

**АЛЕКСЕЕВА НАТАЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

**ПОВЫШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ  
ЭПОКСИДНО-ОКСИЛИНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПУТЕМ  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ИХ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ**

Специальность 05.02.01. – «Материаловедение»  
(Машиностроение в нефтегазовой отрасли)

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и защита от коррозии» Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ).

Научный руководитель кандидат технических наук  
доцент Кравцов Виктор Васильевич.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Загорский Валерий Куприянович;  
кандидат технических наук  
Калимуллин Альберт Ахметович.

Ведущая организация ГОУ ВПО Уфимский государственный  
авиационный технический университет.

Защита состоится «26» мая 2004 года в 11-30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.05 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «23» апреля 2004 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Ибрагимов И.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность исследования*

Защита резервуаров от коррозии, обусловленной воздействием нефти, нефтепродуктов и подтоварной воды, а также сопутствующей парогазовоздушной среды над зеркалом хранящихся нефти и нефтепродуктов, продление их межремонтного периода и срока службы является важнейшей технико-экономической задачей в нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности.

Анализ литературных данных показывает, что резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов в процессе эксплуатации подвергаются значительному коррозионному разрушению. Процесс коррозии металла остается незамеченным до явного нарушения покрытия, а ущерб, нанесенный резервуару, может быть необратимым.

Применение современных лакокрасочных покрытий является наиболее прогрессивным способом защиты внутренней поверхности резервуаров и позволяет продлить межремонтный период и срок эксплуатации резервуаров на пять и более лет в зависимости от типа покрытий и условий эксплуатации.

Защитные покрытия представляют собой сложные композиции, состоящие из различных ингредиентов функционального назначения. Состав и структура таких композиций определяют их основные свойства и долговечность. Изучению взаимосвязи строения и свойств полимерных, в частности лакокрасочных композиций, посвящено много фундаментальных исследований. Однако применительно к конкретным объектам существует много нерешенных вопросов, связанных с изучением их структуры и долговечности.

К числу актуальных проблем нефтегазовой отрасли в настоящее время можно отнести проблемы повышения защитных свойств и долговечности покрытий внутренней поверхности резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов.

В диссертационной работе проведены исследования структуры, состава и свойств эпоксидно-оксилиновых лакокрасочных покрытий с целью повышения защитных свойств в условиях воздействия рабочих сред резервуаров.

*Целью работы* являлось повышение защитных свойств и долговечности эпоксидно-оксилиновых покрытий для внутренней поверхности резервуаров путем совершенствования их состава и структуры.

Реализация этой цели осуществлялась путем постановки и решения следующих *основных задач*:

- исследование параметров старения и расчеты долговечности известных систем защитных покрытий внутренней поверхности резервуаров с целью выявления недостатков в рецептуре и создания композиций с наиболее высокими защитными свойствами;
- оценка термических напряжений в покрытиях и изучение возможности их снижения подбором наполнителей с более низким коэффициентом термического расширения;
- исследование возможности снижения водопоглощения покрытий путем введения в состав наполнителя с различной степенью дисперсности;
- исследование возможности повышения гидрофобных свойств эпоксидно-оксилиновых композиций модифицированием частиц наполнителя;
- создание составов и изучение их физико-механических и технологических характеристик; разработка технологического регламента по нанесению на внутреннюю поверхность резервуаров.

#### ***Научная новизна***

- Установлено влияние степени дисперсности наполнителя (кварца молотого) на физико-химические и механические свойства эпоксидно-оксилиновой композиции (на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и смолы оксилин-6). Коэффициент сорбции воды снижается с 2,48 до 2,15 г/см<sup>3</sup> при повышении дисперсности наполнителя с 50 до 10 мкм.
- Выявлено влияние модифицирования частиц кварцевого наполнителя полиалкилгидридсилоксанами на гидрофобные свойства эпоксидно-оксилиновой композиции. Краевой угол смачивания отвержденной композиции увеличивается с 62 до 78 град, что приводит к снижению водопоглощения композиции с 2,48 до 1,47 г/см<sup>3</sup> при дисперсности наполнителя 10 мкм.

#### ***Практическая значимость и реализация результатов работы***

1. Применение разработанных термо- и водостойких эпоксидно-оксилиновых покрытий, обладающих высокой долговечностью, позволяет существенно увеличить рабочий ресурс резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов.

2. Разработаны технические требования по производству новых лакокрасочных покрытий и технологический регламент по их нанесению на внутреннюю поверхность резервуаров, принятый к внедрению на ООО «Ремгазсервис».

3. Рецептура разработанной лакокрасочной композиции КР-1 защищена патентом РФ № 2211231.

*На защиту выносятся* научно обоснованные, запатентованные разработки, направленные на совершенствование рецептуры лакокрасочной эпоксидно-оксилиновой композиции с целью повышения долговечности защитного покрытия внутренней поверхности резервуаров.

#### ***Апробация работы***

Результаты работы докладывались на:

- 51-й, 52-й, 53-й, 54-й научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2000-2003).
- 54-й межвузовской студенческой научной конференции «Нефть и газ – 2000» (Москва, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002).
- Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Трубопроводный транспорт нефти и газа», посвященной 50-летию начала подготовки специалистов трубопроводного транспорта в УНИ-УГНТУ (Уфа, 2002).
- Международной научно-технической конференции «Трубопроводный транспорт – сегодня и завтра» (Уфа, 2002).
- IV-м Конгрессе нефтегазопромышленников России. Секция «Н» «Наука и образование в нефтегазовом комплексе» (Уфа, 2003).
- научно-практической конференции, посвященной 80-летию кафедры «Технология электрохимических производств» Уральского государственного технического университета (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2003).

На открытом конкурсе 2002 г. на лучшую научную работу по естественным, техническим и гуманитарным наукам в вузах РФ работа автора «Оценка эффективности защитных покрытий внутренней поверхности резервуаров» отмечена дипломом Министерства Образования Российской Федерации.

***Публикации.*** По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в числе которых 1 патент РФ, 15 статей и тезисов докладов.

#### ***Структура и объем диссертации***

Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, основных выводов, списка литературы из 170 наименований и 3 приложений. Диссертация содержит 133 страницы машинописного текста (без приложений) и включает 18 рисунков, 30 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* обоснована актуальность проблемы, цели и задачи исследований, приведена краткая характеристика работы.

*В первой главе* дана характеристика эпоксидно-оксилиновых лакокрасочных материалов. Универсальность их применения обусловлена широким температурным интервалом отверждения и возможностью получения различных эксплуатационных характеристик материалов варьированием компонентами. Изменение состава, строения и свойств эпоксидных композиций достигается совместимостью со многими другими олигомерами, многообразием отвердителей для них, возможностью химической модификации благодаря высокой реакционной способности эпоксидных групп и большого количества функциональных разновидностей различного типа. Изучение кинетики старения покрытий позволяет проследить взаимосвязь механизма их защитного действия с достигнутым ресурсом работы и надежностью в условиях эксплуатации. Проникновение коррозионно-активной среды к подложке (стали) в значительной степени определяется сорбционно-диффузионным механизмом их защитного действия.

