – P. 31409-31419. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.034
83. Lei, Y. Internal polymeric coating materials for preventing pipeline hydrogen embrittlement and a theoretical model of hydrogen diffusion through coated steel / Y. Lei, E. Hosseini, L. Liu, C. A. Scholes, S. E. Kentish, // *International Journal*

of Hydrogen Energy. – 2022. – T. 47. – №. 73. – C. 31409-31419. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.034

84. Li, X. Review of hydrogen embrittlement effect on fracture toughness of metallic materials: Influencing factors, and predictive models / X. Li, Y. Zhong, H. Li, Y. Liu, G. Shan et al. // Engineering Fracture Mechanics. 2025. P. 111392. DOI: j.engfracmech.2025.111392

85. Li, Y. Mechanism and Evaluation of Hydrogen Permeation Barriers: A Critical Review / Y. Li, F. Barzagli, P. Liu, X. Zhang, Z. Yang, M. Xiao et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – V. 62. – №. 39. – P. 15752-15773. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c02259

86. Liu, L. Fabrication and hydrogen permeation resistance of dense CrN coatings / L. Liu, Q. Ruan, S. Xiao, X. Meng, C. Huang et al. // Surface and Coatings Technology. 2022. Vol. 437. P. 128326. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128326

87. Lu, X. Hydrogen diffusion and trapping in nickel-based alloy 625: An electrochemical permeation study / X. Lu, D. Wang, R. Johnsen // Electrochimica Acta. – 2022. – T. 421. – C. 140477. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140477

88. Mejia, A. H. Hydrogen leaks at the same rate as natural gas in typical low-pressure gas infrastructure / A. H. Mejia, J. Brouwer, M. Mac Kinnon // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – T. 45. – №. 15. – C. 8810-8826. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.159

89. Meng, X. Enhanced hydrogen resistance of X70 pipeline steels by adaptive growth of NiCr composite coatings with Cr/FexNiy inlaid structures / X. Meng, S. Xiao, C. Wu, W. Li, S. Fan et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – T. 997. – C. 174932. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174932

90. MV&F. К вопросу о транспортировке и хранении водорода // Мир газов №97, 2024 [Электронный ресурс]. – URL: <https://mvif.ru/k-voprosu-o-transportirovke-i-xranenii-vodoroda> (дата обращения: 03.05.2026) Режим доступа: свободный.

91. Mytsyk, B. Effects of hydrogen influence on strained steel 1020 / B. Mytsyk, Y. Ivanytsky, O. Hembara, Ya. Kost, S. Shtayura, et al. // International Journal

of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – №. 16. – P. 10199-10208. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.004

92. Nagumo, M. Fundamentals of hydrogen embrittlement. – Singapore: Springer, 2016. – P. 921. ISBN 978-981-99-0991-9. DOI: 10.1007/978-981-10-0161-1

93. Nanninga, N. E. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments / N. E. Nanninga, Y. S. Levy, E. S. Drexler, R. T. Condon, A. E. Stevenson et al. // Corrosion science. – 2012. – T. 59. – C. 1-9. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.01.028

94. Nechaev, Y. S. Metallic materials for the hydrogen energy industry and main gas pipelines: complex physical problems of aging, embrittlement, and failure // Physics-Uspekhi. 2008. Vol. 51(7). P. 681. DOI: 10.1070/PU2008v051n07ABEH006570

95. Neeraj, T. Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding / T. Neeraj, R. Srinivasan, Ju Li. // Acta Materialia. — 2012. — Vol. 60, No. 13–14. — P. 5160–5171. — DOI: 10.1016/j.actamat.2012.06.014.

