

Корисна модель, що передбачається, відноситься до захисту зовнішньої поверхні магістральних трубопроводів від ушкоджень, а також атмосферної та фунтової корозії.

Наведений спосіб отримання антикорозійного покриття може бути використано при формуванні захисних систем для трубопроводів на нафтових, газових, газоконденсатних свердловинах родовищ та транзитних ділянках трубопроводів з температурою середовища, що транспортується по трубах, 0-100°C в умовах циклічних навантажень та тисків (в інтервалі 1,2-12,0МПа) в корозійно-агресивних ґрунтах (наприклад, в Криму, на півдні України) чи в умовах атмосферної корозії, а також при проведенні ремонтних робіт на газогонах як в базових, так й в трасових умовах.

Відомий спосіб протикорозійного захисту зовнішньої поверхні трубопроводу за допомогою полімерного антикорозійного покриття "ПОЛІПРОМСИНТЕЗ" [1]. Вказане полімерне покриття складається з ґрунтувального шару на основі поліефірної смоли та покривної основи з армувального матеріалу зі склотканини і поліефірної смоли. Покривна основа виконана багатошаровою з нанесенням на кожний шар армувального матеріалу поліефірної смоли. Один із шарів виконаний із армувального матеріалу у вигляді скломату. Зовнішній шар покриття виконаний із світлозахисного матеріалу. Полімерне антикорозійне покриття відповідає вимогам теплоізоляції, але не дозволяє отримати достатньо високу адгезію до сталеві поверхні.

Відомий спосіб протикорозійного захисту зовнішньої поверхні трубопроводу за допомогою антикорозійного полімерного покриття, що включає ґрунтовий адгезивний шар з термореактивної композиції, що містить 23,8-48,4мас.% хлоропренового каучуку, 33,3-60,0мас.% алкілфенолформальдегідної смоли, 4,3-21,7мас.% алкілфенолгексаметилентетрамінової смоли, 0,4-3,5мас.% оксиду магнію, 0,8-2,0мас.% аліфатичних амінів та технічний вулець - решта. Покриття включає також другий адгезивний шар з полімерної композиції типу клею-розплаву та зовнішній шар з термостійкостабілізованої поліетиленової композиції [2]. При одержанні ґрунтового адгезивного шару як праймер використовують композицію, що містить органічний розчинник, переважно суміш бензину з етилацетатом, взятих в масовому співвідношенні 1:2, причому шар праймеру до нанесення клею-розплаву висушуют до "відлипання", а його термічну активацію здійснюють не раніше нанесення клею-розплаву. Клей-розплав містить 55,0-75,0мас.% кополімеру етилену з вінілацетатом, 5,0-10,0мас.% бутилкаучукової гумової суміші для адгезивного шару полімерних ізоляційних стрічок або камерної чи протекторної гумової суміші без агентів вулканізуючої групи, 9,0-13,0мас.% алкілфенолформальдегідної або алкілфенолгексаметилентетрамінової смоли, 10,9-21,0мас.% асфальтено-смолистого пом'якшувача. Покриття може бути нанесене на "холодну" металеву поверхню, його адгезія до металеві поверхні становить не менше 35Н/см. Але у зв'язку з багатостадійністю технологічного процесу отримання, наявності великої кількості полімерних компонентів різної хімічної природи, складності контролю параметрів процесу отримання покриття не вдається отримати високої міцності адгезійного контакту між шарами, в наслідок чого довговічність покриття при експлуатації знижується.

Відомо також спосіб антикорозійного захисту трубопроводу, а також зварних стиків та місць ремонту трубопроводу шляхом нанесення антикорозійної стрічки, що містить захисний шар з термо- та світло стабілізованої поліетиленової основи та адгезійний термопластичний шар на основі сополімеру етилену з додаванням неорганічного наповнювача (30-70мас.%), модифікатора - алкілфеноамінної чи інденкумаронової смоли (2-15мас.%) й парафіну (1-10мас.%), у якому в якості сополімеру етилену використовують сополімер етилену з вінілацетатом з вмістом 12-20% вінілацетатних груп (20-60мас.%) [3]. Недоліком способу є недостатня адгезія адгезійного шару до сталеві поверхні.