Используемые в настоящее время покрытия обеспечивают недостаточную защиту от коррозии внутренней поверхности резервуаров. Воздействуя на состав и структуру лакокрасочных покрытий, можно повышать их защитные свойства и ресурс.

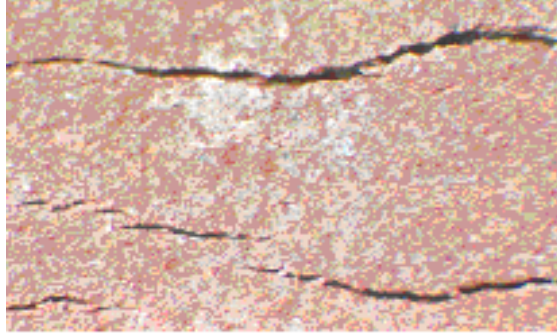
*Во второй главе* приведены методики выполнения исследований, характеристика рабочих сред и образцов.

В качестве рабочих сред использовали нефть и подтоварную воду из резервуаров ОАО «Татнефть». Выбор сред обоснован их высокой коррозионной активностью по отношению к сталям.

В результате старения материала лакокрасочных покрытий под действием сорбируемой среды и эксплуатационных факторов возникают различные дефекты (рисунок 1). Поскольку выбор какого-либо одного параметра, характеризующего интенсивность старения покрытия непосредственно на изделии, затруднителен, для изучения состояния покрытий использован стандартный метод (ГОСТ 9.407-84) количественной оценки внешнего вида покрытия по нескольким показателям (устойчивости к образованию пузырей, трещин, отслоения покрытия, коррозии металла).



а



б



в



г

а) пузырь (12 месяцев эксплуатации); б) трещины в покрытии (18 месяцев эксплуатации); в) отслоение покрытия (3 года эксплуатации); г) характерное разрушение покрытия, вызванное подпленочной коррозией металла (5 лет эксплуатации).

Рисунок 1 –Виды дефектов покрытий внутренней поверхности резервуаров

Классификация типов трещин осуществлялась по эталонам наиболее характерных типов. Каждому типу соответствуют четыре степени растрескивания, оцениваемые визуальным сравнением покрытия с «эталонами» и выраженные по пятибалльной системе.

Коррозию металла определяли визуально по площади поражения (в процентах) с помощью трафарета путем подсчета числа образующихся точек или очагов коррозии с учетом их размера.

Коэффициенты сорбции и диффузии жидких сред в полимерных материалах определяли по ГОСТ 12020-72.

Изменение массы и механических свойств образцов отвержденных лакокрасочных композиций определяли после экспозиции в рабочих средах в течение определенных периодов времени.

Исследование микроструктур поверхности проводили с помощью микроскопа просвечиванием платиново-углеродных реплик, снимаемых с исследуемой поверхности образцов.

Исследование гидрофобных свойств покрытий по краевым углам смачивания проводили методом сидячей капли на пластинках из исследуемых материалов.

**В третьей главе** проведен анализ кинетики старения наиболее распространенных систем лакокрасочных покрытий для выявления влияния на свойства покрытий эксплуатационных факторов.

Разработана специальная программа (на языке Delphi), позволяющая проводить расчеты параметров покрытий при старении в условиях контакта с рабочими средами, основанная на общепризнанной в настоящее время зависимости, известной из работ Бокшицкого М.Н. и успешно используемой для инженерных оценочных расчетов:

$$\tau_{кр} = \frac{-\ln \psi_{кр}}{A_{T_i}}, \quad (1)$$

где  $\tau_{кр}$  - долговечность покрытия (срок службы до отбраковки), с;

$\psi_{кр}$  - допустимая степень сохранности исходных свойств покрытия (функция сплошности твердого тела), характеризующая интенсивность старения.

$$\psi_{кр} = \frac{\phi_{\tau}}{\phi_0}, \quad (2)$$

где  $\phi_{\tau}$  - значение выбранного критерия долговечности по истечении времени  $\tau$ ;

$\phi_0$  - начальное значение (до экспозиции в среде) выбранного критерия долговечности;

$A_{T_i}$  - параметр долговечности, зависящий от температуры.

$$A_{T_i} = A_0 \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (3)$$

где  $A_0$  - структурно-чувствительный коэффициент, зависящий от природы и структуры материала покрытия, не зависящий от температуры, 1/с;

$E_0$  - энергия активации процесса старения, Дж/моль;

$R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град;

$T$  - температура, К.

Экспериментально параметр  $A_{T_i}$  определяли из графиков, характеризующих кинетику изменения величины  $\psi_i$ .

$$A_{T_i} = \frac{-\ln \psi_i}{\tau_i}.$$

Энергию активации процесса старения определяли по зависимости:

$$E_0 = R \cdot \left( \ln \frac{A_{T_1}}{A_{T_2}} / \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right). \quad (4)$$

В качестве исходных данных для расчета параметров старения использовали лабораторные и реальные данные о сроках службы 13-ти систем апробированных в производственных условиях лакокрасочных покрытий, опубликованных в монографиях Гоника А.А., Калимуллина А.А., Лыкова М.В., Сафонова Е.Н., Сафрончик В.И.

В результате расчетов получены значения энергии активации  $E_0$  и параметра долговечности  $A_0$ , применяя которые при последующих расчетах, входящих в состав алгоритма программы, определяли долговечность при заданной среднегодовой температуре стенки резервуара. Были выявлены системы защитных покрытий, обладающие более высокой долговечностью по сравнению с существующими, к действию воды и нефти. В качестве базовой для дальнейшего изучения была выбрана эпоксидно-оксилиновая композиция с рецептурой, приведенной в работе Сафрончик В.И. Отличительной особенностью ее свойств от обычных эпоксидных материалов является повышенная трещиностойкость.

**В четвертой главе** приводятся результаты исследований, направленных на снижение внутренних напряжений в покрытиях. Одним из эффективных направлений по уменьшению термических напряжений в покрытии является применение инертных наполнителей, имеющих более низкий коэффициент терми-

ческого расширения, чем у стали. Проведено сравнение коэффициентов термического расширения различных минеральных наполнителей, в результате которого выбран кварц молотый. Одним из важных аргументов при выборе этого наполнителя явилось то, что в России выпуск кварца молотого осуществляется в промышленных масштабах.