96. Nemanič, V. Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation // Nuclear Materials and Energy. – 2019. – V. 19. – P. 451-457. DOI: 10.1016/j.nme.2019.04.001

97. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // Acta Metallurgica. – 1970. – Vol. 18, No. 1. – P. 147–157. DOI: 10.1016/0001-6160(70)90078-7

98. 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/cisr.2026.01.15

99. Pressouyre, G.M. A classification of hydrogen traps in steel // Metallurgical Transactions A. – 1979. – Vol. 10, No. 10. – P. 1571–1573. DOI: 10.1007/BF02812023

100. Pryakhin, E. I. Comparative analysis of the use of epoxy and fluoroplastic polymer compositions as internal smooth coatings of the inner cavity of steel main gas

pipelines / E. I. Pryakhin, V. A. Azarov // CIS Iron and Steel Review. – 2024. – Vol. 28. – pp. 93-98. – DOI 10.17580/cisr.2024.02.16.

101. Reddy, K. S. Hydrogen diffusion kinetics in dual-phase (DP 980) steel: The role of pre-strain and tensile stress / K. S. Reddy, Y. Govindaraj, L. Neelakantan // *Electrochimica Acta*. 2023. Vol. 439. P. 141727. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141727

102. Rezaie, H. A review of hydrogen liquefaction, current situation and its future / H. Rezaie, M. Ziabasharhagh, M. Mafi // *International Conference on Engineering Applied Sciences*. –2016. – C. 15

103. Samanta, S. Development of amorphous Ni-P coating over API X70 steel for hydrogen barrier application // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 403. P. 126356. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126356

104. Samanta, S. Electroless NiP coatings over API X70 steel: Effect of composition on the H-permeation and corrosion resistance / S. Samanta, K. Mondal, M. Dutta, S. B. Singh // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – T. 409. – C. 126928. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.126928

105. Sergeev, N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Kolmakov A. G., Gvozdev A. E. Mechanism of the Hydrogen Cracking of Metals and Alloys, Part II (Review) // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2019. — Vol. 10, № 1. — P. 32–41. — DOI: 10.1134/S2075113319010271.

106. Slifka, A. J. Fatigue measurement of pipeline steels for the application of transporting gaseous hydrogen / A.J. Slifka, E.S. Drexler, R.L. Amaro, L.E. Hayden, D.G. Stalheim et al. // *Journal of Pressure Vessel Technology*. – 2018. – T. 140. – №. 1. – C. 011407. DOI: 10.1115/1.4038594

107. Song, J. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron / J. Song, W.A. Curtin // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 12, No. 2. – P. 141–151. DOI: 10.1038/nmat3479

108. Soni, S. K. Carbon nanotubes as exceptional nanofillers in polymer and polymer/fiber nanocomposites: An extensive review / S. K. Soni, B. Thomas, S. B. Thomas, P. S. Tile, S. G. Sakharwade // *Materials Today Communications*. – 2023. – T. 37. – C. 107358. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107358

109. Su, Z. Anisotropic thermally conductive flexible polymer composites filled with hexagonal born nitride (h-BN) platelets and ammine carbon nanotubes (CNT-NH₂): Effects of the filler distribution and orientation / Z. Su, H. Wang, X. Ye, K. Tian, W. Huang et al. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – V. 109. – P. 402-412. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.03.021
110. Thomas, A. Visualisation of diffusion sites and measurement of hydrogen traps in hot-rolled pipes / A. Thomas, J. A. Szpunar // *Materials Science and Technology*. 2020. Vol. 36(17). pp. 1870-1882. DOI: 10.1080/02670836.2020.1839205
111. U.S. Department of Energy. Hydrogen Pipelines [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.energy.gov/cmei/fuels/hydrogen-pipelines> (дата обращения: 03.05.2026). – Режим доступа: свободный.
112. Vijayan, P. P. Mechanical and thermal properties of epoxy/silicon carbide nanofiber composites / P. P. Vijayan, D. Puglia, A. Dąbrowska, J. M. Kenny, A. Huczko // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2015. – Т. 26. – №. 2. – С. 142-146. DOI: 10.1002/pat.3437
113. Wetegrove, M. Preventing hydrogen embrittlement: the role of barrier coatings for the hydrogen economy / M. Wetegrove, M. J. Duarte, K. Taube, M. Rohloff, H. Gopalan et al. // *Hydrogen*. – 2023. – Т. 4. – №. 2. – С. 307-322. DOI: 10.3390/hydrogen4020022
114. Whiteman, M. B. Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel / M. B. Whiteman, A. R. Troiano // *Corrosion*. – 1965. – Т. 21. – №. 2. – С. 53-56. DOI: 10.5006/0010-9312-21.2.53
115. Xiang, X. Preparation technique and alloying effect of aluminide coatings as tritium permeation barriers: a review / X. Xiang, X. Wang, G. Zhang, T. Tang, X. Lai // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Т. 40. – №. 9. – С. 3697-3707. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.052
116. Xiao, S. Hydrogen permeation barriers and preparation techniques: A review / S. Xiao, X. Meng, K. Shi, L. Liu, H. Wu et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2022. – Т. 40. – №. 6. DOI: 10.1116/6.0002178