Найбільш близьким за технічною сутністю є спосіб протикорозійної ізоляції зварних стиків та місць ремонту трубопроводів шляхом нанесення здатної до тремоусадження багатошарової адгезійної стрічки, яка містить захисний шар виконаний з поліетиленової стрічки, електронно-хімічно модифікованої до поглинання дози 25-50Мрад та вздовж орієнтованої на 25-75%, та адгезійний шар, в якому перед нанесенням багатошарової адгезійної стрічки наносять епоксидну композицію, а адгезійний шар виконаний з суміші сополімерів етилену з вінілацетатом з вмістом вінілацетатних груп 5-20% та 27-30% та показником тектості розплаву 15-30г/10хв, неорганічний наповнювач (слюда, крейда, тальк), модифікатор - полізоціанат при наступному співвідношенні компонентів, мас.%:

сополімер етилену з вінілацетатом з вмістом вінілацетатних груп 5-10мас.%	19-57;
сополімер етилену з вінілацетатом з вмістом вінілацетатних груп 10-21мас.%	57-19;
сополімер етилену з вінілацетатом з вмістом вінілацетатних груп 27-30мас.%	4-15;
неорганічний наповнювач	8-17;
модифікатор - полізоціанат	1-3.

Недоліком способу є те, що він не дозволяє отримати високий протикорозійний захист як самого трубопроводу, так й зварних стиків та місць ремонту трубопроводу.

Задача корисної моделі - покращення протикорозійного захисту зовнішньої поверхні трубопроводів та місць ремонту.

Технічна задача вирішується способом формування антикорозійного покриття на зовнішній поверхні металевого трубопроводу шляхом нанесення тришарової полімерної системи, яка складається з захисного шару з поліетилену високого тиску та адгезійного шару, в якому перед формуванням наносять епоксидну композицію, а адгезійний шар складається з суміші сополімерів етилену з вінілацетатом, який відрізняється тим, що формування шару на основі епоксидного полімеру, який містить, мас.%:

епоксидний олігомер з вмістом епоксидних груп 15-18мас.%	75-88,
діціандіамід	5-10,
полівінілбутиральфурфураль з вмістом бутиральних груп 43-	5-10,

48мас. %
фурфурин

2-5,

та його структурування проводять при температурах 180-210°C впродовж 2-15 секунд, на поверхню епоксидного шару, товщина якого становить 0,06-0,2мм при температурі 160-180°C та зусиллі притискання 50-150Па наносять адгезійний шар товщиною 0,2-0,4мм який має наступний склад, мас. %:

сополімер етилену з вінілацетатом з
вмістом вінілацетатних груп 5-

10мас. %

25-65,

сополімер етилену з вінілацетатом з
вмістом вінілацетатних груп 10-

21мас. %

70-20,

сополімер бутилметакрилату та
метакрилової кислоти з вмістом

метакрилової кислоти 4-6мас. %

5-15,

а потім на поверхню адгезійного шару при температурі 140-160°C та зусиллі притискання 50-150Па наносять плівку з поліетилену високого тиску зі значенням поверхневого натягу $38-46 \cdot 10^{-3}$ Н/м та товщиною 1,5-3мм.

Підвищення протикорозійних властивостей покриття, довговічності, зниження пористості покриття зумовлено наступними причинами:

- введення до складу епоксидного шару полівінілбутиральфурфуралу з визначеними вмістом бутиральних груп та фурфурину дозволяє отримати оптимальну структуру епоксидного праймеру, а введення до клею чого прошарку суміші сополімерів вінілацетату з етиленом з різними вмістом вінілацетатних груп та сополімеру бутилметакрилату та метакрилової кислоти дозволяє максимально збільшити адгезію між всіма шарами - складовими частинами багатшарової захисної системи. Тільки таке співвідношення складових епоксидної та клеючої композиції та використання полімерів з визначеним вмістом вінілацетатних, бутиральних та метакрилатних груп, а також поліетилену високого тиску з заданим поверхневим натягом сприяє рішення запропонованої задачі;

- температурно-часові параметри режиму формування кожного шару забезпечують формування корозійностійкого покриття з комплексом необхідних властивостей.