Изменение внутренних термических напряжений в полимерных покрытиях при колебаниях температуры на величину  $\Delta T$  за время  $\Delta \tau$  оценивали в соответствии с уравнением:

$$\Delta \sigma_{вн} = \frac{(\alpha_n - \alpha_c) \Delta T - \varepsilon_3}{1 - \mu_n} \cdot \frac{1}{1/E_n + (1 + E_c)[1 - \exp(-\Delta \tau/\tau)]}, \quad (5)$$

где  $\alpha_n$  и  $\alpha_c$  – коэффициенты теплового расширения лакокрасочного покрытия и подложки (стали) соответственно, град<sup>-1</sup>;

$E_n$  – средний модуль упругости покрытия в интервале температур  $T_1 \dots T_2$ , МПа;

$E_c$  – средний модуль упругости подложки в интервале температур  $T_1 \dots T_2$ , МПа;

$\mu_n$  – коэффициент Пуассона лакокрасочного покрытия;

$\tau$  – период релаксации напряжений, с;

$\varepsilon_3$  – относительная пластическая деформация, %.

Результаты оценочного расчета напряжений приведены в таблице 1. Значения  $\alpha_n$ ,  $\alpha_c$ ,  $E_n$ ,  $E_c$  принимали по данным справочной литературы.

Для анализа влияния наполнителя на коэффициент термического напряжения полимерной композиции использована известная зависимость Вэнга и Квея:

$$\alpha_n = \alpha_c [1 - \omega_2 (1 - K_\alpha) C], \quad (6)$$

где  $C = \frac{3\lambda}{\lambda(2\omega_2(1 - \mu_1) + (1 + \mu_1)) + 2(1 + 2\mu_2)(1 - \mu_2)}$  – концентрация (доля) наполнителя;

$K_\alpha = \alpha_n / \alpha_c$  – отношение коэффициентов термического расширения полимера и подложки соответственно;

$\lambda = E_n / E_c$  – отношение модулей упругости покрытия и наполнителя;

$\omega_2$  – объемная доля наполнителя.

$\mu_1$  и  $\mu_2$  – коэффициенты Пуассона покрытия и наполнителя соответственно.

В качестве покрытий использованы полимерные композиции с кварцем молотым (10-12 масс.ч.). Для отверждения эпоксидно-оксилиновой композиции КР-0 использовали аминофенольный отвердитель АФ-2 в количестве 5-7 мас.ч. и полиэтиленполиамин (ПЭПА) в количестве 6-9 мас.ч.

Таблица 1 – Внутренние напряжения в эпоксидно-оксилиновых покрытиях, нанесенных на поверхность плоских образцов из стали ( $\alpha_c = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$ ), возникающих под действием перепада температур  $80^\circ\text{C}$

Наименование композиции	$\alpha_n, \cdot 10^{-6}, \text{ 1/град}$	$\Delta E, \text{ МПа}$	$\sigma_{\Delta T}, \text{ МПа}$
КР-1 (с кварцем молотым)	6,4	124	0,32
КР-0 (с алюминиевой пудрой)	42	610	1,93

Для получения покрытия с повышенными эксплуатационными характеристиками варьировали количество и тип наполнителя, изменяя при этом соотношение прочностных ( $\sigma_p$ ), сорбционных ( $\Delta m$ ) свойств и внутренних напряжений ( $\Delta\sigma_{вн}$ ), характеризующих работоспособность эпоксидно-оксилиновых покрытий.

В таблице 2 показано влияние наполнения эпоксидно-оксилиновой композиции кварцем различной дисперсности на внутренние напряжения в покрытии, измеренные при комнатной температуре.

Таблица 2 - Влияние содержания наполнителей на внутренние напряжения в покрытиях, полученных нанесением эпоксидно-оксилиновой композиции

Содержание наполнителя, %	Внутренние напряжения покрытий при удельной поверхности наполнителя $35 \text{ м}^2/\text{г}$ , $\sigma_{вн}$ (МПа)
0	6,8
10	6,5
20	5,3
30	4,2
40	3,0

С целью поиска рабочего состава композиции проведен полный факторный эксперимент, в результате которого получен состав защитной лакокрасочной композиции КР-1 с оптимальным сочетанием свойств:

Наименование	Содержание, мас. ч.
Эпоксидная смола ЭД-20	78...82
Смола оксилин-6	18...20
Отвердитель АФ-2	5...7
Аэросил	3...3,5
Полиэтиленполиамин	6...9
Толуол	12...18
Кварцевая мука	15...25

**В пятой главе** излагаются результаты исследований, направленные на снижение водопоглощения эпоксидного покрытия. Величину напряжений за счет сорбции среды и набухания полимерного покрытия оценивали по формуле

$$\sigma_{наб.} = \sqrt[3]{\alpha_v} \cdot \frac{E_n}{1 - \mu_n}, \quad (7)$$

где  $E_n$  – модуль упругости набухшего (после экспозиции в среде) полимера, МПа;

$\alpha_v$  - степень набухания полимера:

$$\alpha_v = \frac{V_\tau}{V_0} = \frac{\Delta m_\tau}{\rho_{ж}} \cdot \frac{\rho_{пол}}{m_0}, \quad (8)$$

$\Delta m_\tau$  - приращение массы по истечении времени  $\tau$ , г;

$m_0$  - масса исходного образца, г;

$\rho_{ж}$  - плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{пол}$  - плотность полимера, г/см<sup>3</sup>;

$\mu_n$  - коэффициент Пуассона полимерного покрытия.