117. Xing, X. Quantification of the temperature threshold of hydrogen embrittlement in X90 pipeline steel / X. Xing, R. Cheng, G. Cui, J. Liu, J. Gou et al. // Materials Science and Engineering: A. 2021. V. 800. P. 140118. DOI: 10.1016/j.msea.2020.140118

118. Yuan, B. Effects of Annealing and Oxidation on the Microstructure of Hot-Dipped Aluminum–Silicon Coating of 316L Stainless Steel / B. Yuan, X. Deng, Z. Guo, S. K. Kolawole, C. Wu et al. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2024. – T. 45. – №. 2. – C. 114-131. DOI: 10.3390/coatings12040503

119. Yuan, S. A bi-layer orientated and functionalized graphene-based composite coating with unique hydrogen gas barrier and long-term anti-corrosion performance / S. Yuan, Y. Sun, C. Cong, Y. Liu, D. Lin et al. // Carbon. – 2023. – T. 205. – C. 54-68. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.01.027

120. Zhang, H. A study on the thermodynamic performance of nano-silicide filled epoxy resin composite materials / H. Zhang, Z. Zhang, C. Liu, X. Jiang, J. Hu et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – T. 27. – №. 24. – C. 13103-13115. DOI: 10.1039/d5cp01471a

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении результатов

Утверждаю

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

 В.И. Кубанцев

Дата «26» мая 2026



АКТ (СПРАВКА)

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации

Злотина Владимира Андреевича, соискателя ученой степени по
научной специальности 2.6.17. Материаловедение

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: Никифоров Е.С.;

Члены комиссии: Верещагин А.Б., Трачевский М.Л.

составили настоящий акт (справку) о том, что результаты диссертации на тему «Обоснование выбора составов внутренних покрытий трубопроводов для снижения проницаемости транспортируемого водорода», 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 барьерного покрытия стальных трубопроводов, предназначенных для транспорта водорода.

В качестве решения в работе предложено применение внутренних многослойных покрытий на основе фотоотверждаемой фторопластовой эмали ФП-566, модифицированной углеродными нанотрубками, карбидом кремния и гексагональным нитридом бора, а также использование адгезионного слоя Al+Al₂O₃.

Эффективность предложенного решения подтверждена экспериментально и расчётно. Установлено, что применение металлполимерной системы с адгезионным слоем Al+Al₂O₃ обеспечивает повышение адгезии покрытия к стальной подложке до 8,5 МПа, увеличение барьерных свойств до 97% и снижение проницаемости до 89,3%, что подтверждает высокую эффективность разработанного покрытия для защиты трубопроводов от наводороживания.

Оценка результатов диссертации произведена 26.05.2026.

Решение принято членами комиссии ООО «ВИАСМ ПЛЮС».

Председатель комиссии

Заместитель директора
к. экон. наук., доцент

Члены комиссии:

Исполнительный директор - главный инженер

Главный специалист, к.т.н.



Никифоров Е.С.



Верещагин А.Б.



Трачевский М.Л.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024664143

Программа определения распределения концентрации транспортируемого водорода по толщине стенки трубы

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» (RU)*

Авторы: *Петкова Ани Петрова (RU), Злотин Владимир Андреевич (RU), Александрук Богдан Сергеевич (RU)*

Заявка № 2024663063

Дата поступления 10 июня 2024 г.

Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 17 июня 2024 г.



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов