

Received: 21.04.2025

Revised: 10.06.2025

Accepted: 27.06.2025

DOI: 10.17804/2410-9908.2025.3.043-057

USING TRANSIENT RESISTANCE MEASUREMENTS TO CALCULATE THE DIFFUSION COEFFICIENT OF THE WATER MEDIUM IN THE INTERNAL AND EXTERNAL POLYMER COATINGS OF OILFIELD PIPES

P. E. Yudin^{1, 2, a, *}, O. S. Bondareva^{3, b}, and I. S. Trofimov^{1, c}

¹Samara Research and Production Center LLC, 3 B Garazhnyi Dr., Samara, 443099, Russia

²Samara State Technical University, 133 Molodogvardeyskaya St., Samara, 443001, Russia

³Samara National Research University, 34 Moskovskoe Hwy., Samara, 443086, Russia

^a  <https://orcid.org/0000-0002-4517-3744>  yudin@npcsamara.ru;

^b  <https://orcid.org/0000-0002-4273-2483>  bondareva.os@ssau.ru;

^c  i-trofimov45@yandex.ru

*Corresponding author. Email: yudin@npcsamara.ru

Address for correspondence: Garazhnyi proezd, 3 B, Samara, 443099, Russia

Tel.: +7 (927) 260-0963

The recent development of stages in the degradation of internal corrosion-resistant coatings on pipes is necessary for predicting their trouble-free service life. The current absence of in-line inspection methods for pipes with internal coatings imposes additional requirements for the accuracy of life cycle assessment. The first stage of operation involves polymer saturation with the transported fluid, and the time it takes is directly related to the diffusion coefficient. Using reference data is not appropriate since they are provided for typical resins without special fillers. Internal and external pipe coatings involve creating a composite layer ensuring minimal environmental penetration to the metal substrate, which is achieved through the use of special resins, hardeners, and inorganic fillers. There are many methods for determining the diffusion coefficient; however, all are used for research purposes, and they are not included in regulations for coatings. This study proposes a new method for calculating the diffusion coefficient using data on transient resistance obtained in accordance with the requirements of GOST 51164-98 (a standard industry regulatory document, with testing procedures mastered by all testing laboratories). The correctness of the results is confirmed by comparison with reference data for similar polymer materials. The paper also demonstrates that the obtained values significantly depend on temperature and suggest tightening the current experiment requirements.

Keywords: transient resistance, diffusion coefficient, internal and external corrosion-resistant pipe coatings

Acknowledgment

We are grateful to Prof. A. P. Amosov, head of the Department of Metal Science, Powder Metallurgy, and Nanomaterials at the SSTU, for his criticism of our manuscript. We also appreciate the assistance from the staff of the Samara RPC LLC in obtaining the experimental data.

References

1. Surgayeva, E.S., Yudin, P.E., and Amosov, A.P. Destruction of internal anti-corrosion polymer coatings of oil field pipes during operation. *Safety of Technogenic and Natural Systems*, 2024, 8 (2), 90–100. DOI: 10.23947/2541-9129-2024-8-2-90-100.

2. Efremov, A.M., Volyanskiy, P.D., Revin P.O., and Anufriev, S.V. Application of factory-applied epoxy coatings for corrosion protection of buried trunk pipelines. *Nauka i Tekhnologii Truboprovodnogo Transporta Nefti i Nefteproduktov*, 2021, 11 (3), 293–303. (In Russian). DOI: 10.28999/2541-9595-2021-11-3-293-303.
3. Mirsayapova, R.I. and Kantemirov, I.F. Extruded polyethylene vs epoxy coatings: Comparison of isolation materials for corrosion protection of pipes. *Delovoy Zhurnal Neftegaz.Ru*, 2021, 115 (7), 40–44. (In Russian).
4. Melnikov M.M., Prykina Yu.V., Vagapova Yu.Zh., and Kostev A.I. Analysis of factors affecting the determination of the degree of curing epoxy coatings of oil and gas pipes by differential scanning calorimetry. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, 2023, 89 (3), 38–45. (In Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-38-45.
5. Zargarnezhad, H., Wong, D., Lam, C.N.C., and Asselin, E. Long-term performance of epoxy-based coatings: hydrothermal exposure. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 196, 108697. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108697.
6. Odette, N.F. and Soboyejo, W. Failure mechanisms in pipeline epoxy coatings. *Advanced Materials Research*, 2015, 1132, 366–384. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1132.366.
7. Cao, Q., Oluwoye, I., Pojtanabuntoeng, T., Farhat, H., and Iannuzzi, M. Evaluation of epoxy-based coating degradation under thermal insulation at elevated temperatures on different steel substrates. *Progress in Organic Coatings*, 180, 107544. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107544.
8. Rodionova, E.E., Kozhaeva, A.V., Akhmetgaliev, R.R., and Suyashev, I.F. Analysis of the properties of coatings used to protect the inner surface of pipelines. *Setevoe Izdanie "Neftegazovoe Delo"*, 2023, 4, 40–56. (In Russian). DOI: 10.17122/ogbus-2023-4-40-56. Available at: https://ogbus.ru/files/ogbus/issues/4_2023/ogbus_4_2023_p40-56.pdf
9. Zargarnezhad, H., Asselin, E., Wong, D., and Lam, C.N.C. A critical review of the time-dependent performance of polymeric pipeline coatings: focus on hydration of epoxy-based coatings. *Polymers*, 2021, 13 (9), 1517. DOI: 10.3390/polym13091517.
10. Zargarnezhad, H., Asselin, E., Wong, D., and Lam, C. C. Water transport through epoxy-based powder pipeline coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 168, 106874. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106874.
11. Xiao, G.Z. and Shanahan, M.E.R. Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1997, 35 (16), 2659–2670. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19971130)35:16<2659::AID-POLB9>3.0.CO;2-K.
12. Yang, C., Han, Q., Wang, A., Han, W., Sun, L., and Yang, L. Study on diffusion mechanism and failure behavior of epoxy coatings focusing on synergistic effect of temperature and water molecules. *Designed Monomers and Polymers*, 2021, 24 (1), 73–88. DOI: 10.1080/15685551.2021.1904581
13. Yang, C., Xing, X., Li, Z., and Zhang, S. A comprehensive review on water diffusion in polymers focusing on the polymer–metal interface combination. *Polymers*, 2020, 12 (1), 138. DOI: 10.3390/polym12010138.
14. Bogatov, M.V., Yudin, P.E., and Maidan, D.A. Influence of water absorption process on physical and mechanical properties of free coating film. *Neftegazovoe Delo*, 2025, 23 (1), 77–90. (In Russian). DOI: 10.17122/ngdelo-2025-1-77-90.
15. Bekman, I.N. *Vyshshaya matematika: matematicheskiy apparat diffuzii: uchebnik dlya bakalavriata i magistratury* [Higher Mathematics: Mathematical Apparatus of Diffusion]. Yurait Publ., Moscow, 2025, 509 p. (In Russian).
16. Abdelkader, A.F. and White, J.R. Water absorption in epoxy resins: the effects of the crosslinking agent and curing temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98 (6), 2544–2549. DOI: 10.1002/app.22400.