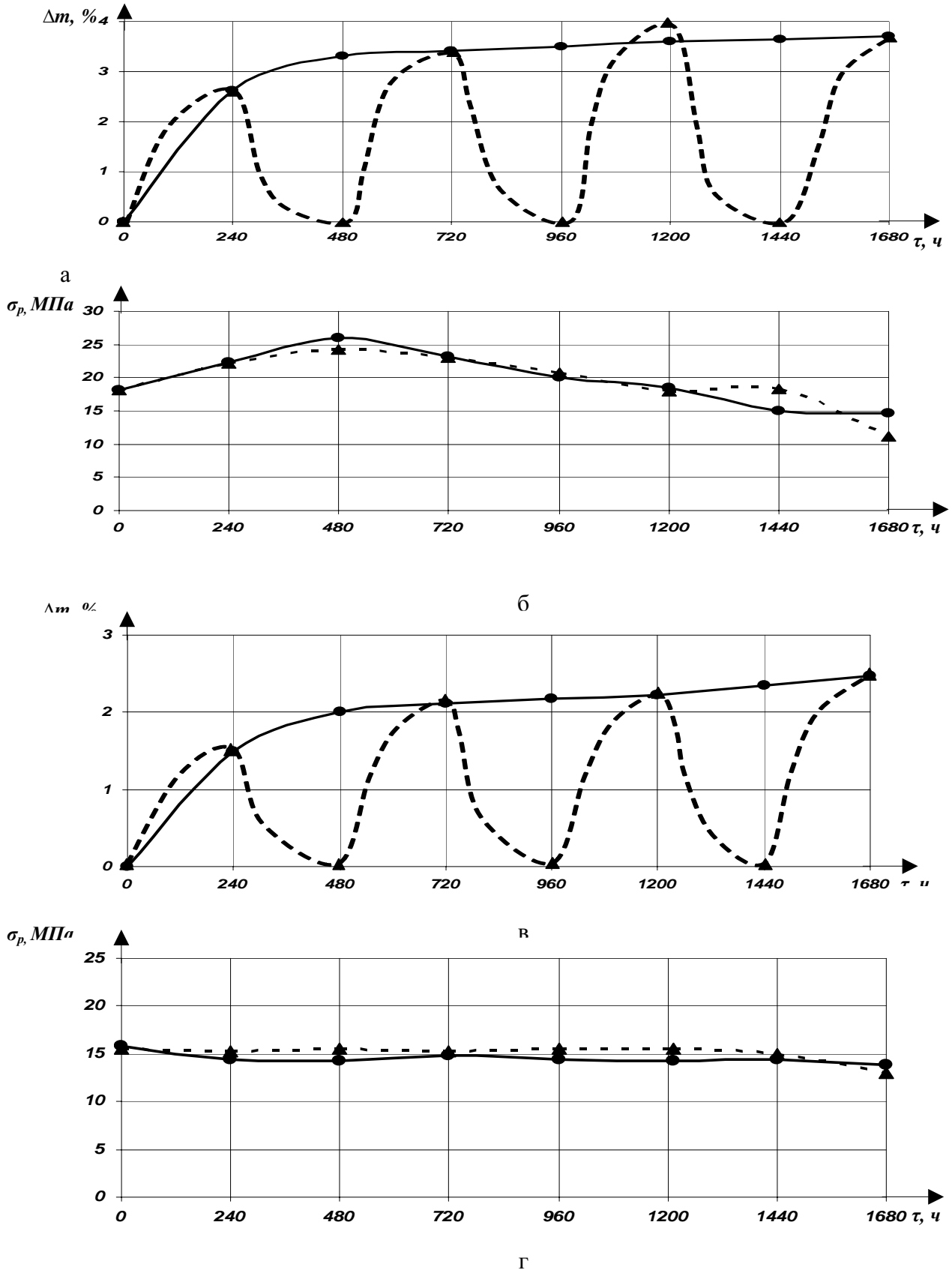
Поскольку для получения покрытий используются материалы и композиции с высокой химической стойкостью к действию сред, поэтому (с учетом ГОСТ 12020-72) можно считать оправданным принятие в качестве допускаемой степени набухания для всех композиций величину 0,05 (5 %).

В результате расчета напряжений определены напряжения за счет набухания, МПа:

- КР-0 (с алюминиевым порошком) - 2,0;
- КР-1 (с кварцем молотым) - 0,8.

Для сопоставления эксплуатационных свойств базовой (КР-0) и предложенной (КР-1) композиций проведены расчеты коэффициентов сорбции (S), диффузии (D) в соответствии с ГОСТ 12020-72, определены механические характеристики  $\sigma_p$ ,  $\delta$ , по формуле 1 рассчитаны значения долговечности покрытий  $\tau_{кр}$ . Коэффициенты сорбции и диффузии рабочих сред через эпоксидные лакокрасочные покрытия определяли в условиях постоянного и периодического смачивания, что является характерным явлением при эксплуатации резервуаров. Продолжительность и частота циклов воздействия жидкой и газовой фаз зависят от режима работы резервуара. При проведении экспериментов продолжительность одного цикла составляла 1 месяц. Общая продолжительность испытания составила 6 месяцев (6 полных циклов) (рисунок 2).

Результаты измерений приведены в таблице 3.



— при постоянном воздействии; -- при периодическом заполнении и опорожнении;  
 $\Delta m$  – относительное изменение сорбированной среды в образце;  $\sigma_p$  – предел прочности при разрыве.

Рисунок 2 – Изменение свойств композиций КР-0 (а,б) и КР-1 (в,г) при постоянном и периодическом режимах смачивания нефтью.

Таблица 3 - Физико-химические свойства и долговечность эпоксидно-оксилиновых покрытий при экспозиции в течение 6 месяцев

Рабочая среда	Характер воздействия	Шифр композиции	S, г/см <sup>3</sup>	D, м <sup>2</sup> /с·10 <sup>12</sup>	τ <sub>кр.</sub> , годы
Парогазовоздушная среда	постоянно	KP-0	2,17	1,58	7,3
		KP-1	2,10	1,44	8,5
	периодич.	KP-0	2,62	2,03	6,8
		KP-1	2,57	1,77	8,2
Нефть	постоянно	KP-0	3,52	3,18	10,6
		KP-1	3,40	3,07	12,5
	периодич.	KP-0	4,33	3,47	9,7
		KP-1	4,18	3,31	11,5
Вода подтоварная	постоянно	KP-0	2,48	1,71	7,4
		KP-1	2,41	1,52	8,2
	периодич.	KP-0	3,15	2,15	7,0
		KP-1	3,03	1,89	7,9

Видно, что наименьшей расчетной долговечностью обладают покрытия, соприкасающиеся с водой и ее парами (в парогазовоздушной среде).

Дальнейшее исследование заключалось в поиске путей снижения водопоглощения композиции KP-1.

Одним из направлений по снижению водопоглощения эпоксидно-оксилиновыми композициями является диспергирование частиц наполнителя. В ряде работ разных авторов показана экономическая целесообразность повышения дисперсности наполнителей в лакокрасочных композициях (даже с учетом роста энерго- и трудозатрат). Однако неоднозначность влияния дисперсности на различные характеристики лакокрасочных покрытий требует проведения специальных исследований в каждом конкретном случае. Поэтому нами изучалось влияние дисперсности наполнителя (кварца молотого) на свойства эпоксидно-оксилиновой композиции. Степень дисперсности наполнителя определяли по прибору «клин».

Установлено, что увеличение дисперсности кварцевого наполнителя эпоксидно-оксилиновых композиций влечет за собой снижение газо- и водопроницаемости покрытий (таблица 4). Исследование долговечности эпоксидно-оксилиновых композиций в парогазовоздушной среде показало, что она заметно зависит от степени дисперсности.

Таким образом, дисперсность кварца молотого оказывает влияние на защитно-диффузионные свойства покрытий, причем увеличение дисперсности способствует повышению защитного действия отвержденных лакокрасочных эпоксидно-оксилиновых композиций, и, предположительно, приводит к более

равномерному их распределению в объеме пленок (рисунок 3) и усилению взаимодействия с пленкообразующим веществом.

Таблица 4 - Относительная газопроницаемость эпоксидных лакокрасочных покрытий в парогазовоздушной среде резервуара

Дисперсность по «клину» (в мкм)	Относительная газопроницаемость, %
50	100
40	95
30	87
20	80
10	76

Примечание: газопроницаемость покрытий при дисперсности 50 мкм (по прибору «клин») принята за 100 %.

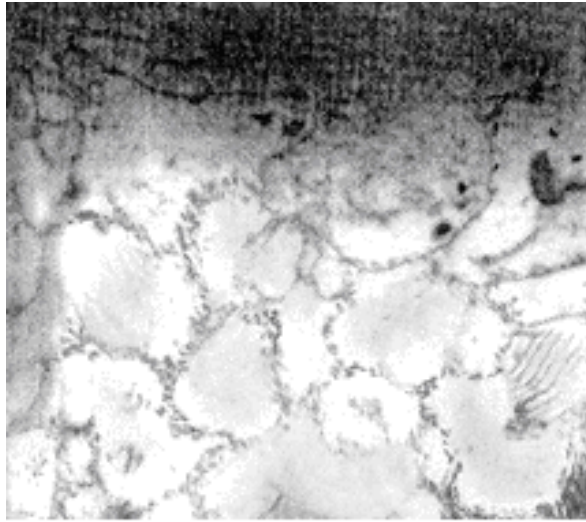
В таблице 5 показано влияние дисперсности кварца на внутренние напряжения, модуль упругости и предел прочности покрытий при растяжении предлагаемой эпоксидно-оксилиновой композиции КР-1. Толщина исследуемых пленок составляла 200 мкм.

Таблица 5 - Механические свойства покрытий в зависимости от степени наполнения и диспергирования (при комнатной температуре)

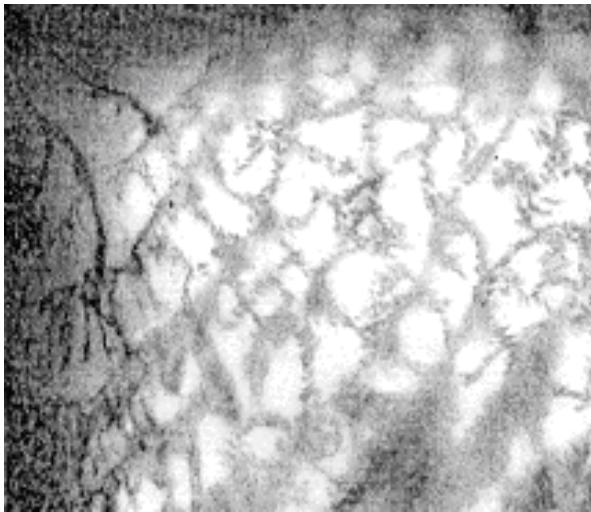
Содержание наполнителя, % (об.)	Наиболее вероятный средний диаметр, мкм	Модуль упругости E, МПа	Предел прочности при растяжении, $\sigma_p$ , МПа
15	50	4600	72
	10	4800	76
	1	5000	80
25	50	5300	76
	10	5700	82
	1	6000	87

Таким образом, направленное изменение дисперсности наполнителя позволило в определенной мере изменить механические свойства, существенно влияющие на долговечность покрытий.

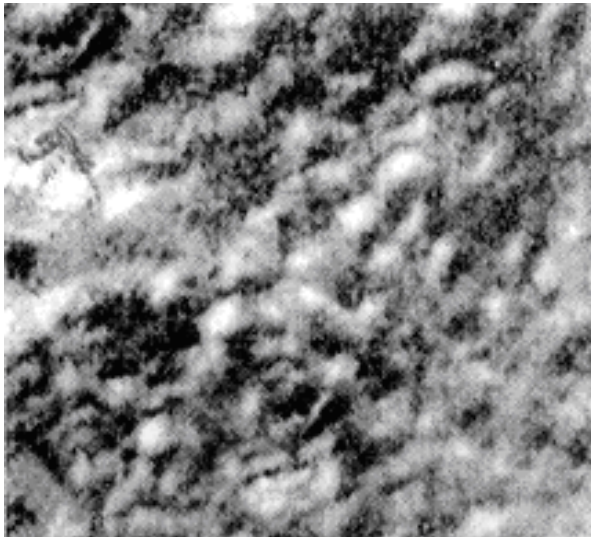
Следующим направлением исследования было выбрано изучение возможности повышения гидрофобных свойств поверхности частиц кварцевого наполнителя путем модифицирования полиалкилгидридсилоксанами. Соединения этого класса эффективно использовали ранее другие авторы для модифицирования частиц наполнителя в эпоксидных композициях. Поэтому представляло интерес изучение возможности и эффективности модифицирования кварцевого наполнителя, вводимого в состав эпоксидно-оксилиновой композиции. Для исследова-



а



б



в

Рисунок 3 - Микроструктуры платиново-углеродных реплик с поверхности образцов эпоксидно-оксилиновой композиции без наполнителя (а); с кварцем молотым 20 масс.ч. дисперсностью 50 мкм (б); кварцем молотым 20 масс.ч. дисперсностью 10 мкм (в) (x2500).

ния использовали метод определения краевых углов смачивания. Это позволило оценить степень гидрофильности поверхности модифицированного наполнителя и гидролитическую устойчивость модифицирующего слоя.

Измерения краевого угла проводили анализом формы сидячей капли (краевые углы воды на воздухе  $\theta_e = 93-97^\circ$ ) на пластинках из кварца и исследуемой эпоксидно-оксилиновой композиции. В основу определения краевого угла положена численная процедура расчета увеличенного с помощью проектора профиля капли по ее экспериментальным координатам.

В качестве объекта исследования использовали пластинки кварцевого стекла и пластинки из отвержденной эпоксидно-оксилиновой композиции. Отверждение пластинок проводили на полированных поверхностях хромированных пластин фотоглянцевателя. Рабочие поверхности пластинок модифицировали полиметил- и полиэтилгидридсилоксанами (ГКЖ-94М и ГКЖ-94, соответственно).

Результаты измерений:

- кварц –  $84^\circ$ , КР-0 –  $62^\circ$ , КР-1 –  $68^\circ$ , КР-1Д –  $70^\circ$ , КР-1М –  $78^\circ$ .