Використання наведених суттєвих ознак для досягнення запропонованої мети не було виявлено в вітчизняних чи закордонних джерелах. Разом узяті сукупність суттєвих ознак вперше виявили автори та знайшли позитивний ефект дослідним шляхом.

В таблиці 1 наведено дані про використані матеріали для здійснення запропонованого способу.

Спосіб формування запропонованої антикорозійної системи здійснюється наступним чином:

1) беруть необхідну кількість епоксидного олігомеру з вмістом епоксидних груп 15-18мас. %, діциандіаміду, полівінілбутиральфурфуралу з вмістом бутиральних груп 43мас. % та фурфурину та перемішують на шаровому млині впродовж 30хв.

2) беруть сополімер етилену з вінілацетатом марки 11205-04 з вмістом вінілацетатних груп 7% мас. % в кількості 25мас. %, сополімер етилену з вінілацетатом марки 11306-75 з вмістом вінілацетатних груп 14% мас. % в кількості 70мас. % та сополімер бутилметакрилату та метакрилової кислоти з вмістом метакрилової кислоти 4-6мас. % в кількості 5мас. %. Адгезійний шар отримують попередньо з вказаної композиції на Z-подібному змішувачі з обігрівом важкого типу чи на двошнековом планетарному екструдері шляхом змішування компонентів з наступною грануляцією.

3) отриману епоксидну композицію наносять на попередньо підготовлену (піскоструйна або дробометна зачистка) та підігріту до 180-210°C на обладнанні для індукційного нагріву чи за допомогою кільцевих газових горілок металеву поверхню труби за допомогою електростатичного методу. Після нанесення епоксидною композиції за допомогою екструдера на поверхню з температурою 160-180°C та при зусиллі притискання 100Па наносять адгезійну композицію з суміші сополімеру вінілацетату з етиленом та сополімеру бутилметакрилату та метакрилової кислоти. Зверху на адгезійний шар наносять плівку з поліетилену марки 15303-03, яку отримують безпосередньо у цеху екструдері та яка після екструдера проходить обробку у камері коронувального розряду для набуття значення поверхневого натягу $44-46 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Плівка з поліетилену наноситься на адгезійний шар при температурі останнього 140-160°C та при зусиллі притискання 100Па. Потім трубу з антикорозійним покриттям охолоджують за допомогою холодної води зі швидкістю охолодження 1°C/хв.

Оцінка погіршеності адгезійного з'єднання антикорозійного полімерного покриття з твердої металевою основою заснована на механічному руйнуванні з'єднання на границі розділу "покриття-основа". Визначення адгезії здійснювалося за допомогою методу ґратчастих надрізів (по ДСТ 15140-78) за чотирьохбальною системою. За результат випробувань приймався середній бал, отриманий при іспиті трьох паралельних зразків і на двох ділянках поверхні кожного зразка (6 експериментальних крапок). У якості зразка були використані металеві пластини, виконані зі сталі 35, розміром 120×1,5мм. Поверхня металу покривалася з двох сторін.

Визначення пористості полімерних покриттів проводилося стандартними методами. Хімічний метод визначення пористості покриттів складається з виявлення порушення суцільності покриття за утворенням турбулевої сині в результаті реакції гексацианферрату калію з іонами двовалентного заліза. Оцінка пористості проводилася візуально шляхом підрахунків синіх крапок, що утворюються на фільтрувальному папері, попередньо змоченому водним розчином гексацианферрату (III) калію (100мл дистильованої води) і потім щільно притиснутої до поверхні. Візуально визначали кількість синіх крапок на поверхні зразка, потім пористість оцінювали по п'ятибальній системі. Бальна шкала визначення пористості захисного покриття наведена у таблиці 2.