Подана в журнал: 21.04.2025
УДК 537.311.4/532.72/
DOI: 10.17804/2410-9908.2025.3.043-057

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПЕРЕХОДНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ ВОДНОЙ СРЕДЫ ВО ВНУТРЕННЕМ И НАРУЖНОМ ПОЛИМЕРНОМ ПОКРЫТИИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ

П. Ю. Юдин^{1, 2, а, *}, О. С. Бондарева^{3, б}, И. С. Трофимов^{1, в}

¹ООО «НПЦ «Самара», Гаражный проезд, 3 «Б», Самара, 443099, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»,
ул. Молодогвардейская, 133, г. Самара, 443001, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева»,
Московское шоссе, 34, Самара, 443086, Россия

^а  <https://orcid.org/0000-0002-4517-3744>  yudin@npcsamara.ru;

^б  <https://orcid.org/0000-0002-4273-2483>  bondareva.os@ssau.ru;

^в  i-trofimov45@yandex.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: yudin@npcsamara.ru

Адрес для переписки: Гаражный проезд, 3 «Б», г. Самара, 443099, Россия

Тел.: +7 (927) 260-09-63

Разработка стадийности процессов разрушения внутренних антикоррозионных покрытий труб, проводимая в последнее время, необходима для прогноза срока их безаварийной эксплуатации. Отсутствие на сегодняшний момент методов внутритрубной диагностики труб с внутренними покрытиями накладывает дополнительные требования к точной оценке ресурса. Первый этап эксплуатации подразумевает насыщение полимера транспортируемым флюидом, и время его протекания непосредственно связано с коэффициентом диффузии. Использование справочных данных не является корректным, поскольку они представлены для типовых смол без специальных наполнителей. Внутренние и наружные покрытия труб подразумевают создание композиционного слоя, обеспечивающего минимальное проникновение среды к металлической подложке, что достигается применением специальных смол, отвердителей и неорганических наполнителей. Существует большое количество методов определения коэффициента диффузии, однако все они применяются в исследовательских целях и не представлены в нормативной документации на покрытия. Авторами предложена новая методика расчета коэффициента диффузии с использованием данных переходного сопротивления, получаемых в соответствии с требованиями ГОСТ 51164-98 (типового отраслевого нормативного документа, испытания по которому освоены во всех испытательных лабораториях). Корректность получаемых результатов подтверждена сравнением со справочными данными для аналогичных полимерных материалов. Также показана существенная зависимость получаемых значений от температуры, и предложено ужесточить существующие требования к эксперименту.

Ключевые слова: переходное сопротивление, коэффициент диффузии, внутреннее и наружное антикоррозионное покрытие труб

1. Введение

Для защиты от коррозии внутренней и наружной поверхности нефтепромысловых труб широко используются полимерные покрытия, защитные свойства которых зависят от природы полимера, степени полимеризации покрытия и коррозионной среды [1].

При строительстве трубопроводов в России, Европе и Африке чаще всего используются трубы с трехслойным полиэтиленовым покрытием. В то же время опыт строительства нефте- и газопроводов в США, Канаде и ряде других стран, а также строительства эстакадного магистрального нефтепровода Заполярье – Пурпе ПАО «Транснефть» свидетельствует о возможности использования эпоксидных покрытий в качестве эффективного решения для защиты труб от коррозии. В работах [2, 3] установлено, что эпоксидные покрытия превосходят полиэтиленовые покрытия по ряду свойств. В частности, они характеризуются повышенной стойкостью к температурным воздействиям, УФ-излучению, катодному отслаиванию, а также обладают повышенной механической прочностью.

Формирование эпоксидных покрытий (а также их исходные свойства) неразрывно связано с взаимодействиями, происходящими на поверхности металла, и физико-химическими свойствами самого полимера и характеризуется процессом отверждения (полимеризации), а также меняющимися в ходе него теплофизическими параметрами (температурой стеклования, степенью отверждения) [4]. Также изменение барьерных свойств и адгезионной прочности покрытия связано с условиями его эксплуатации, в первую очередь с температурой и водной средой [5, 6]. Оценка деградации покрытия в процессе эксплуатации обычно проводится с помощью визуального осмотра (выявление ржавчины, растрескивания, пузырей и обесцвечивания), испытания на адгезию и отслаивание, химического и термического анализа с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), электрохимических измерений для изучения барьерных свойств покрытия в зависимости от термического воздействия [7, 8]. По данным авторов критического обзора [9], эксплуатационные параметры порошковых покрытий на основе эпоксидной смолы, такие как влажность, температура и концентрация агрессивных веществ, могут динамически развивать различные механизмы переноса влаги, каждый за счет другого. По выводам авторов, существует пробел в знаниях о проникновении влаги в порошковые покрытия на основе эпоксидной смолы, что затрудняет прогнозирование срока службы данных покрытий.

Авторы работы [10] изучали кинетику проникновения воды в двух распространенных системах порошковых покрытий на основе эпоксидной смолы для трубопроводов (сплавленная эпоксидная смола (FBE) и высокоэффективное порошковое покрытие (HPPC)) в диапазоне промышленно значимых температур (от комнатной температуры до 80 °C) и выявили необратимые повреждения эпоксидных покрытий в условиях влажного состояния при температуре выше 65 °C, вызванные отделением частиц наполнителя от эпоксидной матрицы. Исследователи [11] также отмечают, что гигротермическое старение при повышенных температурах имеет тенденцию вызывать деградацию в эпоксидных смолах на основе диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) и дициандиамида (DDA) без каких-либо наполнителей. Авторы оценивали водопоглощение покрытия в дистиллированной воде по изменению веса покрытия и разработали модель для описания деградации покрытия, предполагая, что диффузия воды является приблизительно фиковской и что деградация смолы в основном вызвана реакциями гидролиза. Процесс диффузии в покрытии DGEBA в 3 масс. % NaCl при различных температурах изучали в работе [12]. Анализ синергетического влияния температуры и времени насыщения на изменения коэффициента диффузии воды в покрытии позволил авторам сделать вывод о стадиях изменения внутренней структуры покрытия.

Помимо гравиметрического метода, для оценки диффузии в эпоксидных полимерах могут использоваться методы, основанные на анализе изменений электрохимических характеристик покрытия, таких как относительная диэлектрическая проницаемость [13].