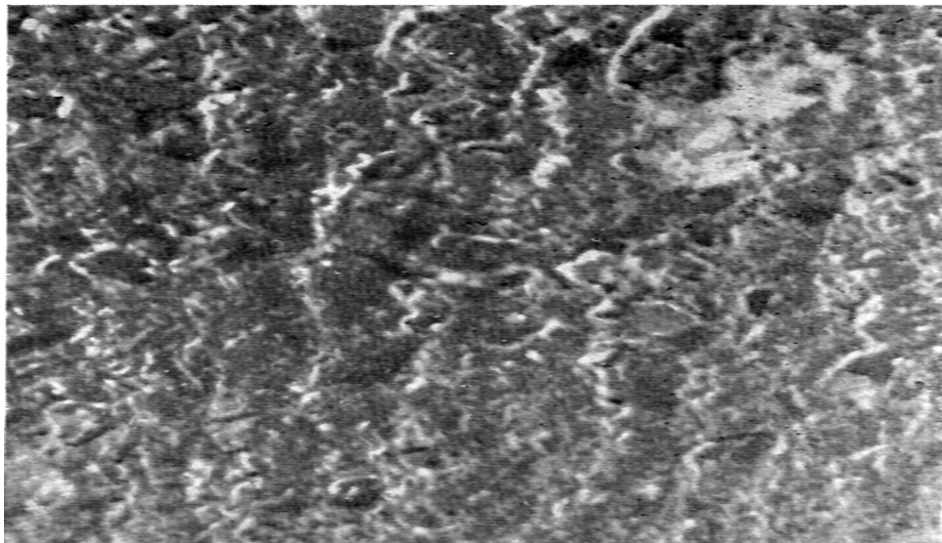
На рисунке 4 приведена структура платиново-углеродных реплик, снятых с поверхности модифицированного покрытия. Видно, что воздействие воды при  $30^\circ\text{C}$  в течение 270 ч экспозиции приводит к образованию микротрещин на поверхности образцов, в то время как на поверхности образцов с модифицированным наполнителем таких явлений не установлено.

Таким образом, на основании полученных в работе значений краевых углов смачивания можно заключить, что модифицирование кремнезема полиалкилгидридсилоксанами позволяет получать покрытия с более выраженной гидрофобной поверхностью. Сформированный на поверхности кварцевых частиц модифицирующий слой достаточно устойчив к воздействию воды. Эпоксидно-оксилиновые, наполненные полимеры, модифицированные полиалкилгидридсилоксанами, являются перспективными в нефтегазовой отрасли в качестве устойчивых в эксплуатации гидрофобных связующих для защитных покрытий.

В таблице 6 приведены составы предлагаемых рецептур лакокрасочных композиций, где КР-1Д – эпоксидно-оксилиновая композиция, наполненная кварцем молотым с дисперсностью 10 мкм; КР-1М – эпоксидно-оксилиновая композиция, наполненная модифицированным полиалкилгидридсилоксанами кварцем молотым с дисперсностью 10 мкм.



а



б

Рисунок 4 - Микроструктура платиново-углеродных реплик с поверхности образцов эпоксидной композиции без наполнителя (а); с модифицированным наполнителем (кварцем молотым) 20 масс.ч. (б); после экспозиции в воде при 30°C (x2000).

Таблица 6 - Состав лакокрасочных композиций, мас.ч.

Наименование композиции	Базовая композиция	Предлагаемые композиции		
	КР-0	КР-1	КР-1Д	КР-1М
Эпоксидная смола ЭД-20	78...82	78...82	78...82	78...82
Смола оксилон-5 (6)	18...22	18...22	18...22	18...22
Аминофенольный отвердитель АФ-2	5...7	5...7	5...7	5...7
Аэросил	3...3,5	3...3,5	3...3,5	3...3,5
Полиэтиленполиамин	6...9	6...9	6...9	6...9
Толуол	12...18	12...18	12...18	12...18
Пудра алюминиевая	15...25	-	-	-
Кварц молотый	-	15...25	-	-
Кварц молотый (с дисперсностью 10 мкм)	-	-	15...25	-
Кварц молотый (модифицированный полиалкилгидридсилоксанами)	-	-	-	15...25

Технологические параметры нанесения лакокрасочных покрытий сведены в таблицу 7.

Таблица 7 - Основные технологические параметры эпоксидно-оксилиновой композиции

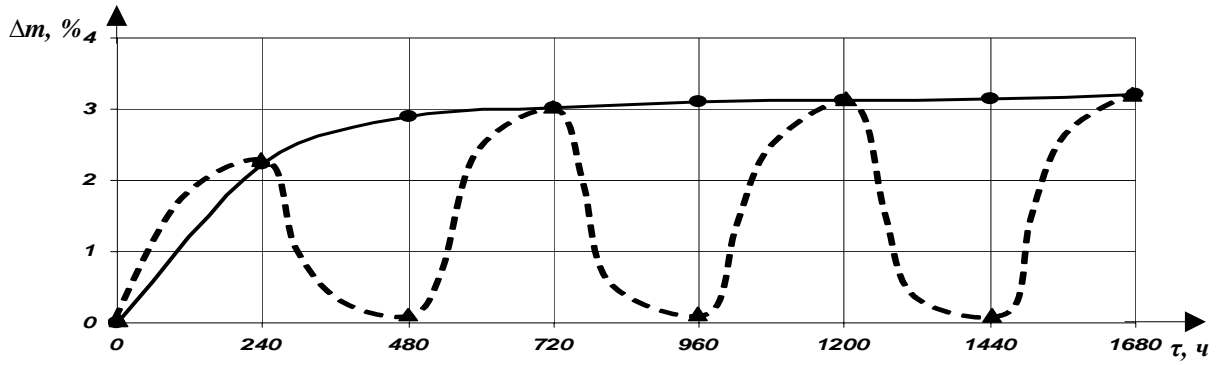
Композиция	Количество слоев	Суммарная толщина, мкм	Жизнеспособность, мин.	Продолжительность сушки каждого слоя, ч	Рабочая вязкость по ВЗ-4, с	Ориентировочный расход на 1 слой, г/м <sup>2</sup>
КР-0	3	150	60	24	12	170
КР-1	3	120	60	24	14	190
КР-1Д	3	120	60	24	16	210
КР-1М	3	120	60	24	16	210

Основные свойства и расчетная долговечность эпоксидно-оксилиновых покрытий приведены в таблице 8.