Зовнішній вид антикорозійного полімерного покриття оцінювався візуально. Температура досліджень - 20-25°C.

Розшарування у системі визначалося візуально. Температура досліджень - 20-25°C.

Також визначався ступень руйнування поверхні від утворення бульбашок. Цей параметр може служити оцінкою стійкості системи взагалі у експлуатаційних середовищах. Метод оцінки полягає у визначенні площини поверхні покриття, що зруйнована бульбашками, та лінійного розміру бульбашок (діаметр та глибина ураження). Після того, як зразки вийняті з експериментального середовища та висушені й витримані при кімнатній температурі не менш ніж 2 години, частку бульбашок надрізають скальпелем та оглядають за допомогою лупи. В

залежності від вмісту рідини тип бульбашки позначається символом згідно таблиці 3.

Ступень руйнування покриття в наслідок утворення бульбашок оцінюють за п'ятибальною шкалою, яка наведена у таблиці 4.

Кількісну оцінку ступеню руйнування покриття від появи бульбашок P розраховуємо за формулою

$$P = 0,4 \cdot a_1 + 0,6 \cdot a \quad (1)$$

де a_1 та a - відносні оцінки.

Приклади здійснення запропонованого способу одержання антикорозійного покриття і дані порівняльних іспитів покриттів, отриманих по запропонованому способу і способу-прототипу, приведені в таблицях 5 і 6.

Аналіз експериментальних даних показує, що запропонований спосіб одержання покриття, здійснений за варіантом №1, 2, 3 дозволяє сформувати захисну систему, значно кращу за відомі на сьогодні покриття за параметрами, що аналізуються, а саме за показником вихідної пористості та зовнішній вигляд до та після перебування в агресивному середовищі, а також розшарування у системі після перебування в агресивному середовищі.

Джерела інформації:

1. Патент України UA 38965 МПК⁸ F16L58/02 "Полімерне антикорозійне покриття "Полімерпромсинтез", заявка №2000127139 від 12.12.2000.

2. Патент України UA 54525 МПК⁸ F16L58/10 "Антикорозійне полімерне покриття металевої поверхні, переважно магістрального трубопроводу, спосіб його нанесення, полімерний пример та полімерний клей-розплав", заявка №2000010036 від 04.01.2000.

3. Патент Російської Федерації RU 2101183 МПК B32B27/30 "Антикоррозионная лента", заявка №96104443/04 от 1996.03.05.

4. Патент Російської Федерації RU 2228940 C09D5/08 "Способ противокоррозионной изоляции сварных стыков и мест ремонта трубопровода" заявка №2002134107/04 от 2002.12.18.

Таблиця 1

Найменування матеріалу	Нормативний документ чи літературне джерело	Примітка
Епоксидний олігомер	ТУ 2329-145-05034239-01	Вміст епоксидних груп 15-18мас.%
Діціандіамід	ГОСТ 6988-73	-
Полівинілбутиральфурфураль	ТУ 6-05-1102-74	Вміст бутиральних груп 43-48мас.%
Фурфурин	Варламов Г.Д., Джалилов А.Т. Химия и технология фурфурамида и его производных - Ташкент: Фан - 1990 - 108с.	Температура топлення 104-110°C
Сополімер етилену з вінілацетатом	ТУ 6-05-1636-97	Вміст вінілацетатних груп, мас. %: 5-10 та 10-21
Сополімер бутілметакрилату та метакрилової кислоти	ТУ 6-02-115-91	Вміст метакрилової кислоти 4-6мас.%
Поліетилен високого тиску	ГОСТ 16337-77	Поверхневий натяг 38-46·10 ⁻³ Н/м

Таблиця 2

Число пір (×4)	Бал
Відсутні	1
10	2
10-100	3
100	4
Пори, що помітні неозброєним оком	5

Таблиця 3

Тип бульбашки	Характеристика
А	Бульбашки не містять рідини, під ними нема корозії.
Б	Бульбашки містять рідину, під ними корозія.
В	Бульбашки не містять рідини, під ними корозія
Г	Бульбашки містять рідину, під ними нема корозії.