Стадийность процессов разрушения предполагает две основные характеристики покрытия, от которых зависит эксплуатационная надежность (при эксплуатации в допустимом диапазоне температур в первой итерации определяемом по соотношению $T_{\text{экспл}} = T_g - 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [14], где T_g – температура стеклования полимера, измеренная в сухом состоянии): величина начальной адгезии (σ) и коэффициент диффузии покрытия (D). Внутренних факторов, влияющих на ресурс, в действительности намного больше, к ним можно отнести инертность полимерной основы и неорганических наполнителей, скорость термоокислительной деструкции и др., однако значения D и σ являются первичными и позволяют сделать первый, оценочный, но достаточно точный прогноз. Величина адгезии, определенная методом нормального отрыва по ГОСТ 32299-2013, является типичной для всех отраслевых и государственных нормативов, как для наружных (ГОСТ 51164-98, ГОСТ 9.602-2016), так и для внутренних покрытий труб (ГОСТ 58346-2019), при этом коэффициент диффузии прямыми методами не определяется ни в одном из нормативов. Определение параметра D методами, описанными выше, осуществляется только в рамках научно-исследовательских работ. Использование справочных данных не может быть корректным, поскольку для одних и тех же смол проницаемость в значительной степени зависит от применяемых отвердителей, наполнителей, пластификаторов и специальных добавок. Например, при использовании различных отвердителей возможно получить покрытие с T_g от 100 до 160 $^{\circ}\text{C}$. Существует ряд методов, позволяющих косвенно определить коэффициент диффузии. К ним можно отнести оценку угла диэлектрических потерь (ГОСТ 9.409-88) и оценку изменения переходного сопротивления в процессе выдержки покрытия в электролите по ГОСТ 51164-98. Данный метод является типовым для всех испытательных лабораторий, оборудование для его проведения простое и дешевое, поэтому он был выбран для формирования на его основании методики определения коэффициента D .

Область действия ГОСТ 51164-98 распространяется на наружные покрытия магистральных трубопроводов, однако основной интерес представляет оценка коэффициента диффузии для внутренних антикоррозионных покрытий, поскольку стадийность их разрушения является наиболее актуальной отраслевой задачей. Несмотря на схожесть наружных и внутренних покрытий, существуют значительные отличия. Основное – в режимах полимеризации: для наружных покрытий характерен быстрый нагрев с помощью индуктора и быстрое охлаждение (таким образом, чтобы сшивка происходила за несколько секунд), а для внутренних – плавный нагрев с последующей изотермической выдержкой при температуре $\sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение не менее 20 минут. Получаемые покрытия обладают различными физико-механическими и барьерными свойствами. Очевидно, что у последних они будут выше, что обусловлено значительным различием эксплуатационных нагрузок. Тем не менее методика эксперимента для внутренних и наружных покрытий абсолютно идентична, отличаться будут только значения D .

Целью настоящего исследования является описание методики определения коэффициента диффузии для внутренних и наружных покрытий трубопроводов с помощью данных переходного сопротивления, определяемых по ГОСТ 51164-98.

2. Материал и методика

В экспериментах использовались образцы размером $150 \times 150 \text{ мм}^2$ со средней толщиной 300, 650 и 900 мкм, вырезанные из труб с покрытием Primetek InnoPipe 67. Данный материал был выбран ввиду его значительной распространенности для защиты внутренней поверхности нефтегазопроводных труб. Переходное сопротивление покрытия определяли в лабораторных условиях. Сущность лабораторного метода заключается в измерении сопротивления системы «покрытие – труба» после выдержки образца в 3-процентном растворе хлорида натрия в течение заданного периода (от 3 до 22 суток) при температуре $23 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (в экспериментах, описанных в конце статьи, время и температура были другими, а в остальном ме-

тодика идентична); для каждого измерения использовали три образца. Измерение переходного сопротивления проводилось с использованием оборудования и в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 51164-98.

Процесс поглощения среды покрытием может быть описан с помощью второго уравнения Фика для одномерной диффузии с постоянным коэффициентом. Решение уравнения диффузии для случая постоянного источника (сорбции), полученное методом Фурье, подробно изучено и может быть использовано при рассмотрении влияния среды на диэлектрические свойства полимерной защитной пленки [15].

При изучении водопоглощения эпоксидных пленок, полученных с использованием разных отвердителей, выдержанных при различных температурах, авторы [16] используют соотношение (1), связывающее изменение веса с толщиной пленки h и коэффициентом диффузии пенетранта D , при условии линейной зависимости $M(t)/M_{\infty}$ от $\sqrt{t}$, что, как правило, реализуется на начальном участке при $M(t) < 0,5 M_{\infty}$:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (1)$$

где M_t (%) = $100 \times (W/(W - W_0))$; W и W_0 – масса образцов в момент времени t и начальный момент; M_{∞} – изменение веса при $t \rightarrow \infty$, т. е. при достижении насыщения или при достижении предела растворимости электролита в полимере.

Предполагая, что в начальный момент времени изменение электросопротивления связано в основном с проникновением среды в полимер, носящим диффузионный характер, т. е. полагая, что процессы старения и выщелачивания на данном этапе не оказывают заметного влияния на электросопротивление, а также что изменение электросопротивления обратно пропорционально изменению количества среды в слое полимера, накопленному ко времени t ,

$$q(t) = 2C_0h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left\{ -\frac{(2k+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2} \right\} \right), \quad (2)$$

соотношение для $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ можно переписать в виде

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{W(t)-W_0}{W(t \rightarrow \infty)-W_0} \approx \frac{Q(t)}{2C_0h} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left\{ -\frac{(2k+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2} \right\}, \quad (3)$$

$$\frac{R(t)}{R_{\max}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left\{ -\frac{(2k+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2} \right\}, \quad (4)$$

где $q(t)$ – средняя по толщине слоя полимера концентрация пенетранта в момент времени t ; C_0 – предельная растворимость среды в полимере; D – коэффициент диффузии из постоянно-го источника в слой полимера толщиной h ; $R(t)$ и $R_{\max} = R(t=0)$ электросопротивления в соответствующие моменты времени.

Приведенные выше формулы можно применить для вычисления коэффициента диффузии D , используя данные временной зависимости водопоглощения и соотношение (3) или, как в нашем случае, данные временной зависимости переходного электросопротивления и соотношение (4).

Для оценки времени, необходимого для достижения насыщения полимера водой, рассчитаем значения времен, соответствующих критерию Фурье (безразмерному времени) Fo для толщин пленок, используемых в эксперименте, из соотношений

$$Fo = Dt/h^2 \quad (5)$$

$$\text{и } t = Fo h^2 / D, \quad (6)$$

где h – толщина пленки; t – время экспозиции при измерении переходного сопротивления; D – коэффициент диффузии среды в эпоксидной полимерной пленке.