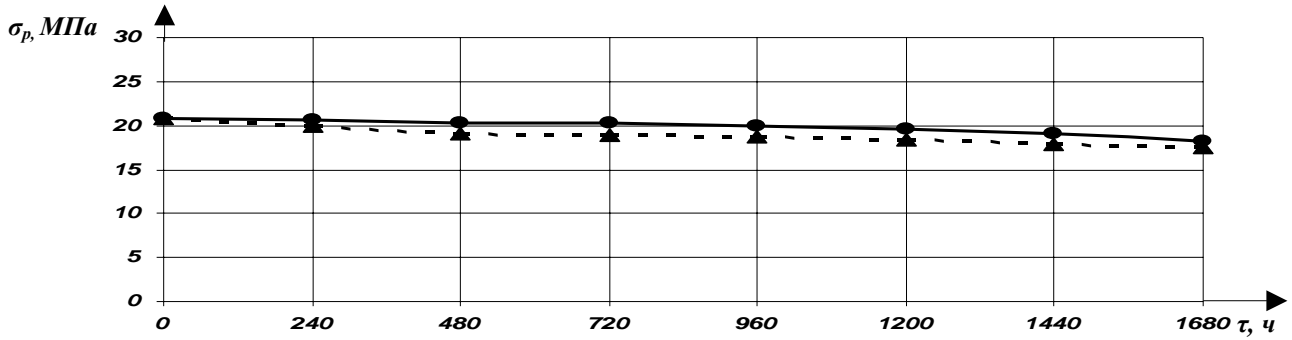
Таблица 8 – Основные свойства эпоксидно-оксилиновых покрытий

Шифр композиции	$\sigma_p$ , МПа	$\delta$ , %	$D$ , м <sup>2</sup> /с		$S$ , г/см <sup>3</sup>		$\tau_{кр.}$ (при $\psi_{кр.}=0,7$ ), годы		
			вода	нефть	вода	нефть	вода	нефть	парогазовоздушная среда
КР-0	18,2	5,2	1,71	3,18	2,48	3,52	7,4	10,6	7,3
КР-1	15,7	4,6	1,52	3,07	2,41	3,40	8,2	12,5	8,5
КР-1Д	20,8	4,4	1,08	2,24	2,15	3,21	9,5	13,7	9,2
КР-1М	22,8	4,4	0,80	2,28	1,47	3,24	10,8	14,9	12,6

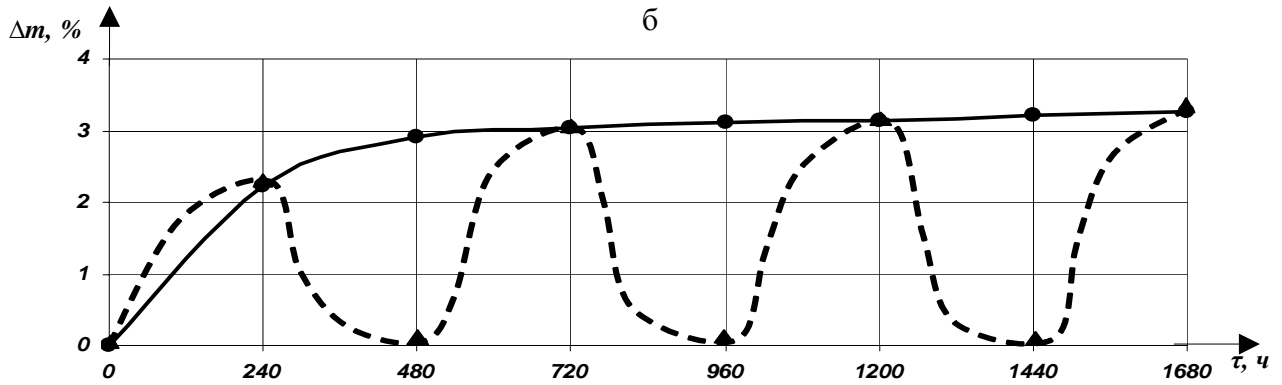
Из рисунка 5 видно, что при проверке свойств ( $\Delta m$ ,  $\sigma_p$ ) в условиях переменного смачивания образцов отвержденных композиций КР-1Д и КР-1М при



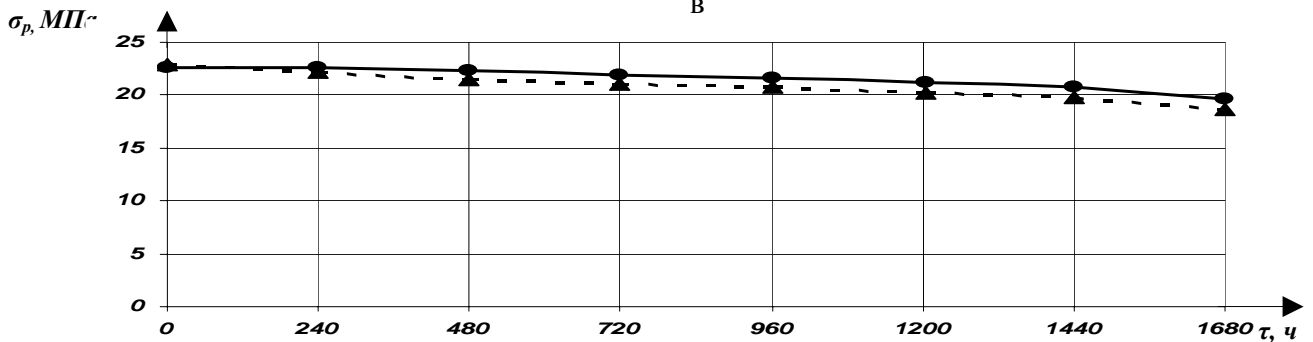
а



б



в



г

— при постоянном воздействии; -- при периодическом заполнении и опорожнении;  $\Delta m$  – относительное изменение сорбированной среды в образце;  $\sigma_p$  – предел прочности при разрыве.

Рисунок 5 – Изменение свойств композиций КР-1Д (а,б) и КР-1М (в,г) при постоянном и периодическом режимах смачивания нефтью.

контакте с нефтью и водой. во всех случаях наблюдается уменьшение относительного изменения массы ( $\Delta m$ ) по сравнению с композициями КР-0 и КР-1, а повышение прочности менее заметно, чем у композиций КР-0 и КР-1, что предположительно может свидетельствовать о большей пластичности материалов с мелкодисперсным и модифицированным наполнителем.

На основании полученных данных разработан и внедрен в ООО «Ремгазсервис» технологический регламент по нанесению защитных эпоксидно-оксилиновых покрытий на внутреннюю поверхность стальных резервуаров.

Таким образом, предложены и апробированы эпоксидно-оксилиновые композиции для нанесения на внутренние поверхности резервуаров, имеющие существенные отличия по структуре, составу и свойствам вследствие использования мелкодисперсного и модифицированного наполнителей:

- КР-1            наполненная молотым кварцем;
- КР-1Д        наполненная высокодисперсным кварцем;
- КР-1М        наполненная модифицированным высокодисперсным кварцем.

Промышленные испытания предложенных композиций в качестве лакокрасочных материалов показали более высокие значения долговечности покрытий при действии рабочих сред нефтяных резервуаров.

В результате проведенных исследований сделаны следующие **основные выводы**.

1. На основании анализа лабораторных и производственных данных по стойкости к действию воды и нефтепродуктов используемых до настоящего времени систем защитных покрытий внутренней поверхности резервуаров и расчетов с помощью разработанной программы, определены структурно-чувствительные коэффициенты и энергия активации процесса старения. Установлены значения долговечности покрытий для одинаковых условий эксплуатации и выявлены покрытия с более высокими защитными свойствами.