Таблиця 4

Оцінка руйнування поверхні			Лінійний розмір бульбашки		
Бал	Ступень руйнування, %	Відносна оцінка, a	Бал	Діаметр бульбашки та руйнування покриття	Відносна оцінка, a_1

п ₁	-	1	л ₁	-	1
п ₂	<5	0,8	л ₂	<5мм, руйнування верхнього шару	0,7
п ₃	5-25	0,4	л ₃	0,5-5мм, руйнування верхнього шару	0,5
п ₄	25-50	0,2	л ₄	>3мм, руйнування до проміжного шару	0,1
п ₅	>50	0	л ₅	3мм, руйнування до металу.	0

Таблиця 5

Параметри	Номер варіанту									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Склад першого шару покриття, мас. %:										
а) епоксидний олігомер з вмістом епоксидних груп епоксидних груп 15-18мас. %	88	80	75	70	90	87	83	85	85	85
б) полівинілбутиральфурфураль з вмістом бутиральних груп 43-48мас. %	5	7	10	15	3	-	7	5	5	5
в) фурфурин	2	3	5	7	2	3	-	5	5	5
г) діціандіамід	5	10	10	8	5	10	10	5	5	5
Температура формування першого шару, °С	180	190	210	170	220	200	200	150	240	190
Час формування першого шару, с	6	5	3	6	3	3	3	3	3	3
Товщина першого шару, мм	0,06	0,07	0,06	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
2. Склад другого шару покриття, мас. %										
а) сополімер етилену з вінілацетатом з вмістом вінілацетатних груп 5-10мас. %;	25	40	65	20	79	40	40	-	85	40
б) сополімер етилену з вінілацетатом з вмістом вінілацетатних груп 10-21мас. %;	70	50	20	79	20	50	50	85	-	60
в) сополімер бутілметакрилату та метакрилової кислоти з вмістом метакрилової кислоти 4-6мас. %	5	10	15	1	7	10	10	15	15	
Температура формування другого шару, °С	180	190	200	180	190	200	130	190	190	180
Час формування другого шару, с	5	5	5	2	3	4	5	6	5	5
Товщина другого шару, мм	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,5	0,4
Зусилля притискання, Па	50	100	150	30	180	150	100	100	100	100
3. Третій шар покриття з поліетилену високого тиску з значенням поверхневого натягу, 10 ⁻³ Н/м	38	42	46	32	50	40	40	40	40	40
Температура формування третього шару, °С	160	150	160	150	150	120	180	160	160	160
Час формування третього шару, с	5	5	5	2	3	4	5	6	5	5
Товщина третього шару, мм	1,5	1-5	1,5	1	5	3	2	2	2	2
Зусилля притискання, Па	50	100	150	30	180	150	100	100	100	100
Швидкість охолодження, °С/хв	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Таблиця 6

Показник	Найбільш близький аналог	Запропонована система, за варіантом									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Зовнішній вигляд	Однорідне, без видимих дефектів	Однорідне, без видимих дефектів						Наявність сітки на 5% площини покриття			
Вихідна пористість, бал	2	1	1	1	2	3	2	4	3	4	4
Зовнішній вигляд після перебування у 3%-му розчині NaCl протягом 180 діб при температурі 20°С	Утворення сітки на 10% площини покриття	Однорідне, без видимих дефектів			Утворення сітки на 5% площини покриття		Утворення сітки на 15% площини покриття			Утворення сітки на 20% площини покриття	
Пористість після перебування у 3%-му розчині NaCl протягом 180 діб при температурі 20°С, бал	3	1	1	1	2	2	3	3	3	4	4
Ступень руйнування покриття від появи бульбашок, П та тип бульбашок	0,44Б	1А	1А	1А	0,64Б	0,64Б	0,44Б	0,44Б	0,44Б	0,44Б	0,44Б
Розшарування після перебування у 3%-му розчині NaCl протягом 180 діб при температурі 20°С	Відшарування верхнього шару покриття	Розшарування візуально не виявлено					Відшарування верхнього шару покриття				