3. Результаты и обсуждение

Результаты расчета приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Значения критерия Фурье для используемых толщин полимерных пленок и времен экспозиции ($D = 1,9 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$)

h	Fo		
мкм	7 сут	10 сут	17 сут
300	0,8	0,5	0,3
650	3,7	2,6	1,5
900	7,0	4,9	2,9

Таблица 2

Граничные значения времени экспозиции, соответствующие величинам критерия Фурье, для разных толщин полимерных пленок ($D = 1,9 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$)

	t (сут)		
h (мкм)	Fo = 0,05	Fo = 0,3	Fo = 2,0
300	0,3	1,6	22,9
650	1,3	7,7	51,5
900	2,5	14,8	98,7

Значение $D = 1,9 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ выбрано как среднее арифметическое результатов исследования, приведенного в работе [16]. Таким образом, из табл. 1 видно, что за 100 суток, в течение которых проводится испытание по ГОСТ 51164-98, даже для наиболее толстого слоя полимера концентрация среды в матрице достигает предельного значения (для времен, соответствующих Fo = 2, концентрация диффузанта составляет 99 % от максимальной во всей зоне диффузии).

Решение второго уравнения Фика для любого значения Fo будет иметь вид

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} Fo\right) \sin\left(\frac{\pi x}{2h}\right) - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{9\pi^2}{4} Fo\right) \sin\left(\frac{3\pi x}{2h}\right) - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{25\pi^2}{4} Fo\right) \sin\left(\frac{5\pi x}{2h}\right), \quad (7)$$

где $C(x, t)$ – концентрация диффузанта в точке с координатой x в момент времени t ; C_0 – предел растворимости среды в полимере.

При $t > 0,3$ достаточно использования одного слагаемого.

На рис. 1 представлены кривые зависимости $C(x, t)$ при поглощении среды полимерной матрицей толщиной 300 мкм, рассчитанные с использованием выражения (7) для моментов времени, соответствующих Fo = 0,05, Fo = 0,3 и Fo = 2,0 при $D = 1,9 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

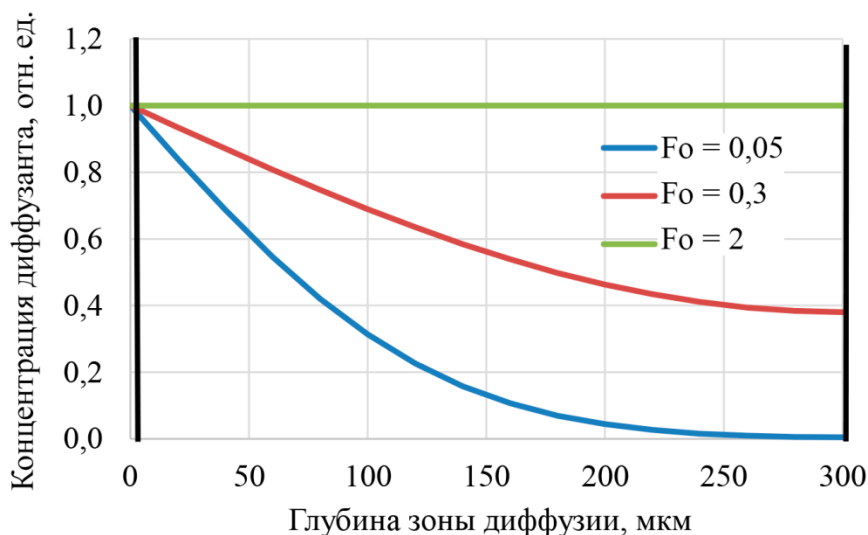


Рис. 1. Распределение концентрации среды по глубине зоны диффузии для эпоксидных полимерных пленок толщиной 300 мкм для времен, соответствующих разным значениям критерия Фурье: $Fo = 0,05$ (0,3 сут), $Fo = 0,3$ (1,6 сут) и $Fo = 2,0$ (23 сут)

Используя выражение (4) и ограничиваясь в первом приближении одним слагаемым разложения, найдем выражение для D . Затем, подставляя в него значения измеренного переходного электросопротивления, можно рассчитать коэффициенты диффузии среды в матрицу согласно выражению

$$D(t) \approx \ln \left\{ \frac{8}{\pi^2 \left(1 - \frac{M(t)}{M_\infty}\right)} \right\} \frac{4h^2}{\pi^2 t} \approx \ln \left\{ \frac{8}{\pi^2 \left(\frac{R(t)}{R_{\max}}\right)} \right\} \frac{4h^2}{\pi^2 t}. \quad (8)$$

Результаты измерений переходного сопротивления в зависимости от времени экспозиции для разных толщин полимерного слоя приведены на рис. 2.

Переходное сопротивление снижается с ростом времени экспозиции для всех толщин защитного полимерного покрытия. Это, как отмечалось ранее, можно связать с увеличением концентрации водной среды в электролите в процессе поглощения. Среда, заполняя пустующие объемы матрицы, изменяет его диэлектрические свойства.

В случае если зависимость относительного электросопротивления линейно зависит от $\sqrt{t}$ на рассматриваемом участке, можно считать, что изменение электросопротивления полимера при помещении в среду электролита является диффузионно-контролируемым процессом в рамках данного участка. На рис. 3 приведены зависимости относительного электросопротивления от квадратного корня из времени экспозиции для толщин пленок 650 и 900 мкм на участке от 7 до 17 суток. Указанные зависимости являются линейными, что говорит о диффузионном характере протекающих процессов и возможности использования соотношения (8) для расчета коэффициентов диффузии среды в полимер.

В табл. 3 и на рис. 4 для удобства сравнения приведены средние значения коэффициента диффузии (КД) для разных толщин полимера, рассчитанные из соотношения (8) и найденные путем подбора при аппроксимации (из соотношения (9)).

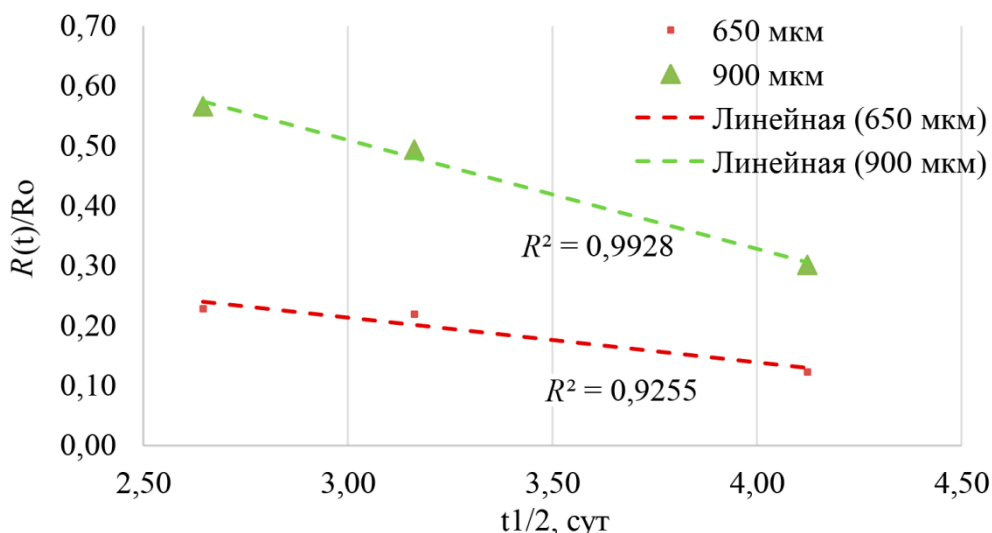


Рис. 3. Линейная зависимость относительного электросопротивления от квадратного корня из времени экспозиции для толщин пленок 650 и 900 мкм

Таблица 3

Коэффициенты диффузии 3-процентного водного раствора NaCl
в полимерную матрицу D ($\text{см}^2/\text{с}$)

Толщина слоя, мкм	Коэффициент диффузии D ($\text{см}^2/\text{с}$) при разном времени экспозиции (сут)			
	7	10	17	Среднее
300	1,9E-09	1,2E-09	7,5E-10	1,3E-09
650	1,0E-08	7,1E-09	4,9E-09	7,4E-09
900	1,4E-08	1,1E-08	7,3E-09	1,1E-08

Средние значения лежат в интервале от $1,3 \times 10^{-9}$ до $1,1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, что соответствует интервалу, приведенному в работе [7] (от $1,0 \times 10^{-9}$ до $5,0 \times 10^{-8}$).

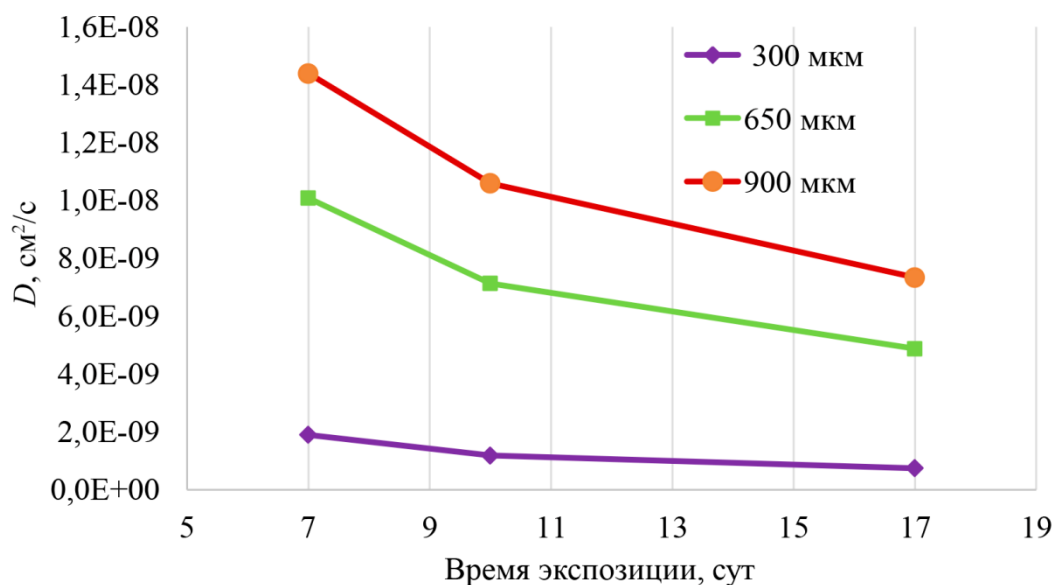
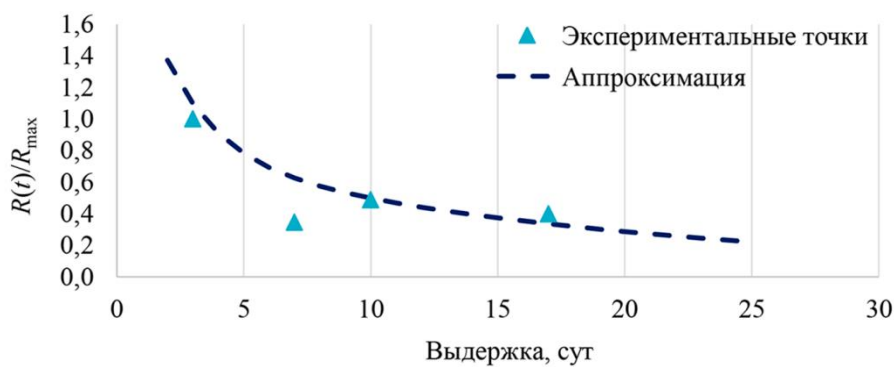
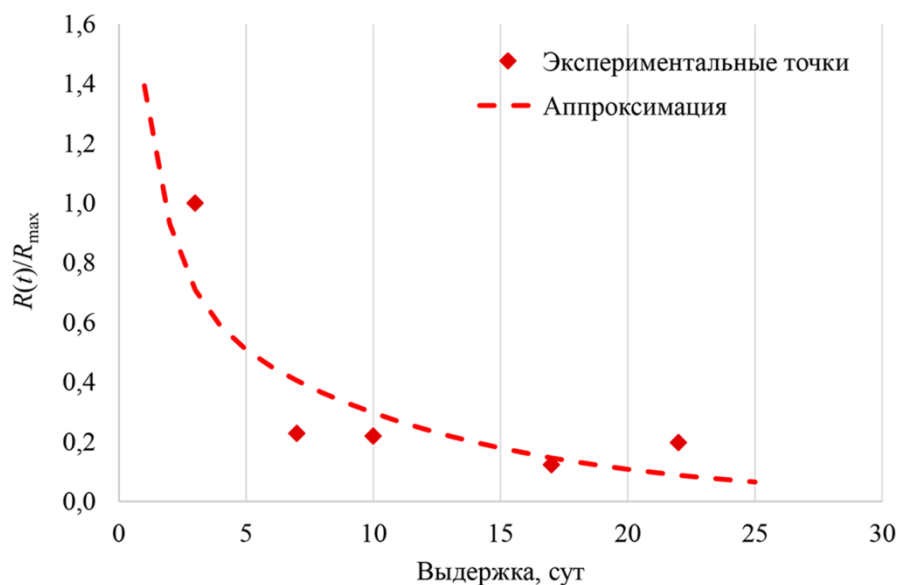


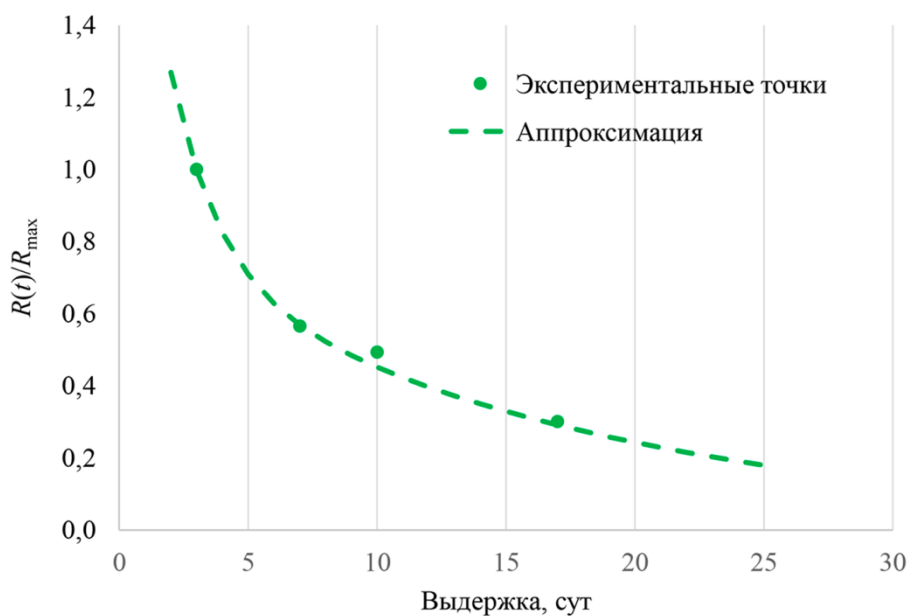
Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии 3-процентного водного раствора NaCl в слое защитного покрытия Primetek InnoPipe 67 от времени экспозиции для разных толщин слоя полимера



a



б



в

Рис. 5. Результаты аппроксимации данных для образцов с толщиной защитного слоя 300 мкм ($D = 2,5 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) (а); 650 мкм ($D = 9,0 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) (б); 900 мкм ($D = 2,2 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) (в)

Исходя из характера зависимостей на рис. 4, можно предположить их схождение в момент времени, когда наиболее толстый слой полимера достигнет насыщения средой, т. е. в нашем случае примерно через 100 суток. При этом общее для всех зависимостей значение коэффициента диффузии будет близко к среднему значению, рассчитанному для наиболее тонкой пленки в состоянии «насыщения» электролитом, т. е. к $1,0 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Также из зависимостей, представленных на рис. 4, следует, что абсолютные значения КД среды заметно выше в более толстых слоях полимера, по крайней мере до достижения насыщения диффундирующей средой.

Для аппроксимации временных зависимостей относительного переходного электросопротивления образцов с толщиной покрытия 300, 650 и 900 мкм используем выражение (7), подставляя в него значение толщины защитного слоя и подбирая коэффициент диффузии для наилучшего соответствия расчетной кривой данным эксперимента. Результаты приведены на рис. 5. С учетом выражения (5) для критерия Фурье и выражения (4) функция аппроксимации может быть записана в виде

$$R(t)/R_{\max} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} Fo\right) + \exp\left(-\frac{9\pi^2}{4} Fo\right) + \exp\left(-\frac{25\pi^2}{4} Fo\right) \right\}. \quad (9)$$

В табл. 4 для удобства сравнения приведены средние значения КД для разных толщин полимера, рассчитанные из соотношения (3) и найденные путем подбора при аппроксимации.

Таблица 4

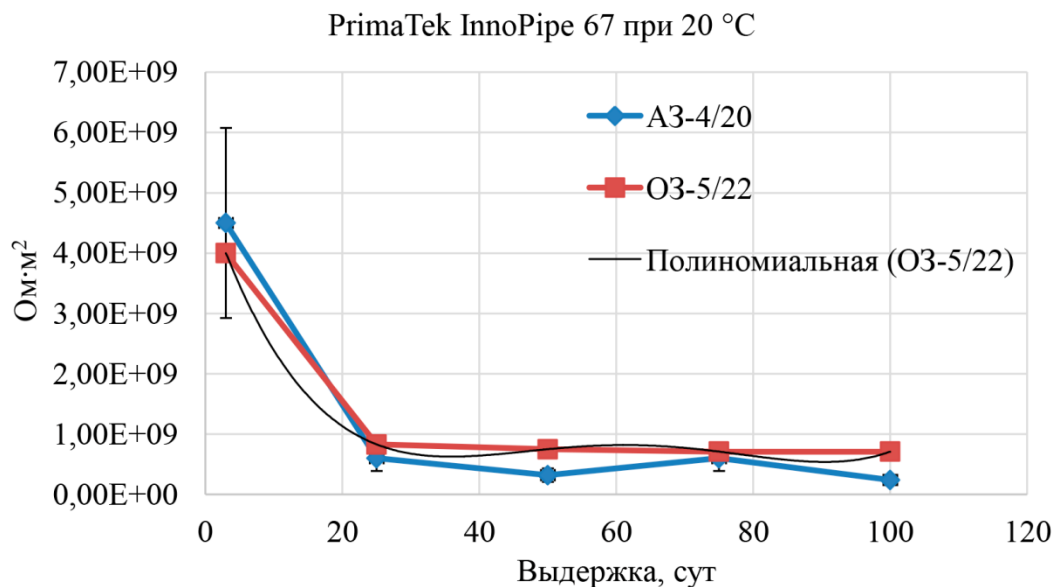
Рассчитанные (D_{calc}) и найденные при аппроксимации (D_{appr}) коэффициенты диффузии 3-процентного водного раствора NaCl в полимерную матрицу Primetek InnoPipe 67

h (мкм)	300	650	900
D_{calc} ($\text{см}^2/\text{с}$)	1,3E-09	7,4E-09	1,1E-08
D_{appr} ($\text{см}^2/\text{с}$)	2,5E-10	2,0E-09	2,3E-09

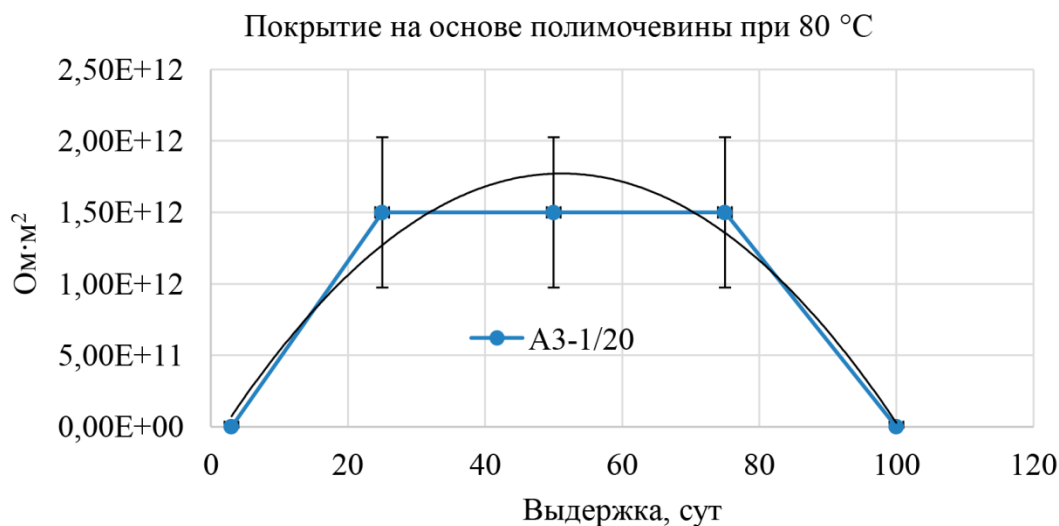
Различие рассчитанных из соотношения (8) и найденных из аппроксимации КД может быть связано с тем, что функция аппроксимации точнее учитывает поведение временной зависимости относительного электросопротивления, поскольку использует три слагаемых разложения Фурье, в то время как соотношение (8) получено с учетом только первого слагаемого.