2. Проведена оценка термических напряжений в покрытиях и исследована возможность их снижения путем применения наполнителей с более низкими значениями коэффициента термического расширения, чем у подложки (стали). Разработана эпоксидно-оксилиновая композиция, содержащая в качестве наполнителя кварц молотый, которая обладает повышенной термостойкостью.

3. Установлено, что увеличение степени дисперсности наполнителя позволяет повысить гидрофобные и прочностные свойства покрытия. Измельчение частиц наполнителя до 10 мкм приводит к снижению коэффициентов диффузии

с 1,71 до 1,08 м<sup>2</sup>/с и сорбции с 2,48 до 2,15 г/см<sup>3</sup> воды. Определены коэффициенты диффузии и сорбции для покрытия с диспергированным кварцевым наполнителем в условиях переменного смачивания в различных зонах резервуаров.

4. Исследовано влияние модифицирования наполнителя на гидрофобные свойства и долговечность покрытий и предложены рецептуры композиций с повышенной водостойкостью. В качестве модификаторов использовали соединения полиалкилгидридсилоксанов (полиметилгидридсилоксаны ГКЖ-94М и полиэтилгидридсилоксаны ГКЖ-94). У покрытий с модифицированным кварцевым наполнителем коэффициент сорбции воды составляет 1,47 г/см<sup>3</sup>, коэффициент диффузии воды – 0,80 м<sup>2</sup>/с (у покрытия с немодифицированным наполнителем такой же дисперсности коэффициенты сорбции и диффузии воды составляют 2,48 г/см и 1,71 м<sup>2</sup>/с соответственно).

5. Определены механические и технологические характеристики предложенных композиций и покрытий на их основе. Разработан и внедрен в ООО «Ремгазсервис» технологический регламент по нанесению покрытий на внутренние поверхности резервуаров.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих научно-технических печатных работах:**

1. Алексеева Н.А. Разработка рецептуры антикоррозионного покрытия // Материалы 54-й науч.-техн. конф., посвященной 55-летию УГНТУ. Подсекция «Материаловедение и защита от коррозии»: Тез. докл. - Уфа: УГНТУ, 2003.- С.85.
2. Алексеева Н.А., Кравцов В.В. Исследование сорбционно-диффузионных и адгезионных свойств полимерных покрытий //Материалы 52-й науч.-техн. конф.: Тез. докл.- Уфа: УГНТУ, 2001.
3. Алексеева Н.А., Кравцов В.В. Определение времени эффективного действия защиты резервуаров от коррозии // Материалы 52-й науч.-техн. конф.: Тез. докл.- Уфа: УГНТУ, 2001.
4. Алексеева Н.А., Кравцов В.В. Определение продолжительности защитного действия антикоррозионных полимерных покрытий поверхностей оборудования и трубопроводов // Трубопроводный транспорт – сегодня и завтра: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. - Уфа, 2002. - С.280.
5. Алексеева Н.А., Кравцов В.В., Анвардинов Р.Г. Изучение адгезии полимеров к металлам // Материалы 51-й науч.-техн. конф.- Уфа: УГНТУ, 2000.
6. Кравцов В. В., Анвардинов Р. Г., Алексеева Н. А. Влияние режима работы резервуаров на долговечность лакокрасочных покрытий внутренней поверхности

// IV Конгресс нефтегазопромышленников России. Секция «Нефтепереработка и нефтехимия-2003»: Материалы науч.-практ. конф. – Уфа: ГУП ИНХП ОАО «Башнефтехим», 2003. - С. 364.

7. Кравцов В. В., Анвардинов Р. Г., Алексеева Н. А. Исследование долговечности защитных покрытий в рабочих средах резервуаров // IV Конгресс нефтегазопромышленников России. Секция «Н» «Наука и образование в нефтегазовом комплексе»: Сб. науч. ст. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003. – С. 230.

8. Кравцов В. В., Анвардинов Р. Г., Шингаркина О.В., Алексеева Н. А. Оценка напряженного состояния и долговечности защитных покрытий в коррозионных средах // IV Конгресс нефтегазопромышленников России. Секция «Наука и образование в нефтегазовом комплексе»: Сб. науч. ст. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003.

9. Кравцов В.В., Плугатырь В.И., Алексеева Н.А. Влияние дефектности структуры полимерных пленочных покрытий на их защитные свойства в электролитических проводящих средах // Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития: Сб. науч. тезисов науч.-практ. конф., посвященной 80-летию кафедры «Технология электрохимических производств» Уральского государственного технического университета. - Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. – С.192-193.

10. Кравцов В.В., Плугатырь В.И., Шингаркина О.В., Алексеева Н.А. Определение электрохимических характеристик лакокрасочных покрытий при действии подтоварной воды резервуаров для хранения жидких углеводородов // Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития: Сб. науч. тезисов науч.-практ. конф., посвященной 80-летию кафедры «Технология электрохимических производств» Уральского государственного технического университета. - Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. – С.194-195.

11. Алексеева Н. А., Кравцов В.В., Абдрахимов Ю.Р. Экологические последствия коррозии оборудования и сооружений // Нефть и газ – 2000: Сб. тр. студенческого научного общества по итогам 54-й Межвуз. студ. науч. конф. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000. - С. 49-54.

12. Федорова Е.Н., Алексеева Н.А., Кравцов В.В. Комбинированная защита внутренней поверхности днища и нижнего пояса резервуаров // Материалы 53-й науч.-техн. конф.: Тез. докл.- Уфа: УГНТУ, 2002.

13. Федорова Е.Н., Алексеева Н.А., Кравцов В.В. Анализ способов подготовки поверхностей металлоконструкций перед нанесением защитных покрытий //

Материалы 53-й науч.-техн. конф.: Тез. докл.- Уфа: УГНТУ, 2002.

14. Федорова Е.Н., Алексеева Н.А., Кравцов В.В. Оценка эффективности защитных покрытий в системах комплексной защиты от коррозии внутренней поверхности стальных резервуаров // Трубопроводный транспорт нефти и газа: Материалы Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов, посвященной 50-летию с начала подготовки специалистов трубопроводного транспорта в УНИ-УГНТУ. Уфа: УГНТУ, 2002. – С. 96.

15. Пат. 2211231 РФ. МКИ . Эпоксидная композиция для защиты от коррозии деталей машин и механизмов / Кравцов В.В., Кузеев М.И., Алексеева Н.А. – № 2002108940/04; Заявлено 08.04.02; Опубл. 27.08.03, Бюл. № 24. – С.723.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доценту Кравцову Виктору Васильевичу, профессору Бугаю Дмитрию Ефимовичу, а также коллективу кафедры «Материаловедение и защита от коррозии» за помощь и ценные замечания при подготовке работы.