Все рассчитанные и полученные в результате аппроксимации коэффициенты диффузии среды в полимере находятся в пределах диапазона значений, указанного в работе [7], что говорит о принципиальной возможности использования данных измерения переходного электросопротивления для вычисления КД.

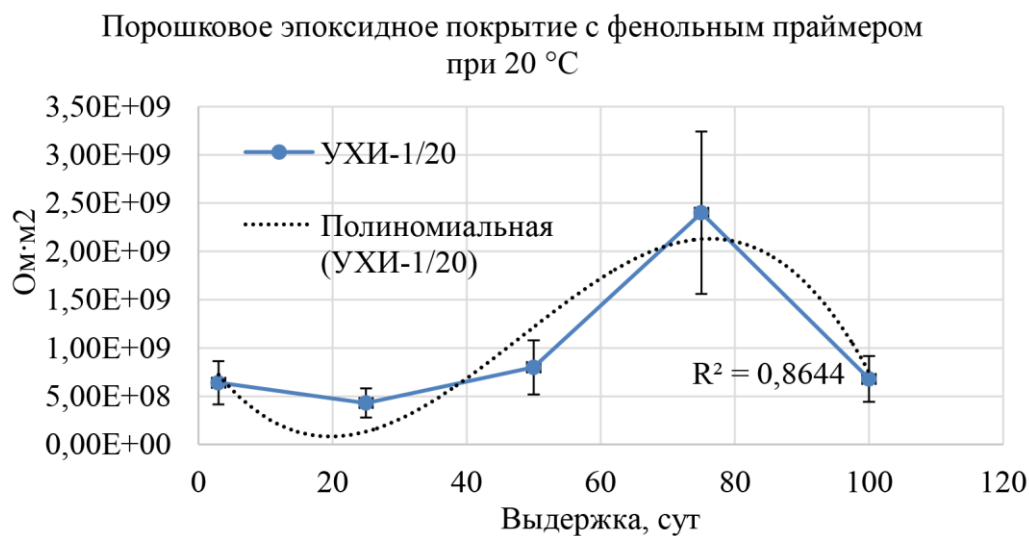
В ходе проведения испытаний на ряде образцов (рис. 6 а, б, в) были получены зависимости, отличающиеся от теоретического решения уравнения Фика (рис. 1 и 6 г). Объяснить такое изменение (в первую очередь рост) переходного сопротивления из теоретических соображений не представлялось возможным. Для образца с маркировкой АСД-1.1/23 (порошковое эпоксидное покрытие) полученные результаты также имели отклонения от теоретической зависимости (рис. 7 а), при этом наблюдается очень широкий доверительный интервал. Для данного эксперимента параллельно с контролем переходного сопротивления осуществляли измерение температуры. Согласно п. Г.4.1. ГОСТ Р 51164-98, измерения должны проводиться при температуре $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. При изменении температуры с 24,5 до 28,5 $^\circ\text{C}$ (кондиционирование образцов, ячейки и оборудования не проводилось искусственно для получения максимальной разницы в температурах) значения переходного сопротивления изменились с 3×10^7 до $6 \times 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}^2$. Экстраполируя полученный результат, можно утверждать (рис. 7), что при изменении температуры на 10 $^\circ\text{C}$ в диапазоне, регламентированном ГОСТ 51164-98, предельное отношение переходного сопротивления может достигать 5, что может приводить как к некорректной отбраковке качественной продукции, так и к положительной оценке покрытий с низкими барьерными свойствами.



a



b



в

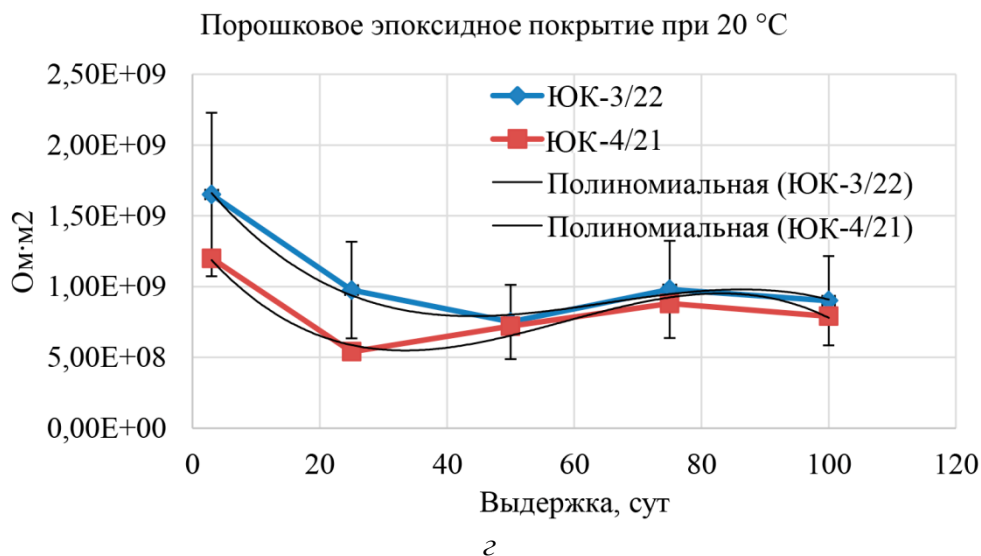


Рис. 6. Результаты определения переходного сопротивления для случая, описываемого уравнением Фика (а), и отличных от него (б, в, г)

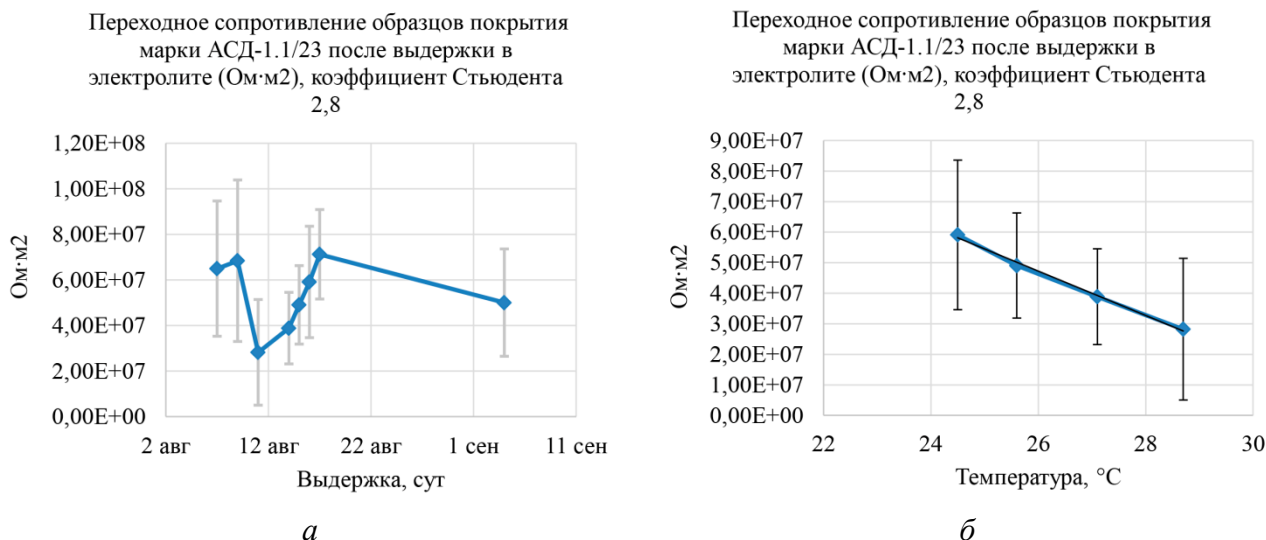


Рис. 7. Изменение переходного сопротивления в зависимости от времени для порошкового эпоксидного покрытия (а); изменение переходного сопротивления в зависимости от температуры электролита при определении переходного сопротивления (б)

4. Заключение

Предложен метод определения коэффициента диффузии внутренних и наружных антикоррозионных покрытий нефтепроводных труб на основе результатов определения переходного сопротивления по ГОСТ 51164-98, по формуле (8). Полученные результаты по порядку величины согласуются со справочными данными.

Выявлены неоднократные отклонения временной зависимости переходного сопротивления от кривой, описываемой уравнением Фика. Установлено, что изменение температуры электролита на 10 °C (диапазон, допустимый п. Г.4.1. ГОСТ Р 51164-98) приводит к изменению переходного сопротивления в 5 раз. Предлагается ужесточить требования данного пункта для исключения некорректных результатов до значения 23 ± 2 °C, что является легкодостижимым при современном развитии техники.

Возможно сокращение времени испытания для покрытий толщиной менее 900 мкм. Для этого необходимо определение времени, при котором $Fo \geq 2,0$.

Благодарность

Выражаем благодарность заведующему кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВПО «СамГТУ» д. ф.-м. н., профессору Амосову А. П. за критику при написании статьи и всему коллективу «НПЦ «Самара» за помощь в получении экспериментальных данных.

Литература

1. Surgayeva E. S., Yudin P. E., Amosov A. P. Destruction of internal anti-corrosion polymer coatings of oil field pipes during operation // Safety of Technogenic and Natural Systems. – 2024. – Vol. 8 (2). – P. 90–100. – DOI: 10.23947/2541-9129-2024-8-2-90-100.
2. Применение заводских эпоксидных покрытий для антикоррозионной защиты подземных трубопроводов / А. М. Ефремов, П. Д. Волянский, П. О. Ревин, С. В. Ануфриев // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2021. – Т. 11 (3). – С. 293–303. – DOI: 10.28999/2541-9595-2021-11-3-293-303.
3. Мирсаяпова Р. И., Кантемиров И. Ф. Экструдированный полиэтилен vs эпоксидные покрытия: сравнение изоляции для антикоррозионной защиты труб // Деловой журнал Neftegaz. RU. – 2021. – № 7. – С. 40–44.
4. Анализ факторов, влияющих на определение степени отверждения эпоксидных покрытий нефтегазопроводных и насосно-компрессорных труб, методом дифференциальной сканирующей калориметрии / М. М. Мельников, Ю. В. Прыкина, Ю. Ж. Вагапова, А. И. Костев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89 (3). – С. 38–45. – DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-38-45.
5. Long-term performance of epoxy-based coatings: Hydrothermal exposure / H. Zargarneshad, D. Wong, C. N. C. Lam, E. Asselin // Progress in Organic Coatings. – 2024. – Vol. 196. – P. 108697. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108697.
6. Odette N. F., Soboyejo W. Failure mechanisms in pipeline epoxy coatings // Advanced Materials Research. – 2016. – Vol. 1132. – P. 366–384. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1132.366.
7. Evaluation of epoxy-based coating degradation under thermal insulation at elevated temperatures on different steel substrates / Q. Cao, I. Oluwoye, T. Pojtanabuntoeng, H. Farhat, M. Iannuzzi // Progress in Organic Coatings. – 2023. – Vol. 180. – P. 107544. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107544.
8. Анализ свойств покрытий, применяемых для защиты внутренней поверхности трубопроводов / Е. Е. Родионова, А. В. Кожаева, Р. Р. Ахметгалиев, И. Ф. Суяшев // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». – 2023. – № 4. – С. 40–56. – DOI: 10.17122/ogbus-2023-4-40-56.
9. A critical review of the time-dependent performance of polymeric pipeline coatings: focus on hydration of epoxy-based coatings / H. Zargarneshad, E. Asselin, D. Wong, C. N. C. Lam // Polymers. – 2021. – Vol. 13 (9). – P. 1517. – DOI: 10.3390/polym13091517.
10. Water transport through epoxy-based powder pipeline coatings / H. Zargarneshad, E. Asselin, D. Wong, C. N. C. Lam // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 168. – P. 106874. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106874.
11. Xiao G. Z., Shanahan M. E. R. Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1997. – Vol. 35 (16). – P. 2659–2670. – DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19971130)35:16<2659::AID-POLB9>3.0.CO;2-K.
12. Study on diffusion mechanism and failure behavior of epoxy coatings focusing on synergistic effect of temperature and water molecules / C. Yang, Q. Han., A. Wang., W. Han, L. Sun., L. Yang // Designed Monomers and Polymers. – 2021. – Vol. 24 (1). – P. 73–88. – DOI: 10.1080/15685551.2021.1904581.

13. A comprehensive review on water diffusion in polymers focusing on the polymer–metal interface combination / C. Yang, X. Xing, Z. Li, S. Zhang // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12 (1). – P. 138. – DOI: 10.3390/polym12010138.
14. Богатов М. В., Юдин П. Е., Майдан Д. А. Влияние процесса водопоглощения на физико-механические свойства свободной пленки покрытия // *Нефтегазовое дело*. – 2025. – Т. 23 (1). – С. 77–90. – DOI: 10.17122/ngdelo-2025-1-77-90.
15. Бекман И. Н. Высшая математика: математический аппарат диффузии. – М. : Юрайт, 2025. – 509 с.
16. Abdelkader A. F., White J. R. Water absorption in epoxy resins: the effects of the crosslinking agent and curing temperature // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 98 (6). – P. 2544–2549. – DOI: 10.1002/app.22400.